

ビームライン：BL47XU

旭化成株式会社 今井秀秋、岩瀬鋭二良、河津泰幸、曾我祐貴、河野禎市郎

旭化成ケミカルズ株式会社 白井博史、山本実

高知工科大学 山本哲也

財団法人 高輝度光科学研究センター 池永英司、金正鎮、上田茂典、藤原綾潜

1. 緒言

透明導電膜は、TFT 液晶やプラズマディスプレイ、発光デバイス、タッチパネルなど、幅広い製品に採用されている。現在透明導電膜材料としては ITO が用いられているが、ITO は In の埋蔵量が少ないため価格が高く、また最近では、枯渇も懸念され始めている。そこで ITO に変わる材料として、埋蔵量が豊富で、コストの安い ZnO が注目されている [1]。

一方、透明導電膜基材としては現在ガラスが主流であるが、ガラスは重量が重く、割れやすいという欠点を有する。プラスチック基材はこの欠点を改善する基材として注目されており、既に ITO では PET やポリカーボネートなどで製品化されているが、これらの材料は光学特性に劣るため、視認性や意匠性の要求される用途への展開は限られていた。PMMA は、光学特性の良い材料として知られており、透明導電膜基材として展開すれば、ガラスを代替することが期待される。しかし PMMA は、熱やプラズマに弱いという欠点があり、とくに製膜する際のイオンやプラズマ、熱などによって、分解や変形を起こすという問題がある。

そこで我々は、PMMA のプラズマ耐性を上げるためバッファ層を施すとともに、スパッタに比較して粒子のエネルギーが低く製膜時の基材への損傷が非常に小さい反応性プラズマ蒸着法 (RPD 法) [2] を用いて、PMMA 基材への ZnO 製膜法を検討した。その結果密着性が高く、比抵抗の低い良質な ZnO 薄膜の形成に成功した。しかし、高い密着性を示すメカニズムや、比抵抗が高い理由は現在わかっていない。これらのメカニズム解明には、界面における ZnO や樹脂の化学的な情報を得ることが重要である。そこで界面からの信号を検出可能な HX-PES を用いて、界面において化学状態がどのように変化しているか解析を行った。

2. 実験

シリカ粒子を含む樹脂からなるバッファ層 $5\ \mu\text{m}$ を表面に積層した PMMA 樹脂基板に、Ga を 3% ドープした ZnO 薄膜を膜厚 10nm で RPD 法により製膜した。HX-PES 測定はビームライン BL47XU を用いて行った。用いた X 線エネルギーは 8keV で、Take-off-angle (TOA) としては、80 度、50.9 度、30 度、15 度を用いた。

3 . 結果

3 - 1 . 検出深さについて

今回の正確な実効減衰深さ (EAL) は不明であるが、30nm の ZnO 薄膜を Si 基板に製膜した場合、Si 1s (kinetic energy 約 6.2keV) の強度は、ZnO の膜厚が 10nm の時の約 2%程度であった。これから 6.2keV 程度の光電子の ZnO における EAL はおよそ 5nm 程度と推察される。この値を用いて、ZnO が 10nm 形成された薄膜のうち、界面に接する 1nm 分からの信号強度の寄与を各 TOA について見積もると、80 度で 3%、51 度で 2%、30 度で 0.7%、15 度で 0.03%となる。またバッファ層から検出される光電子のうち、界面に接する 1nm の厚みから検出される光電子の寄与は 80 度で 18%、51 度で 22%、30 度で 32%、15 度で 53%となる。これらはいずれも 6.2keV の kinetic energy を持つ光電子での値であり、検出する光電子が異なれば当然異なるが、界面付近の情報の全体に対する寄与を大雑把に見積もることはできる。

これらの結果から、ZnO から発生する光電子のうち、界面からの光電子の割合がもっとも高い TOA は 80 度で、バッファ層から発生する光電子のうち、界面からの光電子の割合がもっとも高くなる角度は 15 度であると言える。

3 - 2 . ZnO 膜について

図 1 に Zn 2p_{3/2}、図 2 に Ga 2p_{3/2} の各 TOA におけるスペクトルを示した。Zn、Ga とも酸化物に帰属される。また Zn、Ga とも TOA による変化は認められなかった。界面付近の信号の寄与は TOA=80 度においても約 3%と低いため、界面付近の Zn、O の化学状態の変化が僅かな場合や、極薄い層に限定される場合はその変化を捉えることは難しいと考えられるが、少なくとも界面から数 nm 程度に渡る領域や、あるいは極端な化学状態の変化が無いことは結論できる。なお、Zn、O とも非対称形状を示しているが、これらの原因は現段階では不明である。

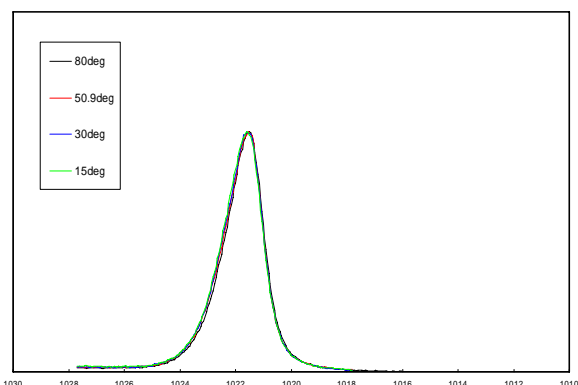


図 1 . Zn 2p_{3/2} スペクトル

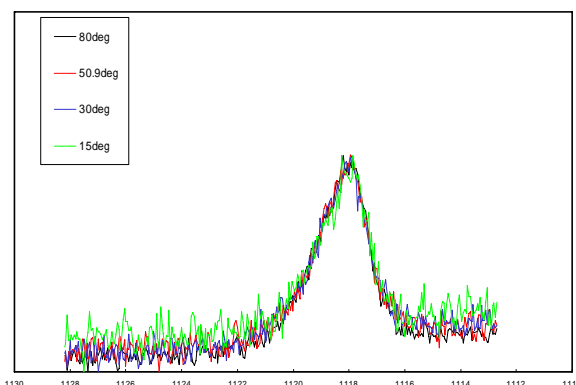


図 2 . Ga 2p_{3/2} スペクトル

表 1 には、Ga 2p_{3/2} の強度を、Zn 2p_{3/2} の強度で規格化した値の TOA 依存性を示した。TOA に対して Ga も強度は一定となっており、Ga は界面や表面に偏在することなく、深さ方向に均一に存在していると考えられる。

表 1 . 各ピークの Zn2p_{3/2} に対する面積強度比 (× 1000)

TOA	Ga 2p _{3/2}	O 1s	Si 1s	C 1s
15	3.0	22.3	1.7	2.5
30	2.9	22.5	5.3	3.2
50.9	3.1	23.4	10.8	2.3
80	3.0	26.9	19.6	3.6

3 - 3 . 界面付近のバッファ層について

図 3 に各 TOA における O 1s のスペクトルを示した。530.5eV は ZnO 由来の O で、533.5eV はバッファ層の樹脂およびバッファ層に存在するシリカ粒子由来のピークである。TOA が大きくなるほど、より深い部分の信号を検出するが、これに対応して下地のアクリル樹脂由来のピーク (533.5eV) の増大が見られた。

図 4 には、各 TOA における C 1s のスペクトルを示した。285eV に検出されているピークは CH 結合の C、287.5eV はエーテル結合 (-C-O-C-) の C、289.5eV はカルボキシル基 (-COO-) の C に由来する。TOA=80 度では、かなり深い領域からの信号も検出しているため、バッファ層単体のスペクトルに類似している。しかし TOA が大きくなると、287.5eV の成分が大きく減少していた。これは界面付近では、樹脂のエーテル結合が ZnO 製膜時の粒子の衝撃やプラズマによって切断されたためと考えられる。

図 5 は、各 TOA における Si 1s のスペクトルである。Si はバッファ層に分散されているシリカ粒子またはもともとバッファ層に存在するシロキサン系化合物に由来するが、TOA が小さくなるにつれて還元成分 1832.5eV 成分の酸化物成分 1834.5eV に対する相対強度が増加していた。このことから、界面付近の SiO₂ 粒子がプラズマ照射によって一部還元されたか、あるいはシロキサン系化合物が界面に偏析している可能性が示唆される。

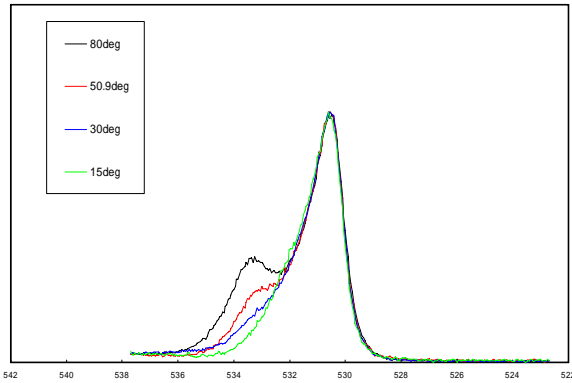


図3 . O 1s スペクトル

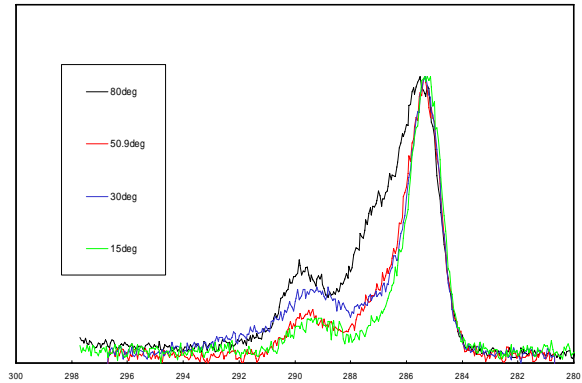


図4 . C 1s スペクトル

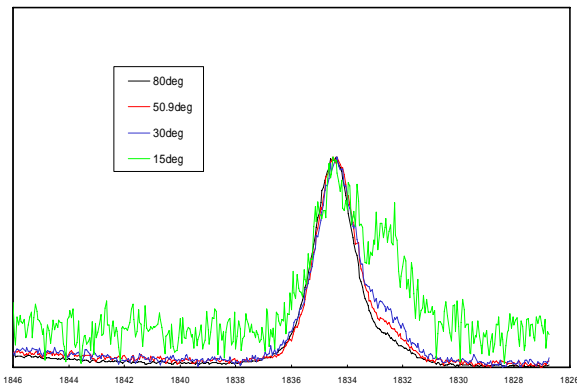


図5 . Si 1s スペクトル

4 . まとめ

バッファ層を処理した PMMA 基材に ZnO 透明導電膜を形成した試料について、HX-PES 測定を行い、界面の化学状態について調べた。その結果、界面付近のバッファ層は、C のエーテル結合成分の強度の減少が認められ、ZnO 製膜時の粒子の衝突やプラズマによりエーテル結合の切断が起きていることが示唆された。この変化が密着強度の向上に貢献している可能性が考えられるが、その詳細なメカニズムについては、密着強度の異なる試料についても同様に界面の構造を調べ、何が密着向上をもたらすのか調査する必要がある。

一方 Zn や Ga については、そのスペクトル形状に TOA 依存性は認められず、界面付近で結合状態が変化している可能性は低いと考えられた。界面においても、バルクと同様の化学結合状態を有すると考えられるが、より詳細に調査するには、スパッタによって ZnO の膜厚を薄くして、分析する必要があると考えられる。

参考文献

- [1] コンバーテック 2004. 6 p.68-71
- [2] NIKKEI ELECTRONICS 2004.4.12 p.63-70