

ZnO 透明導電膜 / プラスティック基材界面における化学結合とエネルギー状態の HX-PES による検討

HX-PES study on the chemical bonding and the energy state of the interface between ZnO transparent conductive film and plastic substrate

河野禎市郎, 岩瀬鋭二良, 曾我祐貴^a, 山本哲也^b

Teichiro Kohno, Eijiro Iwase, Suketaka Soga^a, Tetsuya Yamamoto^b

^a 旭化成株式会社, ^b 高知工科大学

^aAsahi Kasei Corporation, ^bKochi University of Technology

HX-PES (Hard X-ray PhotoElectron Spectroscopy) は、ZnO / 樹脂基材の界面やその近傍の化学結合状態および電子状態の解析に有効と考えられるが、ZnO 側から測定する一般的な測定配置では、ZnO 薄膜全体からの信号に対する界面近傍からの信号の割合が小さく、ZnO の界面近傍の情報を得る事が難しい。そこで樹脂を高精度研磨と C₆₀ スパッタ等により薄層化し、樹脂側からの配置で HX-PES 測定を行うことで界面の情報を抽出する手法について、可能性の検討を行った。試料は樹脂の薄膜化が容易なモデル試料として、樹脂層を Si 基板上に形成したものを用いた。研磨およびスパッタにより樹脂を薄層化した後 HX-PES を測定を行った結果、Si の界面付近からの信号が検出された。ZnO / 樹脂基材においても樹脂の薄層化を同様に行えれば、ZnO の界面付近からの情報を検出可能と考えられる。

For the study of the chemical bonding and the electric state at and around the interface of ZnO / plastic substrate, HX-PES is expected to be a powerful tool. However, by the conventional configuration of HX-PES in which the measurement was conducted on the ZnO side, it is difficult to obtain information on ZnO from the vicinity of the interface. This is because the contribution of signal from very thin part of ZnO layer near the interface is relatively so small in comparison with the signal from whole part of ZnO films.

In this study we attempted to conduct HX-PES analysis from the plastic side after thinning the plastic by high precision grinding and polishing following by C₆₀ sputtering. Since the thinning of plastic substrate in the ZnO / plastic sample was difficult, we adopted the plastic film formed on to Si substrate as a model sample to prove the feasibility of the concept above. The Si 1s signal, which is considered to originate from the near interface region of Si substrate, was successfully detected, promising the feasibility of this technique for the analysis of ZnO in the vicinity of the interface in the ZnO / plastic sample.

キーワード：透明導電膜、樹脂基材、HX-PES、界面、高精度研磨、

背景と研究目的： 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騰し、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。樹脂基材はこの欠点を改善する基材として注目されているが、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。そこで我々は樹脂基材のプラズマ耐性を改善するため、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、樹脂基材への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。本研究の目的は、このメカニズム解明を行うために、界面におけるZnOや樹脂の化学結合および電子状態に関する情報を得ることが必要である。

界面における化学結合や電子状態の解析には、XPS が有効であるが、XPS の分析深

さが浅いため、界面を分析するには一般にスパッタやエッチングを用いて界面を露出させる必要がある。しかし露出によって界面の状態が変化してしまうという問題がある。そこで 2006A0133 では、ZnO 薄膜を 10nm 形成した試料について、分析深さが通常の XPS よりも深い HX-PES を用い界面の分析を試みた。その結果樹脂基材の界面近傍の化学状態の変化を捉えることに成功した。しかし ZnO の界面付近からの情報を得る事はできなかった。これは ZnO 薄膜全体からの信号に対する界面付近からの信号の割合が小さく、界面近傍からの信号が ZnO 薄膜全体の信号に埋もれてしまったためと考えられる。

そこで本検討では、樹脂基材を薄層化し、樹脂側から HX-PES 測定を行うことで、ZnO の界面近傍からの信号の寄与を大きくすることを試みた。本研究では高精度研磨技術を用いて試料を裏面から薄層化し、裏面から測定することで、ZnO からの信号のうち界面からの信号の割合を向上させた信号も取得する。

実験： 樹脂基材の薄層化は、高精度研磨後に、スパッタによる損傷が極数nmに抑えることができるC₆₀イオンビームと低加速O₂⁺ビームによるスパッタを併用して行った。HX-PES測定はSPring-8 BL47XUにて行った。励起X線のエネルギーは8 keV、光電子検出角度は表面に対して80度である。

今回HX-PES測定を行った結果、Znのピークは検出されず、樹脂の厚みがHX-PESの分析深さよりも厚いことが示唆された。この原因として、C₆₀によるスパッタに何らかの問題が発生し、予定通りの深さまで掘る事ができなかったためと考えられる。後の調査の結果、C₆₀⁺イオンを照射し続けた場合、ある時間を経過するとCのデポジションが起き始めスパッタが進行しなくなることがわかった。

以上の事から、樹脂層の薄層化が比較的容易なモデル試料として、Si基板上に形成した樹脂薄膜を採用し、この樹脂薄膜をスパッタにより更に薄層化した後、図1の下図に示したようにHX-PESで樹脂薄膜側から測定を行うことで、裏面からのHX-PES測定による上層薄膜界面近傍からの情報の取得の可能性について検討を行った。

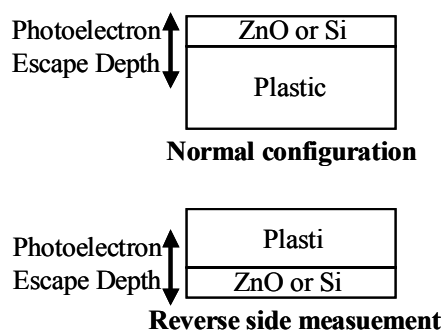


Fig. 1. Schematic diagram of the normal (top) and the reverse side (bottom) configuration in the HX-PES measurement. The photoelectron escape depth is estimated to be 4-6 nm for this sample.

結果、および、考察： 図2に高精度研磨とスパッタにより薄膜化を行い、樹脂層側から HX-PES 測定を行って得られた Si 1s のスペクトルを示した。基板由来の Si が検出され、樹脂の薄層化が良好に行われていることが確認された。また Si は酸化物成分が主体で単体成分は僅かであった。酸化物はもともと Si 基板表面に存在した酸化層由来と考えられることから、HX-PES で Si の界面近傍領域からの信号を高い割合で検出していると考えられる。

このことから、樹脂基材を同様に薄層化できれば、樹脂上の ZnO 薄膜においても裏面 HX-PES 測定により ZnO 界面近傍領域の分析が可能と考えられる。今後樹脂の薄層化の検討を継続して進める予定である。

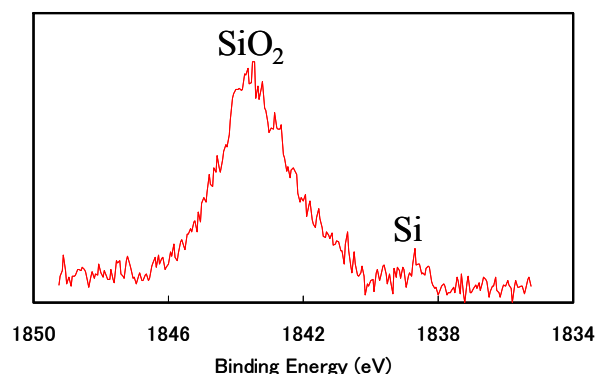


Fig. 2. Si 1s spectrum obtained with HX-PES. The sample was the plastic thin film formed onto the Si substrate, which was prepared as a preliminary investigation for ZnO / plastic substrate. The measurement was carried out from the plastic film side after thinning of plastic film.

参考文献

- 1) K. Kitagawa, Converttech **6** (2004) 68.
- 2) T. Yamamoto, NIKKEIELECTRONICS **4** (2004) 63.