

次世代エレクトロニクスデバイス創製に向けた有機無機ハイブリッド構造ナノ界面の化学結合状態分析によるプラズマプロセスダメージ解析

Characterization of Plasma-Process Damages Through Chemical-Bonding-States Analysis of Interfacial Nano Layers in Organic-Inorganic Hybrid Structures for Creation of Next-Generation Electronics Devices

節原 裕一^{a,d}, 趙 研^{a,d}, 竹中 弘祐^{a,d}, 池永 英司^b, 近藤 博基^c, 中塚 理^c, 財満 鎮明^c

Yuichi Setsuhara^{a,d}, Ken Cho^{a,d}, Kosuke Takenaka^{a,d}, Eiji Ikenaka^b, Hiroki Kondo^c, Osamu Nakatsuka^c, Shigeaki Zaima^c

^a大阪大学接合科学研究所, ^b高輝度光科学研究センター, ^c名古屋大学大学院工学研究科, ^dJST, CREST
^aJWRI, Osaka Univ., ^bJASRI, ^cGrad. School Eng., Nagoya Univ., ^dJST, CREST

低イオンダメージのプラズマ生成が可能なプラズマ源を用いて、有機半導体(Alq3 200nm)上に堆積した無機薄膜(Zn 3nm)へのプラズマ照射を行い、Zn / Alq3 薄膜界面におけるプラズマ照射による有機半導体の化学結合状態への影響を SPring-8 の BL47XU に設置されている高輝度硬 X 線光電子分光法を用いて測定を行った。その結果、Zn / Alq3 薄膜界面においては Alq3 分子の一部が酸素官能基に置換されているが、Alq3 薄膜深部の損傷を抑制することができた。低イオンダメージのプラズマプロセスにより、有機無機界面近傍のナノ領域のみが影響を受けるが、深さ~50 nmまでの深部の分子構造への損傷を抑制した状態でプロセスが可能であることを示している。

Chemical-bonding-state analysis of interfacial nano layers in organic-inorganic hybrid structures have been carried out for characterization of plasma-process damages. Non-destructive depth analysis of chemical bonding states of the plasma-exposed polymers has been performed via hard x-ray photoelectron spectroscopy (HXPES) at BL47XU of SPring-8. The experiment showed that Ar/O₂ plasma exposures to Zn(3nm) / Alq3(200nm) hybrid thin films resulted in oxidation at the interface nano layer without suffering significant degradation beneath the 50nm depth by oxygen radicals or ions.

キーワード：フレキシブルエレクトロニクス，有機無機界面，硬 X 線光電子分光

背景と研究目的： 本研究では、次世代での発展が期待されているフレキシブルエレクトロニクス【軽量かつ柔軟な基材に形成されたエレクトロニクスデバイス】の開発を目指し、ポリマー基材上での機能性薄膜形成（有機無機ハイブリッド構造化）とナノ構造制御により、“しなやかさ”を付与したデバイスを実現するための材料、薄膜・界面ナノ構造ならびにプロセス技術に関する研究開発を進めている。

有機無機ハイブリッド構造でのデバイス形成では、機械的な柔軟性を具備したハイブリッド構造を形成する必要があるため、1) ポリマー基材の表面ナノ領域における低ダメージでの改質（官能基付与）に加えて、2) ポリマー基材上に形成した無機材料薄膜と基材との界面領域の化学的な構造制御が不可欠である。

そこで、本研究では、SPring-8 での硬 X 線を用いた光電子分光 (HXPES) により、試料表面から~50nm 程度の深部からの光電子スペクトルを非破壊で計測することが可能であることから、有機材料上への無機材料薄膜形成における界面ナノ領域での化学結合状態を評価することを目的に実験を行った。

実験結果： プラズマから試料に照射されるシーズ端でのイオンエネルギーとして 10 ~ 15eV 程度の低ダメージを実現した独自の放電手法を用いてアルゴン酸素混合プラズマを生成し、有機半導体 Tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum (Alq3) (約200nm) と Zn 薄膜 (約3nm) を Si 基板上に積層させた試料に照射した際の Alq3 薄膜深部 (~50 nm) と Zn/Alq3 薄膜界面領域の化学結合状態を非破壊で調べるため、光子エネルギーが 7.9keV の放射光を照射するこ

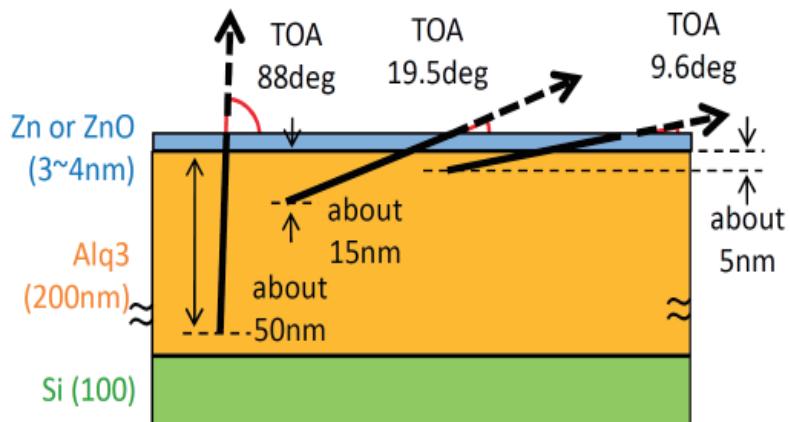


Fig.1 Detection depth on take-off angle of photoelectrons.

とにより生成する光電子スペクトルを、基材の垂直方向（脱出角=88deg.）と斜め方向（脱出角=19.5、9.6deg.）で検出することにより深さ方向に対する測定を行い、その比較を行った (Fig.1)。結果の一例をFig. 2に示す。この例では、アルゴン酸素プラズマを照射したZn/Alq3薄膜で計測したC1s光電子スペクトルのプラズマ照射前後に対する変化を示している。アルゴン酸素プラズマ未照射の試料を計測したHXPESスペクトルは、Alq3の分子構造を反映したC-C, C-O/N, O=C-OおよびC=Oの成分が検出され、光電子脱出角が88degから9.6 degに変化するにつれて、C=Oの成分の増加がみられるものの、Alq3薄膜深部 (~50nm) から最表面に至るまで、分子構造が本来の分子構造を保っていることを示している。一方、

アルゴン酸素プラズマ照射後の試料を計測したHXPESスペクトルは、プラズマ照射によりO=C-O, およびC=Oの成分が、光電子脱出角を88degから9.6 degに変化するにつれて顕著に増大しており、Zn/Alq3薄膜の界面領域ではAlq3分子の一部が酸素官能基に置換されていることを示している。これらの結果は、低イオンダメージのプラズマプロセスにより、表面近傍のナノ領域のみが影響を受けるが、深さ~50 nmまでの深部の分子構造への損傷を抑制した状態（ポリマーの”しなやかさ”を保った状態）でプロセスが可能であることを示している。

ポリマー表面領域における分析評価においては、脆弱な高分子の構造を破壊することなく数10nm程度の領域における深さ方向での化学結合状態を分析することが求められる。この点において、従来のX線光電子分光（電子の平均自由行程～nm）でのイオンミリング等による深さ方向分析を適用することが不可能であり、今回の結果は、SPring-8の硬X線光電子分光法による非破壊での化学結合状態分析が、フレキシブルエレクトロニクスの開発において、極めて有効かつ不可欠であることを示している。

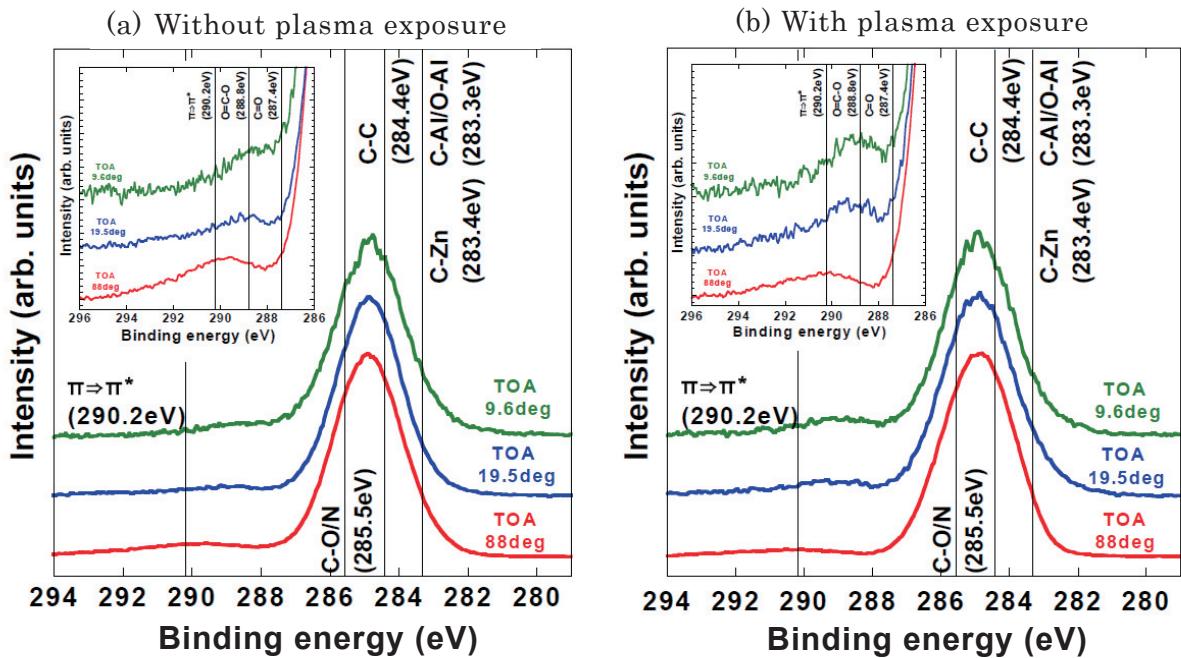


Fig.2 Variation of C1s HXPES spectrum of Zn/Alq3 films (a)without and (b)with Ar+O₂ plasma exposure.