

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656465

研究課題名（和文）プラズマ無機／有機ナノ表界面の複合反応解明による新しい機能制御積層技術の開発

研究課題名（英文）Development of novel function-controlled inorganic/organic layer-formation technology through integrated reaction studies on plasma interactions with nanolayers at surface and interface

研究代表者

節原 裕一（SETSUHARA YUICHI）

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：80236108

研究成果の概要（和文）：本研究では、無機／有機ナノ表界面におけるプラズマ（荷電粒子・ラジカル・光）との複合的な反応過程の解明を通じて新しい機能制御積層技術を開発することを目的とし、損傷生成過程の解明と新しい低損傷プロセス技術の開発に主眼を置いて研究を行った。その結果、特に照射イオンのエネルギー制御により、反応性プロセスでの表界面の損傷を数 nm 程度に抑制可能であることが示され、新しい積層技術としての発展が期待される。

研究成果の概要（英文）：This research project has been carried out to seek for breakthroughs to overcome constraints involved in plasma processes for formation of functional inorganic layer on organic layer through integrated reaction studies on plasma interactions with nanolayers at surface and interface. The results obtained from this project have indicated feasibility of low-damage plasma process to reduce the damage-layer thickness as thin as a few nm especially via controlling the energy of ion bombardment during the reactive plasma process.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：プラズマ加工、無機／有機界面、無機／有機積層

1. 研究開始当初の背景

無機材料と有機材料を複合化したデバイスは、次世代の情報機器、エネルギー（太陽電池）、さらには医療にわたる幅広い分野での応用展開が期待されている。特に、複数の機能膜の積層構造化により、太陽電池の高効率化（紫外～赤外の広い波長領域の利用）や発光素子の多波長化により、これまでにない高機能・多機能デバイスの創成が期待される。

このような高機能積層デバイスの形成には、有機半導体層の上に、高品質の無機材料膜を積層することが不可欠である。一方、無機材料膜の高品質化（緻密性、電氣的特

性）にはプラズマプロセスが有効でも、有機材料へのプロセス損傷が懸念され、従来の有機材料プロセスでは真空蒸着が用いられてきた。しかし、真空蒸着では、金属電極の形成は可能でも、高品質の酸化物透明電極の形成には適しておらず、上述のような積層デバイスの実現は極めて困難であった。

先述の課題をブレイクスルーし、画期的な積層デバイスの創成に繋がる新しいプロセス技術を開発するためには、『有機半導体の上に無機材料を積層するプロセスに、プラズマプロセスを適用することは不可能であるのか？』ということを一義的な問題

として据えた科学的アプローチが不可欠である。

有機分子の化学結合に対する損傷形成に要するエネルギーを結合解離エネルギーから類推すると、『紫外域 (UV-VUV 領域) の光照射』と『10 eV 以上の過剰なエネルギーでのイオン衝撃』を抑制することにより、プラズマプロセスに伴う損傷を回避できる可能性 (余地) がある。

このため、本研究では、有機半導体上での無機材料薄膜 (酸化物機能性薄膜) の積層における課題に焦点を絞り、(1) 無機/有機ナノ界面領域におけるプラズマ (荷電粒子・ラジカル・光) と有機分子との複合的な反応過程を解明し、(2) 良好な積層構造を形成するために不可欠なプロセス制御の指針確立を目指して研究を行った。

2. 研究の目的

本研究では、プラズマを用いた無機/有機積層におけるプロセス損傷の問題を、独自のプラズマ制御技術により克服することでブレークスルーし、『ソフトなプラズマプロセス』に基づく新しい積層技術を開発することを目的とする。本研究目的を達成するため、具体的に以下の課題を設定して研究を進めた。

- (1) 化学結合制御プロセスの解明・制御
- (2) プラズマ支援原子層堆積技術の開発

3. 研究の方法

(1) 化学結合制御プロセスの解明・制御
プラズマプロセスにおける荷電粒子・ラジカル・光の同時照射による複合的な損傷生成過程を解明するため、これらの単独照射が有機分子の化学結合状態に与える影響に関する知見を蓄積する。

- (2) 低ダメージスパッタ製膜系の試作

上述の化学結合制御プロセスで得られる知見をもとに、低ダメージスパッタ製膜系を試作し、基礎検討として、無機半導体膜を有機半導体の上に形成し、ナノ界面制御を試みる。

- (3) 化学結合制御プロセスの最適化

プラズマからの発光、イオン・ラジカルを分離照射し、無機/有機界面での複合的な反応によるプロセスの影響を解明する。

- (4) プラズマ支援原子層堆積技術の評価と最適化

上述の化学結合制御プロセスで得られる知見をもとに、プラズマ支援原子層堆積プロセスの最適化をはかる。

4. 研究成果

(1) 化学結合制御プロセスの解明・制御
プラズマプロセスにおける荷電粒子・ラジカル・光の同時照射による複合的な損傷

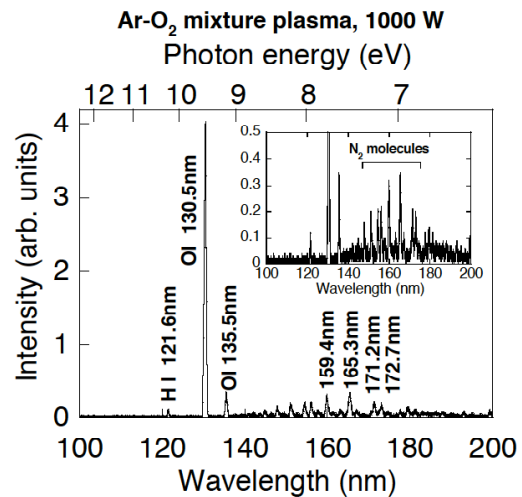


図1 アルゴン酸素混合プラズマからの発光スペクトル

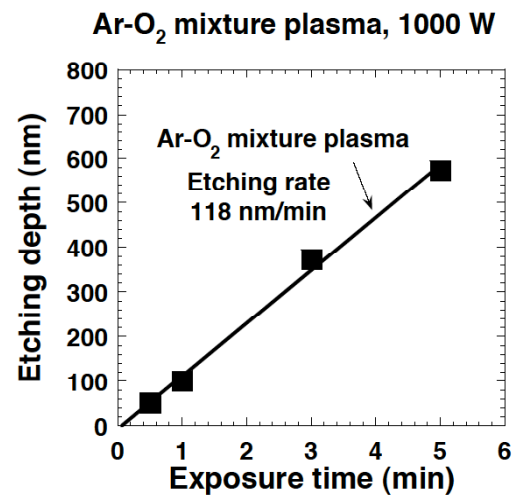


図2 アルゴン酸素混合プラズマを直接照射した PET フィルムのエッチング特性

生成過程を解明するため、これらの単独照射が有機分子の化学結合状態に与える影響について調べた。

低インダクタンスアンテナを用いた高周波誘導結合放電により、アルゴン酸素混合プラズマ (全圧 2.6Pa、酸素分圧 20%) を生成し、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムに照射し、照射前後の化学結合状態の変化について調べた。尚、当該アルゴン酸素プラズマにおける対地へのイオンエネルギーは 10 eV 程度であり、低インダクタンスアンテナを用いた放電であることから、従来の他のプラズマ源に比べてイオンエネルギーが格段に抑制されている。

照射実験に先立って、生成したプラズマからの真空紫外-紫外域の発光スペクトルを測定したところ、図1に示すように、解離した原子状酸素からの波長 130.5 nm (光子

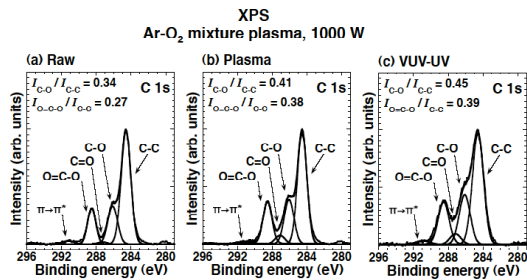


図3 PET フィルムから測定した C1s XPS スペクトル：(a) 未照射試料、(b) アルゴン酸素混合プラズマの直接照射、(c) 真空紫外-紫外域の発光のみを分離照射した試料

エネルギー 9.5 eV)および 135.5 nm(光子エネルギー 9.2 eV)の発光が確認され、有機分子の結合解離エネルギーを考慮すると、アルゴン酸素混合プラズマからの発光は、化学結合状態に損傷を及ぼすと考えられる。このため、プラズマからの真空紫外-紫外域の発光のみを荷電粒子ならびにラジカルと分離して照射するため、MgF₂ 製の窓材で覆った状態で照射した試料と、アルゴン酸素プラズマを直接照射した試料について比較を行った。

まず、アルゴン酸素プラズマを直接照射した試料と真空紫外-紫外域の発光のみを照射した試料について、エッチング速度を計測したところ、アルゴン酸素プラズマを直接照射した場合には、プラズマへの照射時間に比例してエッチング深さは線形に増加し、エッチング速度は 118 nm/min であった。一方、真空紫外-紫外域の発光のみを照射した場合は、測定限界 (20 nm) 以上のエッチングは測定されなかった。

次いで、PET フィルム表面の数 nm の領域での化学結合状態について、X線光電子分光法 (XPS) を用いて分析した結果 (C1s XPS スペクトル) を図3に示す。プラズマを直接照射した試料の XPS スペクトルは、C=O 結合に対応する成分が未照射の試料に比べて若干増加しているものの顕著な変化は見られないのに対し、真空紫外-紫外域の発光のみを照射した試料の XPS スペクトルでは、C=O 結合に対応する成分ならびに C-O 結合に対応する成分が顕著に増加していることが分かる。C=O 結合に対応する成分は、本来の PET の分子構造には無いものであり、アルゴン酸素プラズマ照射に伴うフェニル基の酸化あるいはカルボキシル基の分解に起因しているものと考えられる。これらの結果は、上述のエッチング特性と合わせて考えると、真空紫外-紫外域の発光のみを照射した試料では、エッチングによる表面除去がさほど進行しない状況で、光化学反

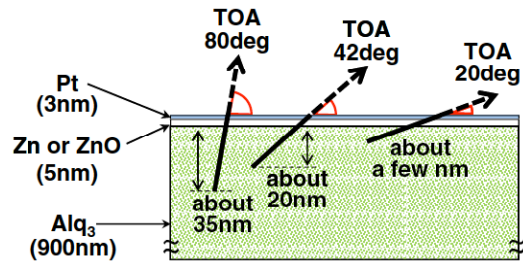


図4 本研究で無機/有機積層実験に用いた試料の構成と HXPES での光電子脱出角度 (TOA) に対する測定深さ領域の関係

応による酸素官能基付与が光照射に伴って蓄積しているのに対し、アルゴン酸素プラズマを直接した試料では、発光ならびにイオンによる分子損傷ならびに酸素官能基付与が表面で生じてはいるものの、同時に高速のエッチング速度で表面が除去されて新生面が現れるため、照射後の試料表面に残存する分子損傷あるいは酸素官能基付与が顕著ではないものと考えられる。

さらに、表面から 50nm 程度の深さまでの化学結合状態を、SPring8 放射光施設での硬 X線光電子分光法を用いて調べたところ、プラズマを直接照射した試料ならびに発光のみを照射した試料共に、未照射の試料に比べて顕著な差異は認められなかった。この結果は、真空紫外-紫外域の発光による有機材料への分子損傷は、最表面の数 nm の範囲に限られることを示している。

以上の実験から、有機材料への酸素含有プラズマを用いた低イオンエネルギーでの反応性プロセスでは、損傷を最表面の数 nm 顕著に抑制したプロセスが可能であることを示している。これらの知見は、無機/有機積層における良好なナノ界面を形成する新しいプラズマプロセスへの指針の確立に極めて重要であると考えられる。

(2) プラズマ支援原子層堆積技術の開発

有機半導体薄膜上への無機機能層の形成を念頭に置いて、有機半導体である Alq₃ 薄膜上に ZnO 系機能層を積層するための基礎実験を行った。実験では、図4に示すように、シリコンウェハ上に真空蒸着を用いて厚さ 900nm の Alq₃ 薄膜を形成し、Alq₃ 薄膜の上に、厚さ 5nm の Zn 薄膜を形成した試料を用いた。当該積層試料に、前述のアルゴン酸素混合プラズマ (全圧 2.6Pa、酸素分圧 20%) を照射することにより、Zn 薄膜の酸化反応で ZnO 層を形成し、その際の ZnO/Alq₃ 薄膜ナノ界面への分子損傷の生成について、SPring8 放射光施設での HXPES 分析法を用いて調べた。

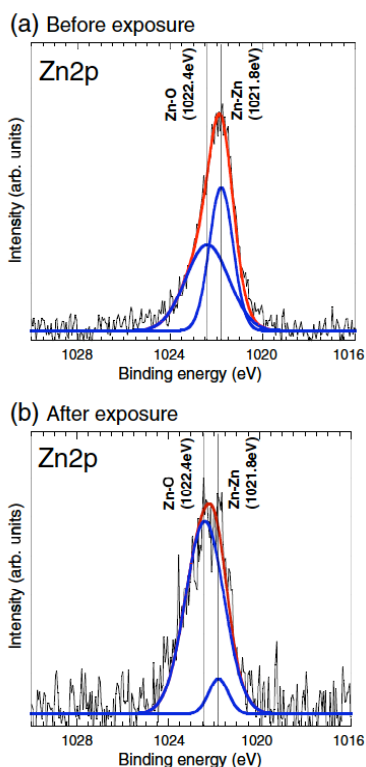


図5 最表面の Zn ナノ薄膜に対する HXPS Zn2p 光電子スペクトル

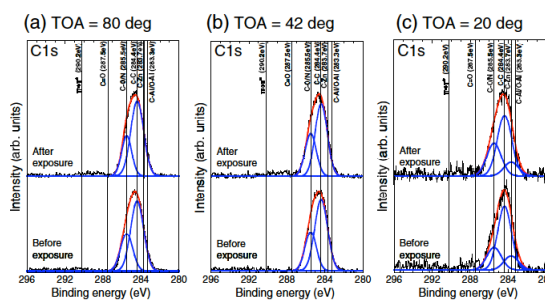


図6 ZnO/Alq₃ ナノ界面に対する HXPS C1s 光電子スペクトル

図5に示すように、上層の Zn ナノ薄膜へのアルゴン酸素プラズマの照射により、試料を室温に保った状態での低温で、ZnO 層を形成可能であることを示している。

上記の ZnO 層が形成された際における ZnO/Alq₃ ナノ界面への分子損傷の生成について、HXPS 分析法を用いて調べた結果を図6に示す。光電子脱出角度(take-off angle: TOA)が 80 度ならびに 42 度の場合、プラズマの照射前後で C1s 光電子スペクトルに顕著な変化が見られないのに対し、20 度の場合には C-O 結合に対応する成分が増加していることが分かる。これらのことから、上記の ZnO 層を形成する際のアルゴン酸素プラズマ照射時に、Zn あるいは ZnO ナノ薄膜

中を拡散して ZnO/Alq₃ ナノ界面に到達した酸素ラジカルによって、当該ナノ界面に存在する有機半導体層は分子損傷(酸素官能基付与)を生じるが、深さ数 nm 程度の領域に抑制可能であることを示している。

本研究でのモデル実験で行った結果は、有機半導体層の上に無機機能層を積層する際に、従来の通念ではプラズマプロセスを用いることが避けられてきたが、低ダメージのプラズマを用いることで、界面の損傷を抑制したプロセスが構築される可能性を示しているものと考えており、今後の発展が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

①Ken Cho, Kosuke Takenaka, Yuichi Setsuhara, Plasma interaction with Zn nano layer on organic materials for analysis of early stage of inorganic/organic hybrid multi-layer formation, Surface and Coatings Technology (in press) DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.126 【査読有り】

[学会発表] (計 14 件)

①Yuichi Setsuhara, Plasma-Enhanced Reactive Sputter Deposition with Low-Inductance Antenna for Low-Temperature Fabrication of Flexible Photovoltaic Devices, The 6th International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings, 2012年07月14日～2012年07月17日, Singapore 【招待講演】

②Yuichi Setsuhara, Process Control Capabilities of ICP-Enhanced Sputter Discharge for Reactive Large-Area Deposition of Functional Films, The 15th Korea-Japan Workshop for Advanced Plasma Process and Diagnostics, 2012年06月07日～2012年06月08日, Seoul, Korea 【招待講演】

6. 研究組織

(1)研究代表者

節原 裕一 (SETSUHARA YUICHI)
大阪大学・接合科学研究所・教授
研究者番号：80236108

(2)研究分担者

(3)連携研究者

竹中 弘祐 (TAKENAKA KOSUKE)
大阪大学・接合科学研究所・助教
研究者番号：60432423