

第4章

金属表面へのトリアジン・ジチオール系
分子接合剤 (TES) の吸着

第4章 金属表面へのトリアジン・ジチオール系分子接合剤 (TES) の吸着

4.1 緒言

水溶性のトリアジン系分子接合剤として使用されている 6-Triethoxysilylpropylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol monosodium : TES) の金属試料表面の吸着について検討した。ディスプレイ用金属基材として金 (Au) 箔試料, スパッタリング成膜によるモリブデン・ニオブウム合金薄膜 (以下 SPD-Mo), 銅薄膜 (SPD-Cu) をおよびアルミニウム・ネオジウム合金薄膜 (以下 SPD-Al) を使用する。

Au 箔試料に対しては, 酸化性プラズマとしてアルゴン (Ar) プラズマ処理, および酸素 (O₂) プラズマ処理による試料表面への影響, TES 水溶液の pH による影響, 吸着処理後の熱処理の影響について検討する。また, SPD-Mo, SPD-Cu, および SPD-Al については, プラズマ未処理試料表面に短時間の浸せき処理を行い, 吸着状態を検討する。また, TES の pH 水溶液による影響についても検討する。

以上のようにディスプレイ基材として使用されている各種金属表面への TES の吸着機構を解明し, 薄膜層接合の可能性の検討を行う。

4.2 実験

4.2.1 試薬および材料

・ TES 水溶液

分子構造を Fig. 4.1 に示す。三協化成 (株) 製を使用し, 溶媒として塩酸と MilliQ 水を使用して pH3 水溶液を調製し, pH 7 は MilliQ 水をそのまま使用して, それぞれ 0.2 wt%, 0.4 wt% の TES 水溶液を調製した。

・ Au 箔試料

徳力本店 (株) の純度 99.99 % の箔を使用し, 表面保護のポリエチレンテレフタレートフィルム (PET フィルム) をテトラヒドロフラン (Tetrahydrofuran : THF) 液に浸せきして除去し, 取り出し後さらに THF でリンス洗浄した。

・SPD-Mo 薄膜試料

1.1 mm 厚ソーダガラス基板上にスパッタリング装置として ULVAC (株) SDP-s1550VM, モリブデン・ニオブウム (MoNb) ターゲットを使用し, 基板温度 160 °C, Ar-O₂ ガス 0.63 Pa, 膜厚 50 nm で成膜し, 8×10 mm にカットして試料とした。使用前にアセトンで 10 min 超音波洗浄し, MilliQ 水でリンス洗浄, 乾燥して使用した。

・SPD-Cu 薄膜試料

ポリエチレンテレフタレート (Polyethylene terephthalate : PET) フィルム上に形成した酸化窒化ケイ素 (Silicon oxynitride : SiN_xO_y) 上にスパッタリング成膜した Cu 薄膜 (膜厚 49 nm, 導電率 0.94 Ω/cm²) を使用した。

・SPD-Al 薄膜試料

1.1mm 厚ソーダガラス基板上にスパッタリング装置として ULVAC (株) SDP-s1550VM, アルミニウム・ネオジウムターゲットを使用し, 基板温度 160 °C, Ar ガス 0.45 Pa, 膜厚 260nm で成膜し, 8×10 mm にカットして試料とした。使用前にアセトンで 10 min 超音波洗浄し, MilliQ 水でリンス洗浄, 乾燥して使用した。

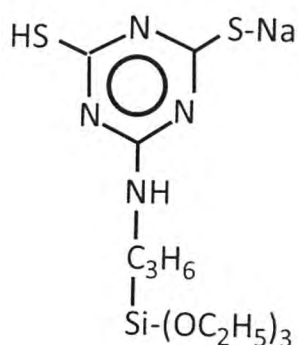


Fig. 4.1 TES の分子構造

4.2.2 試料の表面処理

試料表面はアセトン（関東化学（株）製特級）を使用してリンス洗浄をした。プラズマによる前処理は、低真空プラズマ処理装置（Diener-Pico）を使用して、アルゴンガス（Ar）、酸素（O₂）ガスを使用して 40 Pa で所定時間処理し、処理後 10 分以内に TES 水溶液に浸せきして処理をした。処理後は MilliQ 水でリンス洗浄して乾燥、もしくは処理した試料表面をエアナイフで水溶液を除去して乾燥した。詳細な処理手順は各実験項目で述べる。

4.2.3 表面分析

(1) X線光電子分光分析（X-ray photoelectron spectroscopy：XPS）

・装置 ULVAC-PHI 社 PHI5000 Versa Probe

・測定条件

X線源：Monochromated AlK α

分析面積： Φ 100 μ m

光電子取り出し角度：45°

Pass energy：23.5 eV (narrow) 117.4 eV (wide)

・データ解析

Multipak V.8.2C

ケミカルシフト C1s (284.8 eV)

(2) 原子間力顕微鏡（Atomic force microscope）

・装置 ANASYS INSTRUMENTS 社 nano-IR2

・測定 コンタクトモード

Scan rate 0.3 Hz

Resolution 512 points 512 points

(3) 接触角

・装置 エルマー G-1-1000

(4) レーザー顕微鏡

・装置 (株) キーエンス製 VJ-9710

4.3 結果と考察

4.3.1 金 (Au) 試料表面におよぼす酸化性プラズマ処理の影響

酸化性プラズマ処理による Au 試料表面の変化について XPS 分析を行った。Ar プラズマ処理および O₂ プラズマ処理前後のワイドスペクトル (Au4f7 で規格化) を Fig. 4.1 に示す。プラズマ未処理 (Bare) の表面は C1s スペクトル, O1s スペクトルが確認できるが, プラズマ処理によって C1s スペクトルは大きく低減し, O1s スペクトルは Ar プラズマ処理後では同等, O₂ プラズマ処理後では増大している。

Au は一般的にバルクとしては安定な金属であるが, その表面が不活性であるということではない。Au4f および O1s スペクトルの波形分離した結果を Fig.4.3 および Fig.4.4 に示す。プラズマ未処理では Au4f ではほとんどが金属 Au (0) であるが, プラズマ処理によって酸化状態のスペクトル成分が増えている。O1s スペクトルにおいては, Au-O-成分が増えるが, 吸着水は減少する。O1s スペクトルの成分変化を Table 4.1 に示す。

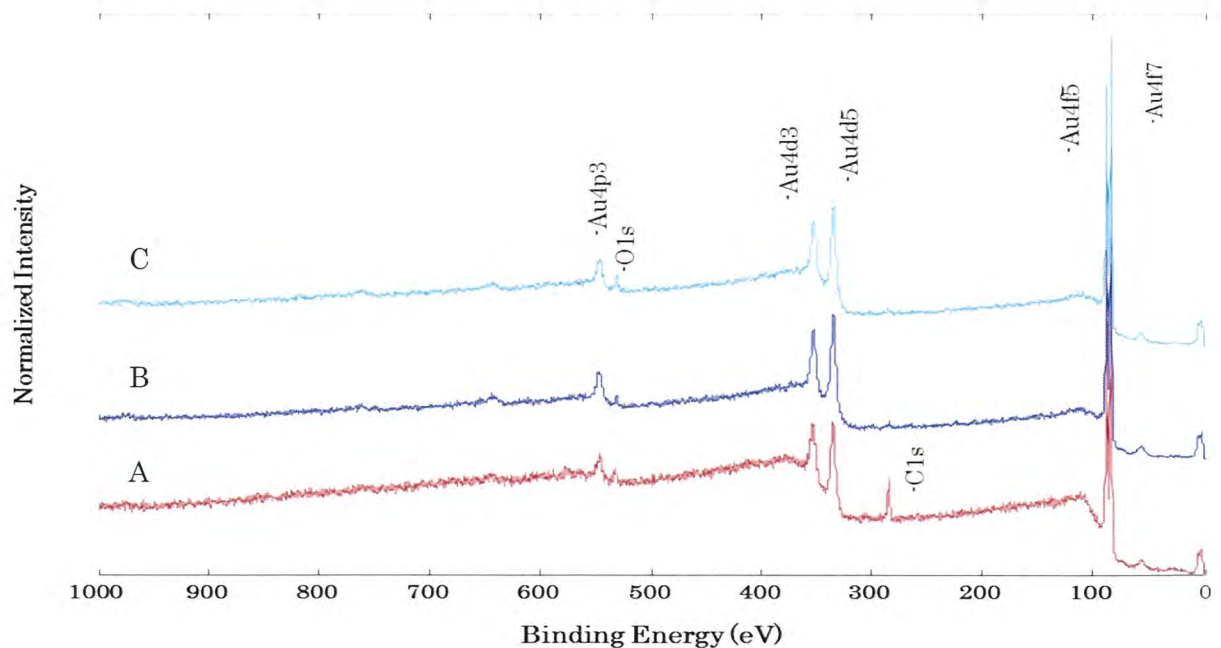


Fig. 4.2 酸化性プラズマ処理前後の Au 試料表面のワイドスペクトル
(A) 未処理 (Bare) (B)Ar プラズマ (C) O₂ プラズマ Au4f7 で規格化
プラズマ処理条件: 40Pa, 10 min

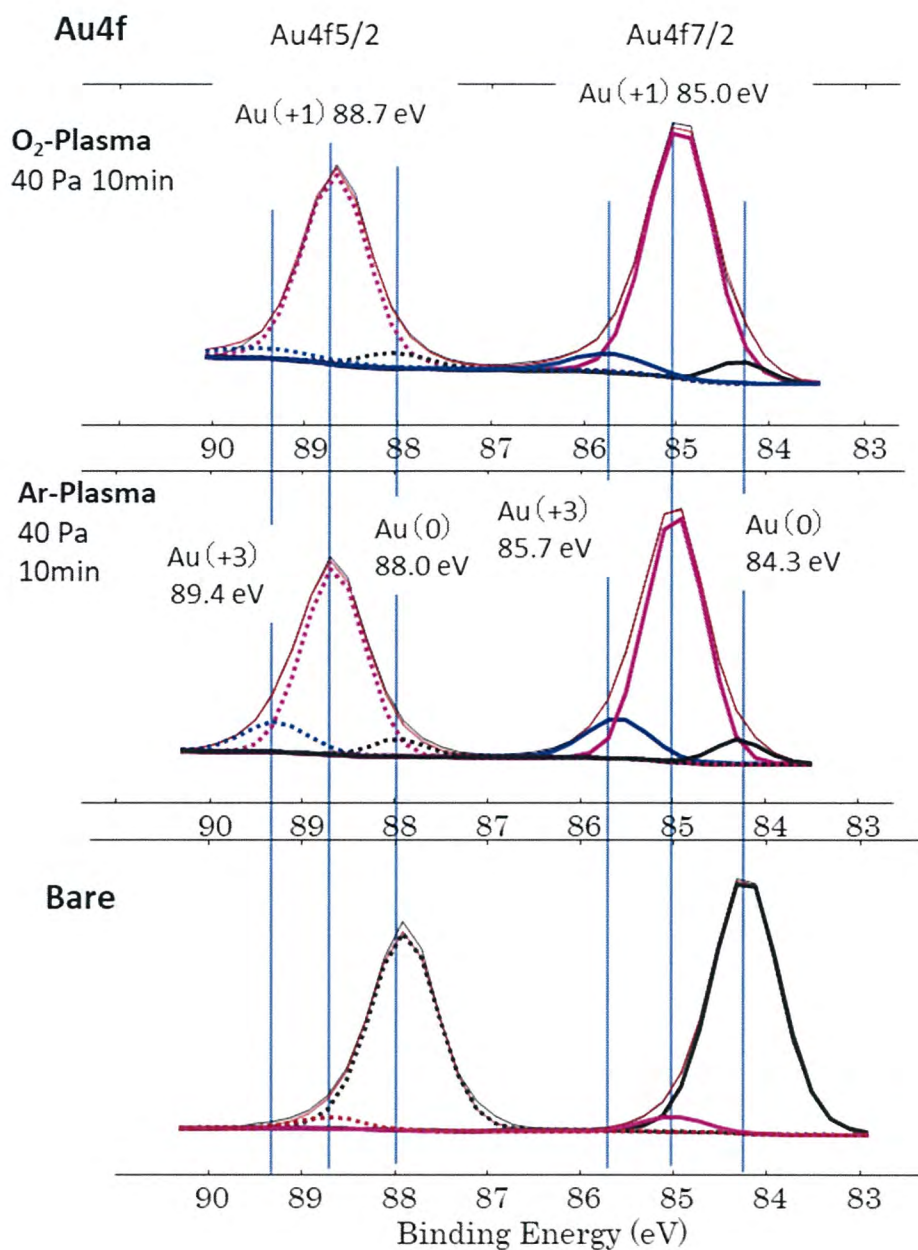


Fig. 4.3 Ar プラズマおよび O₂ プラズマ処理による Au の酸化状態の変化
 (A) 未処理 (Bare) (B) Ar プラズマ (C) O₂ プラズマ
 プラズマ処理条件 : 40 Pa, 10 min

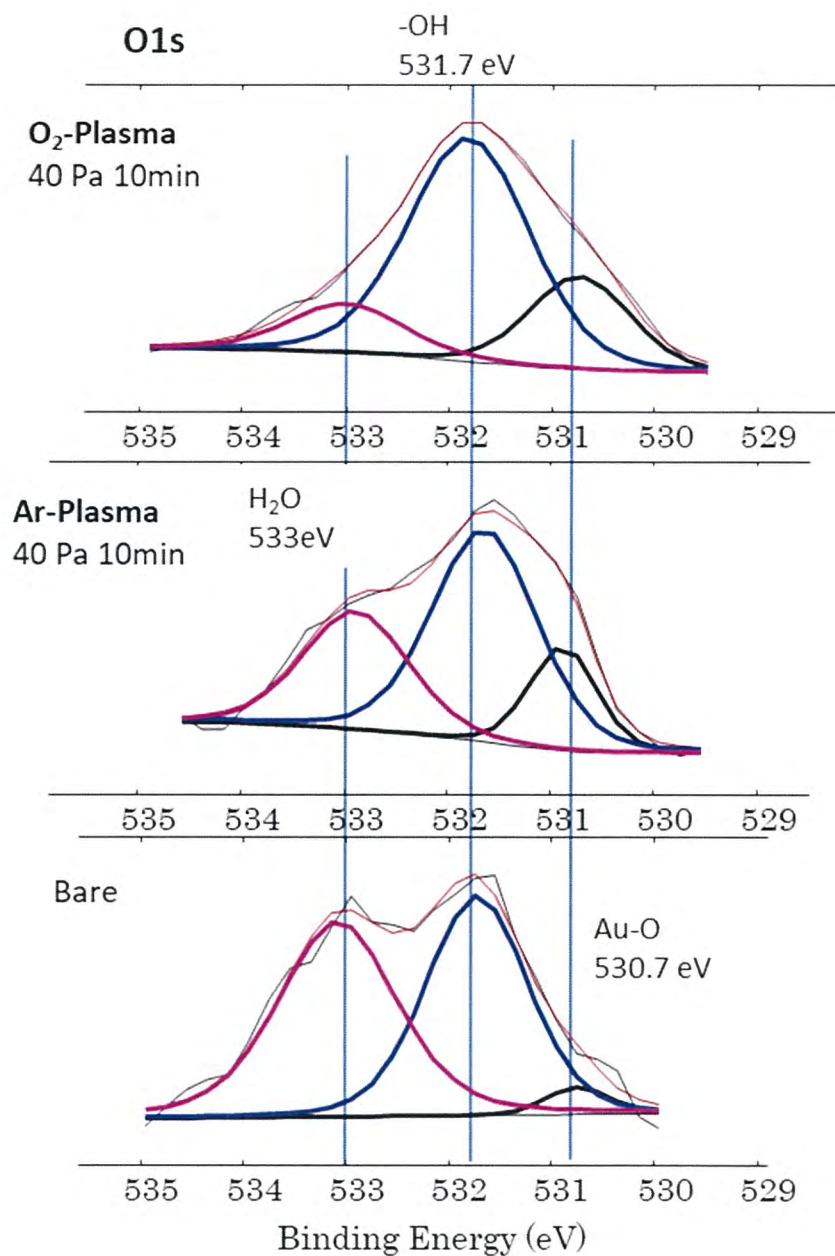


Fig. 4.4 Ar プラズマおよび O₂ プラズマ処理による Au の酸化状態の変化

(A) 未処理 (Bare) (B)Ar プラズマ (C) O₂ プラズマ

プラズマ処理条件 : 40 Pa, 10 min

Table 4.1 Au 試料表面のプラズマ処理による変化と O1s スペクトルの成分量

プラズマ処理	原子濃度 (at%)			O1s の成分量		
	C	Au	O	Au-O- ≐ 530.5eV	-OH ≐ 531.5ev	nH ₂ O ≐ 533eV
Bare(未処理)	30.2	50.6	19.2	0.9	7.4	11.0
Ar-10min	5.5	75.9	17.0	10.2	3.6	3.2
O ₂ -10min	3.0	57.7	38.3	5.4	27.3	5.6

Ar プラズマ処理では O の原子濃度はほとんど変化しないが、O1s 成分量の Au-O- は増加し、ヒドロキシル基 (-OH) および吸着水 (nH₂O) は減少した。一方、O₂ プラズマ処理では O の原子濃度は未処理試料の 2 倍程度に増加するが、ほとんどは -OH であり、nH₂O は減少する。

XPS 深さ分析によってこれらの試料表面の酸化状態の分析を行った。その結果を Fig. 4.5~4.7 に示す。スパッタリング条件は、Ar ガス・加速電圧 1 kV・スパッタ面積 2 mm×2 mm で行った。第 6 章で後述するように、使用した XPS 装置のエッチングレートは加速電圧 4 kV2×2 の条件において SiO₂ 膜では 28.5 nm/min であった。エッチングレートは加速電圧に比例することから 1 kV では 7.125 nm/min であり、0.20 分に相当する厚さは SiO₂ 換算で約 1.425 nm と考えることができる。

Fig. 4.5 はプラズマ未処理試料 (Bare), Fig. 4.6 は Ar プラズマ処理 (40 Pa, 30 min) 試料, Fig. 4.7 は O₂ プラズマ処理 (40 Pa, 30 min) をした試料である。

表面の有機物は Bare 試料では 0.40 min≐2.85 nm(SiO₂ 換算, 以下省略)の膜厚であるが、当然 Au と有機物が化合物を形成しているのではなく、試料表面の凹凸上に有機物が付着している構造である。

Au と酸素結合層, すなわち Au-O, Au-OH, nH₂O の層は, Bare 試料および Ar プラズマ処理試料では 2.85 nm(0.40min)であるのに対し, O₂ プラズマ処理試料ではさらに深部まで酸化されており, 4.275 nm(0.60min)という結果が得られた。この結果は, Table 4.1 に示すように O 成分の原子濃度増加が大きいことなどとも一

致している。

Au 試料表面への TES 吸着機構が、一般的なシランカップリング剤における吸着機構と同じように、TES のエトキシシリル基が加水分解してシラノール基となし、これが基板側のヒドロキシ基と縮合反応することにより TES が吸着するのであれば、 O_2 プラズマ処理試料への TES 吸着量が最も多いと予測される。また、pH3 水溶液浸せきにおける吸着量が多くなると予測される。

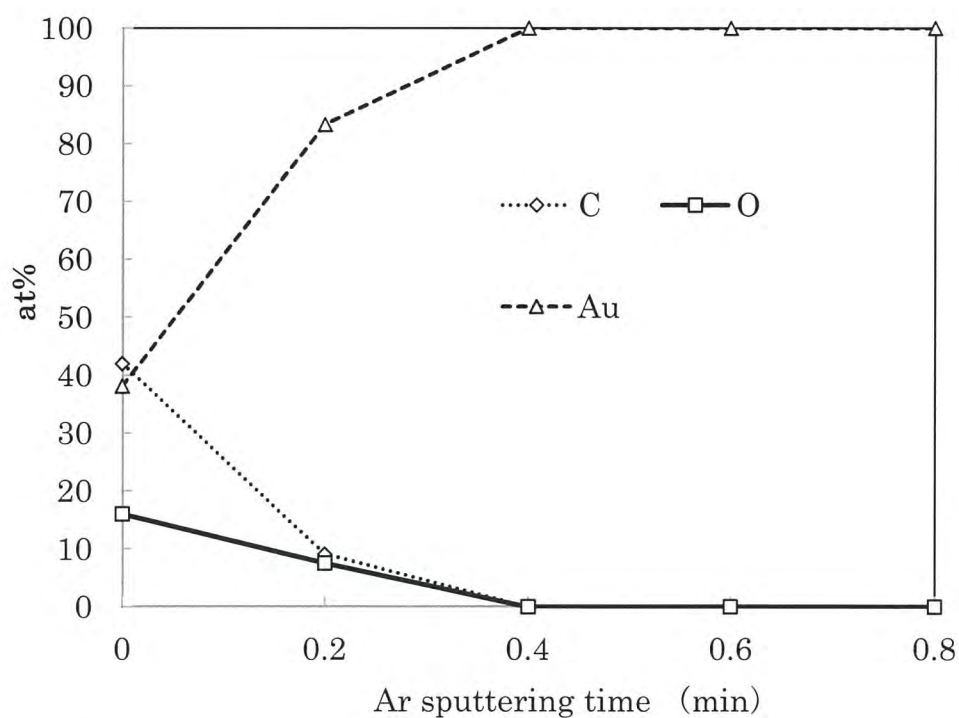


Fig. 4.5 プラズマ未処理 Au 箔試料の XPS 深さ分析

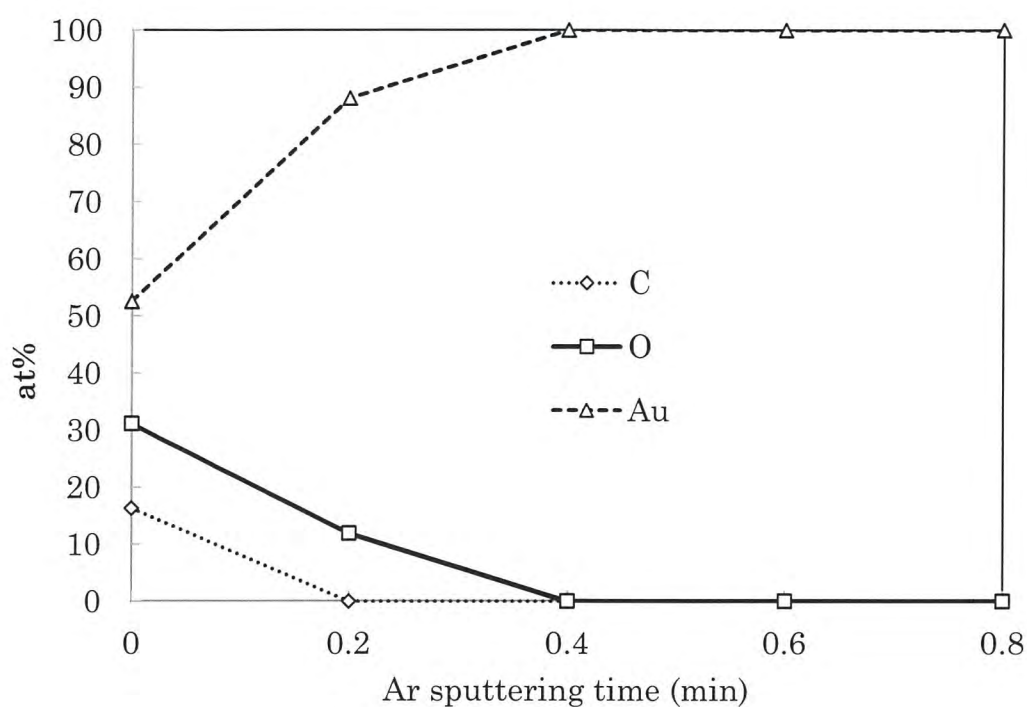


Fig. 4.6 Arプラズマ処理Au箔試料の深さ分析

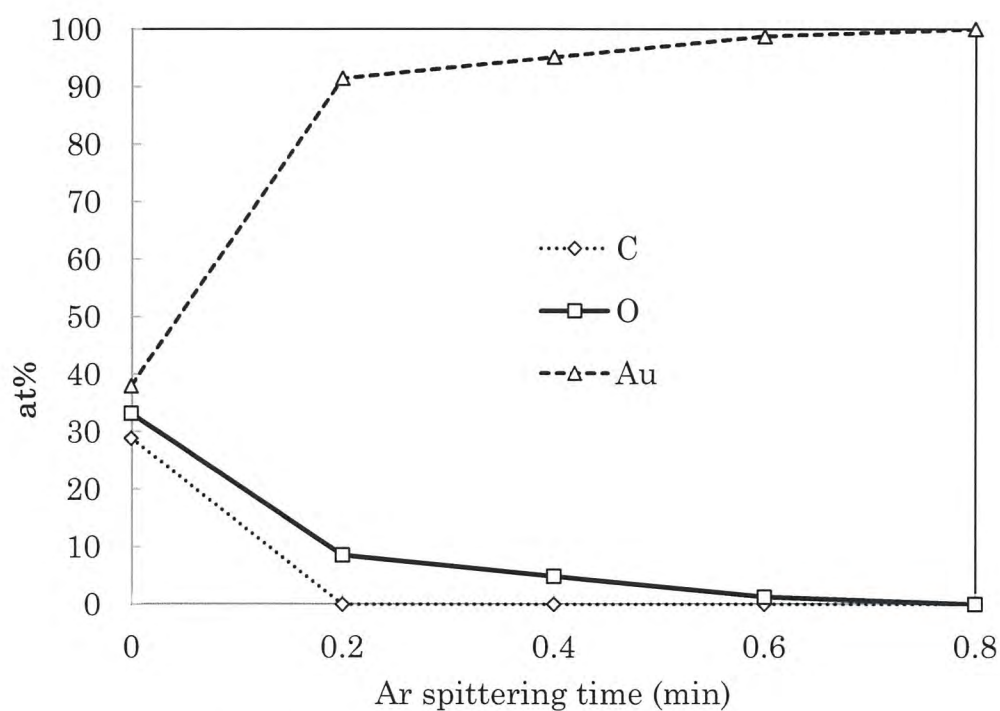


Fig. 4.7 O₂プラズマ処理Au箔試料の深さ分析

4.3.2 Au 試料表面への TES 吸着におよぼすプラズマ処理と pH の影響

次に、酸化性プラズマ処理効果、0.4 wt% TES 水溶液 pH3 と pH7 の効果比較、さらに TES 浸せき後の熱処理の影響について検討する。各処理の手順を Fig. 4.8 に示す。TES 水溶液を試料表面に滴下浸せき処理を行い 60 min 放置した。その後、110 °C 恒温槽に 10 min 放置して水溶液を加熱蒸発させた後 MilliQ 水でリンス洗浄したものを、“Dip” と称した。60 min 放置後に MilliQ 水でリンス洗浄した試料処理を“Rinse” と称した。

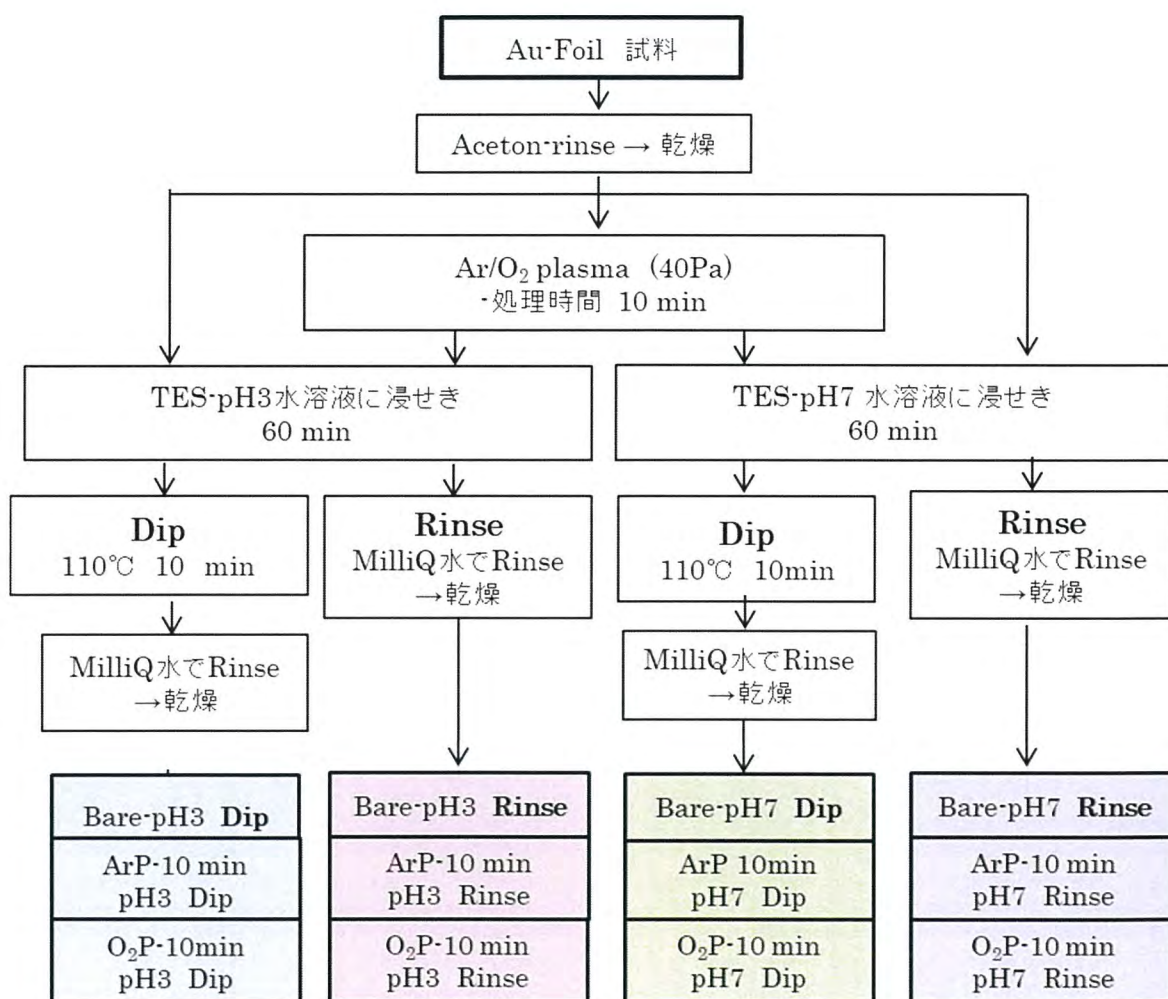


Fig. 4.8 プラズマ処理および TES 水溶液の pH が

Au 箔試料表面の TES 吸着におよぼす影響

XPS 分析による各処理試料表面の原子濃度 (at%) を Table 4.2 に示す。また, Fig. 4.9 にグラフ化して示す。TES の理論原子濃度は N=4, S1=1, S=2 であり, Table 4.2 における各原子濃度比は近似した値となっている。Au 原子濃度に対する吸着した S 原子濃度の比率を, Fig. 4.10 および Fig. 4.11 に示す。

これらの結果から, TES 吸着にあたるプラズマ処理効果が大きいのとは言えず, 未処理でも同等の吸着性を示すことが明らかになった。また, TES 水溶液の pH による大きな差異も見られず, pH7 水溶液でも pH3 水溶液と同等の吸着量を示している。特に, pH7 水溶液で, 加熱蒸発処理した試料 (Dip-pH7) は吸着量も大きく, 対 Au 原子濃度比では非常に大きな値を示すことが明らかになった。また, Na 原子濃度も Dip-pH7 試料のみにおいて検出された。

Table 4.2 プラズマ処理および吸着処理による Au 試料表面の原子濃度

試料処理方法			原子濃度 (at%)							S/Au
pH	熱処理	プラズマ処理	C	N	O	Na	Si	S	Au	
		Bare	36.6	9.8	21.5	0.0	3.3	4.8	24.1	0.20
PH3	Dip	Ar-10 min	15.6	12.3	18.9	0.0	3.3	5.6	44.3	0.13
		O ₂ -10 min	12.5	21.5	15.8	0.0	3.9	5.5	41.0	0.13
PH3	Rinse	Bare	38.3	13.9	17.8	0.0	3.1	6.3	20.7	0.30
		Ar-10 min	10.1	8.6	13.5	0.0	2.4	4.4	61.1	0.07
		O ₂ -10 min	23.1	12.1	16.6	0.0	3.1	5.9	39.2	0.15
PH7	Dip	Bare*	34.3	12.8	26.3	3.5	3.4	6.6	13.2	0.50
		Ar-10 min	28.1	10.8	19.6	0.0	3.6	4.6	33.2	0.14
		O ₂ -10 min	25.6	14.2	24.0	0.0	3.1	6.9	26.3	0.26
PH7	Rinse	Bare	36.3	7.6	16.2	0.0	2.0	3.9	34.0	0.11
		Ar-10 min	19.1	9.5	23.2	0.0	2.1	4.1	42.0	0.10
		O ₂ -10 min	20.7	8.2	19.3	0.0	1.9	4.1	45.8	0.09

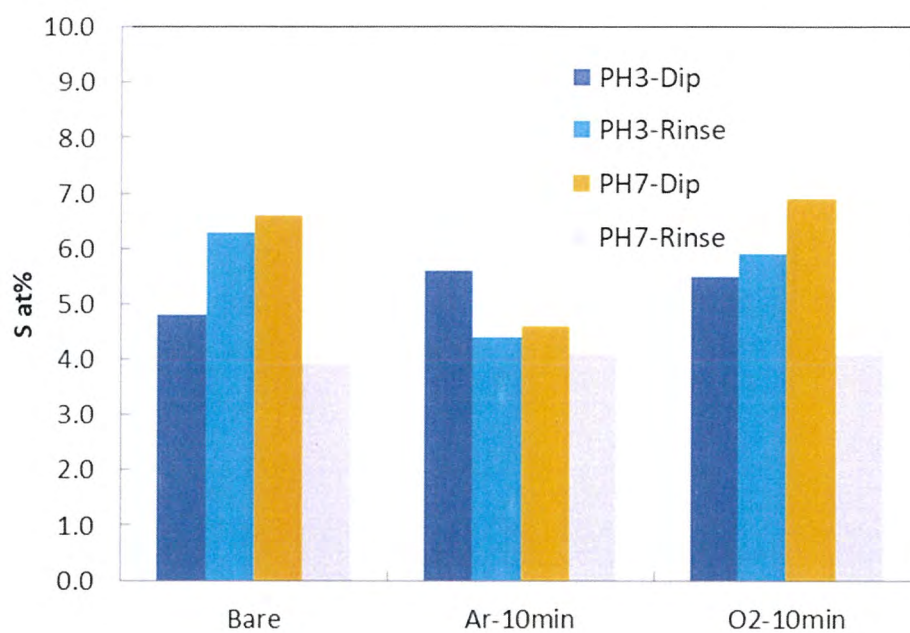


Fig. 4.9 Au 試料表面への TES 吸着性にあたる
プラズマ処理および pH の効果 (1)

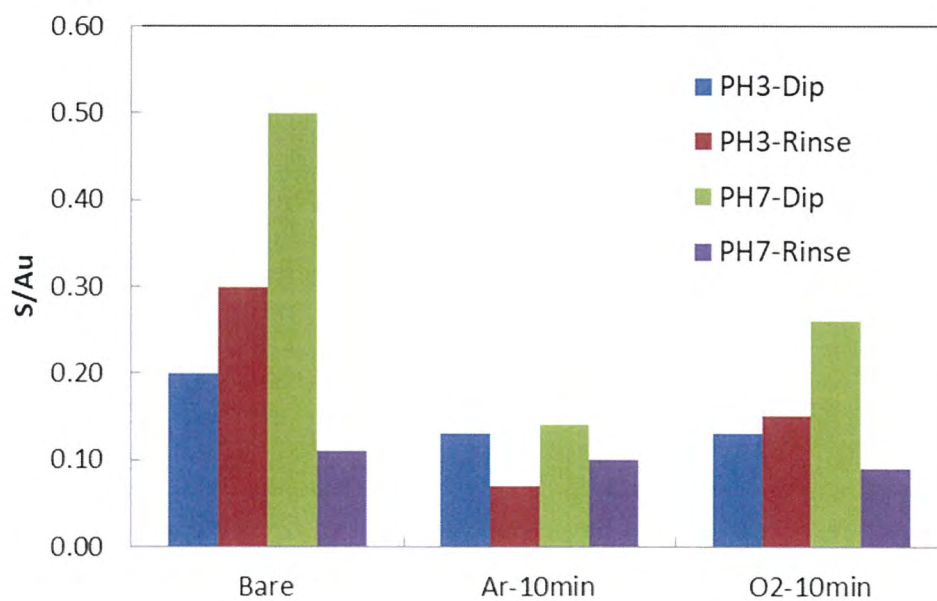


Fig. 4.10 Au 試料表面への TES 吸着性にあたる
プラズマ処理および pH の効果 (2)

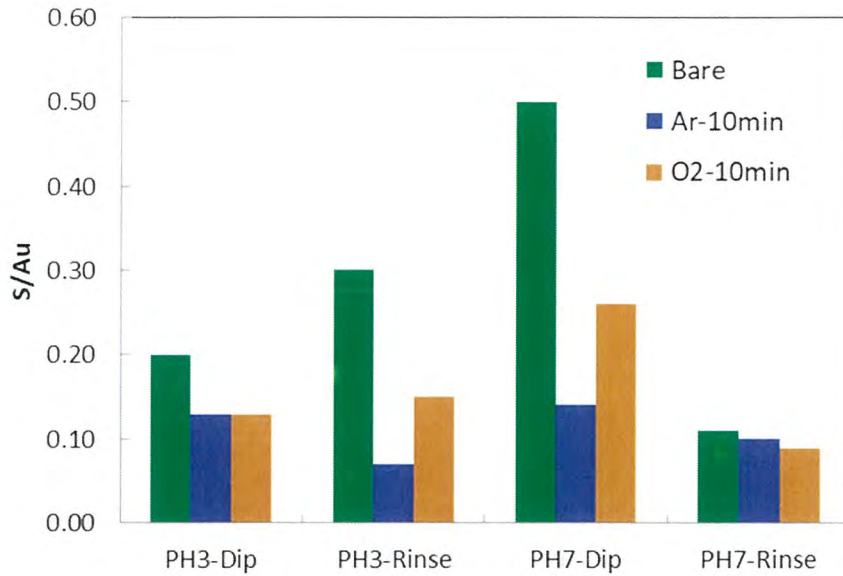
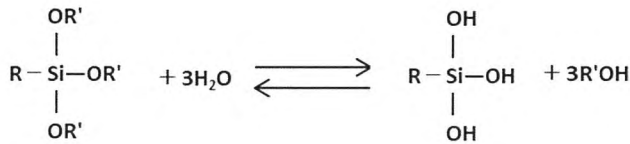
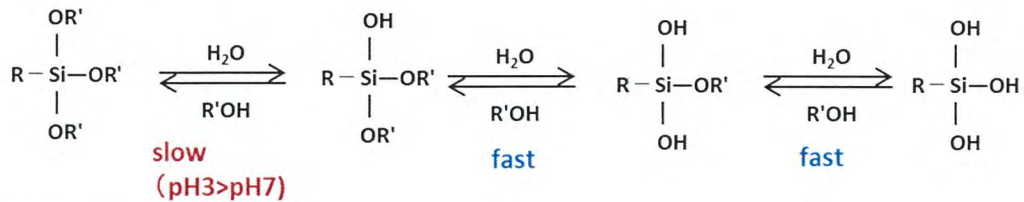


Fig. 4.11 Au 試料表面への TES 吸着性にあたる
プラズマ処理および pH の効果 (3)

加水分解反応



実際は段階的に進行



縮合反応

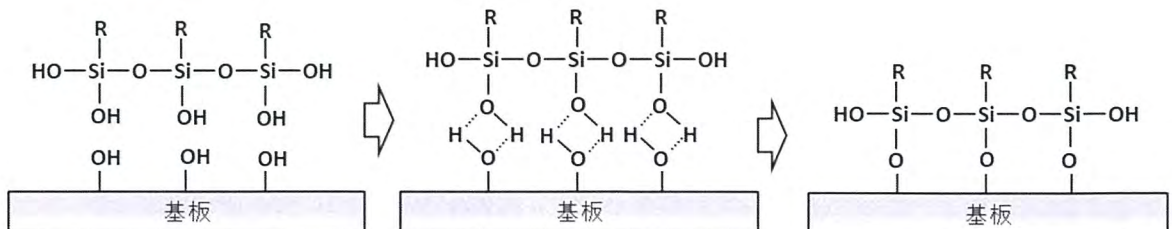


Fig. 4.12 シランカップリング剤とヒドロキシル基との一般的な反応プロセス

一般的にシランカップリング剤が基板表面に吸着する場合、Fig. 4.12 に示すようにアルコキシシランの加水分解反応によってシラノール基が形成され、これが基板表面のヒドロキシル基と縮合反応するとされている。加水分解反応の第1段階の速度は pH7 に比べて pH3 における速度が速いため、吸着量は pH3 水溶液での吸着量が多い原因とされている。

しかし、前述の結果では pH3 水溶液と pH7 水溶液の大きな差異はなく、pH7 水溶液での加熱蒸発処理 (Dip-pH7) の方が最も吸着量が大きく、Rinse-pH7 でも吸着を示しており、吸着反応は一般的なシランカップリング剤吸着反応ではないことを示唆している。後述するように、試料表面に不対電子に起因するダングリングボンドの存在がある場合に、水溶液の pH7 でも吸着力が大きくなる。しかし、Au 薄膜にダングリングボンドが存在するかは不明であり、電子スピン共鳴 (Electronic spin resonance : ESR) による測定が必要である。

4.3.3 SPD-Mo 試料表面への TES 吸着におよぼす加熱処理と pH の影響

前項では Au 箔試料表面への TES 吸着におよぼす加熱処理と TES 水溶液の pH の影響について検討したが、同様に、スパッタ成膜によるガラス基板上の SPD-Mo 膜試料の TES 吸着について検討した。試料作製手順を Fig. 4.13 に示す。

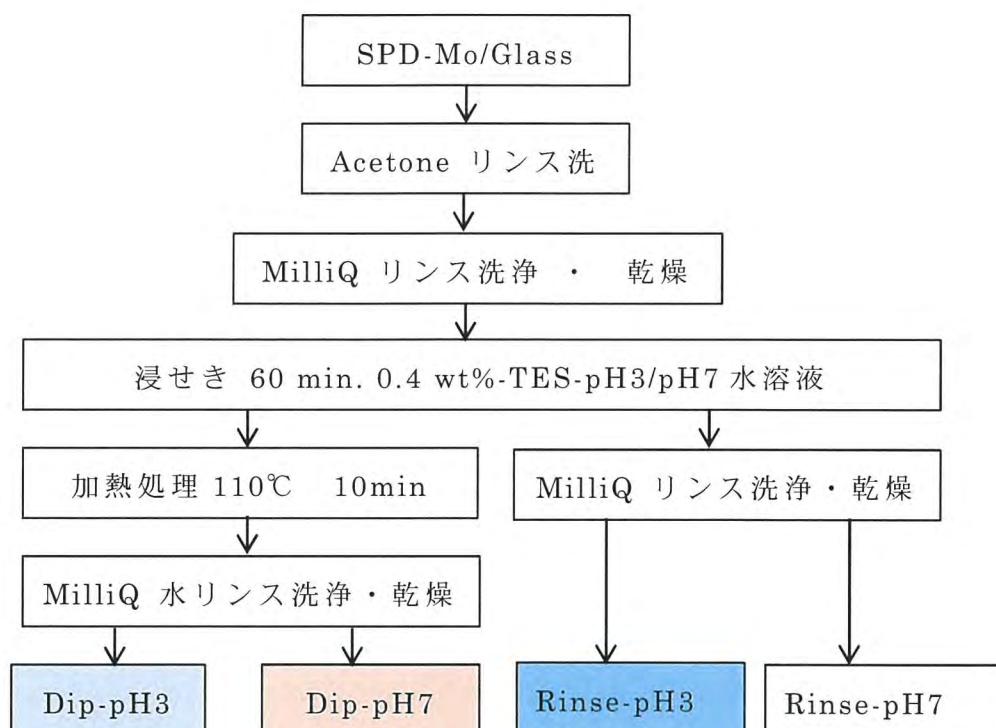


Fig. 4.13 SPD-Mo 膜表面への TES 吸着処理手順

Mo 試料表面における TES 吸着層を形成する原子 (C, N, O, Si, S, Mo, Nb) の原子濃度をナロースペクトルから算出した。N1s スペクトルは Fig. 4.14 に示すように Mo3p_{3/2} との合成スペクトルとして測定されるので、波形分離を行って N 成分を算出して全体を補正した。その結果得られた S 成分の原子濃度を Fig. 4.15 に示す。

加熱処理をしないで MilliQ 水によりリンス洗浄した試料 (Rinse) は、水溶液の pH にかかわらず吸着量は微量である。110°C で加熱処理を行った場合 (Dip) は、明確な TES の吸着が観測され、pH3 水溶液の方が pH7 水溶液よりも高い吸着量を示し

た。

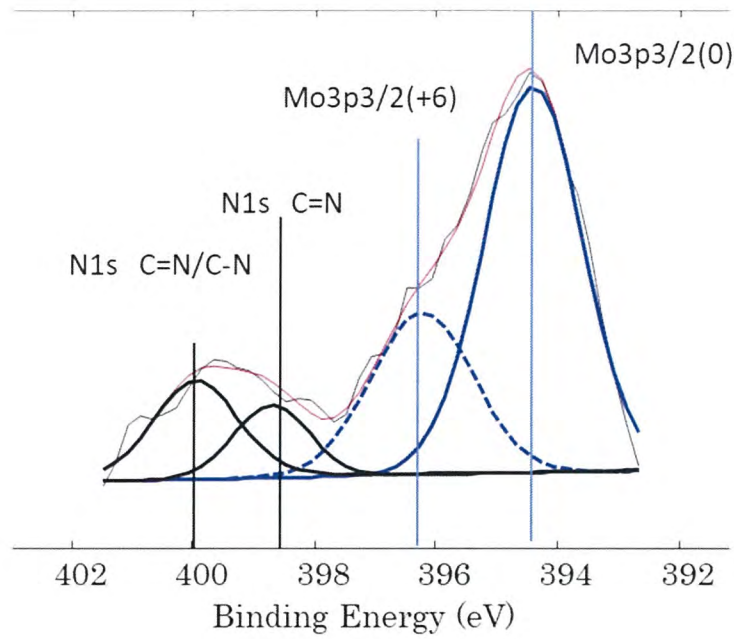


Fig. 4.14 N1s・Mo3pの波形分離の例

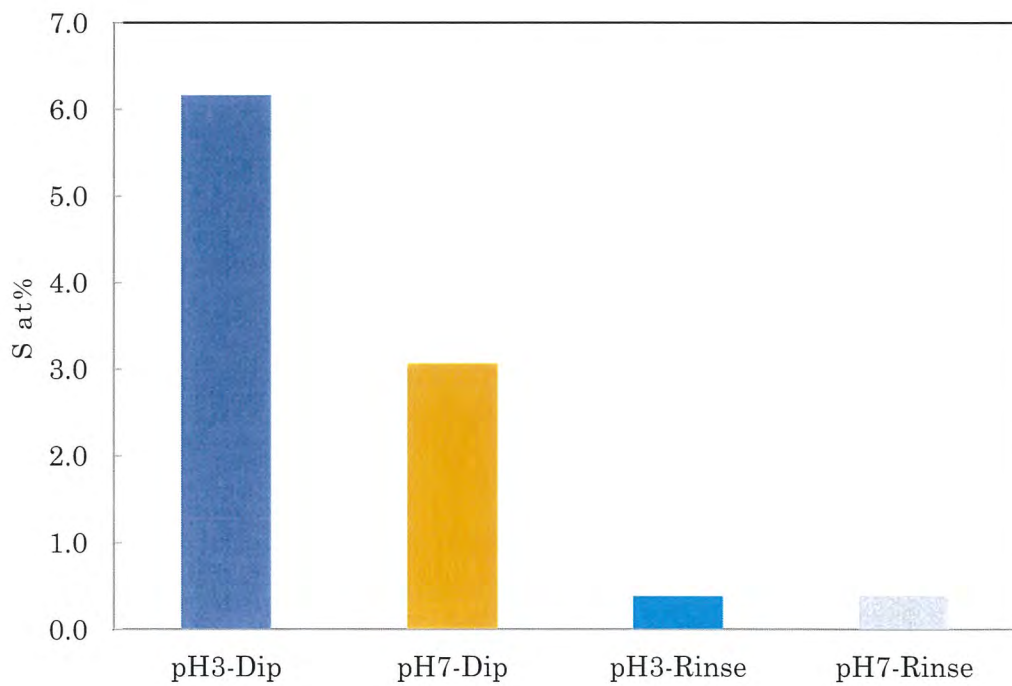


Fig.4.15 TES 吸着 Mo 試料表面の S 原子濃度

4.3.4 新規処理方法による SPD-Mo 試料表面への TES 吸着

金属試料表面への分子接合剤の吸着方法として、第3章で TTCA 吸着に対する効果を明らかにした Air-knife による乾燥方式による SPD-Mo 試料表面への TES 吸着について検討した。試料処理手順を Fig.4.16 に示す。なお、吸着処理前の純水に対する接触角は、 $50\sim 55^\circ$ であった。

浸せき時間は、0.25 min, 0.50 min, 1.0 min として、pH3 水溶液浸せきにおける各原子濃度の変化を Fig. 4.17 に示す。吸着量は、0.25 min でも 4 at% の S 原子濃度を示しており、高い吸着性を示した。0.5min~1.0 min で 5 at% となり安定した吸着量となった。

次に、Mo 膜試料表面への TES 吸着について、水溶液の pH の影響について検討した。0.2 wt%-TES の pH3 水溶液と pH7 水溶液を Mo 膜上に 1 min 接触浸せきした後、Air-knife で水溶液を除去し、XPS により表面分析を行い、原子濃度の測定結果を Table 4.3 に示した。表からわかるように、pH3 水溶液の方が pH7 水溶液よりも TES 吸着量が多いが、pH7 水溶液でも吸着量は 4 at% という高い値を示した。これは、前項の Dip 方式（浸せき処理→110℃加熱処理→MilliQ 水リンス洗浄）と同程度の吸着量である。

XPS 分析で得られた主要なナロースペクトルを Fig.4.18 に示した。C1s スペクトルはほぼ同じスペクトル形状を示している。N1s スペクトルは Mo3p3 スペクトルと部分的にオーバーラップしているが、pH3 水溶液処理の方が Mo3p3 成分との比較で N1s の成分が多く、TES 吸着量が多いことを示しており、S2p スペクトルの比較でも同様の傾向を示している。

シランカップリング剤の吸着反応は、Fig. 4.12 に示すように加水分解の反応速度が pH7 では pH3 よりも遅いため、一般的に pH3 水溶液での吸着量が多くなる。その点から、SPD-Mo 表面への吸着量は pH7 水溶液でも pH3 水溶液と同程度の吸着量であり、シランカップリング剤の吸着機構とは異なる吸着機構によることが示唆されている。

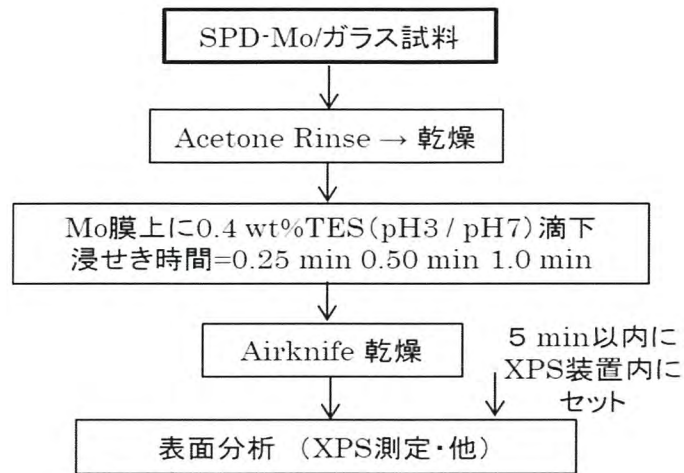


Fig. 4.16 Air-knife 乾燥による TES 吸着処理手順

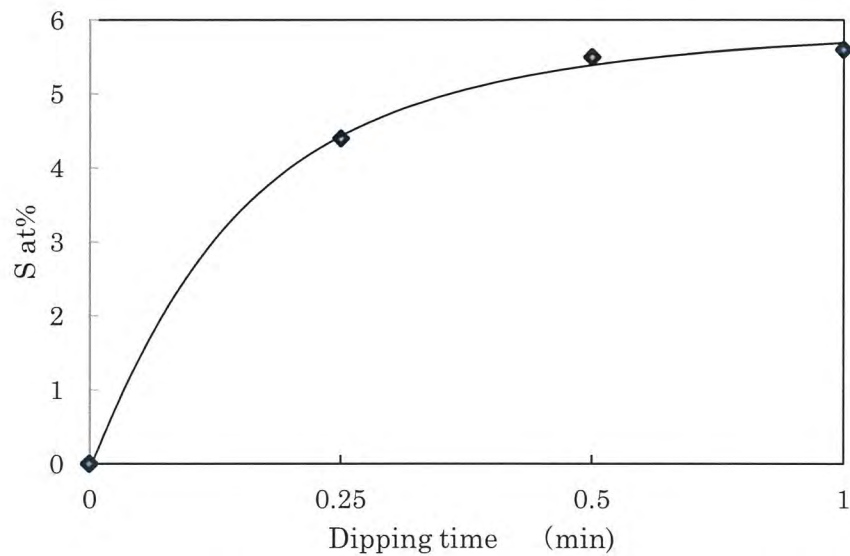


Fig. 4.17 Mo 試料表面への TES 浸漬時間と吸着量 (S 原子濃度)
0.4 wt% pH3 水溶液

Table 4.3 Mo 試料表面への TES 吸着におよぼす pH の効果 (at%)

	C	N	O	Na	Si	S	Nb	Mo
pH3-1min	11.7	12.9	47.4	2.9	2.9	6.0	3.8	12.4
pH7-1min	11.0	11.7	48.0	2.0	2.0	4.0	5.5	15.8

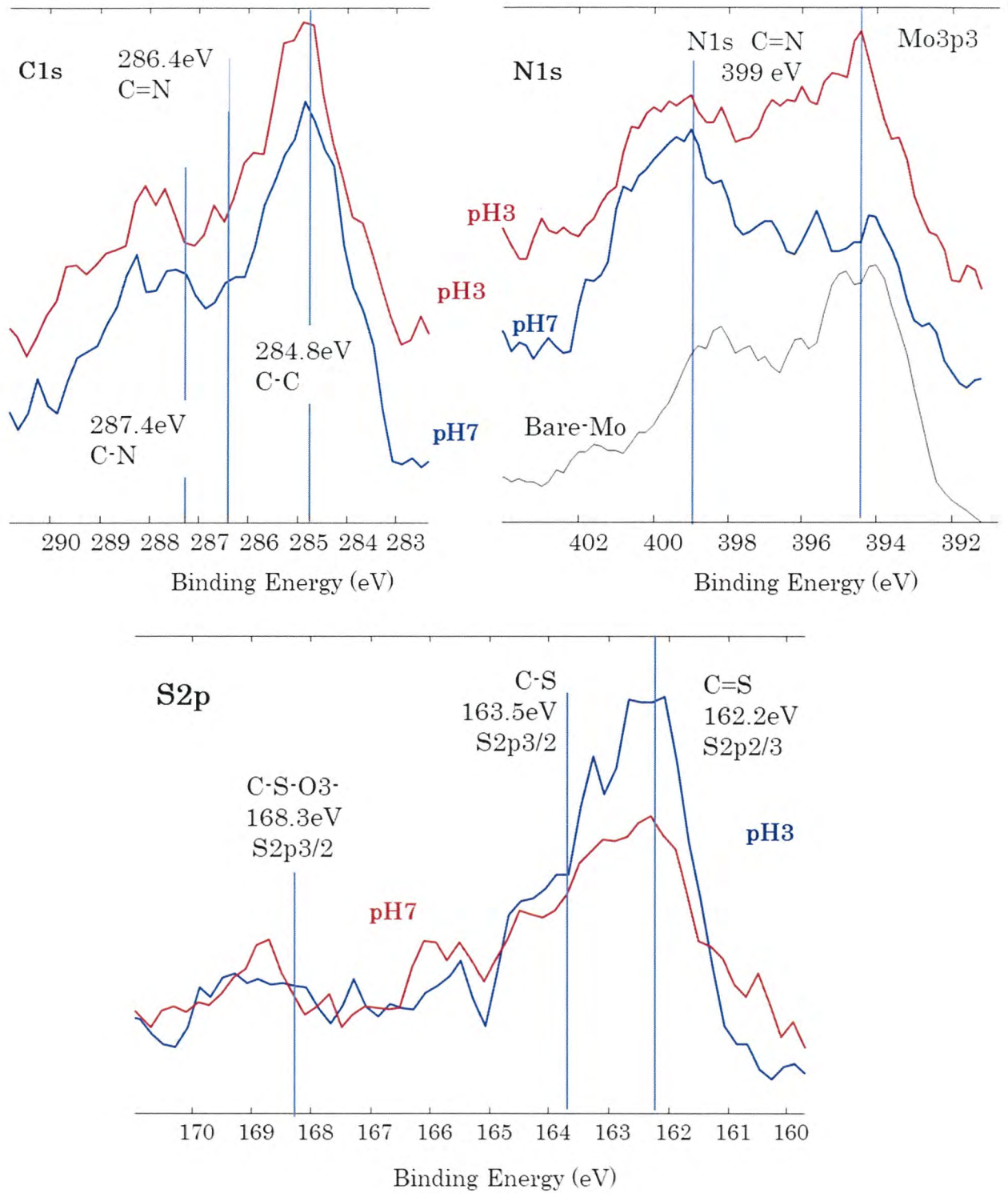


Fig. 4.18 TES 水溶液の pH によるスペクトルの変化

Mo 薄膜には安定状態である Mo^{4+} , Mo^{6+} のほか, ダングリングボンド (Mo^{5+}) が存在することが報告されている⁴⁾。実験で使用した SPD-Mo 試料の表面の XPS 分析スペクトル Mo3d スペクトルとその波形分離結果を Fig. 4.19 に示す。スペクトルは, Mo^0 , Mo^{4+} , Mo^{6+} , そしてダングリングボンドである Mo^{5+} から構築されていることを明らかにした。成分量の例を Table 4.5 に示す。ダングリングボンドは, 活性の強い不対電子があり, これがシランカップリング剤とは異なる反応機構の原因である。

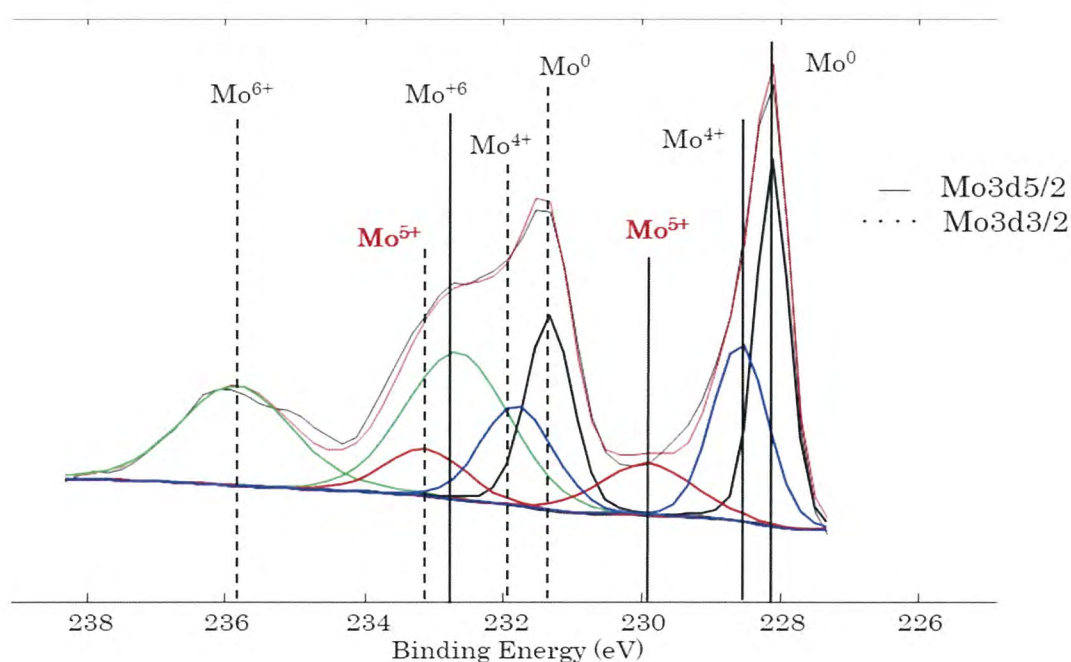


Fig.4.19 SPD-Mo 試料の Mo3d スペクトルの波形分離

Table 4.5 Mo3d スペクトルの原子価と成分量

Moの原子価	成分量(%)	酸化物	備考
Mo^0	29.0	Mo	金属
Mo^{4+}	22.5	MoO_2	安定
Mo^{5+}	12.2	Mo_2O_5	不対電子(ダングリングボンド)
Mo^{6+}	36.3	MoO_3	安定

前章では TTCA 溶液に長時間浸せき処理することで、ジスルフィド結合によって TTCA が積層することを述べたが、TES 水溶液の場合は Fig. 4.20 に示すように目視できるような積層はしない。

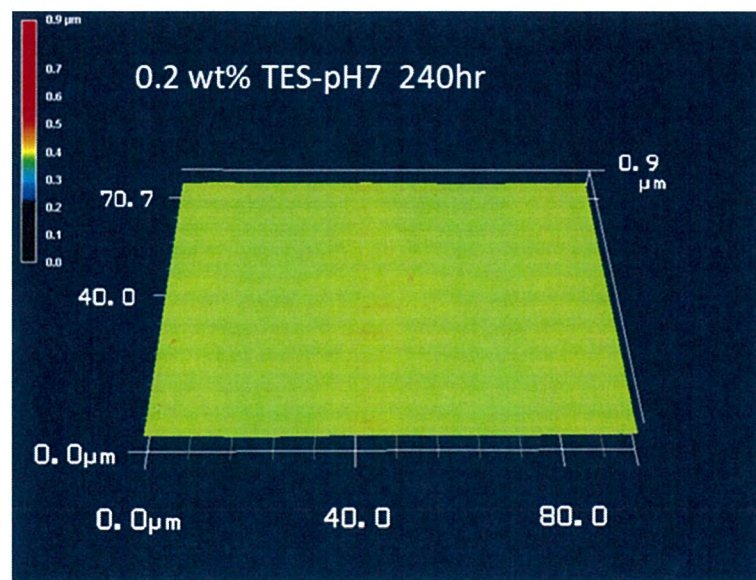
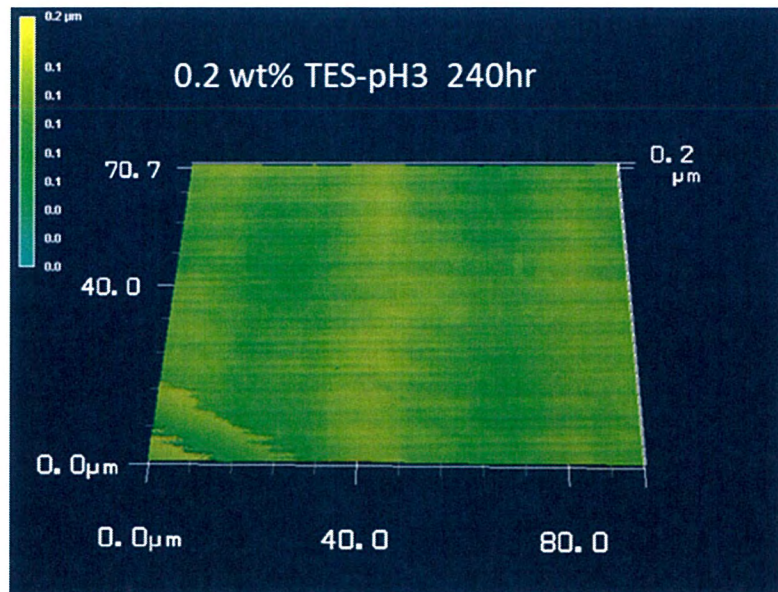


Fig. 4.20 TES 水溶液浸せき処理 240 hr 後の SPD-Mo 試料表面

レーザー顕微鏡：VJ-9710 ((株)キーエンス)

4.3.5 新規処理方法による SPD-Cu 試料表面への TES 吸着

スパッタリング成膜法で PET フィルム上に形成した SPD-Cu 表面への TES 吸着について、TES 水溶液の pH の影響を検討した。試料作製手順を Fig. 4.21 に示す。

吸着処理後の試料表面の XPS 分析による原子濃度比を Table 4.6 に示す。S 原子濃度は前項の SPD-Mo 試料と同じく TES 水溶液の pH の影響をほとんど受けておらず、吸着機構が Fig. 4.12 に示すシラカップリング剤の一般的な吸着機構とは異なることを示唆している。TES 吸着処理前後のワイドスペクトルを Fig. 4.22 に示す。pH にかかわらず TES が吸着していることが各スペクトル示されている。

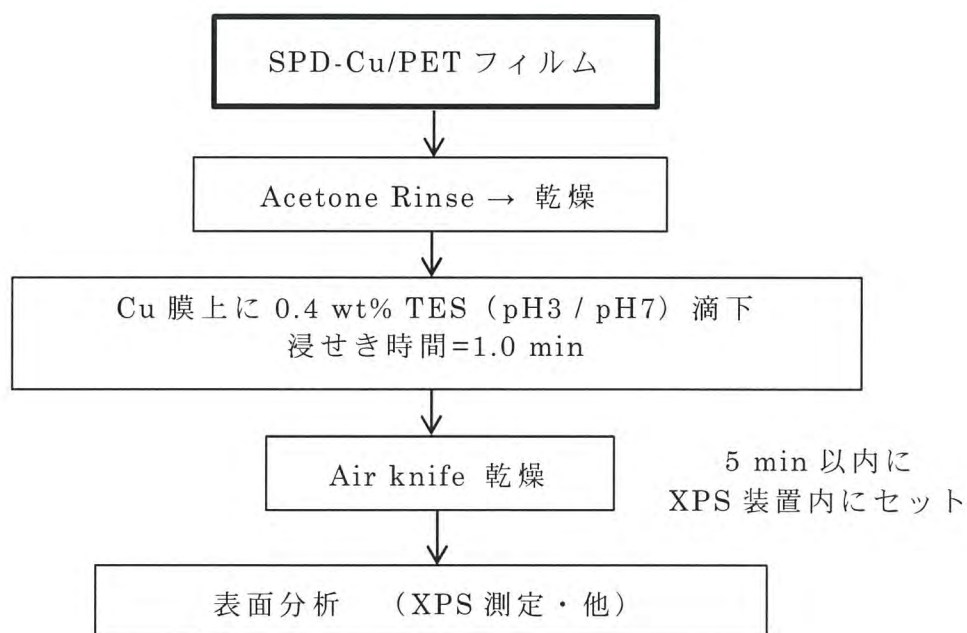


Fig. 4.21 SPD-Cu 試料表面への TES 吸着処理手順

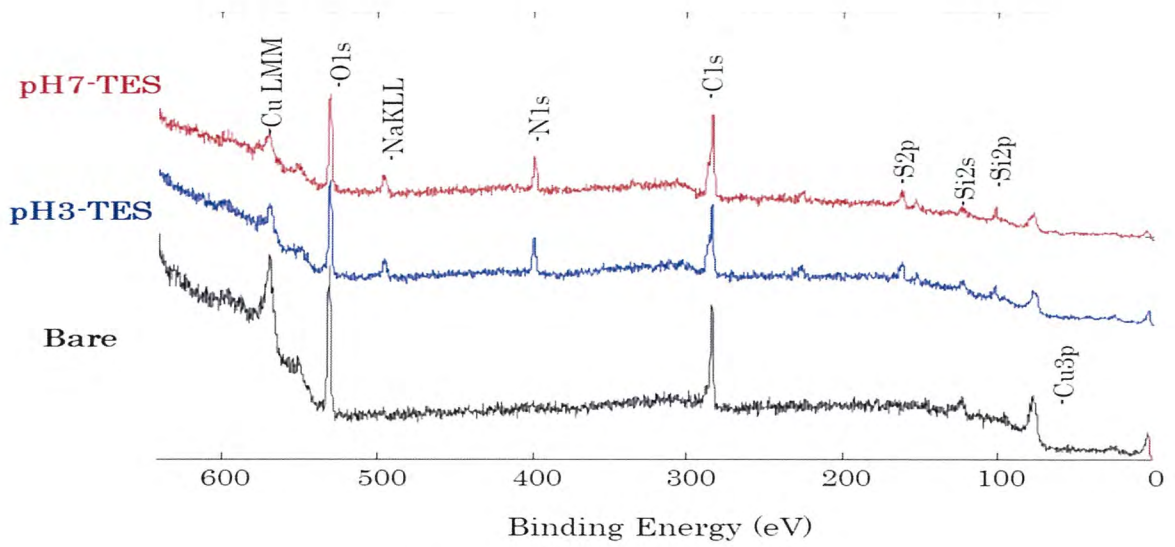


Fig. 4.22 TES 吸着 SPD-Cu 試料のワイドスペクトル

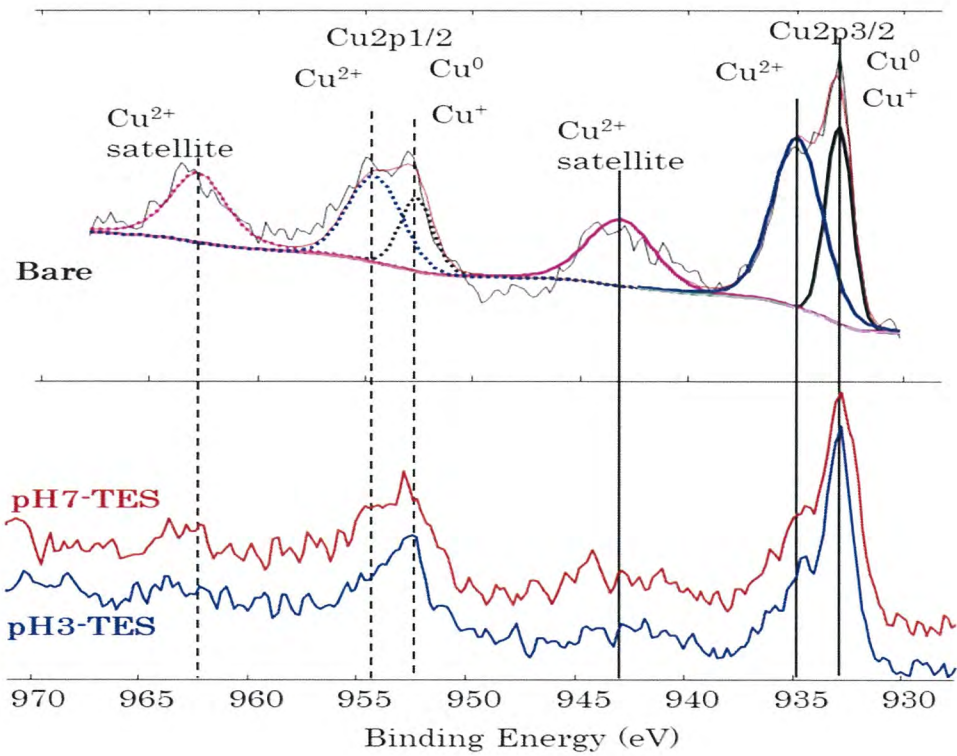


Fig. 4.23 SPD-Cu 試料の Cu2p スペクトルと TES 吸着処理による変化

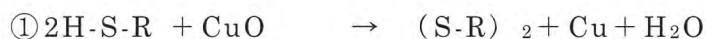
Table 4.6 TES 吸着 SPD-Cu 試料表面の原子濃度

TES 水溶液	原子濃度 (at%)							S/Cu	O/Cu
	C	N	O	Na	Si	S	Cu		
Bare	26.9	0	55.2	0	0	0	17.9	—	3.08
pH3	25.4	20.5	33.6	3.2	3.2	6.6	7.5	0.88	4.48
pH7	30.2	16.7	33.3	2.8	2.9	5.7	8.5	0.67	3.92

Cu2p スペクトルを Fig. 4.23 に示す。Bare 試料のスペクトルは Cu⁰・Cu⁺と Cu²⁺に分離され、さらに Cu²⁺のサテライトスペクトルで構成されている。下段は TES 吸着後のスペクトルであり、pH3 水溶液、pH7 水溶液ともに Cu²⁺成分とそれに起因するサテライトスペクトルが大きく減少しているが、Cu⁰、Cu⁺成分は大きな変化はない。これは、TES 吸着が Cu²⁺が主体で反応していることを示している。

Cu 試料表面は酸化被膜である Cu⁺、および Cu²⁺で覆われているが、Cu²⁺がチオール化合物と反応することで還元されて金属銅 (Cu⁰)、および酸化銅 (Cu⁺) に変化すると言われている^{5) 6)}。これは、Fig. 4.23 に示す Cu²⁺成分が減少していることと合致している。このときの反応は Fig. 4.24 に示す還元反応とチオレート化反応であるとされるが、③の反応は純銅表面との反応であり、水分や酸素が関与しないで吸着反応が起こることについては疑問がある。

<還元反応>



<チオレート化反応>



Fig. 4.24 Cu 表面におけるチオール基との反応機構

Table 4.5 に示すように、SPD-Cu 試料表面の TES 吸着は pH7 の TES 水溶液での pH3 水溶液と同等の吸着性を示す。この原因は SPD-Mo 薄膜と同じく、 Cu_2O 薄膜の反応性にあると考えることができる。 Cu_2O 薄膜には Cu ダングリングボンドによる欠陥順位が多量に存在することが知られている。これにより、Fig. 4.23 に示すような一連の反応もダングリングボンドの活性によるものと推定できる。TES のチオール基により Cu^{2+} (CuO) が還元されて Cu^+ (Cu_2O) が生成し、さらにチオール基と反応して R-S-Cu として吸着される。

TES 吸着した SPD-Cu 試料表面の S2p スペクトルの波形分離結果を Fig. 4.25 に示す。162.5 eV 近傍にチオレート結合 (S-Cu) のスペクトルがあり、シラノール基とヒドロキシル基との反応ではなく、トリアジン環側のチオール基との反応であることを示している。

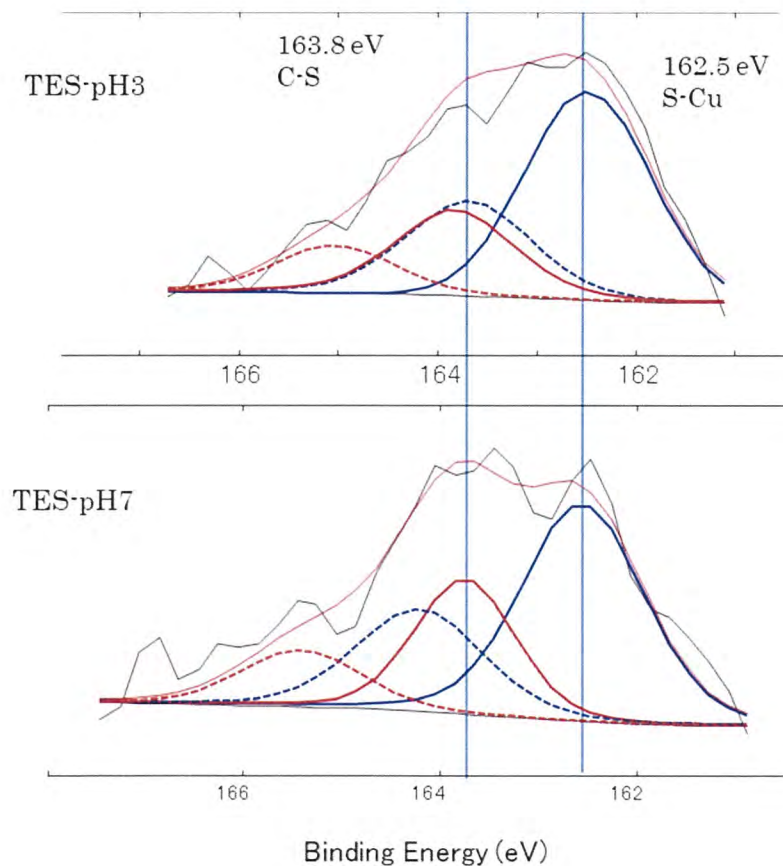


Fig. 4.25 TES 吸着 SPD-Cu 試料の S2p スペクトルの波形分離結果

4.3.6 新規処理方法による SPD-Al 試料表面への TES 吸着

SPD-Al 薄膜試料表面への TES 吸着にあたる pH3 水溶液と pH7 水溶液の効果を検討した。試料作製手順を Fig. 4.26 に示す。

吸着処理後の試料表面の XPS 分析による原子濃度比を Table 4.7 に示す。S 原子濃度は、SPD-Mo 試料や SPD-Cu 試料と異なり、TES 水溶液の pH の影響を大きく受けている。吸着機構は Fig. 4.12 に示すような、エトキシシリル基の加水分解と脱水縮合反応によるシラカンアップリング剤の一般的な吸着機構であることを示している。

TES 水溶液の pH による吸着性の違いは Fig. 4.27 に示すナロースペクトルにも表れている。pH3, pH7 のスペクトルを C1s (284.8eV) で規格化した S2p スペクトルにおいても、大きな違いを示している。

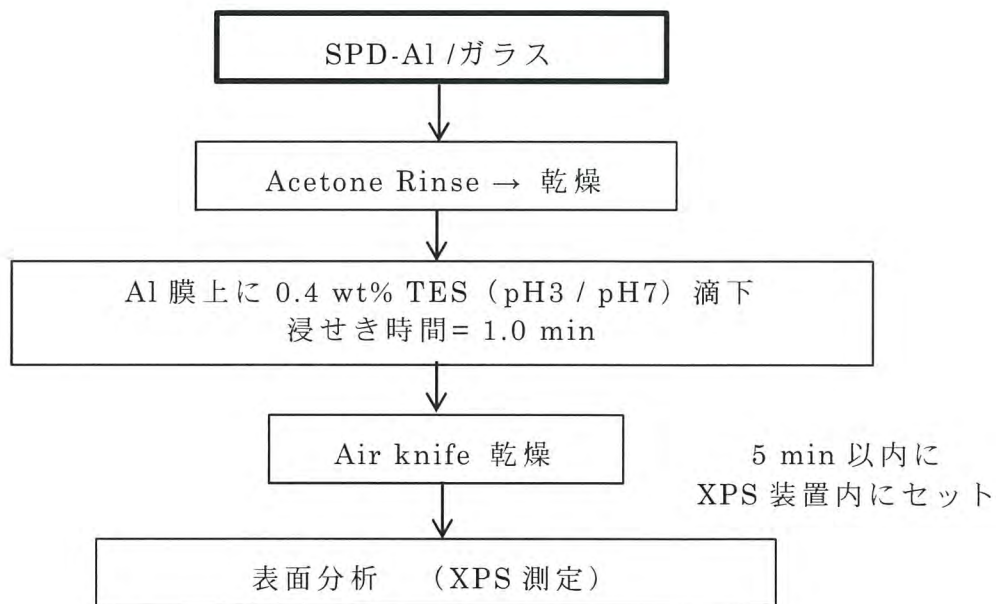


Fig.4.26 SPD-Al 薄膜表面への TES 吸着処理手順

Table 4.7 TES 吸着 SPD-Al 試料表面の原子濃度

TES 水溶液	(at%)						
	C	N	O	Na	Al	Si	S
Bare	8.2	0	58.4	0	32.0	0	0
pH3	18.0	8.4	45.0	2.4	20.0	2.0	4.2
pH7	9.6	1.2	54.6	0.2	33.6	0.2	0.5

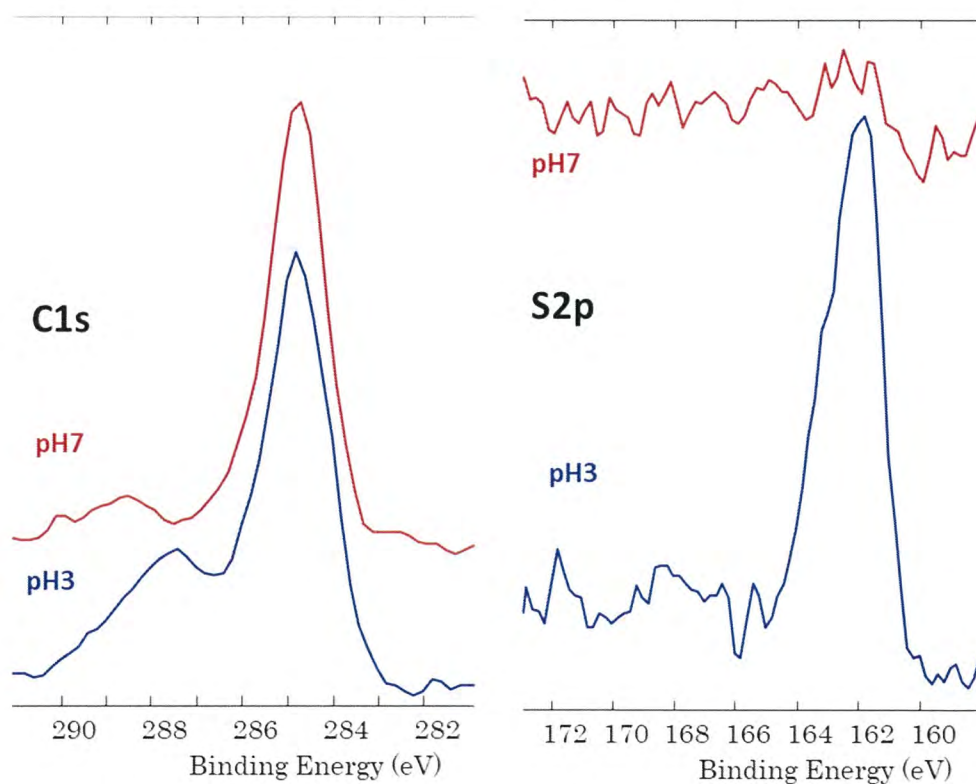


Fig. 4.27 TES 吸着 SPD-Al 薄膜の C1s スペクトルおよび S2p スペクトル

C1s=284.8 eV で帯電補正, および規格化

pH3 水溶液による TES 吸着 SPD-Al の S2p スペクトルの波形分離を Fig.4.28 に示す。161.8 eV に C=S を示すスペクトルがあり、前項の SPD-Cu のスペクトルに存在する S-Al のチオレート結合は出現しない。しかし、対比して示した TTCA-EGMBE 溶液による TTCA 吸着の S2p スペクトルは、S-Al 結合スペクトルが 162.2 eV に表れている。

SPD-Mo および SPD-Cu との違いは、SPD-Al にはダングリングボンドが無いことであり、それが分子接合剤の吸着に大きな違いを生み出している。

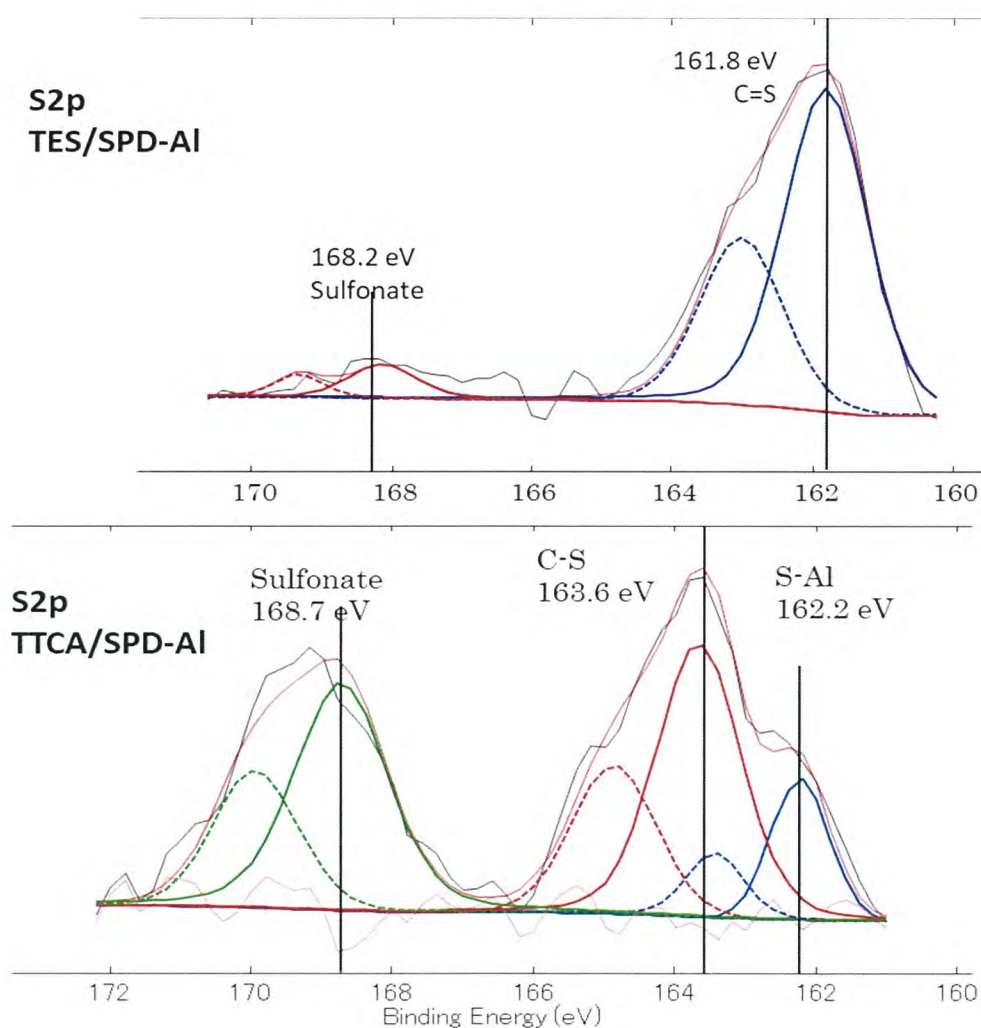


Fig. 4.28 pH3 水溶液による TES 吸着 SPD-Al の S2p スペクトルと TTCA-EGMBE 吸着 SPD-Al の S2p スペクトル (Fig. 3.27)

4.4 結言

本章では、トリアジン系分子接合剤として汎用性を確保するためにシラノール基と、さらに水溶性を確保するためにチオール基に Na^+ を付加させた 6-(3-トリエトキシシリプロピル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオールモノナトリウム塩 (TES) を金属表面に吸着させるための条件について検討した。

金属としては、ディスプレイなどの配線材料として多用されている金属として、

- ① Au 箔試料 ② SPD-Mo 薄膜試料
- ③ SPD-Cu 薄膜試料 ④ SPD-Al 薄膜試料

を使用した。

Au 箔においては、プラズマ処理 (Ar , O_2) および TES 水溶液の pH の効果について検討したが、プラズマ未処理でも同程度の吸着があった。また、pH7 水溶液でも吸着量は pH3 水溶液と同程度であった。

SPD-Mo 試料は、TES 水溶液に浸せき後に 110 °C で加熱処理後にリンス洗浄する Dip 方式では、pH7 水溶液でも吸着性を示したが、加熱処理しないでリンス洗浄する Rinse 式では、pH3 水溶液でも吸着性はわずかであった。

前章と同様新しい吸着処理方法として、浸せき後に Air knife によって水溶液の除去および乾燥を行う方法について検討した。

0.25~1.0 min の TES 水溶液への浸せきで安定した吸着性を示し、さらに pH7 水溶液でも pH3 水溶液に近い吸着することを見いだした。これは、エトキシシリル基と基板のヒドロキシル基が、加水分解および縮合反応で吸着するシランカップリング剤の吸着とは異なる吸着機構によることを示唆している。XPS スペクトルの波形分離結果によると、SPD-Mo のチオレートスペクトルがあり、トリアジンのチオール基が直接金属と結合していることを示している。

SPD-Cu 試料表面も、SPD-Mo 試料と同様に TES-pH3 水溶液、および pH7 水溶液の短時間浸せき処理によって TES が吸着されることを見いだした。

しかし、SPD-Al 試料における吸着は、pH3 水溶液の吸着量 4 at% に対し、pH7 水溶液での吸着量は 0.5 at% と極めて小さく、pH の影響を大きく受けている。この結果、SPD-Al 試料への TES 吸着機構は、加水分解・縮合反応による吸着であるこ

とが明らかになった。この試料の S2P スペクトルの波形分離では、162~163 eV にある S-Al によるスペクトルはなく、161.8 eV に C=S スペクトルがある。

これらの材料間の違いは、SPD-Mo, および SPD-Cu には表面に不対電子由来のダングリングボンドがあるが、SPD-Al には無いことである。ダングリングボンドの有無は、実際の試料を使用して電子スピン共鳴分光によって測定することができる。ダングリングボンドは、半導体分野では終端処理により解消することが一般的であるが、分子接合剤の吸着処理には積極的に利用することを提案する。

以上より、Mo 試料表面にプラズマ処理を施すことなく、また TES 吸着処理後の加熱処理やリンス洗浄をすることなく、短時間の浸せき処理によって試料表面に高い濃度の TES を吸着させることができる可能性を見いだした。

4.5 参考文献

- 1) 睦月伸季, 會澤純雄, 中山 環, 桑 静, 大石好行, 森 邦夫, 佐藤久美子, 平原英俊 : *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **87**, 345 (2014)
- 2) Dow Corning Toray Co. Ltd., シランカップリング剤カタログ p.4 (2008)
- 3) 信越シリコーン : シランカップリング剤カタログ p.8 (2017)
- 4) 福本夏生, 小島勇夫, 倉橋正保, 島田広道, 西嶋昭生 : *BUNSEKI KAGAKU*, **38**, 65 (1989)
- 5) M.M.Sung, K.Sung, C.G.Kim, S.S.Lee and Y.Kim, *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 2273 (2000)
- 6) 松野祐亮, 岩手大学大学院工学研究科 後期博士課程学位論文 122 (2011.3)