

第5章

ケイ素系無機膜へのトリアジン・ジチオール系
分子接合剤 (TES) の吸着

第5章 ケイ素系無機膜表面への

トリアジン・ジチオール系分子接合剤 (TES) の吸着

5.1 緒言

液晶ディスプレイ (Liquid crystal display : LCD) や有機 EL ディスプレイ (Organic light emission display : OLED) などの電子ディスプレイの基板面に形成された薄膜トランジスタ (Thin film transistor : TFT) や配線回路の表面は、窒化ケイ素 (Silicon nitride : SiN) や酸化ケイ素 (Silicon dioxide : SiO₂) などのケイ素系無機薄膜で被覆されている。また、発光素子などを保護するためのガス遮断膜 (バリア膜) としても SiN や SiO₂, SiN_xO_y などの薄膜が使用されている。

これらの薄膜を基板上に形成する方法として、化学気相成長法成膜 (Chemical vapor deposition : CVD), スパッタリング成膜 (SPD : Sputter deposition) が一般的に使用されており、ガラス基板を使用したフラットディスプレイでは大面積の成膜装置が採用されている。一般的に、膜厚は数 100 nm 以下であるが成膜時の残留応力が大きい場合があり、できるだけ薄い方が良いとされている。

フレキシブルディスプレイ用途としては、可撓性が必要であり、フィルム上に成膜することから新たなプロセスが考案され採用されている。これは、ポリシラザン系の無機化合物を大気圧中でフィルム上に塗布した後、遠紫外線などの照射によって高分子化することで成膜することができる¹⁾。Si-N, Si-H, N-Hのみからなるパーヒドロポリシラザン (SiH₂NH : Per hydro poly Silazane : PHPS) の場合は、SiN_xO_y となる。さらにメチル基を導入したメチルシロキサンやフッ素などを導入して塗布性や可撓性を改善することも可能であり、多層膜構造によりフレキシブル用途としての最適化を図ることができる²⁾。

本章においては、CVD プロセスによる SiN 膜, SiO₂ 膜, SPD プロセスによる SiO₂ 膜, SiN_xO_y 膜を使用し、6-Triethoxysilylpropylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol monosodium : TES) の表面吸着性について検討する。また、プラズマ処理による影響についても検討を行う。

5.2 実験

5.2.1 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、pH7 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。

・ CVD-SiN 薄膜試料

アプライドマテリアルズジャパン(株)製 P5000, 基板は6インチのホウケイ酸ガラス(厚さ 0.5 mm)を使用し、基板温度 400 °C, RF パワー180 W, ガス流量: $N_2=750$ scc, $SiH_4=35$ scc, $NH_3=90$ scc, 圧力 2.0 torr, 膜厚 100 nm で成膜したものを小片に切断して使用した。

・ CVD-SiO₂ 薄膜試料

アプライドマテリアルズジャパン(株)製 P5000, 基板は6インチのホウケイ酸ガラス(厚さ 0.5 mm)を使用し、基板温度 400 °C, RF パワー180 W, ガス流量: $SiH_4=35$ scc, $N_2O=1500$ scc, ガス圧 2.5 Torr, 膜厚 100 nm で成膜したものを小片に切断して使用した。

・ SPD-SiO₂ 薄膜試料

成膜条件は, SiO₂ターゲットと ULVAC(株)SCV-850を使用し, 基板温度 160 °C, アルゴン (Ar) ガス 0.26 Pa, 膜厚 10 nm で成膜した。基板としてホウケイ酸ガラス 0.21 mm およびソーダガラス 0.7 mm, 370 mm×400 mm で成膜して小片に切断して使用した。

・ SiN_xO_y 系バリア膜試料

PET 基材上に成膜したものをバリアフィルムメーカーから入手したものを小片に切断して使用し, A, B, C と称した。成膜プロセスは開示されていないが, いずれも PET フィルムに成膜して可撓性を有しており, XPS 分析によって PHPS を使用した SiN_xO_y 系膜であると推定される。

これらの試料一覧を Table 5.1 に示す。

Table 5.1 SiN・SiO₂ 系試料

試料	化学式	膜厚(nm)	基板	成膜プロセス
CVD-SiN	SiN	100	Non-alkali-glass (0.7mm)	CVD
CVD-SiO ₂	SiO ₂	100	Non-alkali-glass (0.7mm)	CVD
SPD-SiO ₂	SiO ₂	10	Soda-glass (1.1mm)	SPD
A	SiN _x O _y	(1,000)*	PET (120μm)	非開示
B	SiN _x O _y	(1,000)*	PET (100μm)	非開示
C	SiN _x O _y	(1,000)*	PET (100μm)	非開示

5.2.2 試料の表面処理

プラズマによる前処理が必要な場合は, 低真空プラズマ処理装置 (Diener-Pico) を使用した。ガスの種類, ガス圧, 処理時間は各項目で述べる。

試料表面をアセトン (関東化学 (株) 製特級) を使用してリンス洗浄をした。TES 処理は, Fig. 5.1 に示すようにスポイトで基板表面に滴下し, 所定の温度, 時間で処理し, 処理後は MilliQ 水でリンス洗浄をおこない, ドライヤーや乾燥機で乾燥処理を行った。短時間で吸着処理をするときは, Air knife で除去した。

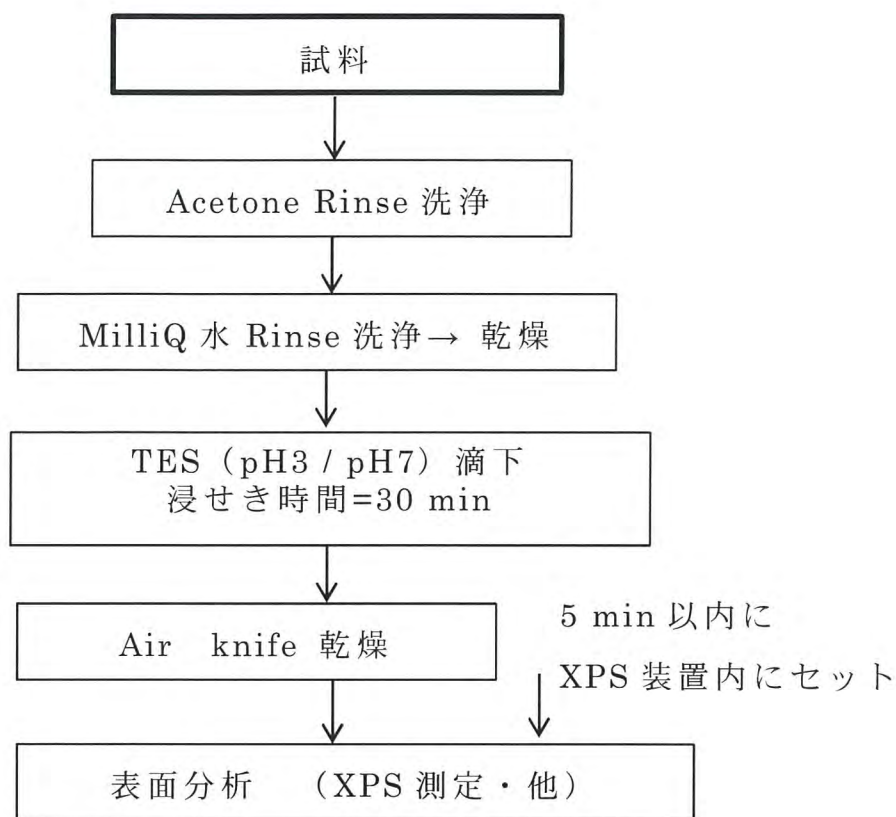


Fig. 5.1 TES 吸着処理手順

5.2.3 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 : $\Phi 100 \mu\text{m}$

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

エルマーG-1-1000

(4) 膜厚測定装置

分光エリプソメータ：SE-2000 (日本セミラボ (株))

秋田産業技術センター所有



Fig.5.2 分光エリプソメータ (SE-2000)

解析プログラム：Semilab-Spectroscopic Ellipsometry Analyzer-SEA

Ver.1.5.34

5.3 結果と考察

5.3.1 化学気相成長(CVD)窒化ケイ素 (SiN) 膜表面への TES 吸着

CVD-SiN は非常に緻密な膜であり, 気体や水蒸気に対する高い遮蔽性を有しており, 半導体やディスプレイデバイスの TFT 素子などのパッシベーション (Passivation) 膜として多用されている。まず CVD-SiN の表面状態に与えるプラズマ処理の影響と, TES の吸着性について検討した。

CVD による薄膜形成は, その初期過程において3つのタイプに分類される。核成長型と単層成長型, そして複合型である。したがって, 前処理としてプラズマ処理をした場合, 表面がプラズマガスによるエッチングが行われて表面状態が粗化されるが, 核成長型の場合は核とそれ以外でのプラズマによるスパッタリングレートが異なるため, 突起形状が発生する。

CVD-SiN 膜試料表面の nano-IR2 の AFM(contact-mode)による形状確認を行った結果を Fig. 5.3 に示す。プラズマ未処理試料 (Bare) を $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$, 垂直解像度 50nm, Fig. 5.4 は Ar プラズマ処理 (20 Pa, 10 min) した試料で, 下方は垂直解像度 50 nm, 上方は 10 nm での表面状態である。この AFM 像から, 実験用として作製した CVD-SiN 試料は, プラズマ処理に対する核部分と周囲のエッチングレートの差異によって核部分が突起として残ることから, 成膜形成が核成長型であることがわかる。それぞれの高さヒストグラムを Fig. 5.5 および Fig. 5.6 に示す。

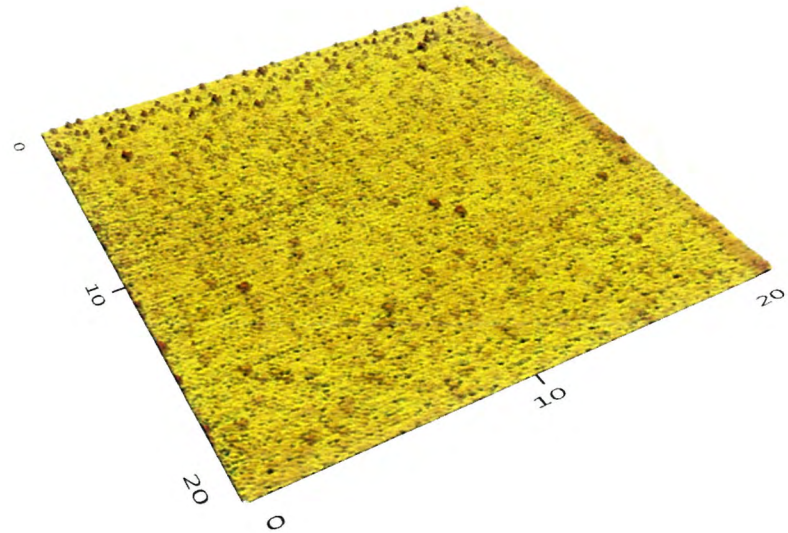


Fig. 5.3 Bare CVD-SiN の AFM 像

測定面積 : $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$

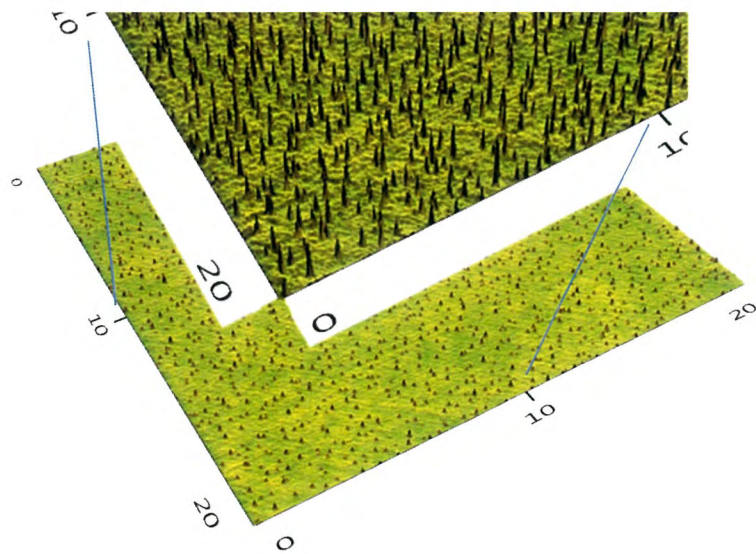


Fig. 5.4 Ar プラズマ処理 CVD-SiN の AFM 像

プラズマ処理条件 : 20Pa, 10 min,

測定面積 : $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$

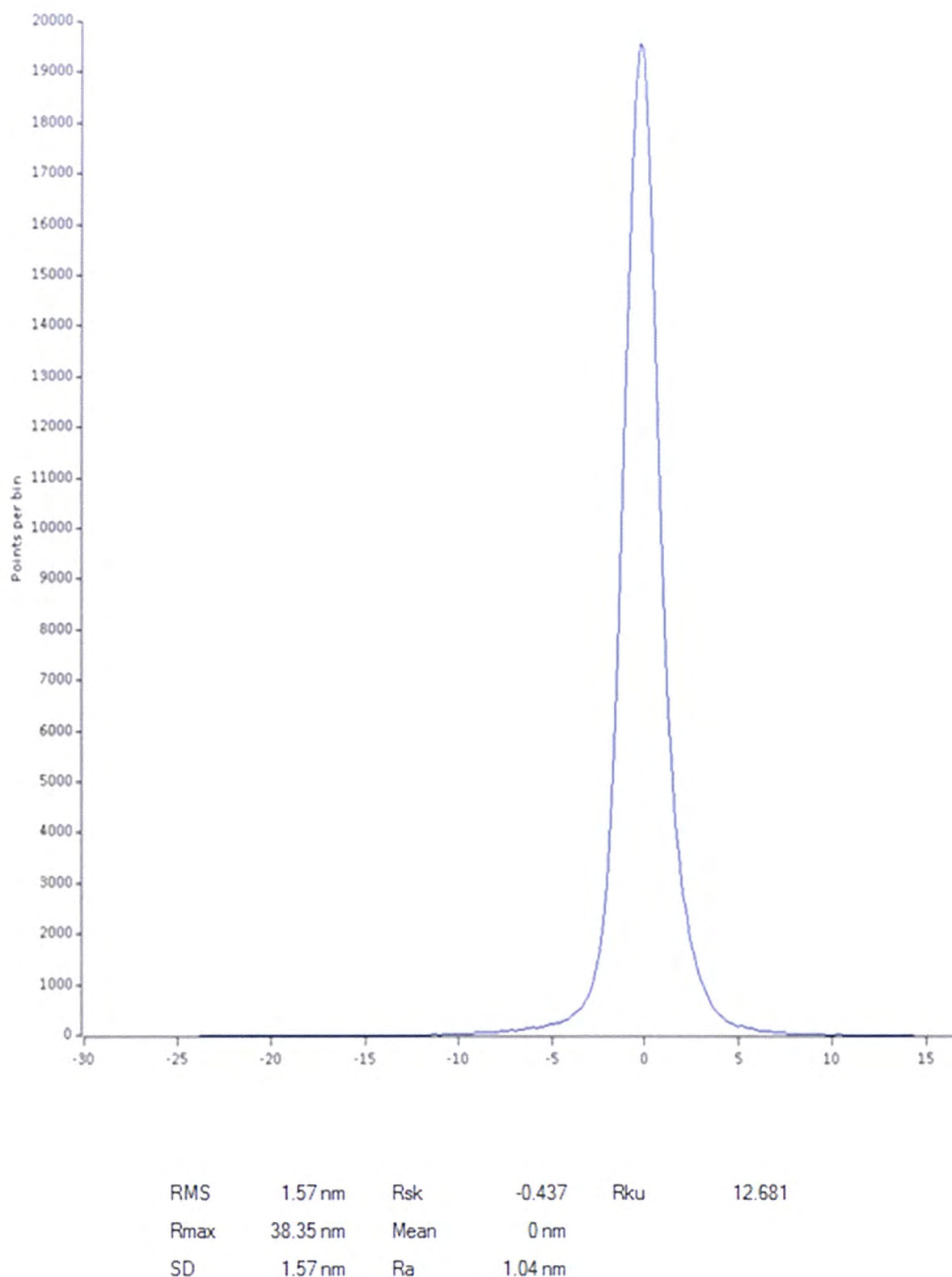
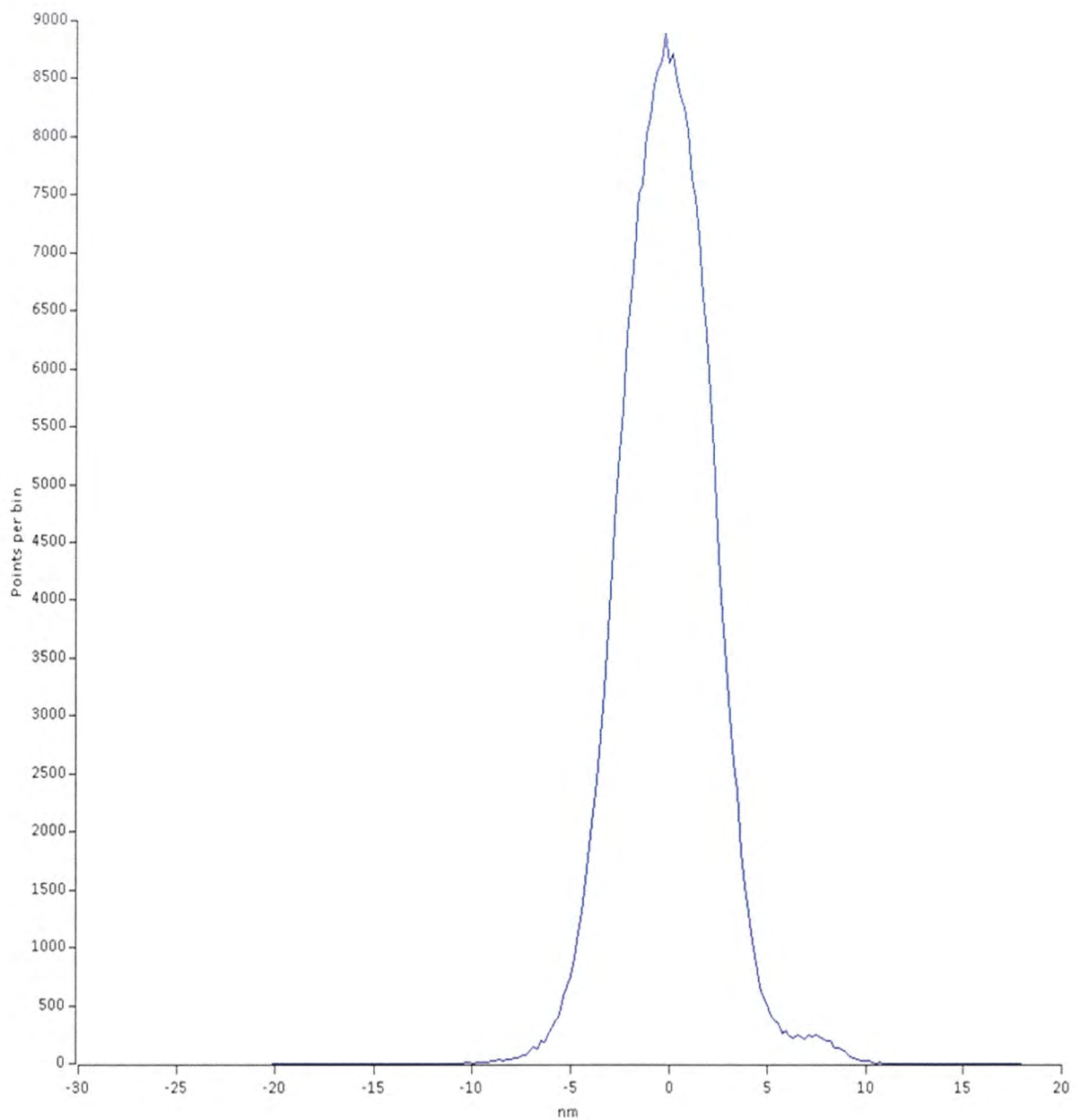


Fig. 5.5 Bare CVD-SiN の高さヒストグラム
測定面積： 20 μ m \times 20 μ



RMS	2.36 nm	Rsk	0.218	Rku	4.427
Rmax	38.28 nm	Mean	0 nm		
SD	2.36 nm	Ra	1.83 nm		

Fig. 5.6 プラズマ処理後の CVD-SiN 表面の高さヒストグラム

プラズマ処理条件 : 20Pa, 10 min

測定面積 : $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$

次に CVD-SiN の XPS 分析結果を示す。ワイドスペクトルを Fig. 5.7 に示す。ナロースペクトルからの原子濃度は, Table5.2 に示すように O1s スペクトル成分が極めて大きく 29.4 at% である。5.3.1 項で述べたように CVD-SiN は, 基板温度 400 ℃, RF パワー 180W, SiN 膜はガス流量: N₂=750scc, SiH₄=35scc, NH₃=90scc, 圧力 2.0 torr, 膜厚 100 nm で成膜しているが, 表面はこのように比較的酸化されている。N1s, O1s, Si2p の各ナロースペクトルおよび波形分離結果を Fig. 5.8 に示す。

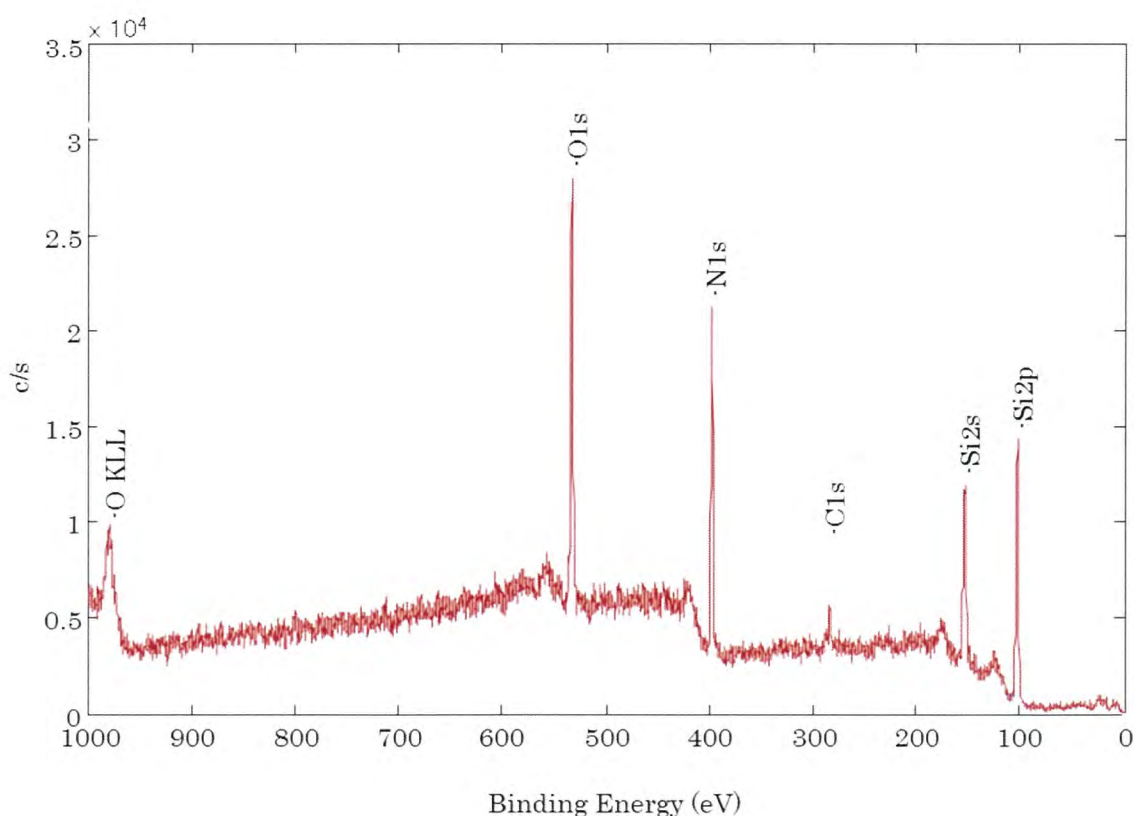


Fig. 5.7 CVD-SiN 表面のワイドスペクトル

Table5.2 CVD-SiN 表面の原子濃度

at%			
C	N	O	Si
2.1	31.7	29.4	36.8

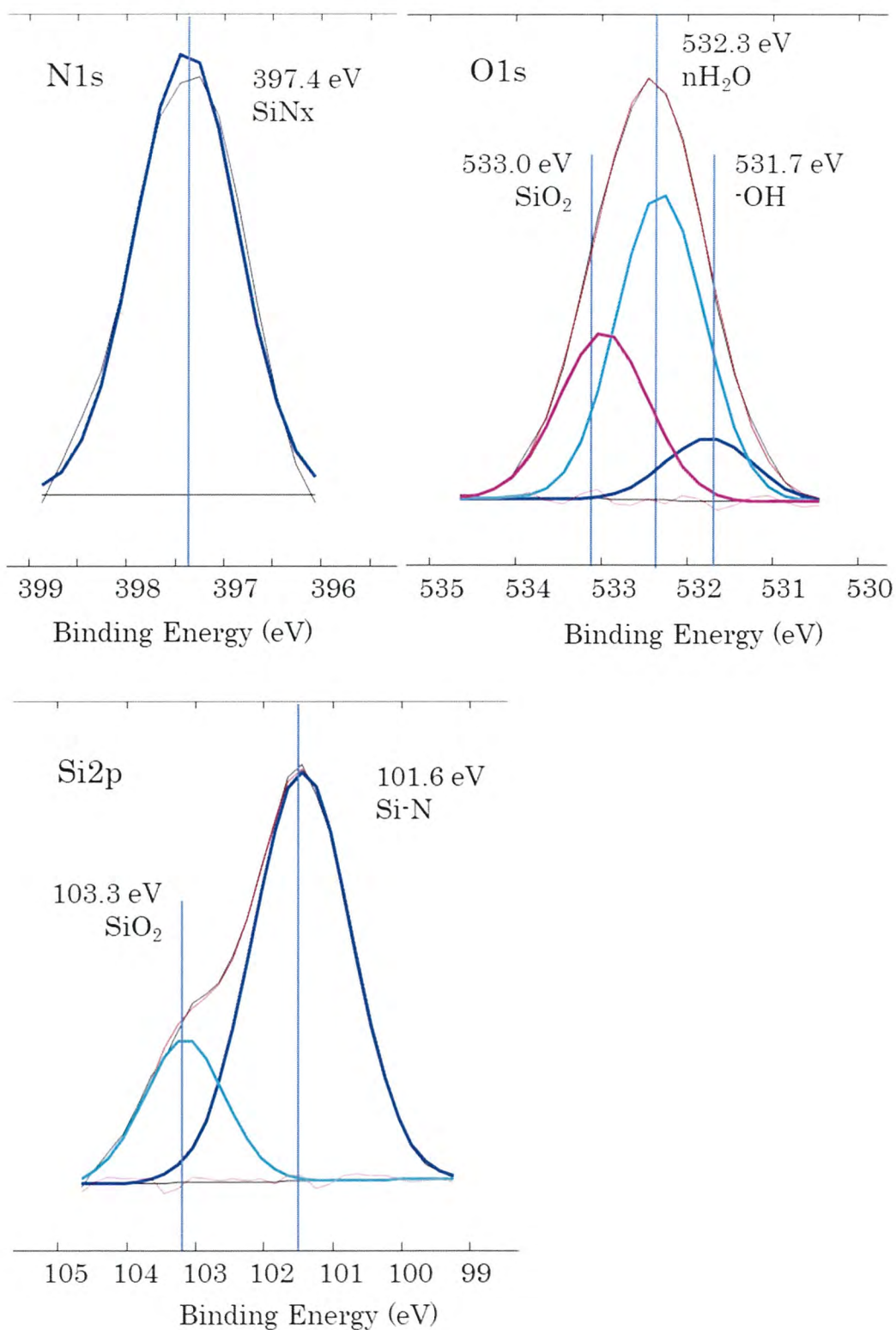


Fig. 5.8 CVD-SiN 表面の XPS 分析 (波形分離)

CVD-SiN の XPS 分析の結果, N1s スペクトルは全てが Si-N のスペクトルであり, O 成分は SiO₂, ヒドロキシル基 (-OH), および吸着水 (nH₂O), Si2p スペクトルは Si-N, SiO₂ で構成されている。

CVD-SiN 薄膜の酸化被膜の厚みについて XPS による深さ分析を行った。CVD-SiN の膜厚は目標仕様として 100 nm で成膜したものであるが, Fig. 5.2 に示す分光エリプソメータ (SE-2000) によって厚みを実測した結果は, 95.2 nm であった。XPS による深さ分析結果を Fig. 5.9 に示す。

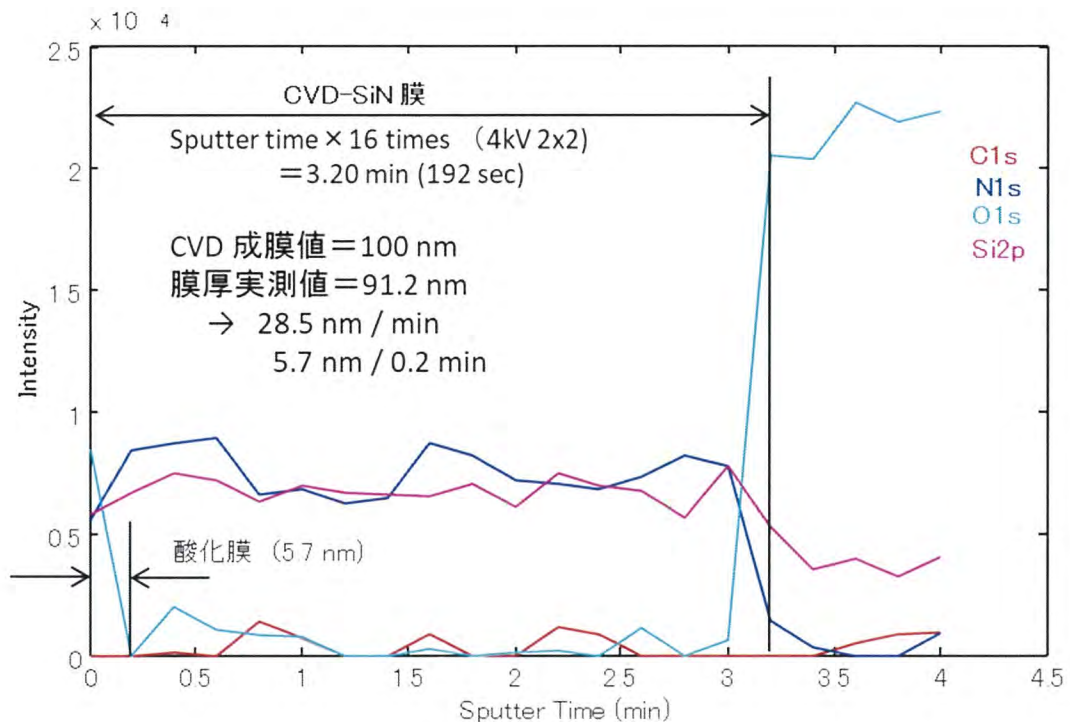


Fig. 5.9 CVD-SiN の深さ分析
Ar イオン加速電圧 4 kV 2×2

膜厚実測値 95.2 nm を用いて深さ分析のスputタリングレートを計算すると, 28.5 nm/min となる。これにより, 0.20 min は 5.7 nm に相当する。Fig. 5.7 において, O は 0.20 min の深さまで存在しているが, 加速電圧 4 kV, 最小スパッタ時間が 0.20 min であり, 加速電圧を小さくして解像度を上げればさらに浅くなる可能性が高い。

次に、プラズマ未処理の CVD-SiN 試料表面に、0.2 wt%-TES の pH3 水溶液および pH7 水溶液を滴下浸せきし、30 分後に Air knife で水溶液を除去して XPS 分析を行った。その結果を Table5.3 に示す。

pH3 水溶液の方が、pH7 水溶液よりも明らかに TES 吸着量が多いことから、吸着機構は加水分解・縮合反応によることが明らかである。一般的に、シランカップリング剤の加水分解反応と縮合反応におよぼす pH の影響については、縮合反応では pH3.5~4 が最も遅く、加水分解反応では pH7 近傍が最も遅くなり、縮合反応では pH3 近傍が遅くなるとされている³⁾⁴⁾。CVD-SiN 表面の純水に対する接触角は、約 38 ° (実測値) であり、TES 吸着に影響する因子は接触角ではないことを示している。

pH3 水溶液で吸着した試料の S2p スペクトルの波形分離結果を Fig. 5.10 に示す。スペクトルは 161.9 eV に C=S スペクトルがあり、CVD-SiN 試料表面への吸着はチオレート結合ではなく TES のシラノールによる『Si-O-Si-R-Triazine』結合構造であることを示している。

Table5.3 CVD-SiN 表面の原子濃度

TES 水溶液	at%					
	C	N	O	Na	Si	S
pH3	10.7	30.3	26.2	1.7	27.4	3.7
pH7	5.2	30.9	29.9	0.2>	33.2	0.5>

0.2wt%TES 水溶液 30 min 接触浸せき処理後 5 分以内で測定

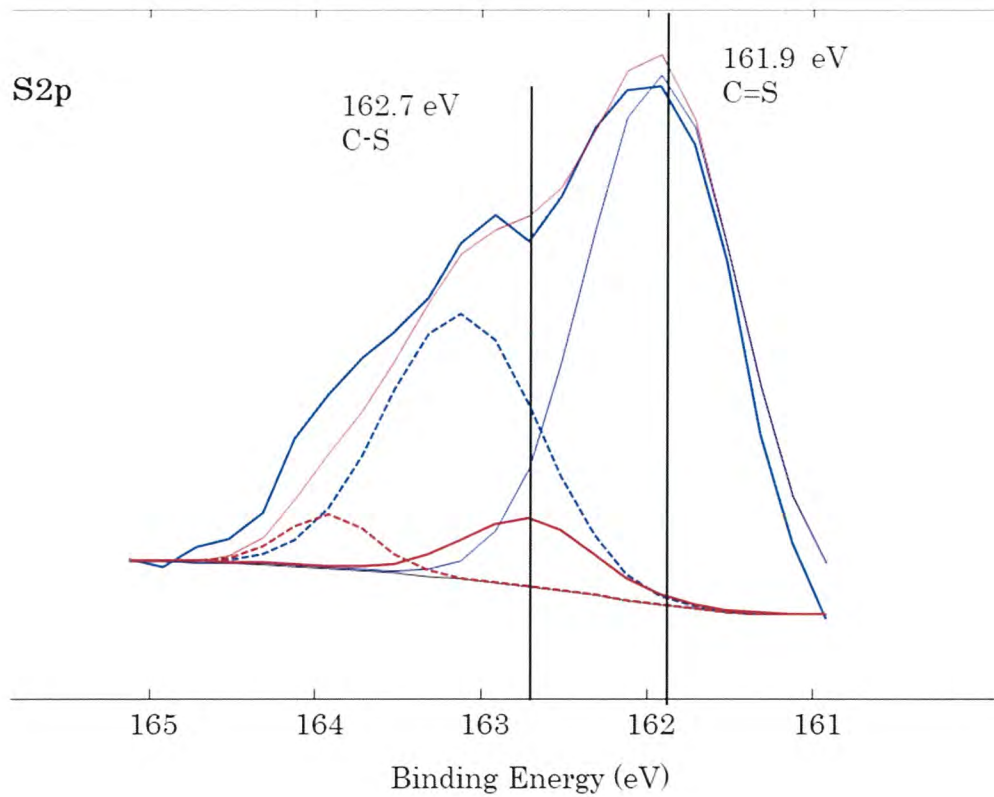


Fig. 5.10 TES 吸着 CVD-SiN の S2p スペクトル波形分離
0.2 wt% TES-pH3 水溶液 浸せき時間 30 min

5.3.2 CVD 二酸化ケイ素 (SiO₂) 膜表面への TES 吸着

CVD 成膜による SiO₂ 膜表面への TES 吸着について検討した。表面状態を、CVD-SiN と同様に、nanoIR2 の AFM-contact mode で測定した。Fig. 5.11 はプラズマ未処理 (Bare) 試料の表面状態で、20 μm×20 μm、垂直解像度 50 nm の AFM 像である。表面に突起が観察され、CVD による SiO₂ 成膜が CVD-SiN と同様に核成長型であることを示している。Ar プラズマ処理 (20Pa, 30 min) を施した試料表面の AFM 像を Fig. 5.9 に示す。これらの表面粗さを示すヒストグラムを Fig. 5.13 および Fig. 5.14 に示す。

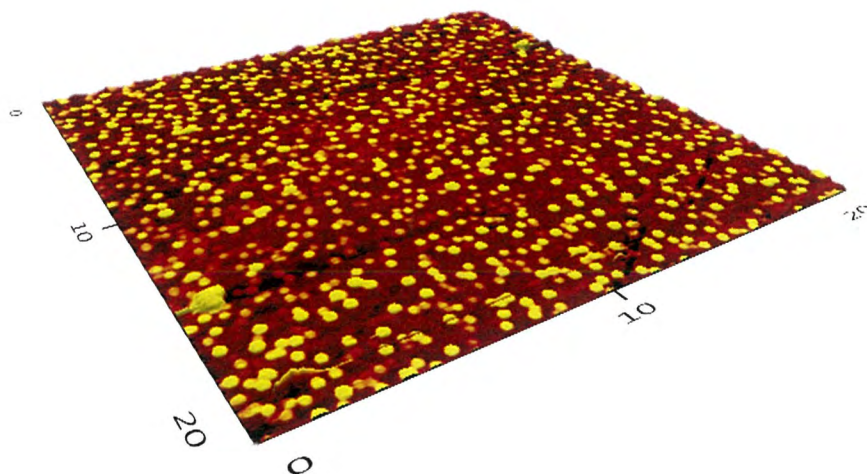


Fig. 5.11 Bare CVD-SiO₂ の AFM 像

測定面積 : 20 μm × 20 μm

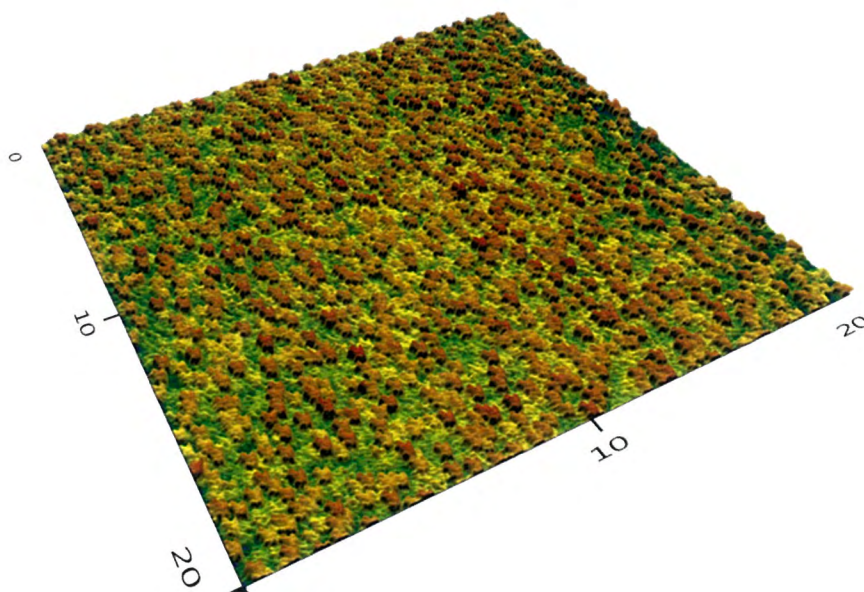


Fig. 5.12 Ar プラズマ処理後の CVD-SiO₂ の AFM 像

プラズマ処理条件 : 20Pa, 10 min,

測定面積 : 20 μm × 20 μm

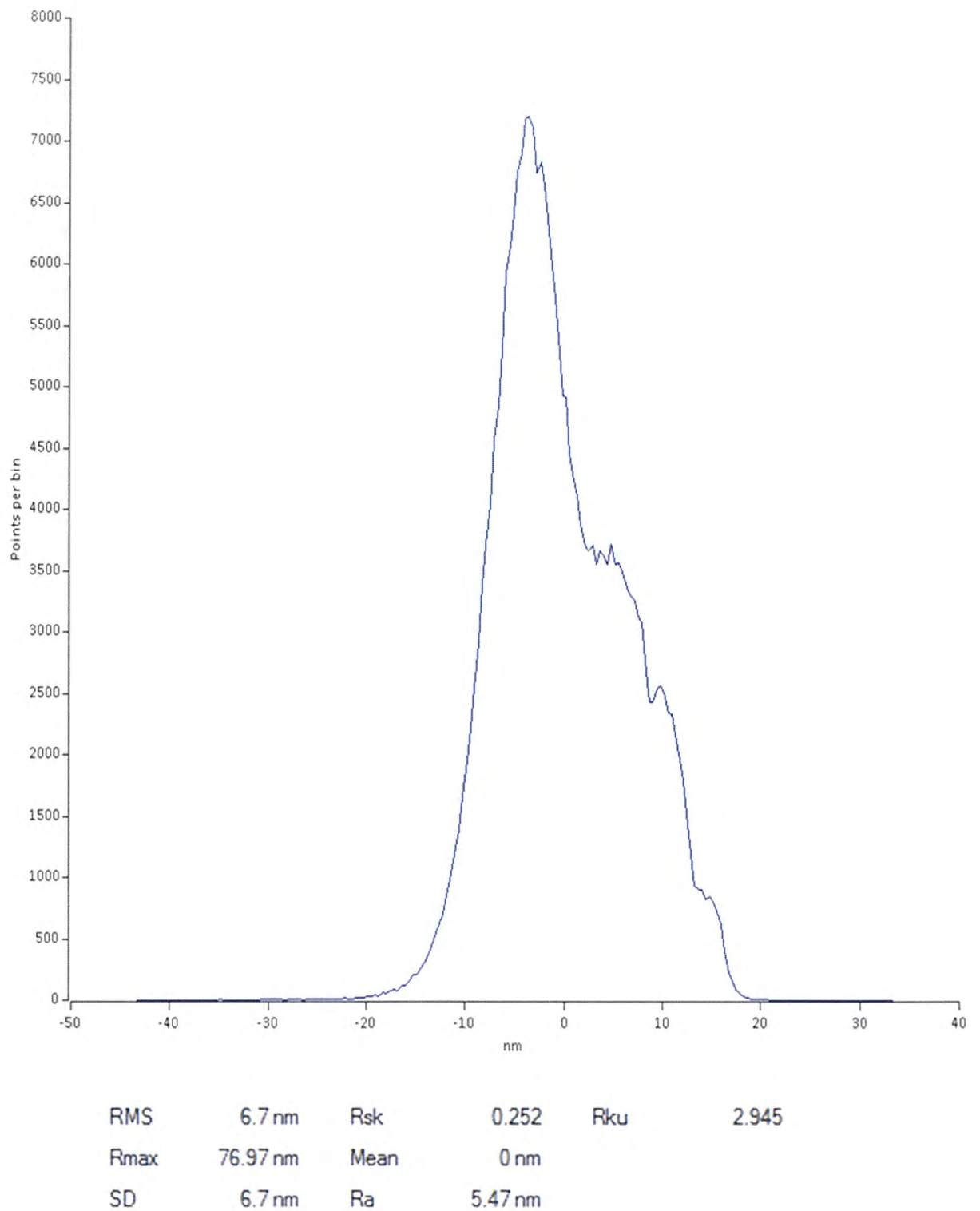
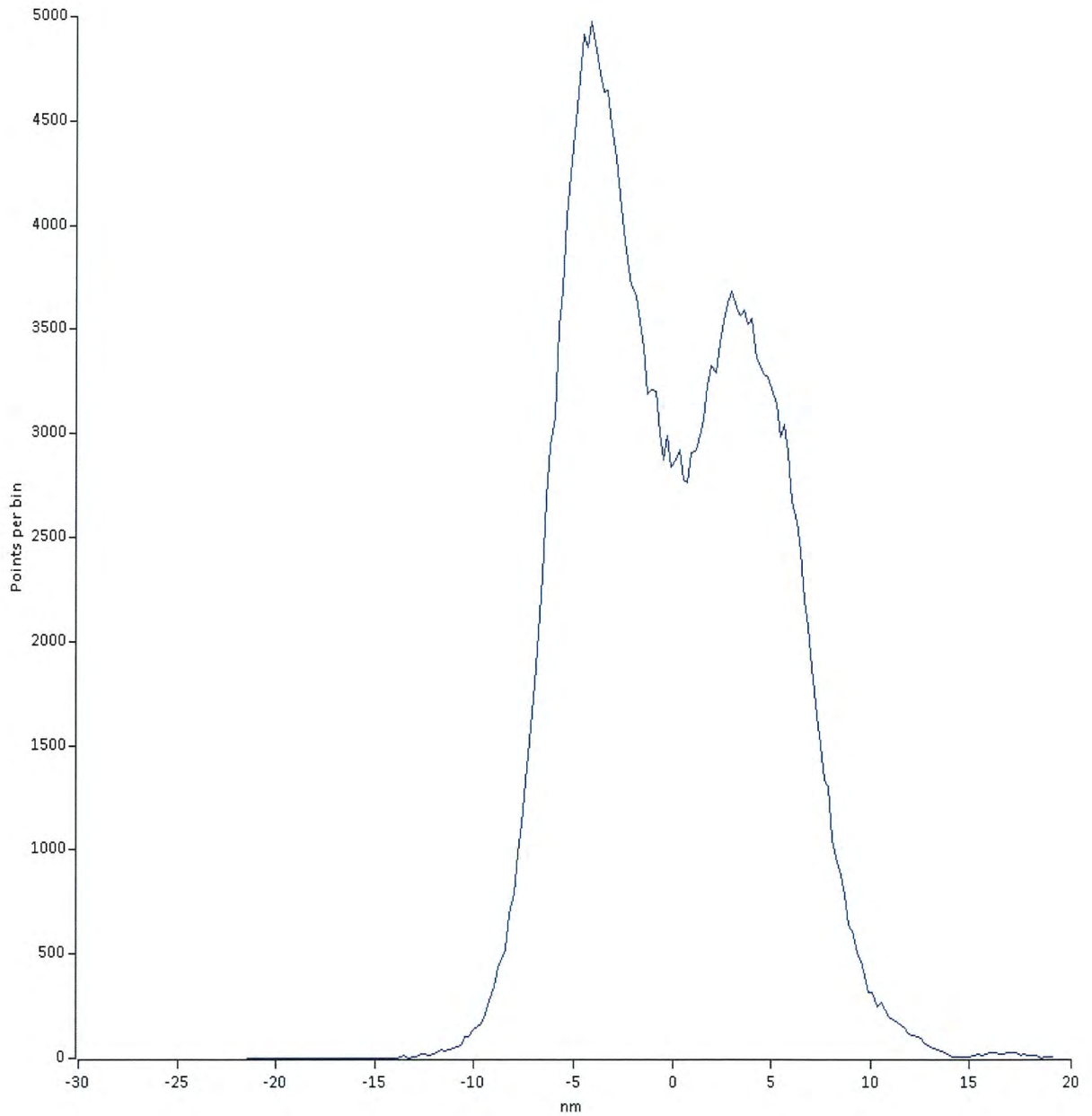


Fig. 5.13 Bare-CVD-SiO₂ の AFM 像と ヒストグラム

測定面積：20 μm × 20 μm



RMS	4.66 nm	Rsk	0.258	Rku	2.343
Rmax	40.71 nm	Mean	0 nm		
SD	4.66 nm	Ra	3.99 nm		

Fig. 5.14 Ar プラズマ処理の CVD-SiO₂ 表面の AFM 像とヒストグラム

測定面積 : 20 μ m \times 20 μ

これら試料表面の XPS ワイドスペクトルを Fig. 5.15 に示す。また、ナロースペクトルから原子濃度を算出し Table 5.7 に示す。CVD-SiN における O の原子濃度は 29.4at% であり、CVD-SiO₂ では 2 倍以上の 66.9 at% である。

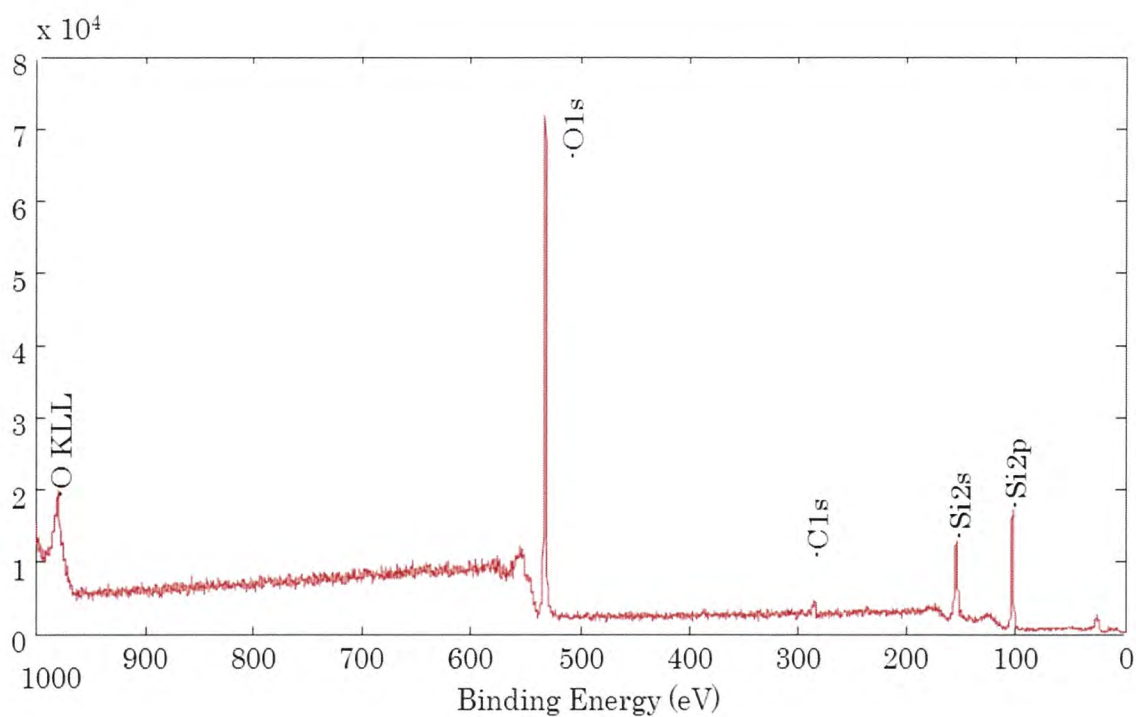


Fig. 5.15 Bare CVD-SiO₂ のワイドスペクトル

Table 5.4 Bare CVD-SiO₂ 表面の原子濃度

原子濃度 (at%)			O/Si
C	O	Si	
1.5	66.9	31.7	2.11

CVD-SiO₂ 薄膜の XPS 深さ分析により、酸化被膜の厚みについて検討した。CVD-SiO₂ 薄膜は目標仕様として 100 nm で成膜したものであるが、分光エリプソメータ (SE-2000) によって厚みを実測した結果は、108.2 nm であった。XPS による深さ分析結果を Fig. 5.16 に示す。膜厚実測値 108.2 nm を用いて深さ分析のスパッタリングレートを計算すると、CVD-SiN と同じく 28.5 nm/min となる。

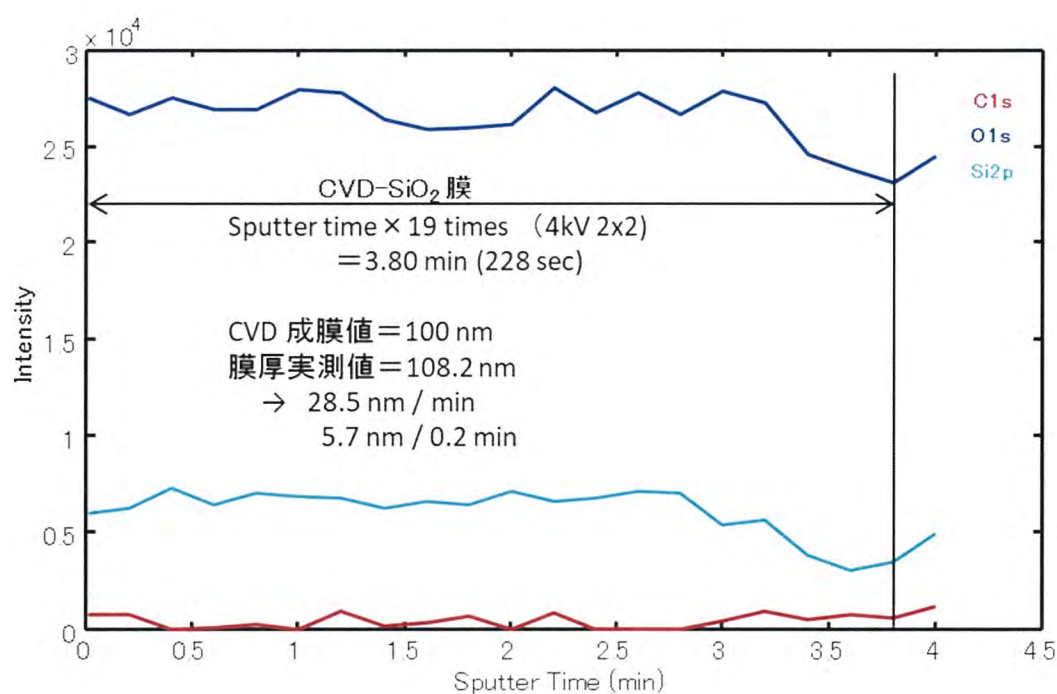


Fig. 5.16 Bare CVD-SiO₂ の深さ分析

Ar イオン加速電圧 4 kV 2×2

次に、CVD-SiO₂ 試料表面に、0.2 wt%-TES の pH3 水溶液および pH7 水溶液を滴下浸せきし、30 分後に Air knife で水溶液を除去して XPS 分析を行った。その結果を Table 5.5 に示す。CVD-SiO₂ 表面への TES 吸着は、pH7 水溶液が pH3 水溶液よりも多くの TES 量が吸着している。これは、CVD-SiN 表面に対する吸着現象とは異なる結果であり、シランカップリング剤の吸着機構とは異なることを示唆している。

CVD-SiO₂ 表面の純水に対する接触角は 42° (実測値) であり、表面の濡れ性は

CVD-SiN よりも悪い状態であるが、TES 吸着量は CVD-SiN 表面よりも多く、表面の濡れ性が TES 吸着に与える重要因子ではないことを示している。

吸着量が TES 水溶液の pH と関連なく高い吸着性を示すことは、前章の SPD-Mo、および SPD-Cu と同じくダングリングボンドが原因である。ダングリングボンドの模式図を Fig. 5.17 に示すが、Si の不対電子構造であり非常に活性に富んでいる。半導体の場合はダングリングボンドによる影響を避けるため、水素化などで終端処理を行うが、本研究で作製した CVD-SiO₂ は終端処理を行っていない。

CVD-SiN 薄膜と CVD-SiO₂ 薄膜の S2p スペクトルの波形分離結果を Fig. 5.18 に示す。CVD-SiN の S2P スペクトルは、SiN と SiO₂ (Si⁴⁺) で構成されているが、CVD-SiO₂ の S2p スペクトルは SiO₂ (Si⁴⁺) だけではなく、Si₂O₅ (Si³⁺)、SiO (Si²⁺) に分離することができる。これらの Si³⁺ および Si²⁺ は活性に富むダングリングボンドであり、シランカップリング剤の加水分解反応よりも早く吸着反応が推進される。

Table 5.5 TES 吸着処理後の CVD-SiO₂ 表面の原子濃度 at%

TES 水溶液	C	N	O	Na	Si	S
pH3	14.8	19.3	36.3	3.7	16.9	8.9
pH7	18.8	23.4	28.8	5.6	12.2	11.3

0.2wt%TES 水溶液 30 min 接触浸せき処理後 5 分以内で測定

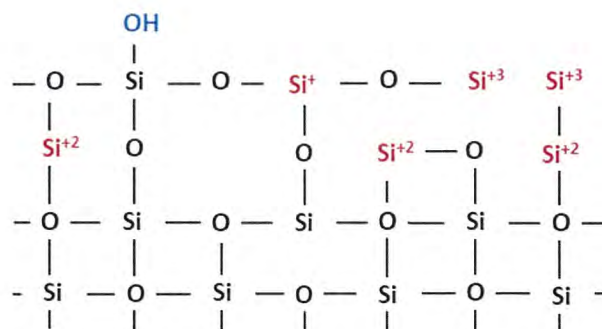


Fig. 5.17 SiO₂ のダングリングボンド模式図

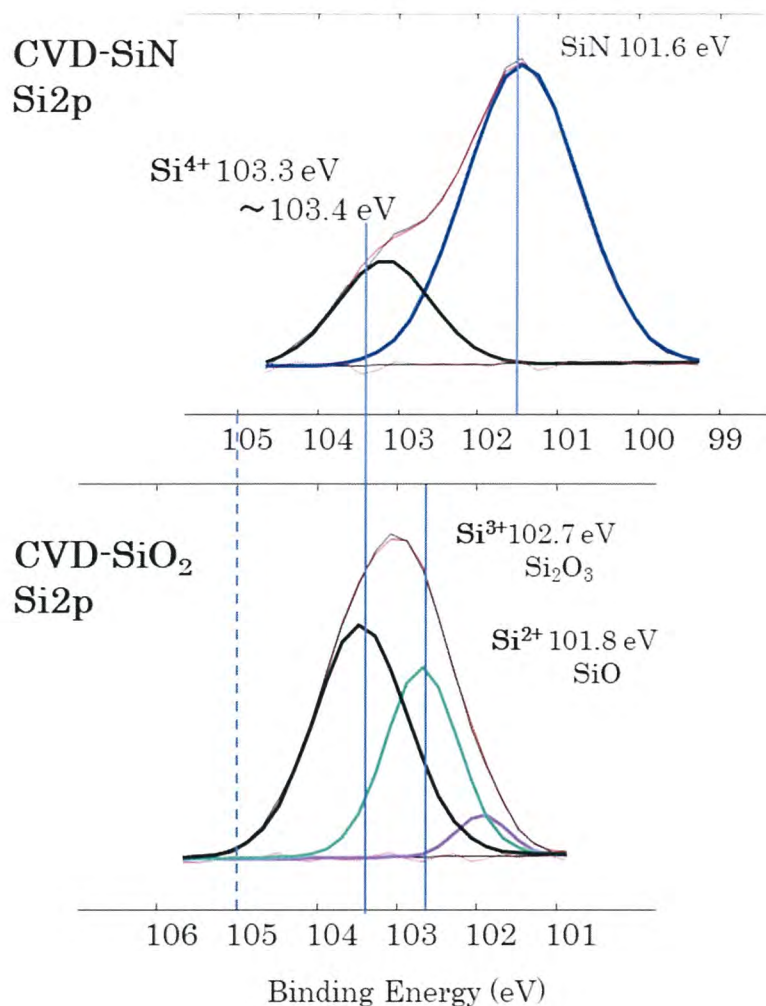


Fig.5.18 CVD-SiN および CVD-SiO₂ の S2p スペクトルの波形分離

pH3 水溶液による吸着試料と pH7 水溶液による TES 吸着 CVD-SiO₂ の S2p スペクトルの波形分離結果を Fig. 5.219 に示す。どちらも 161.8 eV 近傍に C=S スペクトルがあり、この吸着はチオレート結合ではなく『Si-O-Si-R-Triazine』という結合構造であることを示している。

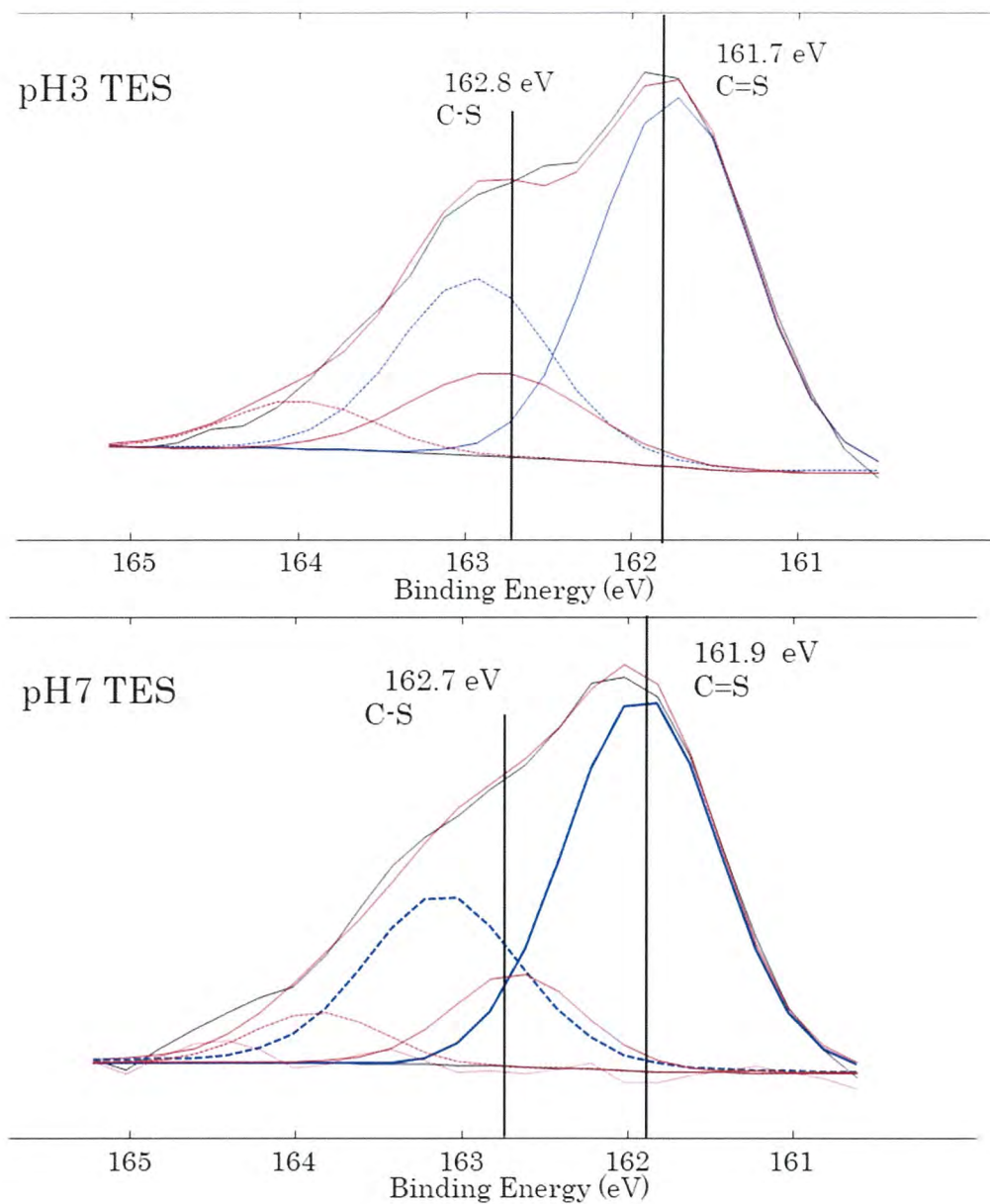


Fig. 5.19 CVD-SiO₂ の S2p スペクトルの波形分離

次に、pH3 水溶液による TES 吸着処理で、CVD-SiN の吸着量 (S 原子濃度) が 3.7 at% であるのに対し、CVD-SiO₂ の吸着量は 8.9 at% であり 2.4 倍の高い吸着量を示していることについて考察する。

各試料の AFM 像やヒストグラムを比較すると、明らかに CVD-SiO₂ 試料の表面積が大きい可能性がある。各試料の表面粗さ指数を Table 5.6 に示す。Bare の指数

を比較すると, CVD-SiO₂ は CVD-SiN に比べて粗さが大きいということがすべての指数で言える。突起の先鋭さ (kurtosis) は小さいが, Rmax は 2 倍, Ra は 5 倍程度あるなどから, 表面積が SiO₂ 試料の表面積が SiN 試料の 2 倍程度あると推定される。

以上より, CVD-SiO₂ 試料の TES 吸着機構は Si のダングリングボンド起因, CVD-SiN は加水分解・縮合反応という吸着機構の違いだけではなく, 試料の表面積の違いも影響していると考えられる。

Table 5.6 AFM による表面粗さ指数の比較

	CVD-SiN		CVD-SiO ₂		備考
	Bare	Plasma	Bare	Plasma	
RMS	1.57	2.36	6.7	4.66	Root Mean Square
Rmax	38.35	38.28	76.97	40.71	Range
SD	1.57	2.36	6.7	4.66	Standard Deviation
Rsk	-0.437	0.218	0.252	0.258	Skew
Ra	1.04	1.83	5.47	3.99	Mean Absolute Deviation
Pku	12.681	4.427	2.945	2.343	Kurtosis (尖り度)

5.3.3 スパッタ成膜 (SPD) SiO₂ 膜表面への TES 吸着

SPD-SiO₂ のプラズマ未処理試料の AFM 表面形状を Fig. 5.20 に, Ar プラズマ処理 (30 Pa, 30 min) の AFM 表面形状を Fig. 5.21 に示す。Ar プラズマ処理により突起形状が発生しており, スパッタリング成膜プロセスも核成長型であることを示している。

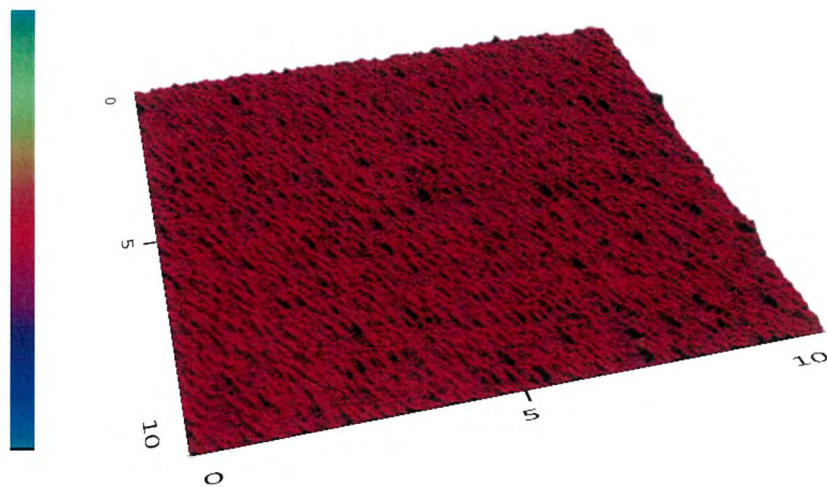


Fig. 5.20 SPD-SiO₂ 表面の AFM 像

測定面積 : 20 μ m \times 20 μ , 垂直解像度 : 50 nm

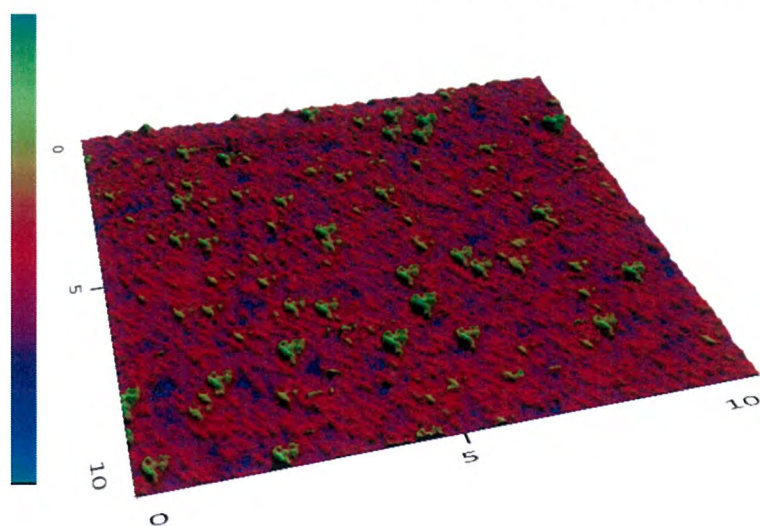


Fig. 5.21 Ar プラズマ処理後の SPD-SiO₂ 表面の AFM 像

測定面積 : 20 μ m \times 20 μ , 垂直解像度 : 50 nm

SPD-SiO₂のXPSワイドスペクトルを Fig. 5.22 に、表面の各原子濃度を Table 5.7 に示す。Ar プラズマ処理によって試料表面のコンタミネーションである C1s スペクトルが減少し、O成分が増える。この変化を Fig. 5.23 に示す。Si2p スペクトルは 103.5 eV 近傍の SiO₂ 起因のスペクトルが 100 % であるが (図は省略)、O1s スペクトルは SiO₂ と Si-OH に分離でき、-OH はプラズマ処理によって低減していく。

-OH 成分が減少する原因は、プラズマ処理が真空 (30 Pa) でのプラズマエネルギーによって -OH が脱離すると思われる。

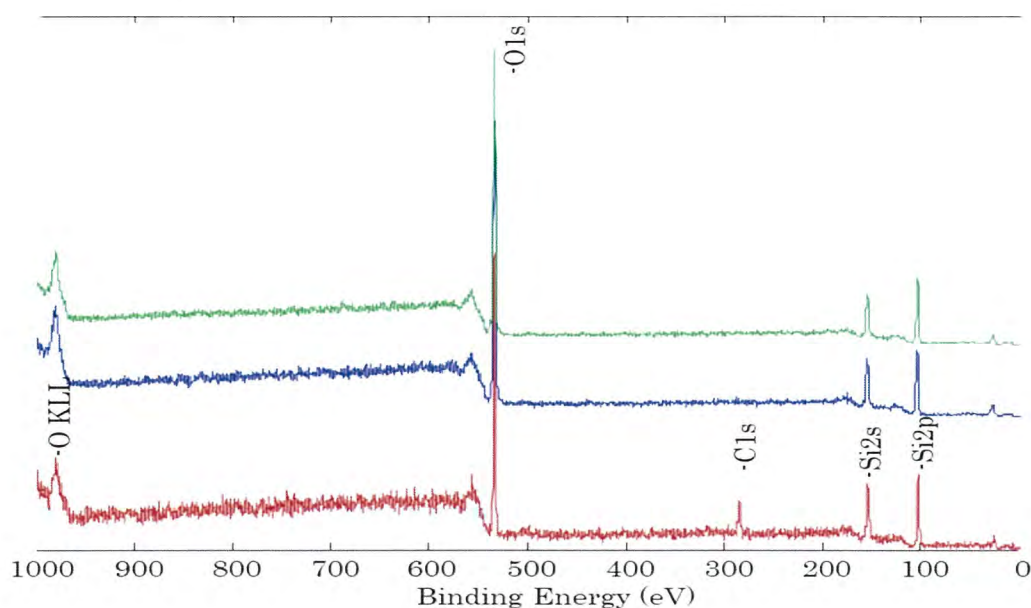


Fig. 5.22 SPD-SiO₂ のワイドスペクトル

Table 5.7 SPD-SiO₂ 表面の原子濃度

	原子濃度 at%			O/Si
	C	O	Si	
Bare	5.7	64.4	29.9	2.15
Ar プラズマ処理 30Pa 10min	1.2	71.8	27.0	2.66
Ar プラズマ処理 30Pa 30min	0.6	73.3	26.1	2.81

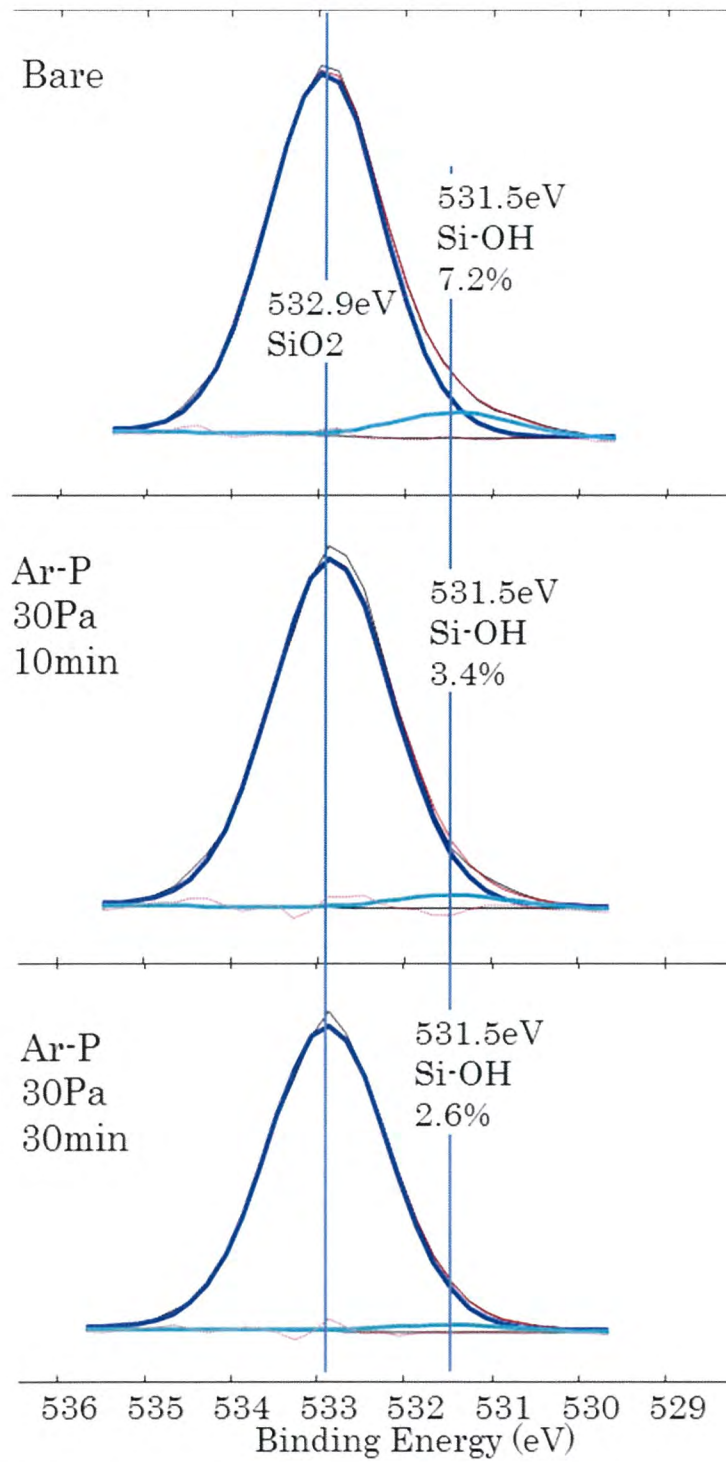


Fig. 5.23 SPD-SiO₂ 表面の O1s スペクトルの波形分離

次に, SPD-SiO₂ 表面に 0.2 wt%-TES を滴下して, 浸せきした試料表面の原子濃度を比較した (Table 5.8)。前述のように SPD-SiO₂ は, -OH 基が微量であり, その結果 1 at%前後と低い TES 吸着量であった。

Table 5.8 TES 吸着 SPD-SiO₂ 表面の原子濃度

		at%							
Ar プラズマ 処理	TES 処理	pH	TES 除去	C	N	O	Na	Si	S
無し	0.2wt%	pH3	Air knife	2.0	1.1	67.0	0.3	29.2	0.5
	1 min	pH7	Air knife	4.0	3.2	64.4	0.8	26.1	1.5
30Pa 10 min	0.2wt%	pH3	MilliQ -Rinse	3.4	1.9	66.7	-*	27.2	0.9
30Pa 30 min	60 min	pH3	MilliQ- Rinse	2.4	1.7	67.3	-*	27.9	0.8

* ソーダガラスのため, Na は除外した

5.3.4 SiN_xO_y 系バリアフィルム表面への TES 吸着

Table 5.1 に記載した PET フィルム上に形成した SiN_xO_y 系バリア膜 (A,B,C) 表面への TES 吸着について検討した。

Fig. 5.24 に各フィルムの XPS ワイドスペクトルを示す。3 種類とも N1s スペクトルが存在し、ナロースペクトルを Fig. 5.25 に示す。その他のスペクトルも含めて考察すると、フィルム A の N1s スペクトルは、SiN_xO_y だけでなく、C=N のような分子構造を持つ膜も使用して可撓性を確保していると思われる。フィルム B は、主体が SiN_xO_y で構成されたバリア膜で構成されている。フィルム C は、C1s スペクトルに O=C-O のスペクトルがあり、Si2p などのスペクトルがないことから、SiN_xO_y が下層にあり、窒素 (N) を含むポリマー膜を最上層に積層していると思われる。

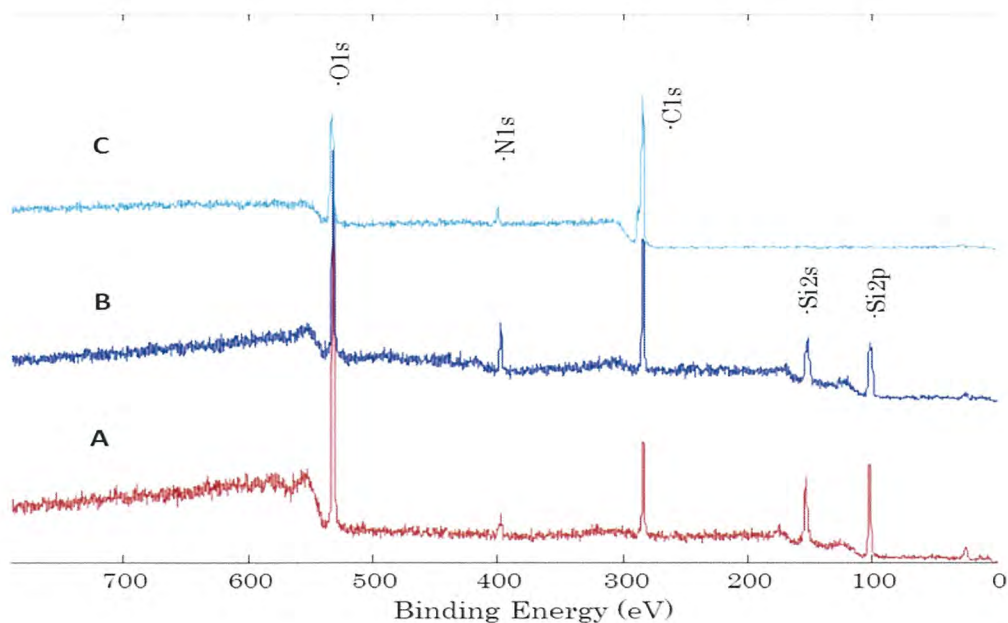


Fig. 5.24 バリアフィルム (A, B, C) の XPS ワイドスペクトル

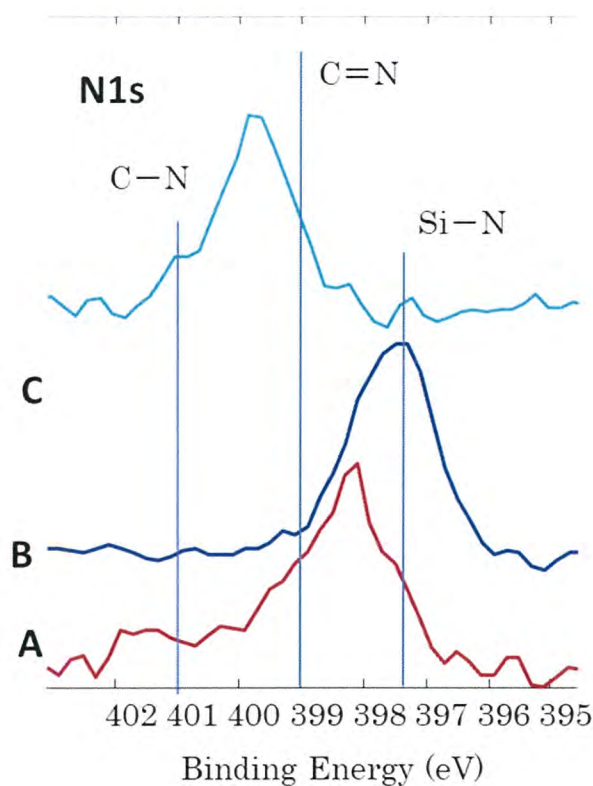


Fig. 5.25 バリアフィルム (A, B, C) の XPS ナロースペクトル

C1s=284.8 eV でケミカルシフト, 規格化

次に, これらのフィルム試料上に 0.2 wt%-TES の pH3 水溶液を滴下接触させ, 所定の時間経過後にエアブローによって除去, 乾燥させた。処理した試料を 5 分以内に XPS の測定チャンバーに入れて測定を行った。その結果を Fig. 5.26 に示す。

SPD-Mo 膜上への TTCA や TES 吸着のように, 1 min 以内の処理でほぼ吸着量が飽和状態に達するような吸着速度ではないが, 5~10 min 程度で安定した吸着量を示した。フィルム A は, 10 min の処理により 3 at%前後で飽和するが, フィルム B とフィルム C は, 浸せき処理 10 min 以降も吸着が進行している。

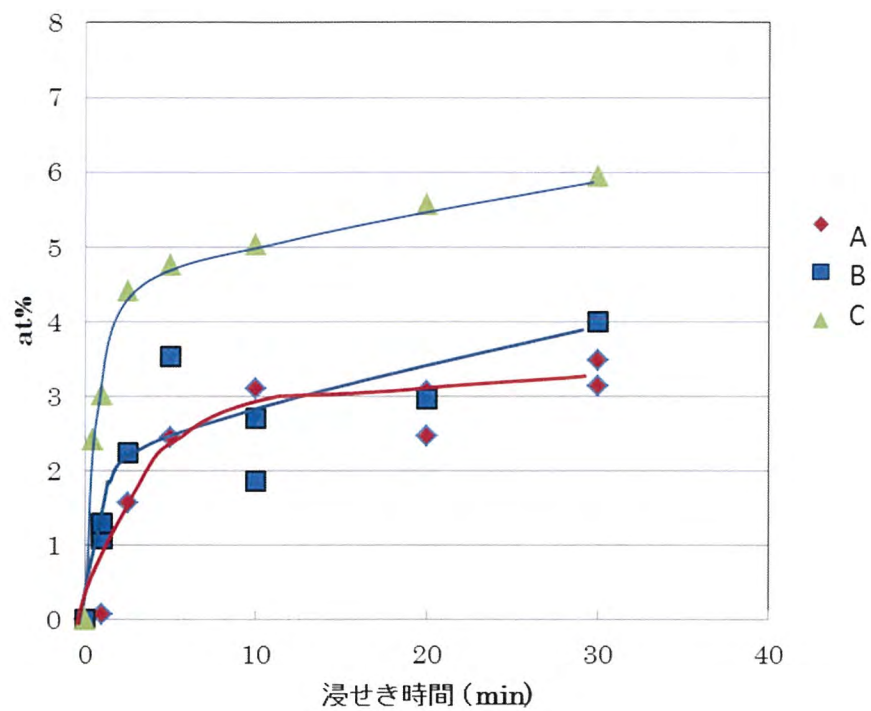


Fig. 5.26 バリアフィルム (A, B, C) 試料表面への TES 吸着

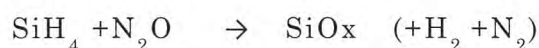
5.4 結言

本章では、半導体やフラットディスプレイで絶縁膜やガス遮蔽膜（バリア膜）として使用されているケイ素系無機膜表面への TES の吸着性について検討した。ケイ素系無機膜として、CVD 成膜法によるガラス基板上の SiN 薄膜および SiO₂ 薄膜、SPD 成膜法によるガラス基板上の SiO₂ 薄膜、さらに PET フィルム上に形成した SiN_xO_y 系薄膜によるバリア膜を選定した。

プラズマ未処理 CVD-SiN 試料に TES 吸着処理をした場合、pH3 水溶液では TES 吸着性を示し、pH7 水溶液では吸着性が低いことを明らかにした。これは、吸着機構がエトキシシリル基の加水分解と基材のヒドロキシル基との縮合反応によるものであることを示唆している。

CVD-SiO₂ 膜においては pH7 水溶液でも pH3 水溶液と同等以上の吸着性を示した。これは、Si2p スペクトルの波形分離によって Si³⁺などのダングリングボンドの存在が明らかになり、この活性の高さによって TES 水溶液の pH に関係なく吸着が進行する。また、CVD-SiO₂ 試料の吸着量が CVD-SiN 試料よりも多い原因は、試料表面の粗さ指数から SiN よりも SiO₂ の表面積が大きいためであることを明らかにした。

SPD-SiO₂ 試料は、CVD-SiO₂ 試料に比べて TES 吸着性は低く、TES 水溶液への浸せき 1 min では pH3 水溶液も pH7 水溶液も 1 at%前後であった。SPD-SiO₂ の TES 吸着量が CVD-SiO₂ に比べて圧倒的に少ない原因は、SPD-SiO₂ 薄膜にダングリングボンドが無いことが原因であると考えられる。CVD-SiO₂ の成膜は



という式で表される脱水素反応とによって形成されることから、全てが SiO₂ (Si⁴⁺) とならず Si³⁺, Si²⁺などのダングリングボンドができやすい。しかし、SPD 成膜は、SiO₂ ターゲットを使用し、酸化性である Ar プラズマ中で成膜することから、ダングリングボンドができにくい。

ケイ素系薄膜表面への TES 吸着機構は、CVD-SiN, SPD-SiO₂ ではシランカップリング剤の加水分解反応→縮合反応による吸着機構であり、CVD-SiO₂ では Si のダングリングボンド起因の吸着機構であることを見いだした。また、S2p スペクトルの波形分離により、ケイ素系薄膜表面への TES 吸着構造は、いずれの場合もチオレート結合構造ではなく『Si-O-Si-R-Triazine』構造であることを明らかにした。

以上より、ケイ素系薄膜に対してトリアジン系分子接合剤を使用した薄膜層接合の可能性を明らかにした。

5.5 参考文献

- 1) T. Ohishi, S. Sone and K. Yanagida: *Materials Sciences and Applications*, 5, 105 (2014)
- 2) R. Obuchi and T. Kawamura: *WO201107436* (Japan Pat. 5761030)
- 3) Dow Corning Toray Co. Ltd., シランカップリング剤カタログ p.4 (2008)
- 4) 信越シリコーン：シランカップリング剤カタログ p.8 (2017)