

機能性薄膜解析技術

Analytical Techniques of Functional Thin Films

若松 秀明*

Hideaki WAKAMATSU

伊藤 博人*

Hiroto ITOH

松田 敦子*

Atsuko MATSUDA

要旨

コニカミノルタの部材、製品には、薄膜や多層膜で構成されたものが多く、技術開発を進める上で、その解析、評価ニーズも高い。

また、近年さらなる薄膜化、多層膜化が進み、それに伴い解析、評価の難易度も高くなり、薄膜解析技術の高度化への必要性も高まってきた。

そこで、機能性薄膜開発のニーズに対応した解析技術向上を目的として、低ダメージ薄膜断面観察技術、XPSによる薄膜表面と深さ方向の組成分析技術、及びSPMの各種測定モードを駆使した薄膜表面局所での物性分析技術についての開発を行った。

Abstract

Many of Konica Minolta's products and their components are constituted of a thin layer or multi-layers, and there exist increased needs for their analysis or evaluation for development of technologies.

In addition, in recent years, products and their components have become to be thinner and more multi-layered, which leads to higher difficulty in the analysis and evaluation of them, resulting in stronger requirement for enhancement of thin/multi-layer analytical technologies.

Aiming to improve the analytical technologies which meet the demands of development of functional thin layers, we have developed technologies for less damaging cross-sectional observation, a surface and depth profiling component analysis of thin films via a x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and a physical property analysis at a thin film surface or a local area by making free use of several measuring modes of a scanning probe microscope (SPM).

1 はじめに

コニカミノルタの部材事業開発を促進するためのコア技術のひとつとして、これまで写真感光材料・ディスプレイ部材で培った材料・薄膜技術を挙げることができる。多層薄膜塗布技術の深耕とそれに用いられる高機能素子開発を組み合わせることで、魅力的な新規特性を兼ね備えた高機能フィルムの創出が可能となる。

これらの高機能フィルム創出のためには、材料、及びフィルムの特性を知り、その特性の制御因子をしっかりと把握し、材料及びフィルムの持つ本質を最大限に引き出すことが重要である。そのためには材料自体、及び薄膜での評価が極めて重要な基盤技術となる。

近年の開発動向として、フィルムの機能性を高めるため、さらなる薄膜化、多層膜化、あるいは有機、無機材料の複合素子化などの開発が進められており、解析技術の難易度も高くなってきている。

上記の解析ニーズを受けて、特に機能性薄膜評価に有効と考えている形態観察、表面分析、及び物性分析に関する技術開発を進めてきた。その結果、①FIBやCPによる低ダメージ前処理技術を取り入れた有機多層薄膜断面観察、②XPS角度分解法やC60クラスターイオンを用いたXPS測定による薄膜表面と深さ方向の組成分析技術、③走査型プローブ顕微鏡の各種測定モードを駆使したSiO₂系薄膜や有機半導体膜表面極微細部分の硬さ、弾性率、摩擦率などの機械物性とガラス転移点などの熱物性測定技術、などこれまで困難であった薄膜に関する解析技術を確立することができたので報告する。

2 分析例

2.1 形態観察技術

コニカミノルタで開発が進められている機能性薄膜、デバイスのスケールは従来のマイクロメートルオーダーからナノメートルオーダーとなっている。これらナノメートルオーダーの薄膜積層体が設計通りに形成されているか否かを確認するためには先ず“観る”ことが重要である。薄膜積層体の形状を観る手法としてはFig.1のような手法があり、分析技術室では目的に応じ適切な手法を導入し、ナノメートルオーダーの薄膜積層体の観察を

*コニカミノルタテクノロジーセンター(株)
材料技術研究所 分析技術室

行っている。観察技術については“観る道具”だけでなく、観るための形にする、いわゆる前処理も重要な技術である。積層体の断面を観察する際の断面作成などがこれにあたる。特に近年の機能性薄膜積層体は有機、無機の複合体であることが多く、様々な物性の材料を同時に処理できる手法が必要となり、最適な前処理手法の開発は更に重要性を増している。

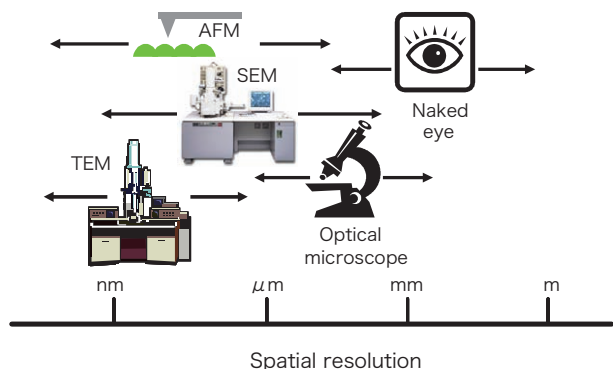


Fig.1 Scale and observation means for new technologies

ポリマーフィルムあるいはガラス基材上にナノメートルオーダーの多層薄膜が形成されている機能性薄膜積層体の断面観察を行う場合、断面作成には収束イオンビーム (Focused Ion Beam : FIB) 加工装置による加工が、観察には走査型二次電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) といった電子顕微鏡観察が有効である。FIB装置による加工は数 $10\mu\text{m}$ 程度の微細な領域を加工できる点でいわゆる故障・欠陥解析などにも有効である。しかし、FIB装置による加工では広い領域を加工、観察できない場合がある。そのような場合、近年普及が広がっているブロードなアルゴンイオンビームを用いた断面作製技術が有効である¹⁾。Fig.2 にブロードなアルゴンイオンビームを用いた断面作成装置 (日本電子(株)製クロスセクションポリッシャー Cross Section Polisher : CP) を用いて作成した有機ELデバイス断面の観察結果を示す。発光にあずかる有機薄膜の他ディスプレイを駆動する TFT回路の存在が分かる。

更にこのディスプレイデバイスの発光部分についてより詳細な情報を得るため、FIB加工装置により薄片化し、TEM観察を行った結果をFig.3 に示す。

TEM写真中に矢印で示すように、単一に見える有機層にもコントラストの異なる部分が認められ、複数の材料から構成されている有機層の構造を確認することができた。

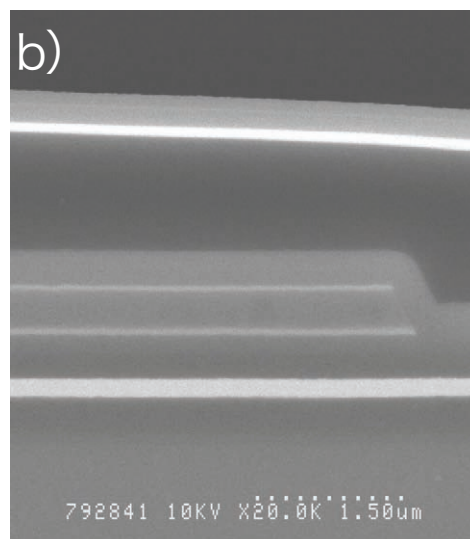
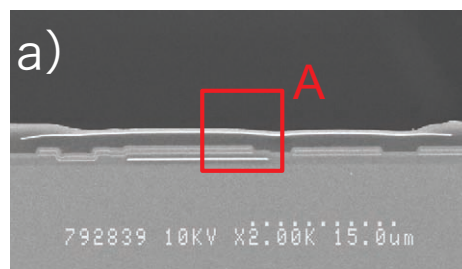


Fig.2 Cross sectional SEM image of OLED display
Sample is prepared by CP fabrication.
a) overview b) larger portion of Area A



Fig.3 Cross sectional TEM image of OLED display
Sample is prepared by FIB fabrication.

2.2 表面分析技術

2.1に示したようにナノメートルオーダーの機能性薄膜積層体の開発にあたってはその構造を“観る”ことが重要である。一方、薄膜の機能を発現させることを考える上で、薄膜の組成およびその状態についての情報を得ることが必要となってくる。一般に“表面分析“と呼ばれる手法の一群がこれにあたる。特に接着性、防汚性を向上させるための改質処理の解析など、深さ数ナノメートルのレベルでの解析を行う場合、表面分析は欠かせない手法である。

フルオロアルキルシラン化合物を用いて大気圧グロー放電 (Atmospheric Pressure Glow Discharge: APGD)²⁾により形成したフッ素系防汚膜の構造を表面分析手法を用いて確認した例を示す。X線光電子分光法 (XPS) は広く用いられている表面分析手法であり、特に光電子の検出角度を変えつつ測定を行う角度分解法 (Angle Resolved-XPS: AR-XPS) は厚さ数nmの薄膜の構造を知る有用な手法である。APGDにより形成したフッ素系防汚膜のAR-XPS測定結果をFig.4に示す。

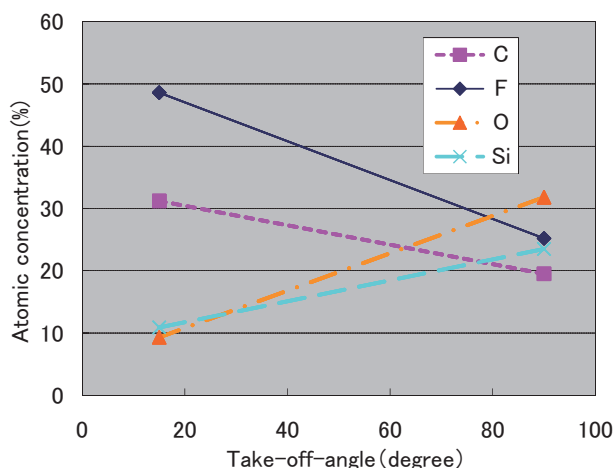


Fig.4 Atomic concentration of oil repellent layer deposited by APGD obtained from AR-XPS measurements

光電子の取り込み角度が大きい、つまり深い部分で発生した光電子まで取り込んだ場合と比較し、取り込み角度が小さい場合、つまり浅い部分で発生した光電子のみを取り出した場合ではフッ素の存在割合が増加しており、フルオロアルキル基が表面に配向していることがわかる。

このフルオロアルキル基の配向を定量的に評価するために、偏光減衰全反射赤外分光法 (ATR-FTIR) により解析を行った。測定結果をFig.5に示す。p-及びs-偏光での測定結果からフルオロアルキル基が配向を持つことが確認される。対称および非対称振動における吸光係数の軸成分を偏光ATR-FTIR測定における吸収強度から求め、そこから配向係数を求めることで分子鎖の基板からの傾きを求めることができる³⁾。本測定から得た結果をTable 1に示す。APGD法により製膜したフッ素系防汚膜のフルオロアルキル基は基板に対して71°傾いていると推定された。溶媒塗布法により作成した防汚膜も同様に配向を持ち、その配向角度は73°と見積もられ、APGDにより製膜した防汚膜は塗布法により製膜したそれと同等の構造を持っていることがわかった。

更に有機薄膜が電子デバイスとして用いられるようになり、積層構造をとる場合が多くなったため、これまで

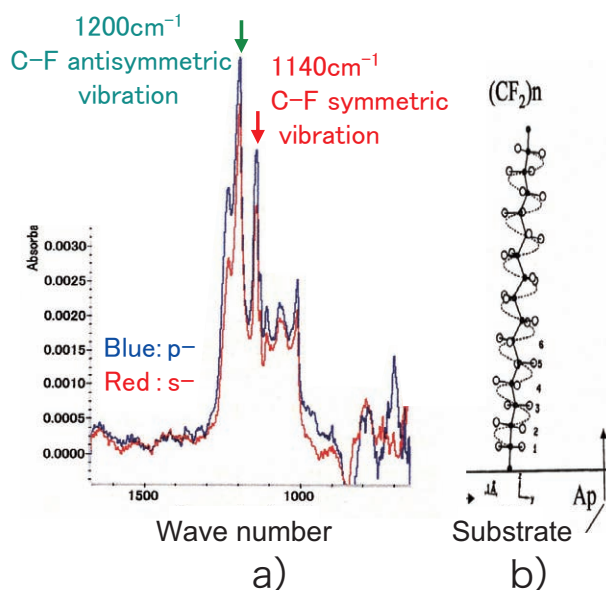


Fig.5 a) Polarized ATR-FTIR spectra of oil repellent layer deposited by APGD and b) structure model of fluoroalkyl group

Table 1 Orientation angle (θ) of fluoroalkyl group obtained from the polarized ATR-FTIR measurements

	Orientation angle θ (degree)
APGD	71
Dipping	73

無機積層薄膜で行われていたような深さ方向の素材分布可視化の要望が強まっている。この要望に対してもクラスターイオンを用いたXPSデプスプロファイル測定、斜め切削法と飛行時間型二次イオン質量分析法の組み合わせ、といった深さ方向の有機素材の可視化技術を積極的に取り入れている。

薄膜の深さ方向の組成分析についてはアルゴンイオンを用いたエッチングと測定を繰り返すデプスプロファイル測定によって行われるのが一般的である。しかし、有機物薄膜ではアルゴンイオンによるエッチングでのダメージが大きく、有機物の分析にとって重要な化学状態に関する情報が失われてしまう点に問題があった。

C60クラスターイオンを用いた有機薄膜の低ダメージエッチングの例を示す。Fig.6は有機EL素材として知られているN,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (α -NPD) 薄膜をC60イオンを用いて20nmエッチングした場合のXPSスペクトルである。エッチング前後でもC1s, N1sスペクトルの位置、形状に変化は認められず、低ダメージで化学状態を保持

しつつ、有機薄膜のエッチング可能なことがわかる。このようにクラスターイオンを用いることでこれまで困難であった、有機物の状態別の深さ方向が可能となってきた。有機ELなど有機多層薄膜における拡散、劣化解析に有効に活用している。

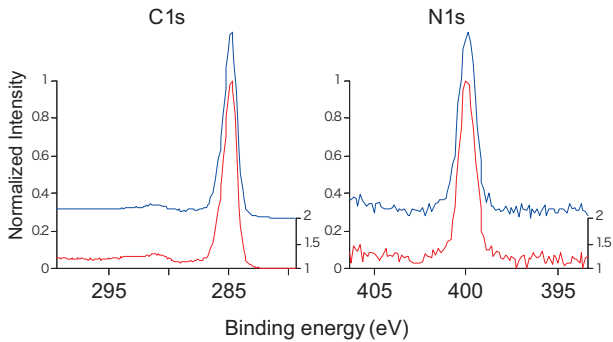


Fig.6 XPS C1s and N1s spectra of α -NPD
Red: as received
Blue: after 20nm sputter using C60 cluster ion

2.3 材料及び薄膜局所物性分析技術

材料の構造解析においては、従来から赤外、ラマンなどの分光分析、元素分析、核磁気共鳴スペクトル、質量分析などの化学分析や熱分析、X線回折、粘弾性などの物性評価が用いられてきた。

近年では機能性を付与した薄膜や分子レベルの機能の発現に対して、表面や微小な領域における物性評価の要望も高まっている。薄膜には材料本来の持つ物性の他に特異的な性質を発現するものがあり、機能性材料の開発には薄膜における評価が欠かせないものとなっている。

このような要望に応えるには、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の周辺技術を用いた評価手段が有効である。つまり局所的に物性をイメージングすることで違いを可視化することである。

SPMは、カンチレバーに取り付けられた先端が鋭利な探針で試料表面を走査し、形状観察や探針・試料間に生じるさまざまな物理的相互作用を検出して物性観察を行う顕微鏡である。原子間力顕微鏡 (AFM) は表面形状観察に使用するモードであるが、摩擦力 (FFM)、マイクロ粘弾性、位相モードその他機械物性を観察する手法と電流や磁気力などを計測する手法がある⁴⁾。

また最近ではいろいろなアクセサリツールが開発されており、市販のSPMに接続することにより、さらに多様な表面局所物性評価が試みられるようになった。

たとえば表面の硬さ及び弾性率の計測である。硬さの測定はダイヤモンド製の圧子を一定の荷重で押し込んだときにできる圧痕の大きさで評価する方法が一般的で、ビッカース硬さ、ヌーブ硬さと呼ばれる方法などでmNのオーダーの印加荷重を用いている。

しかし膜の場合、押し込んだときの深さが、膜厚の1/10以下でないと、正確な硬さの値が求まらないため、押し込み荷重はできるだけ小さくする必要があり、 μ Nオーダーの印加荷重が設定できる「ナノインデンテーション法」が開発された。

本法は超微小荷重を加えながら、ダイヤモンド圧子を試料表面に押し込み、深さを計算し、得られた荷重-変位曲線から硬さ及び弾性率を算出する方法である。従来の方法が硬さのみを評価していたのとは異なり、硬さと同時に弾性率も求めることができる^{5) 6)}。

他方ではナノサーマルアナリシスシステムであり、これはAFMにサーマルプローブを取り付け、ピンポイントの熱分析を可能にした手法である。

任意のスポットにサーマルプローブを固定し、高速昇温測定を行い、それに伴いサンプル表面局所箇所が膨張、収縮、軟化などの現象を生じ、サーマルプローブの高さ (Z方向) が変化する。その変化は転移を表しており、ガラス転移や融解などが観測できる方法である⁷⁾。

ここではSiO₂系薄膜表面の硬さや弾性率を評価した例及び有機半導体材料を用いて塗布薄膜を形成し、材料及薄膜の性質を比較した例を報告する。

まずポリマー基材上の薄膜の硬さ及び弾性率について検討した。

試料は基材 (膜厚180 μ m) 上にアルコキシシラン化合物を用いてAPGDにより製膜した。膜厚は200nmとした。膜厚の1/10以下の押し込み深さになるように、ナノインデンテーション法を用いて、荷重-変位曲線を求め、硬さ及び弾性率を測定した。圧子は先端角度90°のcube corner tipを用いて、あらかじめ溶融石英標準試料を用いてキャリブレーションを行った。試料については最大荷重20 μ Nで5秒間負荷したのち、5秒で除荷した。得られた荷重-変位曲線より硬さ (H) は(1)式、弾性率 (Er) は(2)式を用いて求めた⁸⁾。

$$H = \frac{F_{max}}{A} \quad (1)$$

$$Er = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (2)$$

- F_{max} : 最大荷重
- A : 接触面積
- β : 圧子固有の定数
- S : 除荷曲線の初期勾配

表面の元素の定量はXPSを用いて、ケイ素 (Si) に対する炭素 (C) の元素比率を求めた。C/Si元素比率と弾性率の相関をFig.7に示す。Cの割合が多くなると、弾性率は低下する傾向が認められた。これは有機物に近い物

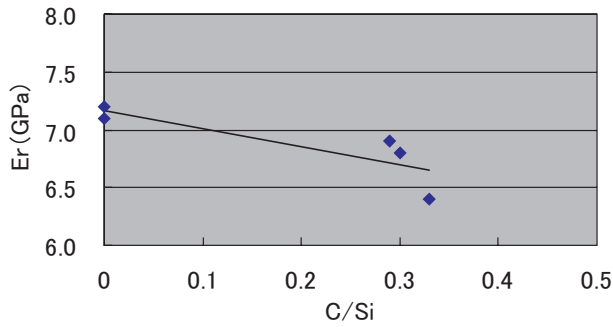


Fig.7 Modulus of elasticity vs. C/Si

性になるためと推察される。

また硬さについても同様の傾向が認められた。

さらに検討した結果、組成だけでなく結晶性や膜密度などによっても硬さや弾性率が変化することがわかった。

有機半導体材料としては、ペンタセンやチオフェンといった有機化合物が一般的に知られている⁹⁾。

高い電気移動度を得るには、これらの有機材料によって製膜された薄膜が、均一な配向膜となることが必須である。

そこでオリゴチオフェン系化合物の薄膜について、下記のような条件で製膜し、表面形状、熱特性、さらに摩擦特性について検討し、均一な配向膜が得られているか分析した。

この化合物をシクロヘキサン/テトラヒドロフランの混合溶媒に溶解し、別途基材としてシリコンウェハ上に、化合物との接着性を向上させるため、オクタデシルトリクロロシラン (OTS) を設け、その上にスピコートし、乾燥させた。

これを80°Cで熱処理した結果、光学顕微鏡においてFig.8に示すように3種類の表面状態の異なるエリアが観察された。

これらの領域についてAFM, FFM, ナノサーマルアナライザ (nano-TA) を用いて表面物性を評価した。

Fig.8 図中の領域をそれぞれA, B, Cとし、各領域に

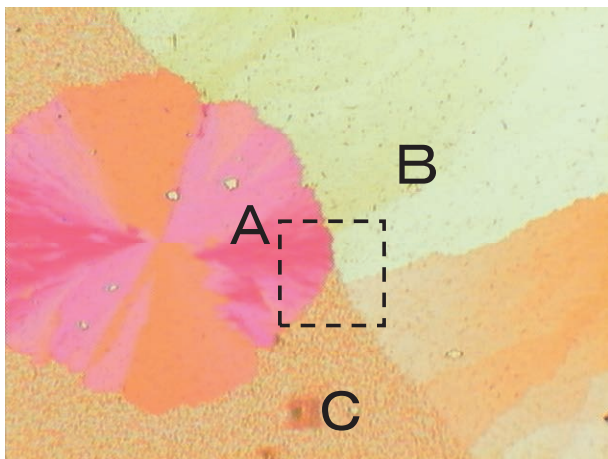


Fig.8 Optical microscope image of oligo thiophene thin layer

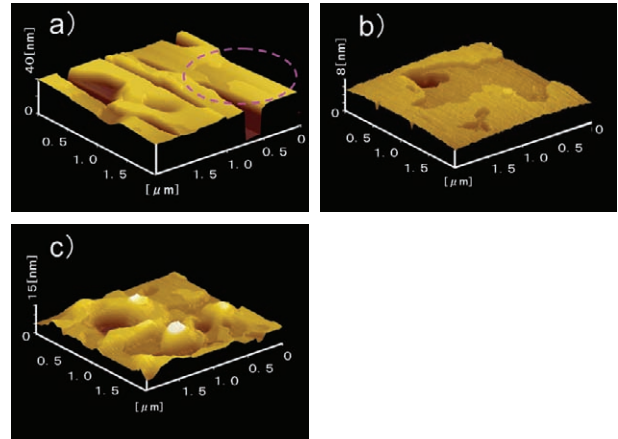


Fig.9 AFM Images of the thin layer surface
a) Area A, b) Area B, c) Area C

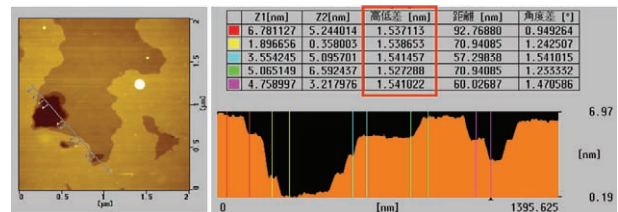


Fig.10 Cross section profile of B

ついてAFM (Dynamic Force Mode) による表面形状の可視化を行った。領域A, Bの2 μm ×2 μm のエリアにおける3次元像をFig.9に示す。また領域Bの断面プロファイルを図.10に示す。

有機半導体として用いられるペンタセンの蒸着膜はAFMにより結晶のC軸長に相当するステップが観察されるが、領域BにおいてもFig.10のプロファイルに示されるような約1.5nmのステップが観察されており、X線回折による分析の結果からC軸長に相当することがわかった。

この結果から領域Bではオリゴチオフェン系化合物の分子が均一に配向していると考えられる。

また領域Aでも一部に領域Bと同じ高さのステップが観察された (Fig.9 a) の円内) が、領域Cには認められず、不均一な高低差を示した。領域Cは80°Cの熱処理前後で形状変化は認められなかった。

オリゴチオフェン系化合物の化学的性質は別途示差走査熱量計を用いて評価した。その結果この化合物は、110°Cと130°C付近に2つの異なる融点を持つ2種類の結晶形を有し、ガラス転移温度は2°Cであることがわかった。

領域A ~ Cでそれぞれ、nano-TAを用いて融点を測定した。nano-TAはプローブの先端を昇温し、生じるサンプルの膨張や軟化、熱変化によるプローブの上下の変位を検知し、融点などを測定する。50~200°Cまで、5°C/秒で昇温した。

結果をTable 2に示す。

Table 2 Melting point by nano-TA

Area	mp. (°C)
A	117-120
B	125-128
C	N. D.

この結果より領域Aは融点約110°C、領域Bは融点約130°Cに相当する結晶であることが推察される。

また領域Cはnano-TAの測定温度範囲では変化が認められなかったが、表面形状と合わせて推察すると、オリゴチオフェン系化合物における非晶質の領域であると考えられる。

したがって領域Bは薄膜上でオリゴチオフェン系化合物が結晶化し、分子が均一に配向している領域と考えられる。

領域AはBと同様に結晶化しているが、Bとは異なる結晶形であり、なおかつ均一には配向していないと推察される。

さらに摩擦特性を評価するためFFMの測定を行った。同時にコンタクトAFMにより形状を測定した。

Fig.8の四角で囲んだ領域全体のコンタクトAFMによる形状像及びFFM像をFig.11に示す。

形状では各領域の境界が不明瞭だが、FFM像では境界がより明確であるとともに、領域Cは領域A,Bに対して暗く表示されており、これは相対的に摩擦が低い領域であることが示唆される。

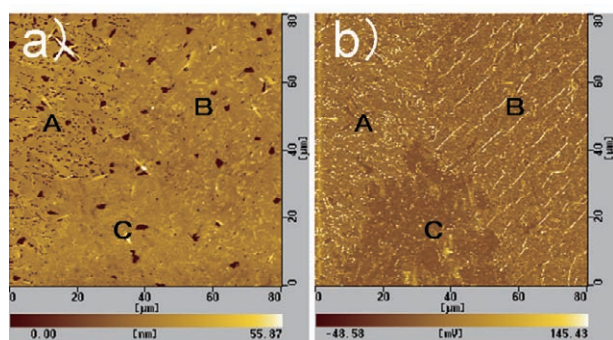


Fig.11 Scanning probe microscope images of the thin layer surface (square area in Fig.8)

これら領域の摩擦力を定量化するため、各領域でのフリクショナルカーブを測定し、その信号の差分であるFFM信号差を求めた。

信号差が大きいほど摩擦は高いと考えられる¹⁰⁾。オリゴチオフェン系化合物の各領域及び比較としてシリコンウェハー表面、OTS表面の値をTable 3に示す。

領域A,Bに対してCは明らかに摩擦が低いという結果になった。

Table 3 Difference of FFM signal intensity

	FFM signal intensity (mV)
Silicone wafer	108
OTS	25
Area A	100
B	84
C	69

結晶構造と摩擦特性との関係について詳細は不明だが、結晶部(領域A及びB)と非晶部(領域C)で摩擦特性が異なることは新たな知見であった。

したがってこの製膜条件では均一な配向膜は得られないことがわかった。

以上のように微小な領域について、個々に物性を評価することが可能になり、機能性薄膜の解析に寄与することができるようになった。

3 まとめ

薄膜解析技術は、コニカミノルタの部材、製品開発を支えていくために重要な基盤技術のひとつである。ナノメートルオーダーの多層膜に対する微細構造観察、組成分析、局所物性の解析要望が高い。本報告では、これらの有機、無機薄膜の解析を支える技術として、低ダメージ前処理技術を用いた断面観察、XPS角度分解法やクラスターイオンを用いた表面分析技術による薄膜深さ方向の組成分析、及び走査型プローブ顕微鏡の各種モードを活用した物性分析について、技術確立を行った。

今後も、製品の高度化に伴い高精度の薄膜評価技術が求められていくと考えられる。その期待に応えるべくさらなる技術向上を図っていく。

●参考文献

- 1) 長澤忠広, 渡辺敏夫, KONICA MINOLTA Tech. Rep., Vol. 3, 84-87 (2006)
- 2) E. Suetomi, T. Mizukoshi, K. Fukazawa, and A. Saito, IEEJ Trans. on Fundamentals and Materials, 127, 423 (2007)
- 3) 岩本令吉, 錦田晃一, “赤外法による材料分析”, p.126, 講談社 (1986)
- 4) 市村 裕, 日本接着学会誌 第44巻 第5号 (2008) p.16
- 5) 高井 治, 金属 第78巻 第3号 (2008) p.26
- 6) 叶 際平, 塑性と加工 第49巻 第568号 (2008) p.3
- 7) 浦山憲雄, 熱物性 第20巻 第3号 (2006) p.145
- 8) Bharat Bhushan : Handbook of Micro/Nano Tribology p.459
- 9) 八瀬清志, 高分子 第53巻 第2号 (2004) p.85
- 10) 宮田忠和, 山岡武博, 高分子論文集 第59巻 第7号 (2002) p.415