

アクリル系樹脂基板表面のプラズマ 暴露による構造変化

林 泰 夫・松 本 潔

旭硝子(株)中央研究所 〒221 横浜市神奈川区羽沢町 1150

(1992年5月11日受付, 1992年8月11日掲載決定)

Changes in Surface Structure of Acrylate Resin Substrate by Plasma Exposure

Yasuo HAYASHI and Kiyoshi MATSUMOTO

Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.
1150 Hazawa, Kanagawa-ku, Yokohama 221

(Received May 11, 1992: Accepted August 11, 1992)

Surface structures of the acrylate resin substrates with and without plasma exposure were analyzed by SEM, XPS, and static SIMS in order to examine the influence by plasma exposure prior to sputtered film deposition. In general, both the morphology and composition of a resin surface are changed by plasma exposure. However, it was found that the difference in the surface roughness was hardly discernible at the initial stage of the exposure. On the other hand, surface chemical structures such as functional groups are markedly modified. Furthermore, analysis of XPS valence band spectrum based on the molecular orbital calculation has been successfully applied to distinguish the position of cleaved band in the molecule. The results obtained from XPS and static SIMS analyses are described in detail.

1. 緒 言

近年, エレクトロニクスをはじめ多くの分野で薄膜応用商品が実用化されている。これらの薄膜の作成法は, 物理的あるいは化学的な方法と多岐にわたっているが, 最近では高機能化への要求からプラズマを利用したコーティング技術の使用頻度が高まってきた¹⁾。これらプラズマを利用したプロセスでは, 薄膜をコーティングする際に基板表面がプラズマに暴露されることになる。基板材料としてガラスなど耐プラズマ性の高い材料を用いた場合にはその影響は少ないが, 最近ニーズが高まりつつある樹脂基板へのコーティングの際には, このプラズマ暴露による影響が無視できない。たとえば, 液晶ディスプレイの透明電極として用いられるスズドープ酸化インジウム(ITO)膜は, 液晶ディスプレイのカラー化に伴ってそのコーティング基板がガラスから樹脂材料で構成さ

れたカラーフィルタに変わりつつある。一般に優れた電気特性を有するITO膜は, スパッタ法で成膜されることから^{2,3)}, この場合には樹脂基板にプラズマプロセスでITOがコーティングされることになる。その際, 樹脂基板表面へのプラズマ暴露が樹脂基板とITO膜との界面の接着強度に影響を与えることが明らかになってきた。そこで著者らは, カラー液晶ディスプレイ素子においてITO膜を直接コーティングする樹脂材料へのプラズマ暴露の影響を調査した。これまでにプラズマ暴露による樹脂表面の変質に関する報告は多いが⁴⁾, そのほとんどが表面官能基や表面形態の議論に留まっており, 表面化学構造の変化についての詳細な考察はなされていない。本稿では, アクリル系の樹脂について, ITO膜のコーティング時を想定したプラズマ暴露による表面分子構造の変化をXPS, static SIMSを駆使し解析した結果を中心に述べる。

2. 実 験

2.1 試料調製

カラー液晶ディスプレイの透明電極を作成する際、ITO 膜が直接コーティングされるカラーフィルタの保護コート膜材料としては、アクリル系の樹脂が広く用いられている。そこで本実験では、ソーダ石灰シリカガラス基板にアクリル系樹脂膜を約 $3\mu\text{m}$ の膜厚にコーティング後、アルミナを用いて表面を研磨し、 $2\mu\text{m}$ 程度の膜厚にしたものを試料とした。アクリル系樹脂のコーティングは主剤としてポリグリシジルメタクリレート、硬化剤として無水トリメティック酸を用い、スピンコート法によりコーティング後、 50°C 、10 分間の予備焼成を経て 220°C 、1 時間の焼成により成膜した。成膜したアクリル系樹脂膜は、主に Fig. 1(a) に示す構造であり、一部主剤のポリグリシジルメタクリレートがエポキシ基の反応により自己重合したポリマーが含まれるものと推定される。

スパッタ法で ITO 膜をコーティングする際の試料表面のプラズマ変質を試験的に調べる目的で行ったプラズマ暴露は、 Ar/O_2 混合ガス (O_2 1%) による RF プラズマを用い $1\text{ W}/\text{cm}^2$ のパワー密度で 5 秒および 300 秒間行った。

2.2 解析方法

アクリル系樹脂の表面分子構造を解析する手法として本実験では表面感度の高い分析法である XPS と static

SIMS を用いた。XPS は、コアレベルのスペクトルから表面官能基に関する情報が得られ、またバレンスバンドスペクトルから分子構造を反映した化学結合状態の解析が可能と考え検討を行った。XPS 分光光度計は、PHI 製 5500 を用い X 線モノクロメータにより単色化した $\text{AlK}\alpha$ 線を X 線源とした。X 線源の単色化により高エネルギー X 線や 2 次電子に由来する試料へのダメージの軽減を期待し測定した。バレンスバンドスペクトルの解析は、試料のモノマー分子に関し、分子軌道法を用いて軌道エネルギーを計算し、Koopmans の定理に従ってそのエネルギー準位を各ピークに同定した。

一方、static SIMS は、2 次イオンのフラグメント解析から表面におけるポリマーの基本ユニットに関する情報が得られることを期待し検討を行った。static SIMS 測定装置は、PHI 製 3700 であり、 4 keV 、 1 nA の Xe^+ イオンを 1 次イオンとして用い正の 2 次イオンを検出した。1 次イオンの入射角は、サンプル面の法線に対し 75° 、サンプル面上の $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ の領域を測定した。

プラズマ暴露に伴う試料表面の形態変化を SEM を用いて観察した。SEM 観察には、日立製 S-900 を用い、試料表面に白金パラジウムのコーティングによる導電処理を行った後、チルト角 30° で観察した。

3. 結果および考察

3.1 表面形態観察

プラズマ暴露に伴う樹脂表面の形態変化に関する報告

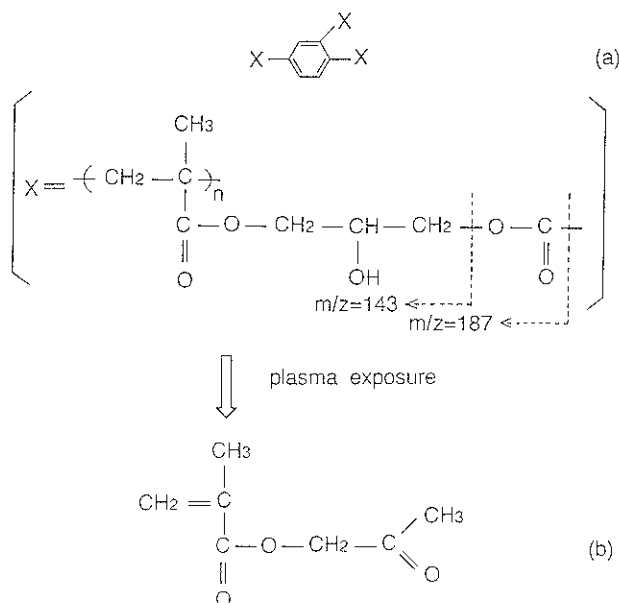


Fig. 1 Chemical formula of the acrylate resin film (a) and possible structure after plasma exposure (b).

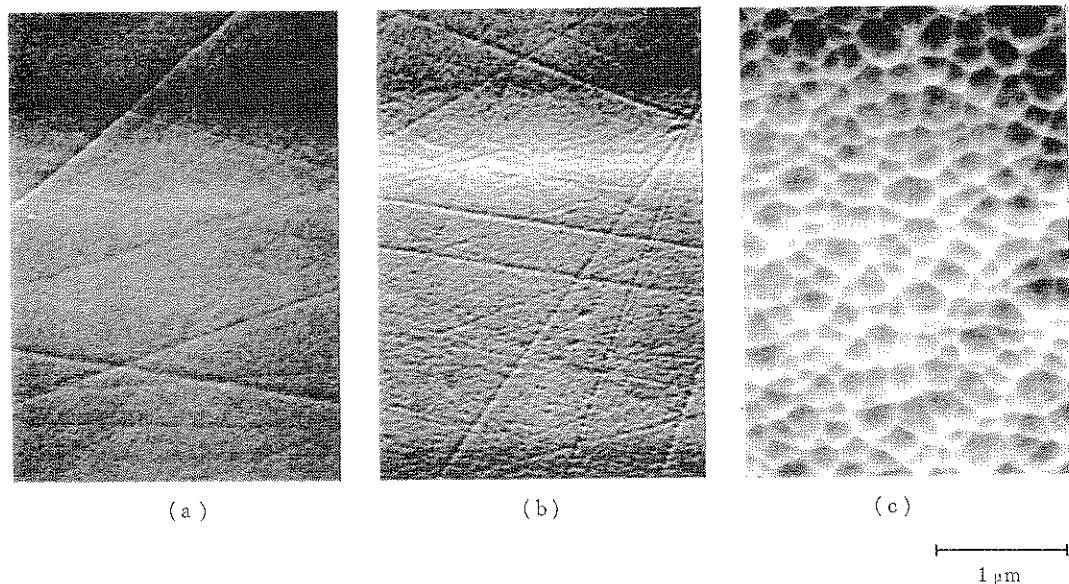


Fig. 2 Surface morphology of the acrylate resin film for different plasma exposure times; (a) untreated, (b) 5 sec, (c) 300 sec.

は多く⁶⁾、本実験においてもこの表面形態の変化について把握する必要があるものと考え観察を実施した。Fig. 2 に示した各プラズマ暴露での試料表面の SEM 像において、300 秒間のプラズマ暴露では、スプーンカット状の凹凸が表面に形成され表面形態の著しい変化が認められる。これに対し、5 秒間のプラズマ暴露では、プラズマ暴露していない試料と比較してわずかに表面粗度が増大している程度であり、表面研磨の際に生じた傷と比べてもその変化は非常に少ない。本実験では、ITO をコーティングする際のプラズマ暴露による影響を調べることが目的であり、ITO が樹脂表面を完全に被覆するまでの比較的短時間の暴露における変化がその調査の対象となる。したがって表面形態の変化が実際のディスプレイ用透明電極の物性に与える影響は少ないと推定される。また、以下の測定に用いた 5 秒間のプラズマ暴露試料では、測定データへの表面形態変化の影響も無視できるものと考えた。

3.2 表面酸化および表面官能基の分析

ポリエチレンや PTFE などを酸素プラズマに暴露すると表面に酸素を含む官能基が形成され、表面が酸化されることが知られている⁶⁾。そこで、表面組成変化を XPS で調査した結果、プラズマ暴露有無の試料とも (O/C) 原子数比は約 0.4 であり、プラズマ暴露によって表面酸化は生じていないことが判明した。

一方、表面官能基については、Fig. 3(a) に示した C_{1s} 光電子ピークより、プラズマに暴露するとエーテル

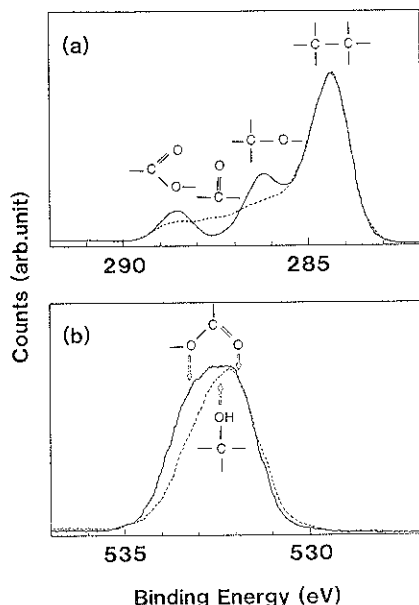


Fig. 3 XPS high resolution C_{1s} (a) and O_{1s} photoelectron lines (b) for the acrylate resin film with (dashed line) and without plasma exposure (solid line).

およびカルボキシル基が減少し、カルボニル基が増加していることが判明した。また、Fig. 3(b) に示した O_{1s} 光電子ピークにおいては、高結合エネルギー側の成分の減少が認められ、これはカルボキシル基のエーテル酸素

の減少を示唆する。つまり、アクリル系樹脂の表面は、Ar/O₂ 混合プラズマの暴露によって、表面酸化は生じないものの表面官能基に変化が認められ、特にカルボキシル基のエーテル酸素の状態変化が著しいことが明らかになった。

3.3 表面分子構造の解析

前節で述べたとおり、XPS はコアレベルスペクトルから表面官能基に関する情報が得られるものの表面構造を議論する際には、必ずしも十分な情報とはいえない。特に本実験のアクリル系樹脂試料では、分子内に2種のカルボキシル基を有することから表面化学構造の変化を官能基の変化のみから考察することができない。そこで、さらに詳細に表面化学構造を解析するため、XPS のバレンスバンドスペクトルの解析および static SIMS の2次イオンフラグメント解析を試みた。アクリル系ポリマーのモノマーへの開裂に関してはすでに報告も多く⁷⁾、本実験では特に側鎖の変化について解析した。

Fig. 4 にプラズマ暴露有無の試料のXPSバレンスバンドスペクトルを示す。Fig. 4において、プラズマ暴露により10および16 eV 付近のピーク強度の減少が認められる。これらのピークは Fig. 4 に図示したとおり、おのおのベンゼン環に隣接したカルボキシル基のエーテル酸素に局在化した電子対およびその隣りとの結合性軌道の電子のエネルギー単位に対応する。したがって、前節で述べたプラズマ暴露による表面官能基の変化は、ベンゼン環に隣接したカルボキシル基のエーテル酸素の変化であり、この部位で開裂が生じているものと推定される。

一方、Fig. 4 のスペクトルにおいて、プラズマ暴露により逆に増大するピークは、9 eV 付近に観測され、これはプラズマ暴露による生成物に由来するものと考えられる。プラズマ暴露によって上記の開裂が生じた結果形成される可能性のあるものとして、Fig. 1(b) に示すケトン型の分子が挙げられる。この Fig. 1(b) の分子に

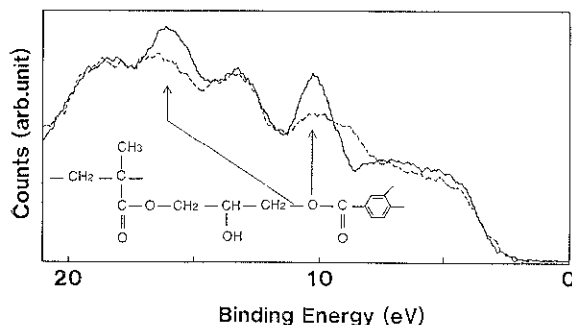


Fig. 4 XPS valence band spectra of the acrylate resin film with (dashed line) and without plasma exposure (solid line).

ついて計算した場合、カルボニル酸素の π 結合電子のエネルギー単位は9.2 eVであり、プラズマ暴露によって増大したピークのエネルギーに一致する。このことと前節のC_{1s} スペクトルにおけるカルボニル基の増加を考え合わせると、プラズマ暴露に伴う開裂により Fig. 1(b) に示すケトン型の分子が形成されている可能性が高いものと考察される。

Fig. 5 にプラズマ暴露有無の試料の static SIMS スペクトルを示す。static SIMS は2次イオンのフラグメント解析により表面の化学構造に関する情報が得られることから^{8,9)}、本実験では表面におけるポリマーの基本ユニットについての解析を試みた。メタクリレート系ポリマーは、static SIMS の測定における正の2次イオンとして Table 1 に示す各フラグメントの検出が Briggs らによって報告されている¹⁰⁾。本実験における試料は側鎖も重合しているため選択的に開裂しやすい結合部位が側鎖に存在した場合のみ Table 1 に示したRを含むフラグメントが検出されることになる。ここで、XPS バレンスバンドスペクトルの解析に基づき Fig. 1(b) に示すケトン型の分子が開裂によって生成したと仮定すると Table 1 のRは57 amu となる。そして、Fig. 5 の static SIMS スペクトルにおける41, 57, 69, 101, 115, 127, 141, 143 amu の各ピークは、Table 1 に示すメタクリレート系ポリマーの各フラグメントに帰属することができる。このことは、イオン照射によって Fig. 1(b) に示す分子が選択的開裂の結果形成されることを示しており、プラズマ暴露によっても同様の現象が生ずるもの

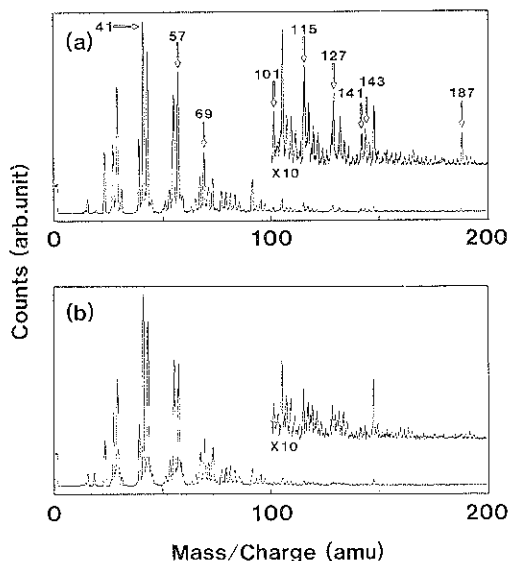


Fig. 5 Positive static SIMS spectra of the acrylate resin film with (b) and without plasma exposure (a).

Table 1 Possible structures of characteristic positive ions from alkylmethacrylate homo-polymers

Secondary ion	m/z
$\text{R} = \left[\text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right]$	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \end{array} \quad (41)$	41
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{C} = \text{O} \end{array} \quad (69)$	69
R (R)	57
$\text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{R} \quad (\text{R}+44)$	101
$\text{CH}_2 - \text{COOR} \quad (\text{R}+58)$	115
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{COOR} \end{array} \quad (\text{R}+70)$	127
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} = \text{C} \\ \\ \text{COOR} \end{array} \quad (\text{R}+84)$	141
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{COOR} \end{array} \quad (\text{R}+86)$	143

と推察される。

また、Fig. 5 の static SIMS スペクトルにおいて検出される 143 および 187 amu のピークは、Fig. 1(a) に図示したようなエステル試料に固有の開裂様式に従ったフラグメントに帰属することができる⁹⁾。そして、プラズマ暴露により 143 amu のピークは残存するものの、187 amu のピークは消失することからもこれまで述べてきた結果と同様にベンゼン環に隣接したカルボキシル基の隣りでの開裂が支持される。

4. 結 言

本稿では、薄膜のスputターコーティング時を想定した比較的短時間の Ar/O₂ 混合プラズマ暴露によるアクリル系樹脂表面の構造変化に関する解析結果を述べた。従来から行われてきた表面官能基や表面形態の調査に加えて、表面化学構造の変化を XPS および static SIMS を駆使し解析した結果、アクリル系樹脂の表面はプラズマ暴露により顕著な形態変化および表面酸化は認められな

いが、分子内の選択的な部位での結合の開裂が生じていることを解明した。そして、その結合の開裂部位は主にベンゼン環に隣接したカルボキシル基のエーテル酸素の隣りであり、その開裂の結果ケトン型の分子が生成することを明らかにした。本結果は、カラーディスプレイ用透明電極の樹脂基板と ITO 膜とのエッチングプロセスでの接着強度支配因子の考察において、そのメカニズムに関する重要な知見を提供するものとなった。つまり、樹脂基板表面のプラズマ変質に伴う耐薬品性の低下がエッチングプロセスでの ITO の接着強度低下原因であり、この耐薬品性の低下メカニズムを表面化学構造の変化から解明することができた。これらの知見が耐プラズマ性に優れた樹脂材料の開発など ITO の接着強度向上に寄与することを期待する。また、最近実用化の段階に入った static SIMS および XPS のバレンスバンドスペクトルの解析は、実際の表面のキャラクタリゼーションに有効であることを本稿での解析例は示しており、今後多分野の解析への応用展開が見込まれる。

文 献

- 1) 塩崎 忠：日本薄膜年鑑 1990/91 年度版（日本工業技術振興協会，1991）。
- 2) 西河正三郎：実務表面技術 **32** (8)，414 (1985)。
- 3) 林 泰夫，松本 潔：質量分析 **39** (2)，93 (1991)。
- 4) Y. Nakayama, F. Soeda, A. Ishitani and T. Ikegami: Polymer Eng. Sci. **31** (11)，812 (1991)。
- 5) K. Suzuki, K. Matsumoto and T. Takatsuka: Thin Solid Films **80**, 67 (1981)。
- 6) 角田光雄：プラスチックエージ **36** (9)，192 (1990)。
- 7) H. Hiraoka: IBM J. Res. Dev. **21**, 121 (1977)。
- 8) 林 泰夫，松本 潔：日本セラミック協会学術論文誌 **100**, 8, 1038 (1992)。
- 9) D. Briggs, A. Brown and J.C. Vickerman: Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry (John Wiley & Sons, 1989)。
- 10) M.J. Hearm and D. Briggs: Surf. Interface Anal. **11**, 198 (1988)。