

自己組織膜テンプレートを用いた光機能性 パターン薄膜の合成

物質・材料研究機構 物質研究所
*名古屋大学大学院工学研究科

齋藤 紀子・河本 邦仁*

Pattern-Deposition of Optoelectronic Ceramic Films Using Self-Assembled Monolayer Template

Noriko Saito, Kunihiro Koumoto*

Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science

*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. はじめに

ここ数年で家庭やオフィスのパソコンモニタがブラウン管から液晶ディスプレイに移行しており、また家庭用テレビも薄型化、液晶化が進みつつある。さらに進んだ次世代フラットパネルディスプレイの研究もさかんである。

酸化亜鉛は低加速電圧で発光するという優れた蛍光特性を持つため¹⁾、これを用いたフィールドエミッション型ディスプレイ (FED) は、従来の液晶型よりもさらに低電力小型のディスプレイとして期待されている。また酸化亜鉛は、透明導電性を有するため、ディスプレイの透明電極材料としても有力な候補となっている。

これらのデバイス化にあたっては、その配列・積層化のためのパターンニング技術が不可欠である。通常はスパッタリング法やレーザアブ

レーション法などにより作製した薄膜をエッチングしてパターンを得ているが、製膜時に加熱が必要なために、生産コストもかかるだけでなく、基板は耐熱性の材質に限られていた。

そこで、低温プロセスで酸化亜鉛パターンを得る新技術が求められていたが、最近我々は、有機テンプレートを用いたバイオミメティックな方法を応用して、低温水溶液中で酸化亜鉛を直接マイクロパターン析出させるプロセスの開発に成功した^{2),3)}。ここでは、酸化亜鉛パターンの合成プロセスと、そのルミネッセンス測定について紹介する。

2. 自己組織膜 (SAM) テンプレートを用いるパターンニング

我々のグループでは、パターン化した自己組織膜 (SAM) テンプレートを利用したセラミックスのパターンニング法の開発に取り組んでいる^{4)~6)}。SAM のパターンを用意すると、表面官能基によって無機固体の析出速度が異なるので、反応性の差を利用して特定の部分に選択的

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1
独立行政法人 物質・材料研究機構
物質研究所 電子セラミックスグループ
TEL 0298-58-5643
FAX 0298-55-1196
E-mail: SAITO.Noriko@nims.go.jp

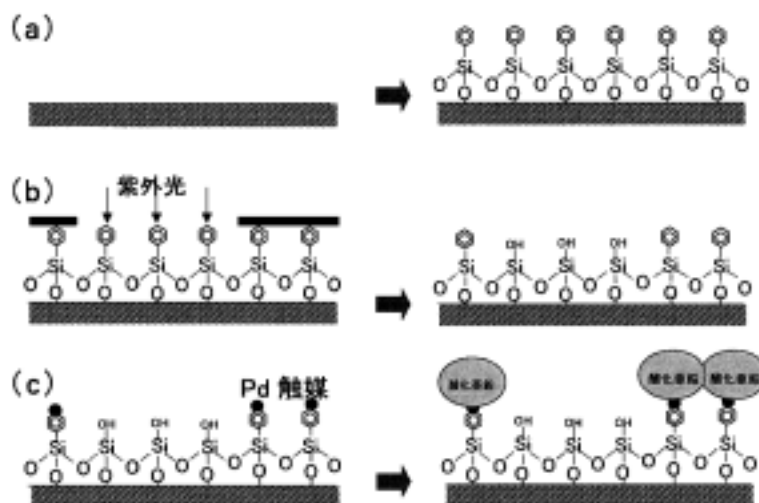


図1 (a)自己組織膜の作製, (b)紫外光による自己組織膜のパターン化, (c)フェニル基上への触媒付与と酸化亜鉛析出。

にセラミックス膜を成長させることが可能である。

今回紹介する酸化亜鉛のパターニングは、触媒粒子をパターン化 SAM のある表面にのみ付着させ、それによって促進される析出反応で酸化亜鉛パターン析出させるというものである。合成方法の概略を図1に示す。まず、基板を自己組織膜物質、フェニルトリクロロシランのトルエン溶液に浸し、フェニル基表面 SAM を形成する。次に、フォトマスクを介して UV 照射して、部分的に OH 基に変性させる。この基板をパラジウム触媒液に浸すと、フェニル基表面 SAM 部分にのみに触媒粒子を付着させることができる⁷⁾。酸化亜鉛の析出は、伊崎らによって開発された無電解析出法⁸⁾を用いた。基板をジメチルアミンボラン (DMAB) と硝酸亜鉛の混合中性水溶液に浸すと、DMAB の酸化によって生じた電子によって硝酸イオンが亜硝酸イオンに還元される。この反応にともなって pH が上昇し、酸化亜鉛を析出させることができる。この反応は触媒が付着した箇所でのみ局所的に進行するため、触媒を付けた SAM テンプレートを基板に用いると、酸化亜

鉛を任意の位置に選択析出させることができる。

3. 酸化亜鉛マイクロパターンとルミネッセンス

図2に、上記のプロセスにより作製した酸化亜鉛パターンの SEM 像を示す。白く見える部分が析出した酸化亜鉛であるが、これを高倍率 (図2(b)) でみると、粒径約 0.2 μm の酸化亜鉛粒子より構成されていることが分かる。線幅では最小 1 μm のラインパターンの描画に成功し、パターンの解像度は粒径の数個分相当と見積もられた。さらに、条件を最適化することで粒径を小さくすればサブミクロン幅も可能であると考えている。

このパターンの蛍光特性をカソードルミネッセンス (CL) により評価した結果が図3である。CL は加速電子によって固体内電子が励起されて発光する現象で、フィールドエミッションディスプレイの作動をデモンストレーションしたことに相当する。ルミネッセンススペクトルを図3(a)に示したが、アニールなしの試料であるにもかかわらず、酸化亜鉛の析出した

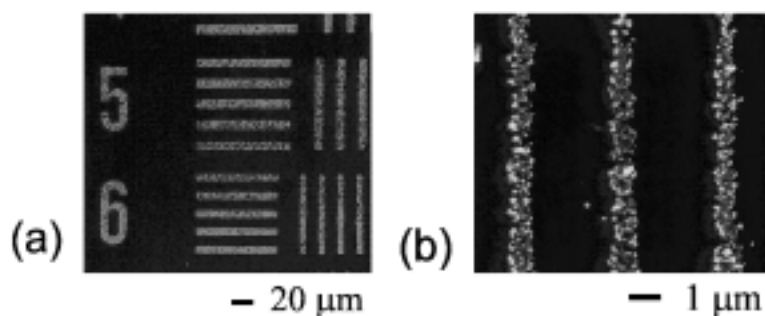


図2 酸化亜鉛パターンのSEM写真。(a)約10 mmラインでの描画。(b)1 mmライン。

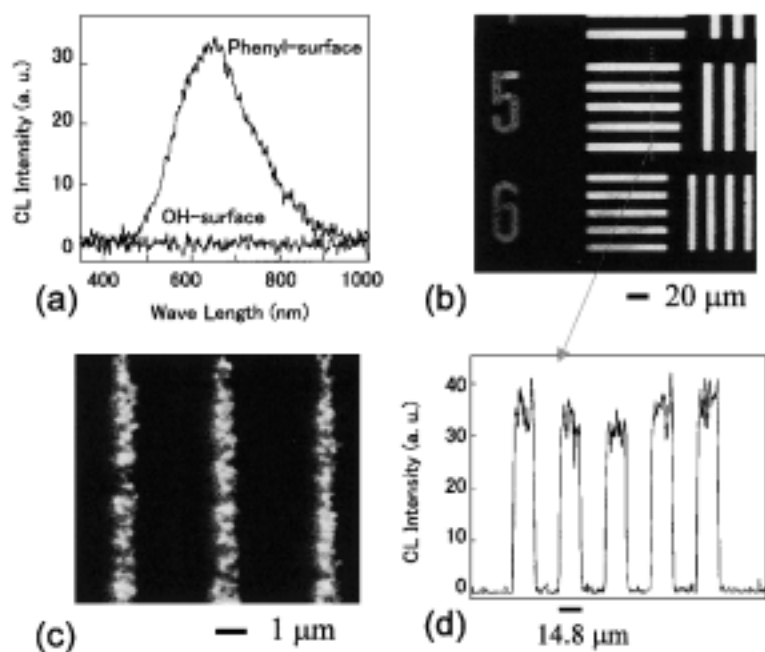


図3 (a)フェニル基および水酸基上でのカソードルミネッセンススペクトル。(b)図2aと同じ部分の600 nmの蛍光パターン。(c)図2bと同じ部分の蛍光パターン。(d)図b中の線に沿ってのルミネッセンス強度のラインスキャン。

フェニル基上で500–800 nmの可視光発光が観測された。通常の酸化亜鉛のグリーン発光(530 nm)よりも長波長の発光であったのは、今回の試料が低温の水溶液中で作製されたため、なんらかの欠陥を含んでいるためと考えられる。

図3(b)–(c)には、図2に示したSEM写真と同じパターンからの600 nm発光マップを示

したが、ほとんどSEM写真と同じイメージが得られた。図3(c)を見ると、一つ一つの酸化亜鉛粒子が発光しているのがわかる。図3(d)にはルミネッセンスのラインスキャンの結果を示した。酸化亜鉛パターンからの発光強度のむらは少なく、特性の点でも比較的均質な膜であることが確認された。

4. おわりに

今回の酸化亜鉛パターニング法では、これまでの高温環境下での薄膜作製-エッチングというプロセスとは異なり、約 50°C の低温、常圧、中性水溶液中という条件で直接パターン析出ができるため、コストを低減化できるばかりでなく、基板の材料制約がほとんどないのが特徴である。有機基板への適用を試みることで、将来考えられている高分子を主体とした折り曲げ可能なフレキシブルディスプレイへの応用にも期待できる。また、SAM 上に付着させた触媒上で局所的に反応促進させるこの方法は、酸化亜鉛だけではなく、他の酸化物セラミックスのパターン析出に応用できるため、セラミックスプロセッシングの新技术として展開できると考えている。

参考文献

- 1) K. Morimoto, Phosphor Handbook, (Ed: S. Shionoya and W. M. Yen), CRC Press, Chap. 8, (1998).
- 2) N. Saito, H. Haneda, T. Sekiguchi, N. Ohashi, I. Sakaguchi and K. Koumoto, "Low-Temperature Fabrication of Light-Emitting Zinc Oxide Micropatterns Using Self-Assembled Monolayers," Adv. Mater., 14 [6], 418 (2002).
- 3) N. Saito, H. Haneda, D. Li and K. Koumoto, "Characterization of Zinc Oxide Micropatterns Deposited on Self-Assembled Monolayer Template," J. Ceram. Soc. Japan, 110 [5], 386 (2002).
- 4) K. Koumoto, S. Seo, T. Sugiyama, W. J. Dressick, "Micropatterning of Titanium Dioxide on Self-Assembled Monolayers Using a Liquid-Phase Deposition Process," Chem. Mater., 11 [9], 2305 (1999).
- 5) N. Saito, H. Haneda, W. S. Seo, K. Koumoto, "Selective Deposition of ZnF(OH) on Self-Assembled Monolayer in Zn-NH₄F Aqueous Solution for Micropatterning of Zinc Oxide," Langmuir, 17 [5], 1461 (2001).
- 6) Y. Masuda, W. S. Seo, K. Koumoto, "Selective Deposition and Micropatterning of Titanium Dioxide on Self-Assembled Monolayers from a Gas Phase," Langmuir, 17 [16], 4876 (2001).
- 7) W. J. Dressick and J. M. Calvert, "Patterning of Self-Assembled Films Using Lithographic Exposure Tools," Jpn. J. Appl. Phys., 32 [12], 5829 (1993).
- 8) M. Izaki and T. Omi, "Transparent Zinc Oxide Films Chemically Prepared from Aqueous Solution," J. Electrochem. Soc., 144 [1], L3 (1997).