高分子上の銀薄膜の光照射下における安定性*

川本 悟志**・後藤 優実**・福田 伸**
中浦 誠**・須藤 和冬**

(受理1996年12月2日, 掲載決定1997年2月1日)

Stability of Silver Thin Films on Polymer Substrate under Intense Visible Light

Satoshi KAWAMOTO, Yumi GOTOU, Shin FUKUDA,
Makoto NAKAURA and Kazufuyu SUDOU

(Central Research Institute, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., 1190 Kasama-cho Yokohama 247)

(Received December 2, 1996, Accepted February 1, 1997)

1. はじめに

高分子基板上に無機薄膜を形成する技術は、古くは金系銀系の製造までさかのぼることができるが、近年は、磁気テープに代表される磁気記録媒体、CD (Compact Disc) に代表される光記録媒体、タッチパネル用の透明導電性フィルムに代表される情報機器分野へと幅広い応用をもっている。これら光学的、電氣的、磁氣的機能を有するいわゆる機能性材料において、その有機無機界面の果たす役割は、単なる密着性の問題に留まらず、機能を決定する上において重要な役割を果たす場合もある。すなわち、基板前処理やアンダーコートにより、薄膜の密着性のみならず薄膜の構造や結晶性、導電性、耐摩耗性等が大きく変化することが知られている。しかしながら、高分子基板上の薄膜に関する基礎的な研究は、無機基板上の薄膜に関する基礎的な研究に比べかなり少ないのが現状である。

銀は古くは装身具、近年では歯科材料、電気接点等に用いられていることから、大気中での腐食メカニズム¹⁾をはじめ合金の乾食²⁾、湿食³⁾等多くの研究がある。また、銀薄膜に関してはPMMA (ポリメタクリル酸メチル Poly (methyl methacrylate)) 上の銀薄膜の耐久性に関する研究⁴⁾や、PET (ポリエチレンテレフタレート

Poly (ethylene terephthalate))/TiO₂/Ag/TiO₂からなる熱線反射フィルムに関する研究^{5,6)}等がある。

PET フィルム上に銀薄膜を形成した光学反射フィルムは、銀薄膜表面をPET フィルムで保護できるため、液晶ディスプレイのバックライトの反射体として広く使用されている。我々は、銀薄膜を形成したPET において、PET 側から銀薄膜に高温下で光照射を行うと、反射率が著しく低下する現象に遭遇し、これがPET と銀の界面において物質の移動をともなう劣化現象であることを見いだした。また、上記劣化を抑制する方法を検討した結果、銀を成膜する前に行う、PET 表面の前処理が大きく影響することがわかった。そこで、本研究ではPET 上にスパッタリング法で作製した銀薄膜の光照射下における安定性に関して、その劣化現象及び抑制方法について報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

PET フィルム上に銀をスパッタリングにて成膜し、PET/銀薄膜からなる試料を作製した。PET には透明性、耐候性に優れる紫外線吸収剤入りの光学グレード品を用いた。PET の厚みは25 μm である。銀薄膜は、純度99.9%以上のターゲットを用いて、DC マグネトロンスパッタにより成膜した。はじめにPET フィルムを基板にセットしたのち、スパッタ室を 2.6×10^{-3} Pa 以下まで真空排気し、続いてスパッタガスとしてアルゴンガス

* 平成8年10月31日 第37回真空に関する連合講演会で講演

** 三井東圧化学(株)総合研究所 (〒247 神奈川県横浜市栄区笠間町1190 番地)

Fig. 1 Light spectrum in this experiment for accelerating light Induced degradation.

をチャンパー内に 1.5×10^{-1} Paまで導入し、DCグロー放電を起こした。用いたターゲットの直径は10 cmφであり、ターゲット基板間距離は50 mmである。また、放電電圧は約300 V、電流値は0.25 Aである。5分のプレスバタの後、6分間成膜し、銀薄膜を150 nm成膜した。成膜速度は25 nm/minである。成膜中の基板の加熱は特に行わなかった。

2.2 光照射試験

光照射には、山下電装ソーラーシミュレータ（型式YSS-505H）を用いた。ランプはキセノンランプであり、スペクトル分布はAM (Air Mass) 1.5近似（中緯度地域の太陽光のスペクトルに相当）である。なお、PET自体の劣化を防ぐため、光源と試料の間には紫外線カットフィルター（東芝化成工業㈱シャープカットフィルター型番L-39）を設置し、390 nm以下の紫外光を除去した。キセノンランプの紫外線カット後のスペクトルをFig. 1に示す。光照射は試料のPET面側より行い、試料表面での照射強度は500 mW/cm²とした。これはいわゆる5 SUNとよばれるもので、晴天時正午の太陽光強度の約5倍に当たる非常に強い光である。さらに劣化を加速するために試料裏面の板状ヒーターにより試料を加熱し、試料温度を100°Cとし試験を行った。

2.3 評価

光照射前後での、分光反射率は、日立自記分光光度計（U-3400）にて測定した。測定には150 φの積分球を用い、リファレンスにはアルミナの標準白色板を用いた。光照射試験後の試料断面観察及び電子線回折（ビーム径10 nm）は、分析電子顕微鏡（TEM (Transmission Electron microscope)：日本電子JEM-2010）を用いて行っ

Fig. 2 Change in reflection spectra as a function of light exposure time. — Non-exposure, ----- after 140 hours, after 210 hours, - · - · - after 310 hours.

た。また、PET/銀薄膜界面の定性分析はEDS（エネルギー分散型X線分光器 Energy Dispersion X-ray Spectroscopy）により行った。銀薄膜の結晶構造はXRD（X線回折装置 (X-ray diffraction)：理学RINT-1500）を用いて評価した。

3. 結果及び考察

3.1 PET/銀薄膜の光劣化現象

PET/銀薄膜からなる試料にPET側よりキセノンランプ光を照射した際の、試料の分光反射率の変化をFig. 2に示す。光照射140時間後には、400 nm～600 nmの反射率が低下した。210時間後、310時間後には反射率がさらに大きく低下し、試料は赤紫色に変色した。光照射試験後の試料について、PET面より光学顕微鏡観察を行ったところ、数μm程度の粒子が観察された。更に、サンプル断面のTEM観察を行った。Fig. 3よりPETと銀薄膜の界面において多数の粒子が観察された。更に詳細に観察するとFig. 4に示すように、粒径～数10 nmの粒子がPETフィルム中に～数10 nm入り込んでいることが観察された。断面TEM写真で観察された粒子の大きさは、光学顕微鏡で観察された粒子よりも二桁ほど小さい。このことから光学顕微鏡で観察された粒子は数10 nm程度の1次粒子が集合した2次粒子であることが推定された。これらの1次粒子像を拡大すると格子縞が観察されることから、1次粒子は結晶で存在することが分かった。粒子の電子線回折像より、粒子の90%が銀単体であり、10%が銀の酸化物であることが示された。銀薄膜のXRDでは、銀の酸化物、硫化物、塩化物等の化合物は同定されなかった。PETと銀薄膜の界面、銀薄膜層について行ったEDSによる定性分析でも銀の化合物を示唆するような硫黄、塩素等の元素は検出されなかった。着色の原因に関しては電子遷移による吸収の他

Fig. 3 Cross-sectional TEM view of the Interface between silver thin film and PET substrate.

Fig. 4 TEM view of small particles observed at the Interface between silver thin film and PET substrate.

に、散乱、干渉、波長分散等の幾何学的、物理的原因が考えられる⁷⁾。今回の PET/銀薄膜からなる試料における変色を伴う光劣化現象は、銀の硫化、酸化による吸収の変化が原因ではなく、銀が PET 中に移動し、粒子を形成したことによる幾何学的、物理的な着色によると考えられる。同様な着色現象として、透明セラミックス表面にイオン打ち込みにより形成された金属微粒子による着色が報告されている⁸⁾。

3.2 金属表面修飾処理

PET/銀薄膜の光劣化現象においては PET と銀薄膜の界面が重要であることがわかった。よって、PET と銀薄膜の界面状態を変化させることによって光劣化挙動を大きく変化させることができるのではないかと考えた。そこで我々は、銀薄膜と PET との界面に 1~2 原子層相当の微量の金属を挿入することを考えた。具体的には、2.1において PET 上に銀薄膜を形成する前に、DC マグネトロンスパッタリング法にて 1~2 原子層分、付着原子量にして $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の微量の金属を PET 表面に付着させ、その後引き続き銀薄膜をスパッタリング法にて成膜した。上記 PET 表面に微量の金属を付着させることを、今後、PET 表面の金属表面修飾処理と呼ぶ。金

属表面修飾処理の際の放電ガスにはアルゴンを用いた。また圧力は $1.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ である。金属として Ti, Cu, V, Zn, Al を用いた。

はじめに Ti で表面修飾処理を行った PET 表面の AFM (原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy)) 観察を行った。今回用いた PET 表面の Ra 値 (中心線平均粗さ) は数 nm 程度であるが、表面修飾処理前後で PET 表面の形状変化は観察されなかった。次にこのサンプルの表面を AES (オージェ電子分光法, Auger Electron Spectroscopy) で観察した結果を Fig. 5 に示す。390 eV 及び 421 eV のピークより PET 表面に明らかにチタンが存在することがわかる。また、390 eV のピークが 421 eV より大きくなっているが、これは酸化チタンの波形に近いものである。これとは別にチタン修飾処理に続いて銀成膜したサンプルの PET と銀薄膜との界面を AES で観察したが、同様な酸化チタン相当のピークを得た。

以上のことより、金属表面修飾処理により、PET 表面に微量の金属を付着させることができることがわかった。よって、Ti, Cu, V, Zn, Al で金属表面修飾処理を行ったサンプルを作製し、光照射試験を行ったところ、劣化挙

Fig. 5 AES spectrum of PET surface treated with Ti.

動に大きな変化が生じた。光照射試験の結果を Fig. 6 に示す。アルミで表面修飾処理を行ったサンプルでは表面修飾処理を行わなかったサンプルに比べ反射率の低下が加速されているが、Ti, Cu, V, Zn では反射率の低下が抑制されている。特に Ti においては反射率の変化が殆ど見られないことがわかった。

PET と銀薄膜の界面に挿入した 1~2 原子層の微量の金属が銀の PET 中への移動に大きな影響を与える理由は明らかではない。また、用いた金属により挙動が大きく異なる理由についても不明である。我々は、金属表面修飾処理面上に形成された銀薄膜の膜質に注目し XRD により結晶性の評価を行った。その結果、金属表面修飾を行ったすべてのサンプルにおいて結晶性が向上していることがわかった。また、チタン表面修飾処理を行ったサンプルでは、(200)面のピークが強くなっており配向が変化していることがわかった。しかしながら、銀薄膜の結晶性によって金属表面修飾処理の効果を説明することはできない。そこで現在我々は以下の 2 つの報告などから、光照射下で銀が PET 中に移動するのは、PET と銀薄膜の接触界面近傍に発生する界面電位によるものであり、PET と銀薄膜の界面に 1~2 原子層の金属を挿入したことにより、光劣化挙動が大きく変化したのは、PET と銀薄膜の界面電位が金属の挿入により変化したことによるのではないかと推測している。2 つの報告とは、高分子と金属の界面において高分子側に数 nm 幅の空間電荷層が形成されており、そこでは 10^8 V/m オーダーに達する高い電界が発生しているとする報告^{9,10)}であり、また金属と半導体の界面電位であるショットキーバリアが金属と半導体との界面に数原子層の金属を挿入することにより大きく変化するとする報告¹¹⁾である。

4. ま と め

Ag/PET からなる試料に、PET 側より光照射を行っ

Fig. 6 Decrease in reflectance at 550 nm as a function of light exposure time. PET surfaces are treated with Δ non, $\bullet$ Ti, $\blacktriangle$ Cu, $\blacksquare$ V, $\circ$ Zn, $\triangle$ Al.

たところ、赤紫色に着色し反射率が低下した。着色は、Ag/PET 界面において、粒径数 10 nm の多数の銀粒子が PET 中に入り込んだことによることがわかった。上記光劣化を抑制する方法としては、Ag との界面を形成する PET 表面を、金属表面修飾処理することが有効である。表面修飾処理する金属としては、 $\text{Ti} > \text{Cu} > \text{V} > \text{Zn}$ の順で効果が大きく、Al は逆効果であることが分かった。

〔文 献〕

- 1) T. E. Graedel: J. Electrochem. Soc., 139(7) (1992) 1963.
- 2) 八百周作, 加来久幸, 中村 崇: 日本金属学会誌, 第51巻 (1) (1987) 63-69.
- 3) 中田正隆, 大沢正人, 鹿園直建, 本間久英, 塚本師子: 表面技術, Vol. 45(1) (1994) 98.
- 4) Paul Schissel, H. H. Neidlinger and A. W. Czander-na: NO. SERI-PR-255-2493, PAGE. 43p, (1985).
- 5) K. Chiba and K. Nakatani: Thin Solid Films, 112 (1984) 359.
- 6) K. Chiba and K. Suzuki: Solar Energy Materials and Solar Cells, 25 (1992) 113.
- 7) K. Nassau: Sci. Am., 243 (1980) 106.
- 8) 齊藤幸典, 管ノ又伸治: 放射線と産業, No. 64 (1994) 58.
- 9) A. Fukuda, E. Itoh and M. Iwamoto: T. IEE Japan, Vol. 113-A(11) (1993) 777.
- 10) E. Itho, Y. Niwa and M. Iwamoto: T. IEE Japan, Vol. 116-A(1) (1996) 36.
- 11) M. Yamada, A. M. Green, A. Herrera-Gomez, T. Kendelewicz and W. E. Spicer: Appl. Phys. Lett., 59(24) (1991) 3121.