

プラズマ処理による材料の高機能化に関する研究

- プラズマ処理による導電性ガラスの表面改質 -

飯村修志* 佐藤 賢*

1. 緒言

プラズマは、電場を用いて原子をイオンと電子に分離させた非常に高活性な状態であるため、低温で超高温に匹敵する反応を起こさせることができる。これにより、通常では実現不可能な種々の処理が可能となる。特に表面改質には大きな効果が期待されており、エッチングやコーティング、プラスチックの親水化処理など産業への応用が期待されている。

本研究では、EL 素子や光化学太陽電池等の幅広い分野に活用されている導電性ガラスに着目して、プラズマ処理による表面改質を施した際の表面特性の変化等について検討を行った。

2. 実験方法

導電性ガラス試料には、市販の NESA ガラスを用いた。表面のプラズマ処理には、アルゴンプラズマを用い、出力 200W、アルゴンガス流量 20sccm、照射時間 5min、基板温度制御なしの条件で処理を行った。

表面特性の変化は、水の接触角測定による表面濡れ性の変化、電気抵抗の測定（導電性）、及び電子顕微鏡（SEM）による表面形状観察により評価した。

また、プラズマ処理により表面を改質した NESA ガラスについて、水溶液中での電極特性の変化を検討するため、銅めっき過程における銅の析出状態を SEM で観察した。

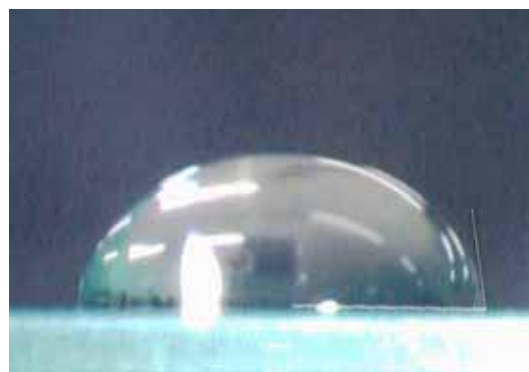
3. 結果と考察

3.1 プラズマ処理による導電性ガラス表面の改質

導電性ガラスは、ガラス特有の透光性と電極としての導電性から、有機 EL 素子や光化学太陽電池など様々な用途に活用されており、多くの場合その表面に機能性薄膜を形成させて使われている。薄膜形成には、高分子の固着やゾルゲル法などの安価な湿式法がよく利用されており、ムラやピンホール等の製品不良の原因となる表面濡れ性が重要な因子となっている。本研究では、導電性ガラスの持つ利点を保持しながら、表面濡れ性を改善することを目的に、プラズマ処理の有効性を検討した。

導電性ガラスにプラズマ処理を施すことで、表面の濡れ性がどの程度変化するか評価するため、水との接触角を測定した結果を表 1 に示した。また、図 1 に、接触角試験において、導電性ガラス上に滴下した水滴の側面からの拡大写真を示した。表 1 に示した水の接触角の値は、角度が大きいほど表面の水はじきが大きいかを示している。プラズマ処理前の導電性ガラスは、滴下した水が半球状に広がり、比較的大きな接触角を示した。その基板にプラズマ処理を施すと、水がかなり広範に広がって、接触角が小さく濡れ性が向上していることがわかった。表 2 には、プラズマ処理前後の導電性ガラス基板の電気的特性を評価するため、

皮膜の抵抗を測定した結果を示した。抵抗測定によって得られた値は、プラズマ処理前後でほとんど変化がなく、プラズマ処理が電気伝導性に影響を与えないことがわかった。これらのことから、プラズマ処理は導電性ガラスの電気的特性を変えずに、表面濡れ性を改善できる手法であることがわかった。



(a) 未処理の導電性ガラス板



(b) プラズマ処理を施した導電性ガラス板

図 1 . 接触角試験における各基板上的水滴の様子

表 1 . 導電性ガラスの表面濡れ性試験結果

	未処理	プラズマ処理
水の接触角 (°)	81.2	8.57

表 2 . 導電性ガラスの電気抵抗測定試験結果

	未処理	プラズマ処理
抵抗	135.0	135.3

幅 5mm、評点間距離 70mm、膜厚一定

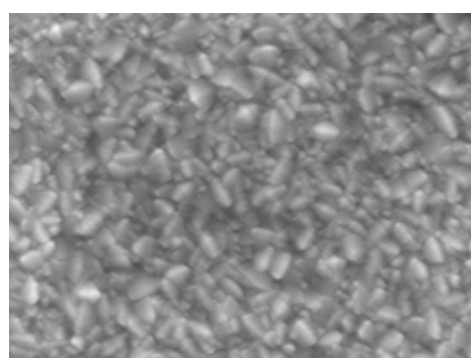
3.2 電極特性における表面濡れ性の影響

3.1 に示したように、プラズマによる表面処理は、導電性ガラスの電気的特性を変化させずに表面濡れ性だけを変えることができる。そこで、未処理の導電性ガラスとプラズマ処理を施した導電性ガラスを電極として使用し、電解過程における表面濡れ性の影響について検討した。

試験は、表 3 に示した組成の電解浴を用いて、電流密度 2A/dm^2 の定電流電解で銅を電析させ、その時の銅表面の形状を、走査型電子顕微鏡で観察することにより評価した。図 2 に、電析前のプラズマ処理前後の導電性ガラス表面の形状を示した。プラズマ処理による導電性ガラスの表面形状に対する影響は確認でき

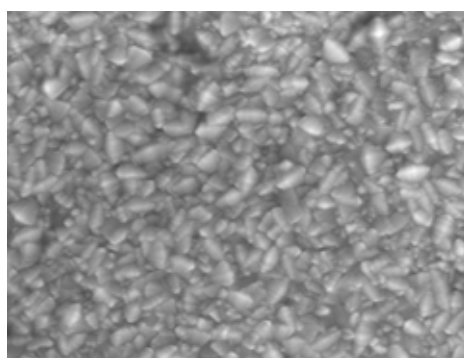
ず、プラズマ処理によって導電性ガラス表面の凹凸がほとんど変化しないことがわかった。

図 3 に、プラズマ処理有無の基板に銅を析出させた時の表面形状を示した。銅の析出初期 (1C/cm^2) の過程では、プラズマ処理の有無で析出状態に大きな違いがみられた。未処理の基板上に析出した銅は、結晶粒が局所的に集積しているのに対して、プラズマ処理を施した基板では、明らかに多核化、平滑化していることがわかった。また、析出量が 10C/cm^2 になると、初期の析出状態に比べプラズマ処理の影響が明確でなくなるものの、プラズマ処理基板で成長したものは、個々の結晶粒が大きく、それぞれが比較的分離した状態で存在していることがわかった。



2 μm

(a) 未処理の導電性ガラス基板

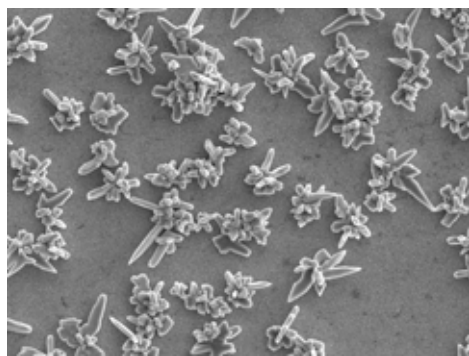


2 μm

(b) プラズマ処理を施した導電性ガラス基板

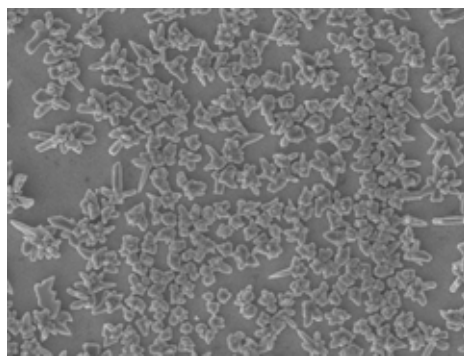
図 2 . プラズマ処理前後の導電性ガラス基板の走査型電子顕微鏡による表面形状観察結果

1 C/cm²



20 μm

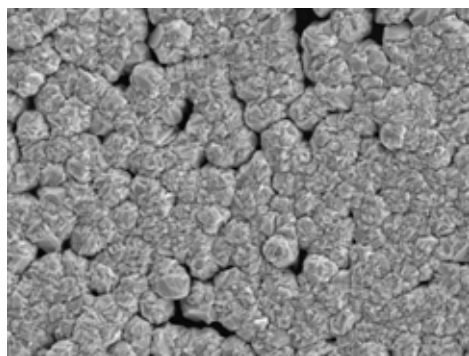
(a) 未処理の導電性ガラス基板



20 μm

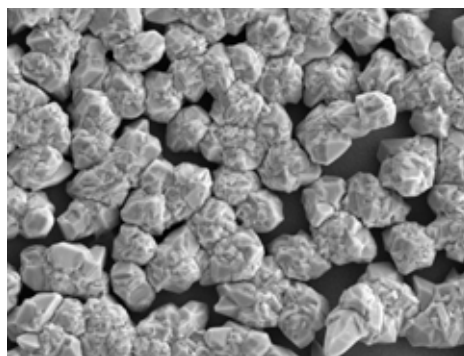
(b) プラズマ処理を施した導電性ガラス基板

10C/cm²



20 μm

(a) 未処理の導電性ガラス基板



20 μm

(b) プラズマ処理を施した導電性ガラス基板

図 3 . プラズマ処理前後の導電性ガラス基板上に析出させた銅結晶表面の電子顕微鏡観察結果

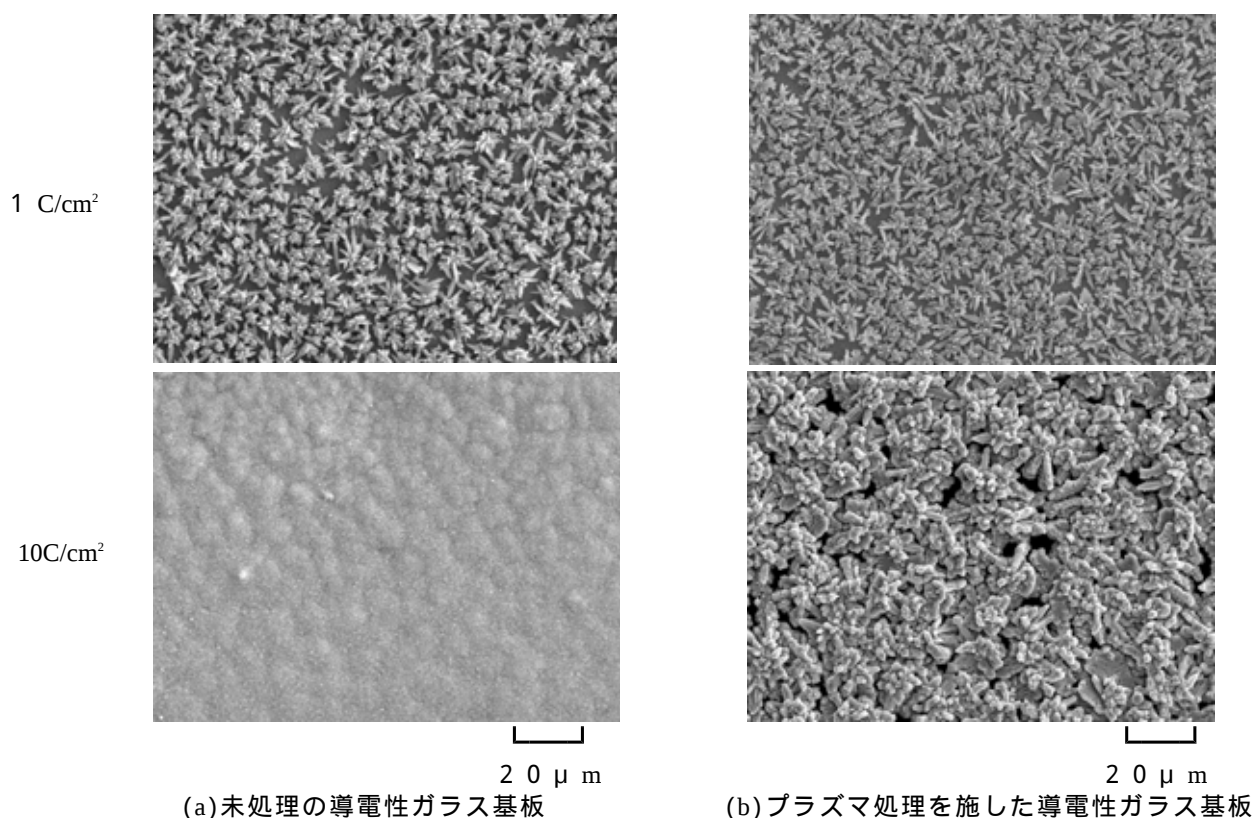


図 4 . プラズマ処理前後の導電性ガラス基板上にチオ尿素を添加して析出させた銅結晶表面の電子顕微鏡観察結果

図 4 には、添加剤としてチオ尿素を 20ppm 添加した際の銅の析出状態を示した。チオ尿素は、銅めっきにおいて、表面を平滑化させる鏡面効果を示す添加剤として活用されている。その効果は、添加剤量によって変化し、添加剤量の少ないところではデントライト型の針状結晶が得られ、添加剤量を増やすと鏡面状の表面を得ることができる¹⁾。導電性ガラスの場合、20ppm の添加量では、初期に針状の結晶を示し、皮膜が成長するに従い平滑な表面へと移行していることがわかった。一方、プラズマ処理を施した導電性ガラスの場合は、初期の析出状態は、未処理の場合とほとんど違いが見られないが、成長後の表面は未処理の場合と大きく異なり、凹凸の激しい粗い表面形状になっていることがわかった。添加剤無しの場合と比べると、結晶粒の成長が進まず、小さな結晶粒が集積している状態であることがわかり、チオ尿素の成長点抑制効果が働いていることがわかる。これらのことから、基板へのプラズマ処理は、添加剤そのものの効果を抑制するものではなく、銅の析出を含めた添加剤の作用機構に幅広く影響を与えているものと考えられる。

4.まとめ

導電性ガラス表面へのプラズマ処理によって、導電特性を変えことなく表面の濡れ性を大きく改善することができた。これによって、有機 E L の様な水溶液等を使った導電性ガラス表面への皮膜形成が容易になり、ピンホール等の成形不良を軽減することができると考えられる。

また、電極の表面濡れ性による電解反応への影響を、銅めっきにより評価した結果、濡れ性の違いで電析する銅の析出形状が変化することがわかった。さらに、これらの効果は、添加剤使用時に影響が顕著に現れることが確認できた。

参考文献

- 1) 飯村修志, 前田重之, 吉原佐知雄, 佐藤栄一, 表面技術, 44, 1119-1122 (1993)