

## 有機絶縁材料の化学構造を分析可能にする 良導電薄膜の蒸着条件の確立

### Establishment of Vapor Deposition Condition of Thin Film with Good Conductivity to Enable to Investigate Chemical Structure of Organic Insulating Material

田路 智也<sup>a</sup>, 小林 敦<sup>a</sup>, 丸山 研<sup>a</sup>, 豊田 由衣<sup>a</sup>, 山村 浩樹<sup>a</sup>, 泉 謙一<sup>a</sup>,  
江島 丈雄<sup>b</sup>, 大河内 拓雄<sup>c</sup>

Tomoya Taji<sup>a</sup>, Atsushi Kobayashi<sup>a</sup>, Ken Maruyama<sup>a</sup>, Yui Toyoda<sup>a</sup>, Hiroki Yamamura<sup>a</sup>, Kenichi Izumi<sup>a</sup>,  
Takeo Ejima<sup>b</sup>, Takuo Okouchi<sup>c</sup>

<sup>a</sup>JSR 株式会社, <sup>b</sup>東北大学, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>JSR Corporation, <sup>b</sup>Tohoku University, <sup>c</sup>JASRI

光電子顕微鏡 (PEEM: Photoelectron Emission Microscopy) は、任意の領域における特定元素の化学状態分析や空間的に高分解能な分析が可能であることから、膜面内の元素・構造分布、及び異種接合界面の分析に有用な分析手法である。しかしながら、電気伝導率の低い有機絶縁膜に対しては、帯電が発生するため構造分析が困難であるという問題がある。そこで本研究では、電気伝導率の高い金属である Pt、Au、及び Cu を有機絶縁膜上に成膜して、PEEM 測定を行った。結果、有機絶縁材料に Pt や Cu を成膜することにより、帯電することなく、O、及び FK 吸収端の XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) を測定にすることに成功した。

キーワード： PEEM、XAFS、有機絶縁材料、帯電

#### 背景と研究目的：

当社では、自動車タイヤをはじめ、各種工業ゴム製品等のエラストマー材料、液晶ディスプレイや有機 EL 用材料、次世代向け半導体材料、診断試薬材料といった高分子材料の開発を行っている。これら高分子材料では多くの場合、膜状態で使用するため、膜面内の元素・構造分布、及び異種接合界面を理解することは、材料開発の効率、及びスピードの加速につながると期待される。具体的には、ポリマーブレンドにおける海島構造のような膜面内の元素・構造分布、ライン/スペース、及びホールといった様々なパターンの接合界面の分析である。任意の領域における化学状態分析が可能であることや空間的に高分解能な分析が可能であることの 2 つを満たしている SPring-8 BL17SU にある PEEM を用いれば、上記のような構造が分析可能になると期待できる。

しかしながら、PEEM は、絶縁性の高い試料に対しては帯電が発生するため、正しいスペクトルが得られないという問題がある[1]。これまでの検討で、①電気伝導率の高い薄膜の表面への成膜[1]、②長時間の光照射による局所構造の変性[2]、③観察対象周りへの Au の成膜[3]、④電子銃による電子の供与[4]という試みがなされているものの、それぞれに懸念点があり、解決策は現在も模索している状況にある。これまでの報告例[5, 6]の通り、有機材料は X 線照射による試料ダメージもケアする必要があることを考慮すると、電気伝導率の高い薄膜を保護膜として活用できる①において検討するのがベストと考えている。

そこで本課題では、有機絶縁膜表面に電気伝導率の高い金属薄膜を 10 nm 以下で成膜することによって、帯電、及び試料ダメージ抑制し、PEEM 測定による構造分析を可能にすることを目的とする。

#### 実験：

実験は、SPring-8 BL17SU にある Focus 社の汎用 PEEM 装置を用いて行った。試料は、ヒドロキシシスチレン (HS) とメタクリル酸 *tert*-ブチルモノマー (tBMA) を 5:5 のモル比率で共重合したポリマーとトリフェニルスルホニウムパーフルオロ-1-ブタンサルホナート (TPSN) を 5:1 の重量比率で混合した組成物を SiO<sub>2</sub> 付きシリコン基板上にスピコート塗布をした。更に、光照射により

ポリマーを変質させて、変質部を現像液により溶解させることにより、ライン幅 130 nm のパターン基板 (1:1 のラインアンドスペース) を準備した。これらの基板に Pt、Au、及び Cu の金属を 0.5–1.5 nm の厚みで成膜した試料について PEEM 観察を行った。

PEEM 像のアライメント調整は、130 nm のラインアンドスペースを参考に Hg ランプ、及び放射光を用いて行った。XAFS 測定は、ポリマーの構成元素である O、及び F K 吸収端に対応する入射光エネルギー、即ち 525–550 eV、680–705 eV とした。目的の視野径は 10  $\mu\text{m}$ 、測定時に試料にかかるバイアス電圧は -13 kV である。

### 結果および考察：

図 1 は、537.1 eV で測定した Pt 0.5 nm 成膜基板の PEEM 像である。ストライプの黒部は有機絶縁膜、ストライプの白部は基板、白い斑点はパターン基板作製のコンタミネーションにより露出した基板部に対応している。帯電することなく、PEEM 像が得られることを確認した。

図 2 は、Pt 膜厚の異なる基板における O K 吸収端の XAFS スペクトルである。537.1 eV の構造において、Pt 1.5 nm 成膜基板ではピーク強度の低下が大きく、ピーク形状が変化しているのに対して、Pt 0.5 nm 成膜基板では強度の低下が小さく、ピーク形状を保持している。つまり、Pt 膜厚を増加させていくと、帯電はみられていないが、XAFS シグナルの低下、及びスペクトル形状の変化が確認された。故に、Pt 膜厚は 1.5 nm 未満とする必要があると考えている。

図 3 は、Pt、Au、及び Cu を 0.5 nm 成膜した基板における F K 吸収端の XAFS スペクトルである。691.9 eV の構造において、Pt 0.5 nm、及び Cu 0.5 nm 成膜基板はピークが確認できるのに対して、Au 0.5 nm 成膜基板はピークの消失が確認された。これは、Au 0.5 nm 成膜基板では帯電が発生していることによるものと考えている。

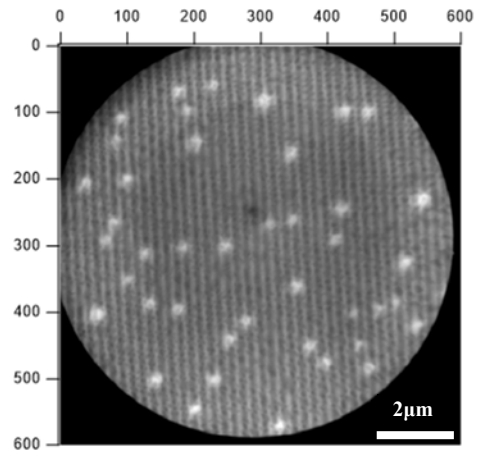


図 1. 537.1 eV で測定した Pt 0.5 nm 成膜基板の PEEM 像 (黒：有機絶縁部、白：基板)

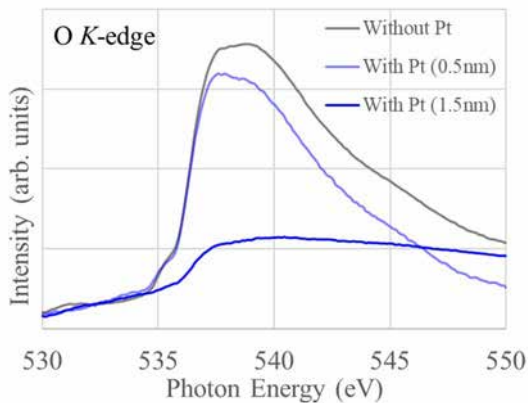


図 2. Pt 膜厚の異なる基板における O K 吸収端の XAFS スペクトル

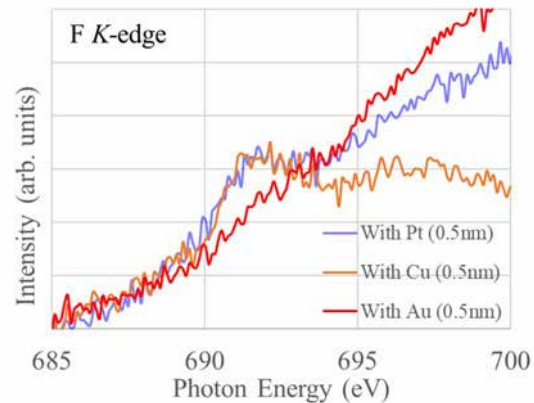


図 3. 金属種の異なる基板における F K 吸収端の XAFS スペクトル

### 今後の課題：

今回の実験で、有機絶縁膜の帯電を抑制するための金属種、及び膜厚の成膜条件を見出すことができた。しかしながら、X 線照射による試料ダメージを低減できる金属種について検討できていない。今後、帯電、及び試料ダメージの低減を両立できる金属種を明らかにしていく。

参考文献：

- [1] S. Suzuki *et al.*, *J. Appl. Phys.* **128**, 015304 (2020).
- [2] A. Yoshigoe *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 021603 (2018).
- [3] T. Ohkochi *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **20**, 620 (2013).
- [4] D. R. Baer *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **176**, 5 (2010).
- [5] T. Coffey *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **122**, 65 (2002).
- [6] I. Martens *et al.*, *J. Phys Chem. C* **123**, 16023 (2019).