

硬 X 線光電子分光法による高分子フィルム表面の深さ方向分析 Depth profile analysis of polymer surfaces using HAXPES

佐藤 和彦, 堀内 健, 杉本 健二
Kazuhiko Sato, Ken Horiuchi, Kenji Sugimoto

帝人 (株) 構造解析研究所
Material Analysis Research Laboratories, Teijin Ltd.

各種表面処理により改質した高分子フィルムの表面構造の評価手法として、表面から数十 nm まで非破壊で組成、化学結合状態を観測する硬 X 線光電子分光法の適用を検討した。測定中の試料帯電を解消するためオスミウム蒸着が有効であり、帯電によるエネルギーシフトのない光電子の検出角度依存測定によって高分子表面の深さ方向組成分析が行える見通しが得られた。

キーワード： 高分子, フィルム, 表面分析, 硬 X 線光電子分光, HAXPES, XPS

背景と研究目的：

ポリエステルフィルムはその力学物性・光学物性などの良好な特性から、液晶パネル、有機 EL などフレキシブルディスプレイや色素増感太陽電池の基板に好適な素材として、将来的な市場展開が期待されている。光学用フィルムの実装技術において、フィルムの積層、張り合わせ技術は大きな課題であり、接着性改良のための各種表面処理、表面改質が必須の技術となっている。高分子フィルムの表面改質の手段として、湿式処理、乾式処理など各種手法を適用してフィルム接着性改良を検討しているが、湿式処理は溶剤などによる環境問題が懸念されることから、UV オゾン処理、プラズマ処理、電子ビーム処理などの乾式処理が主な技術となっている。これらの乾式処理によって定性的にフィルム接着強度を改良できることが確認され、処理によるフィルム表面の物性変化、官能基組成については接触角変化やラボ光電子分光装置 XPS による官能基組成の評価を行っている。特に処理表面の官能基組成およびその深さ方向分布は接着強度や耐久性と密接に関係することが分かっている。しかしながら、一般的なラボ X 線源 (Mg, Al) の XPS では光電子の脱出深さが 5~10nm にとどまり、表面処理による変性層の深さ分布全体を検出できていないことから、接着強度との相関を評価するためには不十分である。特に、接着強度と大きくかわるフィルムの破壊挙動を理解するためには、より深い数十 nm 程度までの構造変化を評価する必要がある。放射光を利用した硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) では、X 線エネルギー 8keV で光電子脱出深さがラボ XPS の 4 倍程度になることから、フィルムの表面処理変性層の深さ数十 nm までの組成分布を評価することができる。そこで、各種乾式処理をおこなったポリエステルフィルムについて硬 X 線光電子分光法による官能基組成分布を比較することにより、接着性にかかわるフィルム表面構造のより精度の高い解析が可能になると期待される。

実験：

高分子材料のような絶縁物試料の光電子分光測定では、測定中の試料表面帯電がスペクトル取得を妨害するため、中和電子銃などによる帯電除去が必要となる。特に硬 X 線を用いた測定では中和銃だけでは帯電除去が不十分であり、金属蒸着やカーボン蒸着などと併用されている[1]。本実験では、電子顕微鏡試料の導電処理やラボ XPS など実績のあるオスミウム蒸着[2]による帯電除去を検討した。試料は、厚さ 10 μm のポリエチレンナフタレート (PEN) フィルムにプラズマ CVD 法でオスミウムを 1nm 相当蒸着し、さらに低抵抗 Si 基板にカーボンテープで固定したものを測定に供した。また、白金スパッタ膜を 1nm 形成した PEN フィルムを比較試料とした。

HAXPES 測定は SPring-8 BL46XU を利用し、入射 X 線エネルギーは 8keV、検出器は半球型アナライザー (VG-SCIENTIA 製 R-4000) を使用した。X 線入射角は試料面から 10 度、光電子検出角は 80 度~15 度の範囲で変更し深さ方向組成分布を調べた。なお、今回の実験では中和銃は用いなかった。

結果および考察：

HAXPES における情報深さの検出角度依存を確認するため、膜厚 10nm の Si 熱酸化膜について Si1s 光電子ピークの角度依存を調べた。Fig.1 に示すように、Si1s ピークは金属 Si と酸化 Si が分離し、検出角が浅くなるにつれて、金属 Si のピーク強度が減少し相対的に酸化 Si のピーク強度比が増加している。すなわち、浅い検出角ではより表面近傍の組成を選択的に検出していることになる。また、検出角の大きな場合には、ラボ XPS (MgK α ; X 線エネルギー1254eV) の測定結果と比較して約5倍の金属/酸化物の強度比が得られていることから、本実験条件ではおおそラボ測定の5倍程度の情報深さと見積もられた。オスミウム蒸着した PEN フィルムの HAXPES 測定では、Fig.2 に示すように試料帯電によるエネルギーシフトの無い良好なスペクトルが得られた。結合エネルギーは Au フェルミ端の運動エネルギー (7938.7eV) から変換した値を用いた。PEN 組成に由来する C1s および O1s 光電子ピークは Os ピークと重なることなく、定量的な状態分析が可能である。

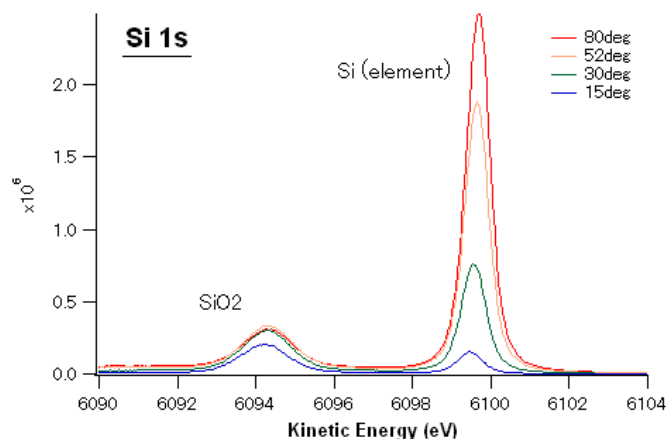


Fig.1 Si 熱酸化膜の Si1s 検出角度依存性

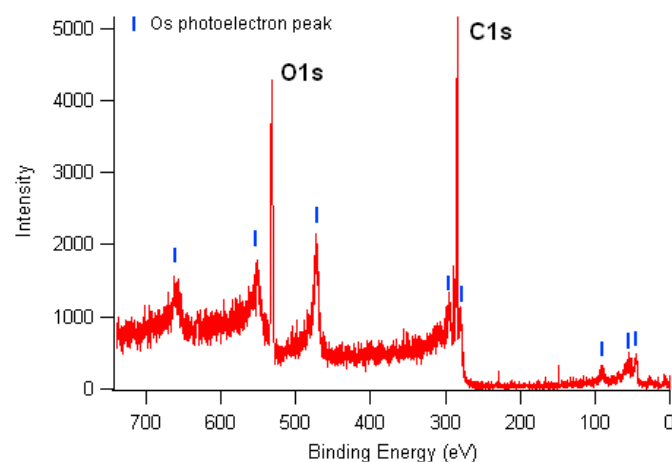


Fig.2 Os 蒸着 PEN フィルムの光電子スペクトル

Fig.3 に PEN フィルムの C1s および O1s 光電子スペクトルの検出角度依存性と検出角 80°でのピーク分離結果を示す。C1s, O1s とともにピーク半値幅は約 1eV で分離の良い化学シフトが観測された。C1s 各ピークは芳香環炭素 (284.9eV), エステル基 (286.7eV), カルボキシル基 (289.0eV) に帰属され, 各強度比は PEN 組成と良く一致した。また, O1s 光電子ピークはエステル基 (533.6eV), カルボキシル基 (532.0eV) に酸化オスミウムの酸素 (530.5eV) が重畳している。測定中には試料の放射線損傷が疑われるようなスペクトル変化は観察されなかった。検出角依存の測定では入射 X 線の照射面積が変化するが, それに伴う帯電の変化は認められず, 安定したスペクトルが得られた。一方, 白金コートした PEN フィルムでは数十 eV のエネルギーシフトが発生し, 光電子ピークもブロードで半値幅の広がりが見られ, 膜厚 1nm では帯電抑制の効果は不十分であった。本課題実験の結果, 高分子フィルムのような絶縁体試料で, オスmium蒸着が帯電抑制に効果的であることを検証でき, 膜厚 1nm 程度の極薄膜オスmiumで試料帯電を解消できることが分かった。今後, 本手法を適用してポリエステルフィルムの表面改質層の評価を行う。

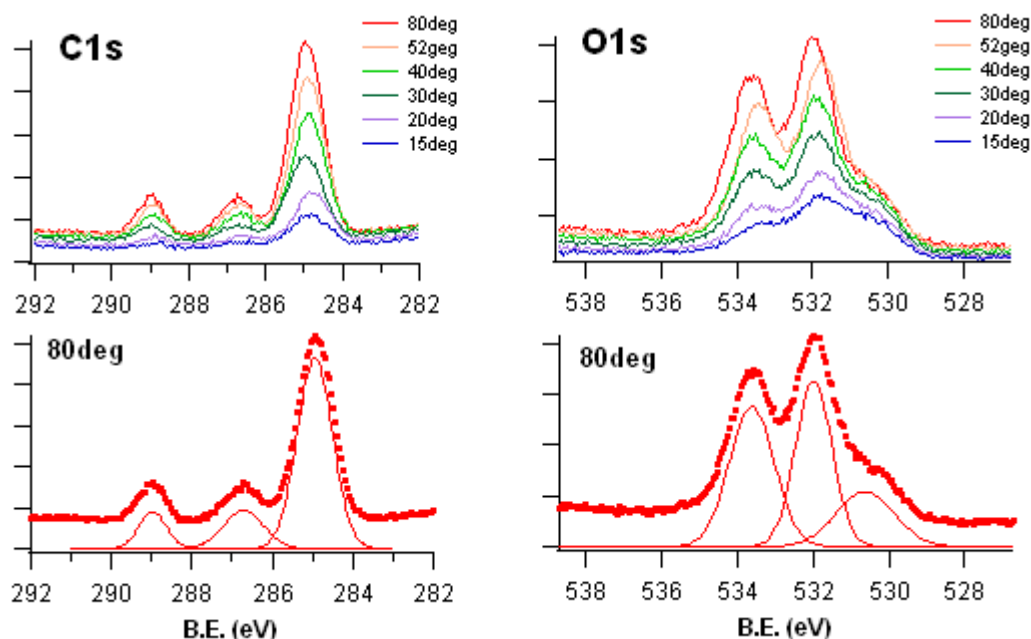


Fig.3 Os 蒸着 PEN フィルムの C1s, O1s 光電子スペクトルの検出角度依存性

謝辞:

本課題実験を実施するにあたり多大なご助言と技術サポートをいただいた JASRI 堀江一之先生, 廣沢一郎氏, 孫珍榮氏, 町田雅武氏, 陰地宏氏に深謝いたします。また, 測定用試料調製にご協力いただいた大阪工大矢野満明先生ならびにフィルジェン社中田学氏に感謝します。

参考文献:

- [1] 金子房江 他, 平成 21 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書, 2009B1896
- [2] Y. Mori, *J. Surf. Anal.*, **12**, 113 (2005)