高分子表面の解析技術

石 谷 炯

(株) 東レリサーチセンター ☎520 大津市園山 3-3-7

(1994年 8月17日受理)

New Analytical Techniques on Polymer Materials Surface

Akira ISHITANI

TORAY RES. CTR., INC. 3-3-7, Sonoyama, Otsu, Shiga 520

(Received August 17, 1994)

最近の高分子表面解析技術について解説した。はじめに解析技術の全体について概観し、特に注目される分野をあげた。表面の形態観察では最近の SPM, 特に STM, AFM の応用例を示した。元素分析では AES, SIMS, RBS の高分子材料への適用について述べた。状態分析では表面化学修飾法を用いた XPS の応用, また最近注目されている TOF・SIMS についても述べた。

1. はじめに

高分子材料も従来からの構造材料としての利用に加えて機能性材料としての開発研究が盛んになりつつある。後者の場合、表面や微小部分はその性能に影響することが多く、その選択的な測定技術が重要になる。また構造材料でも特別に高性能なものや厳密な品質管理が要求される場合は表面や微小部分の検討が必要になる。このような背景から従来、金属や半導体分野で主に用いられてきた多くの解析技術が高分子の分野にトランスファーされて利用されている。

高分子の分野では伝統的に赤外分光, ラマン分光, NMR, X 線回折, 電子顕微鏡が主にバルクの構造解析に用いられてきた。これらの技術もさまざまな工夫を加えて表面や微小部分を選択的に測定することに利用されている。最も早い時期に高分子で利用されるようになったのは SEM, EPMA, XPS であり、特に XPS は高分子表面がその主要な利用対象になった。

その他の多くの手法も高分子材料への応用が盛んに行われている。その中で最近筆者らが注目している三つの技術分野がある。一つは走査プローブ顕微鏡 (SPM) 関連技術で、代表的な走査トンネル顕微 (STM) の場合高分子材料では絶縁性という大きな障害があるが、低倍率観察を行うのであれば金属蒸着などが利用できるし最近

では絶縁性が障害にならない原子間力顕微鏡 (AFM) の利用が盛んに行われている。第二は高エネルギー粒子線の利用でラザフォード後方散乱法 (RBS), 粒子励起 X 線分光法 (PIXE), 核反応解析法 (NRA) 等々の手法が高分子分野においても適用することができる。特に RBS は主に軽元素からなる高分子マトリックス中の重い元素の組成や深さ方向の分布を検討するのに有効である。第三は 2 次イオン質量分析法 (SIMS) 関連技術で、スタティック SIMS, 特に最近になって実用化された飛行時間型質量分析計を用いた TOF・SIMS, レーザーイオン化質量分析法 (LIMS), 2 次中性粒子質量分析法 (SNMS) なども含めて実用的には最も注目される。本稿ではこれらの新しい技術も含めて概説する。

2. 形態観察

表面形態の観察には光学顕微鏡, SEM が最も多用されている。SEM の倍率で構造が見えない場合は従来はレプリカ法の TEM を用いていたが、最近現れた SPM¹⁾ が強力な手法に成長しつつある。その中でも代表的な STM は鋭い金属針を圧電体素子を用いて表面に 1nm 程度に接近させ 1V オーダの電圧を加えると 1nA 程度のトンネル電流が流れる現象を利用して表面形態を観察する技術である。トンネル電流は距離が 0.1nm 異なると 1 けた近く変化するので、表面に垂直方向では 0.01nm,

また水平方向でも0.1nmに近い分解能が得られ、従来高分解能SEMでも観察できなかった微細な形態をみることが出来る。しかし高分子材料は多くが絶縁性であるためトンネル電流がとれず測定できない。SEM観察で用いるAu, Pt/Pd蒸着法を利用すると分解能は10nm程度に低下するが十分有用な観察が可能になる。

また最近原子間力斥力を利用したAFMが実用水準に達した。AFMは1986年にBinnig²⁾によって発明され、その後半導体の微細加工技術によるカンチレバーの制作^{3,4)}と光てこ方式による変位検出^{5,6)}という二つの技術革新によって実用技術になり1990年には市販装置が現れ、急速に普及した。AFMは面内0.2nm, 垂直方向0.01nmのSTMに近い最高分解能があり、分子の個別観察も可能であり、他方100 μ m程度の大領域走査もできる。最大の利点はSTMと異なり絶縁材料でも観察ができることで、高分子材料にそのまま無蒸着で適用され、蒸着粒子による分解能の低下やアーティファクトがない。

STM観察の一例としてポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの表面プラズマ処理後2軸延伸することによって生じた島状の突起のSTM観察例を図1に示した⁷⁾。処理によって生じた固い架橋層が延伸によって分裂し島状に孤立した様子が明瞭に観察できる。この方法で接着性と滑り性を同時に満足するフィルム表面の設計が可能になった。この変成層は15nm程度の厚さで通常のSEM観察では観察が困難である。ここでは導通をとるため約30nm厚のAu蒸着を行っているが、その後同じ試料を無蒸着でAFMで観察し、同様にしかも金粒子による荒れのない像を得ている。

AFMによる高分解能での分子配列の観察例として、シリコン基板上にエピタキシャル成長した銅フタロシアニン(CuPc)薄膜の観察例^{8,9)}を紹介する。表面を水素化

したシリコン単結晶基板上に室温以上の基板温度でCuPcをMBE蒸着すると基板の(110), (1 $\bar{1}$ 0)方向に並んだりボン状の形態をとる。高分解能の条件下で分子の配列をAFMで観察すると約1.2nm間隔で並んだ筋が見える(図2)。これはCuPcの α 型結晶のb, c軸がシリコン結晶の(110)方向の原子間隔0.38nmおよびその6倍とそれぞれ1.3%, 3.8%のわずかなミスマッチであるため、b軸方向に伸びた分子カラムがみえているものと考えられる。結晶性の良い低分子結晶ではこのような分子配列が明瞭に観察されている例が多いが、高分子鎖の直接観察はまだ例が少ない。

3. 元素分析

表面分析手法の中心は歴史的に元素分析であり、多くの技術が開発されている。しかし高分子材料は数種の軽元素から構成されるものがほとんどで元素分析のみでは解析に不十分なことが多い。また高分子材料は絶縁体であり、また光、電子、イオンによって分解しやすいので難しい分析対象といえる。しかし主要あるいは微量元素の微小部や表面および深さ方向の分布の分析は高分子材料によってもきわめて重要である。

オージェ光電子分光法(AES)¹⁰⁾は金属、半導体では主要成分(>1%)の表面分析、点分析、深さ方向の分布の測定に最もよく用いられている手法で、最近30nm以下の横方向分解能、1nmに近い深さ分解能が達成されている。しかし高分子材料では電子線による損傷やチャージングのためほとんど利用されていない。しかし適当なヘテロ元素を構造の中に含む高分子膜の場合は有効なプロファイリングが可能である。図3に特殊な電解重合合法で作成したピロール、3-メチルチオフェン重合体の超薄交

図1 プラズマ処理フィルムのSTM像

図2 シリコン単結晶水素化表面にエピ成長した銅フタロシアニン薄膜の分子配列のAFM観察

図3 高分子超薄膜のAES, SIMSによるデプスプロファイリング

互積層膜のデプスプロファイリングの例を示した¹¹⁾。両成分の指標元素であるS, Nは明らかに約30nm周期の強度の振動を示し超薄膜積層膜が形成されていることが確認できる。同時にドーパントであるC1のプロファイルも得られている。

SIMS¹²⁾も金属、半導体のドーパント、不純物のバルク分析、深さ方向分析によく用いられている手法で、ppm~ppb オーダの濃度感度、1~0.1 μ mの空間分解能、10~1nmの深さ分解能を有する。また最近ではGaなどの液体金属イオン源を用いて50nmの空間分解能でのマッピング、またスタティックな1次イオン照射条件下での特に飛行時間型(TOF)質量分析計を利用した非破壊的な表面分析が行われているが、これらはSIMSの最大の特徴である高感度性を犠牲にしている。

図4 高分子積層薄膜のSIMSによるデプスプロファイリング

SIMSを高分子に応用する試みも行われている¹³⁾。材料にもよるが通常の半導体のデプスプロファイリングと同じ条件で平滑に削ることができるため、高分子材料中の重元素のバルク分析、微小部分分析、表面分析、深さ方向の分析、表面のマッピングなどが可能である。触媒、不純物、表面汚染、界面での拡散、微粒子等々の実用上きわめて重要な分析ができる。図3にはAESと同じ積層膜をSIMSでプロファイリングしたものを示した。図4では石英基板上に塗布したポリスチレン/スチレン・アクリロニトリル共重合体二重層膜の界面でのスチレン・メチルメタクリレートブロック共重合体のアニーリングによる拡散をデプスプロファイルからみた例を示した¹⁴⁾。共重合体をマトリックスから区別するためポリスチレン部分を重水素化している。5日間でアニーリング界面の分布が著しく広がっている様子がよくわかる。

最近では半導体分野で浅い接合や δ ドーピングなど高い深さ分解能が要求されるようになり、SIMSの分野でも四重極質量分析計を用い、低エネルギーの1次イオンビームを斜め入射することによってnmオーダの深さ分解能が達成できる。有機物超格子膜¹⁵⁾での測定例を図5に示した。この膜はテトラフェニルポルフィリン(HTTPP)

図5 HTPP/ZnTPP交互積層膜のSIMSによるデプスプロファイリング

とその亜鉛置換体(ZnTPP)を2.2nmずつ交互に20層をMBE装置を用いて積層したものをプロファイリングしている。1keV, 100nAの O_2^+ ビームを1次イオンとして用い Zn^+ を2次イオンとして検出しているが、交互積層構造が見事に現れている。

RBS¹⁶⁾はイオンの高エネルギー加速器を用いるため、大がかりな装置が必要で普及度が低かったが、最近是比较的小型の加速器が上市され、使用が広まっている。RBSでは1MeV以上のエネルギーのHeイオンを材料表面に当て後方散乱(散乱角は通常160~170度)されてくるもののエネルギーを測って存在する元素の同定とその深さ方向の分布を決定する。水素の場合はHeイオン照射で前方に散乱される水素を直接計測する。RBSは $\sim 2\mu m$ 径の集束ビームも使えるが、普通は $\sim 1mm$ 径である。表面から $\sim 2\mu m$ 程度の深さが非破壊で $\sim 10nm$ の深さ分解能、 $\sim 0.1\%$ の感度で測定できる。大きな特徴は標準試料なしで $\pm 2\%$ 程度の正確度で定量ができること、また単結晶ではチャネリングを利用して結晶性の評価ができることである。

高分子は多くが軽元素で構成されているためバックグラウンドが低く、中に含まれる重元素の定量や深さ方向の分布測定に便利である。高分子の表面改質、劣化、金属蒸着フィルム、添加剤や粒子の分布などの解析に利用できる。高エネルギービームによる損傷や熱変形、チャージングの問題があるが、試料の回転や金蒸着などの工夫で再現性の良いスペクトルがとれる。図6に Ar^+ イオンを50keV, $1 \times 10^{16} ions \cdot cm^{-2}$ 注入したPETフィルムのAu蒸着後に行われたRBS測定の結果と、このデータから計算されたデプスプロファイルを示す。上述の方法で測定されたスペクトルには注入Ar、主成分のC, Oのほかに微量添加されたシリカからのSiも現れている。デプスプロファイルからは注入されたArは約半

図6 表面処理したPETフィルムのRBSスペクトルとデプスプロファイリング

分が残存していること、PETは表面の分解が起こってOが減少している様子が明瞭にわかる。

4. 状態分析

高分子材料では主に化学組成、分子の配向や結晶性、分子間相互作用などが分析の対象になるが、主な手法は振動分光法、X線回折を表面あるいは微小部測定モードで用いる。しかしこれらの空間分解能、深さ分解能は十分なものではない。一方、電子やイオンをプローブに用いる通常の表面分析法は結合状態や結晶性に鈍感で情報が得られなかったり、またプローブによる状態の破壊を伴うので利用が難しい。

こうした状況の中でXPS¹⁰⁾はバランスのとれた状態分析手法として広く用いられ、特に高分子材料では、化学シフトによる結合状態の情報を与える、比較的非破壊的である、定量性が良い、表面選択性が良いなどの利点から主要な表面分析手法になっている。XPSは数nmの表面選択性、 $\sim 0.1\%$ の感度、 $\sim 100\mu m$ の横方向分解能、 $\pm$ 数%の定量性を有する。しかし化学シフトは線幅に比較して小さく、微妙な化学状態の差異を検出するのが難しい。こうした選択性を改善する目的で表面化学修飾

図7 表面化学修飾法を利用したXPSによるPETフィルム表面解析

法が行われている¹⁶⁾。図7はPETフィルム表面に存在するカルボキシル基量を選択的にトリフロロメチルエステル化してそのFの検出量から計算した結果をO/C比との相関でみたものである。A：コントロール，AP：プラズマ処理したもの，BP：APを1軸延伸したもの，CP：APを2軸延伸したもの，C：Aを2軸延伸したものである。通常のC1s，O1sスペクトルからA，C，CPを区別するのは非常に困難であるが相対的なカルボキシル基量をこうして求めると明瞭に判別でき，また表面の接着性なども良い相関が得られる。XPSは近年ハードウェアの進歩も著しく，微小部も10 μ m以下の情報が得られるようになり，写像型や走査型のモードで化学状態のマッピングも可能になってきている。また励起X線源の単色化によって0.5eV以下の分解能で質の良いスペクトルが比較

図8 (a) ポリイミド(カプトン)フィルムのワイドスキャンスペクトル
(b) ポリイミドフィルムの高エネルギー分解能ナロウスキャンスペクトル

的短時間で得られるようになった。その一例を図8に示した¹⁷⁾。これはポリイミドフィルムで装置分解能0.38eVで得たC1s，N1s，O1sのナロウスキャンスペクトルである。C1sにみられる低結合エネルギー側の2本のピークは化学シフトが約1eV異なるベンゼン環炭素の二つのグループからなるが，これらが明瞭に分離されている。またこの種の新しい装置では高出力のX線源を用いているため，従来低感度で利用がほとんど行われていなかった価電子帯スペクトルも比較的短時間で得られる。価電子

図9 TOF・SIMSによるスタティックモードの測定

帯スペクトルは内殻電子スペクトルと比較して、解析には分子軌道法の計算が必要であり手間がかかるが、化学構造の変化により鋭敏に変化するという特長があり、応用展開が期待される。

第2項で述べた通常のダイナミック SIMS とは別に1次イオンビームの密度を3けた以上低くして、分子の構造情報を留めているフラグメントイオンや分子イオンを発生させ、表面分析を行うスタティック SIMS がある¹⁸⁾。高分子の組成や構造の認識、表面処理や劣化による表面構造の変化の検出、表面の汚染や付着物の分析などに XPS より高感度でしかもより詳細な構造情報の取得が行える可能性があり注目されている。通常スタティック SIMS は四重極質量分析計を備えた装置で測定されているが、最近では TOF 型を用いたものが、感度が高い、高質量領域が測定しやすい、高質量分解能が実現できる、微小部が測定できるといった特徴から、採用され始めているが特に高分子分野での応用が期待されている¹⁹⁾。一例としてポリエチレンオキサイドの表面酸化処理前後の質量数57付近の変化を高質量分解能でみた例を図9に示した²⁰⁾。明らかに酸化された化学種の相対量の増加がみられる。

文 献

- 1) 小野雅敏, 梶村皓二, 水谷 亘, 岡山重夫, 岡野 真, 徳本洋志, 阪東 寛, 村上 寛: 応用物理 **56**, 1126 (1987).
- 2) G. Binning, C.F. Quate and Ch. Gerber : Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- 3) T.R. Albrecht and C.F. Quate : J. Vac. Sci. Technol. **A6**, 271 (1988).
- 4) T.R. Albrecht, S. Akamine, T.E. Carver and C. F. Quate : Stanford Univ. E.L. Ginzton Laboratory Report No. 4565 (1989).
- 5) G. Meyer and N.M. Amer : Appl. Phys. Lett. **53**, 1045 (1988).
- 6) D. Sarid : "Scanning Force Microscopy" (Chap. 10, Oxford University Press, 1991).
- 7) 中川善嗣 : STM シンポジウム (1990).
- 8) T. Nonaka, Y. Nakagawa, Y. Mori, M. Hirai, T. Matsunobe, M. Nakamura, T. Takahagi and A. Ishitani : Thin Solid Lett., submitted (1994).
- 9) A. Ishitani and T. Nonaka : Surf. Interface Anal. **21**, accepted (1994).
- 10) D.ブリッグス, M.P.シーア編, 合志陽一, 志水隆一 監訳: "表面分析" (アグネ承風社, 1990).
- 11) T. Iyoda, H. Toyoda, M. Fujitsuka, R. Nakahara, K. Honda, T. Shimizu, S. Tomita, Y. Hatano, F. Soeda and A. Ishitani : Thin Solid Film **205**, 258 (1991).
- 12) A. Benninghoven, F.G. Rüdenaner and H.W. Werner : Secondary Ion Mass Spectrometry, Wiley Interscience (1987).
- 13) K. Okuno, S. Tomita and A. Ishitani : Proc. SIMS IV, Springer Verlag (1983).
- 14) Evans East 社データ.
- 15) T. Nonaka, Y. Mori, N. Nagai, T. Matsunobe, Y. Nakagawa, M. Saeda, T. Takahagi and A. Ishitani : J. Appl. Phys. **73**, 15 (1993).
- 16) Y. Nakayama, T. Ikegami, F. Soeda and A. Ishitani : ANTEC 90 (1990).
- 17) U. Gelius, B. Wannberg, Y. Nakayama and P. Baltzer : "Photoemission : From the past to the future" (ed. by C. Coluzza, R. Sanjines and G. Margaritondo, EPSL Publications, 1992).
- 18) D. Briggs, A. Brown and J.C. Vickerman : "Handbook of Static SIMS" (John Wiley & Sons Ltd., 1989).
- 19) 石谷炯: 高分子 **43**, 90 (1994).
- 20) Charles Evans & Associates 社データ.