

R1217

NEXAFS によるポリイミド薄膜表面・界面の構造解析 Surface structure of polyimide films studied by NEXAFS

富永 哲雄^a, 泉 謙一^a, 滝沢 優^b, 難波 秀利^c**Tetsuo Tominaga^a, Ken-ichi Izumi^a, Masaru Takizawa^b, Hidetoshi Namba^c**^aJSR 株式会社, ^b立命館大学総合科学技術研究機構, ^c立命館大学理工学部物理科学科^aJSR Corporation, ^bResearch Organization of Science and Engineering, Ritsumeikan University,^cDepartment of Physical Science, College of Science and Engineering, Ritsumeikan University

高分子ブレンド膜表面における組成の定量評価を NEXAFS を用いて行った。高分子の NEXAFS スペクトルは分子構造により大きく変化するため、スペクトル分解により定量的に高分子ブレンドの組成を決めることができる。エレクトロニクス用途の高分子薄膜では表面構造の評価が重要であることから、NEXAFS は高分子ブレンド膜表面における組成の有力な定量評価法として期待される。

The composition at the surface of polymer blend film was evaluated quantitatively using NEXAFS. Because NEXAFS spectra of polymers change significantly by their molecular structure, the composition of polymer blend can be determined by spectrum decomposition. The analysis of surface structure is important for electronics polymer films, therefore NEXAFS is expected to be one of the most effective methods of evaluation of composition at the surface of polymer blend films.

Keywords: 高分子ブレンド膜, 表面, 組成, X 線吸収端微細構造

背景と研究目的: 液晶配向膜, フォトレジストなどのエレクトロニクス用途の高分子薄膜では表面構造が重要であり, 表面構造を制御する方法, 評価する方法が求められる。表面構造を制御する方法の一つとして高分子ブレンドがある。二種類の高分子をブレンドすることにより膜表面の特性を変化させるものがあるが, 表面構造の評価が難しい場合が多い。高分子薄膜の表面分析では X 線光電子分光法 (XPS) がよく使われる。XPS では元素組成比で構造を特定するので, 一方の高分子のみに含まれる元素がある場合はよいが, 元素組成比が近い高分子をブレンドする場合一方の高分子が表面にどの程度存在するか決めるのは困難である。X 線吸収端微細構造 (NEXAFS) は分子構造の違いがスペクトルの違いとして現れることから, ブレンド膜表面における高分子の組成比を定量的に評価できると期待される。昨年度の研究 (立S23-08) では, NEXAFS を用いポリイミド膜表面にお

けるイミド化率の評価を行った。この場合, ポリイミドとその前駆体の NEXAFS スペクトルが大きく異なるため, スペクトル分解によりイミド化率を定量的に求めることができたもので, この方法は高分子ブレンド膜表面における組成の決定に応用可能と考えられる。本研究では, NEXAFS を用い高分子ブレンド膜表面における組成の定量評価を試みた。

実験: 試料は, 二種類のポリイミド A, B について, ブレンド比を 10:90, 20:80, 40:60, 60:40 と 4 水準変化させたものを用意し, それらを ITO (Indium Tin Oxide) 蒸着ガラス基板上に製膜し測定に用いた。比較試料として, ポリイミド A および B それぞれ単独の薄膜試料を用意した。

NEXAFS 測定は, 立命館大学 SR センター BL-8 の NEXAFS 測定装置を用いて行った。C-K 吸収端スペクトルは, バイアス電圧 150V の部分電子収量法で測定した。

結果、および、考察： 図 1 に試料の NEXAFS スペクトルを示す。Sample 1 がポリイミド A, Sample 6 がポリイミド B で, Sample 2 ~ Sample 5 は, それぞれ, ブレンド比 10:90, 20:80, 40:60, 60:40 に対応する。Sample 1 (ポリイミド A) と Sample 6 (ポリイミド B) のスペクトル形状が大きく異なり, Sample 2 ~ Sample 5 のスペクトルがブレンド比に対応して変化していることから, ブレンド膜表面における組成の定量評価が可能であると期待される。

表面における組成の定量評価のため, ブレンド膜のスペクトルを,

$$I = p_A I_A + p_B I_B \quad (1)$$

によりポリイミド A のスペクトル I_A とポリイミド B のスペクトル I_B の合成スペクトルとして表し, 薄膜表面における組成比

$p_A : p_B$ を求めた。図 2 に Sample 3 における

フィッティング例を示す。Sample 3 のスペクトルが, ポリイミド A 成分 0.48, ポリイミド B 成分 0.52 の合成スペクトルとして表すことが可能であることが分かる。Sample 2, 4, 5 についても同様に良い一致でスペクトルを分解することができた。

表 1 に, スペクトル分解により得られたブレンド膜表面の組成比を示す。ブレンド膜表面の組成は, 仕込みと比べポリイミド B 成分が多くなっていることが分かる。ポリイミド A, B と空気および基板との相互作用が異なるためこのような組成の変化が起きたと考えられる。

このように高分子ブレンド膜においては, 表面における組成が仕込みと異なることが多いことから, 表面における組成の定量評価が重要である。今回の例で示された通り, NEXAFS は高分子ブレンド膜表面における組成の有力な定量評価法として期待される。

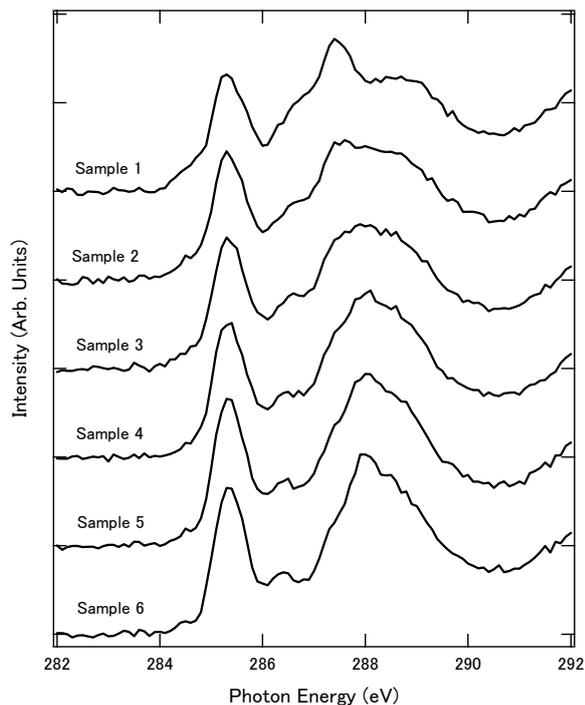


Fig.1 NEXAFS spectra.

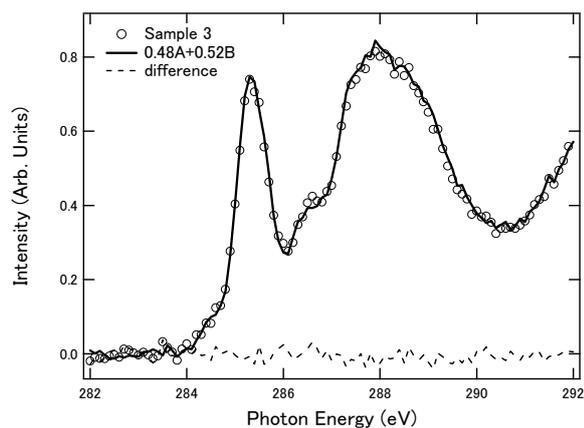


Fig.2 Best fitted spectra of sample 3 using equation (1).

Table 1 Composition of samples 2 – 5 at surface.

Sample	Total		Surface	
	A	B	A	B
2	90	10	67	33
3	80	20	48	52
4	60	40	25	75
5	40	60	12	88