

S23002, S23022

真空紫外線処理を施した高分子樹脂表面の XAFS による物性評価

Surface chemical bonding analysis of VUV treated polymer materials by NEXAFS.

有本 太郎^{a,b}, 滝沢 優^c
Taro Arimoto^{a,b}, Masaru Takizawa^c^aウシオ電機株式会社, ^b大阪大学大学院工学研究科, ^c立命館大学 SR センター
^aUSHIO Inc., ^bGraduate School of Engineering, Osaka University, ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: tr.arimoto@ushio.co.jp

ポリマー材料に対して、空气中で Xe_2^* エキシマランプによる 172 nm 真空紫外光 (Vacuum Ultra Violet) 照射処理を行うと、表面の濡れ性が向上する。この VUV 処理による表面改質と改質後の表面化学状態の関係を調べるため、主な構成成分が C, H である Cyclo Olefin Polymer フィルムを評価試料として用い、C, O の K 吸収端 NEXAFS 測定により表面状態解析を行った。この結果、VUV 処理前後で C, O 原子の局所構造は大きく変化し、VUV 処理後のポリマー表面には極性基であるカルボン酸が新たに生成されることがわかった。

The surface wettability of polymer materials can be improved by irradiating them with 172 nm Vacuum Ultraviolet (VUV) light from an Xe_2^* excimer lamp in air. To investigate the relationship between the surface modification by VUV treatment and the surface chemical state after the modification, Cyclo Olefin Polymer film, whose main components are C and H, was used as an evaluation sample, and the surface state was analyzed by NEXAFS measurement of the C and O K absorption edges. The results showed that the local structures of C and O atoms changed significantly before and after VUV treatment, and that the polar group, acid anhydride, was newly formed on the polymer surface after VUV treatment.

Keywords: Vacuum Ultra Violet, C K-XANES, O K-XANES, Cyclo Olefin polymer,**背景と研究目的**

情報処理の高速・大容量・低遅延通信を実現すべく、電気信号の高周波化が進んでいる。情報エレクトロニクス分野の電子デバイスで使用される基板は、材料表面を粗化することなく機能性を付与することが求められている。 Xe_2^* エキシマランプによる 172 nm 真空紫外光 (Vacuum Ultraviolet : 以下 VUV) 照射処理では、高分子材料の基板に対して、光反応を介した分子鎖の切断と化学結合手となる官能基を導入することで、材料表面は粗化されることなく密着機構を発現する改質が可能である[1-3]。VUV 処理後の材料表面におけるナノスケールの構造を解析するためには従来の方法だけでは限界があり、高度な分析技術が求められている。VUV 処理後の材料表面の化学結合状態を評価する手法としては、光電子分光法 (XPS) が広く用いられている。材料表面の化学状態を分析するもう一つの手法として、シンクロトロン放射光を光源として利用する X 線吸収端微細構造 (NEXAFS) が近年注目されている。NEXAFS は、XPS では得ることのできない化学結合情報を含んだスペクトルが得られるほか、材料表面における分子配向について解析することができる。本報では、VUV 処理したポリマー材料表面に NEXAFS 分析を適応し、化学状態評価を行った。

実験

Fig. 1 の基本骨格を持つ厚さ 75 μm シクロオレフィンポリマー (COP, ZEON 社製) フィルムを用いて、表面改質処理を行った。表面改質は、乾燥空気下で COP フィルム表面に VUV 照射 (ウシオ

電機製 SVS Series) を行った。未処理と VUV 処理のサンプルの表面の結合状態を NEXAFS 測定により比較評価した。NEXAFS 測定は、立命館大学 SR センター BL-8 SORIS に設置された NEXAFS 測定装置で行った。同施設で発生する放射光は波長が約 1.5 nm (Photon Energy では約 840 eV) で光子密度が最大になるため、特に軟 X 線領域での利用について有効である。また、大型放射光施設に比べると、輝度が低いことより有機材料に対する光損傷が少ない事も特徴である。BL-8 は、軟 X 線領域の 5 ~ 700 eV のエネルギーの放射光が利用可能であり炭素、酸素の K 殻吸収端をカバーしている。スペクトルの測定は、マルチチャンネルプレート (MCP) を用い、全電子収量法 (TEY) および部分電子収量法 (PEY) の両方で行った。バイアス電圧は、50 V で全ての測定を実施した。測定サンプルは導電性のカーボンテープを試料裏面に貼り付け試料フォルダーと固定した (Fig. 2)。

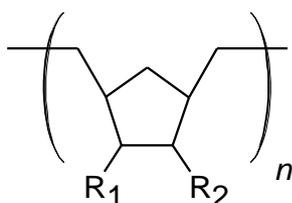


Fig. 1. Cyclo Olefin Polymer Structure.

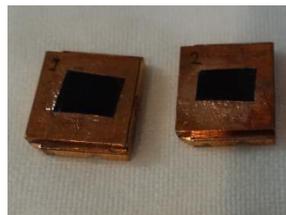


Fig. 2. Sample plate.

結果、および、考察： Fig. 3 に C K-edge 領域の NEXAFS スペクトルを示す。VUV 照射処理により低エネルギー側のピーク A および 287 eV 付近の B は消滅し、288 eV 付近には強いピーク C が検出された。ピーク B は、C 1s から σ^* 結合 (C-H)、ピーク C は C 1s から π^* 結合 (C=O) への遷移に対応している [3]。Fig. 4 に O K-edge 領域の NEXAFS スペクトルの結果を示す。未処理のサンプルでは有効なスペクトルは検出されなかったが、VUV 処理サンプルでは 531 eV に鋭いピーク D、540 eV 付近にブロードなピーク E が観測された。ピーク D は O 1s から π^* 結合 (C=O)、ピーク E は O 1s から σ^* 結合 (C=O, C-O) への遷移に対応している [3]。以上、C K-edge および O K-edge で観測されたのピーク変化から大気中での VUV 照射により COP は分子鎖中の一部の C-H 間が切断され、極性基であるカルボン酸が新たに生成したと考えられる。現時点では、VUV 処理によって改質された後の分子構造の特定までには至っていない。今後、分子構造の異なる試料を用いて、それぞれについて同様のテストを行うことで VUV 照射と表面改質される分子団の関係を詳細に調べることができると考えられる。

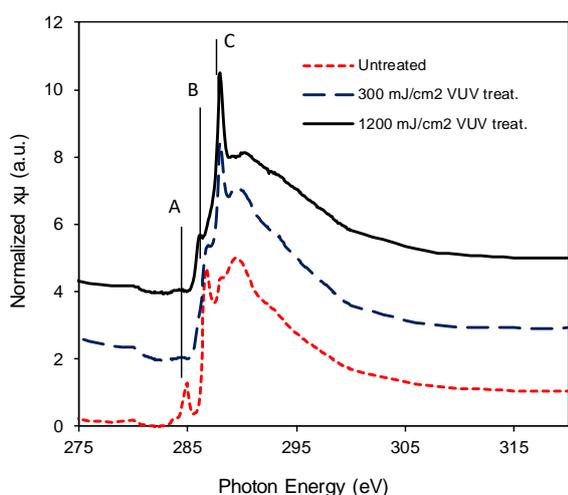


Fig. 3 Observed C K-edge NEXAFS spectra.

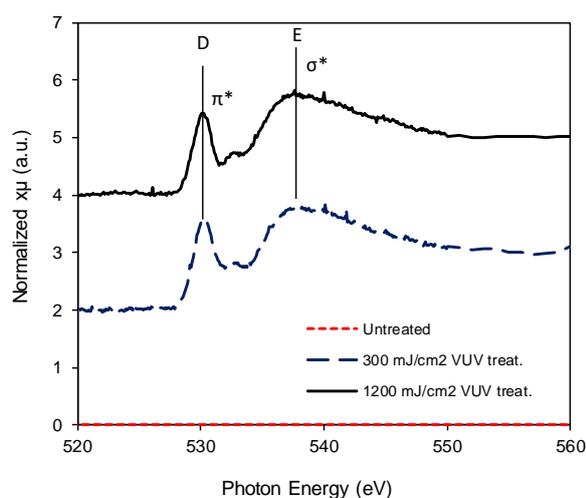


Fig. 4. Observed O K-edge NEXAFS Spectra.

参考文献

[1] T. Arimoto, M. Miura and F. Takemoto, 2022 International Conference on Electronics Packaging (ICEP), Sapporo, Japan, pp. 33-34, (2022)

[2] T. Arimoto, M. Miura and F. Takemoto, 2023 18th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference (IMPACT), Taipei, Taiwan, pp. 247-250, (2023)

[3] J. Stohr: NEXAFS Spectroscopy, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, (1992)

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・ 本研究成果の一部は高分子学会 第 32 回ポリマー材料フォーラムにて成果を公開.
- ・ 論文投稿準備中.