

低速陽電子ビームによる高分子多層膜のナノ空隙評価

寺島 孝武¹⁾、田代 睦、宮本 浩次、菅田 義英、田川 精一

大阪大学産業科学研究所

〒567-0047 大阪府茨城市美穂ヶ丘 8-1

概要

阪大産研 S バンド電子ライナックから発生した低速陽電子ビームの短パルス化をこれまで進めてきた。この装置を用いて高分子材料などの陽電子寿命の深さ方向依存を測定することを目的としている。今回、高分子多層膜の物性評価を寿命測定法より行ったので報告する。

1. はじめに

アモルファス高分子薄膜の表面・界面での性質を基本的に理解することは、保護膜、潤滑材、接着剤、高品質複合材料、マイクロエレクトロニクス用の高分子薄膜など、多くの応用面において重要である。高分子のバルクでの熱力学的性質は、薄膜のものとは異なっていることがよく知られており、薄さが高分子の分子コンホメーションにどのような影響を及ぼすかということは大変興味深い。高分子薄膜の表面・界面の研究は X 線、中性子線反射、ラザフォード後方散乱、前方反跳分光法、核分析反応法などの光子や粒子の散乱による方法などを用いて行われている^[1]。最近では、多くの高分子の性質に影響を与える微小自由体積空孔に対して極めてよい感度を示すことから、陽電子寿命法は高分子のバルクの性質を研究する有力な手法となってきた^[2-3]。一方、単色陽電子ビームは、薄膜の表面からバルクまで、陽電子のエネルギーを変えることにより、深さ方向の情報を得ることができるという点で、独特の利点を持っている。深さに関する分解能は、特に高分子では、陽電子やポジトロニウム (Ps) の拡散距離が短いためさらに向上する。微小自由体積空孔は、構造に関する指標となり、実際に、その観測法や非破壊検査法として陽電子寿命測定法は用いられる。界面でのコントラストをつけるために、前述の方法では必要となる重水素や金なども、陽電子寿命測定法では必要としない。また陽電子ビームを用いた金属や半導体についての研究は数多く報告されているので、高分子へ応用することは簡単に行える。高分子-高分子の界面についての研究は、まだ多く報告されていない。そこで本研究では高分子多層膜に対する陽電子寿命測定法の感度を調べることを目的として 2 層の高分子膜について研究を行った。

2. 実験方法

サンプルは poly(4-hydroxystyrene) (PHS)、polystyrene (PS) を用いた。分子量はそれぞれ $M_w=1.17 \times 10^4$ 、 $M_w=2.80 \times 10^5$ である。ポリマーの溶液は PS の溶媒としては Benzene、PHS の溶媒としては Methanol を使用して調整を行い、溶媒濃度はそれぞれ 5wt% に調製した。まず、シリコンウェハー上に PS 溶液を塗布し 500rpm でスピンコートした後、真空オープンにて 110 で 3 時間保存、次に作成した PS 薄膜上に PHS 溶液を塗布し 500rpm でスピンコートを行ったものと 1000rpm でスピンコートを行ったものの 2 種類を準備した。作成したサンプルは真空オープンにて PHS の $T_g + 20$ の 170 で保存を行った。

また、それぞれのサンプルは探針接触法によって膜厚を測定し、その膜厚は以下ようになった。

PHS 溶媒を 500rpm でスピンコート

PHS(0.5 μm)/PS(1.1 μm)/Si

PHS 溶媒を 1000rpm でスピンコート

PHS(0.4 μm)/PS(1.1 μm)/Si

測定は阪大産研 S バンド電子ライナックを用いた低速陽電子ビームラインにおいて行われた^[4]。この装置の時間分解能は 290ps 程度であり、測定カウントはそれぞれの入射エネルギーごとに 50 万カウントで行われた。

3. 結果と考察

陽電子の寿命を測定した時、図 1 のような消滅寿命曲線が得られる。陽電子の入射エネルギーごとに得られるスペクトルは一般的に用いられる PATFIT プログラムを用いて 2 成分に分離できる^[5]。この成分のうち短寿命成分は、パラポジトロニウム ($p\text{-Ps}$) とバルク欠陥での陽電子の自由消滅の情報を表し、長寿命成分は物質中の空隙におけるオルソポジトロニウム ($o\text{-Ps}$) ピックオフ消滅である。ピックオフ消滅とは、寿命の長い $o\text{-Ps}$ ($\sim 142\text{ns}$) の陽電子が空隙の壁周辺に存在する電子のうちでスピンの反平行のものとして消滅することであり、数 ns の寿命を示す。従って長寿命成分が自由体積を反映している。この寿命 (τ_L) と自由体積半径 (R) の間に次の半経験式が知られており、これから R を見積もることができる。

$$\tau_L = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1}$$

¹ E-mail: terashima@bms.sanken.osaka-u.ac.jp

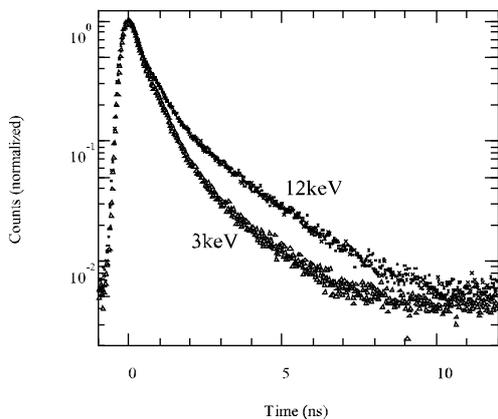


図 1：PHS/PS2 層膜に対し、入射エネルギーを変化させて測定した陽電子寿命スペクトル

ここで R は経験パラメーターで 0.166nm である^[6]。
 図 2 はこの τ と陽電子の入射エネルギーとの関係を表したグラフであり、グラフを見ると、どちらのサンプルにおいても入射エネルギーを上げるごとに 2keV 付近まで値が落ちていき、その後入射エネルギーをさらにあげることによって値は徐々に上がり最終的に 2.2ns 付近において一定に近づく。PHS と PS の界面は探針接触法によって得られた膜厚と平均入射距離から、陽電子の入射エネルギー 4.5keV 付近と見積もられ、PS と Si の界面は入射エネルギー 9.3keV と見積もられる。この平均入射距離は、入射エネルギーと密度の関数であり、次式で表される。

$$\langle z \rangle = \frac{A}{\rho} E^n$$

(g/cm^3) は物質密度、エネルギー E は keV 単位。 A と n は経験的に与えられるパラメーターで、多くの固体材料で $n=1.6$, $A=4.0 \mu\text{g cm}^{-2}\text{keV}^{-n}$ とされている^[7]。
 また 1000rpm の時では、PHS と PS の界面は入射エネルギー 3.9keV 付近、PS と Si の界面は 8.9keV と見

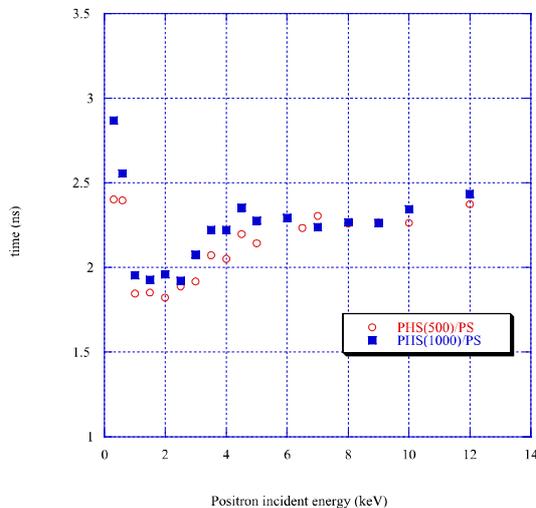


図 2：PHS/PS2 層膜の入射エネルギーに対する陽電子寿命

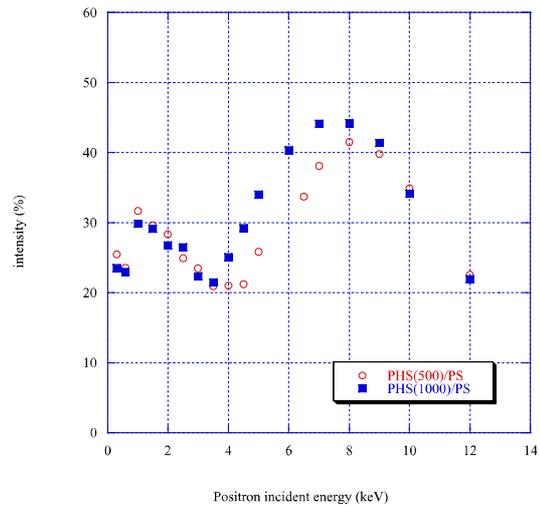


図 3：PHS/PS2 層膜の陽電子入射エネルギーに対する o -Ps 強度

積もられる。 2keV 以降の部分においては、膜厚が薄いサンプル (1000rpm) の方が、立ち上がりは速いことをこのグラフから確認できる。

次に長寿命成分における強度のグラフを図 3 に示す。グラフはどちらも 2 つの山ができており、また 1000rpm で作成した時の試料の方が、 500rpm で作成した時の試料よりも 2 つ目の山の立ち上がりは早い。このことから PHS 層の膜厚の違いが確認できる。

陽電子や Ps の拡散に対し定量評価をするために VEPFIT プログラムを用い、サンプルの intensity の変化を調べた^[7]。まず 3 層モデル (高分子 2 層とシリコン基盤) を用いて 1000rpm のサンプルに対し計算を行った。膜厚は探針接触法で測定した膜厚を用い、未知のパラメーターは層の境界とそれぞれの層での陽電子、Ps の拡散距離である。またそれぞれの層の intensity である。この 2 層モデルの時に得られるグラフは図 4 の破線であるが、表面付近から 4keV 付近まで上手くフィットすることができなかった。 PHS は非常に酸化速度が速いという報告^[8]があることから PHS 表面から内部に対して酸化層ができていられるかもしれない。また、spur モデル^[9]を考慮すると陽電子の入射エネルギーが高くなるにつれて、phenoxy radical の発生率が高くなることが考えられるが、その密度分布を飽和させる入射エネルギー以下の領域と、それ以上の領域との違いを表しているのかもしれない。しかしながら、今回の実験においては原因ははっきりしない。いずれにせよ、この表面付近の値も含めてフィッティングを行うためには、4 層モデルを考える必要があり、そこで PHS 層が 2 層にわかると仮定することによりフィッティングを行った結果がグラフの実線である。3 層モデルの時と比べ、表面付近までフィッティングができていられるのがわかる。この計算結果から PHS 層は表面から 100nm 付近までバルク内部とは異なる層ができていられる可能性を示唆する結果を得ることができた。

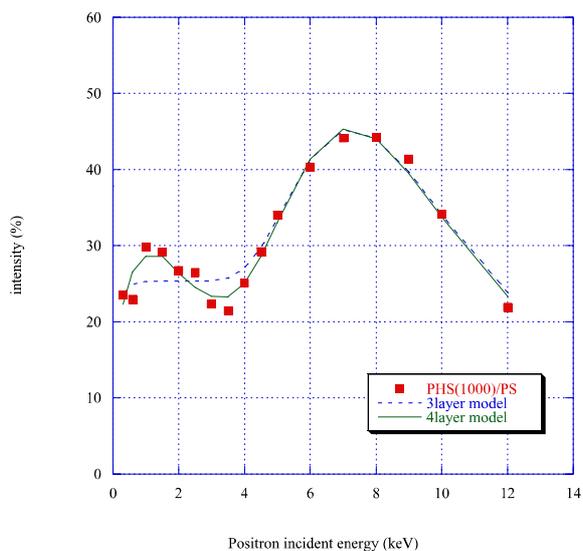


図 4 : vepfit プログラムによる解析結果

4 . まとめ

高分子多層膜の空隙分布を陽電子寿命測定法から測定した。多層膜の膜厚を非常によくデータに反映

することからも、今後高分子-高分子といった界面領域の測定に、ビームを用いた陽電子寿命測定が強力な研究手段になると考えられる。今後、より詳細な測定を行うためにも、現在 290ps 程度の時間分解能をさらに引き上げる必要があり、装置の改善を行っていく予定である。

参考文献

- [1] "Physics of polymer surfaces and interfaces"; Isaac Sanchez, Ed. Butterworth-Heinmann, 1992.
- [2] Y. C. Jean, J. Microchem, 42 (1990) 72.
- [3] "Positron and Positronium chemistry", D. M. Schrader, Y. C. Jean, Ed. Elsevier, Amsterdam, 1998.
- [4] M.Tashiro, Y. Honda, Y. Terashima, M. Watanabe, P.K. Pujari and S. Tagawa, Appl Surf Sci, In Press.
- [5] P. Kiekegaard, M. Eldrup, O.E. Mogensen, N.J. Pederson, Comput. Phys. Commun. 23 (1981) 307.
- [6] H. Nakanishi, Y.Y. Wang and Y.C. Jean, International Symposium on Positron Annihilation Studies of Fluids, World Scientific, Singapore, 285 (1988).
- [7] A. Van Veen, H. Schut, M. Clement, J. M. M. de Nijs, A. Kruseman, M. R. Ijpma, Appl. Surf. Sci, 85 (1995) 216.
- [8] L. Shao, G. Kumar, J.L. Lenhart, P.J. Smith, G.F. Payne, Enzyme and microbial technology 25 (1999) 660.
- [9] O.E. Mogensen, J. Chem .Phys. 60 (1974) 998.