

---

# NEXAFSによるポリマー薄膜表面・界面の分析

## Analysis of Surface and Interface of Polymer Films by NEXAFS

富永哲雄 杉田 光 大田芳久 木村雅之 木村慎一 難波秀利  
Tetsuo Tominaga Hikaru Sugita Yoshihisa Oota Masayuki Kimura Shin-ichi Kimura Hidetoshi Namba

NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) spectroscopy is applied to the analysis of surface and interface of polymer films in information and electronics industries. Since a control of the surface is important for these polymer films, advanced methods for the analysis of polymer surface are necessary. An analysis of molecular orientation by NEXAFS provides a lot of useful information to polymers that the molecular orientation is important like alignment films. NEXAFS is also suitable to analyze the photo and thermal reaction of polymer films because the spectrum reveals much information related to the chemical structure of polymers as shown here. NEXAFS spectroscopy is demonstrated to be a useful method of the analysis of surface and interface of polymer films.

### 1 はじめに

液晶ディスプレイ、半導体などの情報エレクトロニクス分野において様々なポリマー薄膜が使われている。これらの分野ではポリマー薄膜表面および界面の制御が重要である。例えば、液晶ディスプレイに用いられる液晶配向膜では、表面を布で擦る表面処理(ラビング処理)により液晶分子を一定方向に配向させている。また、半導体製造におけるリソグラフィ工程で用いられるフォトレジストでは、矩形のパターン形状を得るためにレジスト膜表面、下層膜との界面、さらに下層膜表面の構造が制御されている。これらの薄膜の表面、界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。

ポリマー薄膜表面の元素・化学結合状態の分析法としては、光電子分光法(XPS)が従来から広く用いられている。XPSでは、注目する原子について結合する原子からの影響を含んだスペクトルが得られるので、スペクトルを解析することにより薄膜表面の化学状態について知ることが

できる。ポリマーについてもこれまでに多種のものが測定され、データベースとしてスペクトルの解析に活用されている。薄膜表面のもう一つの化学状態分析法としてX線吸収端微細構造(NEXAFS)がある。NEXAFSは、XPSでは得ることのできない豊富な化学結合情報を含んだスペクトルが得られるほか、薄膜表面における分子配向について解析することができる。NEXAFSはシンクロトロン放射光を光源として用いるため従来は利用が限られていたが、近年放射光施設が国内外において充実してきたことにより、ポリマー薄膜の高度な分析技術として用いられるようになってきた<sup>1), 2)</sup>。

我々は上で述べたNEXAFSの優れた特徴に着目し、NEXAFSをポリマー薄膜表面、界面の構造解析に適用する検討を行ってきた。本稿では、これらの研究結果を通してNEXAFSが情報エレクトロニクス分野のポリマー薄膜表面、界面の分析に有効な分析技術であることを示す。

## 2 NEXAFSについて

NEXAFS法は、試料の構成元素の内殻吸収端近傍で入射X線のエネルギーを走査しながら光の吸収強度を測定する分光法である<sup>3)</sup>。電子収量法を用いることにより試料表面のスペクトルが得られる。ポリマー等の有機化合物の場合、炭素、窒素、酸素の1s準位から反結合軌道の $\pi^*$ 、 $\sigma^*$ 準位への電子遷移による吸収スペクトルを測定し、そのスペクトル形状から分子の電子状態を決定することができる。NEXAFSと類似のXPSと比較すると、XPSが内殻準位の情報のみであるのに対し、NEXAFSは内殻準位と空軌道の情報を含むのでスペクトルから得られる情報量が多い。また、有機化合物のNEXAFSの場合、内殻は球対称の1s準位であることから空軌道への遷移には強い選択則が働くので、直線偏光である放射光の電気ベクトルの向きによって吸収強度が変化する。このことからNEXAFSスペクトルの入射角依存性を測定することにより、分子の配向を評価することができる。

NEXAFS測定は、立命館大学SRセンターのビームラインBL-8に設置されたNEXAFS測定装置で行った。放射光光源は電子ビームの中心半径が1mの小型のもので、赤外から軟X線領域まで連続波長を持っている。BL-8は、5~700eVのエネルギーの放射光が利用可能であり炭素、窒素、酸素のK殻吸収端をカバーしていることから、ポリマー等有機材料のNEXAFS測定に適している。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、部分電子収量法(PEY)により行った。バイアス電圧は、シリコン、炭素、窒素に対して、それぞれ、50V、150V、200Vとした。

## 3 実験

### 3.1 配向膜表面の構造解析

液晶配向膜は液晶ディスプレイにおいて液晶分子を制御する重要な役割を果たしている。液晶分子を配向させるために配向膜に対して行う配向処理として従来からラビング法が広く用いられており、新しい配向処理技術として光配向法の開発が進められている。いずれの配向処理技術においても液晶の配向メカニズムを理解することは材料開発にとって重要であるが、分子レベルでは十分に解明されていない。そこで、ラビング処理およびパルスレーザーを使った表面処理<sup>4)</sup>による配向膜表面の構造変化を調べる目的で、NEXAFSによる配向解析を行った。

液晶配向膜は、PMDA-ODA(pyromellitic dianhydride-oxydianiline)をITO(indium tin oxide)蒸着ガラス基板

上にスピコートし300 で焼成することにより製膜した。ラビング処理は、レーヨン製ラビング布を用い回転数400 rpm、ステージ速度30min/sec、押し込み長0.4mmで行った。パルスレーザーは、Nd:YAGレーザーのパルス幅4ns、周波数10Hz、波長266nmの条件を用い、入射角70°、照射強度20mW/cm<sup>2</sup>でラスタースキャンにより40分間照射した。

### 3.2 光配向膜表面の構造解析

カルコン(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CHCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)は長波長の紫外光により中央の炭素二重結合同士がシクロブタンを形成する二量化反応を起こすことが知られており、その反応を利用した光配向膜の開発が進められている<sup>5)</sup>。カルコン系光配向膜表面に直線偏光紫外線(LPUV)を照射すると異方的に二量化反応が進行することで膜に異方性が生じ、それにより液晶が配向すると考えられているが、LPUV照射による膜の表面構造変化については十分解明されていない。そこで、カルコン系光配向膜の表面構造について調べる目的で、NEXAFSによる配向解析および分子軌道法による理論計算を行った。

使用した光配向膜はカルコン基を側鎖に持つポリマーで、ITOを蒸着したガラス基板上に製膜した。この試料に波長365nmの直線偏光した近紫外光を基板法線方向から45度の角度で照射した。照射時の基板温度は170°、照射エネルギー密度は5.3J/cm<sup>2</sup>とした。

理論計算によるカルコン系光配向膜のNEXAFSスペクトル解析は、ab initio分子軌道プログラムGSCF3を用い、STEX(Static Exchange)法により行った。基底関数系はHuzinagaらによるCGTO基底系を用いた。

### 3.3 配向膜上の液晶分子の配向解析

液晶ディスプレイにおいて、ラビング処理した配向膜により液晶分子を一定方向に配向させる技術が液晶シャッターの基本である。ラビング処理で配向した配向膜ポリマーとの相互作用により液晶が一定方向に配向すると考えられるが、液晶分子の配向機構についてはまだ十分解明されていない。そこで、配向膜と液晶の界面における液晶分子の配向について調べる目的で、NEXAFSによる配向解析を行った。

液晶配向膜は、PMDA-ODAをITO蒸着ガラス基板上にスピコートし200 で焼成することにより製膜した。ラビング処理は上記3.1項と同様の条件で行った。液晶分子が吸着した配向膜試料は、5CB(4-pentyl-4-biphenyl-carbonitrile)のn-プロピルアルコール溶液(10%)に配向膜基板を浸した後乾燥することにより作製した。

### 3.4 SOG膜表面の構造解析

SOG (Spin-on-Glass) は半導体製造における三層レジストプロセスの中間層として使われるゾルゲル技術をベースとした材料である<sup>6)</sup>。主成分はSiO<sub>2</sub>で、上層のレジスト膜との密着性をコントロールするためにメチルシルセスキオキサン (MSQ) が加えられている。MSQ成分の深さ方向分布を制御することがSOGにおける材料設計のポイントである。そこで、設計通りの構造になっているか確認する目的で、Si-L殻吸収端NEXAFSによるSOG膜表面の構造解析を行った。

測定に用いたSOG膜試料SOG1、SOG2は、膜中におけるMSQ成分の深さ方向分布が異なるように調製されたシロキサン樹脂溶液を使ってSiウエハ上に製膜したものであり、詳細については杉田らの論文<sup>6)</sup>を参照されたい。比較試料として同じゾルゲル法でSiウエハ上に製膜したSiO<sub>2</sub>膜およびMSQ膜を用いた。

## 4 結果と考察

### 4.1 配向膜表面の配向解析

図1に、ラビング処理したPMDA-ODA膜のC-K吸収端スペクトルとその入射角依存性を示す。図1aは入射光の電気ベクトルとラビング方向が平行、図1bは垂直方向の試料配置でのスペクトルである。平行配置における $\pi$ 共鳴ピーク強度の入射角依存性が垂直方向に比べ大きいことから、PMDA-ODA分子はラビング方向に配向していることが分かる。また、入射角が浅くなるにつれて $\pi$ 共鳴ピーク強度が増大することから、PMDA-ODA分子はベンゼン環が基板と平行であることが分かる。今回のPMDA-ODAのNEXAFSスペクトルは、報告されているスペクトル<sup>7)</sup>と比べ285.3eV (ODA分子内のベンゼン環の $\pi$ 共鳴ピーク)、287.4eV (カルボニル炭素の $\pi$ 共鳴ピーク)のピーク強度比が逆転している。このスペクトル<sup>7)</sup>は、PMDA-ODA膜を今回の焼成条件より低温の200℃で焼成した試料のスペクトルと類似している。焼成温度によりイソド化率が変化することから、このピーク強度比の違いは、イソド化率の違いに対応するものと考えられる。

同様の測定をパルスレーザー照射したPMDA-ODA膜についても行った。図2に、ラビング処理およびパルスレーザー照射したPMDA-ODA膜のNEXAFSスペクトルにおける284.6eVのPMDA分子内のベンゼン環の $\pi$ 共鳴ピーク強度を入射角に対してプロットしたグラフを示す。図中、“Rubbed  $\parallel$ ”はラビング処理平行配置、“Rubbed  $\perp$ ”はラビング処理垂直配置、“Laser  $\parallel$ ”はパルスレーザー処理

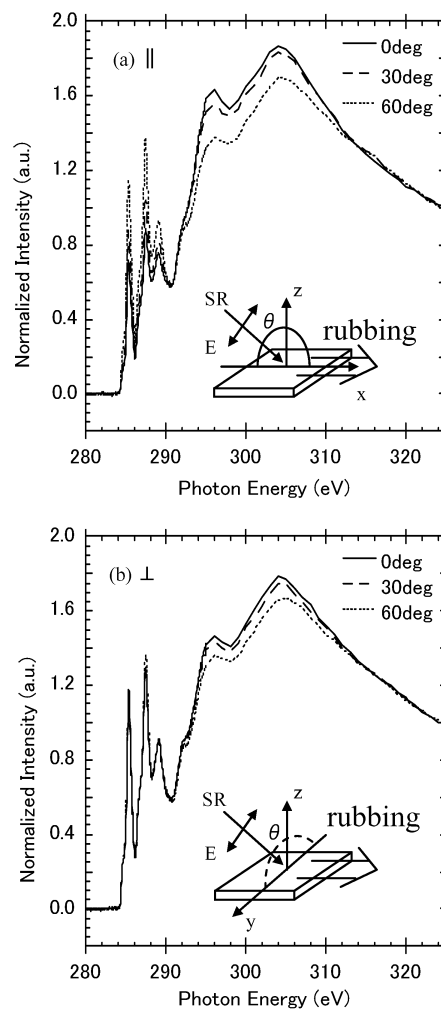


Fig. 1 NEXAFS spectra of rubbed PMDA-ODA for different angles of incidence (a) parallel scan, (b) perpendicular scan.

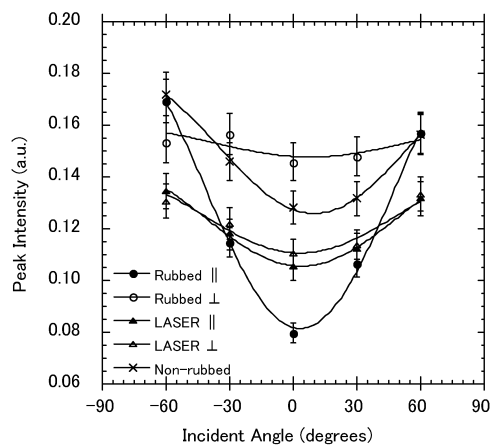


Fig. 2 Intensities from the peaks assigned to the transition into the lowest unoccupied  $\pi^*$  orbital of the PMDA as a function of the photon incident angle.

平行配置、“ Laser ”はパルスレーザー処理垂直配置、“ Non-rubbed ”は未処理試料を表す。パルスレーザー処理試料の入射角依存性は平行配置、垂直配置とも未処理のものと同様であり、ラビング処理のような顕著な異方性はみられなかった。他方、パルスレーザー処理試料のピークが未処理試料に比べ小さいことから、ベンゼン環の数が減少していること、すなわち、レーザー照射によりベンゼン環が光分解していることが分かった。パルスレーザー照射したPMDA-ODA膜については、偏光FT-IR法による配向解析結果が報告されている<sup>9)</sup>。この結果においても、レーザーの偏光方向に関する異方性は今回のNEXAFSの結果と同様に小さいことが示された。以上より、パルスレーザー照射により異方的に光分解反応が進行するが、その異方性はラビング処理に比べ小さいことが分かった。

#### 4.2 光配向膜表面の構造解析

図3に実測と理論計算によるカルコン系光配向膜のC-K吸収端スペクトルを示す。上の二つが実測で、実線がLPUV照射前、(長)破線がLPUV照射後のスペクトルである。下の二つは理論計算によるスペクトルで、一点鎖線が二量化反応前(monomer)、(短)破線が二量化反応後(dimer)のスペクトルである。

実測スペクトルの帰属について、実測のピークAおよびDは、図3よりそれぞれ理論のピークaおよびdに対応すると考えられる。光反応により変化する実測のピークBおよびCについては、LPUV照射前の試料は二量化していないのに対し、LPUV照射後の実試料は二量化しているものと二量化していないものが混じっていると考えられることから、

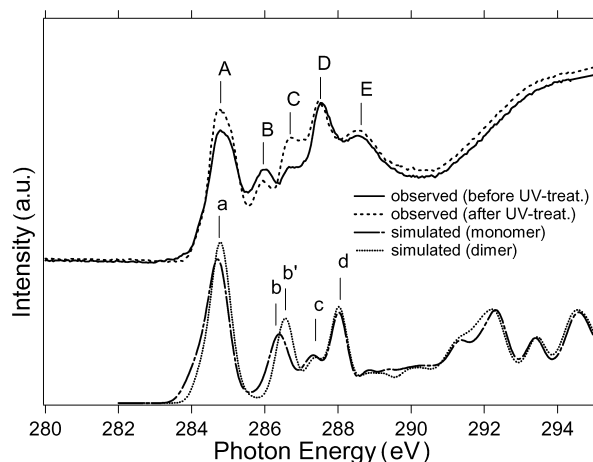


Fig. 3 Simulated C1s spectra of the photo-alignment copolymer in comparison to the observed C1s NEXAFS spectra before and after UV treatment.

実測ピークBは理論ピーク $\alpha$ (カルコンのカルボニル炭素のC1s  $\pi^*$ 遷移)、実測ピークCは理論ピークb(ベンゼン環内の炭素原子のC1s  $\pi^*$ 遷移)および $\alpha'$ (カルコン構造およびアルキル鎖のC1s  $\sigma^*$ 遷移)に対応する、すなわちLPUV照射により二量化度が上がることで、ピークBの強度が減少し、ピークCの強度が増加すると考えられる。理論スペクトルにおいて実測ピークEに対応するピークは見られないが、実測ピークEは種々のC1s  $\sigma^*$ 遷移から成り立っていると考えられる。以上のように理論計算によるスペクトル解析により、ピークの帰属およびLPUV照射前後におけるNEXAFSスペクトルの違いを定性的に説明することができた。

LPUV照射前後においてNEXAFSスペクトル形状が大きく変化したのに対し、LPUV照射後の試料の偏光方向と平行および垂直の試料配置におけるNEXAFSスペクトルは一致した。また、LPUV照射前後ともNEXAFSスペクトルの入射角依存性は小さいことが分かった。このことから、カルコン系光配向膜はLPUV照射前において等方的であり、LPUV照射により二量化反応が進行した後も顕著な異方性を示さないことが分かった。

#### 4.3 配向膜上の液晶分子の配向解析

図4に配向膜(PMDA-ODA)基板および液晶吸着基板のN-K吸収端スペクトルを示す。図中の5CB multilayerは液晶吸着基板を液体窒素で冷却して測定したスペクトル、5CB thin layerは液晶吸着基板を真空チャンバー中に放置して液晶分子を蒸発させた後測定したスペクトルを表す。5CB multilayerでは、液晶分子がNEXAFSの検出深さに比べ十分厚く吸着していることから、図4の5CB multilayerは5CBのスペクトルであることが分かる。二本の

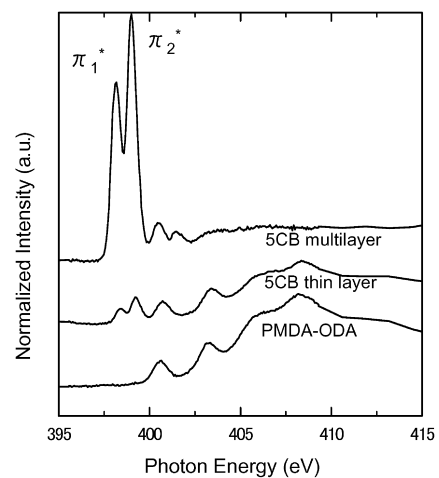


Fig. 4 NEXAFS spectra at the N1s edge of PMDA-ODA, 5CB thin layer and 5CB multilayer.

ピーク $\pi_1^*$ 、 $\pi_2^*$ は、シアノ基の三重結合の $\pi$ 軌道に対応し、 $\pi_1^*$ がベンゼン環に垂直な成分、 $\pi_2^*$ が平行な成分と帰属される<sup>9)</sup>。5CB thin layerは5CBとPMDA-ODAの成分を重ねあわせたスペクトルになっている。部分電子収量法におけるNEXAFSの検出深さが数nmであることから、5CB thin layerではPMDA-ODA膜上に5CB分子が数分子層吸着していることが分かる。

図5に、5CBが数分子層吸着した試料を液体窒素で冷却して測定したNEXAFSスペクトルにおける $\pi_1^*$ ピークおよび $\pi_2^*$ ピーク強度の入射角依存性を示す。ラビング処理平行配置において $\pi_1^*$ 、 $\pi_2^*$ とも直入射より斜め入射のピーク強度が大きいのにに対し、ラビング処理垂直配置では $\pi_1^*$ 、 $\pi_2^*$ とも入射角によるピーク強度変化が小さい。このことから、5CBはPMDA-ODA膜との界面においてラビング方向に揃っており、分子軸に関する回転について等方的であることが分かる。液晶分子が数分子層吸着した試料において液晶分子がラビング方向に揃っていることから、液晶分子は配向膜との相互作用により配向するものと考えられる。液晶の配向機構についてより明確にするために、今後、液晶層の膜厚、測定温度等の条件を変えた実験が必要である。

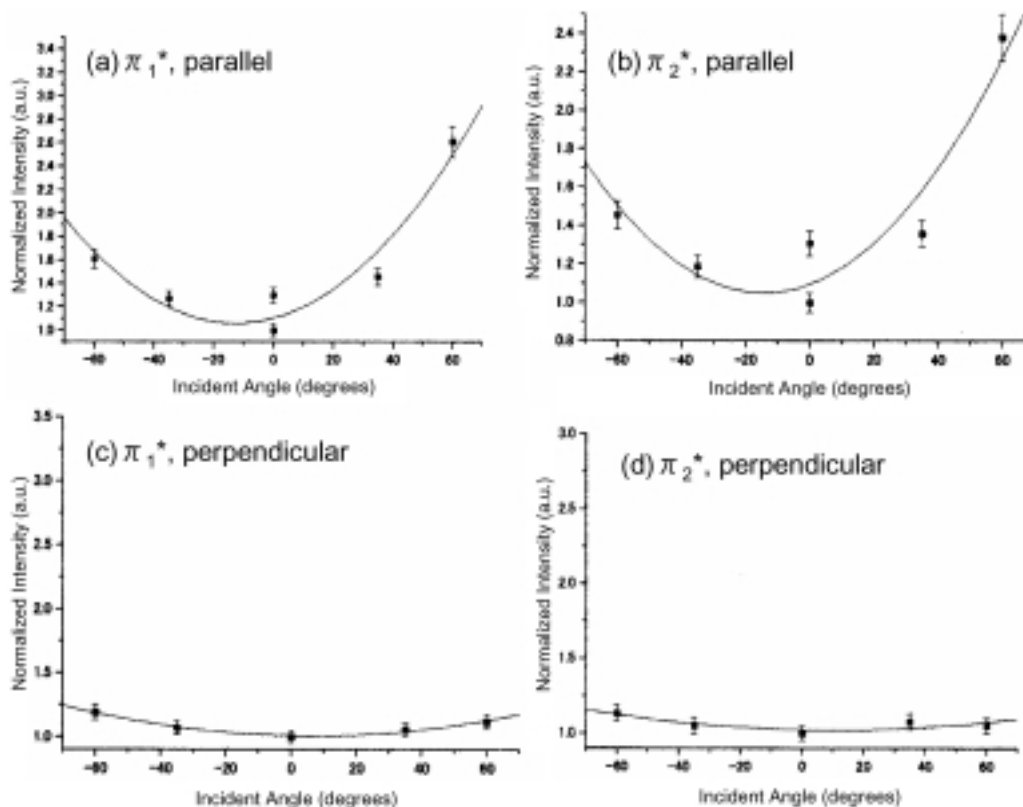


Fig. 5 The resonance intensities of 5CB as a function of the photon incident angle, ( a )  $\pi_1^*$ , parallel scan, ( b )  $\pi_2^*$ , parallel scan, ( c )  $\pi_1^*$ , perpendicular scan and ( d )  $\pi_2^*$ , perpendicular scan.

#### 4.4 SOG膜表面の構造解析

図6に各試料のSi-L吸収端NEXAFSスペクトルを示す。ゾルゲル $\text{SiO}_2$ 膜のスペクトル形状は報告されている固体 $\text{SiO}_2$ のスペクトル<sup>10)</sup>と一致した。MSQ膜のスペクトル形状は $\text{SiO}_2$ と大きく異なるが、それぞれの原料であるMTMS ( methyltrimethoxysilane )とTMOS ( tetramethoxysilane )のSi-L吸収端スペクトルが大きく異なることが報告されており<sup>11)</sup>それに対応する違いと考えられる。表面分析で

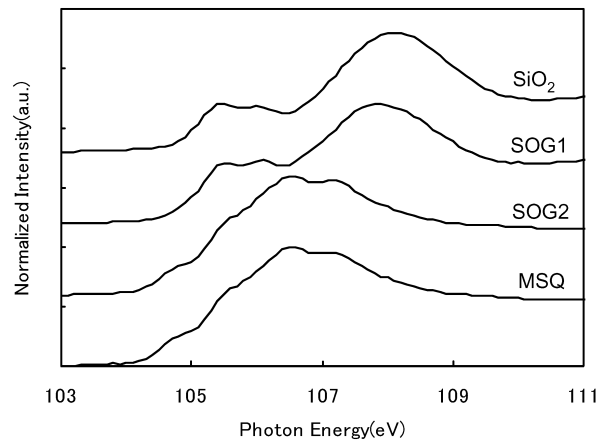


Fig. 6 The Si 2p NEXAFS spectra of  $\text{SiO}_2$ , SOG1, SOG2 and MSQ.

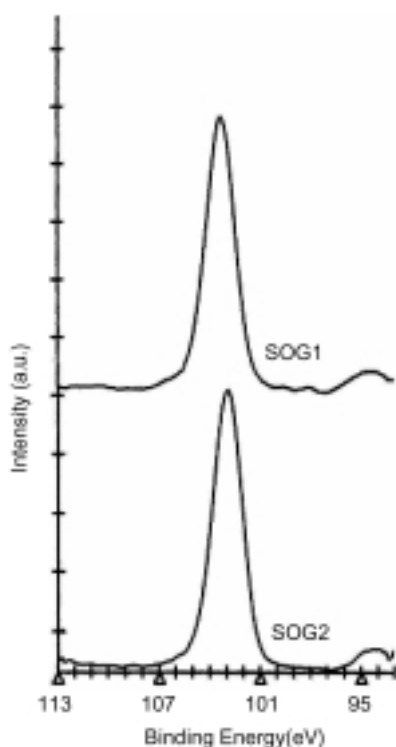


Fig. 7 XPS spectra of SOG1 and SOG2 for Si2p window.

広く使われているXPSでは、SiO<sub>2</sub>とMSQのSi2pスペクトルにおいてこのような顕著な違いは見られない。図6より、SOG1のスペクトルはSiO<sub>2</sub>に類似しており、上層のレジスト膜との密着性をよくするために表面にMSQ成分が多くなるよう設計されたSOG2のスペクトルはMSQと一致していることが分かる。別に行ったXPSによる分析ではSOG1とSOG2のスペクトル形状には違いが見られず(図7参照)、元素組成比の違いからSOG2表面にMSQが偏在していると推定したが、今回のNEXAFSによる分析よりスペクトル形状の違いからSOG2において設計通りMSQが膜の最表面に偏在していることを示す直接的な証拠を得ることができた。

## 5 結論

NEXAFSによる情報エレクトロニクス分野のポリマー薄膜表面・界面の分析結果について報告した。NEXAFSの特徴である薄膜表面の分子配向解析は、今回示した液晶配向膜のように表面・界面の分子配向制御がポイントとなる薄膜材料に対し役立つ情報を与える。この分析は、延伸したポリマーフィルム分子配向解析にも有効と思われる。また、NEXAFSは今回報告したPMDA-ODAの熱イミド化反応、カルコン系配向膜の光二量化反応のようにポリマーの化学変化に敏感であり薄膜の状態で行うことから、ポリマー薄膜の熱反応、光反応の解析に適して

いる。並行して理論計算を行うことにより、ポリマー薄膜の化学変化についてより詳しく解析することが可能である。現状ではポリマーのNEXAFSスペクトルのデータベースは十分とは言えないが、今後データベースが充実していくものと思われる。これによりポリマー薄膜の分析におけるNEXAFSの有用性が高まることが期待される。

NEXAFSはポリマー薄膜表面の化学状態の解析、分子配向解析に有効な分析手法であり、表面・界面の構造制御が重要な液晶ディスプレイ、半導体関連のポリマー薄膜の材料開発に役立つと期待される。

## 謝辞

本研究は、「文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト」の支援を受けて行われたものである。

## 発表先

文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト立命館大学SRセンター平成14年度研究成果報告書、p9-14  
 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト立命館大学SRセンター平成15年度研究成果報告書、p41-46  
 第13回ポリマー材料フォーラム(2004年11月)

## 引用文献

- 1) 岡島敏浩、表面科学、**23**, 359 (2002).
- 2) 藤森厚裕、中原弘雄、高分子、**52**, 83 (2003).
- 3) J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin Heidelberg (1992).
- 4) Y. Wang, T. Natsui, Y. Makita, A. Kumano and Y. Takeuchi, *IEICE Transaction on Electronics*, "Special Issue on Electronic Display", E83C, 1553 (2000).
- 5) M. Kimura, S. Nakata, Y. Makita, Y. Matsuki, A. Kumano, Y. Takeuchi and H. Yokoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L352 (2001).
- 6) H. Sugita, A. Saito, K. Konno, A. Hayashi, S. Nishiyama, M. Ebisawa, M. Nishikawa, Y. Ohta and T. Tominaga, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 636 (2003); JSRテクニカルレビュー、No.111, 1 (2004).
- 7) K. Weiss, C. Wöll, E. Böhm, B. Fiebranz, G. Forstmann, B. Peng, V. Scheumann and D. Johannsmann, *Macromolecules*, **31**, 1930 (1998).
- 8) K. Sakamoto, K. Usami, M. Watanabe, R. Ara-

---

fune and S. Ushioda, **Appl. Phys. Lett** **72**, 1832 (1998).

9) K. Weiss, C. Wöll, E. Böhm and D. Johannsmann, **J. Chem. Phys.** **113**, 11297 (2000).

10) D. G. J. Sutherland, M. Kasrai, G. M. Bancroft, Z. F. Liu and K. H. Tan, **Phys. Rev. B** **48**, 14989 (1993).