



シリコン基板表面上に吸着した微量高分子の分析 2

山本勝宏¹，鉄谷尚士²

1 名古屋工業大学，2 日産化学

キーワード：シリコン基板，ポリメタクリル酸メチル，ポリスチレン，ポリビニルフェノール，XAFS

1. 背景と研究目的

ポリメタクリル酸メチル（PMMA）とポリビニルフェノール（PVPh）は典型的な相溶性ポリマーである。薄膜状態での混合過程を観測し、異種界面（ポリマーと無機物質）での接着性に関する基礎研究を行うことが最終目的である。今回の実験では PMMA 成分を含むブロック共重合体 PMMA-*b*-ポリスチレン（PS）に展開した。PMMA は PVPh と相溶するが、PS は PVPh とは非相溶である。斜入射小角散乱法では PMMA-*b*-PS が PVPh と相溶するが PS は独立ドメインを形成していることを見出している。本系でも、多層膜フィルム（上層：PMMA-*b*-PS、下層：PVPh）を作成し、PVPh がシリコン基板表面の SiOH、と強く相互作用することで、吸着が起こり、PMMA-*b*-PS との界面では PVPh と PMMA の相溶化が特定の温度から進行する。この現象を利用し、強固な接着界面を構築できるのではないかと考えた。前回 C 吸収端近傍での実験を行ったが、本実験では PS と PVPh を区別するため（炭素吸収スペクトルでは類似の化学構造を持った判定が困難）、酸素吸収端での結果を報告する。

2. 実験内容

シリコン基板上的二層膜フィルム（上層：PMMA-*b*-PS 30nm、下層：PVPh 17nm）を作成した。熱処理を 100–180℃の間で施すことで、およそ 150℃から相溶化が進行する。熱処理を行った試料と、さらにその試料をトルエン（PMMA-*b*-PS に対してのみ良溶媒）で洗浄すると、相溶化が進行していない試料においては、上層の PMMA-*b*-PS のみが洗い流され、PVPh が残る。さらに、PGME（PMMA-*b*-PS、PVPh に対して良溶媒）溶媒で洗浄すると、PVPh も洗い流されるが、強固に吸着した高分子鎖は、基板に残ると考えられる。このようにして準備した試料の酸素吸収端近傍での X 線 XAFS スペクトルを取得した。測定は BL7U で行った。蛍光収量によるデータ取得ができなかったため、全電子収量（TEY）で得たスペクトルでの解析結果を示す。TEY では表面敏感（表面数 nm 近傍）の情報取得していると考えている。

3. 結果および考察

Fig.1 は、シリコン基板上的二層膜フィルムを 130 から 180℃でアニールを行い、トルエンで洗浄した後の XAFS スペクトル（全電子収量 TEY）を示す。PMMA-*b*-PS と PVPh 単体のスペクトルも併せて示した。熱処理温度が 130℃では PMMA-*b*-PS

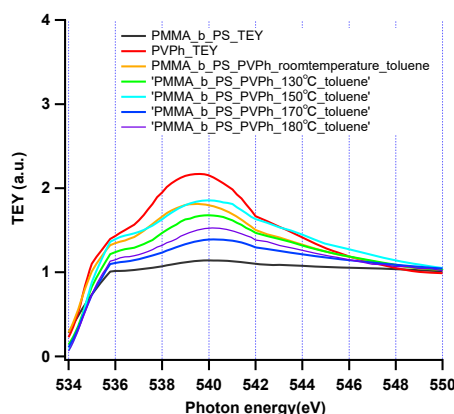


Figure 1. O-K edge XAFS spectra (TEY) of PMMA-*b*-PS/PVPh on Si substrate annealed at 130-180°C after linsing with toluene.

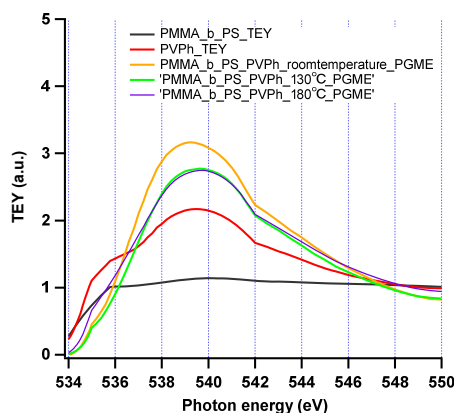


Figure 2. O-K edge XAFS spectra (TEY) of PMMA/PVPh on Si substrate annealed at 130-180°C after linsing with PGME.

の成分は少ないが、それ 170℃以上の温度では PMMA-*b*-PS が洗い流されことなく、多く残ったままであり、PVPh と相溶化したことがうかがえる。Fig.2 には、その後 PGME で洗浄後の XAFS スペクトルを示す。PGME 洗浄後は、PMMA-*b*-PS のシグナルはほぼなく、PVPh のみであることが分かった。すなわちシリコン基板には PVPh のみが強く吸着し、残存していることを意味する結果である。PMMA-*b*-PS および PVPh の各スペクトルを用いた線形 Fitting により求めた、洗浄前後の各成分比率をまとめたものを Table 1 に整理した。

Table 1. Composition of PMMA-*b*-PS and PVPh using a Linear Combination Method of XAFS Spectra Detected by TEY mode.

熱処理温度		30℃	130℃	150℃	170℃	180℃
熱処理後 TEY (%)	PMMA- <i>b</i> -PS	0.92	0.94	0.93	0.82	0.74
	PVPh	0.08	0.06	0.07	0.18	0.26
トルエン浸漬後 TEY (%)	PMMA- <i>b</i> -PS	0.35	0.55	0.41	0.85	0.75
	PVPh	0.65	0.45	0.59	0.15	0.25
PGME 浸漬後 TEY (%)	PMMA- <i>b</i> -PS	0	0	-	-	0
	PVPh	100	100	-	-	100