

X線反射率法による高分子表面の構造解析

関学大理工 北原 周

無機物質と同様、高分子も薄膜表面や他物質との界面でバルクとは異なる振る舞いをする事が多く報告されている。高分子の表面・界面の構造を評価し、制御していくことは応用上にも重要であるが、その手法は限られている。

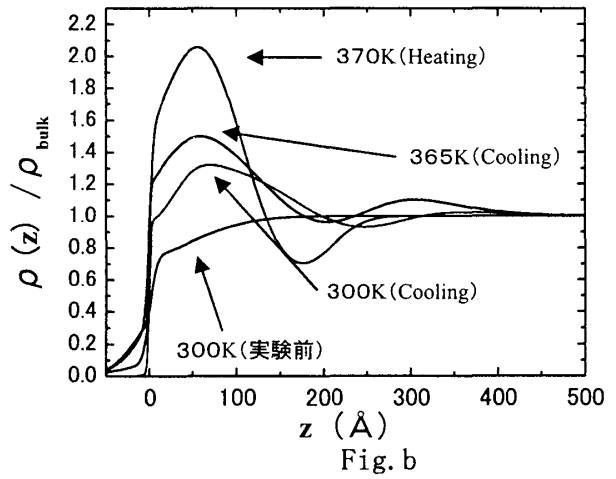
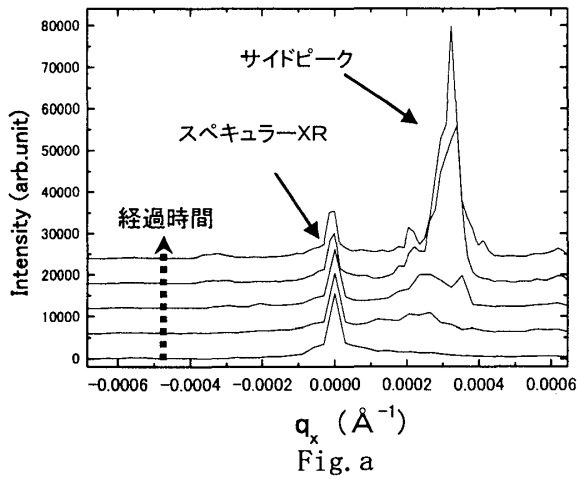
我々はガラス形成高分子であり、汎用プラスチックとしてもなじみの深いポリスチレン (P S) の表面構造解析をX線反射率法 (X R) で行っている。X線 ($\lambda \sim 1 \text{ \AA}$) は物質に対する屈折率が1よりも小さいため、小角で全反射を起こす。X R法はこの全反射角近傍の角度の鏡面反射 (スペキュラー) X線を観測する手法である。近年、放射光の台頭により、X R法は超L S I等に使われる半導体基板の表面・界面構造を評価する技術として欠かせないものとなっている。具体的には、ウエハ基板上の各種薄膜の膜厚測定、表面さらに界面の粗さが原子長スケール ($\sim \text{\AA}$) で定量的に評価可能である。

サンプルP SはS i基板上でガラス転移点 ($T_g \sim 370 \text{ K}$) より十分高い温度でアニールした後、急冷し、S i基板よりはがした表面を用いた。サイズは $20 \times 20 \times 2 \text{ mm}$ で薄膜表面ではない。実験は T_g 以下の温度領域を中心に、放射光光源を用いて、スペキュラーX RとオフスペキュラーX Rの測定を空気中で行った。

X Rの測定より、A s g r o w nサンプル表面のRMSラフネスは、5 ~ 6 \AA と原子レベルで十分に平坦なものであることが示された。作成時、基板に張り付いたままはがれない P S分子が存在するため、サンプル表面の密度はバルクと比べ約15%低いことが見出された。実験の結果は昇温過程、冷却過程共に T_g 以下の温度で変化が見られた。その特徴は次のようなものである。

1 s t H e a t i n g時、350 K付近よりスペキュラーX Rのピークの脇に時間的に大きく変化するピーク (サイドピーク) が出現した [F i g . a]。これらピークは観測される位置から、Y o n e d a W i n g [1] であることが分かった。さらに、本来のY o n e d a W i n g (バルク起源) も同時に観測できるため、P S表面に密度の異なる分域が形成され、成長していると推測できる。サイドピークは1 s t H e a t i n gのときしか観測できなかったため、このP S表面は作成直後、準安定な状態にあるものと考えている。 T_g 付近で表面に、P S分子の慣性半径のスケール ($\sim 170 \text{ \AA}$) に相当する厚さの、高密度の層状構造が形成された。この表面層の密度は昇温過程で増加し、冷却過程で減少した [F i g . b]。この傾向は2 n d H e a t i n gでも

見られることから、定常的な表面構造の変化であると思われるが、その機構は未知である。



(a): $q_z=0.071 \text{ \AA}^{-1}$ での時間変化、下から順に 350K に達してから 25, 36, 42, 52, 60 分後のもの

(b): 高密度の表面層を形成する様子。横軸はバルク方向の深さ。

[1] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley, Phys Rev. B 38, 2297 (1988).