

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420734

研究課題名(和文) 励起光エネルギーに依存したPTFEに対する放射光照射効果

研究課題名(英文) Irradiation effect of the synchrotron radiation for PTFE at various excitation photon energies

研究代表者

春山 雄一 (Haruyama, Yuichi)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・准教授

研究者番号：10316036

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を含むフルオロカーボン表面に対し、励起光のエネルギーを変化させて放射光照射効果を調べた。本研究では、放射光照射効果の詳細を明らかにしていくために、4重極質量分析器を用いた放射光照射時のフラグメント観測、放射光照射時の温度依存性の影響、PTFEと同様なCF₂鎖を持つフルオロカーボン薄膜に対する放射光照射効果の3つの方法により、放射光照射効果を調べ、放射光照射後の表面における炭素とフッ素原子の結合に関する知見を得た。

研究成果の概要(英文)：The irradiation effect of the synchrotron radiation (SR) for the fluorocarbon surface including the polytetrafluoroethylene (PTFE) was studied at various excitation photon energies. In order to clarify the SR irradiation effect, the fragments during the SR irradiation were observed by the quadrupole mass spectrometer. In addition, temperature dependence of the PTFE surface during the SR irradiation and the SR irradiation effect for the fluorocarbon surface were also investigated. In this study, the chemical and electronic states such as the bonding between the carbon and fluorine atoms after SR irradiation were clarified.

研究分野：放射光科学

キーワード：放射光照射 PTFE

1. 研究開始当初の背景

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、優れた耐化学薬品性、耐熱性、電気的特性、低温特性や低摩擦性、低表面エネルギー等の特徴的な性質を持つため、さまざまな産業分野において利用されている。PTFEは、機械的な手法では、精度良く加工できない難加工物質であり、その用途が制限されている。PTFEに放射光を照射すると、光励起反応により容易に分解することが知られており、最近、この性質を利用してPTFEの放射光による加工や薄膜作成が行われている。放射光による加工では、高いエッチングレート、高アスペクト比、高精度での加工ができるという利点がある。また、放射光による薄膜作成では、加熱蒸着法やスパッタリング法により作成された薄膜とは異なり、炭素とフッ素の組成がターゲットのものとはほぼ同等で良質な薄膜が作成されることが示されている。このように放射光を用いて作成された薄膜の評価や加工について、近年、よく研究されているが、PTFE自身の放射光照射効果については、まだ、分かっていないことが多い。

2. 研究の目的

PTFEに対する微細加工は放射光照射効果により行われるが、これまで主に白色光が用いられている。照射する励起エネルギーにより、表面組成や化学成分等が異なることが報告されているが、照射効果の詳細については分かっていないことが多い。本研究では、軟X線領域の任意のエネルギーを利用できる放射光を用いて、これまで行われてこなかった単色化された放射光による照射実験を行い、PTFE表面に対する照射効果について明らかにしていく。本研究の目的は、励起エネルギー依存性を調べることにより、PTFEを含むフルオロカーボン表面に対する放射光照射効果を明らかにしていくことである。

3. 研究の方法

放射光照射実験および表面分析の光電子分光実験は、兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所が管理・運営している中型放射光実験施設ニュースバルにて行った。PTFE表面に対する放射光照射効果を明らかにしていくために、まず、放射光の照射量を調整できるシステムの製作を行った。次に、放射光照射時におけるフラグメントを観測するために、4重極質量分析器をチャンバーに設置し、質量分析器の立ち上げを行った。さらに、放射光照射時におけるPTFEの温度制御を行うために加熱装置の製作を行った。本研究における表面分析用の光電子分光実験は、ビームラインBL-07Bに設置されている半球型の電子分析器を備えた光電子分光装置を使用した。本研究では、放射光照射効果の詳細を明らかにしていくために、主に以下の3つの方法により放射光照射効果を調べた。

- (1)4重極質量分析器を用いた放射光照射時のフラグメント観測
- (2)PTFE表面に対する放射光照射時の温度依存性
- (3)PTFEと同様なCF₂鎖を持つフルオロカーボン薄膜に対する放射光照射効果

4. 研究成果

(1)照射する放射光の励起エネルギーの違いを調べるために、発生するフラグメントの観測を4重極質量分析器により行った。PTFE表面に対し、励起エネルギーが70から280 eVに単色化された放射光を照射した時におけるフラグメント観測を行い、放射光照射前に比べて、放射光照射時は質量数31, 50, 69のピークが増加することが示された。これらの質量数は、CF, CF₂, CF₃のフラグメントに対応すると考えられる。また、放射光の0次光(白色光)を照射した場合、質量数31, 50, 69のピークに加えて、質量数81, 100, 119のピークが増加することが観測された。これら増加した質量数のピークは、C₂F₃, C₂F₄, C₂F₅のフラグメントに対応すると考えられる。さらに、1253.6 eVのエネルギーを持つX線を照射した場合におけるフラグメントの観測も行った。放射光の0次光を照射した場合と同様に、質量数31, 50, 69のピークに加えて、質量数81, 100, 119のピークが増加することが観測された。炭素1s内殻準位の結合エネルギーは、約285 eVであり、このエネルギーよりも低エネルギー側の励起エネルギーを用いた場合と比べて、放射光の0次光(白色光)を照射した場合や1253.6 eVのエネルギーを持つX線を照射した場合で異なったフラグメントが観測されたが、フラグメントの観測だけでは、炭素1s内殻準位がどのようなメカニズムで関係しているのかについて言及することができない。他の手法による実験を行うことにより、さらなる知見を得る必要がある。

(2)PTFE表面に対する放射光照射時の温度依存性を調べた。放射光照射時におけるPTFEの温度が室温から100の場合、光電子分光により表面組成を調べた結果、炭素リッチな表面になっているが、放射光照射時におけるPTFEの温度が180から240にした場合、表面組成が炭素リッチな表面から回復してくるが、完全には放射光照射前の組成に回復しないことが分かった。また、それぞれの温度領域において、放射光照射量依存性を調べた。放射光照射時におけるPTFEの温度を室温から150以上に増加させた場合、急激にエッチング速度が増加した。これはPTFE内における分子の熱的な運動が関係していると考えられる。

(3)PTFEを含むフルオロカーボン表面に対する放射光照射効果の詳細を明らかにしてい

くために、PTFEと同様なCF₂鎖を持つフルオロカーボン薄膜に対する放射光照射効果を光電子分光法により調べた。まず、炭素およびフッ素 1s 電子の両方を励起するエネルギーである X 線 (1253.6eV) 領域の照射効果を光電子分光スペクトル測定により評価した。C 1s 内殻光電子スペクトルは、結合エネルギー 293, 291, 286, 284.5 eV の 4 成分を観測したが、X 線の照射と共に、293, 291 eV の成分が減少することが観測された。この成分は、CF₃, CF₂ 結合に対応しており、CF₃ 結合および CF₂ 鎖の結合が X 線照射により、切断しやすいことを示している。このように、CF₂ 鎖を持つフルオロカーボンは、X 線照射により容易に分解しやすく、照射による影響に十分注意を払う必要があることを明らかにした。次に、炭素 1s 電子を励起できるが、フッ素 1s 電子を励起できない励起エネルギー (400 eV) にして、放射光照射効果を調べる実験を行った。図 1 は、フルオロカーボン薄膜に対する炭素 1s 内殻光電子スペクトルの放射光照射量依存性を示している。炭素 1s 内殻光電子スペクトルは、放射光の照射前に結合エネルギー 293, 291, 286, 284.5 eV の 4 成分を観測したが、放射光の照射と共に、293, 291 eV の 2 成分が急激に減少することが観測された。さらに、これらの成分が低結合エネルギー側にシフトすることも観測した。293, 291 eV の成分は、それぞれ CF₃, CF₂ 結合に対応しており、炭素とフッ素の結合が 400 eV の励起エネルギーを持つ放射光の照射により、切断されて減少したことを示している。この結果は、炭素およびフッ素 1s 電子の両方を励起する X 線照射効果の結果と良く似ており、今回、使用した励起エネルギーでは基本的に差異はないことが示された。

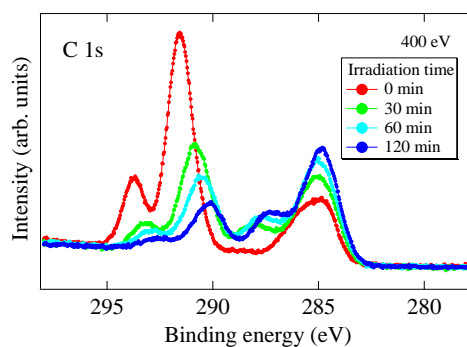


図 1 . フルオロカーボン表面に対する C 1s 内殻光電子スペクトルの放射光照射量依存性

炭素とフッ素の結合状態を調べるために、PTFEと同様なCF₂鎖を持つフルオロカーボン薄膜の価電子帯領域の光電子分光実験を行った。図 2 は、フルオロカーボン表面に対する価電子帯領域における光電子スペクトルの励起光エネルギー依存性を示している。価

電子帯領域の光電子スペクトルにおいて、結合エネルギー 4, 8, 10, 12, 15, 26 及び 34 eV に 6 つのピークが観測された。結合エネルギー 4, 8, 12, 15 及び 26 eV のピークは、Si 基板に対する光電子スペクトルと比較して、Si 基板由来であると考えられる。すなわち、4 と 26 eV のピークは、Si 3p および O 2s 成分、8, 12 及び 15 eV のピークは、O 2p + Si 3s + Si 3p 成分であると考えられる。励起光エネルギーの増加に伴い、結合エネルギー 26 及び 34 eV のピーク強度が増加した。光電子のイオン化断面積の励起エネルギー依存性から、34 eV のピークは、F 2s 成分であると考えられる。結合エネルギー 10 及び 12 eV のピーク強度が逆転したが、これらのピークに関して大きな変化は観測されなかった。また、結合エネルギー位置および光電子強度から、結合エネルギー 15, 10 eV のピークは、それぞれ F 2p 成分が重なっていると考えられる。このように価電子帯光電子スペクトルの励起エネルギー依存性により、放出される光電子のイオン化断面積の違いから、軌道成分を明らかにした。以前に報告されている分子軌道計算と比較した結果、軌道のエネルギー準位に関して非常に良い一致を得た。放射光照射量依存性を価電子帯領域の光電子スペクトルから観測すると、フッ素由来のピーク強度が急激に減少することが示された。

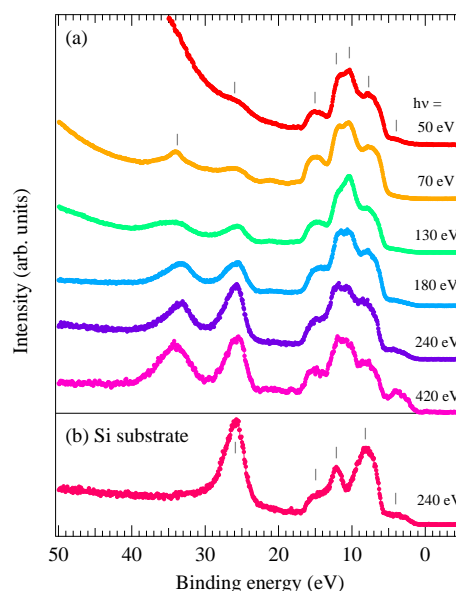


図 2 . フルオロカーボン表面に対する価電子帯領域における光電子スペクトルの励起光エネルギー依存性

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

Yuichi Haruyama and Shinji Matsui, Electronic structure of fluorinated self-assembled monolayer investigated

by photoelectron spectroscopy in the valence band region, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 54, 2015, 075202-1-075202-4
DOI:10.7567/JJAP.54.075202

Yuichi Haruyama, Yasuki Nakai and Shinji Matsui, Evaluation of the fluorinated antisticking layer by using photoemission and NEXAFS spectroscopies, Applied Physics, 査読有, A 121, 2015, pp. 437-441
DOI:10.1007/s00339-015-9104-5

春山 雄一、岡田 真、中井 康喜、石田 敬雄、松井 真二、光電子および NEXAFS 分光法によるフッ素含有自己組織化膜の評価、査読有、IEEJ Transactions on Electronics, Information and Systems, 134-C、2014、pp. 468-472
DOI:10.1541/ieej.iss.134.468

〔学会発表〕(計4件)

春山 雄一、岡田 真、松井 真二、フルオロカーボン薄膜の電子状態に関する研究、日本物理学会第71回年次大会、2016/3/22、東北学院大学泉キャンパス、宮城県仙台市

春山 雄一、岡田 真、松井 真二、光電子分光および NEXAFS 測定によるフッ素含有自己組織化膜の電子構造評価、第29回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2016/1/10、東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト、千葉県柏市

Y. Haruyama, M. Okada, Y. Nakai, T. Ishida and S. Matsui, Evaluation of the Fluorinated Antisticking Layer by Using Photoemission and NEXAFS Spectroscopies, The 7th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2014), 2014/11/7, Hilton Fukuoka Sea Hawk, 福岡県福岡市

Y. Haruyama, M. Okada, Y. Nakai, T. Ishida and S. Matsui, Photoelectron Spectroscopy Study of the Fluorinated Antisticking Layers for Nanoimprint Lithography, The 3th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT 2014), 2014/10/23, ANA Crowne Plaza Kyoto, 京都府京都市

〔その他〕

ホームページ

<http://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/nanostructure/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

春山 雄一 (HARUYAMA YUICHI)

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所
准教授

研究者番号 : 10316036