

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06391

研究課題名(和文) 真空紫外光によるプラスチックの光脱現象の解明と有機エレクトロニクス技術への応用

研究課題名(英文) Investigation of photon-stimulated desorption processes of plastics by vacuum ultraviolet light irradiations and application to organic electronics technology

研究代表者

加来 昌典 (Kaku, Masanori)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：10425621

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では今後の発展が期待される有機エレクトロニクスに利用されるプラスチック材料(PVDC, PMMA, CYTOP)に着目し、真空紫外光照射によって誘起される光脱離の波長依存性や光脱離過程を明らかにした。紫外から真空紫外域(波長300 nmから115 nm)に亘る広帯域なアルゴンプラズマ発光を照射した結果、光脱離は波長200 nm以下の真空紫外光で生じることが明らかになった。また光脱離は、プラスチックの分子構造に大きく依存することがわかった。本研究によって得られた知見を基盤とすれば、有機エレクトロニクス分野に寄与する新たな光物質プロセス技術が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、PVDC, PMMA, CYTOPの光脱離を観測し、それらの脱離過程を明らかにした。真空紫外光照射によるプラスチック材料の光脱離では、分子構造の側鎖部に位置している原子、分子のうち、結合エネルギーの低い結合が切断されることで光脱離が生じていることがわかった。このことから、真空紫外光による光脱離は、プラスチック材料の分子構造と結合エネルギーに依存していることが示唆された。本研究で得られた光脱離の波長依存性と構造依存の可能性に関する知見は、真空紫外光によって切断された側鎖部に任意の原子や分子を結合させることができれば、表面に機能性を持たせる等、新たな表面改質技術への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this research, we focused on plastic materials (PVDC, PMMA, CYTOP) used for organic electronics devices, which are expected to develop in the future. The details of photon-stimulated desorption phenomena induced by vacuum ultraviolet light irradiation in the wavelength range between 300 and 115 nm were clarified. The photon-stimulated desorption processes of plastic materials depend on bond energy or molecular structure. The photon-stimulated desorption of plastic materials occurs at wavelength less than 200 nm and depends on the binding energy or molecular structure.

研究分野：量子エレクトロニクス

キーワード：光脱離 真空紫外光 光プロセッシング 有機材料

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

物質の表面に真空紫外から極端紫外域(波長域 200 ~ 40 nm)の光を照射すると、その高い光子エネルギー(6 ~ 30 eV に相当)により表面原子の電子が解離状態に励起され表面から光脱離する。この波長域の光は物質との相互作用が大きく、光の侵入長はナノメートルオーダーであるので、脱離種を分析することで物質の極表面の情報を得ることができる。また広帯域な光源を用いれば分光照射することで任意の励起エネルギーによって脱離させることができるので、表面物質の化学結合に関してより詳細な情報を得ることが期待できる。

近年、有機エレクトロニクス分野は、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック材料を用いることで柔軟性のあるエレクトロニクスデバイスが可能となることから注目されている。それにともない真空紫外光を用いた有機材料の表面改質に関する研究も数多く行われている。例えばフッ素樹脂の一つである CYTOP の薄膜に真空紫外光を照射し、部分的に疎水性から親水性へ改質することを利用したパターンニング技術が提案されており、有機エレクトロニクスデバイスの製造技術への応用も期待されている。したがって、真空紫外光と有機材料との相互作用を明らかにすることは、有機エレクトロニクス分野の発展に寄与すると考えられる。

有機材料を構成する主な結合の C-O 結合、C-C 結合などは、2 原子分子においてはその結合エネルギーが紫外光の光子エネルギーに相当している。その一方で、C-O 結合、C-C 結合などの結合状態は分子を構成する各原子の原子軌道の波動関数の一次結合により表され、分子軌道には原子軌道の重なり方により、結合性軌道と反結合性軌道が存在する。そこに結合エネルギーよりも十分に大きい光子エネルギーを有する真空紫外光を照射すると、電子の反結合性軌道への励起が可能となる。その結果として原子間の結合が切断され、物質表面から原子や分子が脱離する光脱離現象が誘起される。

本研究では、真空紫外光によって生じる光化学反応として、この光脱離現象に着目している。光脱離過程を明らかにすることで有機エレクトロニクス分野における製造技術や材料開発技術の発展に寄与すると考えられる。

### 2. 研究の目的

真空紫外光は短波長、高光子エネルギーという特徴から、半導体分野などにおいて産業応用が行われており、近年では有機エレクトロニクス分野においても基板材料の表面改質などへの応用が提案されている。しかし真空紫外光とプラスチック材料の相互作用は過程が不明瞭な点も多い。そのため真空紫外光と有機高分子材料の相互作用の過程を調査することで、プラスチック材料の応用性のさらなる向上や有機エレクトロニクスなどのプラスチック材料を用いる分野の発展につながると考えられる。またその方法として真空紫外光とプラスチック材料との相互作用のひとつである光脱離現象に着目した。しかしこの光脱離現象についてもプラスチック材料においてはほとんど明らかになっていない。そこでプラスチック材料について光脱離質量分析を行い、脱離種の同定や波長依存性の調査を行い、光脱離過程を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

実験装置の概略図を図 1 に示す。実験装置は真空紫外光源部の Plasma Chamber、波長掃引部の Grating Chamber、試料を設置する Main Chamber、試料前室となる Load Lock Chamber、脱離種を検出する四重極質量分析装置(QMS)で主に構成されている。Main Chamber 内はスクロールポンプとターボ分子ポンプにより真空に引いた。また、Main Chamber の内壁は電解研磨で仕上げである。試料はロードロックチャンバー内に設置後、あらかじめ  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下まで真空引きした後、Main Chamber 内へ導入した。測定は Main Chamber 内の圧力が  $2.5 \times 10^{-7}$  Pa 以下で行った。

試料に照射する真空紫外光として、レーザー生成 Ar プラズマの広帯域な発光(17)を用いた。これを用いることで、真空紫外の広い波長域において、光脱離の波長依存性が測定可能である。レーザー生成 Ar プラズマは Plasma Chamber 内にアルゴンガス約  $1 \times 10^5$  Pa を封入し、そこに波長 1064 nm、パルスエネルギー 350 mJ、パルス幅 10 ns、繰り返し周波数 10 Hz の Q スイッチ Nd:YAG laser を集光照射することにより生成した。また、Plasma Chamber 内に Mirror を設けることによって、測定に利用できる光量を増やしている。レーザー生成 Ar プラズマからの広帯域光は Grating Chamber 内のトロイダル型の回析格子によって分光し、単色光として Main Chamber 内に設置した試料に照射した。このとき、照射光の波長帯域は 10 nm 程度である。また、装置を仕切る透過窓には  $MgF_2$  を使用しているため、試料に照射される真空紫外光は 115 nm までに制限される。照射波長の制御は PC で行った。試料から光脱離された原子や分子は、QMS を用いて検出した。QMS では脱離してきた原子や分子を質量対電荷比(M/z)毎に検出することができる。

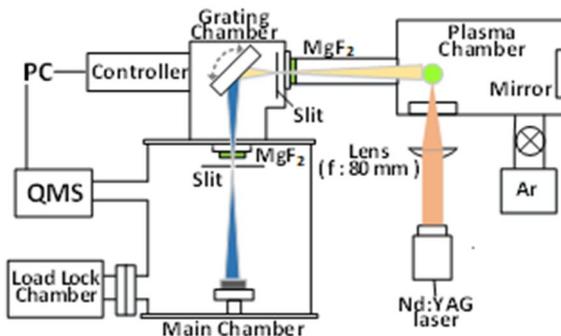


図 1 実験装置概略図

#### 4. 研究成果

##### (1) ポリ塩化ビニリデン (PVDC) の光脱離過程

PVDC は、酸素と水を通しにくい、加工性に優れるという特性がある。構成原子は炭素、水素、塩素であり、他のポリマー材料のなかでも比較的構造が簡単であるため脱離種の同定が比較的容易に行える材料である。

PVDC に対して波長 200 ~ 100 nm の光を照射すると質量数 35, 37 の光脱離種が検出された。PVDC の構造から質量数 35 は Cl であり、質量数 37 は Cl の同位体であると考えられる。そこで、詳細な波長依存性の測定を質量数 35, 37 について行った。図 2, 図 3 は質量数 35, 37 の波長依存性である。質量数 35, 37 とともに真空紫外光による約 250 nm から信号の増加がみられ、脱離のピークは約 140 nm あることが確かめられた。信号強度は質量数 35 が質量数 37 の約 2 倍であった。

PVDC の構造には質量数 1 の H と質量数 12 の C も存在するが光脱離は観測されなかった。2 原子分子における結合エネルギーは C-Cl は 3.5 eV であるのに対し、C-H は 4.2 eV である。C-H 結合は C-Cl 結合よりも結合エネルギーが高いため脱離が引き起こされなかったと考えられる。炭素原子 (C) については、主鎖部分に存在しており四方を C-C, C-H, C-Cl 結合のいずれかで拘束されているため、構造上脱離が起こりにくいと考えられる。

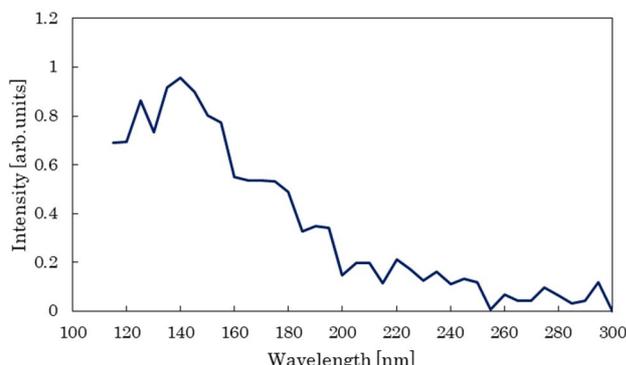


図 2 PVDC の質量数 35 の光脱離量の波長依存性

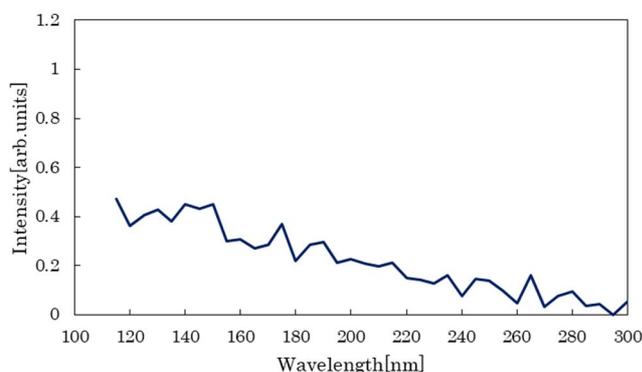


図 3 PVDC の質量数 37 の光脱離量の波長依存性

##### (2) アクリル (PMMA) の光脱離過程

アクリルは汎用性の高いポリマー材料であり、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸 tert-ブチルをはじめ、多数の種類がある。強度が高く、非晶質であるため可視光の透過性に優れ、加工が容易であり、対候性にも優れている。その多様さからコンタクトレンズ、水槽、有機エレクトロニクス系の封止材、ガラスの代替品など様々な分野の製品に対して用いられている。また、代表的なポジ型のフォトレジスト材料でもある。これまでに 172 nm の真空紫外光照射による構造変化に関して研究が行われ、酸素含有基が脱離することなどが報告されている。しかし、真空紫外の広帯域にわたる光脱離測定は行われていない。

アクリルに真空紫外光を照射したところ質量数 28, 29, 30 について波長依存性のある脱離が確認された。図 4, 図 5 は質量数 28, 29 の波長依存性であり、質量数 28, 29 は波長 200 nm 程度から光脱離が引き起こされはじめ波長 170 nm で最も脱離が起きていることが確かめられた。質量数 28 は次の脱離過程が考えられる。一つは主鎖の C と側鎖の COOCH<sub>3</sub> 間の結合の切断により脱離した COOCH<sub>3</sub> から質量数 28 の CO が脱離する過程。もう一つは側鎖の COOCH<sub>3</sub> の末端から順に CH<sub>3</sub>, O が脱離し、

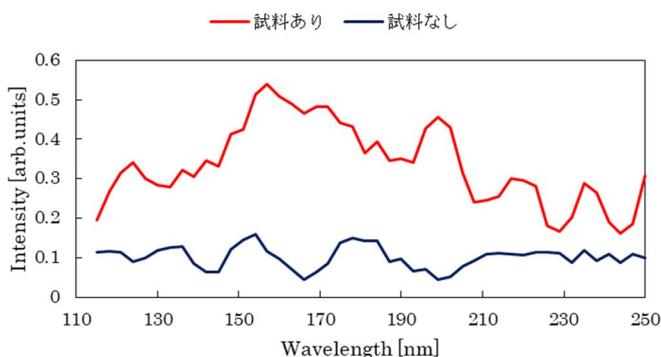


図 4 アクリルの質量数 28 の波長依存性

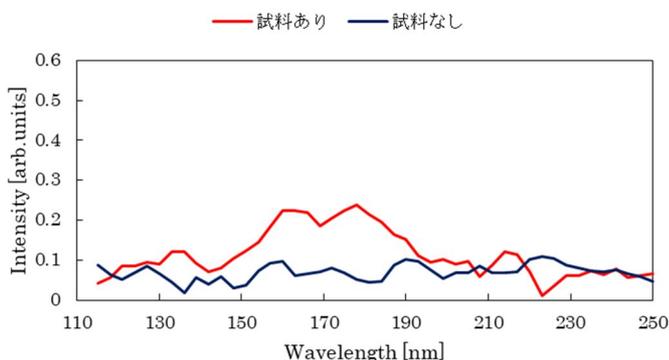


図 5 アクリルの質量数 29 の波長依存性

その後 CO が脱離する過程である。どちらの過程であるかは断定できないが、いずれにしても結合エネルギーの低い C-C, C-O 結合の切断により脱離していると考えられる。質量数 29 については次のような脱離過程が考えられる。C-C, C-O 結合の切断により脱離した CO がイオン化部における 70 eV の熱電子照射により励起され、活性化したところに、Main Chamber 内残留物の H が結合することにより質量数 29 の CHO が形成され、検出されるというものである。波長依存性をみると質量数 28 と同様に約 170 nm の真空紫外光照射により脱離のピークが得られており、質量数 29 の信号強度は質量数 28 よりも低い。したがって、CO の一部が QMS で検出までに CHO に変化していると考えられる。

図 6 は質量数 30 の波長依存性である。質量数 30 は質量数 29, 30 と同様な波長依存性が確認された。質量数 30 の脱離種としては  $C_2H_6$  が考えられる。これは質量数 15 の  $CH_3$  が C-C, C-O 結合の切断により脱離したのち、すぐに  $CH_3$  同士が結合することで形成されたものと考えられる。 $CH_3$  は不安定なラジカルであるため結合しやすいものと思われる。

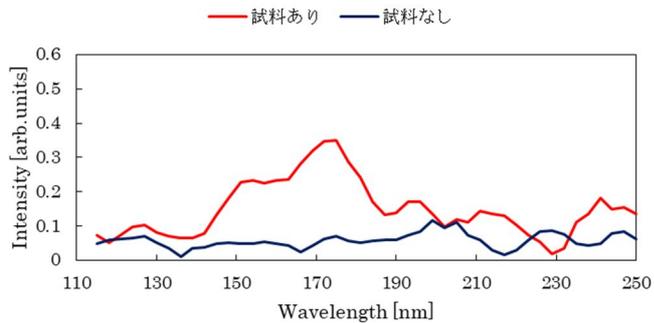


図 6 アクリルの質量数 30 の波長依存性

### (3) CYTOP の光脱離過程

電子デバイスに利用されるフッ素樹脂の一つとして CYTOP がある。一般的にフッ素樹脂は不透明であるが、これはポリマー鎖が直線的で剛直であるため容易に結晶構造を有することに起因する。すなわち、結晶質部と非結晶質部が混在しており、その界面で光が散乱するため、不透明となる。しかし、CYTOP は非結晶構造のポリマーであるため、紫外から可視域にかけて高い透明性を有している。また、フッ素系溶剤により溶解できることから薄膜コーティングが可能である。さらに、低屈折率、電気絶縁性、撥水・撥油性、耐薬品性などの特性を有している。これらの特性を活かし、有機エレクトロニクスなどにおいて用いられている。

CYTOP は VUV 光の照射により疎水性から親水性に表面が変化することを利用したパターンニング技術が提案されており、真空紫外光による光脱離の知見が重要と考えられる。そこで CYTOP について脱離種の波長依存性と同定を行った。本測定で用いた CYTOP は CTL-809 (AGC 製) で、縦横 5 mm のガラス基板上に 10 倍希釈した CTL-809 を 5000 rpm でスピコートすることで得られた、膜厚が約 10 nm の薄膜である。

アルゴンプラズマの波長 300 nm から 115 nm の発光を CYTOP に照射したところ、質量数 19 のみ光脱離が観測された。図 7 は、質量数 19 の波長依存性である。質量数 19 の光脱離信号は、波長 200 nm 付近から増加し始め、短波長の光を照射するに伴い信号強度が増加していくことが確認され、これは CYTOP から F が脱離していると考えられる。

一方、CYTOP を構成する原子には、F の他に C と O が含まれている。これらの原子に由来する光脱離種は検出されなかった。CYTOP に含まれる質量数 16 の O は C-O 結合で CYTOP 内に結合されているが脱離していないと思われる。O が脱離に至らないのは、F のように拘束されている結合が一つではないことが要因であると考えられる。また質量数 12 の C については、C-O, C-C, C-F 結合で CYTOP 内に存在しているが、O と同様に光脱離は観測されなかった。CYTOP を構成する分子結合 C-O, C-C, C-F の中でも、最も結合エネルギーが高い C-F 結合が切断され、結合の末端部分に存在している F のみが光脱離したのと考えられる。これは光脱離に至るには、分子構造が大きく関係していることを示唆している。

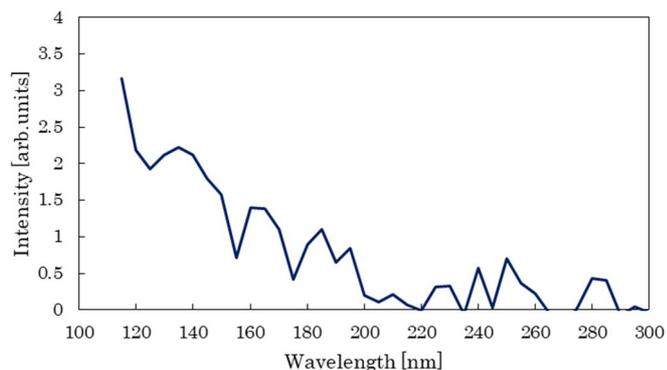


図 7 CYTOP の質量数 19 の波長依存性

### (4) まとめ

本研究では、レーザー生成 Ar プラズマからの真空紫外光をポリマー材料である PVDC, アクリル, CYTOP に照射し、その光脱離の観測を行った。その結果、各試料において波長依存性のある脱離種が確認された。以下に各試料について得られた知見をまとめる。

PVDC に真空紫外光を照射することで質量数 35, 37 が脱離することが確かめられた。脱離のピーク波長は質量数 35 が約 140 nm であり、質量数 37 についても約 140 nm であった。そのた

め、この波長において反結合性の励起準位が存在すると考えられる。また、C-H 結合は C-Cl 結合よりも結合エネルギーが高いので H は脱離していないと考えられる。さらに、質量数 12(C) が脱離していないことについては、PVDC の構造上、炭素原子 (C) は主鎖部分に存在しており、四方を C-C, C-H, C-Cl 結合のいずれかで拘束されているため、脱離が起こりにくいものと考えられる。

アクリルに真空紫外光を照射したところ質量数 28, 29, 30 について照射波長依存性のある脱離が確認され、それぞれ CO, CHO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> であると同定された。これらはアクリルを構成する結合のうち結合エネルギーの低い C-C, C-O 結合が切断されたことにより脱離したと考えられる。また、CHO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 脱離種の形成過程については次の過程を経ていることが示唆された。CHO については、脱離した CO に対する熱電子照射により CO が励起され、それにより Main Chamber 内残留物である H と結合することで最終的に CHO として検出される過程である。C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> については、結合切断後の CH<sub>3</sub> が反応性の高いラジカルであるため、すぐに周辺にある CH<sub>3</sub> と結合することで、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> が形成され、これが脱離種として検出される過程である。このように、結合エネルギーの低い結合が切断され脱離されるという知見に加えて、脱離後に検出器に到達するまでの過程において、新たに分子が形成されていることが示唆された。さらに、CO, CHO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の脱離はいずれも側鎖部分から引き起こされていることから、真空紫外光による光脱離は、側鎖にある原子や分子の脱離として現れることが示唆された。

CYTOP に真空紫外光を照射し、質量数 19(F) の光脱離が波長 200 nm 以下の領域において確認された。また、2 原子分子における結合エネルギーは C-F が約 5 eV なのに対し、C-C, C-O は 3.8 eV ほどであるが、構造上、質量数 16(O), 質量数 12(C) は脱離に至らないと思われる。すなわち、CYTOP における F のように束縛されている結合が一つの場合、脱離に至ると考えられる。

以上のように、真空紫外光照射によるプラスチック材料の光脱離について、分子構造において側鎖に位置している原子、分子のうち、結合エネルギーの低い結合が切断されることで脱離が起こることが確認された。このことから、真空紫外光による光脱離は、プラスチック材料の分子構造と結合エネルギーに依存していることが示唆された。本研究で得られた光脱離の波長依存性と構造依存の可能性に関する知見は、真空紫外光を利用したプラスチック材料の表面改質技術における、末端官能基の組み換えによる応用技術などに関連して、プラスチック材料の開発において適切な照射波長の提案などで貢献できるものと思われる。

#### < 引用文献 >

- Z. Zhu, M. J. Kelley : "Poly(ethylene terephthalate) surface modification by deep UV (172 nm) irradiation", Applied Surface Science, 236, pp. 416-425(2004)
- A. C. Fozza, J. E. Klemberg-Sapieha, and Michael R. Wertheimer : "Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers", Plasma and Polymers, Vol. 4, No. 2/3, pp. 183-206(1999)
- Y. Hashimoto, T. Yamamoto: " Solid state direct bonding of polymers by vacuum ultraviolet light below 160 nm ", Applied Surface Science, Vol. 419, No.15, pp.319-327(2017)
- Y. Zhang, K. Isikawa, M. Mozetic, T. Tsutsumi, H. Kondo, M. Sekine, M. Hori: "Polyethylene terephthalate (PET) surface modification by VUV and neutral active species in remote oxygen or hydrogen plasmas", Plasma Process Polym, Vol. 16, Issue. 6, pp.1-11(2019)
- K. Cho, Y. Setsuhara, K. Takenaka, M. Shiratani, M. Sekine, M. Hori, "Effects of photoirradiation in UV and VUV regions during plasma exposure to polymers", Thin Solid Film, 519(2011), pp.6810-6814
- B. X. Liu, M. Kanehara, C. Liu, K. Sakamoto, T. Yasuda, J. Takeya, and T. Minari: "Spontaneous Patterning of High-Resolution Electronics via Parallel Vacuum Ultraviolet", Advanced Material, 28, 31, pp.6568-657(2016)
- 廣田穰 : 「化学シリーズ 分子軌道法」, 裳華房, pp16-22(1999)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 松本 和也, 小川 祐也, 甲藤 正人, 加来 昌典
2. 発表標題 真空紫外光照射によるアクリルの光脱離現象
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小川 祐哉, 松本 和也, 甲藤 正人, 加来 昌典
2. 発表標題 真空紫外光照射による有機材料の光脱離現象に関する研究
3. 学会等名 2019年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Katto, K. Nakajima, S. Kuronita, M. Tsukamoto, M. Kaku and A. Yokotani
2. 発表標題 Ablation by Double Pulse Irradiation by Femtosecond Laser with Different Delay Time.
3. 学会等名 Interbnational Photonics Conference 2018, The 3rd Smart Laser Processing Conference 2018(SLPC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松本和也, 小川祐哉, 淵上一輝, 加来昌典, 甲藤正人
2. 発表標題 真空紫外光照射によるアクリル樹脂の光脱離現象
3. 学会等名 レーザー加工学会第89回講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Htet Su Wai, Masahito Katto, A. Kameyama, Masanori Kaku, and Atsuhiko Yokotani
2. 発表標題 Fabrication of Silver nanoparticles by Laser Ablation in Water
3. 学会等名 レーザー加工学会第89回講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masanori Kaku, Kazuki Fuchigami, Yuya Ogawa, Kazuya Matsumoto, Masahito Katto, Wataru Sasaki
2. 発表標題 Photon-stimulated desorption mass spectroscopic system using a laser-produced plasma VUV emission source
3. 学会等名 The 34th European Conference on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 亀山晃弘、加来昌典、甲藤正人、横谷篤至
2. 発表標題 レーザープロセッシングによる高精度光学式センサーの作製法の開発
3. 学会等名 レーザー学会第523回研究会「レーザー応用」
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 甲藤正人、加来昌典、塚本雅裕、横谷篤至
2. 発表標題 光・レーザーによる洗浄ならびに加工プロセスにおける素過程の観察
3. 学会等名 レーザー学会第529回研究会「次世代産業用レーザー」
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小川祐哉、松本和也、淵上一輝、甲藤正人、加来昌典
2. 発表標題 真空紫外光照射によるアクリルの光脱離現象に関する研究
3. 学会等名 平成30年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 津島壯吾、酒井公輔、宮元康平、甲藤正人、加来昌典
2. 発表標題 真空紫外域におけるクリプトンダイマーの吸収分光測定
3. 学会等名 平成30年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 淵上 一輝、小川 祐哉、松本 和也、桑原 和也、寺山 拓巳、甲藤 正人、加来 昌典
2. 発表標題 真空紫外光照射によるアクリルの光脱離現象に関する研究
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第39回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masanori Kaku, Kazuki Fuchigami, Masahito Katto, Atushi Yokotani, Wataru Sasaki
2. 発表標題 Photon-stimulated desorption processes of polymers by vacuum ultraviolet emissions from a laser-produced plasma
3. 学会等名 33rd European Conference on Surface Science (ECOSS-33) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 淵上 一輝, 小川 祐哉, 松本 和也, 甲藤 正人, 加来 昌典
2. 発表標題 真空紫外光によるポリマーの光脱離現象に関する研究
3. 学会等名 レーザー学会第509回研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 甲藤正人, 加来昌典, 宮永憲明, 塚本雅裕, 横谷篤至
2. 発表標題 フェムト秒レーザー同期発振システムによる短波長光発生とレーザープロセス過程の観測
3. 学会等名 レーザー学会第509回研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 亀山晃弘, 加来昌典, 甲藤正人, 横谷篤至
2. 発表標題 ファイバーブラック回折格子 (FBG) センサーの高性能化
3. 学会等名 レーザー学会第509回研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 淵上 一輝, 小川 祐哉, 松本 和也, 甲藤 正人, 加来 昌典
2. 発表標題 真空紫外光によるポリマーの光脱離現象に関する研究
3. 学会等名 平成29年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----