

高分子量成分の添加による
ポリスチレン薄膜の脱濡れ
抑制効果

平成 23 年度 修士論文

三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻
有機素材化学研究室
張山 直宏

目次

第一章 緒言

第二章 実験

2-1. 試料・試薬

- 2-1-1. ポリスチレン
- 2-1-2. 重水素化ポリスチレン
- 2-1-3. トルエン
- 2-1-4. シリコン基板
- 2-1-5. 超純水

2-2. 装置

- 2-2-1. スピンコーター
- 2-2-2. 真空加熱乾燥器
- 2-2-3. 光学顕微鏡
- 2-2-4. 顕微鏡用大型試料冷却加熱ステージ
- 2-2-5. X線反射率計
- 2-2-6. 中性子反射率計
- 2-2-7. 二次イオン質量分析(SIMS)

2-3. 実験操作

- 2-3-1. 溶液調製
- 2-3-2. 薄膜作成
- 2-3-3. 加熱処理
- 2-3-4. 脱濡れ抑制効果の観察
- 2-3-5. 加熱しながらの薄膜表面観察
- 2-3-6. X線反射率測定
- 2-3-7. 中性子反射率測定
- 2-3-8. 二次イオン質量分析(SIMS)

第三章 結果と考察

- 3-1. 薄膜作成結果
- 3-2. 薄膜加熱結果
- 3-3. 脱濡れ抑制効果の観察結果
- 3-4. 加熱しながらの薄膜表面観察結果
- 3-5. X線反射率測定結果
- 3-6. 中性子反射率測定結果
- 3-7. 二次イオン質量分析(SIMS)結果

第四章 結論

今後の展望

謝辞

参考文献

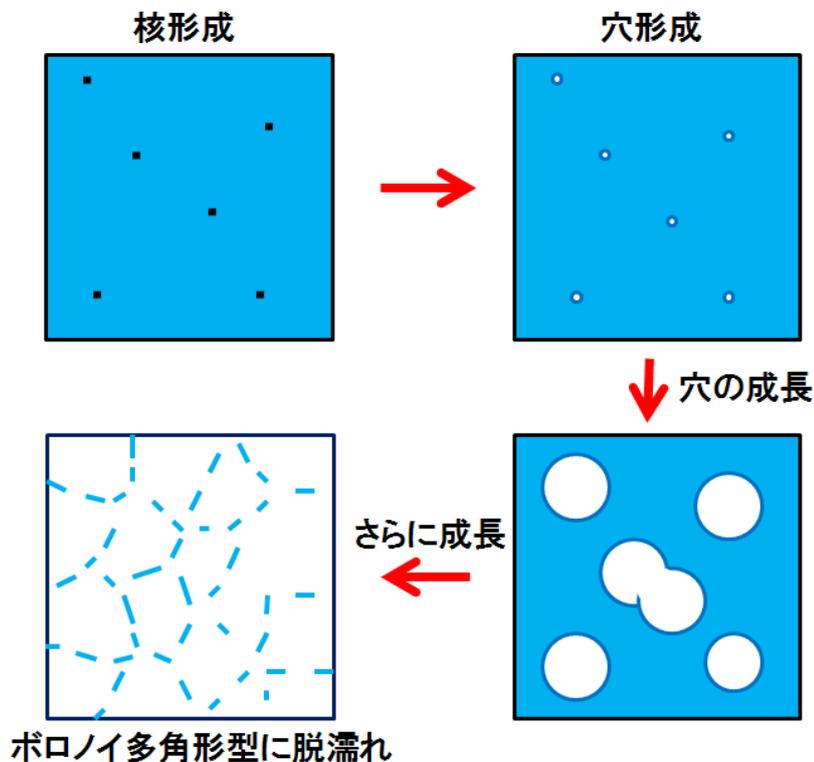
第一章 緒言

近年、高分子材料は薄膜として塗装・接着など様々な用途に利用されている。しかし、これら高分子薄膜の厚みが薄くなると、空気表面や保持する基板との界面における相互作用が大きくなり、脱濡れが生じる。高分子薄膜の脱濡れに関する研究はこれまでに数多く行われ、脱濡れの成長観察やそれを抑制する

試み：基板に対して親和性を持つポリマーの改質、フラーレンやポリマーナノ粒子の添加など様々検討されてきた。

本研究では、添加物として同種だが分子量の高い高分子を添加することで薄膜の脱濡れの抑制効果を観察すると共に、中性子反射率法による高分子量成分の分布などから高分子量成分の添加による脱濡れの抑制メカニズムについて明らかにする。

本研究で言う「脱濡れ」とは、薄膜に核が形成され、この核を基にそこから穴が空いて広がっていく現象のことを言う。



脱濡れ発生の簡略図

第二章 実験

2-1. 試料

2-1-1. ポリスチレン(Polymer Source)

分子量が異なる 2 種のポリスチレンを用いた。

低分子量成分のポリスチレンには $M_n = 10 \times 10^3$ の分子量のものを使用し、高分子量成分のポリスチレンには $M_n = 60 \times 10^3$ と $M_n = 215 \times 10^3$ の分子量のものを使用した。

$M_n = 10 \times 10^3 \cdots M_w/M_n = 1.09$, 回転半径 2.9nm

$M_n = 60 \times 10^3 \cdots M_w/M_n = 1.06$, 回転半径 6.7nm

$M_n = 215 \times 10^3 \cdots M_w/M_n = 1.06$, 回転半径 13.1nm

回転半径の算出*1

$$\text{回転半径(nm)} = 0.87 \times [M_w (\times 10^3)]^{0.5}$$

2-1-2. 重水素化ポリスチレン(Polymer Source)

$M_n = 10 \times 10^3 \cdots M_w/M_n = 1.09$, 回転半径 2.9nm

$M_n = 60 \times 10^3 \cdots M_w/M_n = 1.06$, 回転半径 6.7nm

$M_n = 210 \times 10^3 \cdots M_w/M_n = 1.06$, 回転半径 13.1nm

2-1-3. トルエン(Wako)

ポリスチレン溶液を調製する際に溶媒として用いた。トルエンはポリスチレンに対して良溶媒である。

純度 99.8% , 密度 1.033g/mL , 粘度 0.5203(30 C°)

2-1-4. シリコン基板(フェローテックシリコン)

直径 50.0 ± 0.5 mm, 厚さ 1000 ± 25 μm

直径 150 ± 0.5 mm, 厚さ 600 ± 25 μm

*直径 150 ± 0.5 mm の基板は $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ に切り出したものを用いた。

2-1-5. ピラニア溶液

シリコン基板を酸処理するために使用した。硫酸(三徳化学)と過酸化水素水(ナカライテスク)を 3:1 の割合で混合した。

2-1-6. 超純水

本研究室で使用した水は“超純水”と呼ばれるものを使用しており、日本ミリポア株式会社製の Elix<純水製造装置>・Milli-Q 水<超純水製造装置>より得られた水である。

Elix は電気イオン交換テクノロジーを駆使した純水製造装置であり、その純水の純度をさらに上げるための装置が Milli-Q である。

2-2. 装置

2-2-1. スピンコーター(MIKASA 1H-D7) Figure 1.

基板(シリコン、ガラス)を試料台にのせて真空密着させ、サンプルを基板上に垂らし、高速回転させてサンプルを均一に広げて薄膜を作成するための装置として用いた。

a)



b)



Figure 1. スピンコーターと試料台の写真
a) スピンコーター、b) 試料台

2-2-2. 真空加熱乾燥器(ISUZU)

真空加熱乾燥器は、本研究室にあるものを使用した。

2-2-3. 光学顕微鏡(OLYMPUS STM-UM)

薄膜の表面状態を観察するために使用した。倍率はすべて 50 倍で統一して観察を行った。

2-2-4. 顕微鏡用大型試料冷却加熱ステージ(ジャパンハイテック株式会社 LTS360)

この顕微鏡用大型試料冷却加熱ステージと 2-2-3.の光学顕微鏡を用いることで薄膜を加熱しながら表面状態を観察することができる。

2-2-5. X線反射率計

X線反射率計は、名古屋大学にあるX線反射率計(RIGAKU, ATX-G)を使用した。

2-2-6. 中性子反射率計

中性子反射率計は、大強度陽子加速器計画(J-PARC, 茨城県東海村)MLF のビームライン BL16 に設置された試料水平型のパルス中性子反射率計を使用した。

J-PARC MLF BL16 ARISA-II

飛行距離 $L1+L2=17.6\text{m}$

入射波長 $\lambda=2.5\sim 9\text{\AA}$

下向きビーム角度 2.2°

q 領域 $q < 0.19\text{\AA}^{-1}$ (自由界面)

q 分解能 $\Delta q_z/q_z < 5\%$

2-2-7. 二次イオン質量分析(SIMS)

二次イオン質量分析(SIMS)は、株式会社クラレに依頼して測定をして頂いた。

装置名 : TOF-SIMS 5 (ION-TOF GmbH 社)

2-3. 実験操作

2-3-1. 溶液調製

以下の手順でポリスチレン溶液を調製した。

(脱濡れ抑制効果の観察)

[1] 低分子量($M_n=10\times 10^3$)のポリスチレンで、溶媒としてトルエンを用いた 2wt%のポリスチレン溶液を調製した。

[2] [1]で調製した溶液に、使用した低分子量成分($M_n=10\times 10^3$)のポリスチレンに対して 0wt%・1wt%・3wt%・5wt%の高分子量成分($M_n=60\times 10^3$)のポリスチレンを添加した 2wt%のポリスチレン溶液を調製した。

[3] 高分子量成分が $M_n=215\times 10^3$ の場合も [1][2]と同様に調製した。

(加熱しながらの薄膜表面観察)

脱濡れ発生と高分子量成分の添加による抑制速度の違いを見るために低分子量成分 ($M_n=10\times 10^3$)のポリスチレンのみと高分子量成分($M_n=60\times 10^3$) 1wt%添加した溶液を調製した。低分子量成分($M_n=10\times 10^3$)のポリスチレンのみで、重水素化したポリスチレン(dPS)と重水素化してないポリスチレン(hPS)を 50 対 50 の割合で混ぜた溶液(濃度 : 2wt%)を調製した。

(X線反射率測定)

3-3.から得られた結果を参考にし、脱濡れが十分抑制できる高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$) 10wt%添加の溶液を調製した。

(中性子反射率測定)

X線反射率測定と同様に高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$ 、 $M_n=215 \times 10^3$ 両方とも) 10wt%添加の溶液を調製した。このとき用いた高分子量成分のポリスチレンには、重水素化したポリスチレンを用いた。

(二次イオン質量分析)

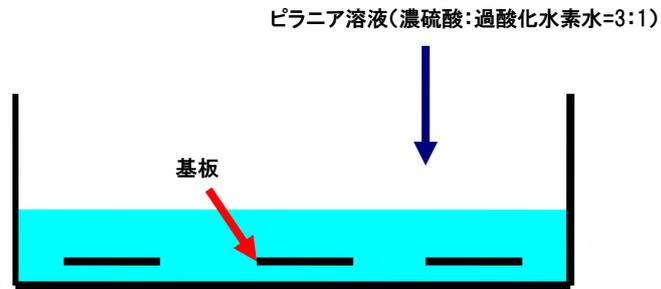
X線反射率測定・中性子反射率測定と同様に高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$ 、 $M_n=215 \times 10^3$ 両方とも) 10wt%添加の溶液を調製した。このとき用いた高分子量成分のポリスチレンには、重水素化したポリスチレンを用いた。

2-3-2. 酸処理

シリコン基板をピラニア溶液(濃硫酸:過酸化水素水=3:1)に浸漬することで表面を親水性にし、ポリスチレンの吸着量を増加させる。本研究では SIMS で測定する際に使用し、それ以外の実験には酸処理を行っていないものを用いた。

(操作)

- ・濃硫酸と過酸化水素水を濃硫酸 3 過酸化水素水 1 の割合で混ぜピラニア溶液を調製した。
- ・次ページ一番上のように基板を並べた容器にピラニア溶液を加えた。
- ・小さな泡が出るくらいまで熱し、その温度で約 1 時間静置した。
- ・加熱をやめ、熱が冷めるまで静置し、熱が冷めたらピラニア溶液を廃液して Milli-Q 水で何回かすすぎ、すすぎ終わったら基板を Milli-Q 水に浸した。
- ・基板を 1 枚ずつ取り出し、窒素を吹きかけて水分を十分に飛ばして乾燥させた。

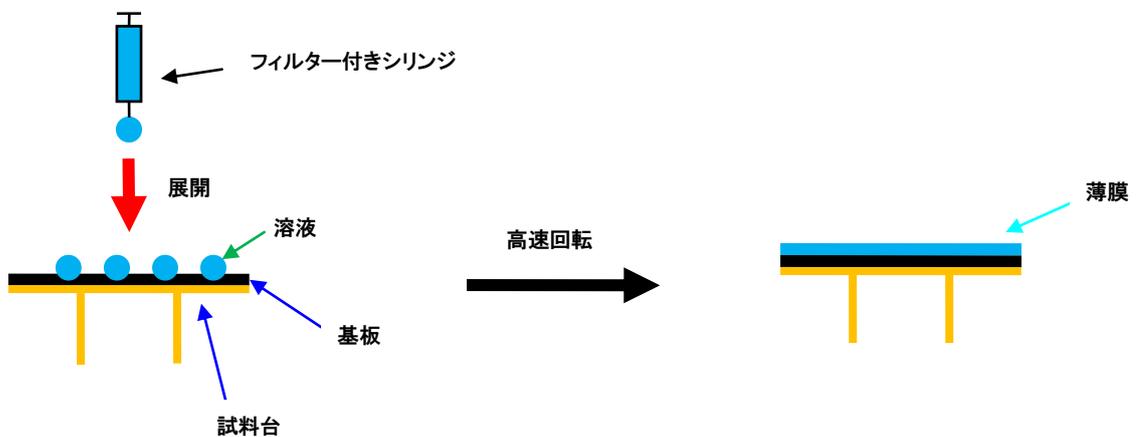


酸処理の概略図

2-3-3. 薄膜作成

スピコート法とは、基板(シリコン、ガラス)を回転試料台に真空密着させ、サンプルを基板の上に垂らし高速回転させてサンプルを均一に広げて薄膜を作成(スピキャスト)する方法である。

本研究ではこのスピコート法を利用し薄膜を作成(スピキャスト)できる装置(2-2-1. のスピコーター)を用いて薄膜を作成した。



スピキャストの概略図

基板と試料台間は真空状態となっている。

(操作)

- ・ 試料台に基板を置き回転数を設定し調製した溶液を基板の上にフィルター(ポアサイズ $0.2\mu\text{m}$)を通して展開し、約 60 秒間かけてスピキャストした。

- ・ 薄膜作成後、膜に残った溶媒を十分取り除くために真空中に 24 時間置いた。

それぞれの実験には以下の溶液を使用し、回転数も以下の回転数に設定して薄膜を作成した。作成後、全ての薄膜表面の様子を光学顕微鏡で観察した。

(脱濡れ抑制効果の観察)

高分子量成分のポリスチレン($M_n=60 \times 10^3$ 、 $M_n=215 \times 10^3$ 両方とも) 0wt%・1wt%・3wt%・5wt%添加の溶液を用い、それぞれの溶液を 500rpm・1500rpm の回転数で作成した。

(加熱しながらの薄膜表面観察)

低分子量成分($M_n=10 \times 10^3$)のポリスチレンのみの溶液では 1500rpm の回転数で作成し、高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$) 1wt%添加した溶液では 2500rpm の回転数で作成した。重水素化したポリスチレン(dPS)と重水素化してないポリスチレン(hPS)を 50 対 50 の割合で混ぜた溶液では 1500rpm の回転数で作成した。

(X線反射率測定)

高分子量成分のポリスチレン($M_n=60 \times 10^3$) 10wt%添加の溶液を用い、500rpm の回転数で作成した。

(中性子反射率測定)

高分子量成分のポリスチレン($M_n=60 \times 10^3$ 、 $M_n=215 \times 10^3$ 両方とも) 10wt%添加の溶液を用い、500rpm の回転数で作成した。

(二次イオン質量分析)

高分子量成分のポリスチレン($M_n=60 \times 10^3$ 、 $M_n=215 \times 10^3$ 両方とも) 10wt%添加の溶液を用い、500rpm の回転数で作成した。

2-3-4. 加熱処理

ポリスチレンはガラス転移温度(約 100 °C)よりも低い温度であるとガラス状態をとっており、分子としては動きにくいため脱ぬれが観察されるまでにかかりの時間がかかってしまう。そこで、ガラス転移温度よりも高い温度で熱処理することで分子を動きやすくし、脱ぬれを起こしやすい状況を作り出した。

(操作)

- ・ 加熱温度を 120 °C に設定し、任意の時間加熱処理した。

・加熱前後の薄膜の表面を光学顕微鏡で観察した。

*それぞれの実験で使用した試料の加熱時間は以下のようになっている。

(脱濡れ抑制効果の観察)

全ての試料を 24 時間加熱した。

(加熱しながらの薄膜表面観察)

全て試料を 2 時間加熱した。

(X線反射率測定)

Mn=60×10³ 添加系ではそれぞれ 0h・12h・24h 加熱した。

(中性子反射率測定)

X線反射率測定と同じく、Mn=60×10³ 添加系ではそれぞれ 0h・12h・24h 加熱した。
Mn=215×10³ 添加系ではそれぞれ 0h・24h・48h 加熱した。

(二次イオン質量分析)

X線反射率測定・中性子反射率測定と同じく、Mn=60×10³ 添加系ではそれぞれ 0h・12h・24h 加熱した。Mn=215×10³ 添加系ではそれぞれ 0h・24h・48h 加熱した。

2-3-5. 脱濡れ抑制効果の観察

作成した薄膜の表面状態を光学顕微鏡で観察。観察後、真空加熱乾燥機により 120°C の温度で 24 時間加熱。加熱後の薄膜の表面状態を光学顕微鏡で観察し、加熱前後の膜の表面状態の違いを比較した。

2-3-6. X線反射率測定

2-3-7.で中性子反射率測定を行う前に、加熱時間が異なるそれぞれのサンプルの膜厚が大きく違ってないことを確認するためにX線反射率計を用い、反射率測定をした。装置は、2-2-4.に記したX線反射率計を使用した。

(条件)

スリット幅 : 0.05×5mm

うしろ : 0.01×10mm

角度 : 0~0.6°

STEP : 0.005°

スキャン速度：0.5°/min

角度	STEP	走査速度
0~0.6°	0.005°	0.5°/min
0.6~1.2°	0.005°	0.2°/min

出力：50kV, 300mA

アライメント：matsushita01

半割り調整	開始	終了	サンプリングストップ	スキャン速度	Δ(戻り角)
z	-1.5mm	0.5mm	0.01mm	4.0mm/min	-0.5mm
w	-0.5106°	0.5094°	0.01°	4.0°/min	-0.5°

反射域調整	開始	終了	サンプリングストップ	スキャン速度	Δ(戻り角)
z	-0.2mm	0.2mm	0.004mm	2.0mm/min	-1.20mm
w	-0.1°	0.1°	0.0020°	1.0°/min	-1.20°

反射域 2θ/w 0.4°

アッテネータ 1/10

中断しきい値 500cps

2-3-7. 中性子反射率測定

中性子反射率法は物質表面付近の深さ方向の構造を測定する手法である。これにより、表面付近にある層の厚み、密度、組成、粗さをナノメートルの精度で知ることができる。一般に、試料表面に対する中性子の反射角と入射角が等しい位置に見られる鏡面反射を観測することにより、試料深さ方向の散乱長密度の分布を調べることができる。そこで、加熱時間が異なるそれぞれの膜中に存在する低分子量成分・高分子量成分の分子の深さ方向の分布を中性子反射率計により測定した。装置は、2-2-5.に記した中性子反射率計を使用した。

(原理)

中性子反射率法では、細かく絞った平行な中性子ビームを試料表面に対してとても浅い角度で入射させる。試料は表面を研磨したシリコン基板、石英ガラス、フロートガラスなどに膜をつけたものが多く、入射角度 θ は 0.1°~6° くらいである。すると中性子は

入射角度と同じ角度で中性子は反射する。これを鏡面反射という。

鏡面反射が起こる確率を(鏡面)反射率という。この鏡面反射率をビームの入射角度(θ)または中性子の波長(λ)を変えながら測定したデータは、試料の表面・界面構造の情報を含んでいる。

反射率データは、縦軸が反射率で、横軸は入射角度に比例し、波長に反比例する移行運動量(q_z)と呼ばれる量である。

$$q_z = 4\pi \sin\theta / \lambda \quad (1)$$

反射率データを解析することによって、各層の厚み、密度、組成、表面・界面の粗さ分かる。これらの正確な値を得るには解析ソフトウェアを使って詳細な解析を行う必要がある。しかし、単純な構造の試料であれば、データを眺めるだけでもある程度の情報が得られる。

移行運動量 q_z が小さいうちは反射率が $1(=10^0)$ となっている。これは全ての中性子が反射されているということで、この現象を全反射と言う。全反射が起こる移行運動量の最大値(全反射臨界値 q_{zc})から膜の密度 ρ または組成を知ることができる。

$$q_{zc} = (4\pi/\lambda) \sin\theta_c = 4(\pi b)^{1/2} \quad (2)$$

ただし b は物質を構成する元素とその組成で決まる量で、散乱長と呼ばれている。移行運動量 q_z が大きくなると反射率は振動しながら急激に減衰していくが、できるだけ大きい q_z まで測定すれば、その分微細な構造を知ることができる。また振動の周期は膜厚の情報を含んでいる。振動の周期(Δq とする)は次式のように膜厚(d とする)に反比例する。

$$\Delta q \sim 2\pi/d \quad (3)$$

したがって、反射率が細かく振動しているほど膜が分厚く、振動が緩やかなほど膜は薄いことが判る。振動が明確に観測できるのは膜厚が 5~100nm 程度のときである。膜厚が 1 ミクロン(=1000nm)にもなると、振動が細かすぎて測定では見えなくなる。

また表面・界面の粗さに応じて反射率は減少する。つまり反射率の減衰の仕方から表面・界面の粗さがある程度わかる。ただ、あまり粗さが大きいと鏡面反射ではない散乱(散漫散乱)を受ける中性子が多くなり、測定の精度が落ちるとともにデータ解析が困難になってくる。

中性子反射率法に似た測定法として、X線を使ったX線反射率測定法がある。X線は非常にビーム強度が強く、中性子よりもさらに低い反射率まで測定することができる。しかし、X線は水素などの軽い原子や物質の磁化に対する感度が弱く、高分子など有機材料や磁性材料などの分析を苦手としている。それに対して中性子は水素や物質磁化への感度が強いので、これらの材料に対しても適用できるのが強みである。また、中性子は軽水素と重水素など同じ元素の異なる同位体を識別することができる。すると、よく似た有機物質を混ぜた試料でも、一方を重水素で他方を軽水素でつくれば、混ぜたあとでも明確に両者を識別できる。

本研究では高分子量成分($M_n=60\times 10^3$ 、 $M_n=215\times 10^3$)のポリスチレンに重水素化したものを用いた。これにより低分子量成分と高分子量成分の識別ができ、それぞれの膜の深さ方向の分布がわかる。

それぞれの物質の散乱長密度は以下のようにになっている。

(散乱長密度)

PS	$1.4\times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$
重水素化 PS	$6.4\times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$
Si	$2.073\times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$
SiO ₂	$2.5\times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$
仕込み時の平均の散乱長密度	$1.91\times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$

2-3-7. 二次イオン質量分析(SIMS)

二次イオン質量分析(SIMS)は中性子反射率測定と同様の測定ができる。実験の都合上中性子反射率測定ができなかったのこちらを用いた。中性子反射率測定で測定できなかった条件の試料を測定し、低分子量成分・高分子量成分それぞれの分子の膜の深さ方向の分布を調査した。

(原理)

固体表面にイオンビームが照射されると、大部分のイオンは表面層に入り込んで固体内の原子と衝突してエネルギー損失を受けるとともに運動方向が変わる。このような衝突を何回か繰り返すことによりイオンの運動エネルギーが完全に失われると、そのイオンは固体内にとどまってしまう。これがイオン注入である。一方、固体を構成する原子もイオンとの衝突によって得られたエネルギーが格子エネルギーを越えていれば、その原子は格子点からはじき出される。これがノックオンといわれる現象である。格子点からはじき出された原子はさらに近くの原子と衝突を繰り返し、いわゆるカスケードを生成する。このカスケードが表面近傍に達し、そこに存在している原子の運動エネルギーが結合エネルギーを超えていれば、その原子は固体表面から放出される。これがスパッタリング現象である。この放出原子のうち、0.01-10%はイオン(二次イオン)になっている。このようにして生成した二次イオンの質量分析を行うことにより、表面近傍にある元素の分析を行う手法がSIMN(Secondary Ion Mass Spectrometry)である。

本研究ではTOF-SIMSで測定を行った。TOF-SIMSは、同位体を含めた全ての元素を同時検出できるという長所を持ち、スパッタイオン銃と組み合わせることで、微小領域の深さ方向分析が可能である。

ただし一方で、TOF-SIMS は界面における雰囲気の変化の影響を強く受けるため、特にスパッタ開始直後、空気界面で深さ方向分解能、情報の信頼性が低下するという難点がある。そのため、空気界面(最表面)については深さ方向からは情報が得られにくい。

そこで、深さ方向分析の他に、最表面の hPS/ dPS の存在状態を確認すべく、通常の最表面のみの測定も行った。

測定した試料の条件は以下のようになっている。

dPS/hPS	dPS Mn	Anneal time	酸処理
10/90	60×10^3	0h	有り
10/90	60×10^3	12h	有り
10/90	60×10^3	24h	有り
10/90	210×10^3	0h	無し
10/90	210×10^3	24h	無し
10/90	210×10^3	48h	無し
10/90	60×10^3	24h	無し

(測定条件)

一次イオン銃 : Bi³⁺⁺ Bunching mode, 0.2 pA at 25keV (10kHz)

スパッタイオン銃 : Cs sputter gun, 20 nA at 3.0 keV (10kHz)

帯電補正 : Electron Flooding, No Oxygen Flooding

測定範囲 : 100×100 μm analysis (128×128pix), 300×300 μm sputter, 600~700 cycle
(2 scans/cycle)

第三章 結果と考察

3-1. 薄膜作成結果

薄膜作成前のシリコン基板と薄膜作成後のシリコン基板の目視観察の結果を Figure 2. に示す。作成後の薄膜表面は全て同じ様子であったので Figure 3. に分子量 215×10^3 、回転数 500rpm の薄膜の目視観察結果とその表面の様子を示す。Figure 3. を見ると、トルエンのときでは膜厚が均一であり、何も見られなかった。これは他のトルエン系でも同じ様子が観察できた。

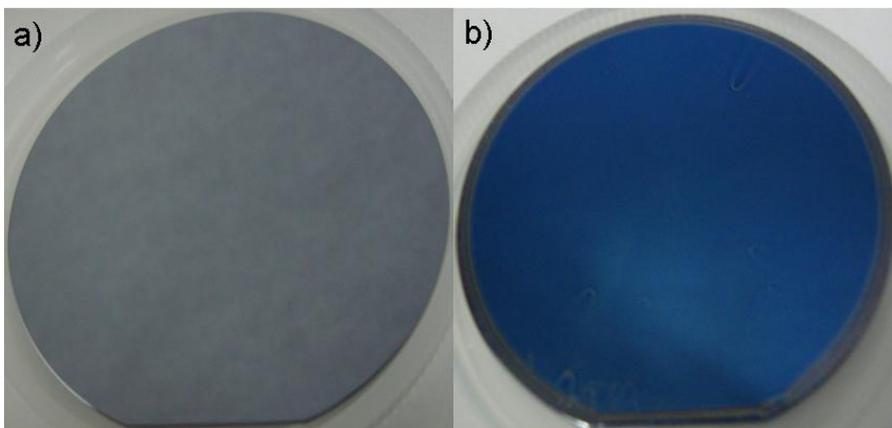


Figure 2. 薄膜作成前後のシリコン基板の様子
a) 作成前、b) 作成後

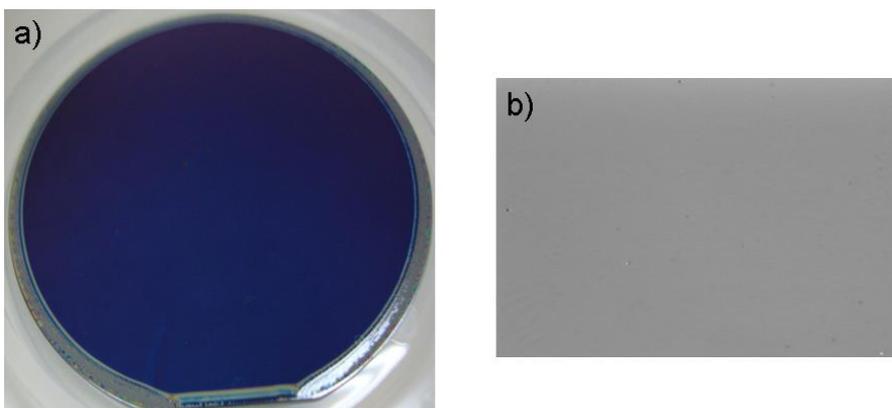


Figure 3. 薄膜作成後の目視観察と顕微鏡観察結果
(溶媒:トルエン) a)目視観察、b) 顕微鏡観察結果

3-2. 薄膜加熱結果

加熱前後の表面の違いを Figure 4. と Figure 5. に示す。Figure 4. には回転数 500rpm のときの表面の様子、Figure 5. に回転数 1500rpm のときの表面の様子を示す。

X線反射率測定と中性子反射率測定で使用した膜は全て脱濡れが抑制できているものを使用している。加熱前後の膜の様子を光学顕微鏡で観察し、その結果を Figure 6. に示す。

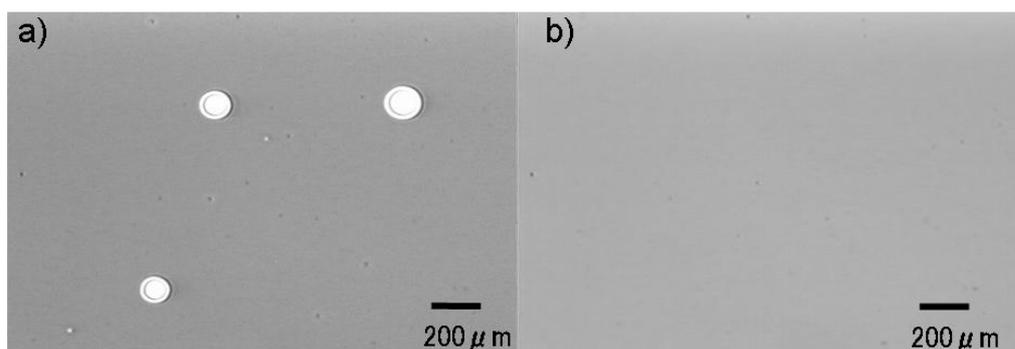


Figure 4. 加熱前後の薄膜表面の様子
高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加0wt%、回転数500rpm
a) 加熱前、b) 加熱後

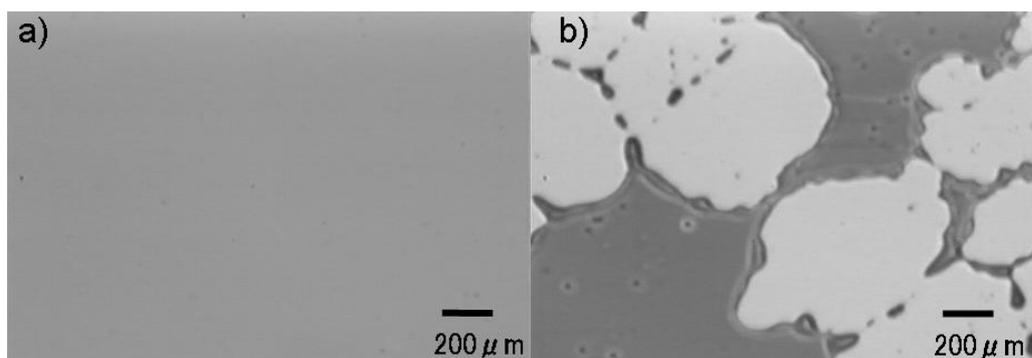


Figure 5. 加熱前後の薄膜表面の様子
高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加0wt%、回転数1500rpm
a) 加熱前、b) 加熱後

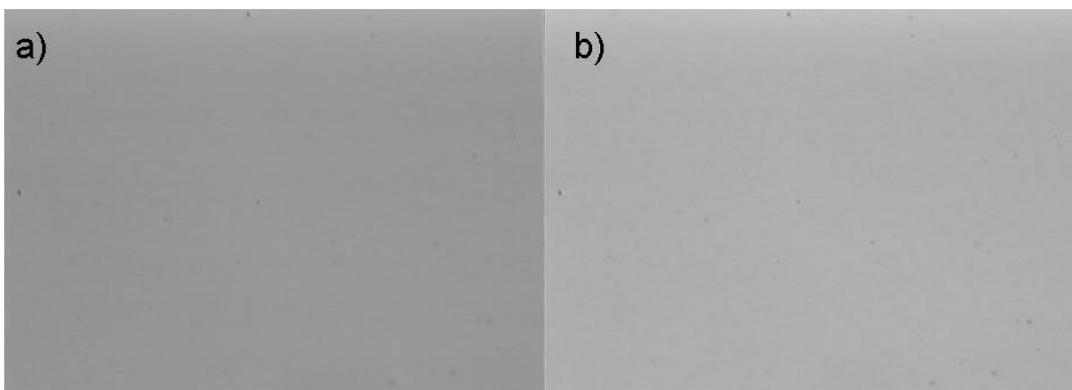


Figure 6. 加熱前後のPS薄膜表面の様子
高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加10wt%
a) 加熱前、b) 加熱後

3-3. 脱濡れ抑制効果の観察結果

高分子量成分の添加により実際に脱濡れが抑制できるのかどうかを確かめるためにこの観察を行った。また、異なる溶媒を使用することで脱濡れ抑制効果が変わるのかどうかを調査した。結果は以下のようになった。

・ Figure 7. に高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加系で回転数 500rpm のときの脱濡れ抑制効果の観察結果を示す。これより、添加量が 1wt%以上で脱濡れが抑制できることがわかった。次に Figure 8. には回転数 1500rpm のときの脱濡れ抑制効果の観察結果を示す。これより、添加量が 3wt%以上で脱濡れが抑制できることがわかった。

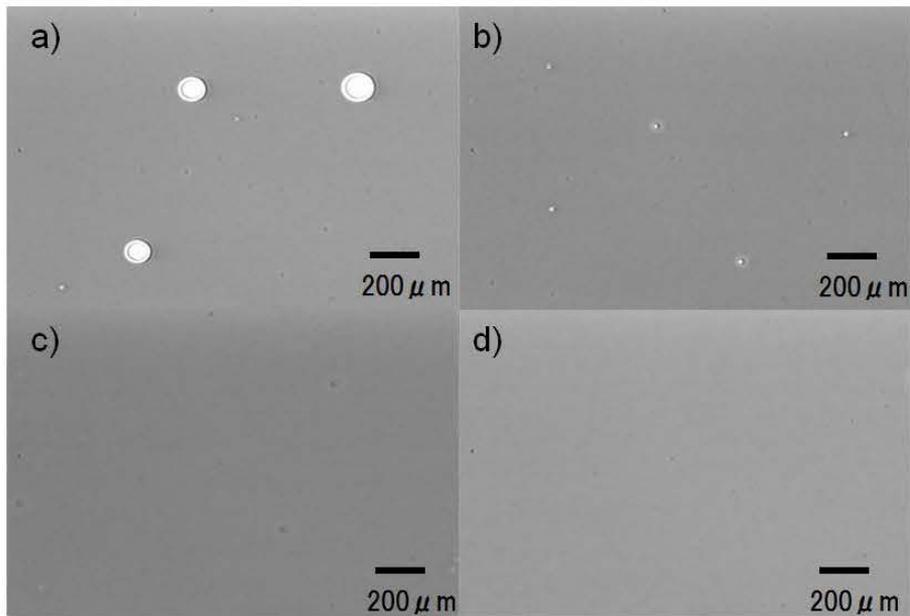


Figure 7. 脱濡れ抑制効果の観察結果
高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加、a) 0, b) 1, c) 3, d) 5 wt%,
回転数500rpm, 24h加熱

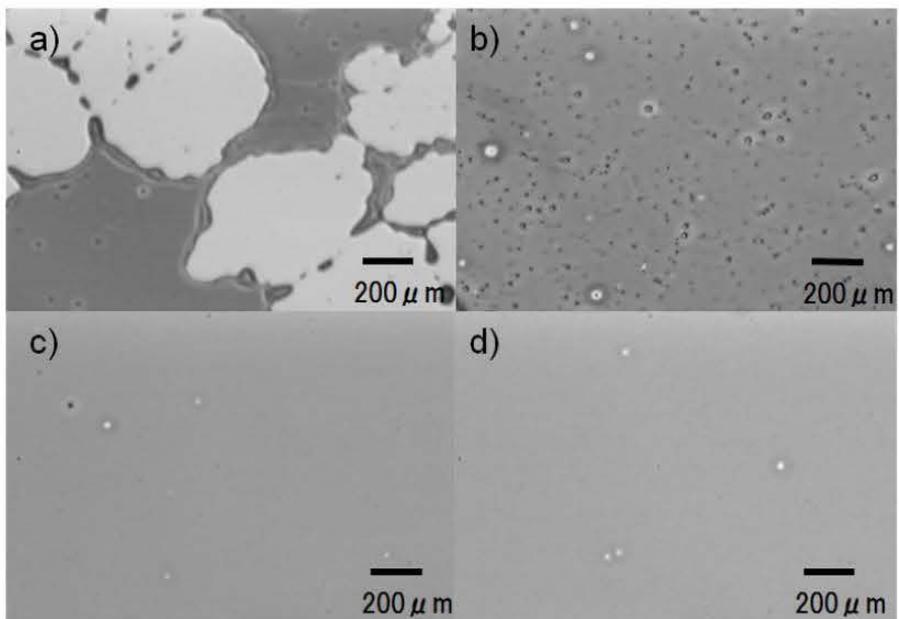


Figure 8. 脱濡れ抑制効果の観察結果
高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加、a) 0, b) 1, c) 3, d) 5 wt%,
回転数1500rpm, 24h加熱

・ Figure 9.に高分子量成分($M_n=215 \times 10^3$)添加系で回転数 500rpm のときの脱濡れ抑制効果の観察結果を示す。これより、添加量が 1wt%以上で脱濡れが抑制できることがわかった。

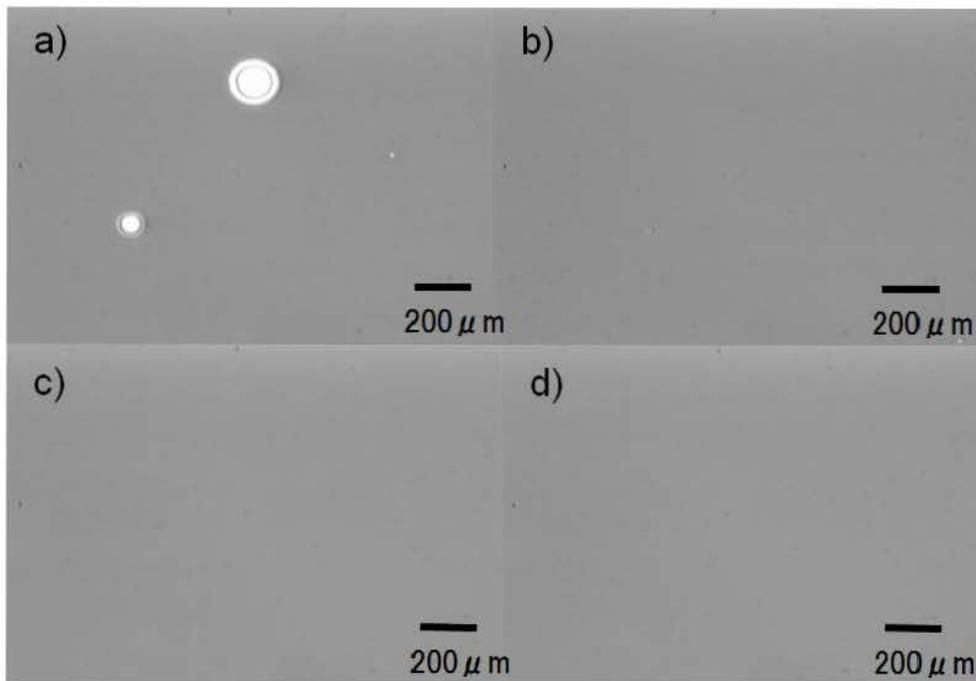


Figure 9. 脱濡れ抑制効果の観察結果
高分子量成分($M_n=215 \times 10^3$)添加、a) 0, b) 1, c) 3, d) 5 wt%,
回転数500rpm, 24h加熱

次に Figure 10.には回転数 1500rpm のときの脱濡れ抑制効果の観察結果を示す。これより、添加量が 1wt%以上で脱濡れが抑制できることがわかった。

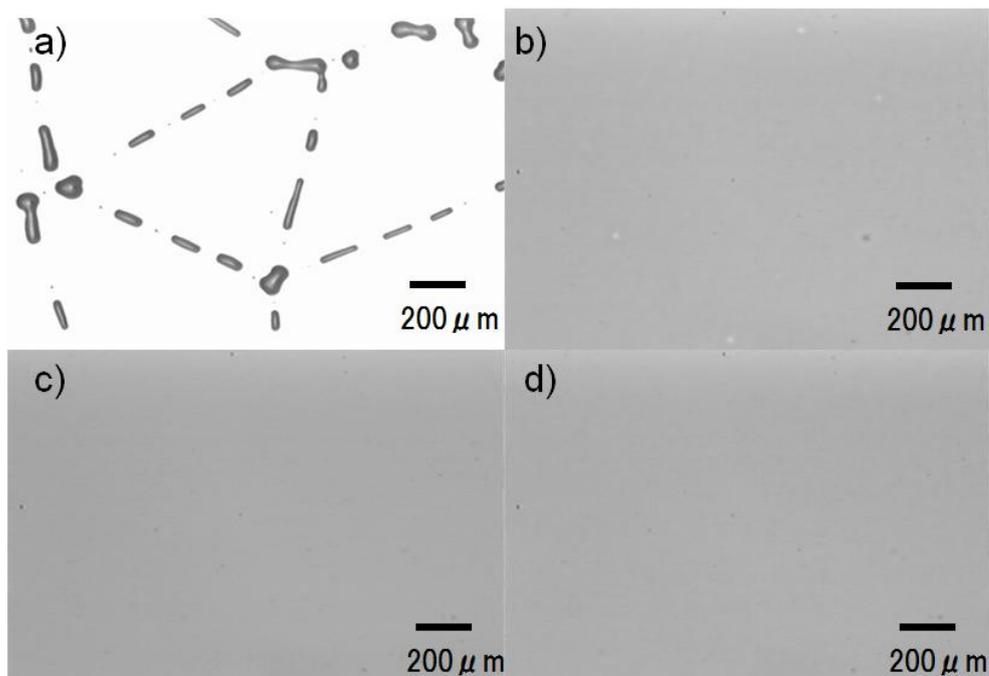


Figure 10. 脱濡れ抑制効果の観察結果
高分子量成分($M_n=215 \times 10^3$)添加、a) 0, b) 1, c) 3, d) 5 wt%,
回転数1500rpm, 24h加熱

以上の結果から、高分子量成分を添加することで脱濡れを抑制できることが確認できた。また、高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加系で見られたように、回転数が異なる、つまり膜厚を厚くすることで脱濡れを抑制できることがわかった。

3-4. 加熱しながらの薄膜表面観察結果

Figure 11・Figure 12.に低分子量($M_n=10 \times 10^3$)のポリスチレンのみで回転数 1500rpm の表面観察結果を示す。次に、Figure 13・Figure 14.に高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$) 1wt% 添加で回転数 2500rpm の表面観察結果を示す。これより、高分子量成分の添加することで脱濡れ成長速度が遅くなっていく様子が見られた。dPS と hPS を 50 対 50 の割合で混ぜ、回転数 1500rpm の場合の表面観察結果は省略する。

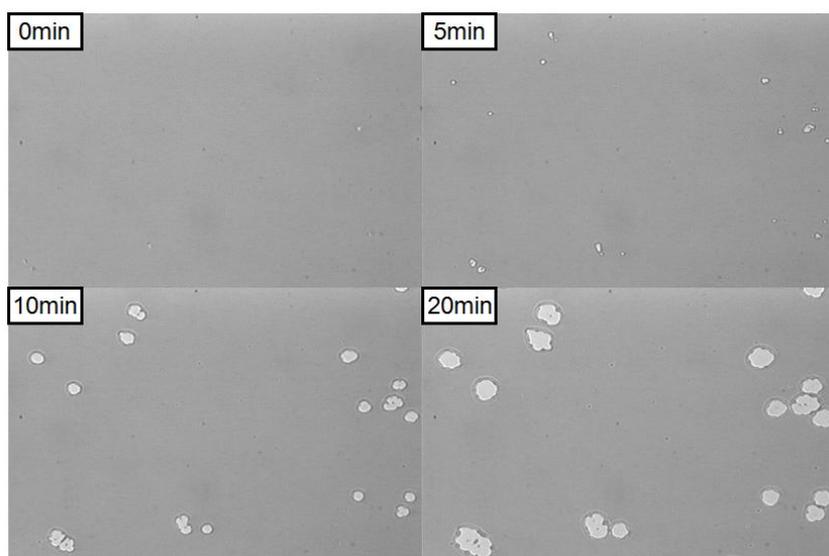


Figure 11 . 加熱しながらの薄膜表面観察結果
低分子量成分($M_n=10 \times 10^3$)のみ、回転数1500rpm

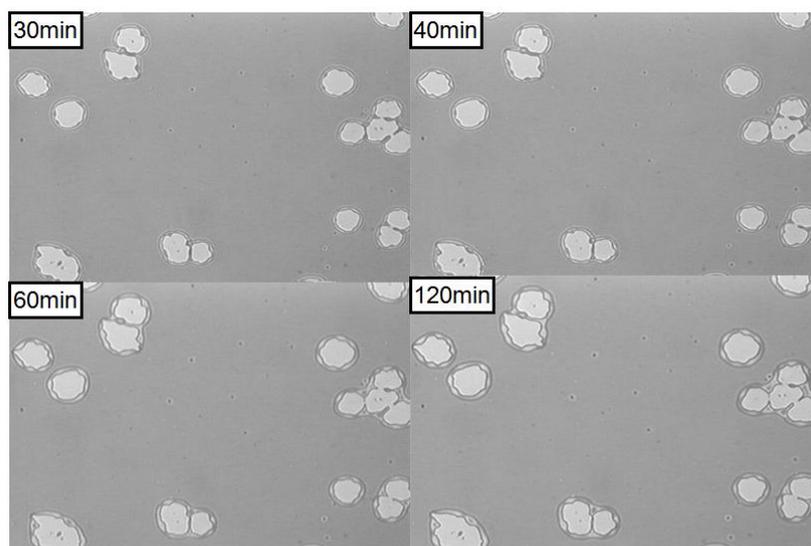


Figure 12. 加熱しながらの薄膜表面観察結果
低分子量成分($M_n=10 \times 10^3$)のみ、回転数1500rpm

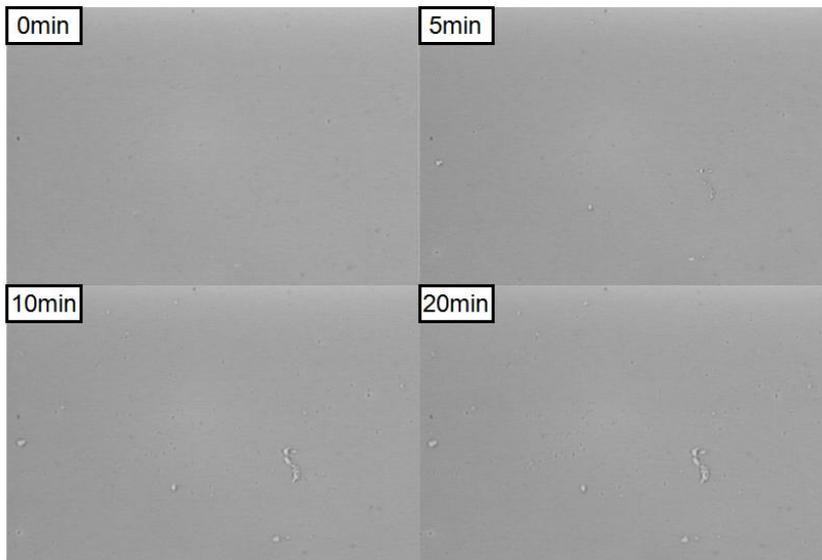


Figure 13 . 加熱しながらの薄膜表面観察結果
高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)1wt%添加、回転数2500rpm

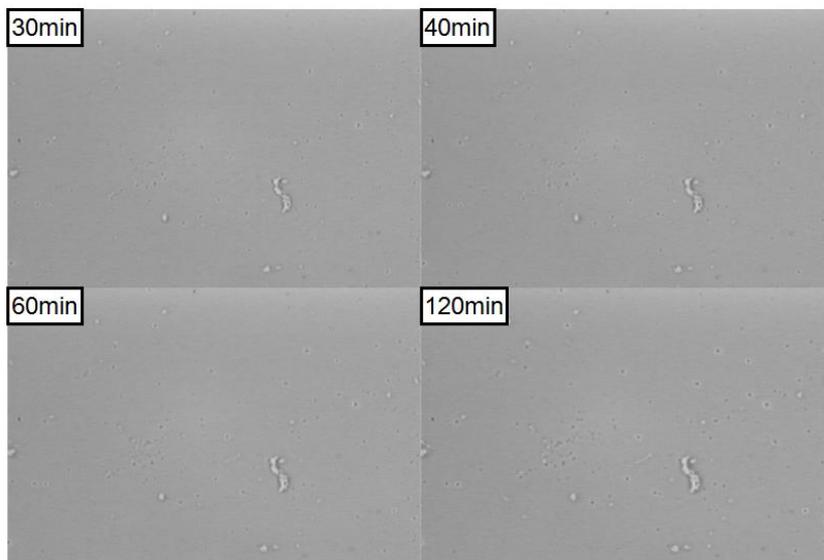


Figure 14 . 加熱しながらの薄膜表面観察結果
高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)1wt%添加、回転数2500rpm

これらの画像から、横軸を加熱時間(s)、縦軸を脱濡れ穴の直径(μm)とした時間変化に対する脱濡れ穴の成長速度変化をプロットした(Figure 15.)。

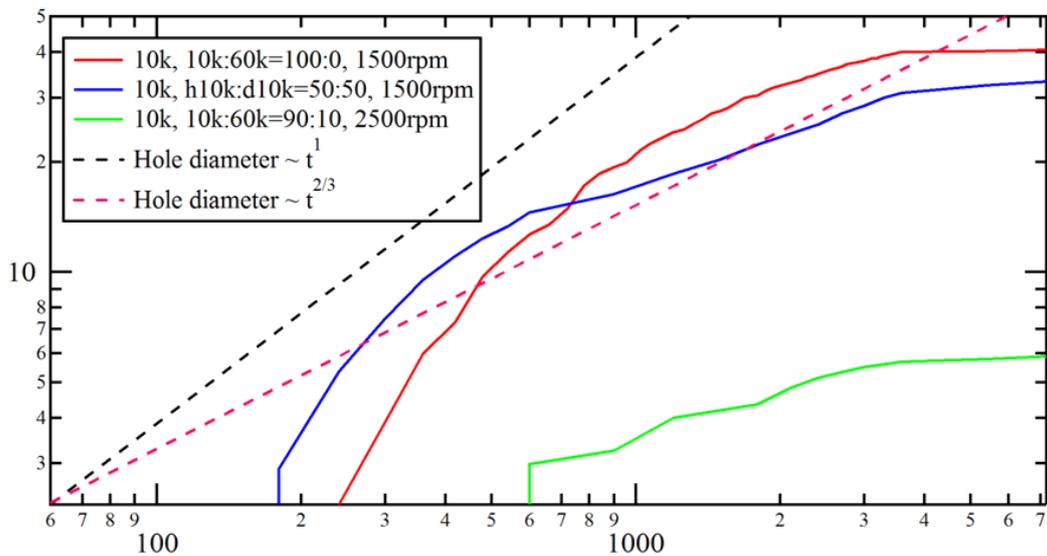


Figure 15 . 脱濡れ成長速度の比較

これを見ると、回転数が異なるので膜厚としては同じとは言えないが、高分子量成分 ($M_n=60 \times 10^3$) を添加することによってかなり脱濡れの成長速度が遅くなることがわかった。また、同じ分子量であっても異種の PS (hPS と dPS) を混ぜたときの成長速度を見ると、低分子量 ($M_n=10 \times 10^3$) のポリスチレンのみのときよりも成長速度が遅くなることがわかった。これは、低分子量 ($M_n=10 \times 10^3$) のポリスチレンのみでは何も影響なく脱濡れが成長していくが、異なる物質 (高分子量成分、dPS) が入ることによってそれぞれの分子の動きが制限され、その分成長速度が遅くなったと考える。しかし、一般的に知られている速度は破線で示した t^1 と $t^{2/3}$ である。穴は最初で成長していき、ある程度の大きさまで成長するとその速度で成長していくことが知られている。これと結果とを比較したところ、本研究で得られた結果のほうが一般的に知られているものよりも成長速度が速いことがわかった。これについてはまだ良くわかっていないが、加熱時間を長くしたときに速度がに近づいていくように思われるので今後の展望として、加熱時間をもっと長くして観察していく必要がある。

3-5. X線反射率測定結果

X線反射率測定結果を Figure 16. に示す。Figure 16. は反射率データであり、これを見ると、加熱時間 0h では膜厚に起因する Kiessig フリンジが見られたが、12h 加熱することでこのフリンジが一旦減衰し、さらに加熱した 24h 後にまたフリンジが 0 時間とほぼ同じピークのフリンジが見られた。これより膜厚を見積もったところ、高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$) 添加系では、0h のとき 70nm、12h では膜厚に起因するフリンジが見えなかったため膜厚が見積もれなかった。24h では 66nm と見積もられた。

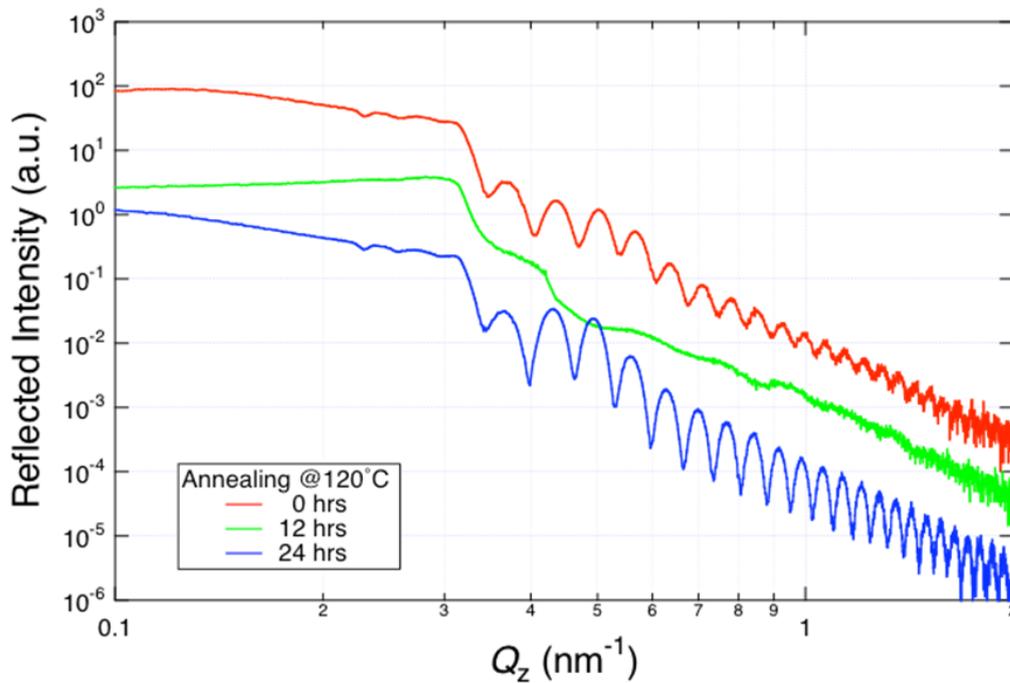


Figure 16. X線反射率データ
高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加10wt%

3-6. 中性子反射率測定結果

Figure 17.に高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加系の反射率データを示す。

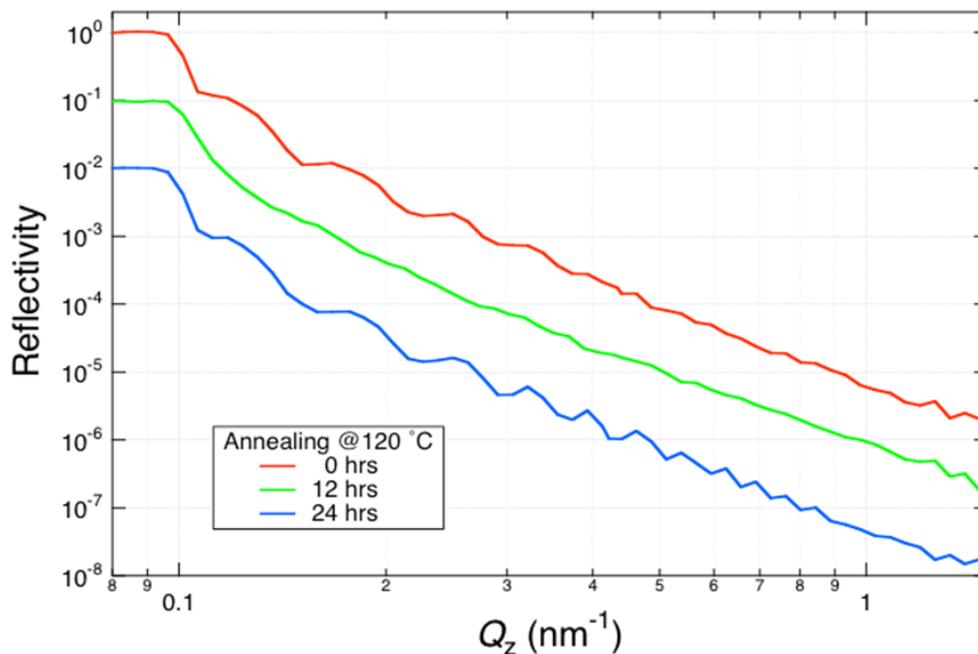


Figure 17. 中性子反射率データ
高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加10wt%

これを見ると、Figure 16.のX線反射率データと同じように、加熱時間 0h では膜厚に起因する Kiessig フリンジが見られたが、12h 加熱することでこのフリンジが一旦減衰し、さらに加熱した 24h 後にまたフリンジが 0h とほぼ同じピークのフリンジが見られた。こうなった理由ははっきりとは分からないが、加熱することで分子が動き、12h ではまだ動いている途中では表面が粗くなっており、その影響でフリンジが減衰したと考える。そして 24h では分子が十分に動ききって表面の粗さがなくなったので再びフリンジが現れたと考える。

次に、これらの反射率データを解析ソフト(Parratt32)で解析し、分子の分布を調べたところ、0h (Figure 18. 挿入図)では低分子量成分・高分子量成分の分子それぞれが均等に混ざっていることがわかった。

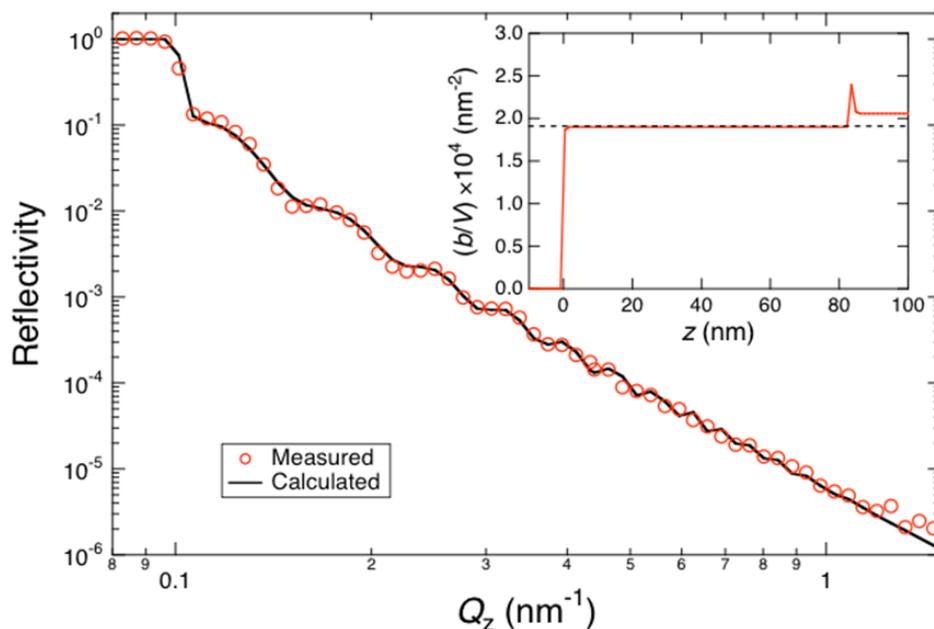


Figure 18. 中性子反射率データ解析結果
高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加10wt%, 0h加熱
挿入図はモデル解析をした結果を示す。

Figure 18.で得られた結果と 12h (Figure 19. 挿入図)・24h (Figure 20. 挿入図)の結果を比較したところ、加熱していくことで低分子量成分の分子が膜の表面側に多く移動することがわかった。また、若干ではあるが基板側に高分子量成分の分子が多く存在する傾向が見られた。

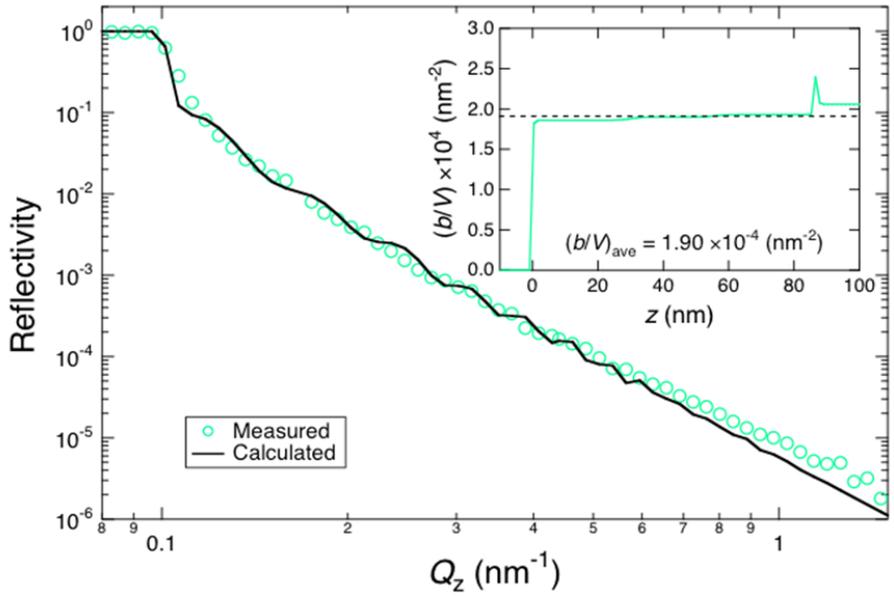


Figure 19. 中性子反射率データ解析結果
高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加10wt% , 12h加熱
挿入図はモデル解析をした結果を示す。

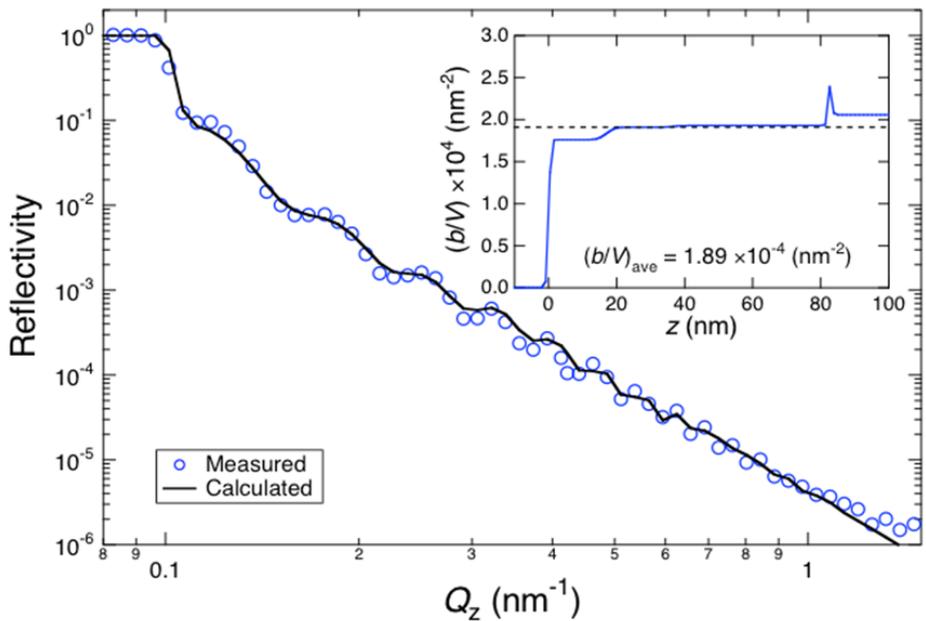


Figure 20. 中性子反射率データ解析結果
高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加10wt% , 24h加熱
挿入図はモデル解析をした結果を示す。

これは、重水素化 PS(dPS)と重水素化していない PS(hPS)を比べると、dPS のほうが低表面エネルギーなので表面に動こうとする。しかし、空気界面・基板界面に高分子量成分 PS が行くと分子本来の形状を保てないのでエントロピー的には不利となる(形態エントロピー)。したがって、エントロピーの損失が少ない低分子量成分 PS が空気界面に多く移動すると考える。また、基板界面に低分子量成分 PS が移動していかないのは、本研究では基板の酸処理を行わずに使用しているので高分子量成分 PS のほうが基板表面との相互作用が大きいため基板側に高分子量成分 PS が移動したものと考える。

この傾向は、高分子量成分($M_n=210 \times 10^3$)添加系でも同様の傾向が見られた(Figure 21.・ Figure 22.・ Figure 23.・ Figure 24.)が、0h, 24h, 48h 全ての実測値と計算値が上手く一致していないのではっきりとは言えない。したがって、SIMS による測定を行い、この添加系での分子の動きを調査した。

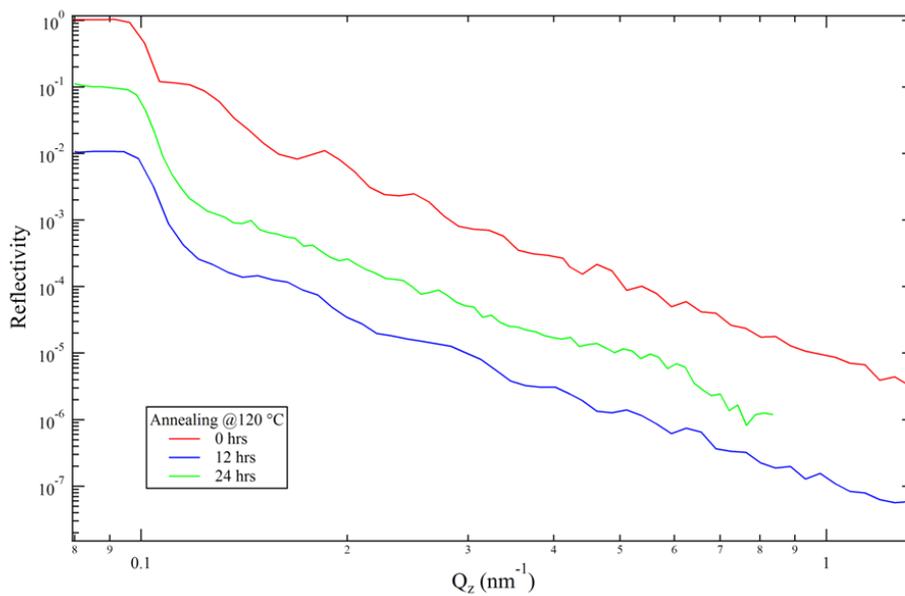


Figure 21 . 中性子反射率データ
高分子量成分($M_n=215 \times 10^3$)添加10wt%

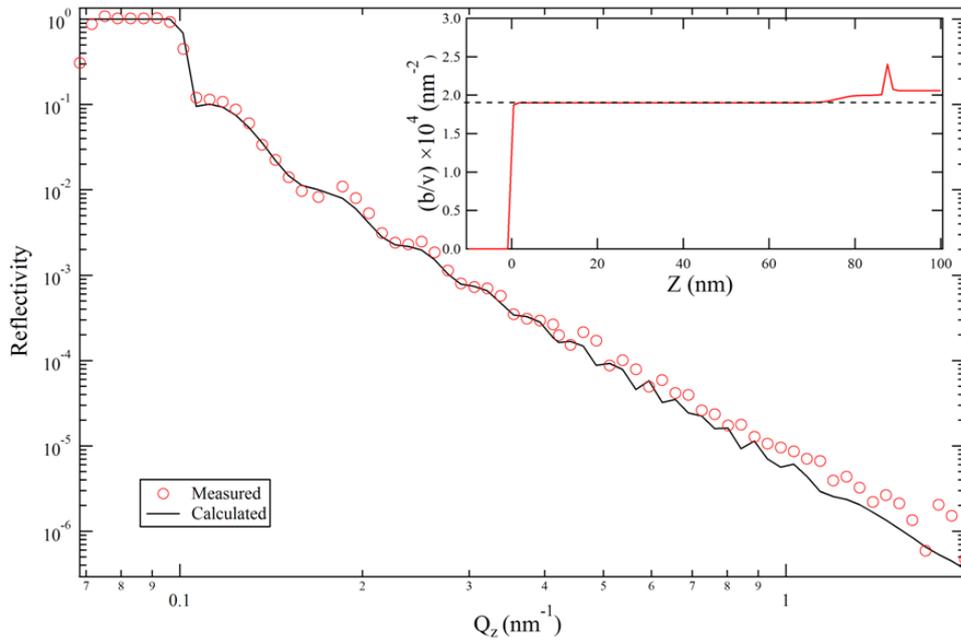


Figure 22 . 中性子反射率データ解析結果
 高分子量成分($M_n=215 \times 10^3$)添加10wt% , 0h加熱
 挿入図はモデル解析をした結果を示す。

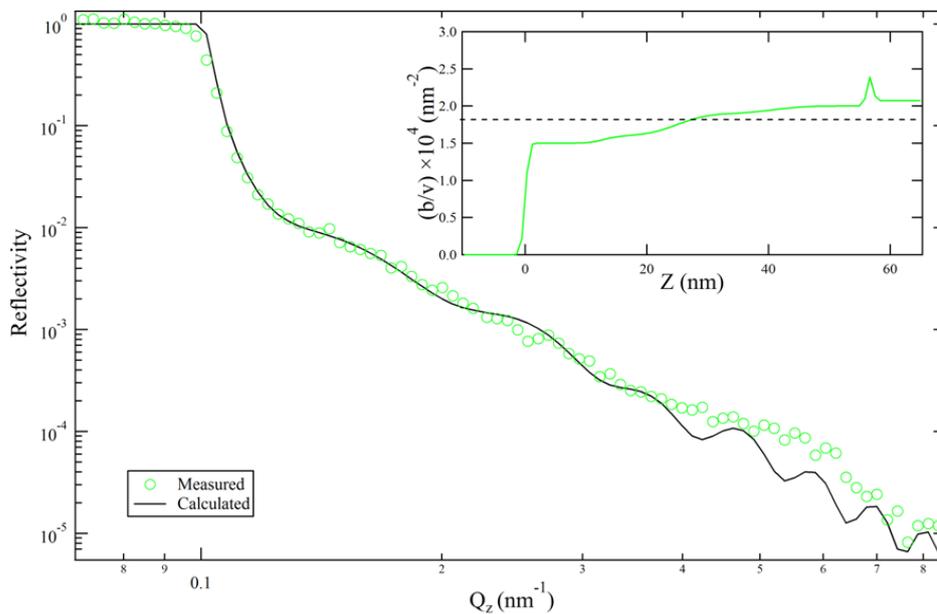


Figure 23 . 中性子反射率データ解析結果
 高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加10wt% , 24h加熱
 挿入図はモデル解析をした結果を示す。

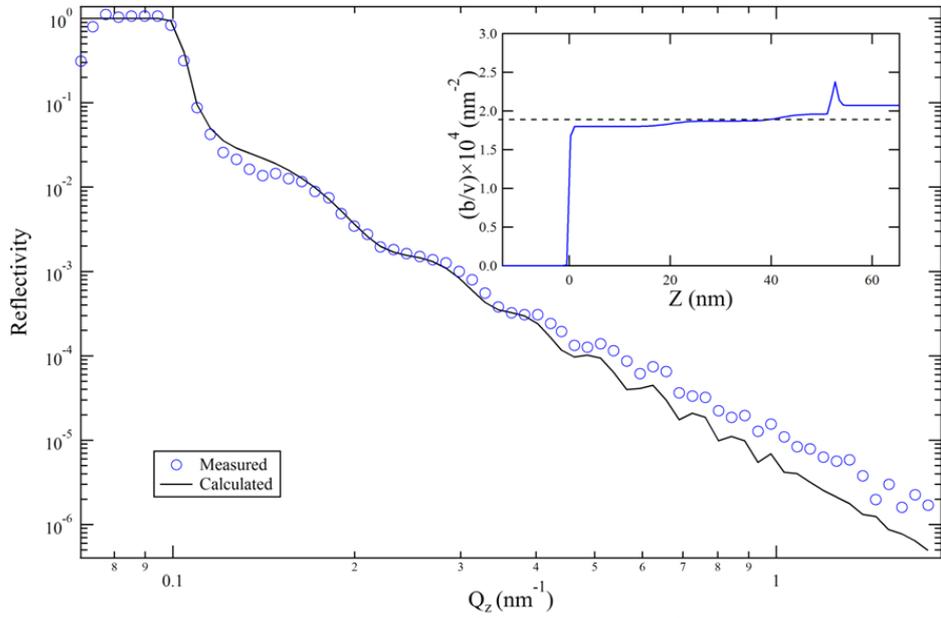


Figure 24. 中性子反射率データ解析結果
 高分子量成分($M_n=215 \times 10^3$)添加10wt% , 48h加熱
 挿入図はモデル解析をした結果を示す。

3-7. 二次イオン質量分析(SIMS)結果

分析結果は以下のようになっている。

dPS/hPS	dPS Mn	Anneal time	酸処理	表面 D 強度 I_h/I_d	基板側偏析
10/90	60×10^3	0h	有り	26.3	無し
10/90	60×10^3	12h	有り	28.2	無し
10/90	60×10^3	24h	有り	34.5	無し
10/90	210×10^3	0h	無し	39.7	無し
10/90	210×10^3	24h	無し	44.2	dPS 偏析
10/90	210×10^3	48h	無し	76.2	dPS 偏析
10/90	60×10^3	24h	有り	29.4	dPS 偏析

深さ方向分析の結果を Figure 25.・Figure 26.・Figure 27.・Figure 28.に示す。

ここで、横軸の Cycle は膜の深さに対応しており、縦軸の Intensity は重水素(D)の検出強度である。

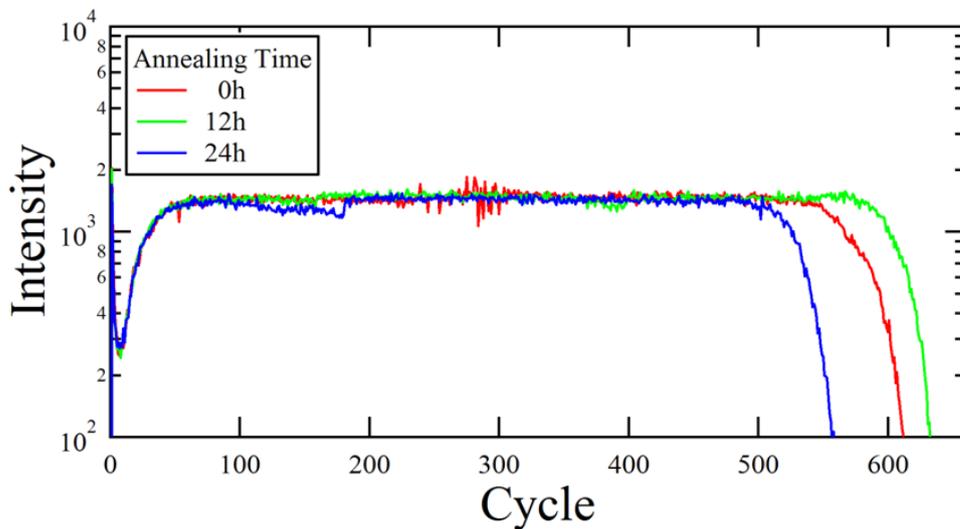


Figure 25. SIMS測定結果
高分子量成分($Mn=60 \times 10^3$)添加10wt%

- ・加熱を行っていくことによって、dPS の最表面における存在割合は減少し、それに伴い hPS が多く存在することがわかった。

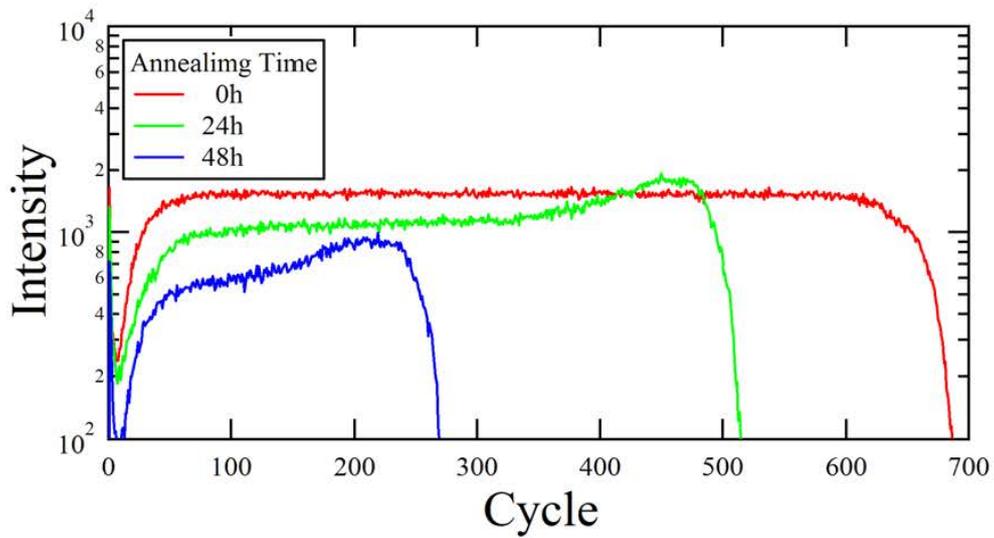


Figure 26. SIMS測定結果
高分子量成分($M_n=210 \times 10^3$)添加10wt%

- Figure 27.より、高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加系では酸処理を行わないと dPS が基板側に偏析することがわかった。酸処理を行った場合には、基板側に偏析しないことがわかった。

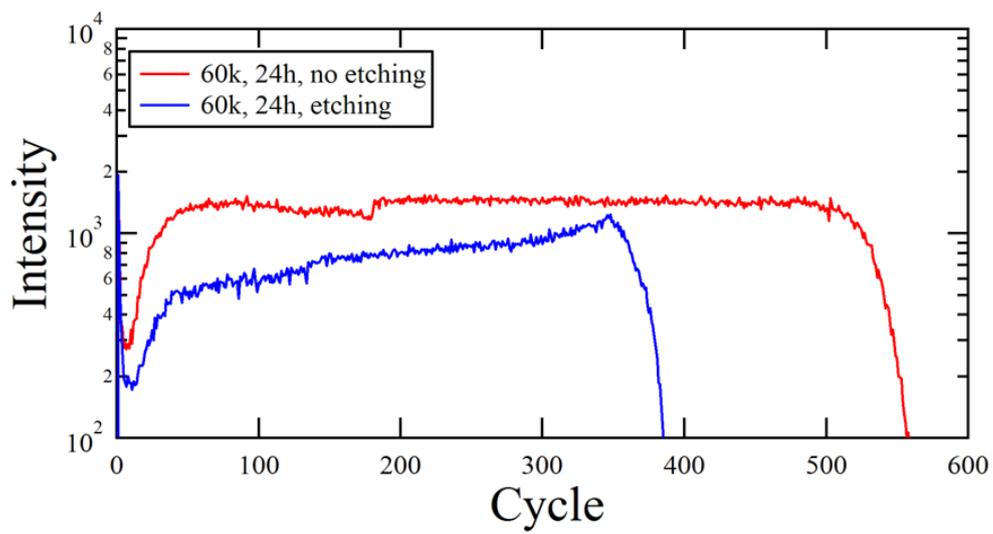


Figure 27. SIMS測定結果
高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加10wt% , 24h加熱,
酸処理有り・無しによる違い

- Figure 28.より、dPS の基板側に偏析する傾向は分子量が大きいほど顕著であった。これは、中性子反射率測定でも見られた。

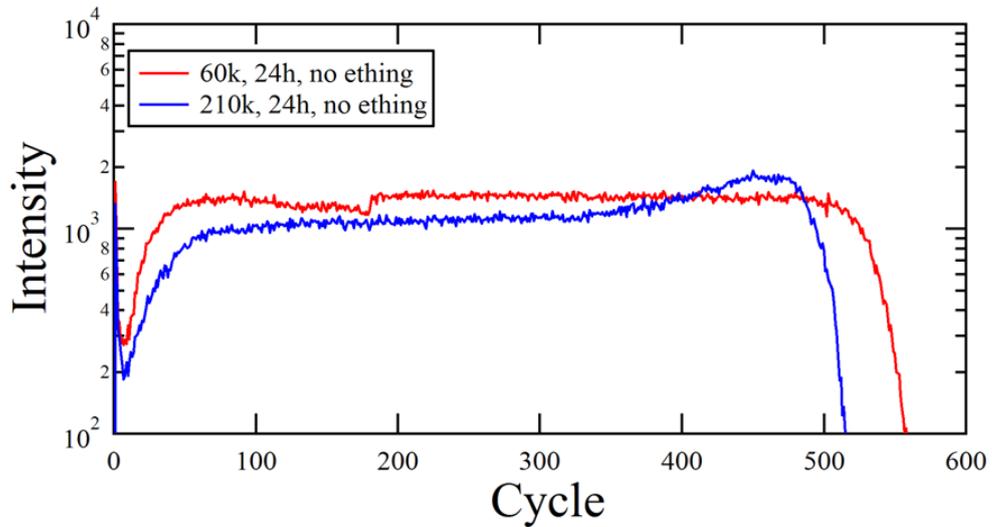


Figure 28. SIMS測定結果
添加量10wt% , 24h加熱, 酸処理無し
分子量による違い

hPS が表面側に多く存在し、dPS が基板側に多く存在する理由は、中性子反射率測定の結果にも述べたことと同じ考えである(3-6.)。また、酸処理を行うことで表面状態が変化するのでそれにより dPS との相互作用も変化したために dPS が基板側に偏析しなくなったものとする。

第四章 結論

- ・高分子量成分を添加することによって脱濡れを抑制することができた。
- ・脱濡れの抑制は、高分子量成分の添加量を増やすことや、膜厚を厚くすることでより抑制効果が得られることがわかった。
- ・加熱しながら薄膜表面観察を行った結果、異なる物質(高分子量成分、dPS)が添加されることで脱濡れの成長速度が遅くなることがわかった。
- ・中性子反射率測定を行った結果、高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加系での反射率データを見たとき、加熱時間 0 時間では膜厚に起因する Kiessig フリンジが見られたが、12 時間加熱することでこのフリンジが一旦減衰し、さらに加熱した 24 時間後にまたフリンジが 0 時間とほぼ同じピークのフリンジが見られた。また、この傾向は X 線反射率データでも同じ傾向が見られた。
- ・それぞれの加熱時間での中性子反射率データを解析し、分子の分布を調べたところ、0 時間では低分子量成分・高分子量成分の分子それぞれが均等に混ざっていることがわかった。また、0h と 12 時間、24 時間の結果を比較したところ、加熱していくことで低分子量成分の分子が膜の表面側に多く移動することがわかった。
- ・SIMS を行った結果、加熱を行っていくことによって、dPS の最表面における存在割合は減少し、それに伴い hPS が多く存在し、dPS の基板側に偏析する傾向は分子量が大きいほど顕著であった。また、高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加系では酸処理を行わないと dPS が基板側に偏析することがわかった。酸処理を行った場合では、基板側に偏析しないことがわかった。

今後の展望

中性子反射率測定において、加熱時間を分けて測定を行った。これは、加熱しながらであると測定中に分子が動いてしまい正確なデータが得られなくなるためである。したがって加熱しながらの測定ができなかった。また、分子の動きが脱濡れ抑制のメカニズムにどのように関わってくるのかを考えたところ、分子が安定な位置に動ききってから脱濡れが発生し始めるのではないかと考えた。したがって、高分子量成分を添加することでこの動きに時間がかかり、それによって脱濡れ発生までの時間が遅延されたのではないかと考えられる。このことから今後の展望として、加熱しながら中性子反射率測定が行えるような条件を探し出し、中性子反射率測定を行うことでこの考えが正しいのかどうかを確かめることが望まれる。

また、加熱しながらの薄膜表面観察で同じ分子量で dPS と hPS を 50 対 50 の割合で混ぜていたが、この割合を変えたときに速度がどのように変化するか確かめることが望まれる。さらに、高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)添加系において、高分子量成分($M_n=60 \times 10^3$)の PS を hPS から dPS にしたときに脱濡れ成長速度がどのようになるのかを確かめることが望まれる。

謝辞

本研究を進めていく上で多くの御助言・御指摘を頂きました川口正美教授に深く感謝の意を表します。また、本研究の担当であり、実験を進めていく際に多くの御助言・御指導を頂いた鳥飼直也准教授に厚く感謝申し上げます。野村伸志助教には実験と生活面に関してもお世話になりました。器具の注文・薬品の管理等でお世話になりました山本みどりさんに深く感謝申し上げます。

X線反射率測定を行うにあたって、御協力頂きました名古屋大学の日影達夫氏・川口大輔講師に深く感謝申し上げます。

中性子反射率測定を行うにあたって、御協力頂きました高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の山田悟史助教に深く感謝申し上げます。

SIMSを行うにあたって、御協力頂きました株式会社クラレの三原一郎氏・浅田光則氏・石井孝浩博士に深く感謝申し上げます。

実験や生活面に関することまでアドバイスや御指摘などを頂きました研究室の皆さんに感謝申し上げます。特に M2 の皆、ぶつかったこともありましたがすごく仲良くやっていけて良かったです。ふ mac とは 6 年間一緒だったけど研究室に入ってからの違う面が見れて良かった。敏君とはバイクに乗ってもらっているなところに連れてってもらったり漫画の話とかができて良かった。フィーバーはアニキとのやりとりを見るのが楽しかった。岡田さんは少し厨っぼくて痛い面もありましたが色々お世話になりましたし話しが上手くてそれを聞くのが楽しかったです。ゾエ氏とはチンチロ勝負が熱かった。弱かったけど。しまず君は行動や、棒パン・干しレーズンなどの語録が面白かった。K とう一君は成長具合と生活費のやりとりを見るのが楽しかった。まだまだ色々あるけれど、この 2 年間、B4 も入れて 3 年間本当にありがとう。

生活面では様々な人にお世話になりました。M1 の D・今技よせよせ・おっくん・ぐっちぐっち・アニキ（自称有素のスピードスター・大食いキング・桑田佳祐）、B4 のボン・亀ちゃん・シゲソ・OKD・VIP 岩・メッシ・厨こう先生・ジェム、M1 は 2 年間、B4 は 1 年間という短い間だったけど楽しかった。中でも、デュエル・なりさ〜んとはある面で楽しくやれたし、いろいろ迷惑をかけたかもしれないけど仲良くしてくれたおっくん、ありがとう。

そして、ここまでずっと応援してくれた家族に感謝申し上げます。

最後に、この研究室で出会った全ての方とこの研究、研究室にもう一度御礼申し上げます。有難うございました。

参考文献

- 1) R.Yerushalmi-Rosen, J. Klein, L. J. Fetters, "Suppression of Rupture in Thin, Nonwetting Liquid Films", *Science*, Vol. 263, pp. 793-795, 1994.
- 2) K. A. Barnes, A. Karim, J. F. Douglas, A. I. Nakatani, H. Gruell, E. J. Amis, "Suppression of Dewetting in Nanoparticle-Filled Polymer Films", *Macromolecules*, Vol. 33, pp. 4177-4185, 2000.
- 3) R. S. Krishan, M. E. Mackay, C. J. Hawker, B. Van Horn, "Influence of Molecular Architecture on the Dewetting of Thin Polystyrene Films", *Langmuir*, Vol. 21, pp. 5770-5776, 2005.
- 4) K. Mitamura, N. L. Yamada, H. Seto, N. Torikai, T. Sugita, M. Furusaka, A. Takahara, "Advanced Neutron Reflectometer for Investigation on Dynamic/Static Structures of Soft-Interfaces in J-PARC", *J. Phys.: Conf. Ser.*, Vol. 272, pp. 012017-1-4, 2011
- 5) 中村義男 著, 化学熱力学の基礎, 三共出版 2006
- 6) ドウジェンヌ, ブロシヤール・ヴィアール, ケレ 共著, 奥村剛 訳, 吉岡書店 2004
- 7) ORGANIC SOLVENTS, JOHNA. RIDDICK WILEY-INTERSCIENCE Copyright ©, 1970, by John Wiley & Sons, Inc