

氏 名	さいとう まさひろ <b>齋藤 正裕</b>
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 5 9 2 号
学位授与の日付	平成 23 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学 位 論 文 題 目	<b>ION BEAM ANALYSIS FOR POLYMERIC MATERIALS - APPLICATION OF ALUMINUM COATING TO REDUCE COMPOSITIONAL AND STRUCTURAL CHANGE -</b> (イオンビームを用いたポリマー材料の分析－アルミニウムコーティング適用による組成及び構造変化の抑制－)
審 査 委 員	(主査)教授 高廣克己 教授 一ノ瀬暢之 教授 前田耕治 准教授 一色俊之

## 論文内容の要旨

ナノスケールでの材料設計および製品開発にとって、表面分析は重要な要素として認識されている。現在、オージェ電子分光法 (AES)、X 線光電子分光法 (XPS)、二次イオン質量分析法 (SIMS) など、様々な表面分析手法が活用されている。これらの手法と比較して、ラザフォード後方散乱分光法 (RBS) に代表される高速イオンビームを用いた表面分析法 (IBA) は、ほぼ非破壊で定量性良く、試料表面の深さ方向の組成分布を得ることが可能であり、確度の高い分析結果が得られる手法として認識されている。しかし、ポリマーなど共有結合性物質の分析においては、解析ビームの照射による試料損傷の問題があり、正しい定量値を得ることが難しい。本論文は、ポリマー材料に対して、イオンビームによる照射損傷を低減する方法を探索し、その効果を検証した結果をまとめたものであり、5 章から構成されている。

第 1 章では、本研究開始の動機となった、半導体材料 (Ni シリサイド) のイオンビーム解析に関する論文を基礎として、研究の背景と目的が述べられている。

第 2 章では、いくつかのポリマーに対して、イオンビーム照射によりどのような機構で組成変化が生じるかを検討した。分析の対象は、芳香族ポリイミド (PI)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN) である。水素イオンビームを用いて、イオン照射量と表面組成の変化を調べた。後方散乱粒子のエネルギー、収量を計測することにより炭素、酸素、窒素の組成変化を、また前方散乱された水素を検出することにより水素量の変化を評価した。PI では長時間ビーム照射後でも組成変化は確認されなかった。一方、PET と PEN では、分析中に水素、炭素、酸素量の減少が認められた。特に酸素の脱離が顕著であり、51 $\mu$ C 照射後の PET では、試料中酸素の 1/2 程度が分析中に脱離した。イオン照射後の試料を赤外吸収分光法 (IR) により分析したところ、PI では顕著な構造変化が認められなかったが、PET と PEN では、化学結合の切断が認められ、構造の改変に起因して、組成変化が生じることが分かった。吸光度とイオン照射量の関係から放射線化学収率を求めた。また、IR スペクトルの結果から、PET および PEN では、CO と CO<sub>2</sub> の脱離により組成が変化していると結論した。

第3章では、この組成変化を抑えることを目的とし、PEN 表面をアルミニウム (Al) で被覆して分析を行った。その結果、顕著な組成変化抑制効果が得られた。イオン照射後の酸素の減少量は、Al 被覆により 1/2 程度に低下した。また、炭素と水素では脱離はほぼ抑制され、Al 被覆による組成変化の低減が認められた。Al による表面被覆に加え、一測定点当たりのイオン照射量を抑えた Imaging Mode による測定を併用することで、PEN ではモノマーユニットの化学組成とほぼ等しい値が得られ、本研究で開発した手法の有用性を示すことができた。

第4章では、Al 被覆による組成変化抑制の機構を調べるために、イオンビーム誘起発光法 (IBIL) を適用し、発光スペクトルの変化からイオン照射による構造変化を検討した。エキシマー由来のピーク強度変化を詳細に追跡し、Al 被覆により PEN の結晶性低下が抑えられていることが分かった。また、イオン照射で出現するモノマーおよび二次生成物由来のピーク強度も、Al 被覆により低減されており、イオン照射に起因する構造変化が抑制されていることが明らかになった。

第5章では、Al 被覆によりイオン照射耐性が向上したポリマーのイオンビーム解析への応用について言及した。一つは液体試料等を粒子線励起 X 線分光法 (PIXE) によって分析する際のバックリング材料への応用である。このバックリング材料には、イオン照射による損傷が少なく、かつ重元素不純物が少ないポリマーが求められており、Al 被覆 PEN はその要件を満たす材料と成り得る。また、イオンビームを大気に取り出して分析する際の取り出し窓としても、Al 被覆 PEN が有用であることを説明している。さらに、放射線検出器への応用も提案された。本章では、研究を総括するとともに、本研究で得られた成果の展開が示されている。

## 論文審査の結果の要旨

イオンビーム解析 (IBA) は、ビーム損傷による組成変化が無視できる試料では、定量性に優れた表面分析法であるが、ポリマーなど共有結合性の物質では、イオンビーム照射による共有結合の切断とそれに伴う元素脱離により、正しい定量値を得ることが困難である。申請者は、この問題点を克服するために、いくつかのポリマーに対して、ビーム損傷機構を考察し、組成変化低減法を模索した。

まず、半導体材料 (Ni シリサイド) のイオンビーム解析では、顕著な組成変化がなく、深さ方向の組成分析が高精度で行えることを示した。次に、代表的なポリマー材料 (芳香族ポリイミド PI、ポリエチレンテレフタレート PET、ポリエチレンナフタレート PEN) のプロトン・イオンビーム解析時に生じる組成および構造変化を調査した。イオンビーム解析による組成変化と赤外吸収分光による構造変化を定量的に扱い、構造変化の機構を議論することで、化学結合の切断と気体分子放出機構、および、それらに伴う組成変化に関して、重要な知見を得た。また、この知見をもとに、試料表面への Al 被覆が損傷の低減に有効であることを見出した。実際、Al 被覆を PEN および Low-k 膜に施し、顕著な組成変化抑制効果を示した。さらに、Al 被覆と試料表面多点測定である Imaging Mode を併用することで、解析ビームによる損傷を極力低減した組成分析が可能であることを実証した。さらに、Al 成膜による組成変化抑制の機構を、イオンビーム誘起発光法を用いて検討した。その結果、Al 被覆による表面帯電の緩和が、試料内部で生じる 2 次電子の加速を抑制することで、ビーム損傷が低減されることを明らかにした。

以上のように、本研究では、イオンビーム解析の弱点である「ビーム損傷による組成変化」を

極力低減する新規方法を確立するとともに、その機構について十分に考察している。本論文は、論旨が明解であり、研究内容・成果も含めて学術的に高く評価される。本論文の内容は、レフェリー制度のある学術雑誌に掲載または投稿中である。それらはいずれも申請者が筆頭著者である。

【学位論文の基礎となった論文】

1. M. Saito, N. Sugiyama, K. Matsuda, T. sugimoto, T. Miyamoto, T. Yamamoto, K. Hosaka, T. Aoyama, “Study of Peeling at Doped NiSi/SiO<sub>2</sub> Interface”, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 3219-3223 (2007).
2. M. Saito, F. Nishiyama, K. Kobayashi, S. Nagata, K. Takahiro, “Reduction of Light Elements Loss in Polymer Foils during MeV Proton Irradiation by Application of an Aluminum Coating”, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **268**, 2918-2922 (2010).
3. M. Saito, S. Nagata, T. Isshiki, F. Nishiyama, K. Takahiro, “Reducing Structural Change in Aluminum Coated Polyethylene Naphthalate Foils during MeV Proton Irradiation –Ion Beam Induced Luminescence (IBIL) Analysis”, Jpn. J. Appl. Phys., submitted.