

X線光電子分光法による SiO₂ 蒸着膜/ PET 界面分析

石 井 敏 也

凸版印刷株式会社総合研究所 ☎ 345 埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台南 4-2-3

(1996年4月1日受付, 1996年6月3日掲載決定)

An XPS Analysis of the Interface between SiO₂ Deposited Films and Polyethyleneterephthalate (PET) Films

Toshiya ISHII

Technical Research Institute, TOPPAN PRINTING Co., Ltd.
4-2-3, Takanodaiminami, Sugito-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama 345

(Received April 1, 1996; Accepted June 3, 1996)

Polyethyleneterephthalate (PET) films with deposited Al or SiO₂ thin films are utilized for a wide variety of package materials. The interfacial interaction between PET films and vapor deposited thin films was investigated using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). We studied some influences of the vapor deposition process on the surfaces of PET films, using commercial samples. In order to get the information at the interface between vapor deposited thin films and PET films, analysis of PET surface structures was carried out by breaking samples in the vicinity of the interface. The XPS data, the full width of half maximum (FWHM) of C-C bonding peaks and the changes in the peak area of functional groups obtained by means of peak separation, suggested that the surface structure of PET films was influenced by vapor deposition process, and Si-C bonding was formed at the interface.

1. 緒 言

近年, 包装材料として用いられているプラスチックフィルムは, その機能を高めるためにフィルム表面に Al や SiO₂ を蒸着したものが使われている場合がある。この蒸着膜とフィルムとの界面の化学状態を知ることはその機能を高めるために重要なことである。この界面の状態を分析するための有効な分析方法としては X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) が知られている。しかし, XPS での分析深さは表面から数 nm の領域のため, 蒸着膜/フィルム試料の数 10 nm 以上の蒸着膜や数 10 μm のフィルムを通して直接界面を分析することは不可能である。したがって, XPS によりこの系の試料の界面を分析する場合は界面分析用として特別な試料作製を行う必要がある。試料作製方法として現在行われている方法は蒸着膜とフィルムの両方の情報が得られる膜厚でフィルム上に蒸着膜を成膜する方法であり, これら

の解析例は近年種々の組合せで報告されている¹⁻³⁾。この場合, 測定対象となる蒸着膜やスパッタ膜などの膜厚は XPS の分析深さ以下である必要がある。しかし, この試料の蒸着膜は膜状に存在するのではなく, 実際はほとんどの場合, 島状に存在してしまう場合が多い。この際に問題になることは, この試料ではフィルム表面の全面に蒸着物質が存在していないため, 実際に解析したい界面とは異なる形態となってしまうことである。また, 蒸着膜とフィルムの情報が測定されていても, 実際は界面の情報ではなく, これらが混在しているだけの情報の可能性が考えられる。この場合では界面分析できていないことになる。これに加えて, 蒸着後に XPS に試料を導入する場合, 真空を破らない in situ 分析以外は大気中に入った試料を出すことになる。この場合, 大気中放置によるハイドロカーボンや水等の汚染, また蒸着膜の酸化が避けられない。したがって, 蒸着膜とフィルムとの界面状態がこれらによって埋もれてしまう可能性がある。

この2点の問題を軽減する目的で、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に実際の製品と同等な厚みで蒸着した試料を用いた。この試料を剥離現象を利用して、蒸着膜厚を保ったままの状態ですべて界面分析に適した試料に作製した。この試料は実際に知りたい界面の状態を保ち、大気中に放置しても汚染や酸化の問題を考慮しなくてよい試料である。本研究報告はこの試料調整方法とその試料のXPSによる界面解析結果である。解析では蒸着エネルギーによってPETフィルム表面が構造変化を起こしているか、さらには蒸着膜との界面相互作用があるかを検討した。

2. XPS測定条件

XPSの測定には日本電子株式会社製JPS-90MXVmicroを用いた。X線源としては非単色化 $MgK\alpha$ (1253.6 eV) を使用し、出力は100 W (10 kV - 10 mA) とした。また、アナライザー透過エネルギーは10 eVとし、光電子の取り込みは0.1 eVステップで、1ポイントの収集間隔時間は100 msとした。光電子の検出領域は6 mm ϕ とし、光電子取り出し角度は剥離表面から数nmの情報が得られる90°と剥離面の最表面の情報が得られる10°とした。

試料が絶縁体のため、帯電によるシフト量は、PETのベンゼン環のC-C結合を285.0 eVとして補正した。装置分光系のエネルギー軸はAu 4f_{7/2} (83.8 eV), Ag 3d_{5/2} (368.2 eV), Cu 2p_{3/2} (932.8 eV) で結合エネルギーを校正した。

また、測定時間中でのX線照射によるPETとSiO₂蒸着膜の試料ダメージは観測されなかった。

3. 界面分析試料

3.1 界面分析用試料作製方法

界面分析用試料としては、市販PETフィルム未処理面にSiO₂を数10 nm抵抗加熱により蒸着し、その両面に50

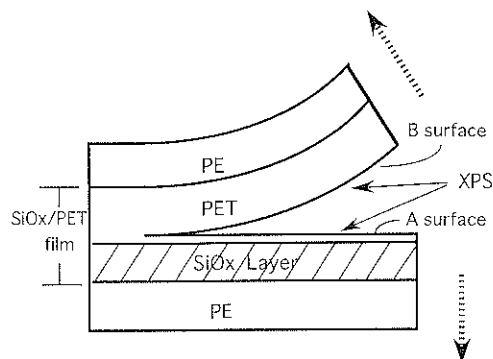


Fig. 1 Schematic illustration of the sample

μm 程度の厚みを有するポリエチレン (PE) フィルムを接着剤により貼り合わせたものを用意した。これを両ポリエチレンフィルムを剥がすように剥離させるとFig. 1の様な試料が作製できる。

この試料の蒸着膜側剥離面 (Fig. 1の下側) をA面とし、SiO₂/PETフィルムの基材PET側 (Fig. 1の上側) をB面とした。

3.2 XPSによる分析用試料面の結果

分析用試料A面の試料傾斜測定によるXPSスペクトルをFig. 2に示す。試料傾斜測定での傾斜角度は90°, 30°, 10°とした。30°, 10°測定の積算回数は90°測定のC1sのピーク強度に合わせるようにした。それぞれの傾斜角度での表面からの分析深さは90°測定の場合の深さを1.00とすると、30°で0.50, 10°で0.17の割合となる。すなわち、角度が小さいほどより表面を測定していることになる。このスペクトルから $\theta = 90^\circ$ では蒸着膜とPETの双方が検出されているが $\theta = 10^\circ$ では蒸着膜のSiがほとんどなくなり、PETのみの波形になる。この測定結果と試料構成から、蒸着膜はPE側にとられてPETフィルムと完全に分離している。蒸着膜側剥離表面層の状態は、PETが蒸着膜上に膜状に存在していることがわかる。また、相反する基材PET側剥離面はPETのみの波形でSiO₂蒸着膜は存在しない。この測定結果から、この試料調整方法で作製した試料の剥離現象はPET表層破壊である。

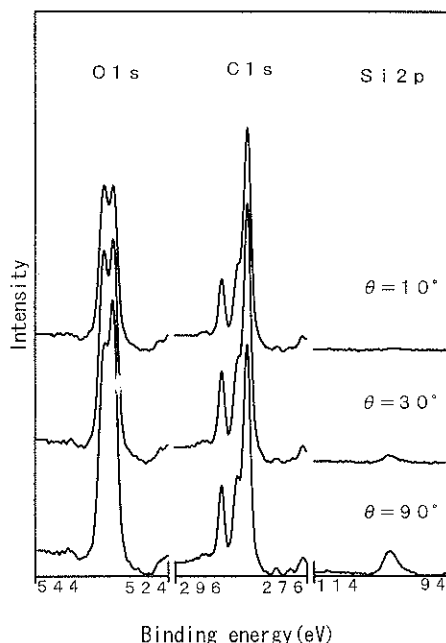


Fig. 2 At the different take-off angles, XPS spectra for deposited layer film surface

90°測定で示したように界面分析ができる試料の条件であるPETと蒸着膜が両方測定され、なおかつ蒸着膜上に極薄状のPETが存在している試料が作製できた。この試料は緒言で述べた試料構成とは上下逆のSiO₂基板上に高分子を薄く塗布した系に近い試料である。しかしここのSiO₂は蒸着されたものでPET表面はその影響を受けて

いる。この点で本試料は単に高分子を塗布した試料とは異なっている。この試料作製方法によって常にPET表層破壊が起こるのは実験により確認したが、剥離角度や剥離スピードによってPET表層の破壊量は異なってしまう。したがって、界面分析には適切な状態の試料を選択する必要がある。また、この試料の特徴としてPETが蒸

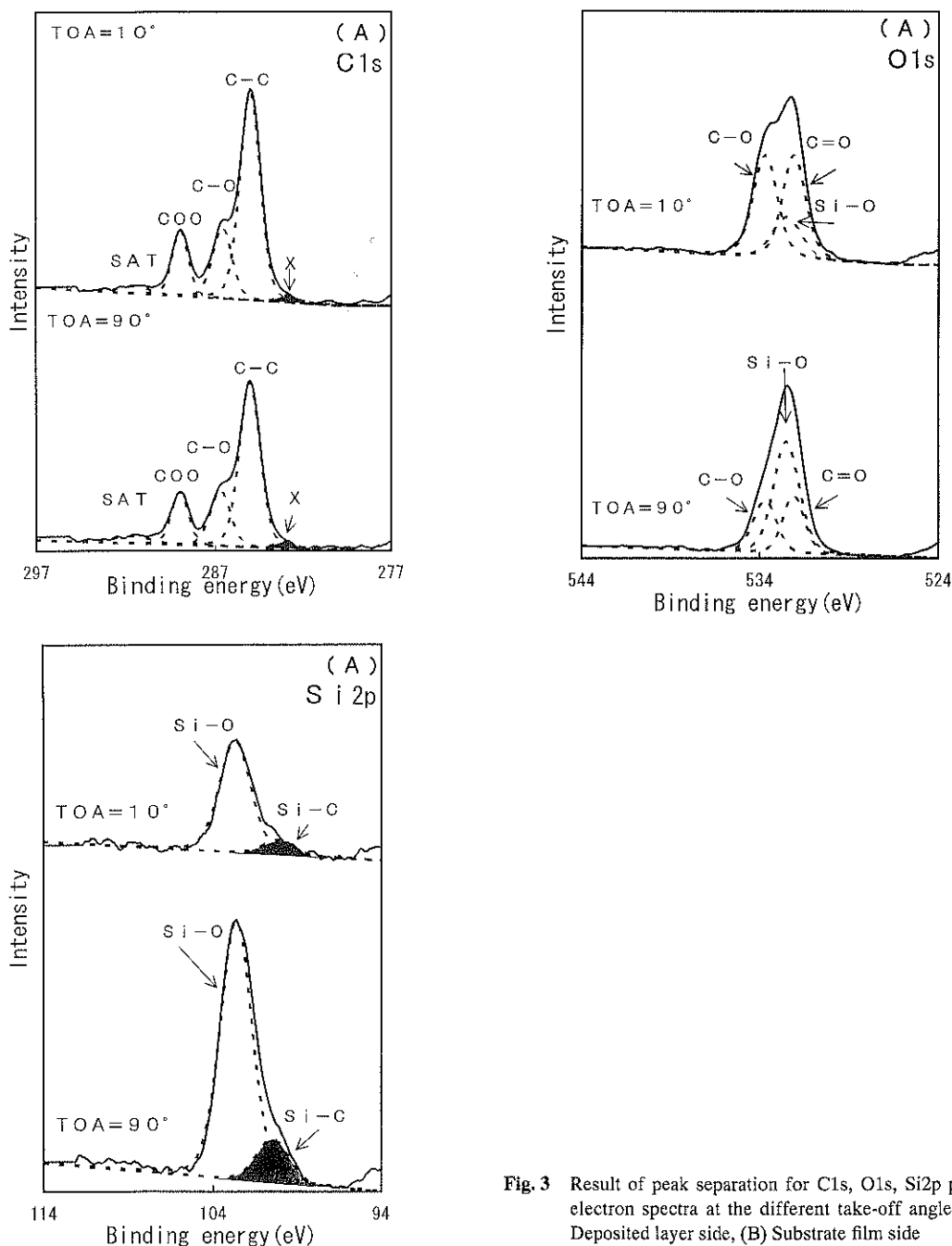


Fig. 3 Result of peak separation for C1s, O1s, Si2p photoelectron spectra at the different take-off angles. (A) Deposited layer side, (B) Substrate film side

着膜を覆っているために、蒸着膜表面が直接大気に露出していないということである。PETの方が表面に露出している方が、蒸着膜が表面に露出している試料系より汚染や酸化による影響が極めて少なく *ex situ* でも信頼性が高いデータが得られる。

界面分析用試料を作製したこの試料調整方法を以下剥離法とする。

4. XPSによる界面分析

4.1 波形解析

PET表面の構造変化および界面相互作用の解析には、C1s, O1s, Si2pのXPSスペクトルを用いた。また、この波形解析には、日本電子株式会社製光電子スペクトル波形分離ソフトウェア(XP-CRVFIT)を用いた。上記光電子スペクトルは対称関数で近似できるとして、解析関数にはガウス/ローレンツ積関数を使用した。この測定された各光電子スペクトルの波形分離結果から各ピークのピーク位置、半値幅、ピーク面積、面積比のデータを求めた。PETの構造変化の解析にはC-Cピークの半値幅(FWHM: Full Width of Half Maximum)および各官能基の面積比を用いた。ここで、測定には非単色化X線を使用しているため、帯電補正の中和は行っていない。したがって、ピークには中和による形状変化要因は含まれてい

ないため、試料間で相対的に比較できると考えている。

4.2 界面分析結果

剥離両面の測定結果は、A面からはC, O, Siが検出され、B面からはC, Oが検出された。この光電子スペクトルに対して高分解能測定を行い、その各スペクトルに対して波形分離を行った。その結果をFig. 3に示す。

A面のC1sの波形はPETの構造を反映したベンゼン環に由来するC-C(285.0 eV)のピーク、C-O(286.6 eV)のピーク、COO(289.0 eV)のピーク、 π 電子の存在を示すシェイクアップ・サテライトピーク(SAT: 291.5 eV)に分離できた。さらに低エネルギー側にPETの構造にはないピークX(283.2 eV)が存在する。O1sの波形はPETの構造を反映したC=O(532.1 eV)のピーク、C-O(533.8 eV)のピーク、さらにSiO₂蒸着膜に由来するSi-O(532.6 eV)に分離できた。Si2pの波形はSiO₂蒸着膜のSi-O(102.5 eV)と蒸着膜にはないSi-C(100.1 eV)に分離できる。B面のC1s, O1sはPETの構造に由来したピークのみである。

また波形分離をもとにC1sに対してはC-Cの半値幅、各官能基の面積比の結果をTable. 1とFig. 4. 1, Fig. 4. 2に示した。比較データとして市販PETの未処理面のデータをC面として載せた。

Fig. 4. 1の90°測定の際のC-Cの半値幅はA面は1.40

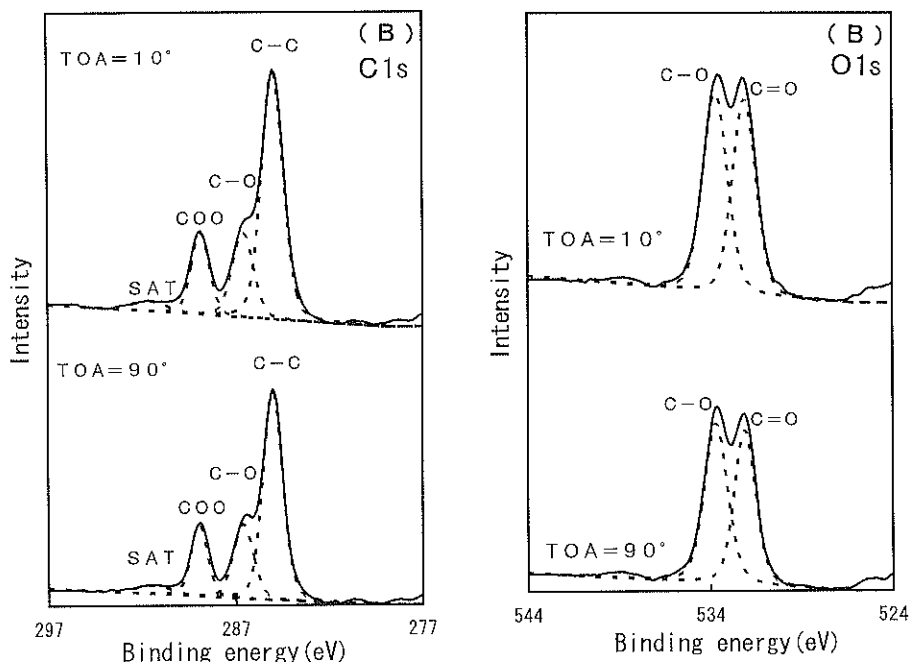


Fig. 3 (B)

Table 1 At the different take-off angles, peak separation data for C1s spectrum shown in Fig. 2. The Value of the functional group area (%) and FWHM (eV) of C-C bonding peak.

Samples	TOA (degree)	Functional group area (%)					C-C FWHM (eV)
		X	C-C	C-O	COO	Sat.	
Deposited	90	1.6	62.3	18.5	14.8	2.8	1.40
film side	10	1.7	63.5	17.6	15.0	2.1	1.36
Substrate	90	-	59.6	20.6	16.9	2.9	1.24
film side	10	-	61.7	18.8	16.5	3.1	1.36
Reference of	90	-	56.9	21.3	17.4	4.4	1.24
PET	10	-	60.4	19.0	17.0	3.6	1.30

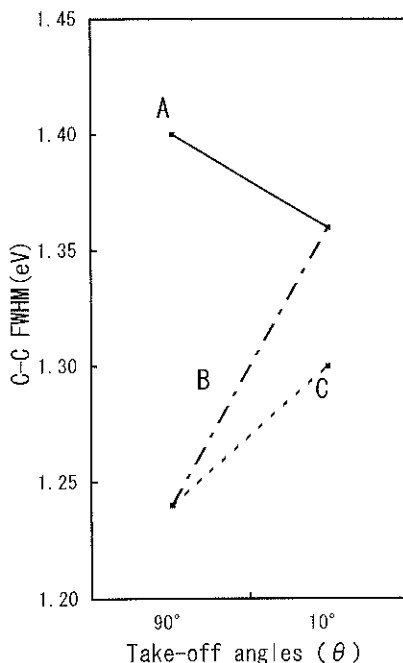


Fig. 4.1 The relationship FWHM of C-C bonding peak at the different take-off angles. (A) Deposited film side (B) Substrate film side (C) Reference PET

eV, B面は1.24 eVで, A面の方がB面より広がっている。また10°測定では1.36 eVで同じ幅となっている。しかしC面PETの1.30 eVよりは広がっている。

Fig. 4. 2(1) のC-Cピークの面積比はC面, B面, A面の順に割合が大きい。Fig. 4. 2(2) のC-Oピークの面積比はA面が少なく, B面とC面PETがほとんど変わらない。Fig. 4. 2(3) のCOOの面積比はFig. 4. 2.(2)と同様にA面が少なく, B面とC面がほとんど変わらない。Fig. 4. 2.(4) のSATピークはC面と比較すると両分析面は若干少なくなっている。

5. 考 察

5.1 蒸着によるPET表面の構造変化

A面で測定されているPETは, 剥離の際にPET表層破壊を起こして蒸着膜側に持っていかれたPETである。すなわち, SiO₂蒸着の影響を受けている部分である。それに対してB面のPETは蒸着膜と接していた表面層が取り除かれた後のため, フィルムのバルク状態を保ったまま表面であることが予想される。XPSにおいて, 化学状態を解析するために着目するパラメータとしては, ピークの位置(結合エネルギー), 半値幅, 面積比があげられる。この各パラメータを基準としたC面PETのデータと相対的に比較し, その変化が掴めれば, 化学的な差異が把握できる。したがって, このパラメータの変化量からPETの構造変化を知ることができると考えられる。

測定したA面のC1s波形において, ベンゼン環に由来するC-Cピークの半値幅が90°測定で特に広がっている。ここでの半値幅の広がる原因としては, PETではベンゼン環以外のC-C, -CH₂の化学結合ピークの出現が考えられる。A面のC-Cピークは蒸着エネルギーによるベンゼン環の破壊や直鎖の切断によって複数のピークが出現し, 半値幅が広がったものと考えられる。

また, 試料傾斜法による測定で, 測定領域が深さ方向で均一組成であれば, 半値幅は10°測定では90°測定の時より約0.05 eV増加する傾向を予備実験により確かめている。この傾向は光電子取り出し角度により, 見掛け上測定試料表面の密度が変化したため, あるいは表面汚染の hidrocarbonの影響が考えられる。Fig. 4. 1で示したように, C面PETはその傾向を示している。B面も同様な傾向を示すが, 10°測定は0.12 eV増加して, その量は大きい。このことから, B面最表面はバルク構造と比べると変化している。A面はこれらとは異なる傾向を示している。90°測定より10°測定の半値幅の方が0.04 eV小さくなっている。これはA面の測定領域から考えて, 90°測定は10°測定と比べると構造変化が大きいと考えられるPETと蒸着膜との界面の情報を多く含んでいる

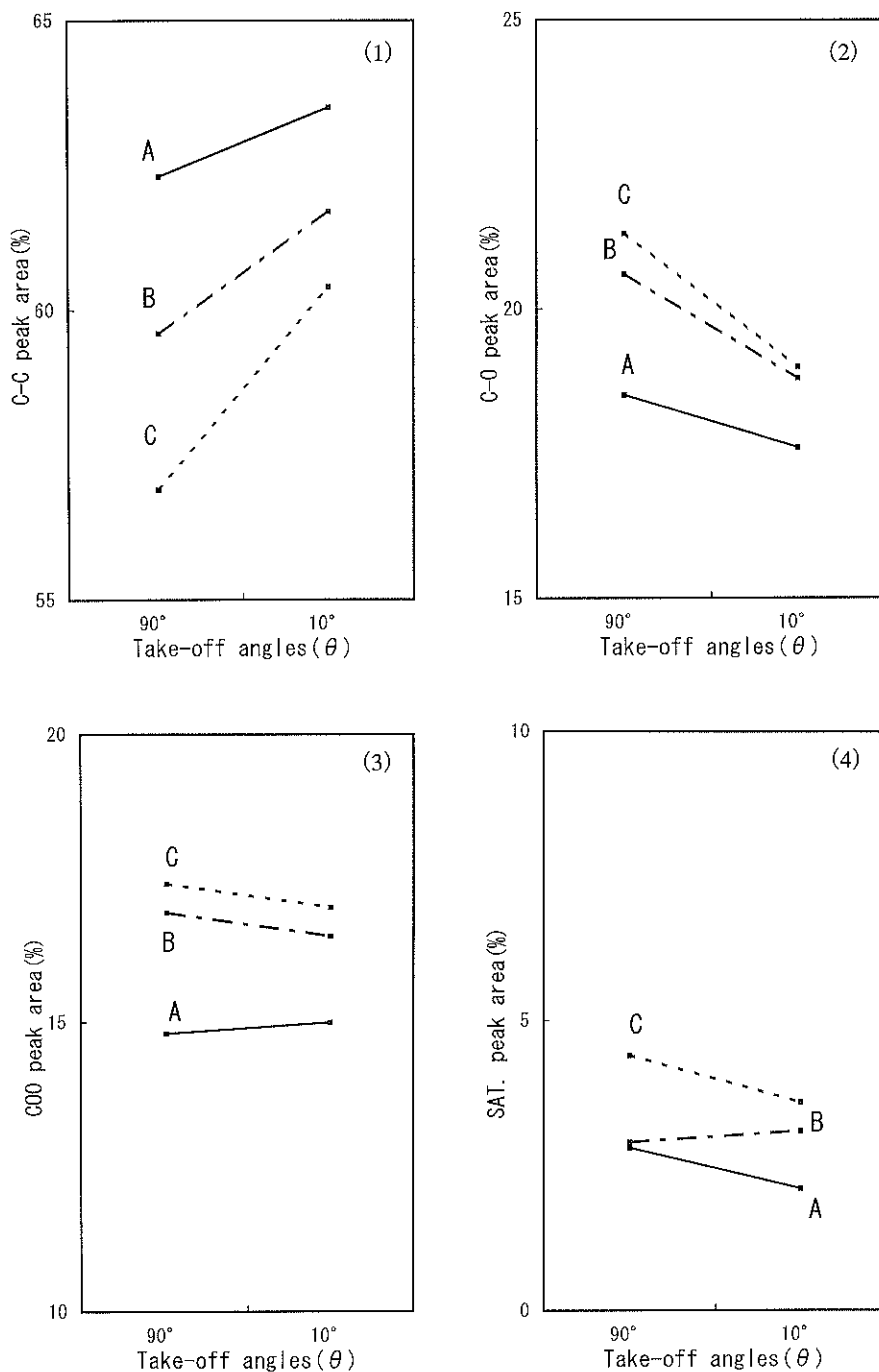


Fig. 4.2 The relationship functional group area (%) at the different take-off angles. (1) C-C, (2) C-O, (3) COO, (4) Shaku-up peak, (A) Deposited film side, (B) Substrate film side (C) Reference PET

ためと考えられる。A面の半値幅はC面PETとB面の半値幅より0.16 eV広がっている。これは界面付近でPETの表面構造が大きく変化していることを示している。

一方、各官能基の面積比の変化は、C-OとCOOのピークが減少し、その代わりにC-Cピークの増加がみられる。C1sの波形がこのようになる場合、オリゴマーの増加の可能性がある。PETフィルムを熱処理するとPET中のオリゴマーが表面に析出することが飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS : Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) で報告されている⁹⁾。オリゴマーが増加すると末端基の-CH₃結合も増加する。このことはC-Cピークの半値幅の広がりであるベンゼン環以外のピークの出現と関係づけることができる。A面は蒸着によりC-OとCOOの官能基の破壊が推定される。O1sの波形分離スペクトルも考慮に入れると、O1sはB面と比較してC-Oピークが小さくなっている。このことから、蒸着によりPETの構造の中で比較的結合力の弱いC-O結合が切れていることが推定される。また、サテライトピークは量的に大きな変化はないが、若干減少しているため、 π 結合の破壊すなわちベンゼン環の破壊があると考えられる。

5.2 SiO₂蒸着膜とPET表面との相互作用

Al₂O₃とPETとの界面の相互作用でAlカーバイドが界面で生成されていることが報告されている⁹⁾。Fig. 2に示したようにA面のC1sピークはB面と比べて、低エネルギー側にすそのを引いた波形である。この部分はC-Cピークだけでは波形分離しきれないため、ピークXとした。このピークXはPETの構造にはないピークであり、A面に特有のピーク、すなわち界面特有のピークと考えられる。さらにA面のSi2pの波形分離結果でも蒸着膜以

外の結合と考えられるSi-Cに帰属できるピークが観測されている。このピークもC1sのピークXと同様に界面特有のピークと考えられる。このSi2pの結果からC1sのピークXはSi-C結合に由来する炭素のピークと推定できる。A面表面はPETが膜状に覆っていることから、SiO₂蒸着膜が大気中放置による汚染原因であるハイドロカーボンと結合したとは考えにくい。したがって、Si-C結合は蒸着膜のSiとPETの炭素が結合したものと考えられる。したがって、蒸着膜とPETは物理的結合だけでなく、化学結合も存在している可能性がある。

6. 結 言

本研究では蒸着膜とPETとの界面を分析する試料として従来行われている方法ではない剥離法による試料調整を行った。その試料を用いて蒸着によるPET表面の構造変化をC1sピークの波形分離の結果から得られたC-Cピークの半値幅、各官能基の面積比より解析し、PET表面は蒸着によりバルク構造とは異なっていたことを確認した。またC1sの解析結果からPETの構造にはない界面特有のSi-C結合を観測し、さらにSi2pの解析結果からも界面特有のSi-C結合を観測した。したがって、蒸着膜とPETの界面にはSi-C化学結合が存在していることを明らかにした。

文 献

- 1) J.M. Burkstrand: J. Vac. Sci. Technol. **16**, 363, 1072 (1979).
- 2) J.A. Kelber and R.K. Brow: Appl. Surf. Sci. **59**, 273 (1992).
- 3) 伊藤矩人, 二澤宏司, 奥田和明, 松尾 勝, 黒崎和夫: 第29回X線分析討論講演要旨集 **5** (1993).
- 4) TRCポスターセッション '95 ポスター縮小版
- 5) 井本 稔: 接着 **38**, 337 (1994).