

(様式第4号)

銅板上に成膜した有機被膜の構造解析

Study of the structure of the organic thin films formed on copper sheets

岡本泰志、川野晋司

Yasushi OKAMOTO, Shinji KAWANO

(株)デンソー
DENSO Corp.

1. 概要

微小角入射 X 線回折(GIXD)法を用いて銅板上に成膜した有機被膜の構造解析を行なった。成膜条件を変化した試料を用いて測定を行なったが、銅板由来の回折以外は確認できず、今回の成膜条件では結晶構造は生成していないことが示唆された。

The structure of the organic thin films formed on copper plates was investigated by using grazing-incident X-ray diffraction method. The samples which changed processing conditions were measured, but it was not able to be confirmed other than diffractions derived from copper sheet. It was suggested that the crystal structure was not formed in this condition.

2. 背景と研究目的：

近年の自動車業界では省エネのための軽量化が進み、材料に樹脂が多用されるようになってきた。それに伴い接合方法も接着接合が増えてきたが、一方で自動車用途では高度かつ長期の信頼性が必要となる。筆者らは樹脂の接着メカニズム解明のためにSPring-8BL13XUビームラインにて樹脂表面のGIXD測定を行ない、表面凝集構造と接着性の関連を明らかにしてきた¹⁾。今回の実験は樹脂と金属との間の密着性向上に関する。樹脂と銅板との密着性を向上するために銅板上に有機被膜を成膜する検討を行っている。このとき成膜条件により密着性が変化し、IR等の分析により有機被膜の構造が関係していることが示唆された。そこで本実験では微小角入射X線回折(GIXD)法により有機被膜の構造(パッキングおよび配向性)を評価することを目的とする。

3. 実験内容：

3.1. 試料

成膜条件 - 1、成膜条件 - 2、Cu基板

3.2. GIXD測定

SAGA-LSのBL15にてX線波長1.5418 Å、入射角0.2°でin-planeおよびout-of-plane測定を行なった。さらに対称反射法による測定も行なった。あらかじめラボの装置を用いて成膜したCu基板のXRD測定を行なった結果、30°以上の回折パターンはすべてCu基板由来(Cu, Cu₂O)の回折に同定された(図1参照)ため、薄膜の測定は30°以下(15° 2

30°)で、またCu基板の測定は、20° 2θの範囲で0.2°ステップで1秒積算の条件で行なった。

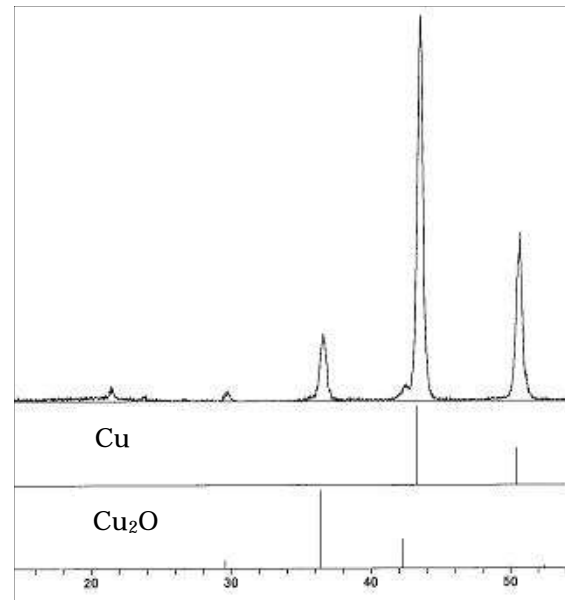


図1 Cu基板のXRDパターン(ラボ装置)

4. 結果、および、考察：

図2に成膜条件 - 1, 2の GIXD out-of-plane 測定結果を示した。測定範囲内で薄膜由来と思われる回折は認められなかった。in-plane 測定、対称反射法測定も行なったが結果は同様であった。

図3にCu基板の GIXD out-of-plane 測定結果を示

した。Cu の(111)面($2\theta = 43.6^\circ$)および(200)面($2\theta = 50.8^\circ$)由来の回折を確認したがそれ以外の回折は認められなかった。
 以上の結果より今回の試料では有機薄膜は結晶構造を持たないことが示唆された。

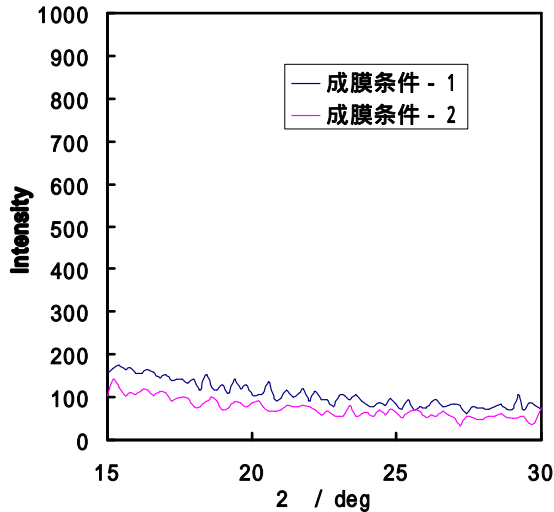


図2 成膜条件 - 1および2の GIXD out-of-plane 測定結果

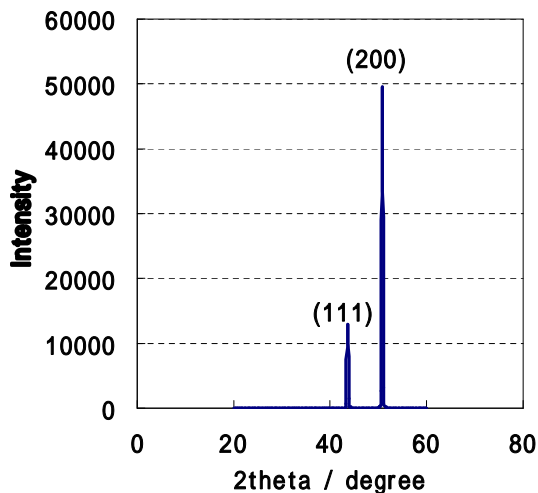


図3 Cu基板の GIXD out-of-plane 測定結果

5. 今後の課題：

今回の実験において Cu 基板上的有機薄膜の構造中には結晶が存在しない可能性が示唆されたことから、薄膜構造解析のために小角散乱(GISAX)の測定を行なう。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

- 1) 岡本泰志、泉隆夫、青木孝司、加藤和生、田中敬二、佐々木園、高原淳、梶山千里、日本接着学会誌、43、279-284(2007)
- 2) 高原淳、佐々木園、SPring-8 利用者情報、12、329-336(2007)

8. キーワード

- ・ 微小角入射 X 線回折(GIXD)法²⁾

X線を試料の全反射臨界角(α_c)近傍の角度(α_i)で試料表面に入射して、表面あるいは薄膜からのブラッグ反射を検出する手法。図4は、平滑な表面を有するPE膜における表面からのX線のしみ込み深さに対する α_i 依存性である。 $\alpha_i < \alpha_c$ の時には、エバネッセントX線を利用して膜表面近傍からの回折・散乱データを得ることができる。

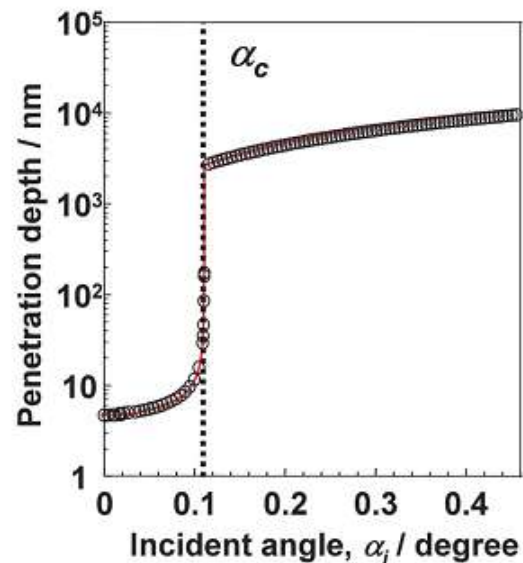


図4 ポリエチレン固体膜表面からの X 線侵入深さの入射角依存性

検出器を面内方向に走査する in-plane 測定と法線方向に走査する out-of-plane 測定があり、in-plane 測定では試料表面に垂直な結晶面からの情報が、また out-of-plane 測定では水平な結晶面からの情報が得られる。