< 総 説 >

(受理: 平成 27 年 2 月 13 日)

ガスクラスターイオンビーム (GCIB) を用いた 高分子の深さ方向分析 Depth Profiling of Polymer Using Gas Cluster Ion Beam (GCIB)

萬 尚樹*・吉川 和宏*・松田 和大*
Naoki MAN, Kazuhiro YOSHIKAWA and Kazuhiro MATSUDA

1. はじめに

固体の濡れ性や接着性を考察する場合、その最表面の化学状態を把握することが重要である。しかし、最表面（表面から数 nm 以下）のみの情報を得るには、バルクの分析とは異なる表面感度の高い表面分析手法が必要であり、X線光電子分光法 (XPS) や飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) などが用いられる。また、これらの分析手法において、固体の最表面だけではなく、深さ方向にその組成や化学構造の分布を見たいという要求は非常に強い。これまで、イオンスパッタリングにより表面をエッチングしながら表面分析を行うことで深さ方向分析がなされてきたが、特に高分子材料などの有機物においては、イオンスパッタリングによるエッチング面のダメージにより、本来の姿をとらえることが困難であった。この問題に対して、スパッタリングイオンの加速電圧を下げることでダメージを低減し、ある種の高分子においては化学構造を保った状態での深さ方向分析が可能となった例もある¹⁾。一方で、イオンエッチングではなく、機械的に低角度での斜め断面を作製し、その表面をライン分析することで深さ方向分析することも行われてきた²⁾。しかし、いずれの方法においても分析の可否が材料に依存することや、深さ分解能や精度などの課題も多く、必ずしも満足できるものではなかった。近年、ダメージをできるだけ残さないイオンエッチングの研究開発が進められ、クラスターイオンを用いることで有機物の深さ方向分析が可能となってきた。クラスターイオンとは、共有結合や分子間力などにより形成されたク

萬 尚 樹

略歴: 1995年 大阪大学大学院理学研究科無機及び物理化学専攻修士課程修了
同年、(株)東レリサーチセンターに入社し、現在まで表面分析に従事
専門: TOF-SIMSを用いた表面分析
趣味: 木工, アウトドア

吉 川 和 宏

略歴: 1999年 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻修士課程修了
同年、(株)東レリサーチセンターに入社し、現在まで表面分析に従事
専門: XPSを用いた表面分析
趣味: ランニング

松 田 和 大

略歴: 2006年 東京理科大学大学院理工学研究科卒業
同年、(株)東レリサーチセンターに入社し、現在まで表面分析に従事
専門: TOF-SIMSを用いた表面分析
趣味: 写真, ツーリング

* (株) 東レリサーチセンター
滋賀県大津市園山3丁目3番7号 〒520-8567
Toray Research Center, Inc.
3-7, Sonoyama 3-chome, Otsu, Shiga, 520-8567 Japan

ラスターをイオン化したものであり、これまでに C_{60}^+ , $(H_2O)_n^+$, Ar_n^+ など様々な種類のクラスターイオンが開発されている。特に高圧アルゴンガスの断熱膨張により形成されるクラスターをイオン化したガスクラスターイオンビーム (GCIB: Ar_n^+) では、1つのクラスターに含まれる原子の数が数千程度の大きなクラスターイオンを得ることができ、ほとんどの有機物に対してダメージの影響が表れない理想的な深さ方向分析が可能となった³⁾。GCIBは市販装置も普及しはじめており、深さ方向分析における革新的な技術といえる。

本稿では、GCIBによるイオンスパッタリングの特徴と、それを用いたXPSやTOF-SIMSの深さ方向分析について紹介し、TOF-SIMSのプロブである1次イオン源としてのGCIBの活用について解説する。

2. スパッタリングイオンと表面のダメージ

表面分析に用いられるイオンスパッタリングに関する研究開発はTOF-SIMSにおいて盛んに行われてきた⁴⁾。TOF-SIMSでは、分析のプロブとして1次イオンが用いられ、デプスプロファイル測定においても別途エッチングのためのイオンスパッタリングが行われる。有機物を分析対象とする場合、1次イオンの照射によって発生する2次イオンとしては、分子がそのままイオン化する分子イオンと分子が様々に開裂したフラグメントイオンが検出されるが、化学構造情報を豊富に得るためには、分子イオンや比較的大きな(元の化学構造を保った)フラグメントイオンを多く生じさせる必要がある。言い換えれば、化学構造をあまり壊さないマイルドなイオン化が求められることになる。TOF-SIMSの1次イオンとしては、イオンビームを微小に絞ることのできる液体金属イオン銃(LMIG)として Ga^+ が2000年代前半まで広く用いられてきたが、そのスペクトルは多くの場合フラグメントイオンが支配的となり、また、試料表面のダメージがスペクトルに現れない照射量(スタティックリミット: 10^{13} ions/cm²)を限度とし分析が行われてきた。 Ga^+ よりも有機物の分析に適した1次イオンとして、これまでに Au^+ , Bi^+ などの質量の大きいイオンやその多原子イオン(Au_3^+ , Bi_3^+)のほか、 SF_5^+ , C_{60}^+ , Ar_n^+ ($n > 500$) などのクラスターイオンが開発され、その効果が確認されている^{4,5)}。特に効果の大きいGCIBの Ar_n^+ ($n > 500$) は大きなブレイクスルーとなった⁶⁾。一方、これらのイオンはデプスプロファイルのためのエッチングイオンとしても有効である。図1に示すように、従来の単原子イオンの場合、加速されたイオンが表面から深くまで入り、脱離成分が少ない(スパッタ収率が低い)ために、表面にダメージ層が形成されるが、GCIBの場合は照射イオンの表面から内部への侵入深さが浅く、スパッタ収率が高いために、ダメージ層がほとんど残らない。

図1 (a) 単原子イオンと (b) クラスターイオンによるスパッタリングの概念図

これは、表面においてクラスターが崩壊すると同時にエネルギーが広く分散され、1原子あたりのエネルギーが分子の結合エネルギーレベルまで小さくなるためと考えられている。

3. GCIBを用いたXPSの深さ方向分析

表面分析手法の1つであるXPSにおいて、 Ar^+ , C_{60}^+ , Ar_n^+ をエッチングイオンとして用いてポリイミド(図2)の深さ方向分析を行った結果を図3に示す⁷⁾。従来の単原子イオンである Ar^+ を用いた場合、加速エネルギーを抑えた条件でのエッチングを行っているにもかかわらず、試料のダメージが著しく、破線で示す本来の元素組成から大きく逸脱したプロファイルとなっている。特に酸素が選択的に脱離し、窒素の減少も認められる。また、クラスターイオンである C_{60}^+ を用いた場合においても、 Ar^+ ほどの大きなダメージが認められないものの、エッチングに伴い徐々にダメージが蓄積されていくため、高い精度が求められる分析に用いることは難しい。一方、GCIB(Ar_n^+ : 分布のある n の中央値は約3000)を用いたプロファイルでは、ほぼ本来の元素濃度を維持しており、表面のダメージを抑えた分析ができていることがわかる。

ポリイミドはポリマーの中でも特にエッチングによるダメージを生じやすいことが知られており、この結果はGCIBがほとんどのポリマーに対して適用可能であることを示している。なお、GCIBでは極端に小さいエネルギーでのエッチングを行うことになるため、ポリマーの種類やその化学状態(劣化など)によってエッチングレートが大きく異なる。また、無機物に対してのエッチングレートが極端に遅く、条件によってはエッチングされない。そのため、無機物上の有機物汚染のクリーニングのためにGCIBを活用することも有効である。

図2 ポリイミドの化学構造

図3 エッチングイオンに (a) Ar^+ , (b) C_{60}^+ , (c) Ar_n^+ (分布のある n の中央値は 3000) を用いたポリイミドの XPS デプスプロファイル。点線は化学構造から予想される各元素のプロファイルを示す。

4. クラスターサイズとダメージの関係

GCIB は高圧のアルゴンガスからノズルを通して断熱膨張によりクラスターを生成し、フィラメントからの電子によってイオン化されたものを加速することでイオンビームとなる。したがって、クラスターのサイズは一樣ではなく、広い範囲での分布をもつことになるが、その中から特定の範囲のクラスターをウィンフィルターなどで選別し、使用する。図4には、GCIB を搭載した TOF-SIMS によるポリイミドのデプスプロファイル測定をクラスターサイズの異なる2つの条件で行った結果と、それに用いた Ar_n^+ のクラスターサイズ (n) の分布を示す。なお、エッチングイオンの加速電圧はいずれも 10kV である。

クラスターサイズのピークが約 1800 となる GCIB 条件①では、ポリイミド (図2) から検出される2次イオンのうち PMDA の構造にプロトンが付加した $[\text{PMDA}+\text{H}]^-$ ($^{215}\text{C}_{10}\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4^-$) やフェニル基とイミド構造の一部を含む $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}^-$ などの比較的大きな構造に加え、イミドのフラ

グメントである CNO^- などのイオン種もデプスプロファイル測定にともなって減衰しており、表面にダメージが蓄積されていくことがわかる。一方、クラスターサイズのピークが約 3400 となる GCIB 条件②では、いずれのイオン種においてもプロファイルの減衰がみられず、ダメージのほとんどない測定ができています。この差は、クラスターサイズの違いにより、1 原子あたりのエネルギーが異なること (平均として条件①では約 5.6eV, 条件②では約 2.9eV) に起因するものと考えられるが、特にエネルギーの高い低クラスターサイズのイオンを取り込まないことが重要となる。

5. GCIB を用いた TOF-SIMS 分析の適用

5.1 ポリイミドフィルムにおける表面劣化の深さ方向分析

図5は強アルカリである 15wt% の水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 水溶液に1時間浸漬したポリイミドフィルムについて、GCIB (クラスターサイズの中央

図4 (a) GCIB のクラスターサイズ分布の異なる2条件と、(b) (c) それぞれの条件でのポリイミドの TOF-SIMS デプスプロファイル。いずれの条件も GCIB は 10kV。

図5 TMAH水溶液(15%)に浸漬したポリイミドのGCIBによるTOF-SIMSデプスプロファイル

値は約3400)を用いたTOF-SIMSの深さ方向分析を行った結果である。

デプスプロファイルにおいて、表面から10 nm付近までは本来のポリイミドによるイオン種の強度がそれよりも内部と異なっており、アルカリにより化学構造変化した変質層が形成されていることがわかる。変質層ではPMDAの構造に対応する[PMDA+H]⁻が減衰しており、その構造が変化していることを示すが、C₇H₄NO⁻やCNO⁻、CN⁻などの強度が増大しており、これはイミドの分解によってこれらのイオン化率が向上したことや、TMAHの侵入による感度変化の影響によるものと考えられる。また変質層では、内部では検出されていないカルボキシ基に由来するCHO₂⁻が検出されており、イミド結合の加水分解により生成したものと考えられる。なお、測定中の感度変化がないと仮定すると、デプスプロファイルの縦軸はその存在量に対応するが、加水分解率のような絶対量を求める定量的

な分析には適していない。

5.2 フォトレジストにおける酸拡散挙動の分析

半導体などの微細加工に用いられるフォトレジストは、紫外線レーザ等の光をパターン形成されたマスクを通して照射されることで、照射された部分の化学構造が変化するポリマーである。露光部と未露光部では現像液への溶解性が異なるため、その差を利用してフォトレジスト自体がパターンニング(現像)される。

化学増幅型レジストに光が照射された場合、図6に示すように、まず、レジスト膜中に数%含まれる光酸発生剤(PAG: Photo Acid Generator)が分解し、それによって発生した酸がポリマーの官能基(保護基)を脱離させることでアルカリ現像液に可溶となる(ポジ型)。なお、酸の一部はアミンなどのクエンチャーにより消滅する。

レジスト膜中で起こるこのような化学構造変化を詳細に

図6 化学増幅型レジストの反応スキーム

図7 化学増幅型レジストの(a)露光前、(b)露光後、(c)PEB(85°C)後のTOF-SIMSデプスプロファイル

図8 露光前後および PEB 温度の異なるレジスト膜中のクエンチャー誘導体の TOF-SIMS デプスプロファイルの比較

調べるために、GCIB を用いた TOF-SIMS の深さ方向分析を行った⁸⁾。図 7 は、Si 基板上にスピコートしたレジスト膜（化学構造は図 6）について、ArF ($\lambda = 193\text{nm}$) にて露光した前後、さらに 85°C での PEB (Post Exposure Bake) 後の各成分の深さ方向分布である。露光前では深さ方向で各成分は概ね均一であるが、露光後では光の入射波と Si 基板からの反射波の重なりによって生じる定在波に対応する波形の強度分布が見られる。光の強度が強い深さ 20 nm および 80 nm 付近では、PAG カチオンの強度が減衰しており、PAG の分解が進行していることがわかる。また、特に同じ位置においてクエンチャー誘導体の強度が顕著に増大しており、発生した酸によってクエンチャーの反応物が速やかに生成したことを示している。この時点ではポリマーの保護基のプロファイルには変化が見られないことから、露光によってポリマーの化学構造変化はなく、PAG の分解（酸の発生）のみが起きていることがわかる。さらに PEB 後では、酸発生量が多い 20 nm および 80 nm 付近を中心に保護基の強度が減衰しており、加熱によって酸による保護基の脱離（脱保護反応）が進行したことを示している。

また、PEB は発生した酸を加熱によって膜中で拡散させることを目的に行われることから、酸の拡散挙動を可視化するために、PEB 温度の異なる試料についてクエンチャー誘導体（酸と速やかに反応して生成される）の深さ方向分布を比較した。図 8 に示すように、クエンチャー誘導体の分布は、露光時には定在波による分布が明確にみられるが、PEB 温度が高温になるに従って強度が増大するとともに波形が平均化されており、酸の拡散を捉えていると考えられる。

このように GCIB による深さ方向分析は精度の高い分析が可能であり、これまで得ることの難しかった有機物の薄膜中における詳細な分布を調べることができる。

5.3 厚膜フィルムの深さ方向分析

GCIB はエネルギーの低いマイルドなスパッタリングを行っているにもかかわらず、有機物に対してはスパッタ収率が高く、エッチングレートが高いエッチングイオンでもある。そのため単原子イオンを用いた通常の深さ方向分析ではせいぜい $1\mu\text{m}$ 程度の深さまでを分析することが現実的であるが、GCIB では数十 μm でも大した測定時間を必要とせず、分析が可能である。

図9はGCIBを用いたTOF-SIMSの深さ方向分析で、市販の食品包装フィルムのデプスプロファイル測定を行った結果である⁹⁾。この分析では、フィルムの表面（包装の外側）から約30 μm の深さまでの分析を行っている。各層におけるスペクトルの解析によって、ポリマーは表面側から順にナイロン6、塩化ポリビニリデン（PVDC）、ポリエチレン（PE）の構成であり、添加剤としてナイロン6の層にはアルキルスルホン酸（界面活性剤）やベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、PEの層にはリン系酸化防止剤が含まれていることがわかる。デプスプロファイルによると、ナイロン6とPVDCの界面は比較的急峻であるのに対し、PVDCとPEの界面ではPVDCなどの成分がPE側に入り込み、ミキシングが生じているように見える。

図9 食品包装フィルムのTOF-SIMS デプスプロファイル

TOF-SIMS では測定面内の平面分布をイオン像として取得しているため、平面分布と深さ分布の情報から3次元で分布を捉えることができる。図 10 によると、PVDC と PE の界面では凹凸が大きくなっていることがわかる。この界面の凹凸が、デプスプロファイルにおいて、ミキシング層のように見えていた原因であると考えられる。

6. TOF-SIMS の 1 次イオンとしての GCIB

GCIB は深さ方向分析のためのエッチングイオンとしてだけでなく、TOF-SIMS においては分析用のプローブとしても有効である。ただし、1 次イオンをパルス化する通常の TOF-SIMS においては、1 次イオンの中に異なるサイズの

図10 食品包装フィルムの (a) 主成分, および (b) 添加剤の3次元分布

図11 GCIBを1次イオンとしたヒンダードフェノール系酸化防止剤 (a) の TOF-SIMS スペクトル。クラスターサイズ (b) Ar_{1800}^+ , (c) Ar_{4000}^+ での比較。

のクラスターが含まれると、試料への到達時間に分布が生じることになる。飛行時間で質量分離する2次イオンにもその分布が反映されることになるため、質量分解能が著しく低下することになる。したがって、特定のクラスターサイズだけを取り出すことが必要となるが、その場合、1次イオン電流値が極めて低くなるため現時点では実用的とはいえない。図11は、異なるクラスターサイズのGCIBを1次イオンとして測定したヒンダードフェノール系酸化防止剤

(一般に®Irganox1010として知られる Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) の TOF-SIMS スペクトルである。

クラスターサイズの比較的小さい Ar_{1800}^+ では、低質量域に炭化水素の様々なフラグメントイオンが多数みられ、この特徴は単原子イオンを1次イオンに用いて有機物を測定した場合のスペクトルと同様である。一方、クラスターサイズの大きい Ar_{4000}^+ では、炭化水素フラグメントの多くは非常に弱く、化合物の官能基を反映した $^{219}\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}^+$ や $^{57}\text{C}_4\text{H}_9^+$ (t-ブチル) のみが強調されたスペクトルとなっている。マイルドなイオン化によって化学構造がより保たれたスペクトルになっていることがわかる。このスペクトルの特徴は、有機物の同定に有効であることは言うまでもないが、1次イオンの照射量(ドーズ量)を上げててもスペクトルにダメージが表れないことから、大幅な感度の向上が見込まれる。

7. おわりに

GCIBの開発により、有機物に対してTOF-SIMSやXPSにより得られる情報量が飛躍的に向上し始めている。さらにTOF-SIMSに関しては、さらに高感度なクラスターイオンの開発が報告されており、アルゴンにメタンなどを混ぜたGCIBや、水のクラスターイオンのプロトン化効果による感度増強などが確認されている^{10,11)}。今後もGCIBをベースとした分析技術はさらに発展すると考えられる。GCIBは、今回紹介したようなデプスプロファイル測定だけでなく、これまで限られた方法でしか調べることでなかった有機物/有機物や有機物/無機物の界面に注目した組成や化学構造の解析にも利用できるものと思われる。今後、GCIBが接着界面の分析において新たな情報を与えることが期待される。

文 献

- 1) H.-G. Cramer, T. Grehl, F. Kollmer, R. Moellers, E. Niehuis, D. Rading, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 966 (2008).
- 2) N. Man, H. Okumura, H. Oizumi, N. Nagai, H. Seki, I. Nishiyama, *Appl. Surf. Sci.*, **231-232**, 353 (2004).

- 3) A. G. Shard, R. Havelund, M. P. Seah, S. J. Spencer, I. S. Gilmore, N. Winograd, D. Mao, T. Miyayama, E. Niehuis, D. Rading, R. Moellers, *Anal. Chem.*, **84**, 7865 (2012).
 - 4) C. M. Mahoney, *Mass Spectrom. Rev.*, **29**, 247 (2010).
 - 5) R. Kersting, B. Hagenhoff, F. Kollmer, R. Möllers, E. Niehuis, *Appl. Surf. Sci.*, **231–232**, 261 (2004).
 - 6) J. Matsuo, S. Ninomiya, Y. Nakata, Y. Honda, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 1235 (2008).
 - 7) 吉川和宏, *The TRC News*, **120**, 18 (2015).
 - 8) S. Nakamura, K. Mochida, T. Kimura, K. Nakanishi, N. Kawasaki, N. Man, *Proc. of SPIE*, 8682, 86821H (2013).
 - 9) 萬尚樹, 松田和大, *The TRC News*, **118**, 14 (2014).
 - 10) A. Wucher, H. Tian, N. Winograd, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **28**, 396 (2014).
 - 11) S. Sheraz, A. Barber, J. S. Fletcher, N. P. Lockyer, J. C. Vickerman, *Anal. Chem.*, **85**, 5654 (2013).
-