高分子材料の XPS 深さ方向分析における C₆₀ イオンビーム入射角の影響[†]

宮山卓也・井上りさよ・眞田則明

アルバック・ファイ株式会社 ☎ 253-8522 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 370 番地

(2007 年 4 月 12 日受付；2007 年 6 月 13 日掲載決定)

Influence of C₆₀ Ion Beam Angle of Incidence Upon XPS Depth Profiling for Polymers

Takuya MIYAYAMA, Risayo INOUE and Noriaki SANADA

ULVAC-PHI, Inc., 370 Enzo, Chigasaki, Kanagawa 253-8522

(Received April 12, 2007 ; Accepted June 13, 2007)

We have previously reported that low-degradation XPS depth profiling of a polymer was effectively observed using C₆₀ ion beam sputtering. However, the suitable sputtering condition for C₆₀ ion beam has not been studied in detail yet. In this paper, we would like to discuss the influence of C₆₀ ion beam angle of incidence upon XPS depth profiling for organic polymers. The results obtained are : (1) Relative sputtering yield for SiO₂ was increased with the angle of incidence, (2) Carbon residue in the sputtered Si substrate is decreased with the higher angle of incidence (3) Degradation of atomic concentration (C and O concentration) and chemical states for both carbon and oxygen in polyethylene-terephthalate remained relatively intact by using a grazing angle of 75 degree. In conclusion, the higher angle of incidence seems to be better for the XPS depth profiling using C₆₀ ion beam.

KEYWORDS : C₆₀, XPS, polyethylene terephthalate, depth profiling, angle of incidence

1. は じ め に

元素の組成や化学結合状態の深さ方向分布を知る方法の一つに X 線光電子分光分析法 (XPS : X-ray photoelectron spectroscopy) がある。XPS 深さ方向分析では、加速した Ar イオンによる試料表面のスパッタリングを用いる方法が一般的だが、特に有機高分子材料では、イオン照射により試料損傷が起きることが知られている¹⁾。これまでクラスターおよびクラスターイオンビームを有機材料の表面に照射して、表面クリーニングや深さ方向分析への応用が検討されているが²⁻⁵⁾、実用化され用いられている手法はないと思われる。我々は最近表面分析への応用が研究されているクラスターイオンビームの中でも C₆₀ イオンをスパッタリング源として用いることで、有機材料の XPS 深さ方向分析における試料損傷が

抑えられることを報告している⁶⁾。一方で C₆₀ イオンを Si 基板に対して加速エネルギー 3.0~14.5 keV の範囲で照射したときに、14.5 keV では Si がスパッタリングされるが、これより低いエネルギーでは炭素が堆積するという報告⁷⁾もあり、深さ方向分析のスパッタリング源として用いるための最適照射条件の検討はまだ十分とはいえない。そこで我々は、より低損傷で XPS 深さ方向分析を実現するための C₆₀ イオン照射条件について検討した。今回は C₆₀ イオンビームの加速電圧を 10 kV に固定し、様々な入射角 (試料法線からの角度) における XPS 深さ方向分析を実施した。本報告では C₆₀ イオン入射角が XPS 深さ方向分析結果に与える影響について述べる。

2. 実 験

実験は、半球型静電アナライザーを備えた XPS 装置 (PHI ESCA 5500) に、C₆₀ イオン銃 (PHI 06-C60⁸⁾) を取り付けに行った。イオン銃は、試料ステージのチルト

[†] 第 26 回表面科学講演大会 (2006 年 11 月 6 日~11 月 9 日) にて発表

E-mail : takuya_miyayama@ulvac.com

軸に対して垂直方向に配置し、 C_{60} イオンビームの入射角を $0\sim 90$ 度まで自由に選べるようにした。試料にはシリコンウエハ上に熱酸化により成膜した膜厚 25 nm の二酸化シリコン膜（以下、 $SiO_2(25\text{ nm})/Si$ ）およびポリエチレンテレフタレート（PET: Polyethylene terephthalate, Goodfellow 製）を用いた。測定に用いた X 線は Mg $K\alpha$ 線（1254.3 eV）である。また全ての測定で光電子の取り出し角（試料法線とアナライザーのなす角）は 45 度とした。 C_{60} イオンビーム照射中における分析室内の圧力はおよそ 2×10^{-7} Pa であった。深さ方向分析に用いた C_{60} イオンビーム照射条件は、加速電圧 10 kV、試料電流 10 nA（Au 板上で測定、バイアス電圧なし）、試料上における C_{60} イオンビーム径はおよそ 500 μm 、走査範囲は 3 mm $\times$ 3 mm であり、 C_{60} イオンビームの入射角を 0 から 75 度の範囲で変化させた時の XPS 深さ方向分析結果を比較検討した。

3. 結果と考察

3.1 $SiO_2(25\text{ nm})/Si$ の深さ方向分析結果

$SiO_2(25\text{ nm})/Si$ の C_{60} イオンスパッタリングを用いた XPS 深さ方向分析を行った。スパッタリングに用いた C_{60} イオンの加速電圧は 10 kV、入射角はそれぞれ 30, 45, 60, 75 度である。XPS 測定における光電子の取り出し角は全て 45 度とした。Fig. 1 に、 C_{60} イオン入射角 (a) 30 度および (b) 75 度の結果を示す。縦軸は元素組成 (at%)、横軸は O1s 光電子強度が SiO_2 中の 1/2 になる深さを界面として算出したスパッタリング速度を、全ての深さに対して適用し、換算した深さ (nm) である。 C_{60} イオンは試料表面に照射される際に、分子を構成する炭素のほとんどが真空中へ放出され、ごく一部の炭素が試料表面付近に堆積もしくは打ち込まれると考えられているが⁹⁾、 SiO_2 中では、いずれの入射角においても Si

と O の組成比がほぼ 1:2 であり、 C_{60} に由来する炭素はほとんど検出されなかった。照射された C_{60} に由来する炭素は、試料表面付近に堆積もしくは打ち込まれることなく、ほぼ全て真空中に放出したと考えられる。ここでは詳しく触れないが TiO_2 や HfO_2 などの酸化物をスパッタリングした際にも同様に C_{60} に由来する炭素はほとんど検出されないことを考慮すると、試料に含まれる酸素が、 C_{60} に由来する炭素の真空中への放出に関係していると考えられる。基板 Si では膜中の酸素が存在しなくなる界面を境とし、深さ方向に対して徐々に炭素濃度が増加した。スパッタリングを続けると炭素濃度は一定となり、その濃度には C_{60} イオンビームの入射角依存が確認された。 C_{60} イオンビームを斜入射に近づけることにより、基板 Si 中で検出される炭素濃度の増加は抑制された。Gillen らは、 C_{60} イオンを Si に照射したときに、加速エネルギー 14.5 keV では Si がスパッタされるが、9.0 keV 未満では炭素の堆積が起きるとしている。また 9~11 keV の間は、ある一定の深さ（20~70 nm）までスパッタリングが進行した後で、Si 上に炭素が堆積する、中間的な領域としている⁷⁾。彼らの実験では、加速エネルギーごとに入射角が異なるため、正確に比較することは難しいが、今回の実験で比較的条件に近い、加速電圧 10 kV、入射角 30 度で、50 nm 程度スパッタリング後でも炭素はある一定の濃度以上にはならず堆積は見られなかった。この理由として、(1) 今回の実験では、スパッタリングから堆積に変化する深さまで達していない可能性があること。(2) C_{60} がイオン化する過程で副生すると考えられている二価の C_{60} イオンの割合が異なり、結果として高いエネルギーで C_{60} イオンが照射されている可能性があること、などが考えられる。

次に C_{60} イオンビーム入射角と SiO_2 のスパッタリング収率の関係について検討した。各入射角における

Fig. 1. XPS depth profile for SiO_2/Si . The C_{60} ion beam angles of incidence are (a) 30 deg and (b) 75 deg, respectively. We can not see any carbon in SiO_2 for every condition. Carbon concentration in Si substrate depends on C_{60} ion beam angle of incidence.

SiO₂ のスパッタリング収率 (Y_θ) は, O1s 光電子強度が SiO₂ 中の 1/2 になる深さを界面と定義したとき, 界面までのスパッタリング時間 (t), SiO₂ の膜厚 (T), SiO₂ の原子密度 (d), C₆₀ イオンの試料電流 (I), C₆₀ イオン入射角 (θ), C₆₀ イオン走査範囲 ($X_{\text{Raster}}, Y_{\text{Raster}}$) および電気素量 (q) から, 式 (1) を用いて表すことができる。

$$Y_\theta = \{X_{\text{Raster}} \times (Y_{\text{Raster}}/\cos\theta) \times T \times d\} / (I \times t_\theta/q) \quad (1)$$

さらに入射角 30 度のスパッタリング収率に対して, 各入射角の相対スパッタリング収率 (Y_θ/Y_{30°) を式 (2) で定義した。

$$Y_\theta/Y_{30^\circ} = \{(T/t_\theta)/\cos\theta\} / \{(T/t_{30^\circ})/\cos30^\circ\} \quad (2)$$

Fig. 2 には C₆₀ イオンビーム入射角と相対スパッタリング収率の関係を示す。これより C₆₀ イオンビームを斜入射に近づけることで, SiO₂ に対しては相対的なスパッタリング収率が高くなることが示される。このスパッタリング収率の入射角依存性は, 従来用いられている単原子イオンと同様の傾向である¹⁰⁾ことがわかった。

Fig. 2. The relationship between relative sputtering yield and C₆₀ ion beam angle of incidence (deg). Relative sputtering yield is increased with the angle of incidence.

3.2 PET の深さ方向分析結果

PET の C₆₀ イオンスパッタリングを用いた XPS 深さ方向分析を行った。PET は代表的なポリマーのひとつであり, 広く工業的に用いられている。また XPS においては, 特徴的な結合ピークを持つことから, スパッタリングによる状態の変化を容易に確認することができる試料として期待される。スパッタリングに用いた C₆₀ イオンの加速電圧は 10 kV, 入射角はそれぞれ 0, 15, 45, 75 度である。XPS 測定における光電子の取り出し角は全て 45 度とした。それぞれ 0, 1, 5, 10, 20 分スパッタリング後の C1s, O1s スペクトルを取得し縦軸を元素組成 (at%), 横軸を時間 (min) として表示した。Fig. 3 には C₆₀ イオン入射角 (a) 0 度および (b) 75 度の結果を示す。入射角 0 度では, 20 分間スパッタリング後の酸素量が 25 at% から 16 at% まで減少したのに対して, 75 度では同様に 20 分間スパッタリング後においても C 75 at%, O 25 at% と比較的組成変化の少ない結果が得られており, より低損傷でスパッタリングされたと考えられる。Table 1 にはそれぞれの C₆₀ イオン入射角において, 20 分スパッタリングした後の C, O 元素組成を示す。スパッタリング後の C, O 元素組成には C₆₀ イオンビームの入射角依存があり, 今回実験を行った範囲においては斜入射に近づけるほど酸素の減少量が少なかった。また Fig. 4 には, 20 分間スパッタリング後の C1s

Table 1. The carbon and oxygen concentrations of PET after 20 min sputtering by C₆₀ ion beam.

Angle of incidence	C	O
0 deg	83.7 at%	16.3 at%
15 deg	78.8 at%	21.2 at%
45 deg	75.5 at%	24.5 at%
75 deg	74.5 at%	25.5 at%
(Nominal composition)	71.4 at%	28.6 at%

Fig. 3. The XPS depth profiles for PET. The C₆₀ ion beam angles of incidence are (a) 0 deg and (b) 75 deg, respectively. The carbon and oxygen concentrations after the sputtering have been changed gradually, but the changes in atomic concentration is relatively small for the angle of incidence for 75 deg.

Fig. 4. The XPS C1s and O1s spectra. (a) Typical spectra of PET before sputtering. (b) After C₆₀ sputtering. The angle of incidence is 0 deg. (c) After C₆₀ sputtering. The angle of incidence is 75 deg. Even after sputtering, the chemical state of both C-O and C=O could be seen.

および O1s スペクトルを示す。それぞれの入射角は (a) 0 度、および (b) 75 度である。酸素の減少量は異なるが、いずれの入射角でも、それぞれの結合ピークを明瞭に分離することが可能であった。酸素が減少しているにもかかわらず、各官能基に関する情報が得られていることから、数～10 nm 程度と言われている XPS の検出深さの中で、イオンスパッタリングによるダメージを受けずに元の構造を保った部分が存在していることがわかる。C、O 元素組成の C₆₀ イオンビーム入射角依存は、スパッタリングによりダメージを受ける部分の量的な違いを反映したもので、特に斜入射に近づくことで比較的組成変化が小さいのは、ダメージを受けない部分が相対的に多くなっているためと考えられる。またスパッタ

リング後の C1s スペクトルにおける C-C 由来ピークは、スパッタリング前に比べ相対的に大きくなっているが、これは酸素が選択的に脱離したためか、もしくは C₆₀ 由来の炭素が試料表面付近に打ち込まれたためかは、現段階で特定できておらず、以下の 2 点も考慮し、今後検討が必要と考えられる。(1) スパッタリング時の C₆₀ 由来炭素と試料含有酸素の関係、(2) XPS 検出深さ内での、スパッタリングによるダメージの分布。また今回は C₆₀ イオンビームの照射条件のなかで、加速電圧 10 kV における入射角依存性について検討したが、加速電圧 (加速エネルギー) 依存性も考慮する必要があると考えられる。

4. ま と め

XPS 深さ方向分析における, C_{60} イオン入射角依存性について検討した。 C_{60} イオンビームを斜入射に近づけることで以下の結果が得られた。(1) SiO_2 に対する相対的なスパッタリング収率の増加, (2) Si スパッタリング後の炭素量増加の抑制, (3) PET スパッタリング後の C, O 組成変化および化学結合状態変化の抑制。今回の実験範囲内では, XPS 深さ方向分析に用いる C_{60} イオンを斜入射に近づけるほど良いと考えられる。

文 献

- 1) 例えば, 西原孝義, 一戸裕司, 工藤正博, 星 孝弘, 遠藤一央: 表面科学 **18**, 362 (1997).
- 2) R. Sherman, J. Grob and W. Whitlock: J. Vac. Sci. Technol. **B9**, 1970 (1991).
- 3) J. Zemek, I. Yamada, G. Takaoka and J. Matsuo: J. Vac. Sci. Technol. **B17**, 2653 (1999).
- 4) H. Biederman, D. Slavinska, H. Boldyreva, H. Lehmberg, G. Takaoka, J. Matsuo, H. Kinpara and J. Zemek: J. Vac. Sci. Technol. **B19**, 2050 (2001).
- 5) G. Gillen, M. Walker, P. Thompson and J. Bennett: J. Vac. Sci. Technol. **B18**, 503 (2000).
- 6) N. Sanada, A. Yamamoto, R. Oiwa and Y. Ohashi: Surf. Interface Anal. **36**, 280 (2004).
- 7) G. Gillen, J. Batteas, C.A. Michaels, P. Chi, J. Small, E. Windsor, A. Fahey, J. Verkouteren and K.J. Kim: Appl. Surf. Sci. **252**, 6521 (2006).
- 8) D. Sakai, N. Sanada, J.S. Hammond and H. Iwai: Journal of Surface Analysis **12**, 97 (2005).
- 9) Z. Postawa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E.J. Smiley, N. Winograd and B. Garrison: J. Phys. Chem. B **108**, 7831 (2004).
- 10) K. Wittmaak: “表面分析: SIMS” D. ブリッグス, M. P. シーア編(アグネ承風社, 2003) p. 116.