オージェ電子分光法による有機皮膜の分析

岡本 浜夫*, 尾嶋 正治*, 峰岸 延枝*

AES Study of Organic Surface Layers

Hamao OKAMOTO*, Masaharu OSHIMA* and Nobue MINEGISHI*

1. はじめに

オージェ電子分光分析法は一次ビームに電子線を用いるため表面微小部の組成分析が可能であるが、反面、絶縁物材料では帯電現象が生じ、オージェピーク位置がシフトするため正常な定量分析ができないという問題点が発生する。試料がセラミックス等のように二次電子イールドが1より大きい材料の場合は正に帯電し、その結果二次電子放出が抑制されるため、帯電量が少なく分析は可能である。しかし、有機物材料のように二次電子イールドが1より小さい材料では数100Vもの帯電が生じ、正常な分析が不可能になる。

このような有機物材料に対しては、一次電子線の入射角をできるだけ小さくして二次電子イールドを高める¹⁾と同時に、加速エネルギーを下げて試料への侵入深さを浅くすることが通常行われている。しかし、分析対象となる有機物材料の性質、特に電気抵抗によって帯電の状況が大きく変わることが予想され、個々の材料について最適分析条件が存在するものと思われる。また、材料によっては検出すべきオージェ電子のエネルギーが高いため入射電子のエネルギーを下げられない場合、および穴の底部の分析をする場合には入射角度を浅くできないことがあり、個々の検討が必要になる。

本報告では、有機物材料のオージェ電子分光法についてまとめたものである。脂環式化合物の代表としてポリイミド(PIQ)とアントラキノン²⁾を、また直鎖化合物の代表としてレジスト材料であるPMMAとAZ-1350を対象に、

- 1) 帯電現象の材料依存性、および分析条件依存性
- 2) 特殊な形状の試料を分析する方法
- 3) 電子線による分解(特に昇華)現象とその解決策についてまとめた。

2. 実験方法

試料は、脂環式化合物であるポリイミドとアントラキノン、および直鎖化合物であるPMMA(ポジ型レジスト)、AZ-1350(ネガ型レジスト)を用いた。

特殊な形状の分析対象としてポリイミド膜中の穴をとりあげた。これは、シリコン基板上にAl膜を1 μ m蒸着し、さらにポリイミド(PIQ)を10 μ mスピンコートした後ポストベークを行ったものに、Arレーザーによって約30 μ mの穴(コンタクトホール)を形成したものである。このような場合には、一次電子線の入射角を浅くすることができない。

オージェ電子分光分析はCMA(Cylindrical Mirror Analyzer)タイプの電子分光器により行い、一次電子線のエネルギーを0.5~10 keV、ビーム径1.5~2.5 μ m ϕ 、電流値を0.1~1 μ Aと変えて測定した。深さ方向用のイオンエッチングは1 keVのエネルギーを持つArイオンを用いて行った。実験中の分析室真空度は 1×10^{-9} Torrである。

電子線照射やイオン線衝撃によって試料表面の結合状態がどう変化するか調べるため、X線光電子分光分析を行った。用いたX線は回転ターゲットからのAl K α 線(17 keV, 400 mA)を単色化したもので²⁾、半球型電子分光器(半径20 cm)によって光電子のエネルギー分析を行った。分析領域は5 mm²である。

3. 実験結果および考察

3-1 有機物材料の分析

はじめに、分析条件として、入射電子線のエネルギーを2 keV、電流値100 nA、試料への入射角30°の斜め入射に設定した。これらの分析に当たっては、主成分であるCに着目し、主にC_{KLL}ピークのエネルギー値、およびその形状について着目した。

その結果、対象材料のうちアントラキノンについてはほとんど帯電がなく、正常なオージェ分析が可能であった。これに比べ、電気抵抗が大きいポリイミド($1.3 \times 10^{16} \Omega \text{cm}$)では大きな帯電が生じ、オージェ分析が不可能であった。これは、二次電子イールドが1より小さい

* NTT 武蔵野電気通信研究所(〒180 東京都武蔵野市緑町3-9-11)

NTT Musashino Electrical Communication Labs. (9-11 Midori-cho 3-chome, Musashino-shi, Tokyo 180)

ため入射した電子線が試料中に蓄積し、表面の電位がマイナス数100 Vにもなり、オージェ電子の運動エネルギーにバイアスをかけるためと考えられる。一方、高抵抗の絶縁物でも表面にはある程度の導電性があるため、一定以上の電位にバイアスされると、その表面を伝わる電子の流れがその電位に比例して増大するようになる。また、試料電位の増大とともに二次電子の放出確率が増えるため、蓄積される電子の増分がゼロに近づき、表面の電位が定常値になると考えられる。

オージェピーク位置は試料電位分だけ正規の位置からシフトするため、ピーク位置を調べることで帯電の状態が判る。そこで、分析条件による帯電量の変化を調べたところ、材料による依存性より、むしろ分析条件依存性が大きいことが判った。すなわち、

(1) 電子線加速エネルギーを1~2 keV にすると帯電はほとんどなくなる

(2) 入射角を15°程度に浅くすると帯電はない

ことが判った。図1にPMMA, AZ-1350とポリイミドについて、入射角度をパラメーターとしてオージェピーク位置の加速エネルギー依存性を示す。これから判るように、入射角30°の場合では、材料によらず約1 keVの加速エネルギーから帯電が始まり、ほぼ同じ傾向で加速電圧と共に帯電量が増加している。入射角45°の場合は約0.5 keVから帯電が始まり、30°より急な傾きで帯電量が増加する。一方、15°では、約2 keVで帯電が始まるが、PMMAでは10 keVまで全く帯電がなかった。このように、帯電の生じ易さは脂環式か直鎖には依存せず、表面の導電性の大きさにある程度依存するものと思われる。

各加速エネルギーでの電子線の侵入深さの正確な見積りはできないが、 $f(E_p):E_p$ は加速エネルギーで表わすと、45°入射の場合は $\sin 45^\circ \times f(0.5 \text{ keV})$ まで電子は侵入し、30°の場合は $\sin 30^\circ \times f(1 \text{ keV})$ 、15°の場合は $\sin 15^\circ \times f(2 \text{ keV})$ まで侵入することになり、それ以上の加速エネルギーで帯電が生ずることを意味している。侵入深さが加速エネルギーにはほぼ比例すると考えると、45°では $0.71 \times 0.5 \mu$ (μ : 比例定数)、30°では $0.5 \times 1 \mu$ 、15°では $0.26 \times 2 \mu$ となり、斜め入射になるに従ってより深いところまで電子が侵入しても帯電が生じなくなることが判る。これは、二次電子の放出確率が増えるためと考えられる。

3-2 電子線照射によるポリイミド表面の導電性化³⁾

員環をもつ化合物は電子線等のエネルギーによって結合が切れ、グラファイト状の導電性化合物を形成する可能性がある。ポリイミドの場合もイミド結合が切れ、導電性の化合物が形成され、帯電を解消できる可能性がある。

そこで、PIQ上にAl膜をパターン状に蒸着し、電子

図1 PMMA, AZ-1350, ポリイミド膜の C_{KLL} ピーク位置と電子線加速エネルギーとの関係
電子線電流: 100 nA/180 μm^2
電子線入射角: 15°, 30°, 45°

図2 ポリイミド膜からAg膜への電子線掃引時における C_{KLL} エネルギーシフト量の変化(電子線加速エネルギー依存性)
Al膜厚: 0.3 μm , 電子線入射角: 60°

ビームの掃引によって PIQ 上の C_{KLL} オージェピーク位置を調べた。その結果、図 2 に示すように 3 keV では 1.0 keV までオージェピークがシフトしていたが、Al パターンに近づくにつれてシフト量は急激に減少し、Al 膜上では約 270 eV にまでもどった。2 keV では約 1.6 keV, 1 keV では約 800 eV と加逸エネルギーの減少につれてシフト量は減少するものの、Al パターン近傍での急激な帯電解消の様子は同様に見られた。ここで注目すべき点は、電子線を Al パターンまで掃引した後に、もとの位置まで逆もどりすると、破線で示すように PIQ 上でも全く帯電がなく C_{KLL} ピークが測定されたことである。なお、はじめに Al パターン上に電子ビームを照射させた後、徐々に PIQ 上を掃引しても帯電のない分析が行えたことから、電子線によって表面が変質し、Al パターン（試料台と導通している）との間に導電性のパスが形成されたことを示している。

この様子をオージェ分析装置内での吸収電流像で示したのが図 3 である。(a)の白く光っているのがポリイミド表面で、黒い部分が Al パターンである。はじめポリイミド上④点に電子ビームを照射したところ帯電が激しく、吸収電流像は白く光ったままであった。⑤点に移動しても同様であった。しかしポリイミド上を、右方向に掃引し Al パターン上まで到達させると、図に示す黒い線が吸収電流像上に現われ、以後は黒い部分なら帯電なく正常な分析ができるようになった。

図 3 電子線・イオン線照射後のポリイミド表面電流吸収像
(a) 電子線掃引線分析 (b) イオン線照射
〈A点→B点→Al膜〉

一方、同じ試料に 1 keV の Ar イオン照射を行ったところ、(b)に示すようにポリイミド表面は黒変し、やはり帯電のない分析が可能になった。すなわち、電子線やイオン線の衝撃によりポリイミド表面が導電性化したことを示している。なお、Al 膜表面をスパッタすると、図に示すように吸収像で白く光るようになる。Al 表面の酸化層が除去されることにより、入射電子の吸収状態に何らかの変化が生じたものと考えられるが、詳細は不明である。

電子線およびイオン線照射による表面導電性化の原因を調べるため、X線光電子分光分析装置内で電子線シャワー、イオンシャワーを行い、表面の炭素ピーク形状の変化を調べた²⁾。その結果を図 4 に示す。

PIQ 表面の 3.5 eV の化学シフトはイミド結合 ($N-C=O$) によるものと考えられるが、試料表面に炭素等のコンタミが存在するため、PIQ 構造から予想される大きさよりサブピークが小さくなっていると判断される。

C 1s のメインピークに大きな変化は見られないが、PIQ 表面に電子線シャワーを 1.5 分行うことにより破線のサブピーク ($\Delta E = -3.5$ eV) が半分程度に減少する。さらに照射を続けるとかなり小さなピークになる。一方、PIQ 表面を Ar^+ イオン (1 keV) で 1 分間スパッタすると図に示すようにサブピークが完全になくなる。このよ

図 4 電子線・イオン線照射によるポリイミド表面の C 1s × PS ピーク形状の変化
Al K α 線, 17 KV, 400 mA

うに電子線照射により一部のイミド結合が変質し、また、イオン線照射によってほぼ完全にイミド結合が消滅することが判った。これは、N1s強度もC1sのサブピークと同様に減少することからも確認される。従って、Ar イオンスパッタによってNが抜け、表面が導電層化した試料では正しい値を与えないことが判る。一方、電子線を照射した場合ではNの抜けがそれほど大きくなく、かつある程度真の値に近い情報を得るには電子線照射による表面バスの形成が有効であることが判った。

次に、オージェピークのシフト、組成比から表面状態の変化を調べた。結果を図5に示す。

電子線を2 keV, 80 nA の条件で180 μm^2 の領域に照射し、発生するオージェ電子をCMA で分析し、PHI のデータブックを用いて⁴⁾ 組成に換算した。

ビーム照射直後では、全くチャージアップなしに測定ができ、炭素のみかけの組成（以下ではC組成とよぶ）は89%であった。挿入図に示すようにピーク形状も正常である。しかし2分後には C_{KLL} ピークが約10 eV 高エネルギー側にシフトし始め、Cの組成も減少する。10分後では C_{KLL} ピークが約400 eV までシフトし、C組成は最小となるとともに、Cピークは完全に2つに割れる。10分を過ぎた頃から、Cピークはもとの270 eV の位置

に向かって急激にチャージアップを解消し始め、50分後には約280 eV 付近まで回復する。C組成も10分後の最小値から40分後には、ほぼ最初の値（89%）に近くなり、50分後には92%とC-richになる。 C_{KLL} ピークはもとの正常な形状にもどっている。

この結果は、次のように解釈できる。ポリイミドだけでなく、全ての試料には極表面に汚染層が存在し、ほとんどこの場合この層がチャージアップを防止すると言われている。本実験では、最初の電子線照射でのチャージはこの層によってポリイミドから試料台（アース）に流れたものと考えられる。しかし、電子線照射を続けると、この層からだけではチャージが逃げきれず、図に示すようなチャージアップ（約120 eV）が生じる結果になる。この原因として、電子線照射によって汚染層が分解し、導電性を失うことも考えられるが、詳細は不明である。さらに電子線照射を続けると表面に変質層が形成されるものと考えられる。この深さは不明だが、電子線によってポリイミドの一部が分解し、OやNが一部脱離しグラファイトの物質が形成された可能性がある。50分後に92%とややC-richになった表面では、チャージはほぼ完全に逃げるができる。

次にイオンスパッタによる変化を調べた。イオンスパ

図5 ポリイミド表面での C_{KLL} 強度およびピーク位置と電子線照射時間依存性
電子線加速エネルギー：2 keV, イオン線加速エネルギー：1 keV

図6 Ar レーザーによるポリイミド加工孔の
オージェ線分析プロファイル
電子線加速エネルギー: 3.0 keV
入射角: 60°

ッタでは約5分後にC組成は95%になった。電子線照射よりさらにC-richで、グラファイト化が進行していることを示唆する。C_{KLL}ピーク形状は不変で、チャージアップはない。

そこで、この手法をポリイミド表面のコンタクトホルの分析に適用した。ホルの周りにAl蒸着膜パターンを形成し、予め電子線をAl膜まで掃引した後、線分析を行ったところ、図6に示すように全く帯電のない分析が可能になった。測定は60°の電子線入射で、加速エネルギーは3.0 keVで行った。試料は、Arレーザー照射後化学エッチングを行ったものである。図から判るように、レーザー加工孔の底部では、Alの他にポリイミド構成元素であるC, N, Oが検出されている。単に化学エッチングを行った試料では、大気中からの汚染とみなされるCとOが検出されたのみであることを考慮すると、レーザー照射によって大部分のポリイミドは蒸発するが、一部はAl表面に残存し、化学エッチングでは除去し切れない物質に変成したと考えられる。

3-3 レジスト材料の分析

PMMAとAZ 1350について、ポリイミドと同様Alパターンを形成し、図2と同様の実験を行ったところ、ポリイミドと異なった現象が得られた。

Alパターンから120 μm離れた地点を起点とし、そこから電子ビームの掃引をくり返した。図7(a)に示すようにPMMAでは、加速エネルギーが3 keVの場合1回の掃引で820 eVから680 eVまで帯電が解消し、さらに掃引をくり返すと400 eV, 340 eV, 300 eVと徐々に回復するが、正常のC_{KLL}ピーク位置にまではもどらない。加速エネルギーが2 keVではその回復の程度が

ゆるやかであり、1.5 keVの場合には5回掃引してもほとんど帯電の解消は見られなかった。なお、1 keVでは全く正常な分析が可能であった。このように、PMMAでは、3 keV以上の電子線で若干の導電性化が見られるものの、ポリイミドに比べその効果は極めて小さい。これはPMMAが電子線によって鎖が切れるポジ型レジストであるためと思われる。

一方、ネガ型レジストであるAZ 1350の場合は、図7(b)に示すように3 keVで860 eVまで帯電していたが、一度掃引するとC_{KLL}ピークは300 eVまで回復し、3回目ではほとんど帯電なしに分析が可能になった。2 keV, 1.5 keVと加速エネルギーを下げると1回目の帯電は少なくなり、2回目では3 keVの場合と同様ほとんど帯電がなくなる。なお、5 keVの場合には、1回目の測定値が約600 eVと3 keVより小さい帯電を示していた。これはレジスト膜の厚さが1.2 μmであり、5 keVでは下地につき抜け、帯電量が減ったためと考えられる。

このようにネガ型では電子ビームによって高分子の架橋が進み、グラファイト状の導電性化合物が形成される場合には表面に蓄積される電荷を逃がすことができるため、正常な分析ができることが判った。

3-4 分解性有機材料の深さ方向分析

アントラキノン是一般に昇華しやすく、電子線照射によって局所的に分解する可能性があるため、オージェ電子分光法による深さ方向分析には困難が予想された。そこで本実験には石英基板上に堆積した1.5ジクロロアントラキノン、および銀蒸着膜とアントラキノンの各層膜の2種類を用い、深さ方向分析における問題点について

図7 PMMA および AZ-1350 薄膜での C_{KLL} ピークのエネルギーシフト量の変化と電子線掃引回数依存性
電子線加速エネルギー：1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0 keV, 入射角：30°

図8 1,5ジクロロアントラキノ薄膜のオージェ深さ方向プロフィール
(a) 1,5ジクロロアントラキノ薄膜の室温でのプロフィール

調べた。

結果を図8に示す。(a)はアントラキノ単層膜の深さ方向分析結果で、約2000 Åのアントラキノがほとんど検出されず、スパッタ開始後すぐに石英基板からのSiとOが検出されている。これは、試料表面に電子線を照射し、分析箇所とCMAとの位置合わせを行っている間にアントラキノが昇華したためと考えられる。そこで、これを確認するためAg/アントラキノ700 Å/Ag/アントラキノ1000 Å/Ag/石英基板という試

図8(b) Ag/1,5ジクロロアントラキノ多層膜での室温でのプロフィール

図8(c) Ag/1,5ジクロロアントラキノ多層膜の液体窒素冷却でのプロフィール

料を用いて深さ方向分析を行ったところ、(b)に示すように Ag のブロードな分布が表面に存在し、その下に Si と O から成る石英基板という二層構造が検出された。この Ag の層は、挿入図に示すように上からわずか 30 Å, 50 Å, 250 Å というように蒸着時間を変えて作製したものであるにもかかわらず、これらの各層構造は検出されず、Ag が 60~70% を占め、本来主成分であるべきアントラキノンが非常に少ない層であるかのような AES 分析結果となっている。また石英からと思われる Si も表面層で検出されている。

以上のように、通常の分析条件ではアントラキノンが分解してしまうため正しい情報が得られないことが判った。そこで、試料を液体窒素で冷却しながらできるだけ昇華を押さえつつ分析する方法を試みた。熱電対を通して測定した試料温度は-100℃であった。また、試料が室温からこの温度に達するのに約15分要した。

分析結果を(c)に示す。室温で測定した(b)と比べ、著しく異なる点は以下の通りである。

- (1) 炭素の組成が約80%、塩素の組成が約10%となりアントラキノンの分子式 $C_{14}H_6Cl_2O_2$ とほぼ一致する。
- (2) Si が全く検出されず、昇華がかなり抑制されている。
- (3) 銀の多層構造がわずかではあるが検出されている。

しかしながら、Ag は全膜中に存在しており、深さ方向分解能はあまり良くない。この原因として、電子ビームによる Ag とアントラキノンの反応、イオンスパッタによる原子混合効果が考えられるが、Ag の層が非常に薄いため、本来的にこのような各層構造が形成されていなかったことも考えられる。いずれにせよ、試料冷却により、昇華性有機物材料の分析が可能になることが明らかになった。

4. ま と め

有機皮膜のオージェ電子分光分析について、絶縁物材料特有の帯電現象および分解性材料特有の昇華現象を中心にまとめた。

- (1) 電気抵抗の低い有機物皮膜に対してはほとんど帯電なく分析が可能である。帯電を示す高抵抗材料に対しては、低加速エネルギーの一次電子線を低角度で試料に入射させることにより、分析が可能になる。
- (2) ポリイミドや電子ビームで架橋するネガ型レジストでは、電子線照射によって表面がグラファイト状の導電性物質に変質するためか、帯電が表面を伝わって解決する。一度この表面導電層が形成された後は高加速エネルギー、高入射角でも帯電なく分析が可能である。
- (3) 昇華性の強いアントラキノンについては、室温で分析するとほとんどが分解するのに対し、-100℃では電子線による分解がある程度抑制されることが判った。

本論文中の非SI単位のSI単位に対する換算表

単位記号	SI単位による値
Torr	1 Torr = 1.33×10^2 Pa

文 献

- 1) R.E. Weber; Research/Development, **23**, 22 (1971)
- 2) 林, 板倉; 1983年春季応用物理学関係連合講演会, 5a V6
- 3) 岡本, 尾嶋, 峰岸; 真空, **28**, [3], p.23~26 (1985)
- 4) L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber; Handbook of Auger Electron Spectroscopy (1976, Physical Electronics Industries, Inc. February)