

Arガスクラスターイオン銃を用いた 有機物表面のダメージ層除去

渡邊 俊祐

ユーザーベネフィット

- ◆ Arガスクラスターイオンを試料表面に照射することで、有機物表面の汚染物質やダメージ層を除去して清浄な表面を得ることができます。

■はじめに

XPS (X線光電子分光法: X-ray Photoelectron Spectroscopy) は、物質表面約10 nmに存在する元素の定性・定量分析に加え、化学結合状態の分析が可能な表面分析手法です。

XPSでは、試料表面にArイオンを照射してエッチングすることで、汚染物質の除去や深さ方向分析を行うことができます。エッチングには、単原子イオンとクラスターイオンの2種が用いられており、それぞれに長所と短所があります。従来からXPS深さ方向分析に用いられている単原子イオンは、無機物に対するエッチングレートは高いものの、試料へのダメージがあるため有機物への応用には制限があります。一方クラスターイオンは、無機物に対するエッチングレートは比較的低いものの、有機物のエッチングレートは単原子イオンと比較して高く、さらに、有機物に与えるダメージが著しく小さいことが知られています。

ここでは、Arガスクラスターイオンによって、有機物の母材にダメージを与えずに、表面のダメージ層を効率的に除去することが可能であるかどうかを実験した例を紹介します。

■分析試料・条件について

分析試料は、PP (Polypropylene) フィルムを用いました。試料上の同一箇所において、図1に示すようにイオン照射前、Ar単原子イオンを照射、Arガスクラスターイオンを照射の3条件で分析を行いました。試料表面のダメージ層の生成には加速電圧4 kVのAr単原子イオン、ダメージ層の除去は加速電圧10 kV、クラスターサイズ500のArガスクラスターイオンを用いました。スパッタエッチングの深さはSiO₂換算で、Ar単原子イオンは約3 nm、Arガスクラスターイオンは約8 nmとしました。試料表面におけるダメージ有無の評価は、C 1sおよび価電子帯のスペクトル形状を、イオン照射前後において比較することで行いました。

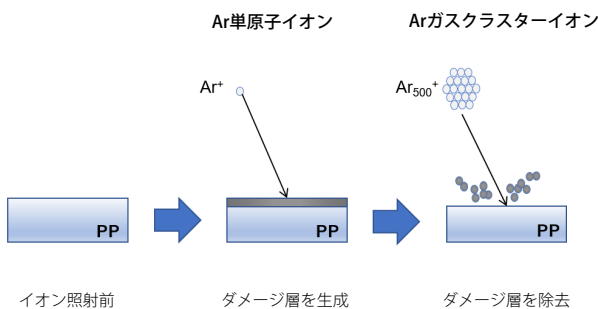


図1 試料表面のダメージ層の生成と除去の模式図

■Wideスペクトルの比較

図2にwideスペクトルを示します。イオン照射前は表面に、汚染物質由来の酸素が存在していることがわかりました。単原子イオン照射後は酸素が減少し、アルゴンが検出されていることがわかりました。

また、クラスターイオン照射後はアルゴンが検出されていないことがわかりました。

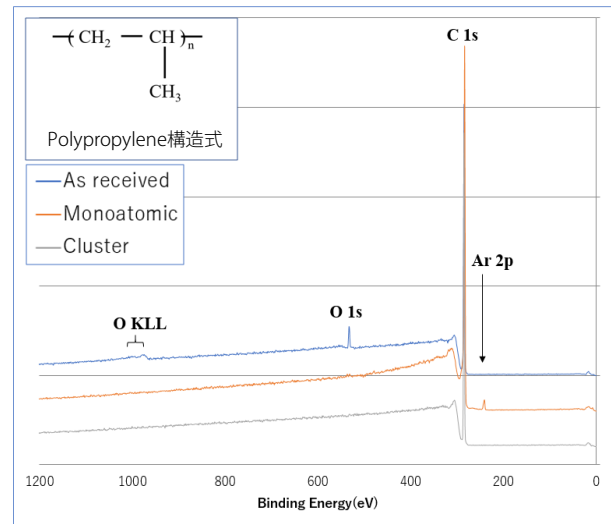


図2 wideスペクトルの比較 (オフセット表示)

■C 1sと価電子帯スペクトル比較

図3にC 1sスペクトルの重ね描きを示します。イオン照射前、単原子イオン照射後、クラスターイオン照射後を重ね描きし、スペクトル形状を比較しやすいようにNormaliseを行いました。イオン照射前は、PP由来のC-Hピーク (285.0 eV) が確認できました。単原子イオンを照射すると、ピークの結合エネルギーが約0.5 eV低くなり、スペクトル形状は高結合エネルギー側に裾を引く形に変化していることがわかりました。グラファイトの特徴的なスペクトル形状に近いことから、C-Hの結合が破壊されて分子構造が変化したと推測されます。単原子イオンの照射位置と同一箇所にクラスターイオンを照射すると、ピーク位置が285.0 eVになり、スペクトル形状がイオン照射前とほぼ一致している結果が得られました。

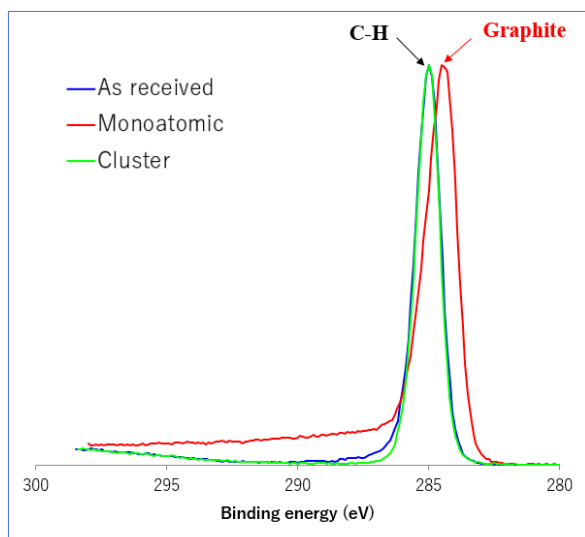


図3 C 1sスペクトルの重ね描き (Normalised)

図4に価電子帯スペクトルの重ね描きを示します。価電子帯のスペクトル形状は、内殻軌道スペクトルと同様に物質表面の化学状態を反映します。

イオン照射前の価電子帯スペクトルはデータベース¹⁾のPPのスペクトル形状とよく一致していることが確認できました。単原子イオン照射後は、C 2s、C 2pのスペクトル形状が大きく変化していることがわかりました。これは、表面の化学状態が変化していることを示唆しています。単原子イオンの照射位置と同一箇所にクラスターイオンを照射すると、イオン照射前の価電子帯スペクトルの形状とほぼ一致することがわかりました。

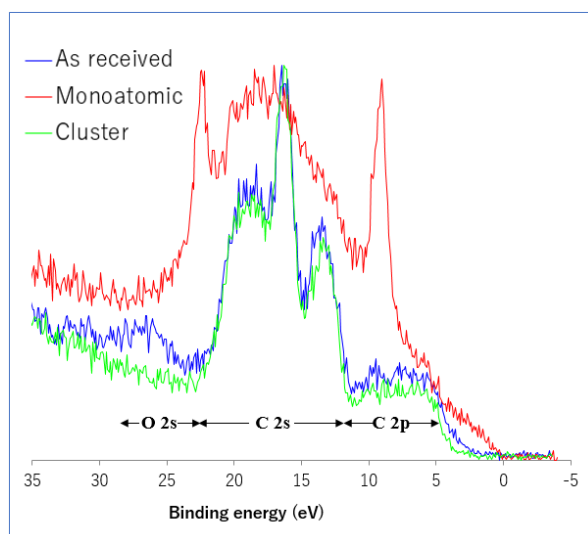


図4 価電子帯スペクトルの重ね描き (Normalised)

■イオン照射前とクラスターイオン照射後のC 1s波形分離

イオン照射前とクラスターイオン照射後では286~289 eVのスペクトル形状にわずかな差異がみられます。この差異を解析するために波形分離を行いました。イオン照射前では、試料表面にC-H、C-O、C=Oが存在していることがわかりました。クラスターイオン照射後では、C-H以外の成分が認められません。これは、汚染のないPP表面が観測されたことを示します。

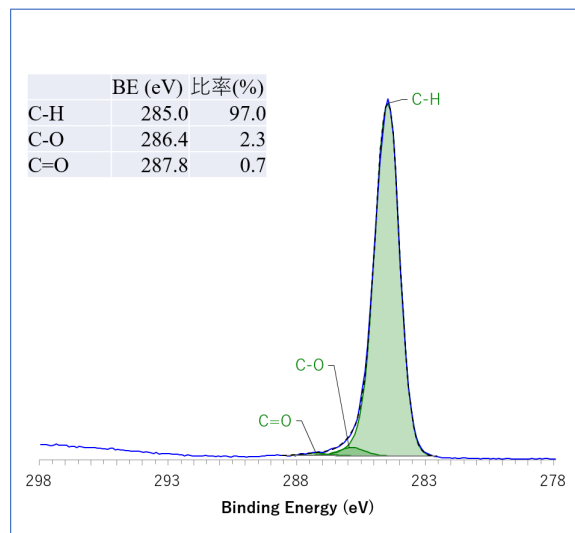


図5 イオン照射前のC 1sスペクトル波形分離

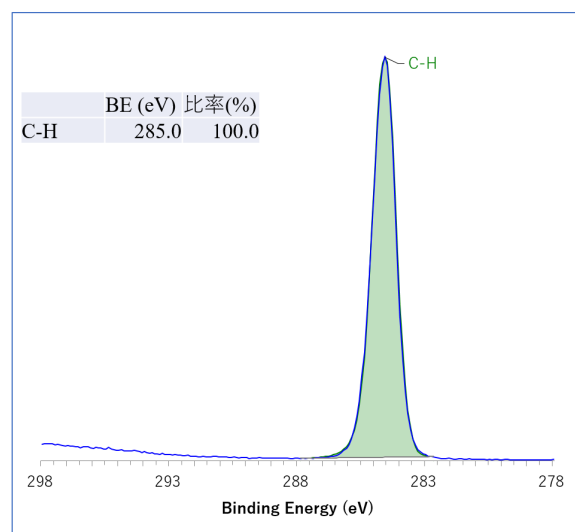


図6 クラスターイオン照射後のC 1sスペクトル波形分離

■まとめ

Arガスクラスターイオンによって、有機物表面のダメージ層を効率的に除去した例を紹介しました。下地に損傷を与えることなく、表面の汚染層やダメージ層をスパッタリングによって除去することは、試料本来の化学状態を解析する上で、欠かせない技術となっています。

<参考文献>

- 1) G. Beamson and D. Briggs, "High Resolution XPS of Organic Polymers The Scienta ESCA300 Database", JOHN WILEY & SONS, 1992

ULTRA2は、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00247-JP 初版発行：2021年9月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。

<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm>

会員情報サービス Shim-Solutions Club に登録いただきますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。

新規登録は、<https://solutions.shimadzu.co.jp/> よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2021