

Ar ガスクラスターイオン銃を用いた有機物の深さ方向分析

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、試料表面にイオンを照射してスパッタエッチングを行うことで、コンタミ除去や多層膜の深さ方向分析を行うことができます。しかし、従来から使用されている単原子 Ar⁺イオンを有機物に照射すると化学結合状態が破壊されるため、有機物の深さ方向分析は困難であるとされてきました。

ここでは、単原子 Ar⁺イオンに代わるスパッタイオン源として、有機物の深さ方向分析を実現するために開発された Ar ガスクラスターイオンを用いた例を紹介します。

S. Watanabe

Ar ガスクラスターイオンと単原子 Ar⁺イオンの違い

図 1 に Ar ガスクラスターイオンと単原子 Ar⁺イオンのスパッタエッチングの模式図を示します。Ar ガスクラスターイオンでは 500~3000 個の Ar 原子を 1 価のプラスに帯電させており、1 原子あたりのエネルギーは数 10 eV 以下と小さくなっています。一方、単原子 Ar⁺イオンは 1 原子あたり数 keV のエネルギーで試料に照射されます。試料表面に照射した際、クラスターイオンでは各原子が持つエネルギーが小さいため内部への侵入深さが浅いのに対し、数 keV のエネルギーを持つ単原子 Ar⁺はより深くまで侵入して衝突カスケードを生じることが知られています。

この違いにより Ar ガスクラスターイオンは単原子 Ar⁺イオンで損傷を受ける試料に対しても低損傷でスパッタエッチングをすることが可能です。

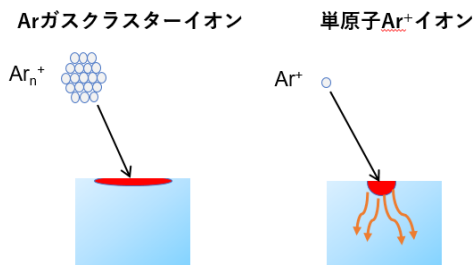


図 1 Ar ガスクラスターイオンと単原子 Ar⁺イオンのスパッタリングの違い

分析試料・条件について

分析試料は、PET (Polyethylene terephthalate) フィルムを用いました。Ar ガスクラスターの効果を確認するために、比較として単原子 Ar⁺イオンでの深さ方向分析を行いました。Ar ガスクラスターイオンは加速電圧 10 kV の Ar₅₀₀⁺を、単原子 Ar⁺イオンは加速電圧 5 kV の条件を用いました。どちらの条件も SiO₂換算で 10 nm のスパッタエッチングを 2 回行い、O 1s および C 1s スペクトルの測定を行いました。

PET の深さ方向分析

図 2 および図 3 に Ar ガスクラスターイオンを用いて深さ方向分析を行った結果を示します。スペクトルは表面とエッチング後のスペクトルを重ねオフセット表示しています。

O 1s, C 1s スペクトルともに形状に大きな変化は見られず、化学結合状態を保持したまま深さ方向の分析ができていることがわかりました。

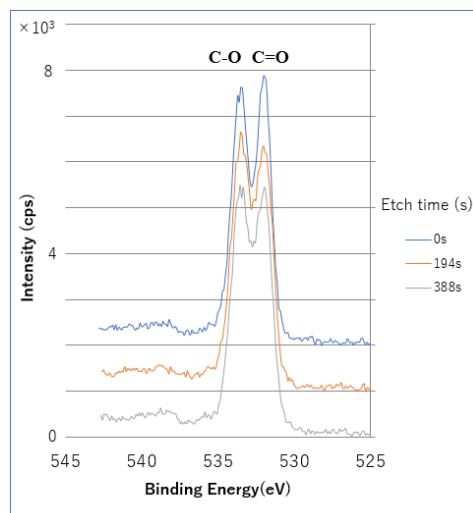


図 2 Ar ガスクラスターイオンによる深さ方向分析 O 1s スペクトル (オフセット表示)

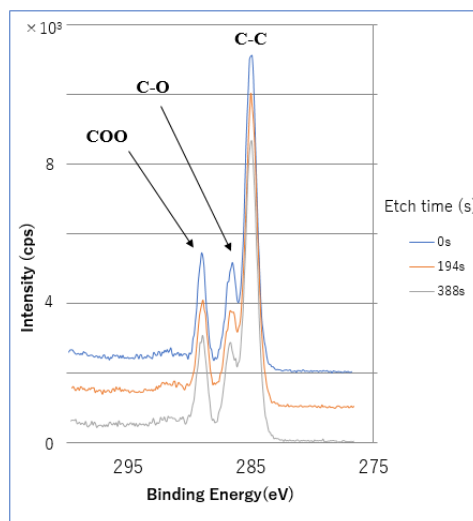


図 3 Ar ガスクラスターイオンによる深さ方向分析 C 1s スペクトル (オフセット表示)

次に単原子 Ar⁺イオンで深さ方向分析を行った結果を図4および図5に示します。

O 1s スペクトルは1回のイオン照射で大きくピーク強度が減少していることがわかりました。また、C 1s スペクトルもOとの結合に由来するピークが大きく減少し、初期状態で3本あったピークが1本になっています。このことから単原子 Ar⁺イオンを使用した有機物の深さ方向分析では試料に対して損傷が加わるため、分析が困難であることがわかります。

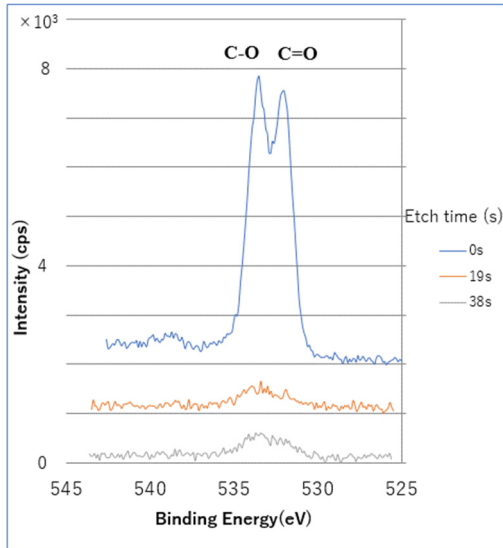


図4 単原子 Ar⁺イオンによる深さ方向分析 O 1s スペクトル (オフセット表示)

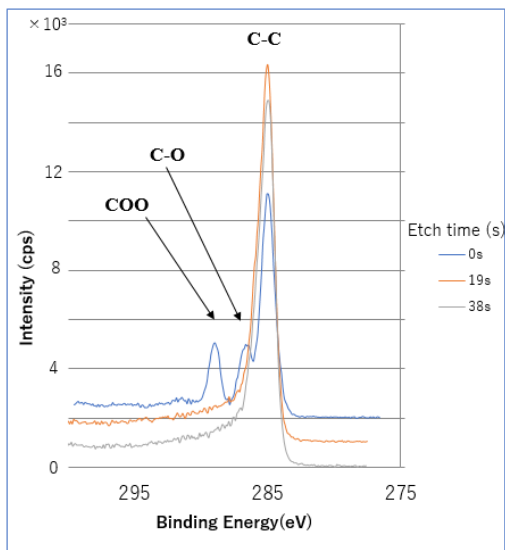


図5 単原子 Ar⁺イオンによる深さ方向分析 C 1s スペクトル (オフセット表示)

図6と図7に Ar ガスクラスターイオンと単原子 Ar⁺イオンの Depth profile を示します。Ar ガスクラスターイオンでは深さ方向に O, C の定量値に変化はなく、バルクの組成が保たれています。一方、単原子 Ar⁺イオンでは酸素の原子濃度がイオン照射後に数%にまで減少しており、試料損傷による組成変化が見られます。この結果より、有機物の深さ方向分析を行う際は Ar ガスクラスターイオンが有効であることがわかりました。

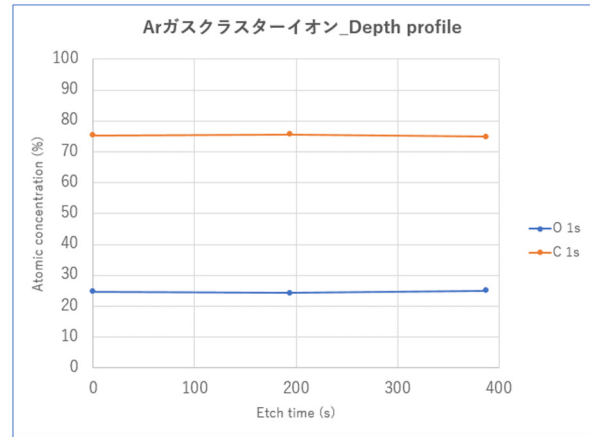


図6 Ar ガスクラスターイオンでの Depth profile

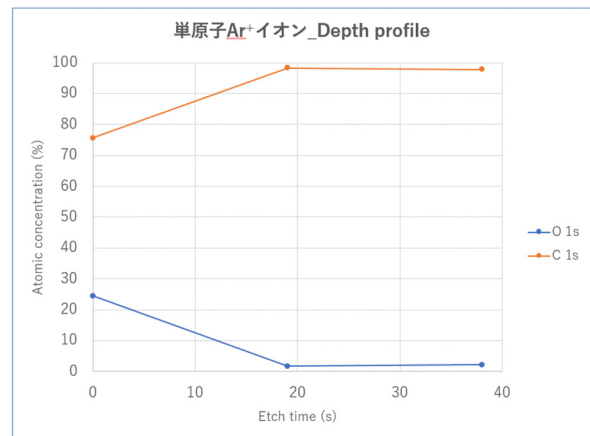


図7 単原子 Ar⁺イオンでの Depth profile

■ まとめ

Ar ガスクラスターイオンと従来から一般的に使用されている単原子 Ar⁺イオンを用いて PET の深さ方向分析を行いました。測定の結果、Ar ガスクラスターを用いることで、化学結合状態を保持したまま試料を深さ方向に分析できることがわかりました。

当社のガスクラスターイオン銃 (Minibeam 6) は1つの銃で Ar ガスクラスターと単原子 Ar⁺イオンの使い分けができるため、多種多様な試料に対する深さ方向分析に貢献することができます。