

各種汎用ポリマーの C_{60}^+ イオンエッチング速度

山脇 健太郎*, 野本 裕香
凸版印刷株式会社 製造・技術・研究本部 品質保証部 分析チーム
〒345-8508 埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台南4-2-3
*kentaro.yamawaki@toppan.co.jp

(2009年3月31日受理; 2009年9月17日掲載決定)

メッシュ・レプリカ法により, 各種汎用ポリマーの C_{60}^+ イオンエッチング速度を求めた. ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP), そしてポリエチレンテレフタレート (PET) の場合, 結晶化度が異なるとエッチング速度が変化している事が分った. 結晶化度によって変化すると考えられる表面硬度とエッチング速度との間にも良い相関が見られた.

C_{60}^+ ion Etching Rates of Various Widely-used Polymers

K. Yamawaki* and Y. Nomoto
Toppan Printing Co., LTD.
4-2-3 Takanodaiminami, Sugito-machi, Kitakatusika-gun, Saitama 345-8508, Japan
*kentaro.yamawaki@toppan.co.jp

(Received: March 31, 2009; Accepted: September 17, 2009)

C_{60}^+ ion etching rates of various widely-used polymers were measured by mesh-replica method. It was found that crystallinity of polyethylene (PE), polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) affected the C_{60}^+ ion etching rate of each polymer. It was found that surface mechanical properties, which might be affected by crystallinity, correlated with the C_{60}^+ ion etching rates.

1. はじめに

従来から, 固体試料の表面を分析する手法として, X線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy), オージェ電子分光法 (AES: Auger Electron Spectroscopy), 飛行時間型二次イオン質量分析法 (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) が知られている. その中でも, X線光電子分光法は, 帯電の影響が比較的小さく中和機能も有効であることから, 金属以外に各種無機物やセラミックス, 有機化合物等の絶縁材料の表層数 nm 領域における組成分析や化学結合状態の分析方法として広く活用されている.

また, 近年のクラスターイオンビームの技術的進展の中で C_{60} イオンが XPS 法のエッチング用途で実用化された. C_{60} イオンの特徴としては, 有機物への

損傷が少ないことが挙げられている. 例えば, Wucher は C_{60} イオンによるエッチング深さは平均飛程よりも大きくダメージ層の生成よりもエッチング除去が優勢に起きているというモデルを提案し[1], Postawa らは C_{60} イオンによるエッチングでは表面にエネルギーが分散するためエッチング収率が高く, 単原子イオンの Ga イオンに比べ深くミキシングされないモデルを提案している[2]. この様に, C_{60} イオンの場合はエッチング面のダメージや内部へのミキシングが殆ど無い為, 有機物試料に対して低ダメージのエッチングが可能であるとされている.

一方, Ar イオンで有機系試料をエッチングすると試料は分解して炭化してしまうため, Ar イオンエッチングによる深さ方向分析は主に金属や金属酸化物等の無機系試料に対して用い, そのエッチング速度

の目安としては SiO_2 膜でのエッチング速度 (SiO_2 換算値) を用いている。しかし、 C_{60} イオンを用いた有機系試料のエッチング速度は無機酸化膜とは異なると予想されるが、それに関する報告がなされてない。これまで、表面分析研究会 (SASJ) では種々の材料の相対スパッタ速度を実測してデータベース化する SERD (Sputter Etching Rate Database) プロジェクトが進行中であるが[3]、従来の Ar イオン等の単原子イオンやその他のクラスターイオンに対して幅広く検討を行っている為、 C_{60} イオンについてのデータベース化には未だ時間を要すると思われる。

我々は、XPS 分析を生活環境関連やエレクトロニクス関連の様々な商材における不良解析に活用しているが、それら商材の基材や薄膜で多く使われている有機系ポリマーの表面洗浄や深さ方向分析の際、これまで通常用いられた Ar イオンエッチングを行うと分解・炭化してしまうため、本来の表面や深さ方向における元素組成比、及び化学状態の分析は不可能であった。しかし、有機系試料に対して低ダメージの C_{60} イオンエッチングにより、それらの基材や薄膜の表面洗浄や深さ方向分析ができるようになり、 C_{60} イオンエッチング面の深さをある程度正確に把握する必要が出てきたため、今回の検討を行うことになった。

そこで、我々は、SERD で用いられている鈴木らによって提案されたメッシュ・レプリカ法[4]により、各種汎用ポリマーの C_{60} イオンエッチング速度を算出すると共に、エッチング速度に及ぼすポリマーの物性について検討した。ポリマーの各種物性は、ポリマーの分子骨格の違いにより多様な物性が変化してしまい比較が難しいため、同じ分子骨格のポリマーで評価が可能な結晶化度とその表面硬度、そして表面硬度については分子骨格の異なるポリマー間でも比較し、それらの物性とエッチング速度との関係について検証したので報告する。

2. 実験方法

2.1. 試料

ポリマー板試料 (厚さ 1~2mm) は、添加成分が極力少なく、顔料無添加、表面未処理のものをプラスチック加工業者から得た。リファレンスとして SiO_2 [Si ウエハ上熱酸化膜 (100nm 厚) ; 三菱マテリアル(株)製]を用いた。炭化水素類では、脂肪族として高密度ポリエチレン[HDPE ; 共栄樹脂(株)製]板、低密度ポリエチレン[LDPE ; ペレット…日本ポリエチレン(株)製]板、未延伸ポリプロピレン[CPP ; 東セロ(株)

製]フィルム、延伸ポリプロピレン[OPP ; 東セロ(株)製]フィルムを試料とし、OPP 以外は融点付近に設定したホットプレート上で清浄な Si ウエハに挟んで軽くホットプレスを行い、LDPE 板はペレットを同様にホットプレスして板状にした。また、OPP は赤外分光法 (IR ; Infrared spectroscopy) によりアイソタクティックであることを確認した。芳香族は、ポリスチレン[PS ; ニッソー樹脂(株)製]板について同様にホットプレスを行った。

エステル類では、芳香族としてアモルファスポリエチレンテレフタレート[A-PET ; 笠井産業(株)製]板、クリスタルポリエチレンテレフタレート(C-PET ; 後述の様に A-PET を使い作製)板、延伸ポリエチレンテレフタレート[延伸 PET ; 東レ(株)製]フィルム、延伸ポリエチレンナフタレート[延伸 PEN ; 帝人(株)製]フィルム、ポリカーボネート[PC ; タキロン(株)製]板、脂肪族としてポリメチルメタクリレート[PMMA ; 旭化成(株)製]板を試料とした。なお、C-PET 板は、A-PET 板をオープン内 130° 下で 1 時間静置して結晶化させて作製した。

アミド類では、脂肪族として延伸ナイロン 6 [Nylon6 ; ユニチカ(株)製]フィルム、イミド類では、芳香族としてポリイミド[PI ; 東レ(株)製]フィルムを試料とした。なお、PI は IR 分析によりピロメリット酸系であることを確認した。

アルコール化合物では、脂肪族としてポリビニルアルコール[PVA ; クラレ(株)製]のガラス上塗膜を試料とし、塗膜はペレットの水溶液をガラス板に塗布・乾燥して作製した。

実験では後述の様に高分解能の AFM で段差を測定するため、試料面の粗さ平均高さ (R_c) を約 50 nm 以下となるようにホットプレスで平滑化した。

2.2. XPS (X線光電子分光法) による試料表面汚染の有無確認

Quantum2000 (アルバック・ファイ社製) を使用して XPS スペクトル測定を行い、各種ポリマー面について表面汚染成分や添加剤由来成分の有無を確認した (Figs. 1 and 2)。XPS の測定条件は、X 線源 ; mono-Al, 出力 ; 25 W (15 kV), 取り出し角 ; 45 度, ステップ分解能 ; 1.600 eV, パスエネルギー ; 187.85 eV, X 線ビーム径 ; 100 μ m で行った。XPS の検出限界を考慮すると、ポリマー組成元素以外の特異元素は 0.1% 以下であり、表面汚染や添加剤はエッチング速度に殆ど影響を及ぼさないと判断した。

また、 C_{60} イオン銃は XPS 装置に付属しており、

装置のある室内温度はエアコンにより常時約 23 度に保たれている。

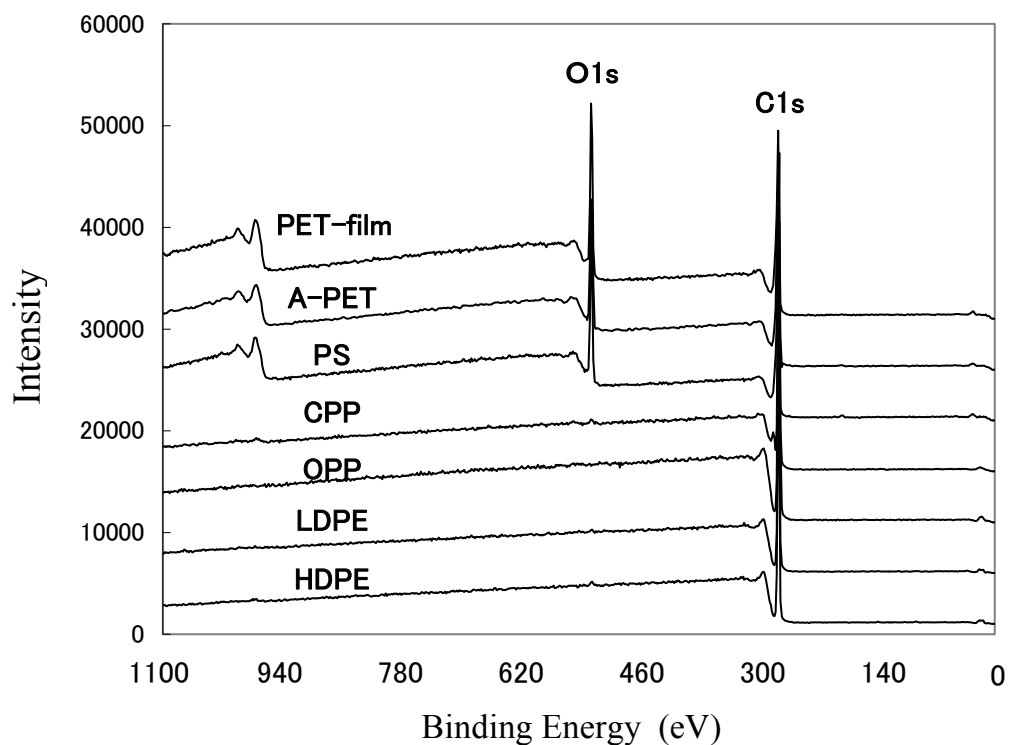


Fig. 1. XPS wide spectra of polymer samples: HDPE, LDPE, OPP, CPP, PS, A-PET, and PET film.

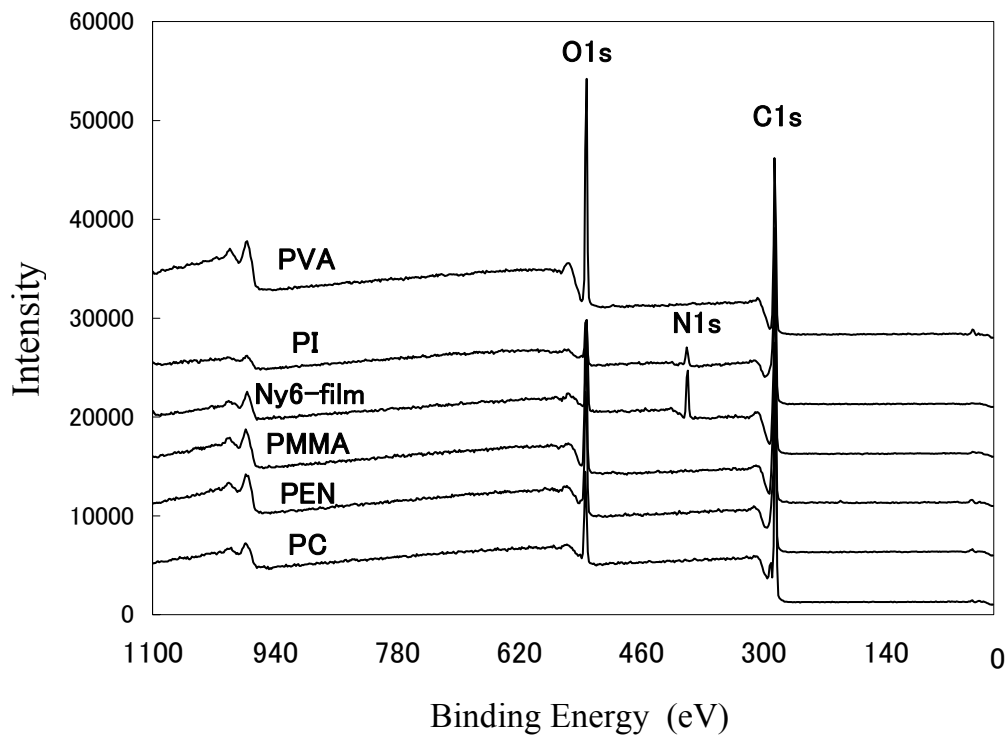


Fig. 2. XPS wide spectra of polymer samples: PC, PEN, PMMA, Ny6-film, PI, and PVA.

2.3. 従来法による C_{60} イオンエッチング速度の算出

SiO_2 膜厚が 25 nm の Si ウエハー熱酸化膜について、XPS を用いて C_{60} イオンエッチングによる深さ方向分析を行い、従来法によりエッチング速度を算出し、メッシュ・レプリカ法による Si ウエハー熱酸化膜 (SiO_2 膜厚; 100 nm) の結果と比較した。Fig. 3 に、従来法の概要図を示した。従来法によるエッチング速度は、O 1s スペクトル面積強度が SiO_2 膜中のその半分になる点 (Normalized Intensity が 0.5) のエッチング時間 [11.1 min] で SiO_2 膜厚の 25 nm を除して算出した。なお、 C_{60} イオンエッチングの条件は、加速電圧; 10kV, 試料電流 (Au 板上で測定, バias 電圧なし); 11.5 nA, 或いは 13.5 nA, ラスター範囲; $2 \times 2 \text{ mm}^2$, C_{60} イオンビーム入射角; 70 度で行った。なお、従来法により算出したエッチング速度は、試料電流が 11.5 nA の時に 2.0 nm/min (SiO_2 換算値), 試料電流が 13.5 nA の時に 2.2 nm/min (SiO_2 換算値) であった。

2.4. メッシュ・レプリカ法によるエッチング速度算出法

メッシュ・レプリカ法は、透過電子顕微鏡 (TEM) 用金属メッシュをメッシュ孔に合わせて孔を設けたアルミフイルドで試料面上に固定し包んだ検体の上からエッチング後、金属メッシュを取り外しエッチング箇所と元々のサンプル箇所の段差を測定して、エッチングに要した時間からエッチング速度を算出する方法であり[4]、メッシュ・レプリカ法用にデザ

インされたマスクの提案もなされている[5]。今回我々は、孔を設けた専用アルミフイルドや特殊なマスクは使用せず、導電性両面粘着テープ[カーボンテープ; 日本EM(株)製]で直接 TEM 用金属メッシュを試料に固定し、その上から通常マスクを貼り付けることで簡略化した。そして、エッチング箇所と未処理箇所の段差については、触針式表面粗さ計よりも分解能が 1 桁以上高い原子間力顕微鏡 (AFM; Atomic Force Microscope) で測定した (DEKTAK の様な触針式表面粗さ計の分解能は 2 nm 程度で、AFM は 0.1 nm 程度)。AFM では、数~数十 nm のエッチング深さでも検出可能であるため、エッチング時間が 5~10 min で測定可能であると予想した。また、触針式表面粗さ計では通常 1 ラインのみ走査した段差プロファイルからポイントを幾つか選択し算出するが、AFM ではエリア (3 次元形状) から算出できる為、測定値のバラツキが小さい。但し、触針式表面粗さ計よりも測定範囲が狭い為 (約 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ が限界)、メッシュの孔径と残り径の各幅が約 $40 \mu\text{m}$ の Cu 製メッシュ[HF-41 75-300mesh; 応研商事(株)製]を用いることにより AFM で測定できる箇所を増やして測定値のバラツキも確認できる様にした。そして、SERD プロジェクトの指標にもある様に[6]、斜入射するイオンビームは入射方向にビームの影が出来るので、イオンビームをメッシュの目の方向に沿う方位から入射し、それと垂直の方向に AFM を走査する様にした。また、検討したメッシュ孔径 (75mesh) については、鈴木らの報告[7]により

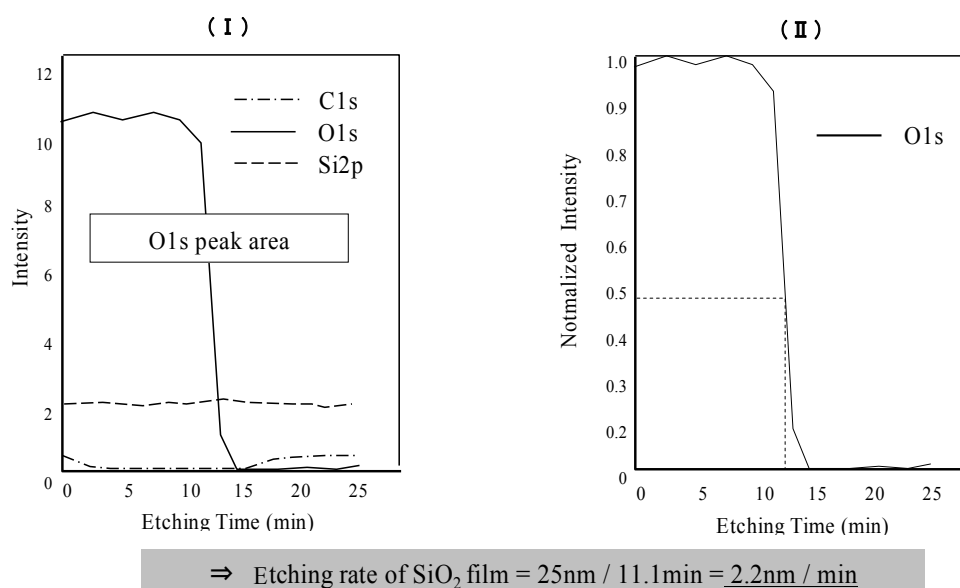


Fig. 3. Conventional calculation of etching rate, (I) Depth profile of 25nm-thick SiO_2 film with C_{60}^+ ion etching. (II) Normalized depth profile of O 1s peak area intensity.

50~400mesh のメッシュサイズの範囲でメッシュ・レプリカ法が適用できることが確認されているため、特に問題は無いと判断した。

以上の様な今回検討したメッシュ・レプリカ法の模式図を Fig. 4 に示した。

また、Fig. 5 に今回行ったメッシュ・レプリカ法によって C_{60} エッチングしたエッチング面の走査電子顕微鏡 (SEM) の写真を示す。これを見ると、メッシュ孔に合った平滑なエッチング面が形成されていることを確認できた。

2.5. 試料の各種物性の評価方法

2.5.1. AFM (原子間力顕微鏡) によるエッチング箇所の段差測定

Nanoscope III a (Digital Instruments 社製) を用いて、 C_{60} イオンエッチングを行った各種ポリマー面のエッチングされた左右段差部に対して、スキャンエリア： $20 \times 5 \mu\text{m}^2$ で各 4 箇所測定し (計 8 箇所)、各エッチング面と元々のサンプル面の平均段差値を算出して C_{60} イオンエッチング速度を求めた。探針は Si (シリコン) を使用し、走査方法はタッピングモードで行った。

2.5.2. XRD による結晶化度測定

検討したポリマーの内、PE 板 (HDPE, LDPE)、及び PP フィルム (CPP, OPP)、そして PET (A-PET 板, C-PET 板, PET フィルム) について、RINT Ultima III (リガク社製) を用いて XRD 測定を行った。測

定条件は、X線源：Cu $K\alpha$ 、電圧/電流値：40 kV / 40 mA、光学系 (スリット)：平行ビーム、走査軸： θ - 2θ で行った。得られた XRD チャートから多重ピーク分離法を用いて非晶部由来のハロー領域と結晶部由来のピーク領域との面積比を算出し結晶化度を求め、 C_{60} イオンエッチング速度との関係を考察した。但し、X線入射角を臨界角以下に設定することが本装置では不可能である為、ポリマーの X線侵入深さは $10 \mu\text{m}$ 以上のバルク内であると考えられるが[8]、何れのサンプルも特に表面処理はされていないことから、 C_{60} イオンエッチングされる数十~数百 nm の領域の結晶化度と差は無いと判断した。

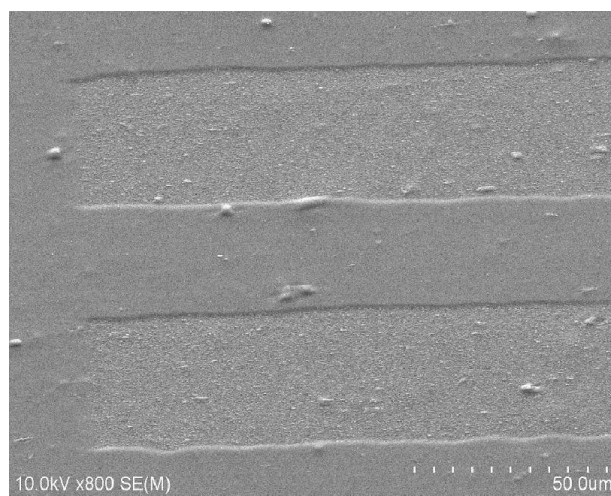


Fig. 5. SEM image of the polymer surface after etching with C_{60}^+ ion and removal of the mesh.

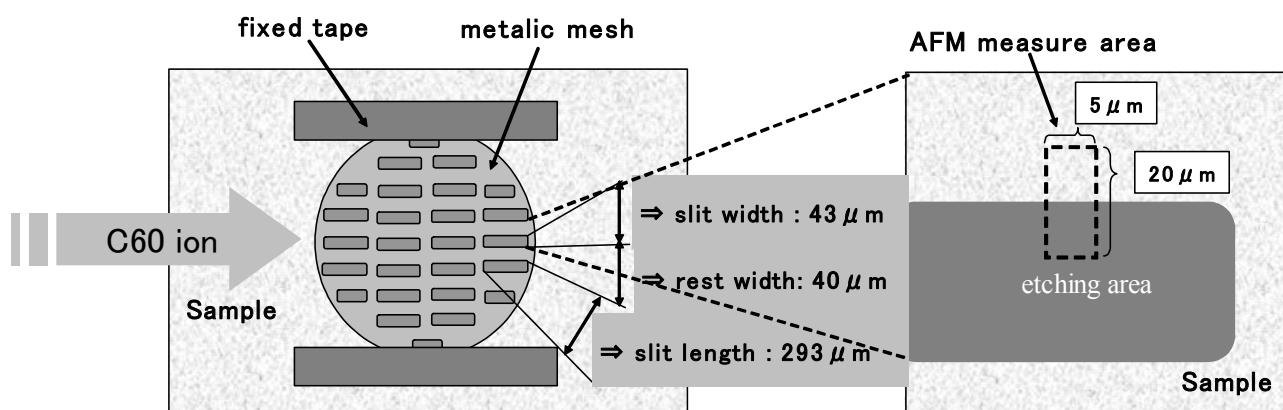


Fig. 4. Schematic procedure of sample preparation in Mesh-Replica Method. Actually, the number of meshes on metallic mesh are much more than the schema.

2.5.3. ナノ押し込み硬度 (Modulus, Hardness) 測定

検討ポリマーの内、PE 板 (HDPE, LDPE), PP フィルム (CPP, OPP), PET (A-PET 板, C-PET 板, PET フィルム), さらに PI フィルムについて各々任意な 12 箇所ずつ, NanoIndenter-SA (MTS 社製) を用いてフォースカーブから表面硬度 [Modulus (ヤング率), Hardness (硬さ)] を測定し平均値を算出して C_{60} イオンエッチング速度との関係を考察した. 使用した圧子は, ダイヤモンド製バーコビッチ圧子 (先端曲率 20 nm), 荷重は, 押し込み深さを一定 (500 nm) にして圧子にかかる荷重から硬さを計測した.

3. 測定結果, 及び考察

3.1. エッチング速度算出の際の留意点について

エッチング速度の算出結果を考察する上で留意が必要な点として, C_{60} イオンエッチングするとごく一部の炭素がエッチング面に堆積もしくは打ち込まれるという現象が挙げられる[9]. これに対し宮山らは[10], Si ウエハ上熱酸化膜 (25 nm 厚) を用い C_{60} イオンビーム入射角が試料損傷に及ぼす影響について検討した中で, SiO_2 中では何れの入射角においても組成比がほぼ一定で C_{60} に由来する炭素は殆ど検出されず, 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あと一定化することと, その炭素濃度は C_{60} イオンビームを斜入射に近づけることにより (入射角; 75 度), 低く抑えられることを示している. そして, 他の金属酸化物も同様な結果を得ていることから, 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与していることを提言している.

我々も, Fig. 3 で引用した Si ウエハ熱酸化膜 (SiO_2 膜厚: 25nm) に対して同様な条件 (入射角のみ 70 度) で C_{60} イオンエッチングを行った際のエッチング時間と C 1s ナROWSPEクトル変化, 及び C 元素の組成比 (atomic%) 変化を調べた. その結果 (Fig. 6), エッチング時間 0 min に表面コンタミ由来の炭素 (約 285 eV) が見られたもののエッチング直後に消失し, SiO_2/Si 界面と思われるエッチング時間 (11.1 min) まで炭素は検出されず, その後エッチング時間 14 min 以降に C_{60} イオン由来と考えられるカーボン, 或いは Si に結合した炭素と推測される結合エネルギー (約 284 eV) の新たなピークが出現し [Fig. 6(a)], 16 min 以降は一定化する傾向を確認した. また, 炭素元素の組成比として 10atomic%以上検出されていることも確認した [Fig. 6(b)]. この炭素は, 有機系試料の場合では C_{60} イオンエッチングにより試料自体が分解して生成した可能性も否定できないが, Si ウエハ熱酸化膜には炭素が含まれてないので C_{60} イオン由来の炭素と考えられる.

従って, 今回検討した汎用ポリマーについても, C_{60} イオンエッチング面上に C_{60} イオン由来の炭素残渣や新たな結合炭素の生成を含めた試料の分解や損傷も僅かに起っている可能性を留意する必要がある. 設定したエッチング条件の中でエッチング時間は短い方が良いと考えた. そこで, 各種ポリマー試料面のバラツキが小さくエッチング深さが十分に得られるものは, エッチング時間を 5 min とし, そうでないものは 10 min に設定した. 試料面のバラツキは, 2.1 節で示した試料面の粗さ平均値 (R_c) が約 50 nm 以下の範囲で判断した. 但し, 今回の検討では各種

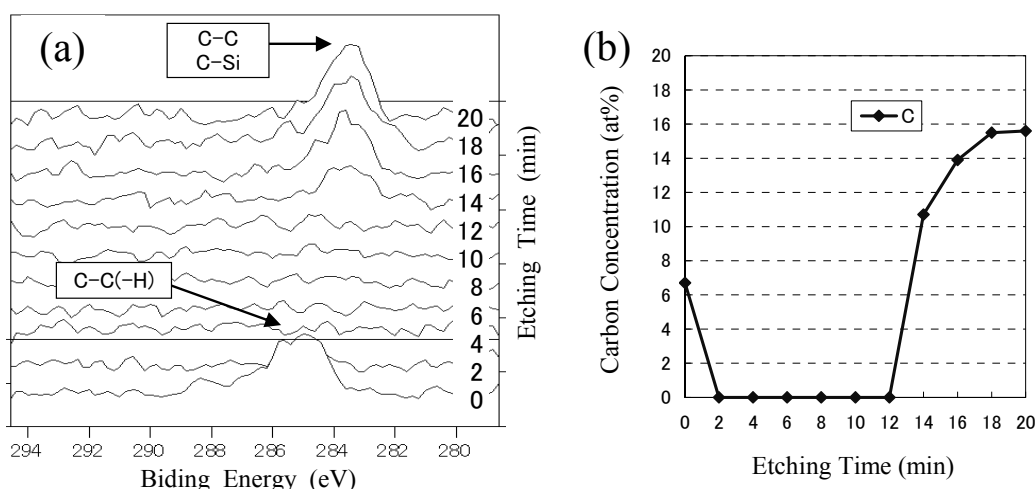


Fig. 6. (a) Chemical shift of C 1s spectra for depth profile of 25 nm-thick SiO_2 film with C_{60}^+ ion etching. (b) Transition of carbon concentration (atomic%) for depth profile of 25 nm-thick SiO_2 film with C_{60}^+ ion etching.

ポリマーの C_{60} イオンエッチング面の XPS 分析を行っていないので、各種ポリマーの C_{60} イオンエッチング面に存在する炭素残渣量や試料の分解・損傷の程度、そして組成変化の確認を今後行おうと考えている。

3.2. メッシュ・レプリカ法によるエッチング速度算出の結果

Table. 1 に各種汎用ポリマーの C_{60} イオンエッチング速度に関する測定結果を示す。結果の中で、Ref. 品 SiO_2 膜の従来法により算出したエッチング速度が 2.2 であったのに対し、メッシュ・レプリカ法の AFM により算出した値は 2.9 と速くなる結果が得られた。この差の原因としては、2 つの可能性が推測された。1 つは SiO_2/Si の界面の構造遷移層の影響であるが、一般的に Si ウエハー熱酸化膜の SiO_2/Si の界面は急峻であり構造遷移層は約 1 nm しか無いことが分かっており [11]、この影響は殆ど無いと判断した。もう 1 つは、Ar イオンエッチングと同様に行った際にも、従来法から求めたエッチング速度よりメッシュ・レプリカ法で求めた値の方が僅かに大き

い傾向があることが報告されており [6]、その要因としてエッチング初期より定常状態へ入るまでの遷移領域の存在を示唆している。但し、遷移領域の厚みは大抵の場合、XPS の深さ分解能と同程度かそれより小さいとしている。また、エッチング速度はスパッタ収率、及びイオンビーム電流密度と比例関係にあり、スパッタ収率は試料固有の値であるので、同じ試料の場合はイオンビーム電流密度（単位面積・時間当たりのイオンドーズ量に匹敵する）によってエッチング速度が変化することを報告している。つまり、エッチング初期から定常状態になるまでのイオンビーム電流の立ち上がり時間の間はイオンビーム電流密度が低くエッチング速度が定常状態の時に比べて遅くなるので、従来法のデプスプロファイルによるエッチング速度は所定のエッチング時間毎のスペクトルプロファイルから算出するためエッチングを行った回数分の遷移状態が存在することになり、その分だけエッチング速度が遅くなると考えられる。

我々が行った従来法では、2 min 毎のエッチング時間でプロファイルしていることから、 SiO_2/Si の界面 (25 nm) に達した時間 (11.1 min) まで 5 回エッ

Table. 1. The relative etching rates of various widely-used polymers to SiO_2 for C_{60}^+ ion sputter.

Sample			(SiO_2) etching rate (nm/min) by Depth Profile	etching time (min)	etching depth (nm) by AFM	Coefficient of variation : CV (%) ^{※1}	etching rate (nm/min) ^{※3} of each sample	relative etching rate ^{※4}	
Compound (Functional group)	Name	Shape							
Ref. : Inorganic Oxide	SiO_2	heat-oxidized film on SiPW	2.2	10	29.2	8.5	2.9	1.0	
Hydrocarbon	aliphatic	HDPE	plate ⇒ soft hot press	2.2	5	163.1	6.4	32.6	11.2
		LDPE	pellet ⇒ soft hot press	2.2	5	165.2	9.3	33.0	11.4
		PP	cast film ⇒ soft hot press	2.2	5	141.9	9.5	28.4	9.8
			oriented smooth film	2.2	5	134.5	7.1	26.9	9.3
	aromatic	PS	plate ⇒ soft hot press	2.2	5	55.3	8.9	11.1	3.8
Ester	aromatic	PET	A-PET smooth plate	2.0	10	196.8	3.1	21.6 ^{※2}	7.4
			C-PET smooth plate	2.0	10	193.6	4.0	21.3 ^{※2}	7.3
		oriented smooth film	2.0	10	142.7	7.7	15.7 ^{※2}	5.4	
		PEN	oriented smooth film	2.2	10	71.8	2.8	7.2	2.5
	PC	smooth plate	2.2	5	70.9	7.1	14.2	4.9	
	aliphatic	PMMA	smooth plate	2.2	5	162	6.6	32.4	11.1
Amide	aliphatic	Nylon6	oriented smooth film	2.2	5	118.5	8.9	23.7	8.1
Imide	aromatic	PI	smooth film	2.2	10	25.7	8.4	2.6	0.9
Alcohol	aliphatic	PVA	film on glass	2.0	5	103.8	4.7	22.8 ^{※2}	7.8

※1. It is the coefficient of variation [CV (%)] for the etching depth (nm) by AFM.

※2. The etching rate [2.0nm/min (SiO_2)] is converted into 2.2 nm/min (SiO_2), i.e. 1.1 times.

※3. The etching rate is measured by mesh-replica method.

※4. The etching rate ratio of each sample to SiO_2 , which is measured by mesh-replica method.

チングしたことになり、1回のエッチング (10 min) により算出したメッシュ・レプリカ法によるエッチング深さ (約 29 nm) との差から1回のエッチング時の遷移状態の SiO_2 膜厚を求めると、 $(29-25)/(5-1) = 1$ nm と算出され、参考文献の記述通り[6]、XPSの深さ分解能 (数 nm) より小さかった。また、前記の SiO_2/Si の界面の構造遷移層と同じ僅かな膜厚ではあるが、従来法のようにエッチング回数が増えるとその回数分の遷移状態が増加し影響が大きくなると思われる。詳細は割愛するが、従来法で 2 min 毎のエッチング時間を短くして測定し算出したエッチング速度はさらに遅くなり、エッチング回数が増加した分だけ遷移状態の SiO_2 膜厚が大きくなった影響を受けたものと考えられる。

また、Table. 1 中には AFM により測定したエッチング深さ結果のバラツキの目安として変動係数 (CV 値) を記載したが、検討した全てのサンプルにおいて CV 値が 10%以下と信頼性の高い結果が得られた。各種ポリマーのエッチング速度は、測定したエッチング深さ値に対して、それぞれのエッチング処理時間で除して算出したが、 C_{60} イオンエッチングを行った際、従来法による SiO_2 換算値のエッチング速度で 2.0 と 2.2 の 2 種類で行ったので、2.0 でエッチングした試料の算出されたエッチング速度には 1.1 (= $2.2/2.0$) 倍して全て 2.2 に合わせて補正した。そして、以上のメッシュ・レプリカ法により求めた SiO_2 膜と各種ポリマーの C_{60} イオンエッチング速度結果から、各種ポリマーの SiO_2 膜に対するエッチング速度の比率を算出して相対エッチング速度として示した。

しかし、前項で示した様に各種ポリマー試料面のバラツキが小さくエッチング深さが十分に得られるものはエッチング時間を 5 min とし、そうで無いものは 10 min で行っているの、単純に 5 min のエッチング深さの 2 倍が 10 min なるか懸念されるが、今回は確認出来なかった。但し、 C_{60} イオンエッチングの定常状態におけるイオン電流値 (イオン電流密度も同じ) は大変安定していることが報告されていることから[12]、前述の遷移状態のみが影響すると考えられ、エッチング深さ Y と 1 回当たりのエッチング時間 t 、及びエッチング回数 n の関係は、遷移状態の膜厚を d とすると、次の関係が推測される (但し、エッチングによる試料の分解・損傷による組成変化、及び C_{60} 残渣の影響は含まれてない)。

$$Y = n \times [t \times (\text{単位時間あたりのエッチング深さ}) - d] \quad (1)$$

そこで、前記で算出したエッチング初期から定常状態までの遷移状態である SiO_2 膜厚 (1 nm) をエッチング時間 10 min で測定した各種ポリマーの相対エッチング速度に掛けて各種ポリマーの遷移状態の膜厚 d を算出し、(1)式で $n=1$ としてエッチング深さを補正し再度エッチング深さを求めたが、何れのポリマーも遷移状態の膜厚は小さいため殆どエッチング速度は変化せず、小数点第一位の数値が僅かに変化する程度であった。従って、今回は、エッチング時間 5 min と 10 min の結果を使って算出したエッチング速度をそのまま比較することにした。

3.3. 各種ポリマーの C_{60} イオンエッチング速度に影響を与える物性の検討結果

Table. 1 の結果から、各種ポリマーと SiO_2 膜に対する相対エッチング速度の関係をまとめたグラフを Fig. 7 に示した。その結果、同じポリマーでも差がある事が分かった。具体的には、PE では密度が低い方が高いものよりも、PP や PET では未延伸の方が延伸したものよりも C_{60} イオンエッチング速度が速かった。この事から、共通するポリマーの物性として結晶性が C_{60} イオンエッチング速度に影響している可能性が示唆された。また、結晶性の差に関与する物性として表面硬度の影響も予想され、それらの測定結果について以下に示す。

Fig. 8 の HDPE と LDPE の結晶化度を見ると、密度の差に起因して HDPE の方が LDPE よりも結晶化度が高く、Table. 1、又は Fig. 7 に示した C_{60} イオンエッチング速度は HDPE の方が LDPE よりも遅い。また、Fig. 9 の CPP と OPP の結晶化度を見ると、CPP は非晶部由来のハローピークが多いのに対して OPP は二軸延伸による配向結晶性が高く (結晶化度: 91.6%)、 C_{60} イオンエッチング速度は OPP の方が CPP よりも遅い。さらに、Fig. 10 の各 PET サンプルの結晶化度を見ると、A-PET は非晶部由来のハローピークのみに対して C-PET は結晶部由来のピークが検出され (結晶化度: 51.2%)、PET フィルムは二軸延伸による配向結晶性が高く (結晶化度: 89.2%)、 C_{60} イオンエッチング速度は A-PET に比べ C-PET は僅かに遅い程度であるが PET フィルムでははっきりと遅くなった。すなわち、同じ種類のポリマーでも結晶性が高くなるにつれ C_{60} イオンエッチング速度が遅くなっていた。

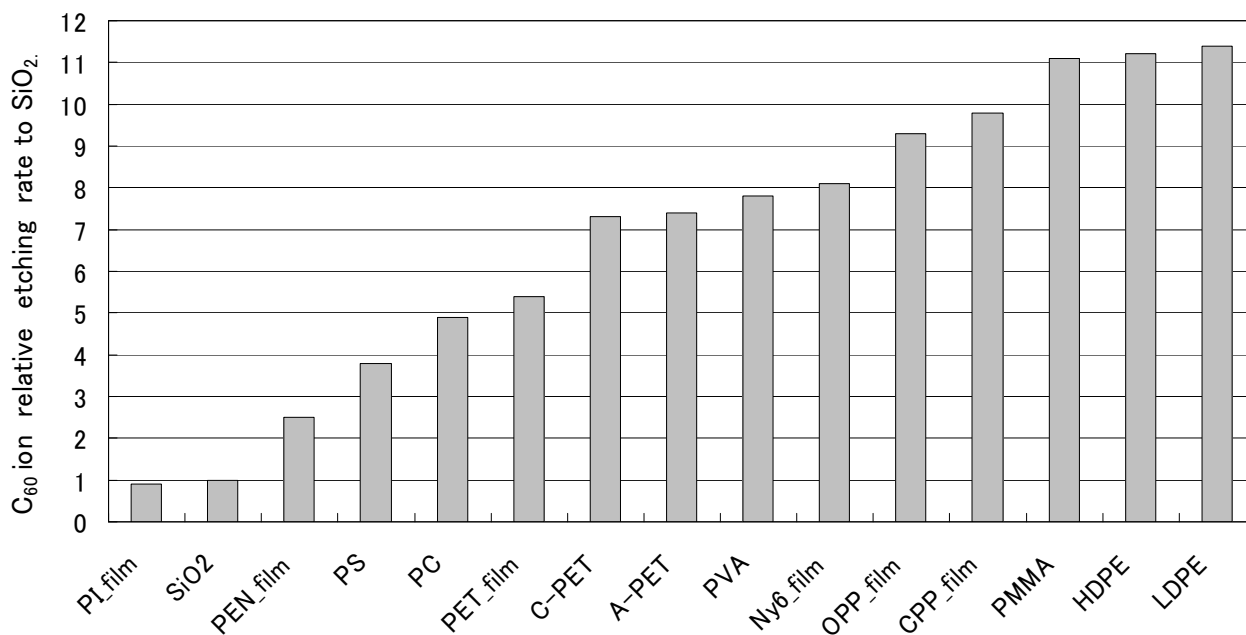


Fig. 7. The relative etching rate of various widely-used polymers to SiO₂ for C₆₀⁺ ion sputter.

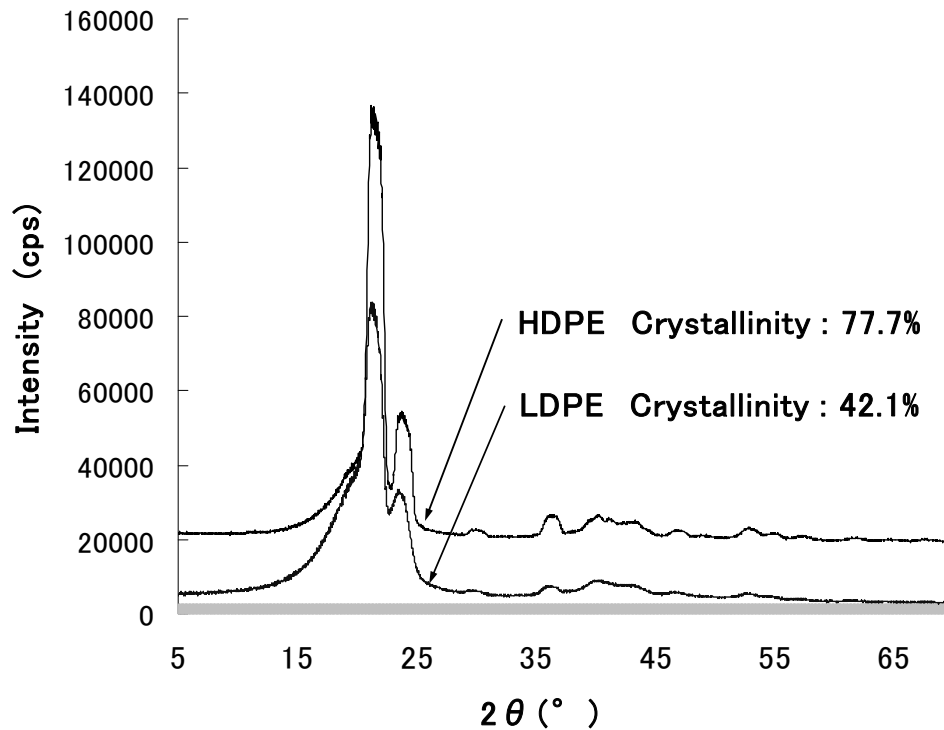


Fig. 8. X-ray diffraction patterns and crystallinity of each PE type.

次に、Fig. 11 の表面硬度（ヤング率，及び硬さ）の測定結果を見ると，何れの物性値も (A-PET)<(C-PET)<(PET) フィルムとなり結晶化度が高くなるに従い表面硬度も高くなることが示されたが，結晶化度とは異なり PET フィルムのみ極端に高い表面硬度は得られなかった．また，HDPE と LDPE，及び OPP と CPP も結晶化度と相関のある表面硬度が得られた．すなわち，同じ分子骨格のポリマーの場合，結晶化度が高いと密度も高くなり[13]，それによって分子間力（水素結合や分子間結合等）も強

くなるので，表面硬度が高くなると思われる．但し，密度は結晶化度と同様に，異なる分子骨格のポリマー間では分子の元素組成や分子骨格に影響される分子の運動性（対称性や自由度）等が異なるので，同じ密度でも表面硬度は異なると考えられる．また，Fig. 12 は，相対エッチング速度と各種ポリマーの表面硬度（ヤング率，及び硬さ）との関係を示したが，プロットした各測定値を最小二乗法により直線近似した所，相対エッチング速度と各種ポリマーの表面硬度（ヤング率，及び硬さ）に相関が認められた．

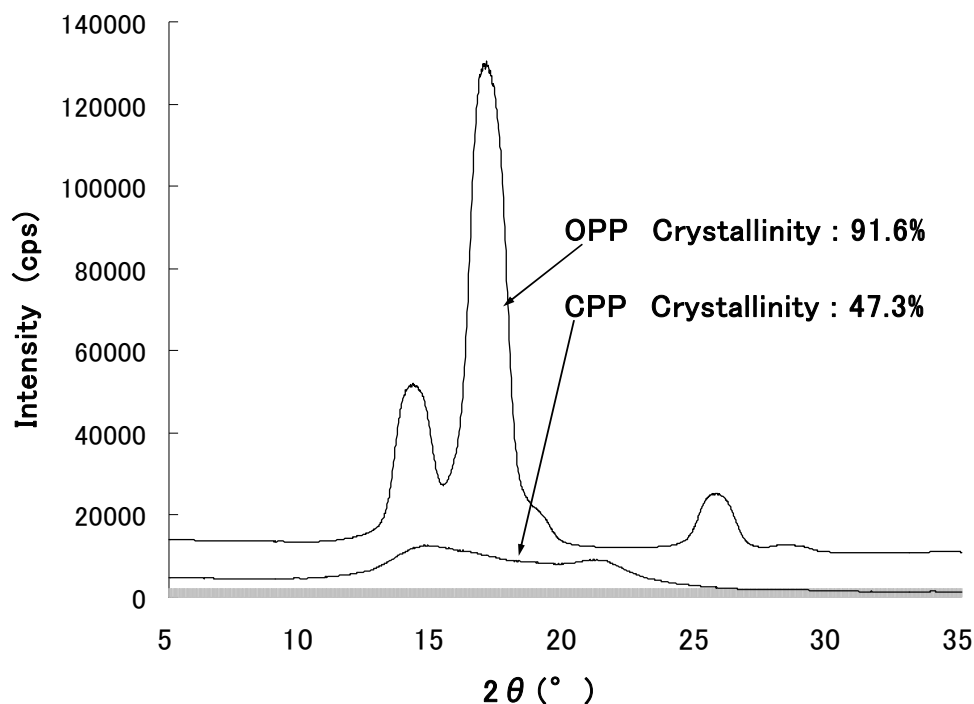


Fig. 9. X-ray diffraction patterns and crystallinity of each PP type.

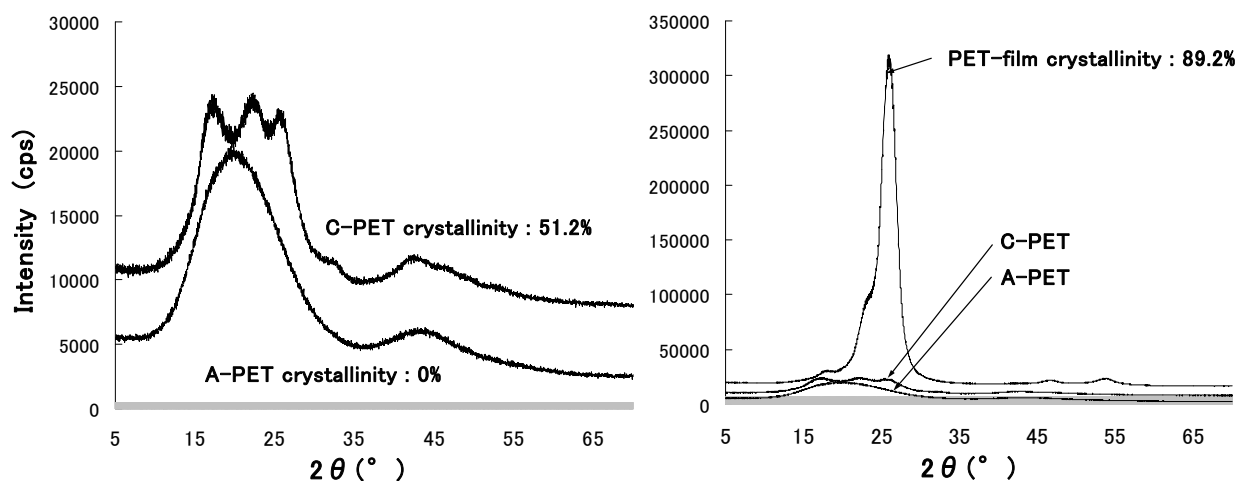


Fig. 10. X-ray diffraction patterns and crystallinity of each PET type.

相関係数 (R^2) からヤング率よりも硬さの方に高い相関性が示されたが、今回測定出来なかったポリマーについても検討しデータ数を増やして調べる予定である。

さらに、各種ポリマー毎の表面硬度 (ヤング率, 及び硬さ) と相対エッチング速度の関係を見ると

(Fig. 13), 唯一 CPP の表面硬度が HDPE 以下にもかかわらず、相対エッチング速度は CPP の方が HDPE より遅くなり表面硬度 (ヤング率, 及び硬さ) と相対エッチング速度に相関性は見られなかった。

この原因としては、PP の方が HDPE よりも融点等の耐熱性が高いこと(融点[14, 15]; CPP...167~170°C,

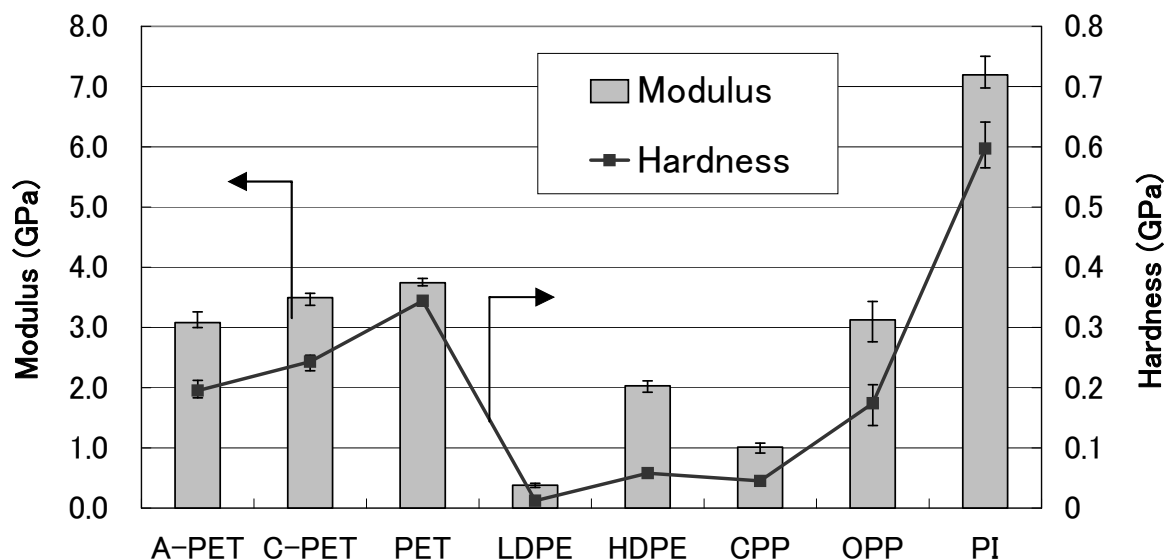


Fig. 11. Comparison of Modulus and Hardness, which measured with nanoindentation for various polymers.

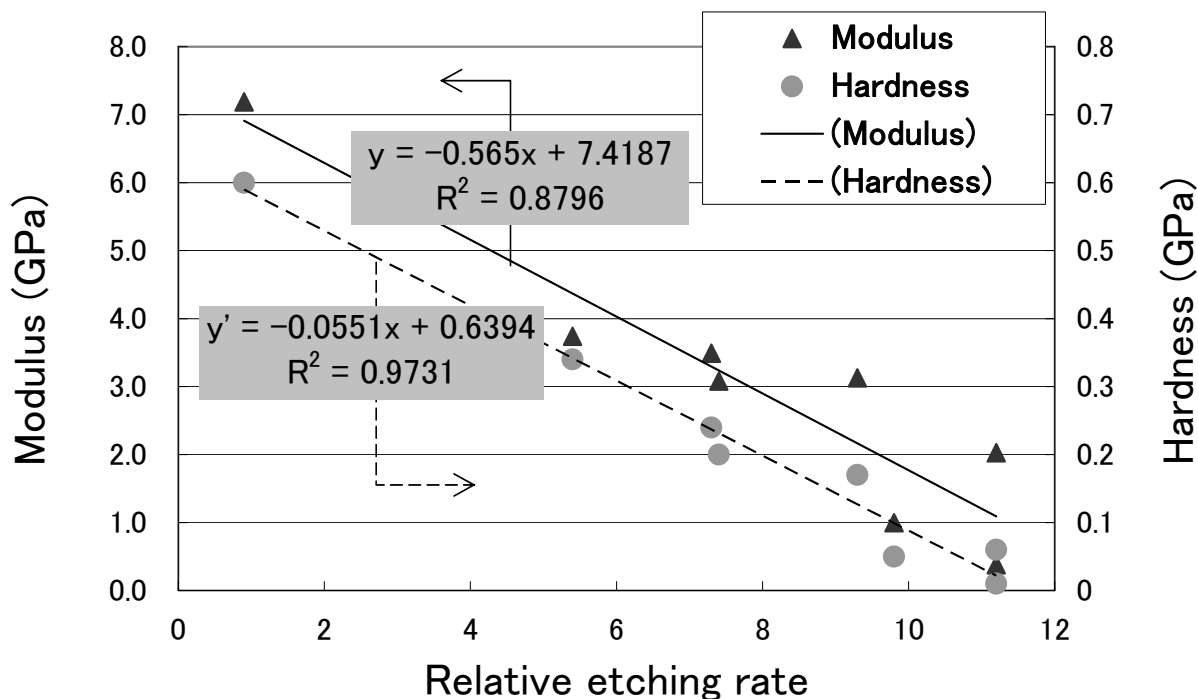


Fig. 12. Modulus and Hardness of various polymers plotted as a function of the relative etching rate. Linear approximation line used for fitting.

HDPE…130~137°C)によりエッチング速度が遅くなったのではないかと推察した。これは、CPP や HDPE よりもエッチング速度が遅い PET は CPP や HDPE よりも融点が高いこと(融点[14]; 260°C)や、一般的に同じポリマーでは結晶化度が高くなると融点も僅かに高くなること、そして検討したポリマーの中で表面硬度が最も高かったPI(ポリイミド)は、やはり耐熱性も最も高いこと(不融であり熱分解点があり[16]; 不活性ガス中で 450°C, 空気中で 400°C)とも一致した。また、興味深い事にPIは有機物であるにもかかわらず無機酸化物の SiO_2 よりも僅かに C_{60} イオンエッチング速度が遅くなっていた。従って、各種ポリマーの熱的性質とエッチング速度の関係についても、今後の検討課題と考えられる。

以上の事から、同じポリマーでは結晶化度とそれによって変化する表面硬度(ヤング率、及び硬さ)は、 C_{60} イオンエッチング速度と相関があると予想されたが、異なるポリマー間では表面硬度と C_{60} イオンエッチング速度に必ずしも相関性が無いことが分かった。

4. まとめ

今回、各種汎用ポリマーについて、メッシュ・レプリカ法を用いて C_{60} イオンエッチング速度を求めた。検討したメッシュ・レプリカ法によれば、測定

結果の信頼性も得られることを確認した。また、得られた結果によって、 C_{60} イオンエッチングにより有機系ポリマーの基材や薄膜の表面洗浄や深さ方向分析を行う際にエッチング速度の目安として活用出来るようになった。 C_{60} イオンエッチング速度は、同じポリマーの場合に結晶化度によって影響を受けた。また、 C_{60} イオンエッチング速度は、同じポリマーの場合に表面硬度と相関が見られたものの、異なるポリマー間では必ずしも相関性が無かった。

5. 参考文献

- [1] A. Wucher, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 6482 (2006).
- [2] Z. Postawa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E. J. Smiley, N. Winograd, and B. J. Garrison, *J. Phys. Chem. B.* **108**, 7831 (2004).
- [3] 鈴木峰晴, *表面科学*, **24**, 222 (2003).
- [4] M. Suzuki, K. Mogi, and H. Ando, *J. Surf. Anal.* **5**, 188 (1999).
- [5] M. Suzuki, M. Kaise, T. Kimura, and S. Tamura, *J. Surf. Anal.* **12**, 178 (2005).
- [6] SERD project of SASJ, *J. Surf. Anal.* **8**, 76 (2001).
- [7] M. Suzuki, M. Mogi, and T. Ogiwara, *J. Surf. Anal.* **10**, 144 (2003).
- [8] 西野孝, *SEN'I GAKKAISHI (繊維と工業)* **61**, 58 (2005).

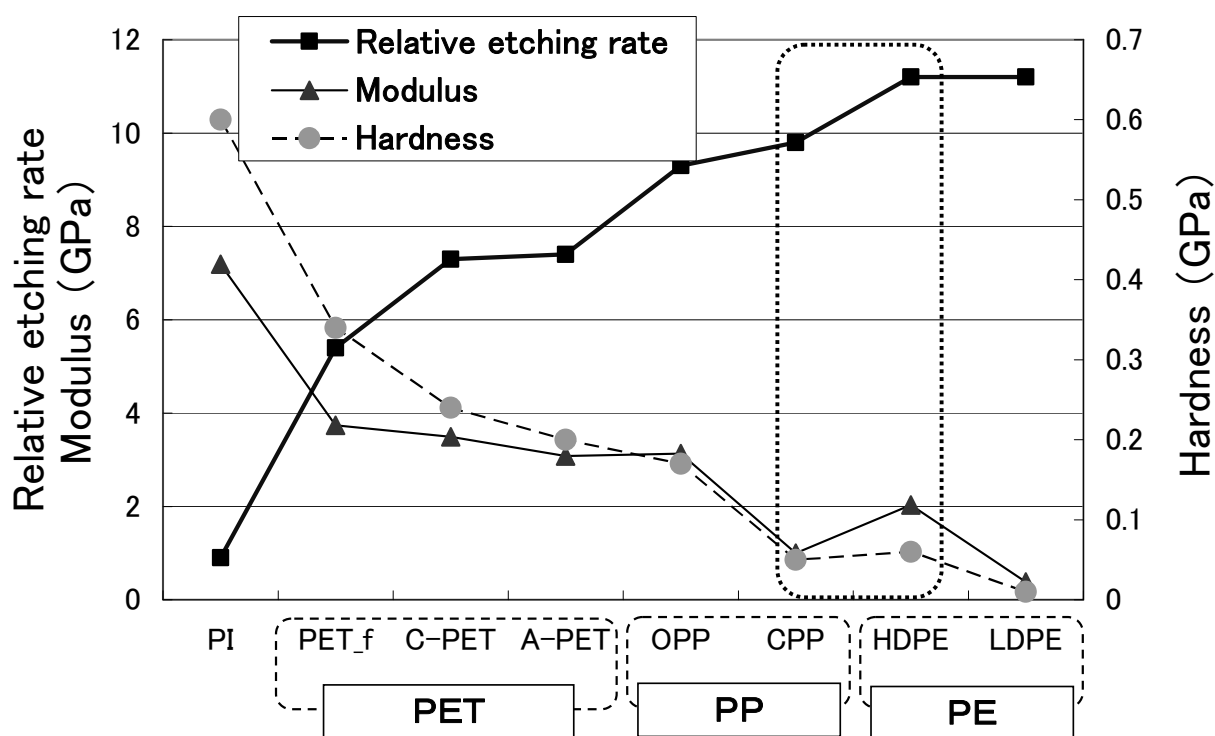


Fig. 13. Relationship between the relative etching rate, Modulus and Hardness of various polymers.

- [9] 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).
- [10] 宮山卓也, 井上りさよ, 眞田則明, *表面科学* **28**, 504 (2007).
- [11] 黒河明, *J. Surf. Anal.* **6**, 226 (1999).
- [12] 工藤正博 加藤信彦, 青柳里果, *J. Fac. Sci. Tech. Seikei Univ.* **43**, 35 (2006).
- [13] 高佐健治, 宮下憲和, 橘俊一, 武田邦彦, *J. Soc. Mat. Sci.* **54**, 51 (2005).
- [14] 編集部, *プラスチック* **57**, 27 (2006).
- [15] 高分子学会編, “*高分子データ・ハンドブック—応用編—*”, 培風社 (1986).
- [16] 材料大事典編集委員会編, “*材料大事典*”, (株) 産業調査会(1984).

査読コメント

査読者 1. 阿部芳巳 (三菱化学科学技術研究センター)

本投稿論文は、汎用性の高い各種ポリマーについて C_{60}^+ でイオンエッチングしたときのエッチング速度を系統的に調べ、その結果を結晶化度や表面硬度の観点から議論しており、JSA に掲載する価値は高いと考えます。

[査読者 1-1]

晶化度や表面硬度との関係を議論していないポリマーも含まれているので、表題を「各種汎用ポリマーの C_{60}^+ イオンエッチング速度」としてはいかがでしょうか (原題:「: 各種汎用ポリマーの C_{60}^+ イオンエッチング速度と結晶化度, 及び表面硬度が及ぼす影響」).

[著者]

ご指摘の修正を致しました。

[査読者 1-2]

「2.1. 試料」で、ポリマーやフィルムの試料として、「添加成分の極力少ない」ものを選んだと記述していますが、具体的にどのような品質の材料をどこから入手したのか、詳述できるところがあれば補足ください。使用した試料を良く規定しておくことで、本論文に記載されたイオンエッチング速度のデータベースとしての有用性がさらに高まると考えられます。

[著者]

ご指摘の修正、及び補足を致しました。

[査読者 1-3]

Fig. 3 に示されたデプスプロファイルを見ると、2 分間のスパッタ間隔でデータが収集されており、 $SiO_2 \rightarrow Si$ 基板の界面領域にはデータポイントがたった 2 点しかありません。本来、界面位置を求めるためにはもっと細かなデータポイントでデータ収集すべきであり、この程度の粗いデータでは界面位置(スパッタ時間 11.12 min)を小数点第二位の精度で求めることは難しいのではないのでしょうか。実験精度を考慮して数値を記述ください。

[著者]

界面位置を小数点第一位までで止めました。

[査読者 1-4]

「2.4. メッシュ・レプリカ法によるエッチング速度算出法」で、「本来の方法であると試料面に金属フォイルがあるため、試料自体のエッチング速度に影響を与えることが推測された」と記述していますが、因果関係が不明瞭です。何故、金属フォイルが試料面にあるとエッチング速度が変わるのでしょうか？

また、本論文では、従来のメッシュ・レプリカ法に対して 2 つの改良を加えたと記述していますが、「改良」の効果が不明瞭です。従来法と本改良法との比較結果など具体的な実例を挙げて、改良効果を示すことは可能でしょうか？

[著者]

メッシュ・レプリカ法で使用する金属フォイルにはメッシュ孔に合った孔が開いていることが分かり、間違えてしまい大変失礼致しました。また、他の点も既に検討されていたことが分かったので、改良という言葉全てを削除しました。

[査読者 1-5]

「3.1. エッチング速度算出の際の留意点について」で、「数十分以上エッチングするとカーボン残さがエッチング面に堆積する」と一般論的に記述していますが、Fig. 6 で C が増加するのは、「数十分以上エッチングしたから」ではなく、「 SiO_2 層から Si 基板へ組成が遷移したから」だと思いますが、いかがでしょうか？

[著者]

Fig. 6 の C の増加に関して、ご指摘の通りでしたので、関連文献を引用し、内容を修正致しました。具体的には、新たに「3.1. エッチング速度算出の際

の留意点について」という項目をもうけ、説明を追加致しました。

[査読者 1-6]

「3.1. エッチング速度算出の際の留意点について」で、「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」とする説を引用していますが、単純に考えれば、Si のように炭素と結合して炭化物を形成しやすい場合には系内に炭素が残留し、 SiO_2 のように既に酸素と結合している場合には炭化物を形成しにくいいため系内に炭素を残留しない、ということではないでしょうか。Si と SiO_2 との炭素の残留挙動の違いを、酸素を含むか含まないかという視点からポリマーにまで拡張する議論は適当でないと考えます。

[著者]

Si と C_{60} イオンが反応して炭化物を生成するという点に関して文献調査した中では見付けることは出来ませんでした。XPS 分析で C_{60} イオンエッチング後に新たに検出されたピーク位置 (約 280 eV) にはカーボンの他に C-Si 結合も相当することから、ご指摘の可能性があるかと判断し、その点を追加いたしました。また、Si と SiO_2 との炭素の残留挙動の違いを、酸素を含むか含まないかという視点でポリマーにまで拡張した内容については削除致しました。それに伴い、文章の修正・追加を行いました。

[査読者 1-7]

「3.2. メッシュ・レプリカ法を応用したエッチング速度算出の結果」で、「表面の SiO_2 膜と下地の Si 膜の界面近傍では下地方向に従い酸化度が徐々に低下していく」と記述していますが、その根拠はあるのでしょうか？ 一般に、 SiO_2 膜と Si 基材とは急峻な界面を有します。さらに、この段落でデプスプロファイルの界面位置をどこに定めるか議論していますが、情報深さなどに対する考慮が抜け落ちていますので、この段落はすべて再考ください。

[著者]

ご指摘通り、 SiO_2/Si の界面は急峻であり構造遷移層は約 1 nm しか無いことが分かりましたので参考文献を示しました。

[査読者 1-8]

「3.2. メッシュ・レプリカ法によるエッチング速度算出の結果」で、「 C_{60} イオンエッチングの定常状態は非常に安定していることが報告されている」と

引用しています。しかしながら、A. G. Shard ら NPL グループからはスパッタリング収率がドーズ量依存性を示す例が報告されています[*Surf. Interface Anal.* **39**, 294 (2007).]。 C_{60} イオンエッチングの定常状態が安定か否かは物質依存性が顕著であると考えられ、ここでの C_{60} イオンエッチングの定常状態が大変安定しているとの仮定には根拠がないと考えます。なお、引用文献[12]では、 C_{60} イオンエッチング銃のイオン電流の安定性が議論されており、スパッタ収率の安定性に関する言及ではありません。

[著者]

恐れながら、この場合の定常状態とはエッチング装置の性能としてイオン電流値の安定性を指し、それによるイオン電流密度や単位時間当りのイオンドーズ量が安定していることを示しておりますので、その点を明確にしました。ご指摘にありますスパッタ収率の観点からは、ご例示頂きました[*Surf. Interface Anal.* **39**, 294 (2007).]に示されている通り、イオンビームエネルギーや試料の依存性があり安定なエッチングが行われているとは言えません。ただし、本報で活用しているメッシュ・レプリカ法は、イオンビームの条件 (エネルギーや電流密度等) を同一にして測定試料と SiO_2 試料とのエッチング深さの比から相対値としてエッチング速度を比較するものなので、定常状態のイオン電流値が安定であれば、相対的な比較が可能と示されております ([6])。しかしながら、今回の検討ではエッチング時間を 5 min と 10 min の 2 種類に分けてしまったので、本文ではエッチング初期から定常状態へ入るまでの遷移状態を加味することで考察した結果、影響が低いことを示しました。ただし、試料に依存する C_{60} イオン由来の炭素残渣や分解・損傷の程度等のエッチング速度に影響を与える要因の検証については、今後の課題と致しました。

[査読者 1-9]

一般に C_{60} による有機物のイオンエッチングでは、エッチング速度がイオンドーズ量に依存して変化することが知られています。本論文では、エッチング速度を一定とみなして求めています。エッチング時間を変えたときのエッチング速度の変化は観測されなかったのでしょうか？ すなわち、エッチング時間を変えたとき、エッチング時間とエッチング深さは直線的に変化していたのでしょうか？

[著者]

今回、エッチング時間を変えたとき、エッチング

時間とエッチング深さが直線的に変化したかどうかについては検討できませんでしたので、今後の課題として挙げました。ただ、 C_{60} イオンエッチングが定常状態へ入れば非常に安定であることと、エッチング初期から定常状態へ入るまでの遷移領域の存在がエッチング速度に影響している可能性を示唆している参考文献を示し、考察を加えました。

[査読者 1-10]

また、エッチング後の試料表面にどのようなダメージが蓄積されているのか、調べておくことが重要ですが、エッチング後の組成変化の有無は調べていないのでしょうか？

[著者]

今回、エッチング前後の組成変化の有無について調べられませんでしたので、前記同様、今後の課題として挙げ、関連文献を示し考察を加えました。

[査読者 1-11]

「3.3. 各種ポリマーの C_{60} イオンエッチング速度に影響を与える物性の検討結果」で、耐熱性として融点などの物性と相対エッチング速度との関係を議論しています。ポリマーについては、融点よりもむしろガラス転移温度との関係が議論されていますので、補足するところがあれば補足してください。

[著者]

ポリマーのガラス転移温度を含めた熱的性質と C_{60} イオンエッチング速度との関連性については現在未だ検討中ですので、本文では耐熱性という視点でのみの推察にとどめ補足は割愛しました。文献調査した中でポリマーのガラス転移温度が C_{60} イオンエッチング速度に及ぼす影響を議論したものは見付けられませんでした。C. M. Mahoney らが環境温度を変えて PMMA や PLA を SF_5^+ イオンエッチングした際、エッチング速度と試料のガラス転移温度付近に設定した環境温度との因果関係を報告した例 [Anal. Chem. 79, 828 (2007).]の他に、E. Bourelle らが SF_6 ガスクラスターイオンエッチングした際、エッチング率が試料のフッ化物の融点と相関性があることを示した報告 [Extended abstracts of 4th workshop on cluster ion beam and advanced quantum beam process technology. 41 (2003).]がされており、イオン種が C_{60} イオンとは異なるものの参考となる事例と思われま

[査読者 1-12]

ヤング率、硬度とエッチング速度との関係をわかりやすいように、Fig. 11 を相関図で示した方がよいように思います。

[著者]

ご指導頂きました“散布図”を作成し相関図を新たに加え (Fig. 12)、その結果に対する考察も付け加えました。ただ、元の折れ線グラフもエッチング速度への影響因子を考察の上で必要と考え、最後に記載しました (Fig. 13)。

査読者 2. 眞田則明 (アルバック・ファイ)

本論文は、汎用ポリマー各種の C_{60} イオンスパッタリング速度を報告し、ポリマーの結晶化度、表面硬度との相関について考察を加えています。各種ポリマーの C_{60} イオンスパッタリング速度を、相互比較して論文化したものは極めて少ないといえます。 C_{60} イオンスパッタリングによるポリマーの深さ方向分析は現在実用分析として用いられており、本論文は JSA 読者に対して大変参考になるデータと、貴重な実験指針を与えるものと考えられます。

一方、本論文は、形式を一般的な研究論文の形式に整える必要があります。また、なぜ結晶化度、表面硬度とエッチング速度を比較したのかを明記し、その指針に沿って考察いただくことが必要です。したがって、著者には、以下の点について検討をお願い致します。

[査読者 2-1]

「はじめに」の中で、本論文で著者が「結晶化度及び表面硬度」とエッチング速度との相関を検討した理由を記してください。

[著者]

ご指摘の理由を記しました。

[査読者 2-2]

「実験方法」について、箇条書きは分かりやすいという利点がありますが、他の掲載原著論文と整合性をとるために、できるだけ文章で記載してください。どうしても文章にできない場合は表にしてください。

[著者]

ご指摘の文章を修正致しました。

[査読者 2-3]

同一ポリマーのイオンエッチング速度に影響を与

える物性の一として、試料の密度は無視できないと思われます。密度の異なる試料のエッチング速度が異なる、という結果から、試料間の密度の違いがエッチング速度に与える影響を評価する必要があると思われます。

また、「はじめに」にお示しいただいた指針に対して、考察の結果を明記いただければと思います。

【著者】

密度計による測定は行えませんでした。ただ、密度は結晶化度と同様に、エッチング速度に対しては同一ポリマー内で比較できる物性と考えています。その点について説明を補足しました。

また、「はじめに」で示した指針に対して、考察の結果を明記しました。

【査読者 2-4】

実験方法の部では、メッシュ・レプリカ法と改良メッシュ・レプリカ法について概略を説明するにとどめ、改良の検討結果及び考察は、3 節の測定結果及び考察の項目に移動させた方がわかりやすいのではないのでしょうか。

【著者】

ご指摘の修正を致しました。