

# ポリマーのオージェ分析における電子線損傷と冷却効果

関根 哲、池尾信行、長澤勇二

日本電子株式会社  
〒196 昭島市武蔵野3-1-2

ポリマーに電子線を照射したとき生じる損傷には、電子線が直接作用して起こるものと、熱的な作用で起こるものがある。ポリ塩化ビニルを温度を変えて測定した実験から、前者は、10kVの場合 $0.3C/cm^2$ 以下では無視できるほど小さいことが解かった。後者は、10kV、 $0.2\mu A$ 、 $60\mu m\phi$ の場合 $-185^\circ C$ であれば無視できるほど小さいことが解かった。これらの結果からポリマーのAES分析の条件を定量的に考察した。

## 1. はじめに

ポリマーはオージェ分析にとって難しい材料である。その理由は、第一に多くのポリマーは電気伝導性が低くチャージアップしやすいこと、第二に電子線照射により損傷を受けやすいことである。試料のチャージアップを防ぐ方法として、試料を傾斜させ電子線入射角（試料法線を基準）を大きくとること、一次電子線の加速電圧を低く設定すること、試料を薄片にして導電性の基板の上に置くこと、分析部分以外を金属箔や金属メッシュなどで覆うことなどの方法が知られている。これらの方法でチャージアップはかなり解決できる。電子線損傷を防ぐ方法としては、試料冷却が有効な場合が報告されている。<sup>1,2)</sup> ポリマーの電子線損傷は、電子線の「放射線としての効果」に起因するもの、即ち電子線のドーズ量の増大に伴って進行する損傷と、電子線照射に伴う温度上昇に起因するものがある。<sup>1)</sup> このような試料の損傷は、試料の測定環境や測定条件を適切に選択することによって避けられる場合も多い。本報告では、ポリ塩化ビニル(PVC)を取り上げ、電子線損傷を避けるような分析条件を定量的に検討した。

## 2. 実験

PVC試料をマイクロトームで約 $200nm$ の厚さの切片にして金属試料台(銅に金メッキ)の上に固定した。測定に使用したオージェ電子分光装置はJAMP-7100E(日本電子製)で、測定条件は以下の様であった。加速電圧： $10kV$ 、ビーム電流： $0.2\mu A$ 、試料傾斜： $60^\circ$ 、ビーム径： $60\mu m\phi$ 、測定温度： $室温(24^\circ C)$ 、 $-100^\circ C$ 、 $-150^\circ C$ 、 $-185^\circ C$ 。なお、温度は試料台上で測定したもの

である。測定したスペクトルの一例を図1に示した。上は室温で測定したもので、損傷のためC1が失われ、小さなピークしか得られなかった。逆にCが表面に濃縮し、大きなピークとして記録された。下は $-185^\circ C$ で測定したもので、大きなC1ピークが観測され、損傷が抑えられていることが解る。ここでは、PVCの損傷を表すパラメータとして、C濃度(%)に対するC1濃度(%)の比を導入する。損傷が増大するに従ってC1/C比が小さくなる。先に示した4種類の温度のもとで、電子線ドーズ量に対するC1/C比の変化を測定した。結果を図2に示した。この測定では、最大ドーズ量に達するまでの時間は約30分であった。

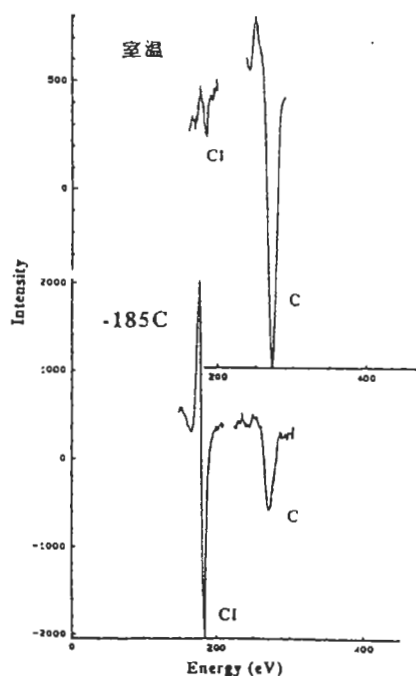


図1. PVCのスペクトル(上:室温で測定、下: $-185^\circ C$ で測定)。

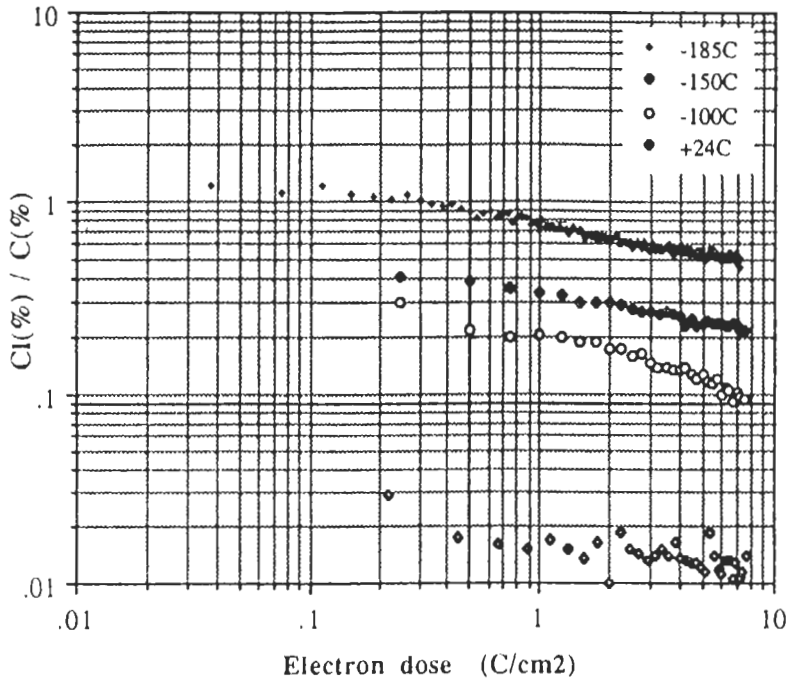


図2. 4種類の温度（24°C、-100°C、-150°C、-185°C）のもとで測定した、電子線ドーズ量に対するCl(%) / C(%)比の変化。条件は加速電圧10 kV、ビーム電流0.2 μA、ビーム径60 μm、試料傾斜60°（試料はPVC）。

### 3. 実験結果の考察および損傷が無視できる測定条件の検討

図2から解るように、PVCでは-185°Cに冷却すれば、ドーズ量が0.3 C/cm<sup>2</sup>以下では損傷はほとんど無視できるほど小さい。損傷に対する測定温度の影響は非常に大きく、-185°Cから-150°Cへ温度を上昇させると、ビーム照射開始後ほとんど一瞬にして大きな損傷（Cl/C比が1から0.4へ）を受ける。これは、-185°Cで7 C/cm<sup>2</sup>以上照射した場合（Cl/C ≒ 0.5）より大きな損傷である。このようにPVCでは、電子線の放射線効果に起因する損傷よりも、温度上昇に起因する損傷が起きやすい。このように熱に敏感な理由は、Clが周囲のHと結合してHClを生成する反応の活性化エネルギーが低く、比較的低い温度でこの反応が起こるためである。

1.3) 生成されたHClは試料外へ放出されるので、Clピーク強度低下、Cピーク強度増大となって観測される。図2の結果をもとに、損傷の影響が無視できるようなPVC測定条件を検討した。

#### ドーズ量効果

ビーム電流を  $i$  (A)、照射時間を  $t$  (s)、照射面積を  $S$  (cm<sup>2</sup>) とすると、ドーズ量  $D$

(C/cm<sup>2</sup>) は、

$$D = i t / S \quad (1)$$

で表される。図2の結果から、加速電圧10 kVでは、0.3 C/cm<sup>2</sup>以下であれば、ドーズ量効果は無視できる。従って許される照射時間は、

$$t \leq 0.3 S / i \quad (2)$$

で与えられる。ビームの直径を  $d$  (μm) とすれば、

$$t \leq 0.24 \times 10^{-8} d^2 / i \quad (3)$$

で表される。図3に、(3)式を用いて計算した、ビーム径に対する0.3 C/cm<sup>2</sup>のドーズ量を与える照射時間の関係を示した。グラフは、ビーム電流がそれぞれ、10<sup>-9</sup>、10<sup>-8</sup>、10<sup>-7</sup>Aの場合である。この図を使えば、安全なビーム径を簡単に知ることができる。たとえば、もし100 sの照射時間であれば、10<sup>-9</sup>Aの場合6.5 μmφ以上、10<sup>-8</sup>Aの場合20 μmφ以上、10<sup>-7</sup>Aの場合65 μmφ以上のビーム径が必要と解る。また、この図はオージェマップ

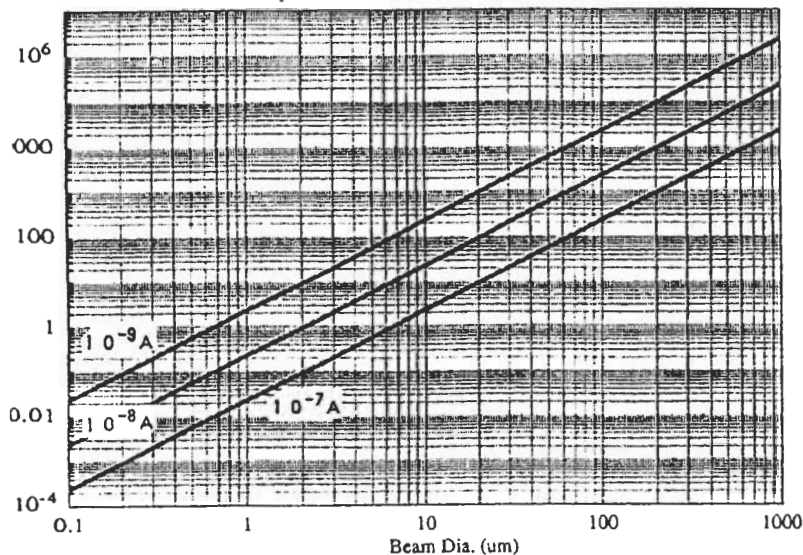


図3. ビーム径に対する $0.3 \text{ C/cm}^2$ のドーズ量を与える照射時間の関係。グラフは、ビーム電流がそれぞれ、 $10^{-9}$ 、 $10^{-8}$ 、 $10^{-7} \text{ A}$ の場合について示した。

測定条件を決めるためにも利用することができる。たとえば、 $10^{-8} \text{ A}$ で $0.2 \mu\text{m}$ φのビーム径でマッピングを行うときは、 $0.01 \text{ s}$ ／素以下の計測時間にしなければならないと解

#### 度上昇

試料に電子線を照射し、温度が平衡状態に達したとき、照射領域の中心付近の温度上昇は、 $\text{astaining}$ によれば次の式で表される。<sup>4)</sup>

$$\Delta T = 1.14 i V / (C d) \quad (4)$$

はビーム電流 ( $\mu \text{ A}$ )、 $V$ は加速電圧 ( $\text{k V}$ )、

$C$ は熱伝導率 ( $\text{cal cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )、 $d$ はビームの直径 ( $\mu \text{ m}$ )である。この式を用いてPVCの温度上昇を推定した。図4は、加速電圧を $10 \text{ k V}$ 、熱伝導率を $3 \times 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とし、ビーム電流が $10^{-9}$ 、 $10^{-8}$ 、 $10^{-7} \text{ A}$ に関する、ビーム径と温度上昇の関係を示したものである。図から、もし温度上昇を $20^\circ$

$\text{C}$ 以下に抑えるのであれば、ビーム電流が $10^{-9}$ 、 $10^{-8}$ 、 $10^{-7} \text{ A}$ に対して、それぞれ $2 \mu\text{m}$ 、 $20 \mu\text{m}$ 、 $200 \mu\text{m}$ 以上にしなければならないことが解る。PVCの軟化温度は $65 \sim 85^\circ \text{ C}$ 、可塑性を示す温度は $120^\circ \sim 150^\circ \text{ C}$ 、熔融温度は $170^\circ \text{ C}$ 、分解温度は $190^\circ \text{ C}$ である。一般にポリマーは低い温度で変質し、ま

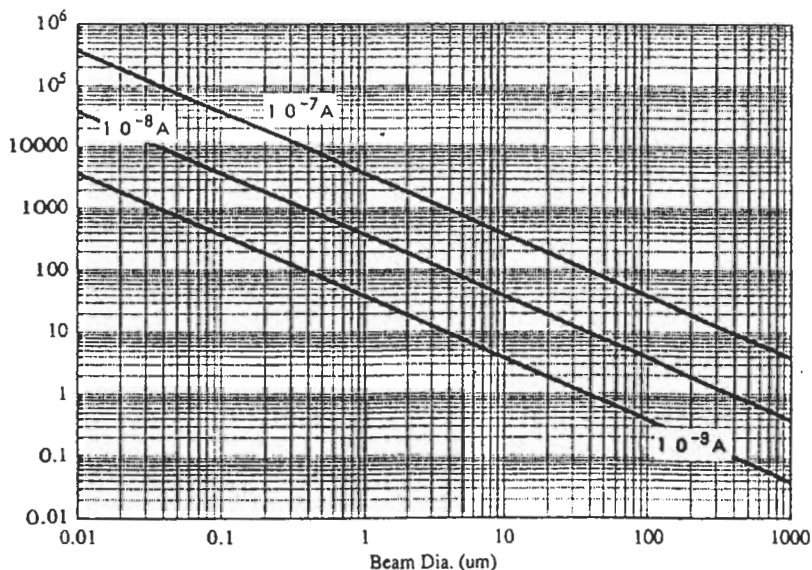


図4. ビーム径と温度上昇の関係 (ビーム電流が $10^{-9}$ 、 $10^{-8}$ 、 $10^{-7} \text{ A}$ の場合)。条件: 加速電圧 $10 \text{ k V}$ 、熱伝導率 $3 \times 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

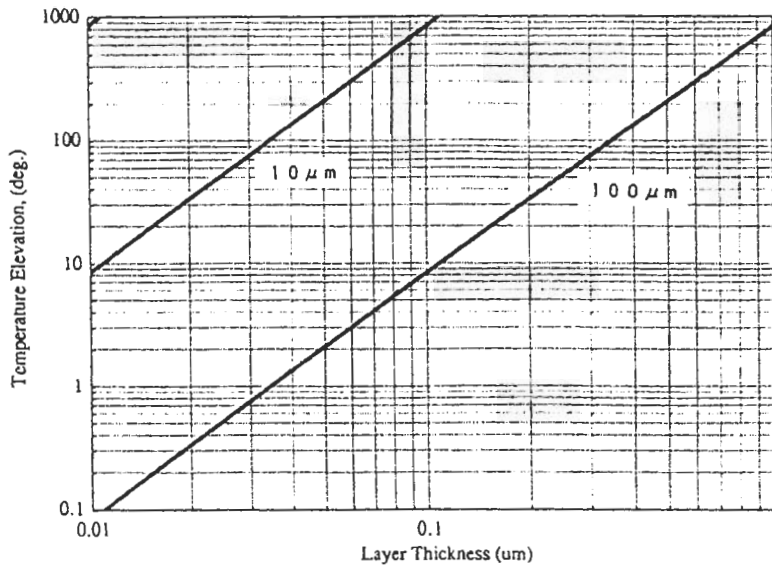


図5. 膜厚と表面温度の上昇の関係。グラフは、10 kV、 $10^{-7}$  Aの照射条件で、ビーム径が10  $\mu$ m、100  $\mu$ mの場合。

た熱伝導性が低いため温度上昇しやすいので、過熱を避けるよう分析条件を選ぶことが重要である。

#### 薄膜の場合

金属基板に密着させたポリマー薄膜の表面温度について考察する。厚さ  $L$  (cm)、熱伝導度  $C$  ( $\text{cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) の試料に電子ビームを照射する。いま、ビームの照射面積を  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) とし、体積  $S \times L$  の中でエネルギー  $Q$  (W) が一様に消費され熱に変換されたとすると、定常状態において試料最表面の温度は基板に対して、

$$\Delta T = 0.5 QL / (CS) \quad (5)$$

だけ高くなる。ここでは、放射による空間への熱の放出は無いと仮定し、熱は全て試料から基板へ流れ込むとしている。PVCに加速電圧10 kVの電子線を照射すると、約2.5  $\mu$ m程度の深さまで電子線が浸入する。<sup>5)</sup> いま、電子線のエネルギーは浸入範囲内で全て消費され熱に変換されると仮定する。発熱量  $Q = iV$  は一様と仮定すると、厚さ  $L$  内での発熱量  $Q^*$  は、

$$Q^* = iVL / 2.5 \times 10^{-4} \quad (6)$$

で表される。いま、 $Q$ の代わりに、 $Q^*$ を(5)式に代入すれば表面の温度が得られる。図5は

この式を用いて計算した膜厚に対する表面温度の上昇の関係を示した。計算は10 kV、 $10^{-7}$  Aの照射条件で、ビーム径が10  $\mu$ m、100  $\mu$ mについて行った。高温では放射の効果で、図に示す温度より低いものと思われる。また、走査像の測定においても、ビームの滞在時間が短時間なので、熱平衡状態に達する前にビーム照射が終わり、図で示す温度よりは低いと予想される。

#### 4. まとめ

ポリマーのオージェ分析における試料の電子線損傷の問題を、ポリ塩化ビニル(PVC)を取り上げ定量的に検討した。電子線損傷には、電子線の放射線としての効果に起因するもの、即ち電子線のドーズ量の増大に伴って進行する損傷と、電子線照射に伴う温度上昇に起因するものがある。PVCは、比較的低温でClが周囲のHと反応してHClを生成するため、後者に起因する損傷が大きい。このため、試料の冷却が極めて有効である。PVCの安全な測定条件は $-185^\circ\text{C}$ で $0.3\text{C}/\text{cm}^2$ 以下の時である。試料の真の状態を分析するためには、加速電圧、ビーム電流、ビーム径、照射時間、試料厚、温度など測定条件を適切に選択することが重要である。

#### 参考文献

- 1) T. Sekine, N. Ikeo, Y. Nagasawa and J. Kikuma, *Surf. Interface Anal.* (to be published)

- 2) 萩原俊弥、田沼繁夫、長澤勇二、池尾信行、  
表面科学、13、472 (1992)
- 3) 志智雄之、有田雅晴、分析化学、38、463  
(1989)
- 4) R. Castaing、Advances in Electronics and  
Electron Physics、13、317 (1960) Academic  
Press、New York
- 5) 電子・イオンビームハンドブック、2版、日本  
学術振興会第132委員会編、p.260 (1975)、日  
刊工業新聞社

## 議論

査読者 田中浩三 (住友化学)  
田沼繁夫 (ジャパンエナジー分析センター)  
志智雄之 (日産アーク)

田沼：「電子線損傷をさける分析条件を定量的に検討した」とありますが、これはPVCでは、塩素脱離を防ぐ条件と同一であると考えてもよろしいでしょうか？

著者：最も起こりやすい反応が塩素脱離ですので、損傷の主体は塩素脱離だと思います。ですから塩素脱離を防ぐ条件と同一であると考えてもよいと思います。

田沼：「Clが周囲のHと結合して…」とありますが、このとき反応の活性化エネルギーはどのくらいですか？

著者：3 kcal/molくらいです。

田中：試料冷却法を用いた場合に見逃しがちな問題点として、電子線照射により発生したガス成分の再吸着、反応の問題があるのではないかと思います。本件の場合にも、もし試料が十分冷却されているのであれば発生したガス成分等の再吸着も考えられるのではないかと思います。特に、電子線照射により生成したラジカル種などの反応性が高く、吸着しやすいことも考えられます。この場合、観測されるClには熱平衡における吸着Cl化合物の寄与が混入しており、その寄与の程度の評価についてコメントがあれば付記していただきたいと思います。

著者：指摘されたガス成分等の再吸着、吸着Cl化合物の混入などがあると思いますが、AESのは観測結果は塩素脱離とそれらの総合的なもので、その内訳は解りません。

田中：Clの強度減少の少なくとも一部を熱分解と関連させて議論するならば、熱分解で発生することが既に知られているガス成分（例えば熱分解ガスクロマトグラフィーのデータ類から類推される成分、ただしこの場合は不活性ガス中）

を本測定系においてもモニターする、あるいは真空加熱した試料と電子線照射した試料の表面を他の表面分析手段（XPS、TOF-SIMSなど）と比較するといった実験が、今後必要ではないかと思われまます。

著者：そのとうりと思います。

田中：Cl/C比はatom%比よりも、peak-to-peak比で表わしたほうが誤解がなく、適切と思われまます。PVC-(CH<sub>2</sub>CHCl)<sub>n</sub>-は、Cl/Catom%比は本来、0.5のはずですが。

著者：この関連の実験と解析で、PVC中のClとCの相対感度の導出も検討しました。標準試料を用いないで、測定試料のデータだけ（この場合は分解により組成が異なるスペクトルセット）から計算するものです。その結果得られた相対感度を使ってCl/C比を求めました。そこに誤差があるために0.5にはなっていないと思われまます。確かにpeak-to-peak比で表わしたほうが誤解が無いと思われまます、「電子線損傷をさける分析条件を定量的に検討する」ことにおいては問題ないと考えまます。

志智：使用したPVCの種類、添加剤のを明記すべきである。添加剤の量などにより劣化の度合いが変化すると考えられる。

著者：残念だがわかりまません。

志智：溶剤抽出などの前処理は行っていないのか？

著者：行っていない。

志智：通常、添加剤の一種である可塑剤が表面に表面にブリードアウトし、そのまま分析すると表面に塩素の少ないデータになっていると考えられるがどうか？

著者：実際には塩素の多いデータになっていた。50%以上であった。相対感度因子の精度の問題もあると思う。理由はよくわからない。

志智：4式と5式について、温度上昇の議論に比熱は考慮しなくてよいのか？

著者：定常状態を仮定しているので考慮しなくてよい。