

技術報告

TOF-SIMS による有機材料の Ar-GCIB 切削断面観察

飯田 真一*

アルバック・ファイ株式会社 分析室
〒253-8522 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 370 番地
*shinichi_iida@ulvac.com

(2015 年 1 月 6 日受理: 2015 年 1 月 30 日掲載決定)

C₆₀ イオン銃や Ar ガスクラスターイオン銃の利用により, TOF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) による有機材料の深さ方向分析の応用が急速に広がっている. 本稿では, 化学種の正確な深さ分布情報を得ることを目的として開発した, TOF-SIMS による Ar-GCIB による切削断面観察法を紹介し, その有用性について検討した結果を報告する. 本観察法は, 分子構造を維持したままの断面観察が可能であり, 3 次元スパッタデプスプロファイルでは得られない正確なスケールの分子種の分布情報が得られることから, 複雑な有機材料の構造解析に有効であることを示した.

Cross-section Observation of Organic Materials utilizing Ar-GCIB by TOF-SIMS

Shin-ichi Iida*

ULVAC-PHI Inc.
Enzo 370, Chigasaki, Kanagawa, 253-8522, Japan
*shinichi_iida@ulvac.com

(Received: January 6, 2015; Accepted: January 30, 2015)

Application of depth profile for organic materials in TOF-SIMS (Time-of-flight secondary ion mass spectrometry) has been spread rapidly by utilizing C₆₀ ion beam and Ar-GCIB (Ar gas cluster ion beam). In order to obtain accurate chemical depth distributions, we developed a cross-section observation method in TOF-SIMS using Ar-GCIB. This report describes the result of studies for usefulness in this method. A cross-section observation maintaining molecular structures can be obtained in this method, it is therefore, useful for structure analysis of complex organic materials by depth distributions of molecular species in an accurate scale, which is difficult in three dimensional sputter depth profile.

1. はじめに

飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS; Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) は, 最表面の分子種の情報を非常に高感度かつ, 高空間分解能, 高質量分解能で分析できる手法で, ポリマーや樹脂など有機材料表面の化学構造解析に広く用いられている. 特に最近の有機デバイスは, 様々な機能を持たせるために, 材料の表面近傍に添加剤や積層構造を付加するなど, 表面だけでなく, 表面下の組成や構造が複雑化してきている. しかも, 製品に

なるまでに多くの工程があり, 設計通りの機能が発揮されるとは限らない. そのため, 材料の機能性を評価する上で, キーとなる分子種の 3 次元的な解析を行うことが, これまで以上に重要になってきている. TOF-SIMS は強力な化学構造解析ツールの一つではあるが, その情報深さは数 nm 以下と極めて浅いため, 深さ方向の分布を調べるためには, 何らかの方法で表面を除去する必要がある. 金属や半導体材料の深さ方向分析に用いられる O₂⁺あるいは Cs⁺イオンは, 有機材料に対しては, スパッタにより分

子構造を破壊してしまうため適さない。また、イオンミリングや FIB (Focused Ion Beam) 装置を用いた断面作製も同じ理由で適さない。一方、マイクロームなど刃を用いた物理的な切断による断面作製は、切断時の汚染あるいは、成分の浸み出しが起こるため困難である。したがって、これまでは、有機材料に関しては表面の汚染を除去することさえ不可能であった。近年、有機材料にほとんど損傷を与えず表面層を除去できる C₆₀ イオン銃や、Ar ガスクラスターイオン銃が開発された[1-4]。これらのスパッタ用イオン銃の実用化により、TOF-SIMS における有機材料の深さ方向分析は、面分布測定とスパッタとを繰り返すことによる 3 次元スパッタデプスプロファイリング(sputter depth profiling)が一般化され、薬剤や細胞など有機材料の 3 次元イメージ解析例が多数報告されている[5-7]。しかしながら、この方式は、最表面が平坦でかつ、各層が均質であり、測定領域内が全て同じスパッタレートであるという前提が不可欠で、例えば、表面に凹凸を有する場合や、ブレンドポリマーのように不均一な組成分布を持つ場合など、正確な深さ情報が得られないことが報告されている[8-10]。また、深く掘れば掘るほどミキシングの影響が大きくなり、深さ分解能が劣化するというデプスプロファイリングに特有の問題もある[11,12]。本稿は、正確な深さ情報を得ることを目的として、Ar ガスクラスターイオンビーム (Ar-GCIB) による切削断面観察法を提案し、その有用性について工業製品を用いて検討を行った結果を報告する。また、従来の断面加工法の一つであるイオンミリング装置で作製した断面との比較についても併せて報告する。

2. 実験

2.1 実験装置

本実験に用いた TOF-SIMS 装置はアルバック・ファイ社製 PHI TRIFT V nanoTOF で、Ar ガスクラスターイオン銃がスパッタ用イオン銃として搭載されている。測定用イオンビームは 60 keV Au₃⁺、スパッタ用イオンビームは 20 keV Ar₂₅₀₀⁺ で、測定時及び、スパッタ時には 10 eV の中和電子を用いた。デプスプロファイル取得後のクレーターの深さ計測は、触針式深さ計測器 (Dektak 6M, Veeco) を用いて行った。また比較のため、イオンミリング装置 (E-3500, 日立ハイテクノロジーズ) を用いて断面を作製した。このときのスパッタイオンは 6 keV Ar⁺ を用いた。

2.2 Ar-GCIB 切削断面作製

我々が開発した、Ar-GCIB を用いた場合切削断面作製法[13]を以下に述べる。Ar-GCIB を用いた場合、有機材料に対するスパッタレートは、1 μm/分以上の速いレートが得られる。一方、無機材料に対するスパッタレートは極端に遅いとされている[14]。この性質を利用すると、有機材料表面に金属マスクを置き、その上からマスクごと Ar-GCIB を照射することで、簡便に有機試料断面が作製できる (図 1)。Ar ガスクラスターイオン銃の入射角は試料表面法線方向から 40 度であるため、実際のスケールから約 1.3 倍引き伸ばされた断面 (斜面) となる。断面作製後、TOF-SIMS 測定を行う。今回、金属マスクには厚さ 50 μm のチタン板を用いたが、スパッタレートが有機材料に対して十分遅い金属であれば代用可能である。

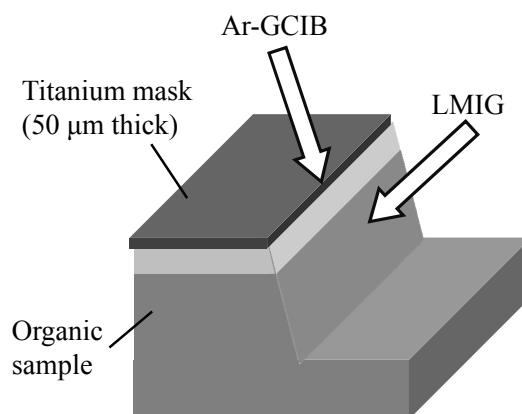


Fig.1. Schematic illustration of the Ar-GCIB cross-section imaging method.

本実験で用いた試料は、厚さ 100 μm のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムに貼り付けた厚さ 46 μm の接着テープと、厚さ 10 μm の食品用ラップフィルムの 2 種類である。接着テープはポリプロピレン (PP) とアクリル系粘着剤の 2 層構造を有し [15]、また、食品用ラップフィルムは、1) ポリエチレン、2) ポリエチレン+ナイロン 6,6、3) ポリエチレン、4) ナイロン 6,6、5) ポリエチレン、6) ポリエチレン+ナイロン 6,6、7) ポリエチレンの 7 層構造を有することが分かっている [16]。Ar-GCIB による断面加工時間は、46 μm の接着テープでは 1,600 秒、10 μm のラップフィルムでは 600 秒であった。また、ドーズ量はそれぞれ、 $\sim 9 \times 10^{16}$ ions/cm² (ラスターサイズ 400 μm × 400 μm, 電流量 15 nA から算出)、 $\sim 6 \times 10^{16}$ ions/cm² (ラスターサイズ 300 μm × 300 μm, 電流量 15 nA から算出) であった。なお、本稿ではデータは示さ

ないが、チタン板上にこれらの 10 倍以上のドーソ量 (~ 10^{18} ions/cm²) を投入してもクレーターは検知されなかった。また、断面作製後の試料からのチタンは、TOF-SIMS による検出下限以下であった。

3. 結果

3.1 接着テープ/PET

TOF-SIMS による接着テープ/PET の Ar-GCIB デプスプロファイルの結果を図 2(a) に示す。PP、アクリル系粘着剤、PET の 3 層構造が観察された。PET の特徴的なピークの一つである $C_7H_5O_2^-$ (m/z 121) のプロファイルは階段状になっているが、このピークはアクリル系粘着剤そのもののスペクトルからもわずかに検出されたことから、ミキシング等による人為的なものではないことを確認した。デプスプロファイル取得後、クレーターの深さを計測したところ、62 μm であった。ただし、各層のスパッタレートが異なるため、横軸を深さに変換することはできない。そこで、Ar-GCIB 切削断面を作製し、TOF-SIMS イメージを取得した。その結果を図 3 に示す。3 層構造が明瞭に観察されており、スケールの比から PP 層及び、粘着剤層の厚さはそれぞれ 28 μm 、18 μm であることが分かった。これらの結果より、PP、粘着剤、PET 各層のスパッタレートはそれぞれ、3.0 $\mu\text{m}/\text{分}$ 、4.5 $\mu\text{m}/\text{分}$ 、1.8 $\mu\text{m}/\text{分}$ と算出され、図 2(a) に示すデプスプロファイルの横軸を、時間から深さに変換することが可能となった (図 2(b))。Ar-GCIB 切削断面観察法により、スパッタデプスプロファイルでは得られなかった正確なスケールの分子種の深さ

分布情報が得られた。

Ar-GCIB 切削断面観察法における界面分解能は、一次イオンのビーム径で決まる。PP/粘着剤層及び、粘着剤/PET 層の界面分解能を、 $C_3H_3O_2^-$ 及び、 $C_7H_5O_2^-$ のピーク強度が最大値の 16 % から 84 % まで変化した距離で定義したところ、切削断面観察法ではそれぞれ 450 nm、600 nm であった (参考文献[13] Figure 5 参照)。今回の測定は詳細なスペクトル解析を行うことを想定しているため、測定用イオンには、高質量分解能が得られるバンチングビームを使用した。着目ピークに質量干渉がなく、高質量分解能を必要としない場合には、ビームのバンチングを行わずに TOF-SIMS イメージを取得することが可能となり、100 nm 以下のビーム径、すなわち、100 nm 以下の界面分解能が得られる。その一方で、図 2(b) のデプスプロファイルの界面分解能は、650 nm、1,500 nm と深さに伴う大幅な低下が見られた。スパッタデプスプロファイリングでは、現実的な測定時間でより深い領域まで分析するためにスパッタイオンのエネルギーを上げると、ミキシングにより界面分解能が低下する。逆にエネルギーを下げるとミキシングの影響は抑えられるが、スパッタレートが遅くなる問題を抱えている。Ar-GCIB 切削断面観察法は、こうした問題とは関係なく、複雑な層構造を持つ有機材料のより深い領域の化学構造を同定できる有効な手段と言える。

次に、Ar-GCIB による切削断面と、イオンミリング装置による切削断面との比較を行った。図 4 にイオンミリングにより作製した断面の光学顕微鏡像を

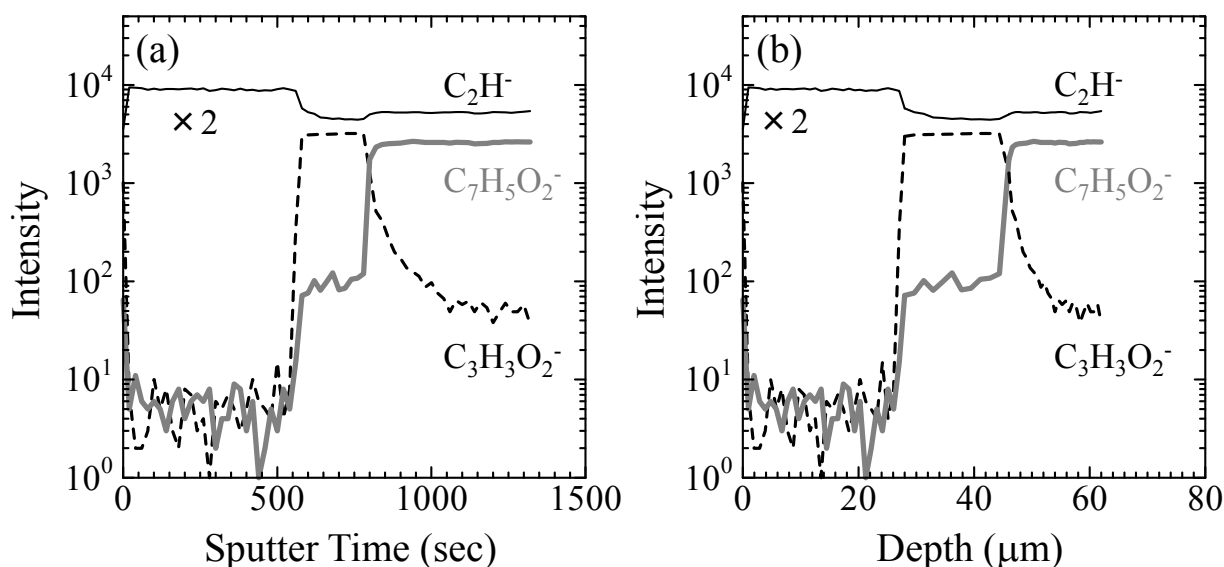


Fig.2. Changes of the secondary ion intensities (a) with respect to the sputter time, (b) with respect to the depth after correction of the sputter rate in each layer.

示す。本加工法でも PP, 粘着剤, PET の 3 層構造が明瞭に観察された。ただし、両加工法で作製した断

面の PET 層から抽出した TOF-SIMS スペクトルを見比べると、図 5 に示すように Ar-GCIB 切削断面では、

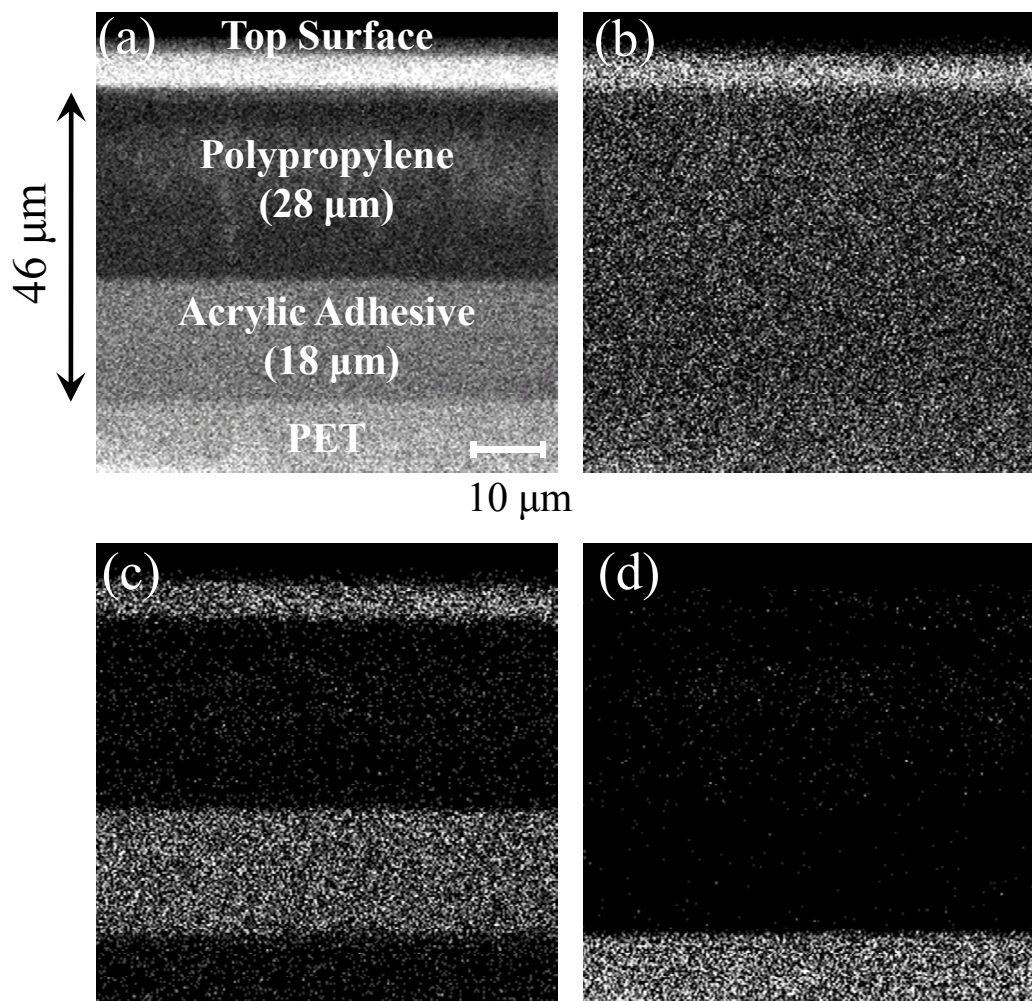


Fig.3. Ar-GCIB cross-section images of adhesive tape on PET film. (a) Total ion, (b) C_2H^- , (c) $C_3H_3O_2^-$, and (d) $C_7H_5O_2^-$ images.

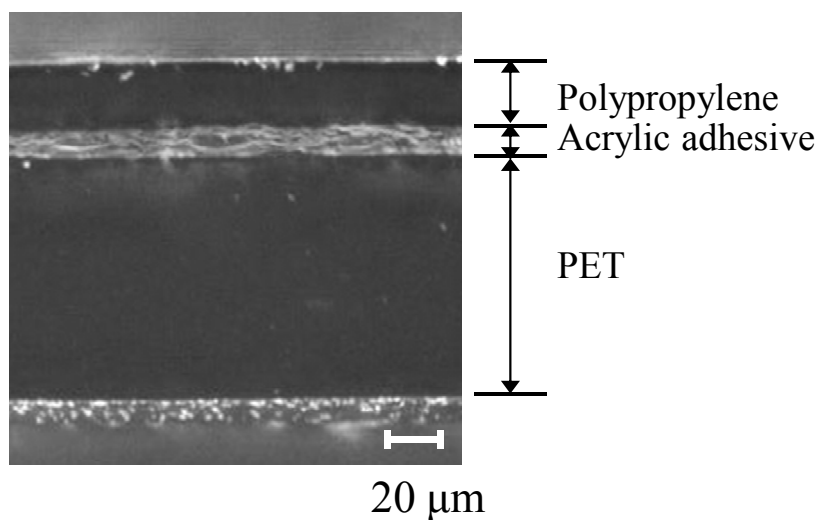


Fig. 4. Optical microscope image of cross-section of adhesive tape/PET film. Cross-sectioning was performed by ion milling.

PET の分子構造を反映したフラグメントパターンが検出された一方、イオンミリングにより作製した断面では、ほぼ全ての PET の分子構造に関する情報が

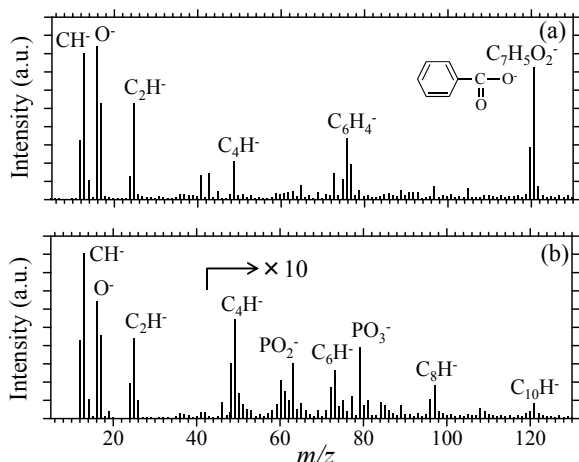


Fig. 5. Negative ion spectra at PET region extracted from acquired data as shown in Figs. 3 and 4. Cross-sections were prepared by (a) Ar-GCIB and (b) ion milling.

失われ、大半が C_nH に変わった. 図 5(b) のスペクトルから何の材料かを言及することは不可能であり、より詳細な化学構造解析を行うためには Ar-GCIB による切削が不可欠であると言える.

3.2 食品用ラップフィルム

図 6 に TOF-SIMS による食品用ラップフィルムの Ar-GCIB デプスプロファイルと、各層での代表的な CNO^- イメージを示す. CNO^- はナイロン 6,6 の主なフラグメントピークの一つである. イメージの視野は $50 \mu m \times 50 \mu m$ である. 2 層目と 6 層目に X 方向に伸びたマイクロサイズの繊維状の構造物が存在することを示唆している. このデプスプロファイルは約 100 点のデータ点数から成り、また、各点では 2 次元イメージを有するため、3 次元イメージを構築することが可能である. 図 7(a) に CNO^- 及び C_2H^- のイメージから構成した 3 次元イメージを示す. さらに、図 8(a), (b) に、図 7(a) に示した 3 次元イメージから

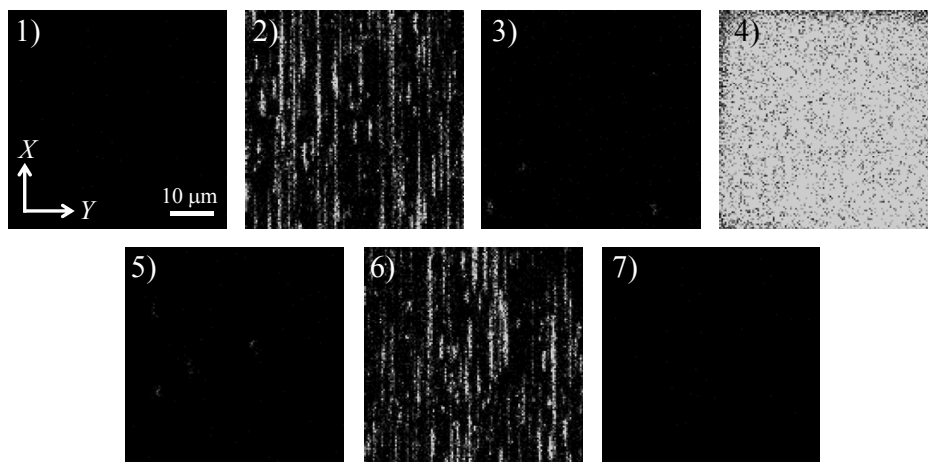
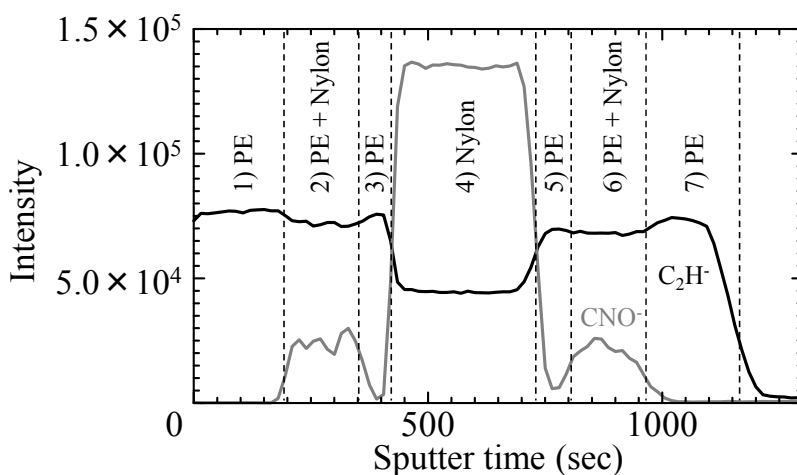


Fig. 6. Result of Ar-GCIB depth profiling of wrap film, and typical CNO^- images at respective layers. Size of the image was $50 \times 50 \mu m^2$.

抽出した X-Z 面, Y-Z 面イメージを示す. 3次元イメージ解析により, 繊維状ナイロンの存在が確認できた. 次に Ar-GCIB 及びビオンミリングで作製したラップフィルム断面を観察した結果を図 8(a'), (b')に示す. CNO^- , C_2H^- イオン共に質量干渉がなかったため, こ

こではビームのバンチングは行わず, 空間分解能を重視したイメージを取得した. 図 8(a)と(a'), 図 8(b)と(b')との比較を行うと, 両者のスケールが一致しないことが分かった. 例えば, 4層目のナイロン層の厚さは図 8(a')よりも図 8(a)の方が厚く, 図 8(b)と(b')

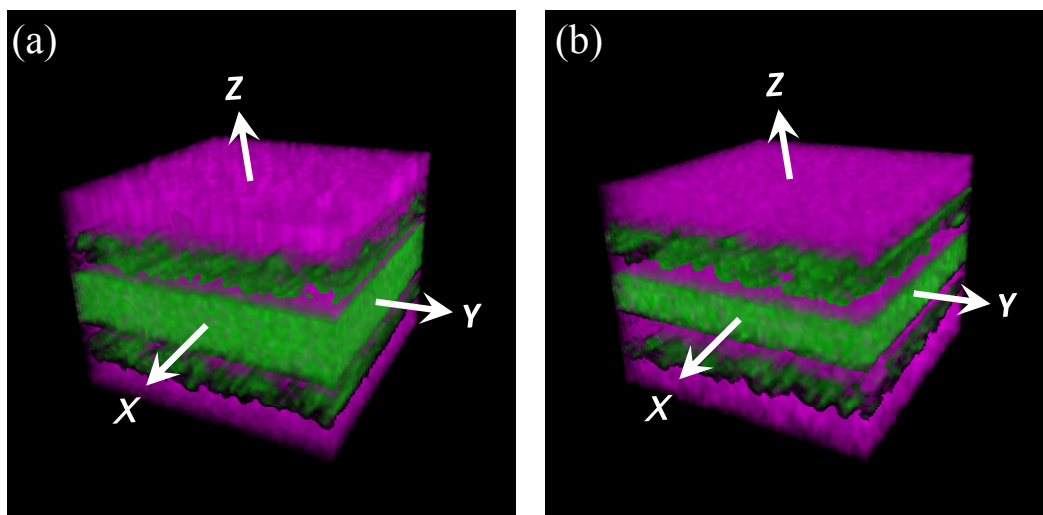


Fig. 7. Three dimensional images of CNO^- (green) and C_2H^- (purple), (a) before and (b) after the scale correction. Size of the image was $50 \times 50 \times 10 \mu\text{m}^3$.

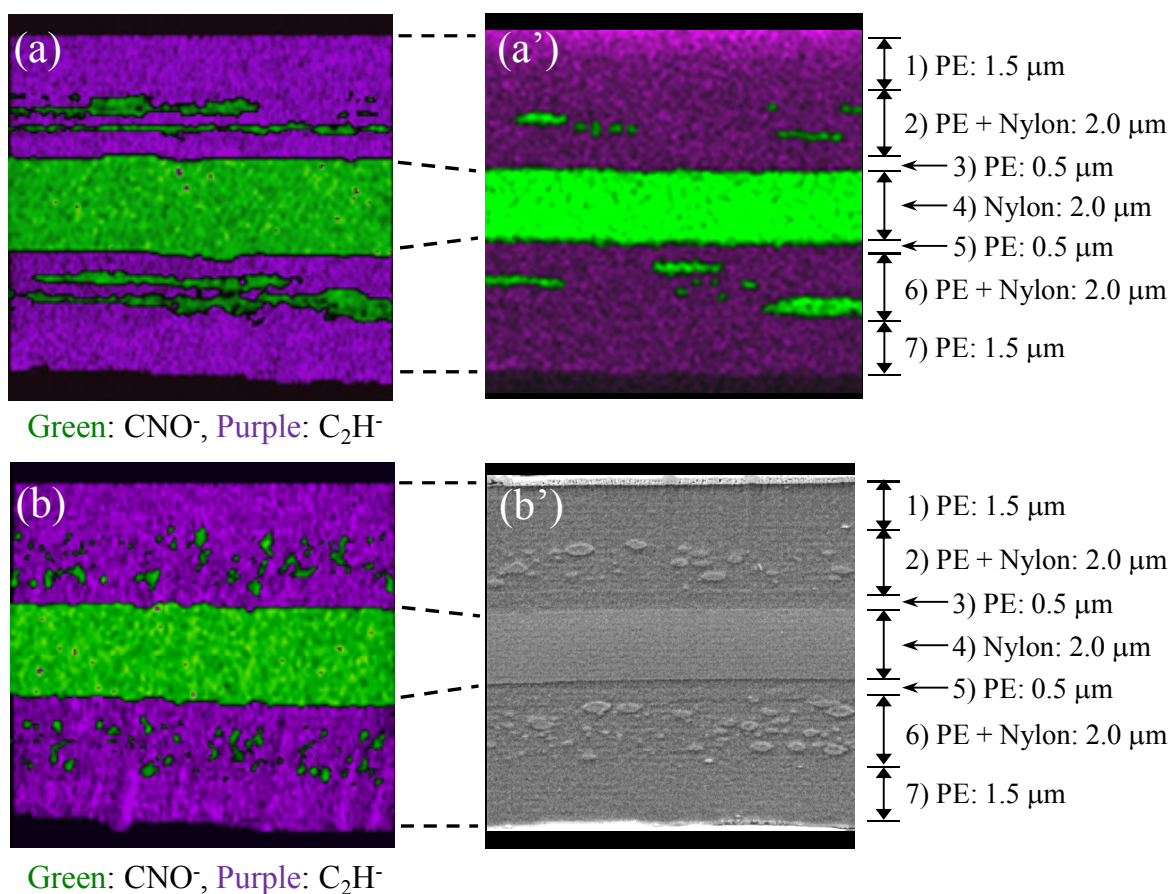


Fig. 8. (a) X-Z and (b) Y-Z plane images extracted from three dimensional image of Fig. 7(a). For comparison, negative ion image of cross-section by Ar-GCIB, and SE image of cross-section produced by ion milling were shown in (a') and (b'), respectively.

についても同様であった。これはポリエチレンとナイロンとでスパッタレートが異なる（ナイロンの方が遅い）ため、スパッタデプスプロファイルから 3 次元イメージを構築する際には注意が必要である。そこで、実スケールの 3 次元イメージを得るために、図 8(a')及び(b')に示した断面観察結果に合うように、図 7(a)の 3 次元イメージのスケールを補正した。そ

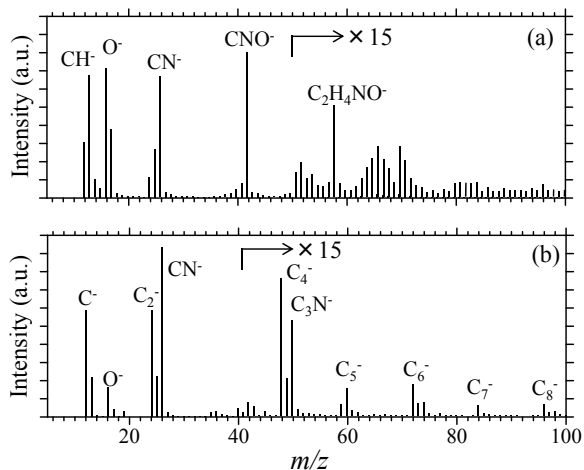


Fig. 9. Negative ion spectra extracted from 4th nylon layer of wrap film. Cross-sections were prepared by (a) Ar-GCIB and (b) ion milling.

の結果を図 7(b)に示す。Ar-GCIB デプスプロファイルと、Ar-GCIB 切削断面観察の組み合わせにより、スケールの正確な分子種の 3 次元イメージ解析が可能となった。

次にこの食品用ラップフィルムについても、Ar-GCIB 及び、イオンミリングにより作製した断面の比較を行った。図 9 に 4 層目のナイロン層のスペクトルを抽出して両加工法を比較した結果を示す。Ar-GCIB 切削断面ではナイロンの分子構造が維持されているのに対し、イオンミリングによる断面では、ナイロンの構造が壊れ、ピークの大半が C_n^- に変わった。また、図 10 に示す TOF-SIMS イメージからもイオンミリング加工により、ナイロンのメインピークである CNO^- が消失していることが分かり、有機材料の詳細な構造解析には Ar-GCIB による切削が不可欠であることを明らかにした。

以上の結果から、Ar-GCIB による切削断面観察法は、分子構造を維持したままの断面観察が可能で、かつ、化学種の正確な深さ分布情報が得られる有効な手法であることを示した。また、Ar-GCIB 切削断面観察法は全ての手順が *in-situ* 環境下で行えることも利点の一つであり、大気と反応しやすい材料や、TOF-SIMS 装置内で冷却あるいは加熱しながらの加

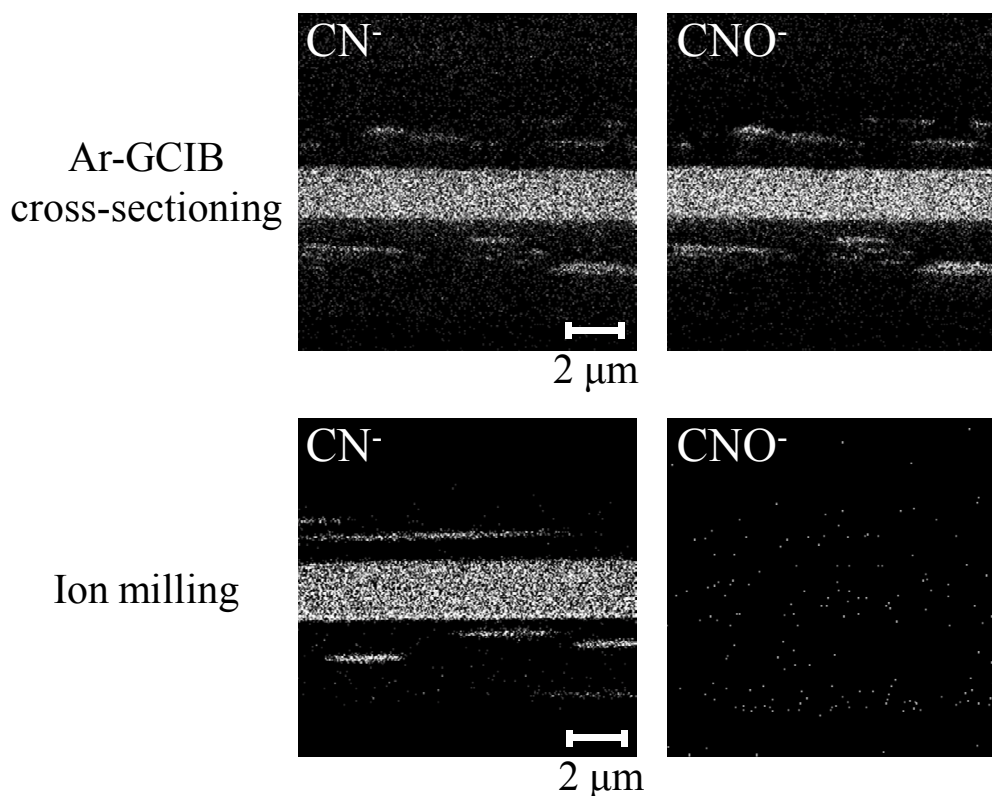


Fig. 10. CN^- and CNO^- images of the cross-section of wrap film.

工が必要な材料に対しても有効な手法となる。

4. まとめ

本稿では正確な深さ情報を得ることを目的として開発した、Ar-GCIB による切削断面観察法を紹介し、その有用性について実試料を用いた検討結果を報告した。この方法は、分子構造を維持したままの断面観察が可能で、スパッタデプスプロファイルでは得られない正確なスケールの分子種の分布情報が得られることが分かった。特に、より深い領域の有機材料の化学構造を同定できる有効な手段となることを示した。また、Ar-GCIB デプスプロファイルと、Ar-GCIB 切削断面観察の組み合わせは、詳細で、よりスケールの正確な分子種の 3 次元イメージ解析を可能とし、複雑な層構造を持つ有機材料の構造解析に有効であることを示した。

5. 謝辞

本実験を進めるにあたり、株式会社アルバック石樽 文昭氏にはイオンリング加工の御協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

6. 参考文献

- [1] N. Sanada, A. Yamamoto, R. Oiwa, Y. Ohashi, *Surf. Interface Anal.*, **36**, 280 (2004).
- [2] S. Iida, T. Miyayama, N. Sanada, M. Suzuki, G.L. Fisher, S.R. Bryan, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnology*, **7**, 878 (2009).
- [3] S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **23**, 1601 (2009).
- [4] T. Miyayama, N. Sanada, S.R. Bryan, J.S. Hammond, M. Suzuki, *Surf. Interface Anal.*, **42**, 1453 (2010).
- [5] J.S. Fletcher, N.P. Lockyer, S. Vaidyanathan, J.C. Vickerman, *Anal. Chem.*, **79**, 2199 (2007).
- [6] G.L. Fisher, A.M. Belu, C.M. Mahoney, K. Wormuth, N. Sanada, *Anal. Chem.*, **81**, 9930 (2009).
- [7] S.E. Reichenbach, X. Tian, R. Lindquist, Q. Tao, A. Henderson, J.C. Vickerman, *Surf. Interface Anal.*, **43**, 529 (2010).
- [8] A. Wucher, J. Cheng, L. Zheng, D. Willingham, N. Winograd, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 984 (2008).
- [9] A. Wucher, J. Cheng, L. Zheng, N. Winograd, *Anal. Bioanal. Chem.*, **393**, 1835 (2009).
- [10] M.A. Robinson, D.J. Graham, D.G. Castner, *Anal. Chem.*, **84**, 4880 (2012).
- [11] A.G. Shard, R. Foster, I.S. Gilmore, J.L.S. Lee, S. Ray, L. Yang, *Surf. Interface Anal.*, **43**, 510 (2011).
- [12] S. Muramoto, J. Brison, D.G. Castner, *Surf. Interface Anal.*, **43**, 58 (2011).
- [13] S. Iida, T. Miyayama, G.L. Fisher, J.S. Hammond, S.R. Bryan, N. Sanada, *Surf. Interface Anal.*, **46**, S1, 83 (2014).
- [14] M.P. Seah, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 12622 (2013).
- [15] Product information, http://www.mmm.co.jp/office/tape/list03/cc_j.html, [Last accessed Jan. 25th, 2015]
- [16] 飯田真一, *顕微鏡*, **48**, 3 (2013).

査読コメント

査読者 1. 岩井秀夫 (物質・材料研究機構)

Ar GCIB を利用した断面加工により、①試料ダメージのほとんど無い加工ができ、②スパッタレートの異なる多層有機薄膜に対しても正しい膜厚で測定でき、③高い深さ方向分解能が得られるとことで、大変興味深く読ませていただきました。以下をご検討いただければ幸いです。

[査読者 1-1]

3.1 接着テープ/PET の 2 段落目で界面分解能について述べられていますが、切削断面作製法でも界面分解能が良いとは言えません。50 μm 以上の厚みであることを考えると、深さ方向分析では界面分解能は大幅に低下すると考えられますが、切削断面作製法でもこの程度なのは、少々残念です。その要因として考えられるのは何でしょうか？例えば、①粘着テープなので界面のラフネス、②測定イオンビームのビーム径あたりでしょうか？また、改善方法はありますか？

[著者]

本実験においては冒頭に記述した通り、有機材料に特徴的な分子種の情報を、正確な深さスケールで得ることを目的としております。有機材料においては構造が未知の試料を取り扱うことが大半で、詳細なスペクトル解析を行うため、測定用イオンは、高質量分解能が得られるバンチングビームを使用しております。今回の深さ分解能の結果は、バンチングビームの性能（ビーム径）から予想される妥当な値

と考えております。

また、条件付きではありますが、ビーム径を向上させることは可能です。今回、図 10 に示した CN⁻ や CNO⁻ のピークの周辺には、干渉するピークがないため、イオンビームのバンチングを行わずに TOF-SIMS イメージを取得することが可能です。この場合、100 nm 以下のビーム径が容易に得られ、深さ分解能を向上させることができます。実際、図 10 では、ラインスキャンから約 70 nm の深さ分解能が得られております。したがって、

「今回の測定は詳細なスペクトル解析を行うことを想定しているため、測定用イオンには、高質量分解能が得られるバンチングビームを使用したが、着目ピークに質量干渉がなく、高質量分解能を必要としない場合には、ビームのバンチングを行わずに TOF-SIMS イメージを取得することが可能となり、100 nm 以下のビーム径、すなわち、100 nm 以下の界面分解能が得られる。」と本文に追記しました。

査読者 2. 伊藤博人(コニカミノルタ)

低ダメージでのスパッタエッチングが可能という Ar-GCIB の特徴を活かし、装置内で積層材料の正確な断面イメージングが可能という実用分析にも有用な知見を紹介するという意味で、掲載の価値があると判断します。

[査読者 2-1]

Ar-GCIB およびイオンミリングで作成した断面を TOF-SIMS, SEM で断面観察し、スケールの補正を行っていますが、TOF-SIMS, SEM どちらの観察結果を用いて補正を行ったのでしょうか。また、その理由を知りたく思います。

[著者]

より正確な層の厚さを決定するために、TOF-SIMS イメージ(X-Z 面)、SEM イメージ(Y-Z 面)の両方の観察結果を用いました。特に Y-Z 面は、ナイロンの繊維方向に対して垂直な面であり、微細構造を確認するため、SEM イメージを利用しました。

記述が不明瞭であったため、「図 8(a')及び(b')に示した断面観察結果に合うように」と追記しました。