

## 技術報告

# 低速中性粒子スパッタ法と化学エッチング法によるX線光電子分光法における高分子化合物の深さ方向分析

飯島善時

日本電子(株) 電子光学機器技術本部 応用研究センター

〒196 東京都昭島市武蔵野3-1-2

X線光電子分光法における深さ方向分析は、オージェ電子分光法(AES)や二次イオン質量分析法(SIMS)の様な深さ方向での組成元素分布を求めるのではなく、深さ方向での化学結合状態測定を主目的とするものである。そのため測定時の試料損傷を軽減することが重要となる。本報告では従来使用されているイオンスパッタ法に代わる深さ方向分析法としての低速中性粒子スパッタ法と化学エッチング法についての説明と、これらを用いた高分子化合物への応用例について記述する。

## 1: 緒言

化学的構成成分の深さ方向分析法(In-depth Analysis)は、試料表面の垂直方向への3次元的分析を行う局所的分析法の特長な場合と言える。深さ方向分析法は、(a)非破壊分析法、(b)破壊分析法、の2方法に大別される。X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy:XPS)では(a),(b)ともに可能である。(a)は角度分解測定法(Angle resolved XPS:ARXPS)で、最表面から光電子の脱出深さまでの厚みに対し連続的に深さ方向分析が可能である。この方法と化学状態分析とを併用して分析した一例としては Miki が行った高分子希薄溶液器壁上の高分子の形態モデルの推定[1]、Morita らが行ったSiウエハ上に形成されるSi自然酸化膜の厚み測定がある[2]。これらの報告はXPS本来の化学状態分析を用いた分析例と言える。一方、(b)の方法としてはイオンスパッタ法を用いて試料表

面からスパッタエッチングを行い、目的深さの情報を得る方法が一般に用いられている。試料に対するイオンスパッタ法による試料表面クリーニングや深さ方向分析においては次の現象が生じてくる[3-7]。

- (1) 試料の表面の粗さの発生。
- (2) 選択エッチング(組成変化、酸化物還元等)
- (3) イオン衝撃による試料表面原子のノックオン効果、ミキシング。
- (4) 結合形態の変化。

この様にイオンスパッタ法は化学結合状態の変化など多くの試料損傷を引き起こす。このことから、このイオン照射によるスパッタ法はXPS、AES等の表面分析に対しては適切な手法とは言い難い。特に化学結合状態分析を主目的とするXPSでは、前述のような現象によるスペクトル形状、シフトの変化が著しいことから、正確な化学状態を知ることが困難となる場合がある。

イオン衝撃による試料損傷を抑制する方法としては、低加速イオン銃の使用[8-10]、試料回転させるスパッタ法[11]、試料冷却によるスパッタ法[12]などが開発され、その結果試料表面の粗れ、選択スパッタの抑制が可能となり、高深さ方向分解能が得られるようになってきた。しかしイオン照射による試料の化学結合状態の変化に伴う化合物の分解が表面において依然観測されている。特に高分子化合物、半導体材料、遷移金属酸化物に対するイオンスパッタ時の試料損傷は著しく[13,14]、試料損傷軽減法の開発が望まれている。また XPS は高深さ方向分解能測定より深さ方向での状態分析を主目的としているため、試料損傷を軽減する方法を用いなくてはならない。XPS における深さ方向分析目的を以下に示す。

- (1) 深さ方向での元素分布
- (2) 深さ方向での化学状態変化
- (3) 化学状態を鮮明にするための表面クリーニング

これらのうち(2)、(3)が XPS の本来の測定事項と言える。前述の損傷から考えるに既存のイオンスパッタ法では XPS に対し満足いくデータを得ることは困難である。

これらの問題点を解決し、XPS 本来の深さ方向分析を可能とする方法として次の方法が考えられる。

- (a) 低速中性粒子スパッタ法
- (b) 化学エッチング法

これらの方法の原理、測定例を以下に紹介する。

## 2：低速中性粒子スパッタ法

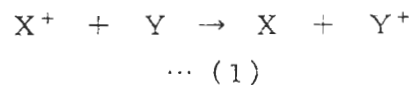
低速中性粒子スパッタ法は最近半導体産業における微細加工技術として注目を集めてきている方法である[15,16]。このスパッタ法の特徴は

- (1) 表面での化学反応の抑制
- (2) 均一なエッチング面の形成
- (3) 絶縁破壊の抑制

である。これらの利点は今までのイオンスパッタ法において問題となっている試料損傷を軽減する上で、十分有効性があると判断される。本項では低速中性粒子スパッタ法の原理、装置概略及び XPS への応用について記述する[17-19]。

### 2-1：原理

イオンビームから中性粒子を生成する過程として式(1)で表される電荷交換(charge transfer)反応がある[20,21]。X、Yを原子、または分子種とすると



この場合、 $X^+$ のイオンの運動エネルギーは衝突後Xに、中性粒子Yの運動エネルギーは $Y^+$ に引き継がれる。Yの運動エネルギーが0であるならば、 $X^+$ のイオンビームはYとの衝突により、初期の運動エネルギーをもつXのビームが生成する。式(1)の過程はX、Yが同種の原子、または異種の原子であってもよい。

Fig.1 に著者らが開発した中性粒子スパッタ銃の構成図を示す。中性粒子スパッタ銃は Kaufman 型イオン源、電荷交換室、及び静電型デフレクターから構成されている[17-19]。この銃の特性は以下のとおりで

ある。

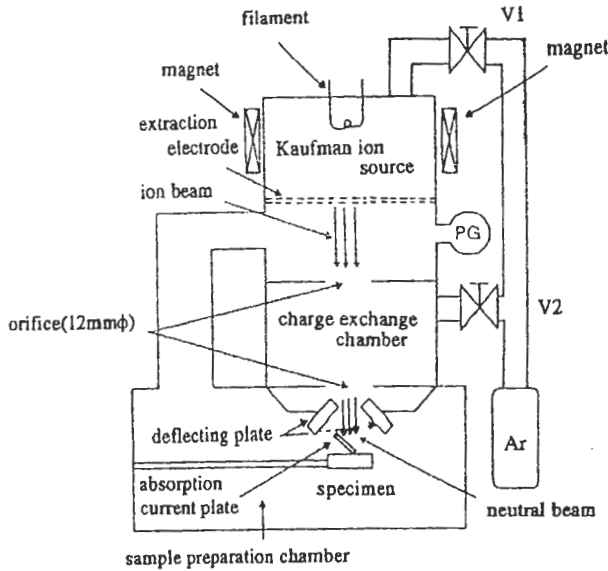


Fig.1 Schematic diagram of Ar neutral beam gun.

照射エネルギー：150eV～600eV

エッチングレート：300eVで1.6nm min<sup>-1</sup>

500eVで9.0nm min<sup>-1</sup>

(SiO<sub>2</sub>換算)

中性化率：80%以上

使用ガス：Ar

ビームの照射角度：試料面に対し90°

このような特性を有する中性粒子スパッタ装置をXPSに装着し、高分子化合物をスパッタエッチングを行った応用例を次に記述する。

## 2-2：高分子化合物（ポリエチレンテレフタレート：PETフィルム）への中性粒子スパッタエッチング法の応用

高分子化合物に対するイオンスパッタ時の結合状態の変化、構造変化に関しては今まで多くの報告例がある。これらの報告例はイオンスパッタにより高分子表面がグラファイト化され、それに伴い表面粗れが生

じることばかりである。このため高分子化合物の深さ方向分析ではARXPS測定による限られた範囲での分析しか出来ない。また表面洗浄も出来ない。そこで中性粒子スパッタエッチング法を高分子化合物に適応した場合、試料損傷がどの程度になるのか検討した結果を記述する。

測定に使用した高分子化合物はポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムである。Ar中性粒子ビームの照射エネルギーは300eVで、その時の照射量は $8 \times 10^{15}$  neutrals/cm<sup>2</sup>sである。比較のため同じ照射エネルギーのArイオンビームを用いて同一の試料に対しエッチングを行った。Arイオンビームの照射量は $2.4 \times 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>sである。

Fig.2(a),(b)にスパッタ前、8秒Ar中性粒子スパッタ後のPET C1sスペクトルを示す。またFig.2(c)に試料温度300K、でArイオンスパッタを4秒行った時のPET C1sスペクトルを示す。これらのスペクトルの測定条件は次のとおりである。照射X線：MgK $\alpha$ 、出力：100W、分解能0.9eVである。300KでArイオンスパッタを行った際のCH結合ピークの半値幅(FWHM)は1.54eVであった。一方低速Ar中性粒子スパッタ後のCH結合ピークのFWHMは1.28eVとなり、スパッタ前の値とほぼ一致している。

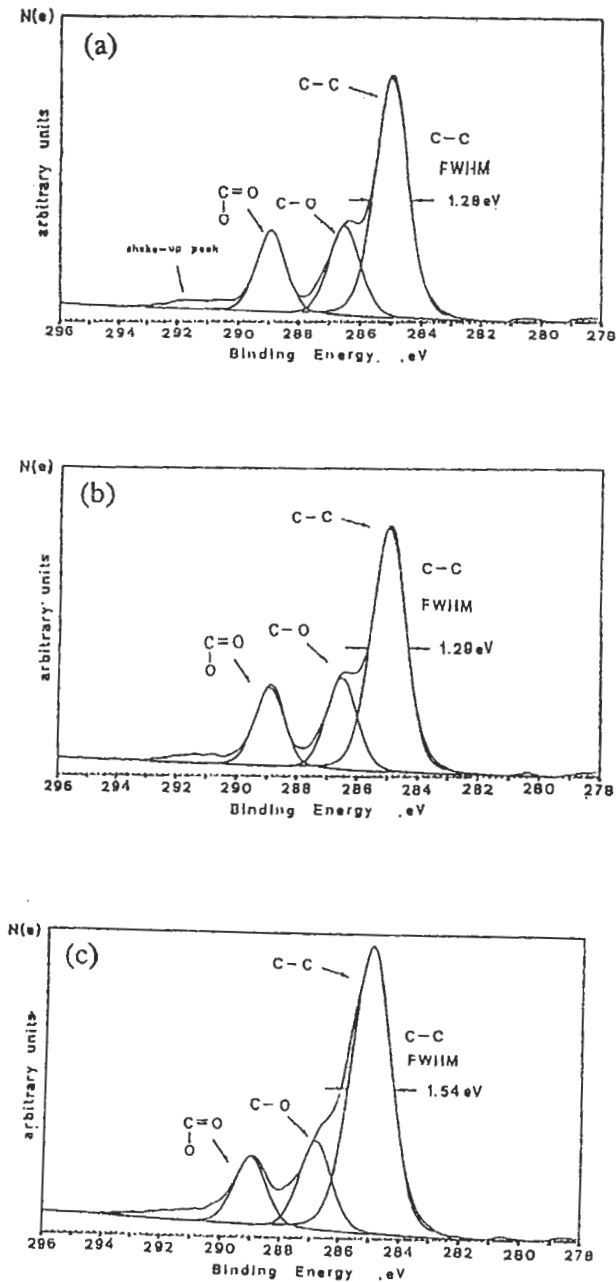


Fig.2 X-ray photoelectron C1s spectrum of PET film.

Fig.3 に低速中性粒子、イオンにてスパッタエッチングを行った PET フィルムの損傷率を示す。損傷率は次の様にして求めた。損傷率 =  $100 \times ((B-C)/C)$ 。ここで B はスパッタ後の C1s スペクトル面積、C はスパッタ前の C1s スペクトル面積である。図より、低速中性粒子スパッタによる PET フィルムの損傷率がイオンスパッタに比べ、著し

く減少していることが分かる。

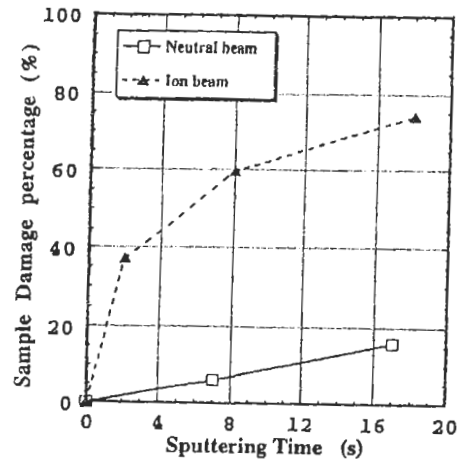


Fig.3 Radiation damage ratio of PET film etched by Ar ion and Ar neutral beams.

これらの結果より、PET フィルムのイオンスパッタによる損傷はイオン（荷電粒子）が重要なファクターであることが言える。

次に低速中性粒子スパッタ後の表面粗れについて記述する。Fig.4(a)にスパッタ前の PET フィルム表面の SEM 写真を示す。Fig.4(b),(c)に 300 秒間 Ar 中性粒子ビームにてスパッタした PET フィルム表面の SEM 写真、及び 120 秒間 Ar イオンビームでスパッタした PET フィルム表面の SEM 写真を示す。図(a)において表面はフィルム形成時にできたクレータの内側、外側ともにフラットである。一方(b)、(c)では多くのディンプル（孔）が存在していることが観察されている。しかし(b)、(c)では観察されるディンプルの数、大きさが異なっている。このディンプルが表面粗れを引き起こしている。(b)におけるディンプルの最大直径は 9nm であるが、(c)の最大直径は 19nm となっている。この様に中性粒子スパッタは著しく表面粗れを抑制していることが分かる。

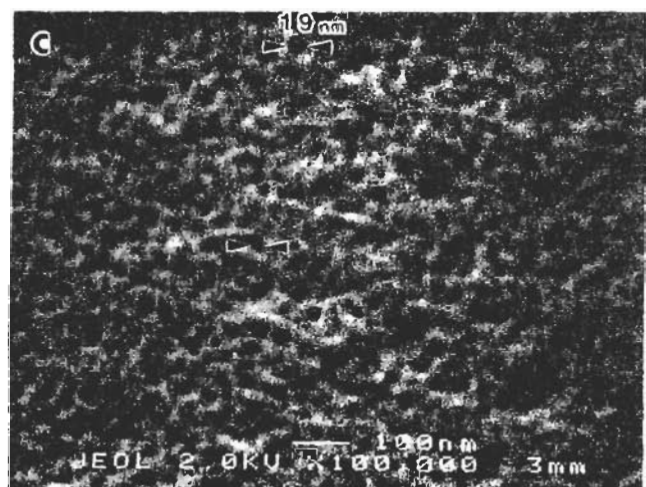
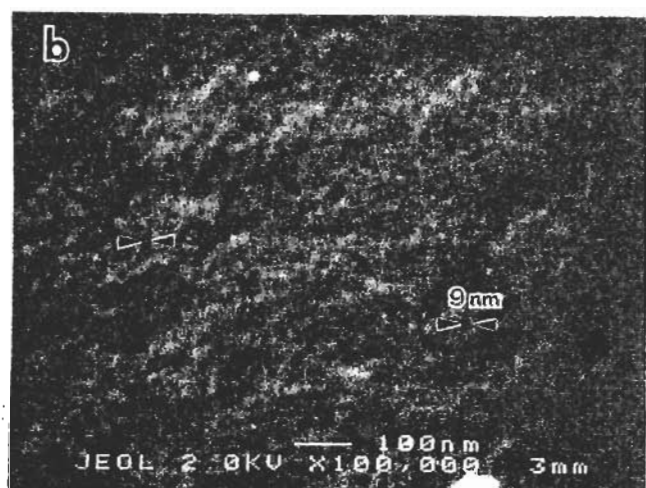
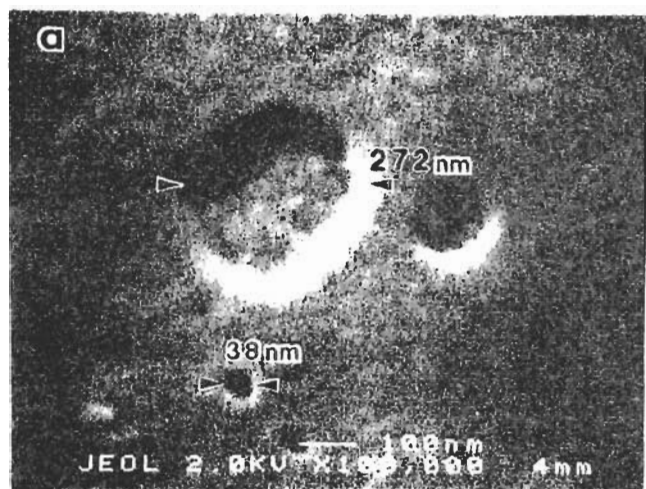


Fig.4 Highy magnified SEM image of PET film surface. (a)Before sputtering. (b)Sputtered by Ar neutral beam for 300s. (c) Sputtered by Ar ion beam for 120s.

以上記述した様に低速中性粒子スパッタは高分子化合物に対し、スパッタによる化学結合状態変化、表面粗れを軽減出来る。しかしスパッタ時間と共にその損傷は増加する。この事項が中性粒子スパッタ法の欠点である。そのため高分子化合物の数 10nm 以上の深さ方向分析は困難となる。数 10nm 以上の深さ方向分析を組成変化なく行う方法として、存在する官能基を選択的にかつ試料損傷なく行う方法として化学エッチングを用いることも一考に値する[22,23]。次に XPS に化学エッチング法を用いた例を紹介する[24]。

### 3 : プラズマエッチング法

通常行われている化学エッチングは溶液反応を用いており、そのため反応中及び試料移送中に表面汚染が生じる。試料表面汚染を防ぐためには、化学エッチング法をイオン、低速中性粒子スパッタエッチング法と同様に in situ で行う必要がある。この条件を満たすためには気相反応によるエッチングでなくてはならない。気相反応による化学エッチング法の代表的手法としてプラズマエッチング法がある[24,25]。プラズマエッチングを行う際問題となるのが使用ガス種である。高分子化合物をプラズマエッ

チングする際使用し得るガス種としては、C、O 等と良く反応して真空排気可能な低分子炭化水素に高分子化合物を分解させるものでなくてはならない。この要求を満たすガスとして水素がある[24,26]。またプラズマを発生させる放電管の形状、電極構造も工夫しなくてはならない。

ここでは XPS に装着出来、且つエッチングによる試料損傷を軽減し、簡便に操作出来るプラズマエッチング装置の概略とそれを用いてエッチングした結果を記述する。

### 3-1: プラズマエッチング装置構造

プラズマエッチング装置は電極形状、放電管の形状、高周波電力の印加方法、高周波などによって異なっている[27]。Fig.5 に XPS 用に開発したプラズマエッチング装置の概略を示す[24]。図に示す様に、プラズマエッチングした試料を大気にさらすことなく XPS 測定室との間で試料移動が可能であり、また通常測定も出来る様に、装置は XPS の予備排気室の試料導入口に連結してある。試料は放電管中央部に置き、外部電極に高周波(13.56MHz)を印加し、プラズマを発生させてエッチングを行う。放電管は同軸円筒状に円筒絶縁体を配置し、この外側に高周波印可電極と接地電極を配置してある。また内側にはエッチトンネルが置かれている。

Fig.6 に放電出力を変化させた時の各ガス圧でのエッチングレートを示す。図においてガス圧 26.6Pa の場合、放電出力 100W で 26.7nm min<sup>-1</sup>、200W で 49.6nm min<sup>-1</sup> が得られた。

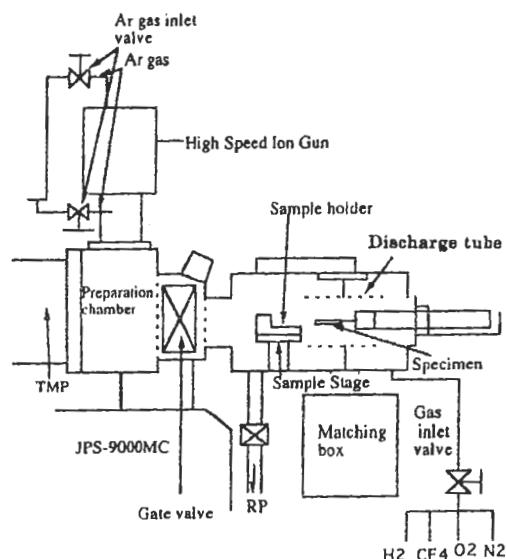


Fig.5 Schematic diagram of hydrogen plasma etching instrument.

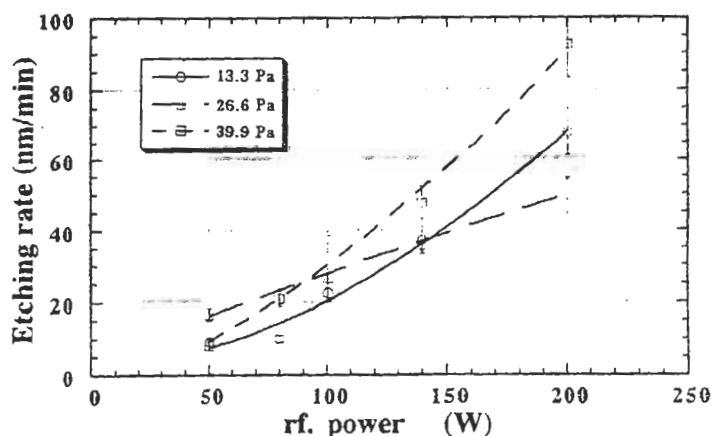


Fig.6 Etching rate by hydrogen plasma vs. discharge power under 13.3 Pa, 26.6Pa and 39.9Pa gas pressures.

### 3-2: 深さ方向での組成変化

高分子化合物試料としてフォトレジスト膜 (F, C, O 含有) を用いて水素プラズマエッチング(ガス圧 26.6Pa、放電出力 200W、放電時間 7 分) 後の深さ方向での組成変化を求めた結果を Table1 に示す。

比較のため Ar イオンスパッタ (加速電圧 300V、スパッタ時間 20 分) した時の結果

も示す。表より水素プラズマエッチング後では酸素量がエッチング前に比べ 1/2 に減少している。一方炭素、フッ素量はエッチング前に比べ大きな差は観測されていない。これに対し Ar イオンスパッタでは炭素量が著しく増加し、酸素、フッ素量が減少する結果となり、特にフッ素はほとんど検出されていない。この様に水素プラズマエッチングでは深さ方向での組成濃度変化は少ない。

Table1 Atomic % of resist film after etching.

	F	O	C
before etching	6.60	14.42	78.96
H <sub>2</sub> plasma	9.93	7.53	82.52
Ar ion	0.05	2.14	97.79

### 3-3 : エッチング面の評価

Fig.7に水素プラズマエッチング(放電出力 80W、ガス圧 26.6Pa、放電時間 15 分)したフォトレジストの断面 SEM 写真を示す。図に示す様にエッチング面はフラットで、また試料内部への損傷も観測されていない。このことは用いた放電管構造によるもので、特にイオンを除去出来るエッチトンネルの効果が平行平板電極法に比べ大きいことを示している。

### 4 : 結言

今回 XPS における高分子化合物の深さ方向分析の現状について我々の研究結果をもとに記述した。ここで記述した中性粒子スパッタ法、水素プラズマエッチング法は

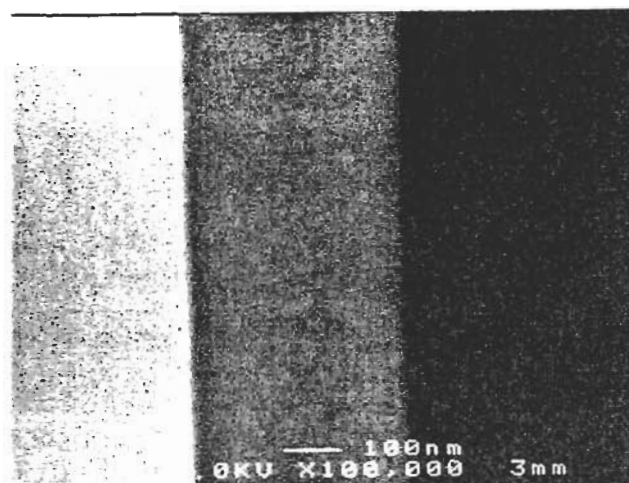


Fig.7 Highly magnified SEM image of the cross section of resist film etched by hydrogen plasma.

通常用いている Ar イオンスパッタ法に比べ高分子化合物に対して有効な深さ方向分析手段と言える。しかしまだこれらの方法も改良する必要性があり、今後の発展が期待されている。またこれら以外の深さ方向分析手段も考えなくてはならない。

### 参考文献

- [1]三木哲郎, 化学と工業, 42, 837(1987).
- [2]M.Morita, T.Ohmi, E.Hasegawa, M.Kawakami and M.Ohwada, J.Appl.Phys., 68,1272(1990).
- [3]H.H.Andersen, Appl.Phys., 18, 1311(1979).
- [4]S.Taikang, R.Shimizu and T.Okutani, Jpn.J.Appl.Phys., 18, 1987(1979).
- [5]Z.L.Liau, B.Y.Tsaur and J.W.Mayer, J.Vac.Sci,Technol., 16,121(1979).
- [6]K.S.Kim and N.Winogard, Surf. Sci., 43, 6625(1974).
- [7]S.Hofmann and J.M.Sanz, Fres.Z.Anal.Chem., 314, 215(1983).

- [8] S.Hofmann and J.M.ThomasIII, *J.Vac.Sci.Technol.B*, 1,43(1983).
- [9] 西村興男、矢部勝昌、岩木正哉、*X線分析の進歩*, 19, 185(1988).
- [10] Y.Iijima, K.Muramoto, M.Uemura and K.Hiraoka, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 32, 5080(1993).
- [11] A.Zalar, *Thin Solid Films*, 124,233(1985).
- [12] 荻原俊弥、田沼繁夫、*表面科学*, 13, 606(1992).
- [13] B.J.Bachman and M.J.Vasiler, *J.Vac.Sci.Technol.A*, 7,2709(1989).
- [14] K.S.Sengupta and H.R.Birnbaum, *J.Vac.Sci.Technol.A*, 9,2928(1991).
- [15] T.Mizutani and S.Nishimatsu, *J.Vac.Sci.Technol.A*, 6,1417(1988).
- [16] T.Mizutani and S.Nishimatsu, *J.Vac.Sci.Technol.B*, 7,5471(1989).
- [17] 飯島善時、松本成夫、山田貴久、平岡賢三、*X線分析の進歩*, 25,309(1994).
- [18] Y.Iijima, T.Yamada, S.Matsumoto and K.Hiraoka, *Surf. Interface Anal.*, 21,778(1994).
- [19] Y.Iijima, T.Sato and K.Hiraoka, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 33,6325(1994).
- [20] D.Rapp and W.E.Francis, *J.Chem.Phys.*, 37,2631(1962).
- [21] R.S.Robinson, *J.Vac.Sci.Technol.*, 16,1851(1979).
- [22] M.M.Millard, R.Scherrer and R.S.Thomas, *Biochem.Biophys.Res.Commum.*, 72, 1209(1976).
- [23] C.Jama, O.Dessaux, P.Goudm, L.Gengembre and J.Grimblot, *Surf. Interface Anal.*, 18, 751(1992).
- [24] 飯島善時、田澤豊彦、積田吉起、大島光芳、佐藤一臣、*X線分析の進歩*(in press).
- [25] K.Nakajima, A.T.Bell. M.Shen and M.M.Millard, *J.Appl.Phys.*, 23, 2627(1979).
- [26] 野村興雄、“*プラズマ化学*”、p155(1984) (日本工業新聞社) .
- [27] 阿部東彦、“*プラズマ反応における物質合成と材料処理、理化学研究所監修*”、p106(1984)(アイテックス社).
- Low Enrgy Sputtering Method and Chemical Etching Method of Depth Profile Analysis for Polymer Compound in XPS**  
Y.Iijima
- Application and Research Center, JEOL Ltd.  
1-2 Musashino 3-chome, Akishima, Tokyo 196
- A general technique for surface cleaning and/or depth profile is the sputtering method using a rare gas ion beam. However, ion beam sputtering is known to induce various kinds of damage. The radiation damages to polymer compound surface were remarkably diminished by neutral beam and hydrogen plasma as compared with by the ion beam. In this paper, the depth profile analysis with the neutral beam and the hydrogen plasma etching in XPS is described.



質疑応答：査読者 三浦（（株）トクヤマ）  
梁嶋（住友化学工業（株））  
田中（アルバックファイ）

三浦：中性粒子スパッタ法の特徴として、長所を3点挙げてありますが、欠点はないのでしょうか。

著者：中性粒子スパッタ法の欠点としましては次のとおりです。

- 1) エッチングレートが遅くなる。
- 2) スパッタエッチングによる損傷は電荷の影響のみしか除去出来ない。照射エネルギーに対しての損傷はイオンスパッタ法と同程度である。よって長時間のスパッタエッチングは困難となる。

三浦：Fig.2のスペクトルに関し、測定条件を記述して頂ければと思います。

著者：測定条件は次のとおりです。

X線はMg K $\alpha$ 、出力100W、エネルギー分解能0.9eVです。また測定角度は90°です。これらの測定条件は本文中に記述しておきました。

三浦、梁嶋：PETフィルムの損傷率の定義はどのようなもののでしょうか。

著者：損傷率は次のように定義しました。

損傷率（R%）としますと、

$$R = 100 \times (A/B) = 100 \times (B - C) / C$$

ここでBはスパッタ後のC1sスペクトル面積、Cはスパッタ前のC1sスペクトル面積です。このようにして損傷率を求めました。このことは本文を訂正し記述しておきました。なお詳細に関しましては参考文献19をご参照下さい。

梁嶋：ビームの照射角度などの条件はどうなっていますか。

著者：ビームは試料面に対し90°で照射しております。装置説明の所を訂正しました。

梁嶋：中性粒子エッチングとイオンエッチングの場合を比較されていますが、

スパッタ時間、温度など条件がそろっていないのに比較対照実験となるのでしょうか。また試料表面のコンタミの影響はどのようなのでしょうか。

著者：スパッタ時間は中性粒子とイオンエッチングのエッチングレートをもとに出来るだけ同じ量エッチングしたところで比較するにはしました。またイオンエッチングのみ室温と冷却の2種類を記載しましたが、査読者のご指摘の通り出来るだけ実験条件を同じにするために本文中から冷却エッチングに関する事項を削除致します。

PETの表面コンタミの件ですが、PETフィルムは有機溶剤（アセトン）中に数時間保管、その後溶剤を乾燥させたのち実験を行っています。FE-SEMでこの様に作成した試料表面を観察しましても汚れ成分は全く確認されませんでした。

梁嶋、田中：表題を具体的に内容に即したものに変更したらいかがでしょうか。

著者：ご指摘の通り具体的方法を踏まえ、変更させていただきました。

梁嶋：私の勉強不足かもしれませんが、プラズマエッチングは化学エッチング法としてよいのでしょうか、プラズマのもつエネルギーにより物理的にエッチングされているようにも考えられ、決して化学的エッチングだけとは言えないようにも思えます。

著者：今回使用しましたプラズマは低温プラズマであります。このようなプラズマのエネルギーは約5eV程度です。また水素プラズマ中では電極構造、反応管構造により

ますが、今回の実験で使用したエッチトンネル型の電極では100%近くが水素ラジカルです。イオン、電子はエッチトンネルで全て除去されます。このことからプラズマエッチングは物理的エッチング法とはどうとも言えません。化学エッチング法です。

梁嶋：組成の変化を議論していますが、レジスト本来の組成と比較することが必要と思われる。エッチング前の組成には、コンタミもかなり含まれていると思いますが、これで比較実験となっているのでしょうか。

著者：試料はクリーンルーム中で作成し、そのままコンボしたものを用いています。査読者が言われますコンタミとは何でしょうか。仮にクリーンルームからのコンタミがあるとしましても現在の表面分析装置の検出感度では検出出来ないくらいの量です。またレジストの本来の組成比に関しましては共同研究を行っていますメーカーとの関わりがありますので今回は記載致しませんでした。

三浦：エッチトンネル及びエッチトンネル効果について解説をお願い致します。

著者：エッチトンネルは電極の内側に配置したアルミ製の円筒形の筒です。全面に5mm φの穴があいています。プラズマを発生させた際、イオンを除去するのがエッチトンネルです。従いまして、エッチトンネルを装着することにより試料表面には水素ラジカルのみしか降り注ぎません。

梁嶋：エッチトンネルの効果が大きいとありますが、実際に何と比較したのでしょうか。

著者：電極構造にはエッチトンネルを有するバレル型と平行平板型があります。過去XPSでプラズマエッチングを行った例は

ほとんどが平行平板型です。この平行平板型ですと、ラジカルよりイオンの方が多く発生します。そのため平行平板型と比較を行いました。本文をこの様に訂正致しました。

三浦：Fig.6のエッチングレートにおいて、圧力依存性の逆転等の現象が見られますが、この点についてコメントをお願い致します。

著者：多分試料セット位置の違いによるものと考えられますが、詳細につきましては現在検討を行っております。

田中：X線光電子分光法における深さ方向分析はAESやSIMSのような深さ方向での組成元素分布を求めるのではなく・・・と言う記述はAESやSIMSに対する偏見であると言われての仕方がない。

著者：XPSの特徴の一つとしてありますのが測定中の試料損傷が少なく高分子化合物の化学結合状態を求め得ることです。特に今回は高分子化合物の深さ方向での状態分析をどのように行うか、またその時の問題点はどうかについて議論しております。的を絞ったものの深さ方向での状態分析です。