

# クラスターイオンビームを用いた新しい状態分析

# A

X線光電子分光(XPS)は、ほぼすべての元素の種類・量・化学結合状態などが分析可能な材料評価において極めて有用な表面分析技術である。その情報深さは表面から数nmであるが、イオンビームを試料表面に照射して表面をスパッタし、新生面を露出させることで試料内部の分析も可能である。しかしながら、これまで汎用的に用いられてきたArモノマイオンによるスパッタ法ではスパッタによる元素の結合状態の破壊(価数変化)や原子ミキシング発生など変質・損傷が避けられない。とくに有機材料ではこのような変質・損傷が容易に起こるため、深さ方向における正確な組成および状態分析は困難と考えられていたが、最近、表面分析用としてArガスクラスターイオンビーム(Ar-GCIB)が市販されるようになり、これらの問題が大きく改善され始めた\*1)。当社でも、とくにソフトマテリアルと呼ばれる脆弱な材料を対象とした状態分析技術の開発に取り組み、このたびAr-GCIBを搭載したXPS装置を用いた状態分析サービスを開始した。

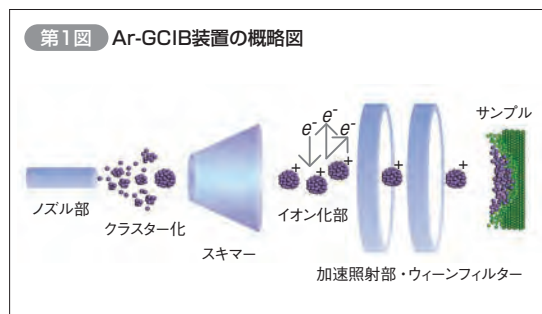
本稿ではAr-GCIBによる低損傷スパッタ技術の概要をまず説明し、これまで分析評価が困難であった各種ソフトマテリアルを対象としてAr-GCIBをXPSに適用した事例や、有機材料の構造解析に広く用いられているTOF-SIMSに応用した例について紹介する。



技術本部  
エレクトロニクス事業部  
物理解析センター  
表面・物性解析室  
三井所 亜子

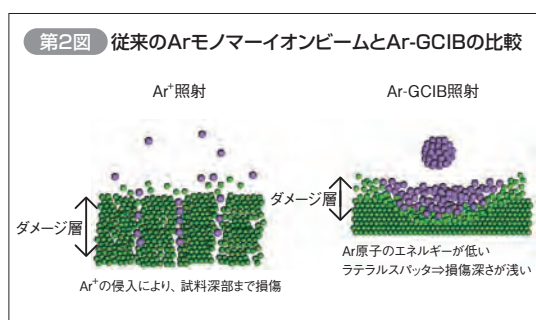
## A-1 GCIB技術とXPSの概要

GCIBは1980年代に材料加工技術(無損傷加工や高速加工、浅い接合層形成のためのイオン注入などの半導体分野のデバイス製造)として研究開発が始まった比較的歴史の浅い技術である。GCIBは超高密度照射、超低エネルギー照射、ラテラルスパッタといった従来のイオンビームにない優れた特徴を持つ。加工技術に用いられるGCIB条件は、Arの場合、クラスターのサイズは最大数十万個、加速エネルギーは数十keVであり、またガス種もAr以外にSF<sub>6</sub>、Cl<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>など様々な種類のもが利用されている。第1図に表面分析用のAr-GCIB装置の概略図を示す。装置はクラスターをつくるノズル部、クラスターをイオンにするイオン化部、クラスターイオンを任意のエネルギーに加速させる加速部、クラスターイオンを基板に照射する照射部から構成されており、加速部と試料の間にはGCIBのクラスターサイズを選別するためのウィーンフィルターが配置されている。

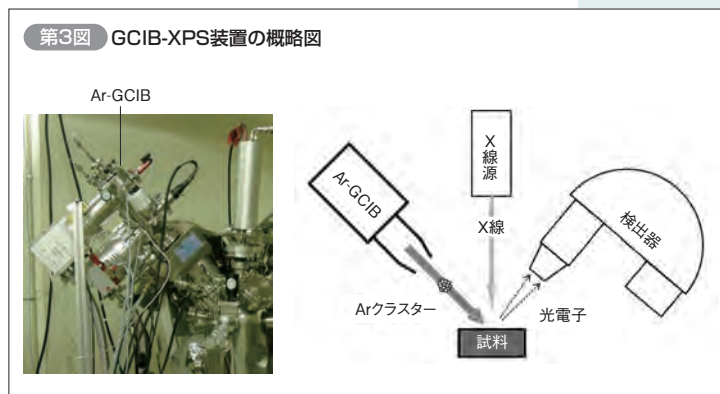


第2図にArモノマイオンビームおよびAr-GCIBでスパッタしたときの、試料表面近傍における原子配列状態のイメージを示す。Arモノマイオンの場合、一つのArイオンが加速されて試料に照射される。このためArイオンは高い運動エネルギーを持つことになり試料内部深くに侵入し、図示するように内部構造を変化させやすい。一方Ar-GCIBはクラスター全体に電荷が与えられることから、Ar原子一つあたりの運動エネルギー

が小さくなる効果が現れる。また、クラスターイオンが衝突した表面付近の原子は水平方向に離脱(ラテラルスパッタリング)しやすくなる特徴を持つ\*2)。



XPSや飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)装置用に市販されているAr-GCIBの一般的な仕様は、クラスターサイズは最大3000程度、加速エネルギーは最大20keVまでというものである。Ar-GCIBを搭載したXPSの概略図を第3図に示す。当社が保有するAr-GCIB装置は、クラスターサイズ分布を直接測定して確認することができるので、材料に応じた照射条件の検討をきめ細かく行うことが可能である\*3)。



第4図にAr-GCIB照射条件(クラスターサイズ・加速エネルギー)を変えてポリイミドを測定した例を示す。図に示したとおり、クラスターサイズおよび加速エネルギー

### 参考文献

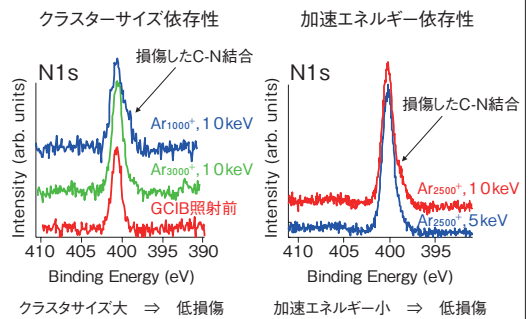
- \*1) T.MIYAYAMA, Journal of the Vacuum Society of Japan, Vol. 56 (2013) No.9, pp.348-354
- \*2) 山田公: クラスターイオンビーム基礎と応用, 日刊工業新聞社(2006)
- \*3) IONOPTIKAウェブサイト: <http://www.ionoptika.com/products/ion-beams/gas-cluster-ion-beams/81-products/ion-beams/gas-cluster-ion-beams/92-gcib-10.html>

ギーを変えるとAr-GCIB照射による損傷度合いが異なることがわかる。ポリイミドに対してAr-GCIBを照射する場合、クラスターサイズを大きくし、加速エネルギーを小さく条件を設定することで低損傷のスパッタが可能である。このようにAr-GCIBの特徴はクラスターサイズ・分布や加速エネルギー、入射角度などの条件によって大きく変化することから、材料に応じた条件の最適化が肝要である。

次にXPSの原理を簡単に述べる。試料に一定のエネルギーのX線を照射すると、光電効果により内殻電子(光電子)が放出される。この電子の運動エネルギーは電子の試料中における結合(束縛)エネルギーと一定の関係にある。各軌道電子の結合エネルギーは元素固有であるため、光電子の運動エネルギーを測定することで結合エネルギーを求めて元素分析を行うことができる。また同一元素における同一軌道電子の結合エネルギーは、元素の化学結合状態によって変化する

(化学シフト)ため、結合エネルギーの変化量を測定することで元素の化学結合状態を判別することができる。ここで、イオンスパッタによる試料損傷が生じた場合、損傷した状態を含んだスペクトルが得られる。このため、変質の影響を抑えた条件で測定することが、状態分析の精度向上には不可欠である。

第4図 ポリイミドのAr-GCIB照射条件の検討



## A-2 無機化合物の状態分析(表面クリーニングへの応用)

上述のとおり、XPSの情報深さは数nm程度と非常に浅いため、意図せず付着してしまった表面汚染物質(炭化水素など)が、本来評価すべき試料最表面の情報を隠してしまうことがある。このような場合、通常はArモノマーイオン照射によるクリーニングを行うことが多いが、汚染物質除去のためのスパッタにより試料表面の変質を引き起こしてしまい、分析結果が本来の組成・状態と異なってしまうという経験は意外に多い。日常的に行っている金属材料表面の酸化物の分析においても、実際はかなり多くの種類の物質がイオン照射により変質していることがある\*4)。Arモノマーイオン照射後の試料表面から得られた分析結果が、スパッタによる状態変化(変質)であるのか、試料のありのままの状態であるのかという判断は難しく、材料評価の重要なポイントとなる化学結合状態の考察では極めて慎重に行われている。

前述のとおりAr-GCIBは原子あたりのエネルギーが極めて小さいことから、有機物に対しては低損傷でスパッタできるが、無機材料はスパッタし難いという特徴がある。われわれはこの特徴を利用して、TiO<sub>2</sub>膜の

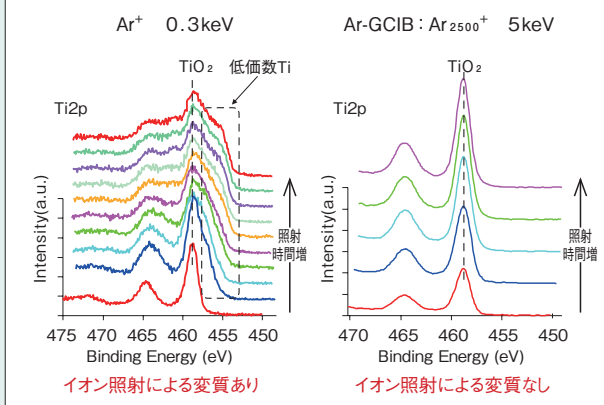
表面クリーニングにAr-GCIBを適用する検討を行った。第5図にTiO<sub>2</sub>膜に対してArモノマーイオンとAr-GCIBをそれぞれ照射した結果を示す。いずれの方法においても最表面で検出されたCはスパッタ後では消失しており、表面汚染物質は除去できていると考えられる。Arモノマーイオンでスパッタした後のTi2pスペクトルは、スパッタするにつれてTiO<sub>2</sub>由来のピークの低結合エネルギー側にシールドが顕著に現れている。これはイオン照射によりTiO<sub>2</sub>が還元されて新たに生じた低価数Ti由来のピークであると考えられる。一方、Ar-GCIBによるスパッタ後のスペクトルは、スパッタ前とほぼ同様の形状であり、TiO<sub>2</sub>の還元が抑制されていることがわかる。以上のように、Arモノマーイオンでは変質しやすい無機化合物に対してAr-GCIBを用いることで、低損傷で表面クリーニングができ、化学状態を正確に評価することが可能である。

次にリチウムイオン電池正極材の活物質の状態分

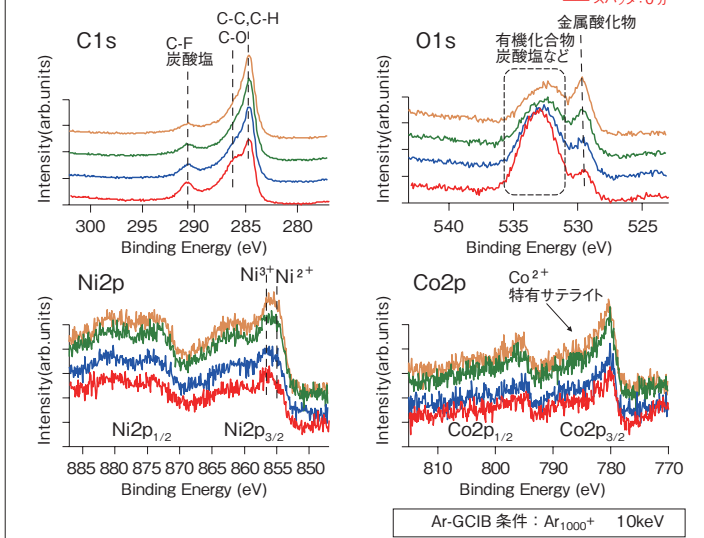
### 参考文献

\*4) 橋本哲: 表面科学, Vol. 25 (2004) No. 4, pp. 198-204

第5図 TiO<sub>2</sub>膜のイオン照射による影響



第6図 長期サイクル試験後の三元系正極材表面の状態分析結果



析にAr-GCIBを適用した例を紹介する。三元系活物質成分のうちCoとNiの酸化物は、TiO<sub>2</sub>と同様にArモノマーイオン照射で還元されやすい。

第6図は長期サイクル試験後での三元系正極材表面の分析例を示している。C1sおよびO1sスペクトルから、表面に存在する有機化合物はAr-GCIBによるスパッタにより減少していることがわかる。一方、着目元素のNi2pおよびCo2pスペクトルはAr-GCIB照射前後でスペクトル形状にはほとんど変化が認められない。このことからAr-GCIBを用いることで照射時のCo、Ni

のダメージを抑制しつつ、SEI皮膜中の有機化合物を取り除くことができていることがわかる。Ar-GCIBを用いることで、長期サイクル試験後のNiとCoの化学状態を分析することができており、たとえばTEMによる断面観察結果の考察をより深めることにも役立てられる<sup>\*5)</sup>。なお、無機材料をAr-GCIBに適用する場合、照射条件(入射角・加速エネルギー・クラスターサイズ)によっては、表面荒れや非晶質化、原子の押し込み効果などが顕著に起こりやすくなる場合があるため、最適な照射条件の検討は非常に重要である<sup>\*6)\*7)</sup>。

参考文献

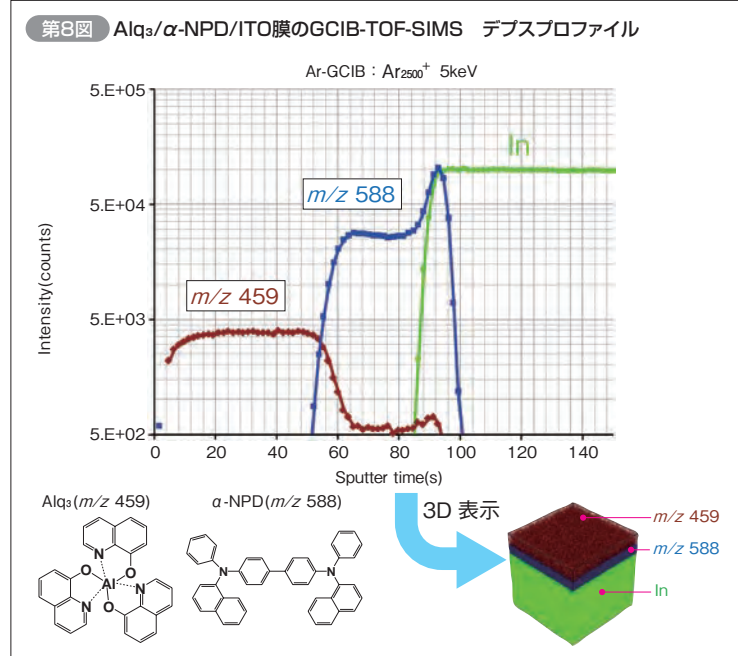
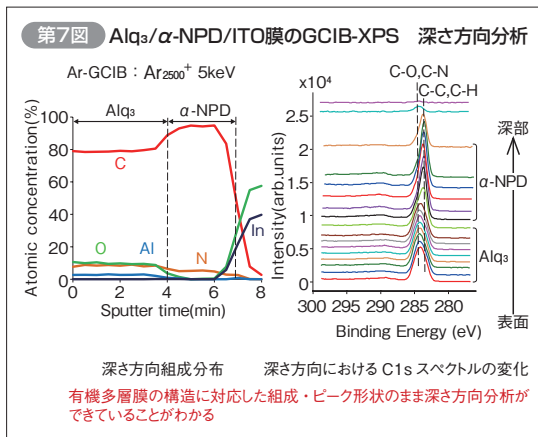
- \*5) 坪田隆之ほか:第55回電池討論会(2014)
- \*6) 三井所亜子ほか:応用物理学会2013 秋季学術講演会
- \*7) 三井所亜子ほか:応用物理学会2014 秋季学術講演会
- \*8) 松尾二郎:応用物理83,371 (2014)

## A-3 有機半導体膜の深さ方向分析(XPS & TOF-SIMS)

最近では有機半導体多層膜の評価にAr-GCIBを組み合わせたXPSやTOF-SIMSが適用され始めている<sup>\*8)</sup>。ここではITO (In-Sn-O) 膜付きガラス基板上に、50nm $\alpha$ -NPD (C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>)、50nmAlq<sub>3</sub> (C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>AlN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)、0.8nmLiFを積層成膜した試料をXPSとTOF-SIMSでそれぞれ分析を行った例を紹介する。

第7図にAr-GCIB-XPSで得られた深さ方向の組成分布とC1sスペクトルを示す。Ar-GCIBの条件は、クラスターサイズ2500、加速エネルギー5keVと、かなりマイルドなスパッタ条件であるが、厚さ約100nmの有機膜を6分程度でスパッタすることができている。Ar-GCIBは有機膜に対してスパッタレートが非常に速く、数 $\mu$ m程度の厚い皮膜もスパッタすることが可能であると考えられる。XPSで得られたAlq<sub>3</sub>層と $\alpha$ -NPD層の元素組成比は、ともに理論値とほぼ一致している。C1sスペクトルにおいても、各層の化学結合状態に対応したピークシフトが確認できる。以上のように有機半導体膜の深さ方向分析にAr-GCIBを用いることで組成や化学状態を正確に評価することが可能である。

第8図にXPSで分析した同じ試料についてGCIB-TOF-SIMSで分析したデブスプロファイルを示す。Alq<sub>3</sub>層の分子イオン(m/z=459)、 $\alpha$ -NPD層の分子イオン(m/z=588)といった高質量数の分子イオンを深さ方向に正確に測定できており、GCIB-TOF-SIMSの結果においても分子構造に対して低損傷であることがわかる。なお、TOF-SIMSは測定後の解析処理により不純物の存在有無の確認や深さ方向分布を3次元でマッピング表示させて膜の均一性や欠陥の確認などもでき、目的に応じて多彩な解析ができるところが魅力である。先述の組成・状態分析が強みであるXPSと組み合わせることで、有機半導体デバイスの新しい劣化解析手法の一つとして提案して行きたい。



Ar-GCIBを利用した新しい状態分析技術について紹介した。深さ方向分析のスパッタに低損傷スパッタ目的でAr-GCIBを用いることで、XPSやTOF-SIMSは、長年評価が困難であった有機材料の組成や化学結合状態・分子構造を調べる強力なツールとなっている。また無機材料の表面クリーニングにAr-GCIBを用いることで、XPSにおける最表面の状態分析の精度向上を図ることができる。しかしながら、実際にはAr-GCIBは材料ごとに最適な照射条件が異なる可能性が高く、ま

だまだ手探り状態である。当社の持つこれまでの豊富な分析経験をもとに、Ar-GCIBのメリットを最大限に活かした適用事例を構築し、お客様の目的に添った有益な分析サービスを提供して行きたい。

謝辞

A-3で紹介した有機半導体デバイスの試料は、九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター 安達千波矢教授よりご提供いただきました。ご好意に感謝いたします。