

解説

固体表面上有機薄膜の XPS 測定とその応用

鈴木 昇*

宇都宮大学大学院工学研究科 〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東7-1-2

*suzukin@cc.utsunomiya-u.ac.jp

(2008年7月13日受理; 2008年8月7日掲載決定)

X線光電子分光法は固体材料の表面分析に広く利用されている。ここでは、ラングミュア-ブロッジェット膜や自己組織化膜といった有機薄膜の、著者らによる測定結果とそのスペクトルの解析技術について紹介する。

XPS Measurement of Organic Thin Film on Solid Surface and its Application

N. Suzuki*

Graduate School of Engineering, Utsunomiya University, Yoto 7-1-2, Utsunomiya 321-8585, Japan

*suzukin@cc.utsunomiya-u.ac.jp

(Received: July 13, 2008; Accepted: August 7, 2008)

X-ray photoelectron spectroscopy is the technique widely used for the surface analysis of solid materials. In this paper, our XPS measurements of organic thin films such as Langmuir-Blodgett films and self-assembled monolayers on solid surface and the analysis techniques using the spectra are reviewed.

1. はじめに

X線光電子分光法 (XPS) は固体材料の表面分析および構造を含めた表面解析などに広く利用されている。有機物に対しても多くの分野で応用されているが、XPSの分析深さを考慮すると、固体表面上に形成される表面修飾膜やLangmuir-Blodgett (LB) 膜などの有機薄膜の構造解析に適している。

本稿では、筆者が実施してきた単分子膜に関する種々の応用例について紹介する。

- (1) 角度分解法 (ARXPS) による LB 膜中の光電子の非弾性平均自由行程 (IMFP) の決定
- (2) Tougaard 法による LB 膜中の IMFP の決定
- (3) XPS 測定中での単分子膜の試料損傷
- (4) 銅基板上自己組織化単分子膜 (SAM) レジストの酸性エッチング耐性の検討

- (5) 細孔を有するシリカゲル表面上単分子膜の測定結果

2. ARXPS による LB 膜中の IMFP の決定[1]

図 1(a)は、2nm 程度の自然酸化膜 (SiO₂) を表面に有するシリコンウェハー上に形成したラングミュア-ブロッジェット (Langmuir-Blodgett, LB) 膜の測定結果である。膜物質は 10,12-ペンタコサジン酸カドミウム塩の水面上単分子膜に光を照射し高分子化したものであり、Si 2p, Si 2s, C 1s, Cd 3d および O 1s レベルからの光電子ピークが出現している。その他にオージェピークも存在する。図 1(b)は Si2p の領域を精細に測定した高分解能スペクトル (あるいはナロースペクトル) であり、低結合エネルギー側のピークは元素状シリコンに、高結合エネルギー側の

ピークは SiO₂ に由来する. したがって, 測定結果のみから, 物質が何であるかを推定することも可能となる.

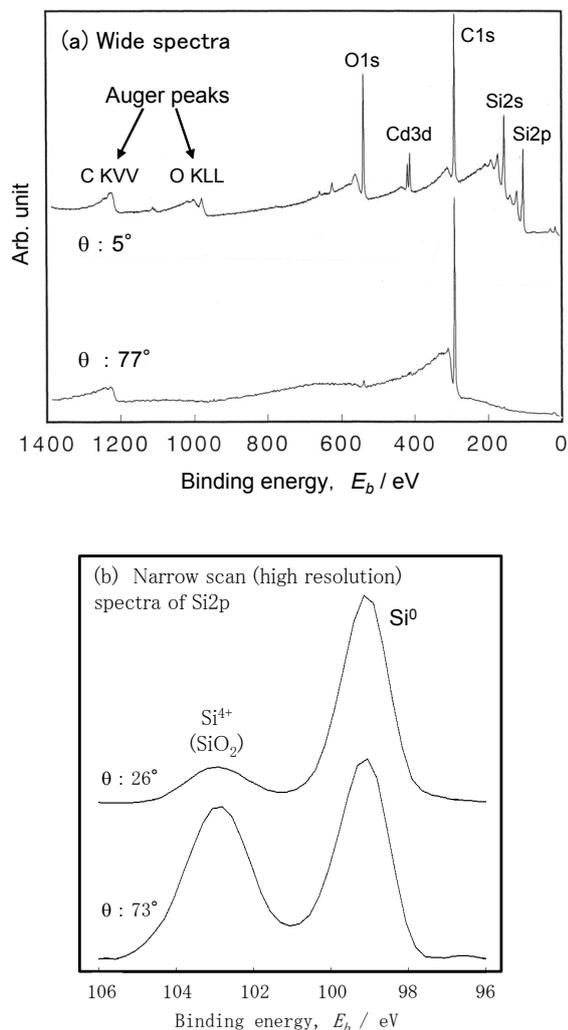


Fig. 1. XPS wide spectra (a) and narrow scan (high resolution) spectra of Langmuir-Blodgett film on silicon wafer. θ is the angle emission angle from surface normal.

この LB 膜を種々の検出角度で測定した (ARXPS). 図 2 はその構造を示したものであり, この構造から原子濃度 (%) の計算値を試行錯誤法で求めた (図 3). 図中のプロットは実験値であり, 実線は計算値であり, 計算では実験値からの偏差の平方和が最小となることを最適フィッティングとして計算値を決定した. なお, 単分子膜の厚さは原子間力顕微鏡 (AFM) で決定し, シリコン基板およびシリコン酸化膜中の IMFP には田沼の値 (TPP-2M 式) [2] を用

い, シリコン酸化膜厚さ, LB 膜中の IMFP (論文中では IMFP としているが, 厳密には有効減衰長さ EAL である) を変数として計算した. 図 3 は計算値と実験値の比較であり, フィッティングにおけるそれらはよく一致している. また, 最適フィッティング結果から, LB 膜中の IMFP を決定している.

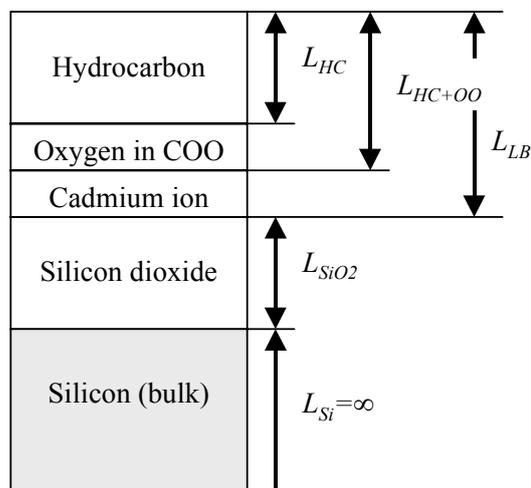


Fig. 2. The structure model of Langmuir-Blodgett (LB) film of polymerized cadmium 10,12-pentacosadiynoate.

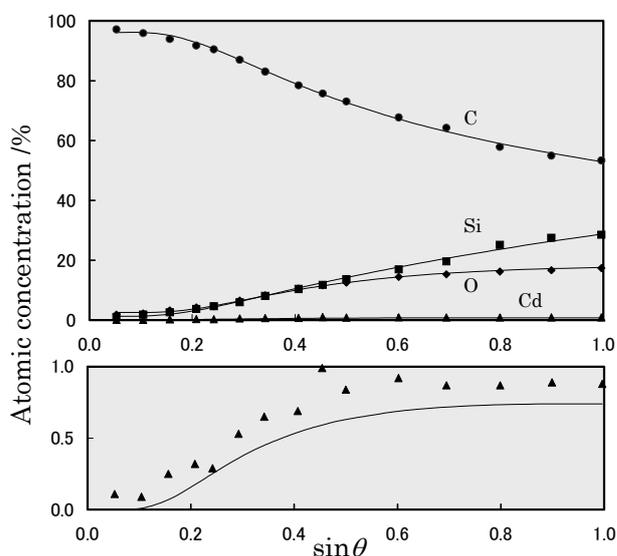


Fig. 3. Experimental data points and model fits of atomic concentration of LB film against $\sin \theta$ [1].

3. Tougaard 法による LB 膜中の IMFP の決定[3,4]

試料中で発生した光電子が非弾性散乱を受けると運動エネルギーが 20~30 eV 程度小さくなり、見かけ上結合エネルギーの高い位置に非弾性散乱ピークとして現れる。これは従来バックグラウンドとして処理されてきたが、試料の表面構造や元素の分布状態を反映するものであり、Tougaard はこの原理を利用して表面構造を解析する方法を提案した[5]。図 4 は、前節で示した ARXPS 法による LB 膜の測定結果に対して Tougaard 法を適用したものであり、検出角度が異なるとバックグラウンドの形状も大きく変化するが、実測（実線）と点線（計算値）はよく一致しているので、解析に用いた IMFP (λ) は正確であると考えられ、LB 膜中の IMFP を決定した[4]。

図 5 はアラキジン酸カドミウムの多層（7 層）LB 膜におけるモデル構造である。この構造に対して Tougaard 法を適用し、Cd3d ピークを解析した結果を図 6 に示す。非弾性散乱ピーク（バックグラウンド）の解析結果は、1 層~7 層の全ての LB 膜で、実験結果とよくフィットしている[4]。

4. XPS 測定中の単分子膜の試料損傷

表面分析研究会では 10 年以上に亘って XPS 測定中の有機物試料損傷に関する研究を推進し、種々のラウンドロビンテストを行ってきた。筆者もその多くに参加するとともに、単分子膜の試料損傷を中心に研究してきた。ニトロセルロースメンブレンフィルターにおけるニトロ基の分解[6-9]、3-クロロプロピルトリエトキシシラン (CTES) で処理したシリコンウェハー単分子膜の C-Cl 結合分解挙動[10]および分解速度に及ぼす基板酸化膜の影響[11]、フルオロアルキル基を有する単分子膜の分解特性に与える基板の種類の影響[12]、金基板上単分子膜の分解特性と標準試料としての評価[13]などである。

図 7 は、CTES 単分子膜における C 1s および Cl 2p ピークに対する測定サイクル（時間）の影響を示したものであり、Cl 2p ピークおよび C 1s における C-Cl 結合に由来するピーク（メインピークの高エネルギー側に現れるショルダー）が時間とともに減少しており、その程度は照射 X 線強度が高いほど顕著で

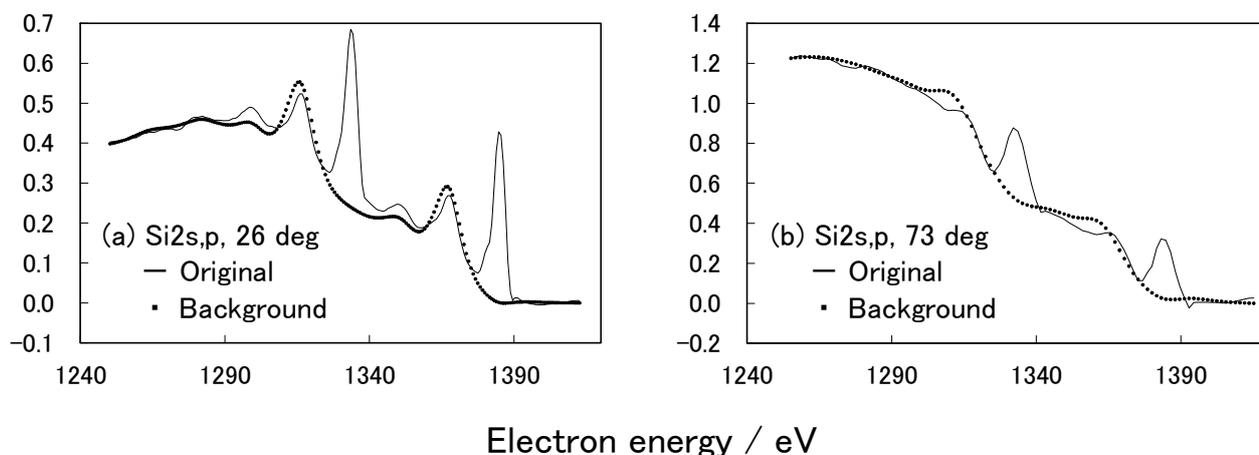


Fig. 4. Results of the peak shape fitting of Si 2s,p region for LB film by Tougaard method [3].

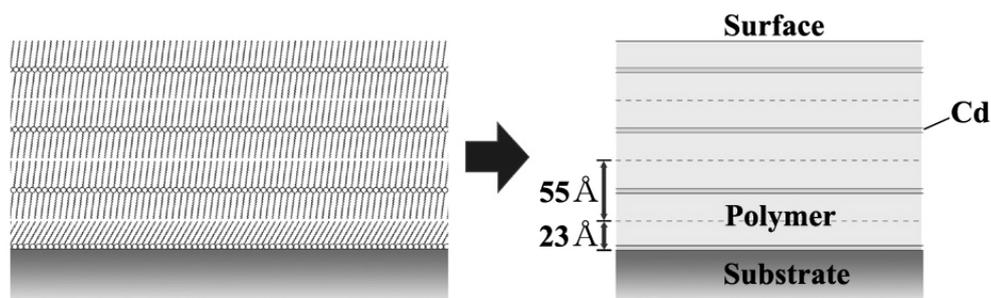


Fig. 5. Structure model of cadmium arachidate LB film (7 layers).

ある[10].

図 8 は基板としてのシリコンウェハー表面に存在する酸化膜の厚さが CTES 単分子膜の損傷因子（分解速度定数に相当する）に与える影響を示したも

であり、酸化膜厚さとともに損傷因子が増加し、ある厚さ以上では一定になることを示している[11]. また、図 9 は、パーフルオロアルキル基を有する処理剤で種々の金属基板を処理した試料における、F

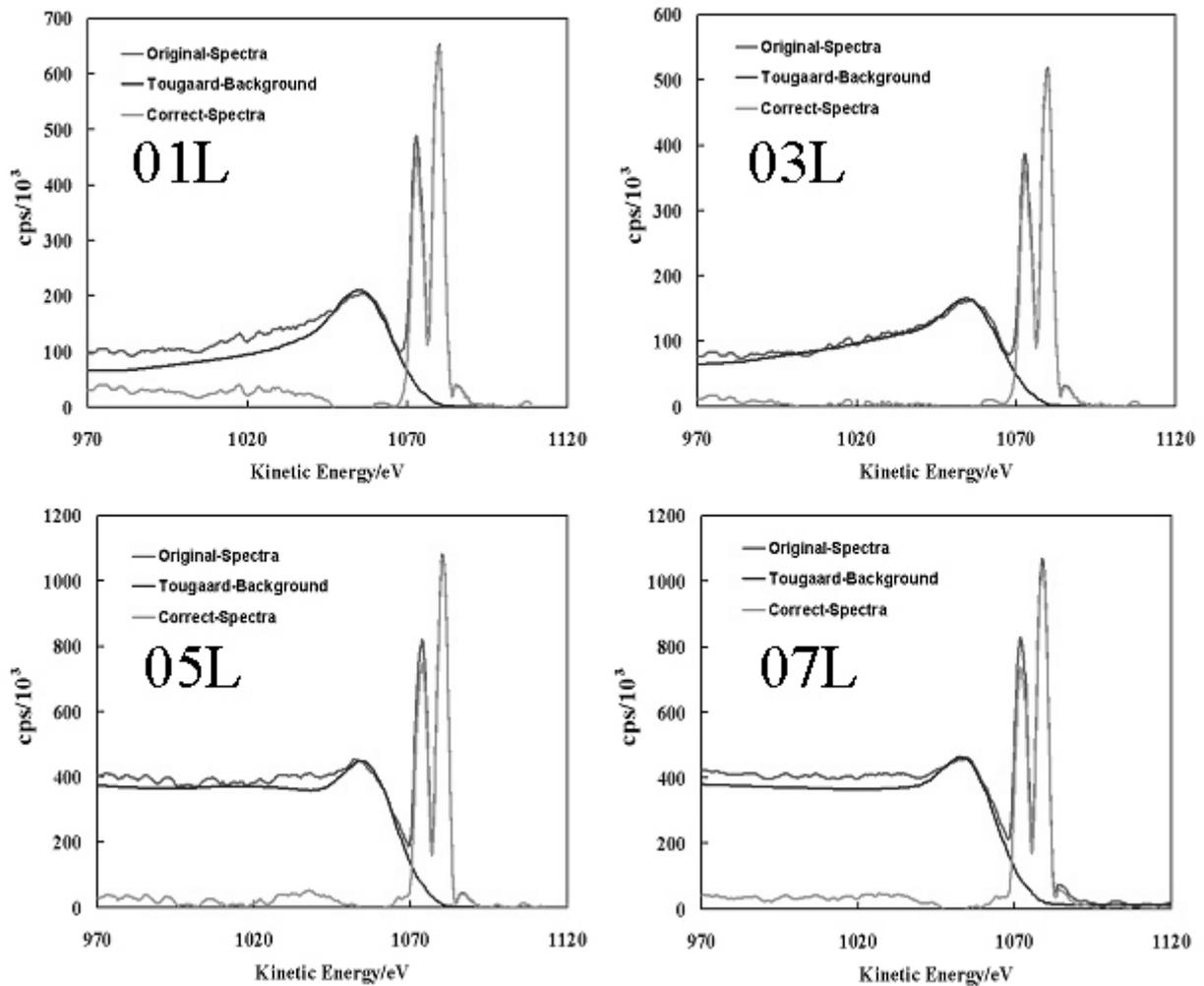


Fig. 6. Results of the peak shape fitting of Cd 3d region for cadmium arachidate LB film with various layers by Tougaard method [4].

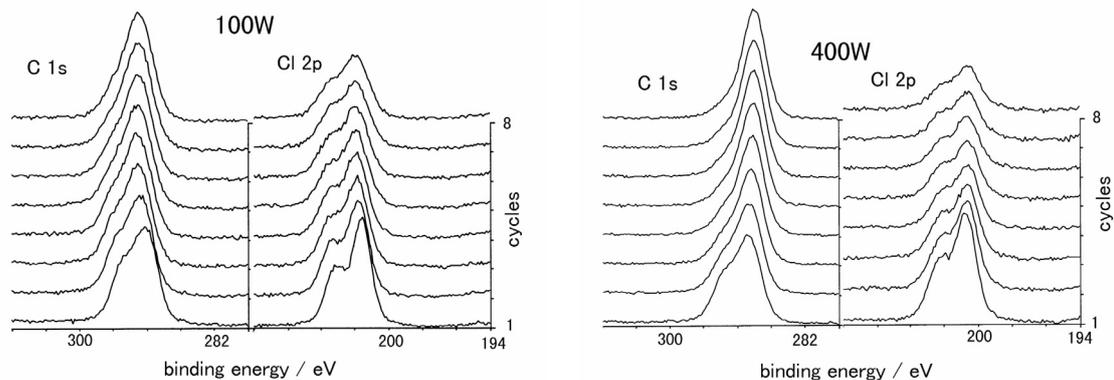


Fig. 7. Profile montage of C 1s and Cl 2p peak of chloropropyltriethoxysilane treated silicon wafer [10].

1sピークの減少挙動からの損傷因子と基板からの光電子（減衰されたものも含む）量との関係を示したものであり、基板光電子量の増加とともに、損傷因子が大きくなっている[12]。これらの結果より、試料損傷に与える一つの主たる因子が基板からの光電子であることが分かる。

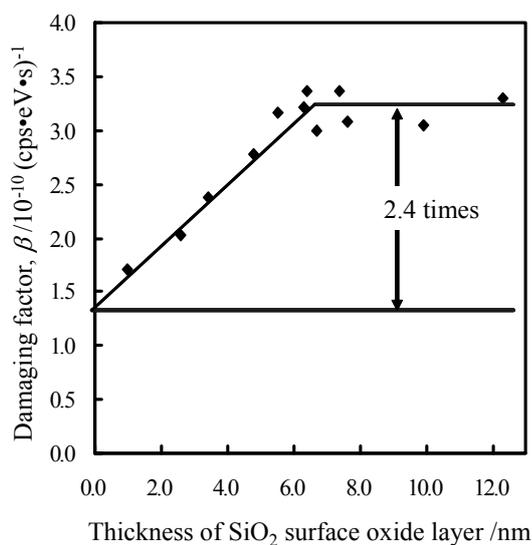


Fig. 8. The effect of surface oxide thickness on the damaging factor [11].

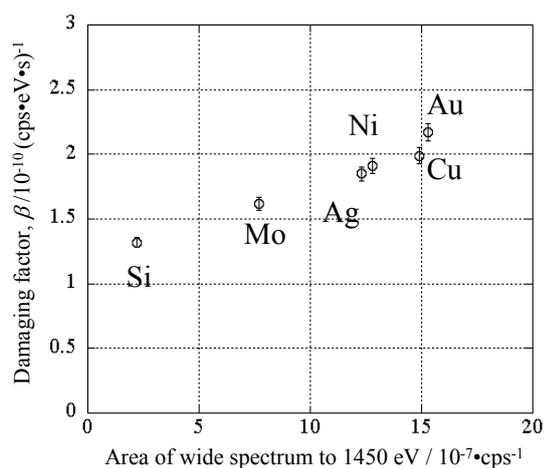


Fig. 9. Effect of the kind of substrate on the damaging factor of perfluoroalkyl group. Abscissa is the integrated area of wide spectrum from 0 to 1450 eV.

5. 銅基板上自己組織化単分子膜 (SAM) レジストの酸性エッチング耐性の検討[14]

低コストかつ大面積対応可能なエッチングプロセスとして、半導体 Si やガラス基板上シランカップリング自己組織化単分子膜 (SAM 膜) や銅基板上チオール SAM 膜をウエットプロセスのレジストとして用いる試みがなされている。ここでは、銅基板上チオール SAM 膜、種々のメルカプトアルコールおよびメルカプトアルコール/シランカップリング剤複合膜を作成し、レジストとしての有効性を検討した結果を述べる。

図 10 は、表面酸化膜を取り除いた 99.99%無酸素銅基板上に Octadecylthiol (ODT) 単分子膜を形成させ、4mM HCl / 0.3vol% H₂O₂ 水溶液での酸性エッチングに対する耐性を検討した結果である。1 min のエッチングで S 2p ピークが消失し、Cu 2p ピーク強度が高くなり、かつエッチング時あるいはその後の空気酸化によると考えられる CuO 由来のピークが出現している。したがって、ODT 単分子膜は 1 min で剥がれ落ちていることが分かる。一方、2-Mercapt-1-ethanol (MEO)エタノール溶液、次いで 50mM n-Octadecyltrimethoxysilane (ODTMS)へキサン溶液に浸漬することで得たメルカプトアルコール/シランカップリング複合 SAM 膜の酸性エッチングでは、図 11 に示すようにシランカップリング剤由来の Si 2p ピークがエッチング 30 min でも残存している。また、Cu 2p ピークも存在したがそのピークは小さく、かつ CuO 由来のピークも僅かに検出される程度であった。したがって、その複合膜の酸性エッチング耐性(30 min 以上)が高いことが認められた。なお、本研究では、試料損傷の影響を考慮して測定時間を決定している。

6. 細孔を有するシリカゲル表面上単分子膜の測定結果

図 12(a)は粒子状シリカ(無孔性)とシリカゲル(多孔性)を、種々の炭素鎖長を有するアルキルジメチルクロロシラン (R-Si(CH₃)₂Cl) で表面改質した試料における見掛けの炭素元素組成をアルキル基中の炭素数に対してプロットしたものであり、炭素鎖長の増加とともに炭素の組成が増加している。また、多孔性シリカの方が全体的に炭素含有量が多く、図 12(b)に示されるように細孔入り口付近の炭素が寄与しているためと推定される。

7. まとめ

以上のように、有機単分子膜のみの研究においてもXPSは広く用いられているが、有機物の分析という面では、膨大な成果が報告されている。しかし、その内容については疑問のある結果も含まれており、個々の試料において必要とする情報を把握し、かつ測定条件をよく吟味する必要がある。本解説が今後の研究の参考になることを期待する。

8. 謝辞

ここで紹介した著者が関係する研究の遂行に際しては、表面分析研究会の多くの方々の助言、支援、協力を得ている。ここに感謝します。

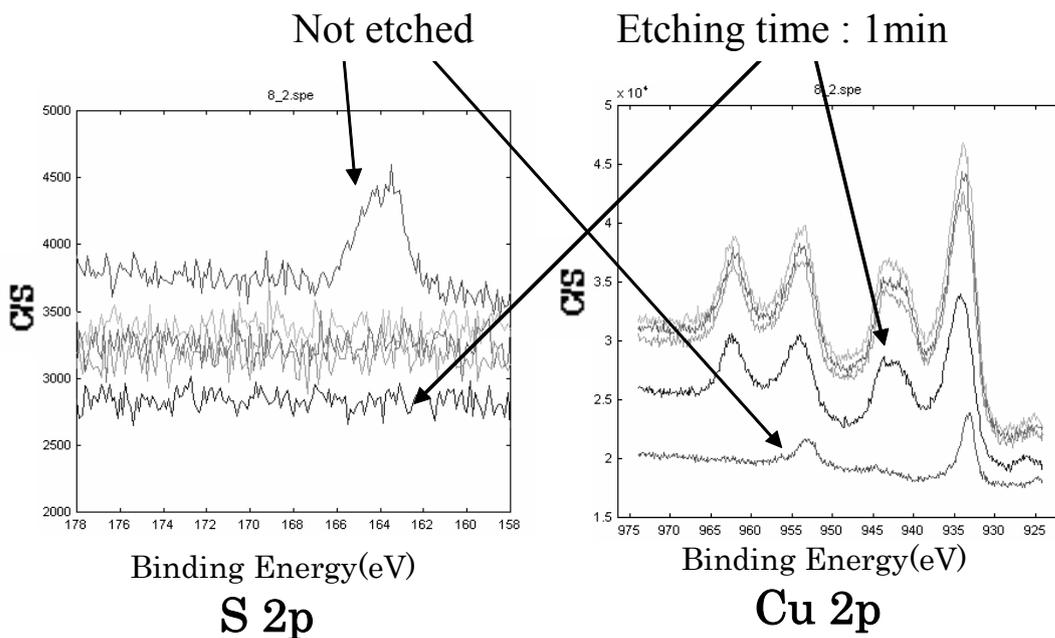


Fig. 10. Durability of self-assembled monolayer on copper surface derived from octadecanethiol.

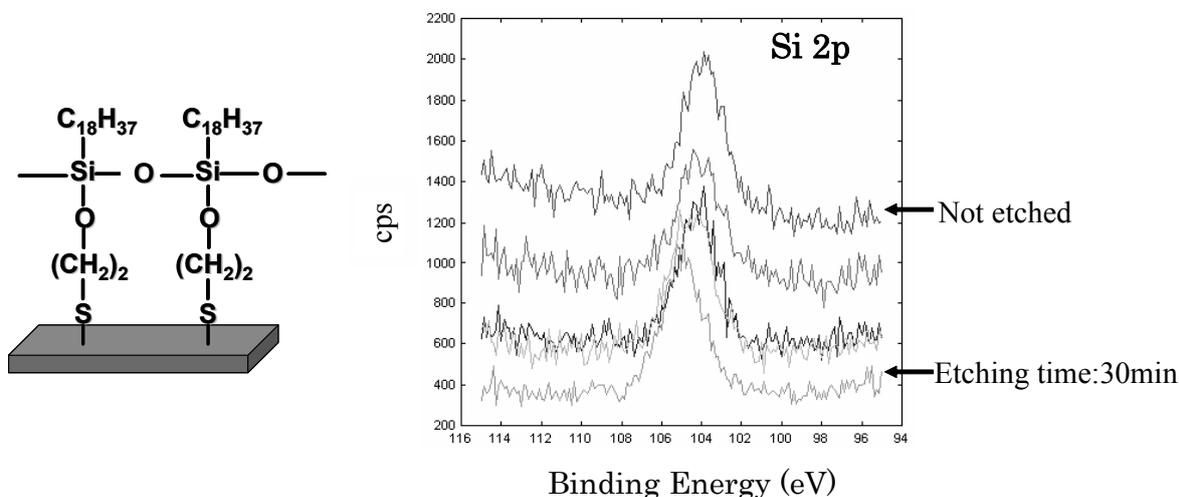


Fig.11. Structure of MEO/ODTMS self-assembled monolayer on copper surface and its durability against wet etching

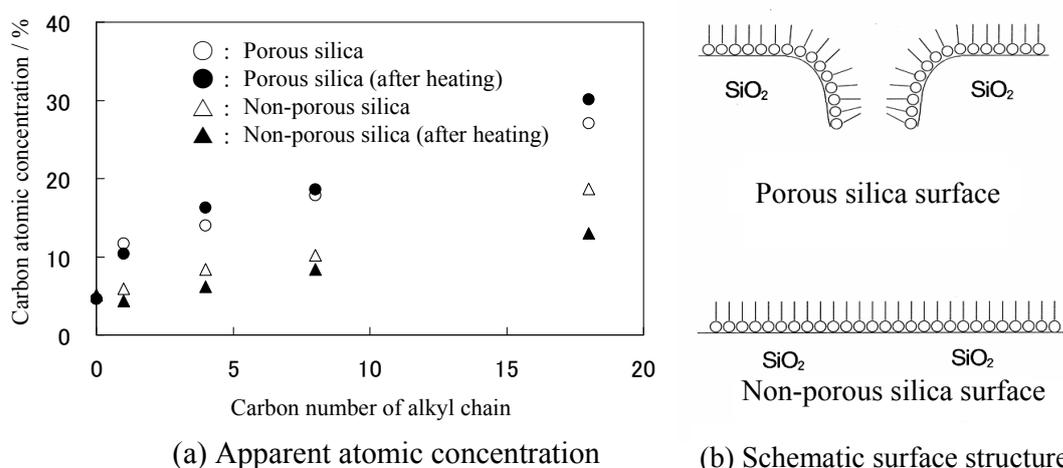


Fig. 12. (a) Apparent atomic concentration of carbon against carbon number of alkyl chain for non-porous and porous silica treated with silane coupling reagent with various length of alkyl chains, and (b) schematic surface structure of porous and non-porous silica with surface organic monolayer.

9. 参考文献

- [1] N. Suzuki, K. Iimura, S. Satoh, Y. Saito, T. Kato, and A. Tanaka, *Surf. Interface Anal.* **25**, 650 (1997).
- [2] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **11**, 57 (1988); **17**, 911 (1991).
- [3] N. Suzuki, T. Kato, and S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.* **31**, 862 (2001).
- [4] M. Sato, N. Tsukamoto, T. Shiratori, T. Furusawa, N. Suzuki, and S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.* **38**, 604 (2006).
- [5] S. Tougaard, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1415 (1996).
- [6] H. Thoma, K. Miura, and Organic Material Group of Surface Analysis Society of Japan, *J. Surf. Anal.* **5**, 220 (1999).
- [7] N. Suzuki, T. Sakamoto, T. Isano, K. Iimura, T. Kato, H. Tohma, T. Maruyama, K. Miura, and Org. Mater. Grp. of SASJ, *J. Surf. Anal.* **5**, 224 (1999).
- [8] T. Maruyama, N. Suzuki, H. Tohma, K. Miura, and Org. Mater. Grp. SASJ, *J. Surf. Anal.* **6**, 59 (1999).
- [9] K. Yoshihara and A. Tanaka, *Surf. Interface Anal.* **33**, 252 (2002).
- [10] N. Suzuki, T. Isano, T. Sakamoto, T. Saino, K. Iimura, and T. Kato, *Surf. Interface Anal.* **30**, 301 (2000).
- [11] M. Sato, T. Furusawa, T. Hotta, H. Watanabe, and N. Suzuki, *Surf. Interface Anal.* **38**, 838 (2006).
- [12] M. Sato, H. Watanabe, T. Furusawa, and N. Suzuki, *J. Surf. Anal.* **12**, 183 (2005).
- [13] 鈴木昇, 他, 表面分析研究会第30回研究会講演資料, 軽井沢, pp.9-1~9-9(2007).
- [14] 佐藤正秀, 高橋美咲, 古澤毅, 鈴木昇, 化学工学会第39回秋季大会, 北海道大学, Z216 (2007).

査読コメント

査読者 1. 當麻肇 (日産アーク)

本稿は、有機薄膜を試料として XPS の実用的な例が紹介されております。XPS で解析できること、測定・解析時の注意など、読者に有用な情報であり、掲載する価値があると考えられます。

[査読者 1-1]

「2. ARXPS による LB 膜中の IMFP の決定」

[査読者 1-1-1]

ARXPS, Tougaard 法による「IMFP」の決定の例を紹介されておりますが、実験的手法で算出していること、LB 膜の密度を定義できないことから、IMFP (非弾性平均自由行程) でなく、AL (減衰長さ) または EAL (有効減衰長さ) なのではないかと思えます。また、計算の仮定となる田沼さんの値 (TPP-2M 式), シリコン酸化膜厚さの算出法の引用文献を記載していただくと、より活用しやすいと思えます。

[著者]

田沼の値については引用文献を記載しました。なお、シリコン酸化膜厚さは試行錯誤法計算の変数と

しています。また本文では非弾性平均自由工程 IMFP という表現を用いていますが、厳密には有効減衰長さ (EAL) になります。本文中にその旨を記載しました。

[査読者 1-1-2]

原子濃度を「試行錯誤法」で求めた、とありますが、「試行錯誤法」で求めた値は、図3の計算値でしょうか、実験値でしょうか。「試行錯誤法」と言う方法が聞き慣れないため、簡単に紹介していただけるとよいかと思います。

[著者]

試行錯誤法について説明を加えました。また、図のタイトルも修正しました。

[査読者 1-1-3]

LB膜の構造において、「高分子化」「polymer」の表現がありますが、有機物層は形成されるものの、個々の分子の分子量は大きくありません。LB膜の特徴として、平面方向・積層方向に分子が集合することを重合ととらえるのでしょうか。

[著者]

本文を分かりやすくすべく修正しました。なお、この分子は三重結合を2つ有しており、光により隣同士の分子が容易に高分子化します。

[査読者 1-2]

「5. 銅基板上自己組織化単分子膜 (SAM) レジストの酸性エッチング耐性の検討」

[査読者 1-2-1]

レジストの酸性エッチングの耐性の実験結果として、耐性の向上したメルカプトアルコール/シランカップリング複合膜のスペクトルは掲載可能でしょうか。

[著者]

図11として、耐性の向上したメルカプトアルコール/シランカップリング複合膜の Si 2p スペクトルを掲載しました。

[査読者 1-2-2]

エッチングによる CuO 由来のピークの検出は、成膜前の自然酸化膜に由来する成分でしょうか、酸性エッチングによる基板の酸化に由来する成分でしょうか。

[著者]

表面処理前の基板には表面酸化膜を取り除いた無酸素銅を用いています。単分子膜が存在すれば酸化が進行しないので、エッチング後の CuO はエッチング時あるいはその後の空気酸化により生成したものになります。文章を修正しました。

[査読者 1-2-3]

被覆率、厚さが変化することにより酸性エッチングの耐性は上がると思います。MEOのモノレイヤーが被覆できなかった表面に ODTMS のモノレイヤーが形成されたのか、MEOのアルコール基を介したレイヤー・バイ・レイヤーになっているのか、エッチングメカニズムや XPS スペクトルから推定することは可能でしょうか。

[著者]

MEO処理で S 2p ピークが出現し、ODTMS処理でさらに Si 2p ピークが出現することから、MEOのヒドロキシル基を介したレイヤー・バイ・レイヤー構造となっていると考えています。

[査読者 1-3]

「6. 細孔を有するシリカゲル表面上単分子膜の測定結果」

[査読者 1-3-1]

「見掛けの炭素元素組成」の「見掛け」はどのような意味を持っているのでしょうか。

[著者]

XPS 測定結果から得られる元素組成 (atomic concentration) は、表面に均一相として存在することを仮定したものですので、「見掛け」という表現を用いました。

[査読者 1-3-2]

炭素鎖長と元素組成によい相関があります。この相関から反応率 (被覆率) が同じであると判断することが言えるでしょうか。

[著者]

表面処理方法およびその条件が同じであれば、被覆率に大きな変化は無いと考えられます。また、過去の研究結果より、元素分析からの炭素含有量と比表面積から求められる被覆率に大きな違いはありません。