

掲示板

第 52 回表面分析研究会報告 特集「有機材料, フィルムの分析」

「第 52 回表面分析研究会」は 2019 年 2 月 21 日から 22 日までの二日間, 大阪大学中ノ島センター(大阪府大阪市北区中之島) 講義室で開催された。「有機材料, フィルムの分析」をテーマにした 5 件の研究報告があった。また, 日韓交流事業として 2 件の韓国の研究者の講演がおこなわれた。チュートリアル講演の吉原先生, テーマ講演のうち山形大学の久先生と日東分析センターの前野さんの講演内容は, JSA 誌 26 巻 1 号に掲載されているのであわせて参照されたい。ここでは, 表面分析研究会の活動とも関係の深い大和さんの講演内容を紹介する。

(編集委員会)

「有機物の XPS 測定時における試料損傷」
講演者 大和 弘之 (栃木県産業技術センター)

XPS は他の表面分析手法に比べて非破壊的な分析法とされているが, 有機材料の分解・脱離・重合や金属酸化物の還元等, 測定時間の経過に伴う表面変化(試料損傷)が起こることが知られている。講演では, XPS 測定時におけるシリコンウェハ上のハロゲン末端基を有する有機シラン薄膜およびポリ塩化ビニル(PVC), ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の試料損傷について報告があった。

1. シリコンウェハ上のハロゲン末端基を有する有機シラン薄膜

末端基のハロゲンを CF_3 , CH_2Cl , CH_2Br , CH_2I と変化させて, 測定を行った。測定は AXIS ULTRA にて非単色化 Mg K α を用いてスパッタを実施しない depth モードにて実施した。

測定の結果, CF_3 は時間経過に伴い F1s ピークおよび C1s の CF_3 に由来するピーク強度が低下し, Si2p ピーク強度がわずかに増加した。下層からの光電子を減衰させる表層の C-F 結合が切断され F が脱離したため, Si2p ピーク強度がわずかに増加したと考えられる。また, ほかのハロゲン末端基を保有する CH_2Cl , CH_2Br , CH_2I においてもハロゲン元素のピーク強度が低下し, Si2p ピークの強

度が微増する同様の結果が得られた。

試料損傷を擬一次反応と仮定して分解速度定数 k を求め, そこから損傷因子 β を算出した。1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデカンチオール自己組織化単分子膜(PFDT-Au)の損傷因子 β_{TD} を基準として相対損傷因子 R_b を算出したところ, $\text{F}_3\text{-Si}<\text{Cl-Si}<\text{Br-Si}<\text{I-Si}$ (例: Cl-Si は $\text{CH}_2\text{Cl-Si}$ における損傷因子を示す)であった。ハロゲン-炭素(C-X: X=F, Cl, Br, I)の化学結合エネルギーと損傷因子 β の関係において, 相関が認められた。よって, 結合エネルギーが大きければ試料損傷が発生し難いことが明らかになった。

2. PVC および PTFE の試料損傷

XPS 測定時における X 線照射時間の経過に伴う試料損傷について, PVC および PTFE において調査を行った。X 線照射の条件として, X 線源は非単色化 Mg K α および単色化 Al K α の 2 種類を用い, Mg K α は線源-試料間距離, Al K α は X 線出力について検証した。

測定の結果, X 線照射の条件に依らず, PVC では C-Cl 結合の分解が発生し, PTFE では主に C-F の切断が発生しているが, C-C 結合の切断に伴う CF_3 の生成も生じている可能性があった。PVC の Cl2p ピーク, PTFE の F1s ピークに着目して分解速度定数を算出した結果, 単色化 Al K α (75 W) < 単色化 Al K α (150 W) < Mg K α (150 W, far) < Mg K α (150 W, near) であった。相対損傷因子 β を算出すると, PVC は X 線条件に大きく差異がみられなかったことに対し, PTFE は Mg K α (150 W, near) のみ特異的に大きな値となった。X 線照射後の高分子材料が熱分解しやすくなることについては, 熱分解 GC/MS によりわかっている。同じ照射 X 線の条件では, サンプルに近いほど熱の影響を与えやすい。今回の条件では Mg K α (150 W, near) が最も熱を発生しやすいことから, X 線源からの輻射熱の影響によるものと思われる。

PVC と PTFE の現象の差は, シリコンウェハ上のハロゲン末端基を有する有機シラン薄膜の検証にてわかった F と Cl の切断しやすさの違いの影響と思われる。

試料損傷の原因として熱も考えられるが, 現時点では損傷の促進に影響があると考えられ, 材料ごとにその影響度は大きく異なると思われる。

執筆 勝見 百合