

TOF-SIMS, Q-SIMS, XPS によるイオン照射に伴う 有機材料表面の状態変化の解析

西原孝義・一戸裕司・工藤正博・星 孝弘*・遠藤一央**

成蹊大学工学部 180 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

*アルバック・ファイ(株) 253 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2500

**三菱製紙(株) 総合研究所 300-42 茨城県つくば市和台 46

(1996年12月28日受付; 1997年3月5日受理)

TOF-SIMS, Q-SIMS and XPS Analyses of the Changes of Organic Materials Caused by Ion Beam Irradiation

Takayoshi NISHIHARA, Yuji ICHINOHE, Masahiro KUDO, Takahiro HOSHI* and Kazunaka ENDO**

Faculty of Engineering, Seikei University, 3-3-1 Kitamachi, Kitjyoji, Musashino, Tokyo 180

*ULVAC-PHI Inc., 2500 Hagisono, Chigasaki, Kanagawa 253

**Mitsubishi Paper Mills, 46 Wadai, Tsukuba, Ibaraki 300-42

(Received December 28, 1996; Accepted March 5, 1997)

Damages caused by ion beam irradiation during S-SIMS measurements of polymer samples such as polytetrafluoroethylene (TEFLON), polyethyleneterephthalate (PET) and polycaprolactam (NYLON6) were investigated by using TOF-SIMS, Q-SIMS and XPS. Intensity changes of each secondary ion species vs. ion dosage were analyzed from the view point of chemical structures of the samples. Changes of surface chemical structures due to ion bombardments were also investigated via curve fitting and quantification of the observed XPS spectra. The results were discussed with the aid of semiempirical MO calculations, which proved to be useful for the qualitative interpretation of the chemical state change analyzed by XPS and the origin of the major peaks in the S-SIMS spectra.

1. はじめに

スタティック二次イオン質量分析法 (S-SIMS) は固体試料表面に低エネルギー (数 kV), 低電流密度 (数 nA/cm²) の一次イオンビームを照射して得られる二次イオンスペクトルを用いて表面状態を解析する手法として発展してきた。表面に存在する分子から得られる分子イオン, フラグメントイオンの解析を通して, 主として有機物測定法として用いられてきたが^{1,2)}, 様々な実用的な応用分野で威力を発揮してきた。しかしながら, 通常 S-SIMS で扱われるフラグメントイオンの生成パターンは複雑であり, 化合物の同定や状態解析に困難を伴うことも多い。また, 一般に S-SIMS は試料の損傷が少ないために非破壊分析手法に分類されているが, 本質的に固体表面に照射されたイオンは照射量に応じて表面に対して変化をもたらすため, 測定から得られたデータの定量的な評価の際にも困難を伴うことが多い。

従来 S-SIMS には四重極型質量分析器 (Quadrupole

mass spectrometer : Q-SIMS) を用いた装置が多く用いられてきた。近年, ①高感度検出 (ppm オーダー), ②高質量分解能 ($m/\Delta m > 10000$), ③高空間分解能 (Ga^+ 使用で $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下), ④広い質量範囲 ($\sim 10000\text{ amu}$) ⑤全イオン同時測定が可能等の優れた特徴を有する飛行時間型 (Time-of-flight : TOF) 型装置が開発され, S-SIMS 装置として実用に供されるようになってきた。これにより, 装置的な能力は飛躍的に向上したものの, 状態分析や定量分析に関わる上述の諸問題は未解決のままであり, 二次イオンの生成機構等イオンと固体との相互作用に関する研究への取り組みが強く求められている。

本研究では, TEFLON (Polytetrafluoroethylene), PET (Polyethyleneterephthalate), NYLON6 (Polycaprolactam) を試料として用い, イオン衝撃を受けた高分子表面の状態変化を TOF-SIMS, Q-SIMS, X線光電子分光法 (XPS) を用いて評価した。さらに, 得られた測定結果を半経験的分子軌道法から計算された結合次数を用いて解析し, イオン照射によって引き起こされる試料表面状態変化

と、二次イオン放出過程の表面化学構造依存性に関する基礎的知見を得ることを目的とした。

2. 実 験

測定に用いた試料は、(1) フィルム状のTEFLON (厚さ 50 μm)、PET(75 μm) と (2) NYLON6 (厚さ換算で約 0.2 μm) である。NYLON6試料については、約 30% に希釈した硝酸で化学エッチングを施したAg基板上に、ギ酸 (濃度約 98%) に溶解したNYLON6 (0.0186 g) を所定の厚さになるように塗布して作成した³⁾。

S-SIMS測定には、質量分析器に投影型飛行時間型質量分析器を用いたTOF-SIMS装置 (PHI-TFS2000) と、同一の真空チャンバー内でQ-SIMS測定およびXPS、AES測定が可能な複合装置を用いた。TOF-SIMS、Q-SIMS測定においては、イオン照射により各試料から発生した主要な正の二次イオン種のピーク強度変化をイオン照射量 (ドーズ量) に対して測定した (以下“ドーズプロファイル”と呼ぶ)。

XPS測定は、各試料の構成元素であるC1s, O1s, およびN1sピークに注目し、イオンドーズ量 1×10^{13} ions/cm² までのいくつかの段階で、モノクロ化したAlK α 線あるいは非モノクロのMgK α 線を用いて行った。また、得られたスペクトルを波形解析することにより、より詳細な試料表面の化学結合状態の変化を調べた。測定に用いたTOF-SIMS、Q-SIMS、XPSの諸条件をTable 1に示す。

さらに、ポリマー中の各結合の強さを評価し、イオン照射に伴う結合開裂の容易さ等に関する知見を得るため

に、半経験的分子軌道法 (AM1 ver.6) を用いた結合次数の計算を行い、S-SIMSおよびXPSで得られた結果の解釈を行った。

3. 結果と考察

3.1 TEFLON, PET, NYLON6から得られたドーズプロファイル

Fig. 1(a) はTOF-SIMS装置を用いて得られたTEFLONのドーズプロファイルを示したものである。同様の傾向はQ-SIMS測定の結果にも認められた。今回の測定では装置上の制約のためTOF-SIMS測定にのみGa⁺一次イオンを用い、Q-SIMS測定およびXPSにおけるイオンスパッターにはXe⁺を用いた。厳密な議論のためには一次イオン種の差異をも考慮する必要があるが、TOF-SIMS、Q-SIMSがほぼ同様の傾向を示したので、以下の議論では一次イオン種の差異を区別せずに行った。

この図から分かるように、イオン照射に伴う各二次イオン種の強度変化は、いくつかの異なる傾向を示した。すなわち、CF₂⁺についてはイオン照射に伴って減少の傾向を示したが、このことはイオン照射による表面科学構造の損傷によるものと考えられ、一般に多くの高分子材料からの二次イオン強度について認められる傾向と一致している⁴⁾。一方、CF₃⁺やC₂F₅⁺については、ドーズ量の増加に伴い二次イオン強度が増加する傾向が認められた (それぞれ約 30%, 約 35% の増加)。このことはTEFLONの化学構造⁵⁾と対応させて議論することができる。すなわち、TEFLON分子の基本構造は、2つのF原子に結合したC原子が鎖状に結合した構造を持っているが、CF₃⁺とC₂F₅⁺等の生成には、C-C結合の開裂によって生じたCF₂⁺、C₂F₄⁺とC-F結合の開裂によって生じたF原子との再結合過程が必要である。この種のリアレンジメントは、イオン照射に伴い表面分子の結合が破壊されるにつれて起こりやすくなると考えられるが、測定結果はこのことに対応していると説明できる。さらに、ドーズ量に対してほぼ一定の強度を示したCF₂⁺、C₂F₄⁺については、上述のイオン生成機構による寄与がこのドーズ量領域では見かけ上同程度であるためだと考えられる。

一方、PET (Fig. 1(b)) やNYLON6の場合には、ほとんどすべての二次イオン種の強度がイオン照射量の増加に伴い減少する傾向を示した。これらの変化は各イオン種によって異なる傾向を示し、それぞれの化学構造と対応しているものと考えられるが、現時点では厳密に議論するまでには至っていない。

3.2 イオン照射したPET, NYLON6表面のXPS測定

S-SIMSにおけるイオン照射に伴うポリマー表面の化学結合状態の変化を評価し、化学結合の開裂と放出され

Table 1 Experimental conditions.

	TOF-SIMS	Q-SIMS
Mass Spectrometer	Physical Electronics TFS 2000	Physical Electronics 3700
Primary Ion Species	Ga ⁺	Xe ⁺
Acceleration Voltage	12 kV	3 kV
Beam Current	780 pA (as DC current)	~ 1 nA/cm ²
	24 μm $\square$ ~ 240 μm $\square$	3.5 mm $\times$ 6 mm
Repetition Rate	10 kHz	
Pulse Width	13 nsec	
Neutralizer	20 eV ~ 40 nA (as DC current)	~ 10 eV ~ 15 μA
	XPS (monochromatic)	XPS (non-monochromatic)
Electron Analyzer	CHA	Double Pass CMA
X-Ray Source		
voltage	14 kV	15 kV
power	150 W	300 W
target	Al	Mg

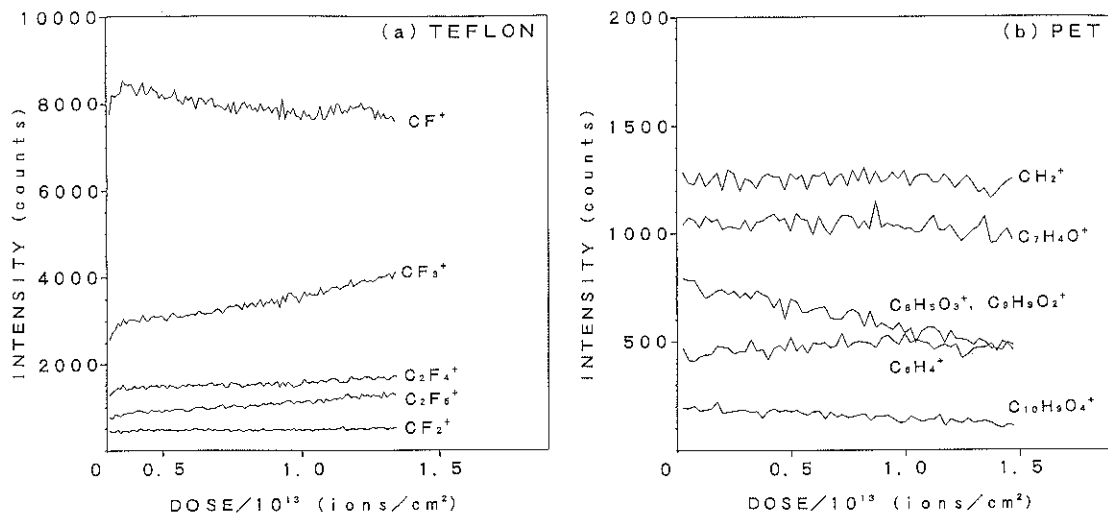


Fig. 1 Dose profiles from (a) TEFLON, (b) PET obtained by TOF-SIMS as a function of 12 keV Ga^+ ion irradiation.

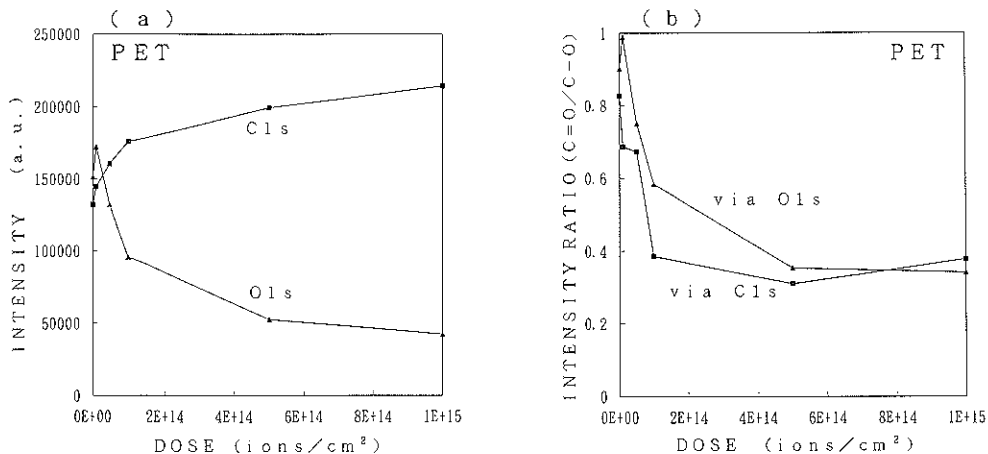


Fig. 2 (a) XPS intensity change of C1s and O1s as a function of irradiation dose of 3 keV Xe^+ ions. (b) Changes of spectral intensity ratio corresponding to C=O and C-O states obtained by high resolution C1s and O1s XPS spectra as a function of irradiation dose of 3 keV Xe^+ ions.

る二次イオンに関する知見を得るためにXPS測定を行った。高エネルギー分解能測定が可能な、モノクロ化した $\text{AlK}\alpha$ 線源を用い、光電子の脱出角度を非常に浅くして表面に敏感なモードでPET試料からのC1s, O1sの測定を行ったところ、S-SIMSの測定限界であるイオン照射量が 1×10^{13} ions/cm²程度までは、C1sのピーク幅のわずかな変化が認められたものの、明確な化学状態の変化は検出できなかった。

しかしながら、S-SIMSの測定限界を超えた高いイオン照射量 (5×10^{13} 以上、 $\sim 1 \times 10^{15}$ ions/cm²程度まで)の測定においては、大きなスペクトルの変化が認められた。Fig. 2(a) は、イオン照射前および 1×10^{15} ions/cm²

程度までの各ドーズでのイオン照射後のPET表面から得られたC1s, O1sのピーク強度変化のイオン照射量依存性を示したものである。この図から明らかなように、C1sの強度は、他のポリマーについて報告されているように³⁾イオン照射量に伴い増加する傾向(約60%)が認められた。一方、O1sの強度は、 1×10^{14} ions/cm²付近まで急激に減少し(約40%の減少)、その後 1×10^{15} ions/cm²付近まで減少し続け、最終的に約30%の強度にまで低下した。

イオン照射に伴う化学状態変化をより詳細に検討するために、C1s, O1sスペクトル中に含まれる各結合状態に注目したXPSスペクトルの波形解析を行った。波形解

析にあたっては文献値⁵⁾を参照にしてチャージアップを補正した後、ピークトップ値のエネルギーおよびピークの半値幅をそれぞれの0.1~0.2 eV程度変化させて最適適合条件を決定した。C1sについては、ベンゼン環を構成しているC-H成分および-CH₂-成分 (284.7 eV), CH₂O成分 (C-O: 286.2 eV), -COO-成分 (C=O: 288.7 eV)の3成分で分離を行った。また、O1sについては、C=O成分 (531.6 eV) とC-O成分 (533.2 eV) について分離することができた。それぞれC1sとO1sスペクトルの波形分離から得られたC=O成分とC-O成分の強度比をイオ

ンドーズ量に対してプロットした結果をFig. 2(b)に示す。この図からわかるように、C1s, O1sのいずれを用いた場合も、イオン照射量の増加に伴いC=O/C-Oは減少の傾向を示した。このことは、イオンの照射により、表面のC=O成分の存在量の減少がC-O成分よりも起こりやすいことを意味している。

同様の検討をNYLON6についても行った。Fig. 3はイオン照射量の増加に伴うNYLON6からのC1s, O1s, N1sの各ピーク強度変化を示したものである。この図から見て取れるように、C1sは 1×10^{14} ions/cm²付近までに約10%程度の強度の増加傾向を示したのに対し、O1sのピーク強度では逆に約5%程度の減少が認められた。しかしながら、これらの強度変化はPET試料において見られた変化と比較してかなり小さいことがわかる。また、N1sについても、低いイオン照射量でのわずかな強度減少しか認められなかった。

PETの場合と同様に、NYLON6についてもC1sのXPSピークに注目した波形解析を行った。NYLON6のC1sのピークは、大きく分けてC-H成分 (285.1 eV) とC=O成分 (288.0 eV) に分離することができる。さらにC-H成分は-CH₂-成分 (285.0) とCOと結合している-CH₂-C=O-成分 (285.3 eV), 及びN原子と結合している-CH₂-NH-成分 (286.0 eV) に分離することができる⁶⁾。これらの各成分の強度をイオンドーズ量に対してプロットした結果、低イオンドーズ領域ではイオン照射に伴いC=O成分と-CH₂-C=O-成分の強度の明かな減少傾向が認められ

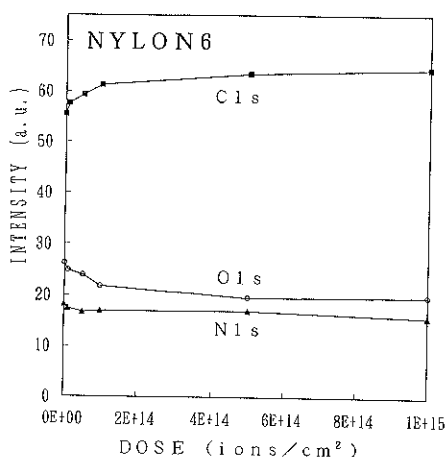


Fig. 3 XPS intensity change of C1s, O1s, and N1s as a function of dose with 3 keV Xe⁺ ions.

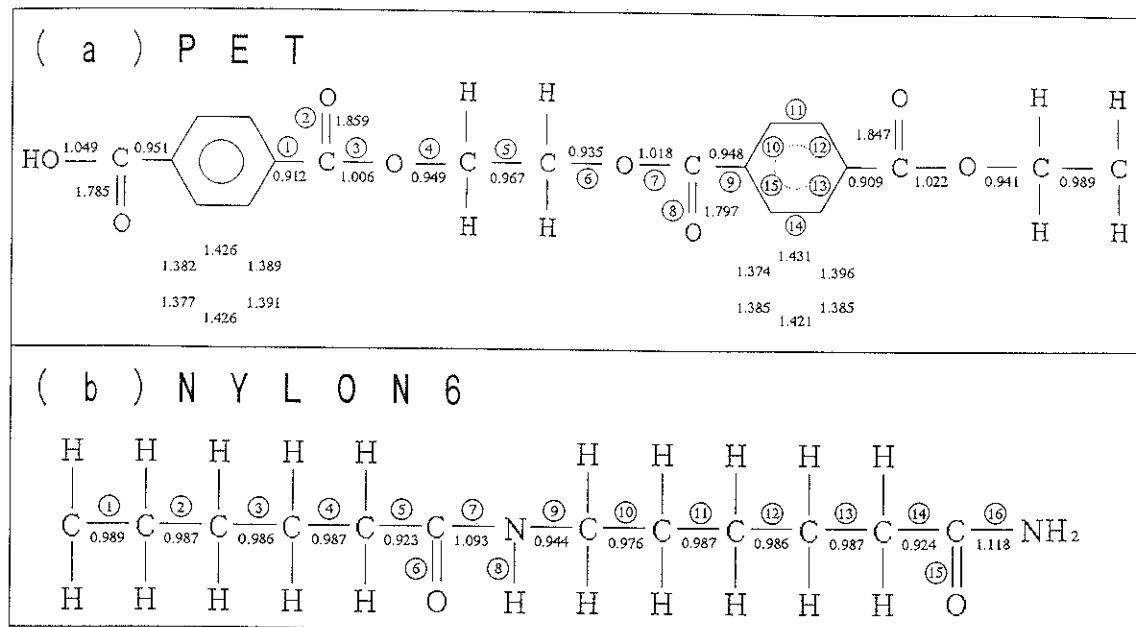


Fig. 4 Chemical bond orders of (a) PET and (b) NYLON6 obtained by semiempirical MO calculation (AM1 ver.6).

た。このことは、イオン照射により $C=O$ と $-CH_2-C=O-$ 状態が減少することに対応している。しかしながら、高いイオンドーズ量では状態変化が激しく、上記の4成分では正確な波形分離ができなかった。

3.3 半経験的分子軌道法から得られた化学結合次数を用いた解析

PET, NYLON6 分子中の各結合の強さを評価し、イオン照射に伴う結合開裂の容易さ等に関する知見を得るために、2量体分子に対して半経験的分子軌道法 (AM1 ver.6) を用いた結合次数の計算を行った⁷⁾。Fig. 4(a), (b) は、この計算から得られた PET, NYLON6 についての化学結合次数を表したものである。

PET についての結果 (Fig. 4(a)) では、図中に示したように①, ④, ⑥, ⑨の結合次数が他の結合に比べて小さく、これらの結合が開裂しやすいと推定される。このことは、表面からの CO_2 の脱離の可能性を意味し、結果的に表面酸素濃度が減少することに対応していると考えられる。これは、Fig. 2(a) に示されている XPS の結果を定性的に説明している。また Fig. 2(b) の結果も、Fig. 4(a) の計算結果と対応させることができる。すなわち Fig. 4(a) は2量体を用いた計算結果のため、多少の誤差を示していると考えられるが、PET の分子構造の対称性を考慮すると、結合開裂の容易さは一次近似として、結合①, ⑨の開裂により $C=O(COO)$ 状態も変化すると考えられるために XPS で得られる $C=O(COO)$ 状態の減少は、④, ⑥の開裂によって引き起こされる $C-O(CH_2O)$ の減少よりも起こりやすいものと考えられる。このことは定性的に Fig. 2(b) の結果と一致している。

NYLON6 についての結果 (Fig. 4(b)) は、結合⑤, ⑨が開裂しやすいということを示している。同様の議論から、Fig. 3 に示したイオン照射に伴う $O1s$ および $N1s$ 強度の減少を定性的に説明することができる。また、結合⑤の開裂は $-CH_2-C=O-$ さらに $C=O$ 状態を減少させると考えられるため、XPS の波形解析の結果を定性的に説明している。

以上の計算結果は PET, NYLON6 から得られる S-SIMS のマスペクトル^{8, 9)} 中に見られる主な二次イオンピークの出現についての説明にも有効である。例えば、PET の $m/z = 76$ と 121 のピークは、結合次数の低い (⑨-④) と (①-⑨) の開裂によって説明することができる。また、NYLON6 の $m/z = 69$ と 114 のピークは、同様に (⑨-④) と (⑤-⑭) の開裂によって説明できる。

しかしながら、これらの計算結果では説明できない点もいくつか残されている。例えば、NYLON6 の $m/z = 44$

は、従来 $^{44}(CH_2-CH=NH_2^+)$ と $^{44}(NH_2-CO^+)$ の可能性があるとされてきたが、TOF-SIMS 装置を用いた高質量分解能測定でも、これらのイオン種がほぼ同じ割合で存在することが認められた。しかしながら、分子軌道法を用いた計算結果からは⑤と⑨の開裂の方が⑦と⑪よりも起こりやすいと推定されるため、後者の $^{44}(NH_2-CO^+)$ の生成確率が高いと予想されるが、実測結果は異なっている。同様のことが、PET の $m/z = 149$ についてもあてはまる。実測値と計算結果のより厳密な比較のためには生成したイオンの安定性、リアレンジメント等他のイオン生成過程の考慮に加えて、得られるスペクトルのイオンドーズ量依存性等の検討が必要であると考えられる。

4. ま と め

いくつかの高分子材料について、S-SIMS 測定中のイオン照射による損傷を TOF-SIMS, Q-SIMS, XPS を用いて評価した。その結果得られた、XPS 測定による化学状態変化や S-SIMS スペクトルの主ピークの定性的な説明に半経験的分子軌道法を用いた結合次数の計算結果が有効であることが示された。しかしながら、いくつかの未解決な点も明らかになった⁷⁾。

今後は、(1) 比較に用いる高質量分解能マスペクトルはイオンドーズ量依存性を示すこと、(2) 二次イオン生成は化学結合の単純な開裂に限定されず、様々なリアレンジメントの過程を含んでいること、(3) イオン生成確率の評価には中性分子だけではなく、カチオン、アニオン状態での安定性の議論等を考慮したより厳密な比較検討が必要と考えられる。

文 献

- 1) D. Briggs and A.B. Wootton: *Surf. Interface Anal.* **4**, 109 (1982).
- 2) D. Briggs: *Surf. Interface Anal.* **4**, 151 (1982).
- 3) M. Kudo, T. Nishihara, T. Hoshi and K. Endo: *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-X)*, 394 (1996).
- 4) J.A. Van den Berg: *Vacuum* **36**, 981 (1986).
- 5) D. Briggs and M.J. Hearn: *Vacuum* **36**, 1005 (1986).
- 6) G. Beamson and D. Briggs: "Handbook of High Resolution XPS of Organic Polymers" (John Wiley & Sons, Chichester, 1992).
- 7) J.J.P. Stewart: *J. Comp. Chem.* **10**, 289 (1989).
- 8) D. Briggs, A. Brown and J.C. Vickerman: "Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry" (John Wiley & Sons, 1989).
- 9) J.G. Newman, B.A. Carlson, R.S. Michael, J.F. Moulder and T.A. Hohl: "Static SIMS Handbook of Polymer Analysis" (Perkin-Elmer Corp., Eden, 1991).