



絶縁性有機材料の NEXAFS 測定を可能にする金属蒸着条件の検討

豊田 由衣, 田路 智也, 泉 謙一
JSR 株式会社 四日市研究センター 物性分析室

キーワード：NEXAFS, 有機薄膜, 金属蒸着, チャージアップ

1. 測定実施日

2021 年 12 月 14 日 BL7U (2 シフト)

2021 年 12 月 24 日 BL7U (2 シフト)

2. 概要

電子収量法においてチャージアップが懸念される厚膜状試料の NEXAFS 測定を行うための基礎検討として、Si 基板上に塗布した 200 nm 厚のポリマー薄膜上に、金属を蒸着した試料についてスペクトル測定を行った。蒸着金属としては、Au, Pt, Cu の 3 種を選定し、それぞれについてチャージアップの有無や、参照試料（チャージアップせずに測定可能な 100 nm 厚のポリマー薄膜、金属蒸着なし）とのスペクトル形状の比較を行ったところ、今回の検討では Cu のみが、0.5 nm 以上の蒸着でチャージアップを抑制しうる可能性があることが分かった。一方で、スペクトル形状については、Cu 蒸着試料においても、参照用の金属未蒸着のスペクトルと異なっており、金属蒸着による膜の変質の可能性が示唆された。

3. 背景と研究目的

薄膜状態で使用する種々の高分子材料は、膜同士の界面での反応性や物性、表面の配向性の制御が重要であり、表面の化学状態を知ることは、研究開発上でも重要な課題である。電子収量法を用いた吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) 分析は、表面化学状態の情報を得ることが可能であるが、絶縁性の高い材料、特に厚い有機材料の膜では、試料に放射光 X 線を照射することで、光電効果現象によるチャージアップが発生し、正しいスペクトルが得られないという問題がある。

本課題では、そのチャージアップ現象を改善し、厚膜有機材料においても NEXAFS スペクトルが得られる手法の確立を目的として、有機薄膜上に金属を蒸着した試料の NEXAFS スペクトル測定を行った。金属蒸着によるチャージアップ抑制は、PEEM 分析でその有効性が示されており^[1-3]、NEXAFS 測定においても同様の効果を期待し、より製品状態に近い厚膜状態の試料を測定する手法として期待される。

4. 実験内容

NEXAFS スペクトル測定は BL7U にて行った。エネルギー領域は CK 端 (280-390 eV) で、ビームをデフォーカスした状態で照射し、有機薄膜への損傷をなるべく抑えられるようにした。入射角度は直入射 (90°) とし、全電子収量法 (TEY) でのスペクトルを比較した。

測定試料は Figure 1. に示す 4 種類のポリマー（ポリスチレン (PS)、ポリブタジエン (PBD)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリアクリル酸 (PAA) を、Si 基板上に 200 nm (参照試料は 100 nm) の膜厚で製膜した。蒸着する金属種は Cu, Au, Pt を選択し、膜厚 1 nm を狙いとしてスパッタ

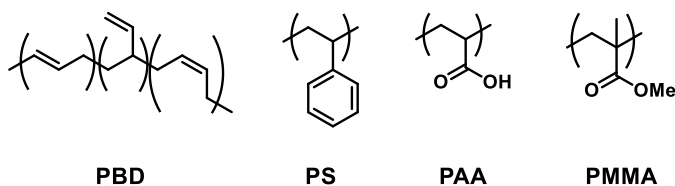


Figure 1. サンプルポリマーの構造式

リングによる蒸着を行った。金属蒸着したポリマー厚膜の NEXAFS スペクトルの妥当性については、100 nm の膜厚で作製した参照試料の NEXAFS スペクトルと比較することで行った。また、蒸着した金属表面汚染の確認として、Si 基板上に金属のみを蒸着した試料も用意して測定を行った。作製した試料は、カーボンテープを用いてサンプルホルダ上に貼付けし、測定を実施した。実験データの解析は、Athena を用いて行った。

5. 結果および考察

参照試料として用意した膜厚 100 nm のサンプルでは、4 種類すべてにおいて良好にスペクトルを得ることができた (Figure 2)。これらのスペクトルを参照源として、200 nm の膜厚で作製したポリマーおよびその上に種々の金属を 1 nm 蒸着した試料について、チャージアップの有無およびスペクトル形状を比較した。Figure 3. に PBD (200 nm) での金属スクリーニングのスペクトルを、Table 1. に他の試料でのスクリーニングの結果のまとめを示す。200 nm の膜厚の試料では、PAA のみ測定が出来なかったものの、その他 3 サンプルについては測定時のチャージアップが観察された。また、PBD のスペクトルのように、Au 蒸着試料では、PS でピークの欠損が見られたほか、スペクトルが全体的になだらかになっており、参照スペクトルとの大幅な違いが観察された。Pt 蒸着試料では、同じく PS にて 285 eV のピークの欠損が見られたほか、PAA では吸収端の手前で大きくスペクトル強度が減少するなど、チャージアップらしき現象が観察された。スペクトル形状については、比較的参照スペクトルに近いピーク位置が得られていたが、PBD, PS など C=O 結合を有しないサンプル

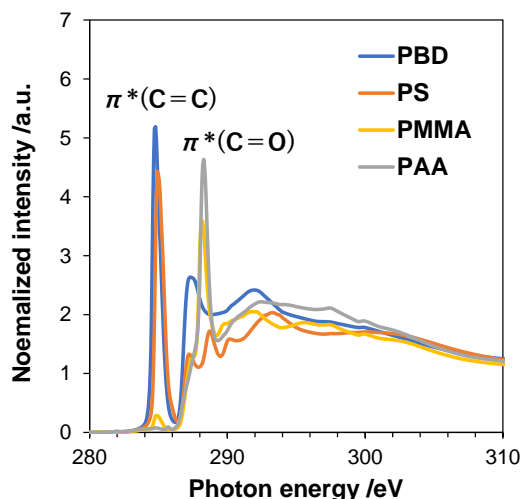


Figure 2. 100 nm に製膜した各ポリマーの参照用 NEXAFS スペクトル

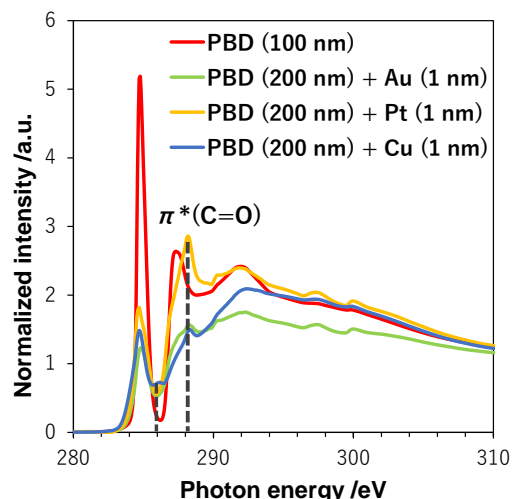


Figure 3. 各種金属を 200 nm ポリブタジエン (PBD) に蒸着した際の NEXAFS スペクトル

Table 1. 200 nm 厚膜ポリマーの金属種スクリーニング結果

		金属なし	Au	Pt	Cu
PBD	チャージアップ抑制	×	△	×	○
	スペクトル形状	×(欠損)	×(欠損)	×(欠損)	×
PS	チャージアップ抑制	×	×	×	○
	スペクトル形状	×(欠損)	×(欠損)	×(欠損)	×
PMMA	チャージアップ抑制	×	△	△	○
	スペクトル形状	×	×	△	×
PAA	チャージアップ抑制	—*	△	×	○
	スペクトル形状	—*	×	△	×

*PAA の 200 nm 金属なしは、時間の都合上測定できず

ルにおいても、288 eV 付近に強いピークが観察された。Cu 蒸着試料では、Au, Pt でピークの欠損が見られた PS を含め、全ての試料でチャージアップの抑制効果が観察された一方で、スペクトルの形状は参照スペクトルと大きく異なっており、特にすべての試料において 286 eV に新たなピークが観察された。この傾向は、Cu 蒸着膜厚を 0.5 nm にしても同様であった。

これら参照スペクトルとの違いについて、金属のみを Si 基板に蒸着した試料の NEXAFS スペクトルから、表面汚染の影響を調べた (Figure 4)。その結果、Au では 285 eV と 288 eV を中心に全体的に、Pt では 288 eV 付近に強い吸収が見られており、チャージアップおよび参照スペクトルとの違いには金属表面の汚染が影響していることが示唆された。一方、Cu 蒸着の表面汚染の度合いについて NEXAFS スペクトルを比較すると、Si 基板そのものを測定したときとほぼ同様のスペクトル形状をしており、先ほどの 286 eV 付近の新たなピークなどは観察されなかった。したがって、Cu 蒸着時のスペクトル変化は、Cu 表面の汚染によるものではなく、Cu 蒸着時に有機膜の表面で何らかの反応が起こっているためと考えられる。

また、288 eV の吸収増大以外で参照スペクトルと類似のスペクトルが得られていた Pt 蒸着有機膜サンプルについて、蒸着膜厚を上げてチャージアップの抑制が可能かを、PS, PMMA の 2 サンプルにて検討した。Figure 5 に、PS での結果を示した。2 nm, 5 nm と Pt 蒸着膜厚を上げて測定したが、285 eV のピークに欠損が見られ、チャージアップしていることが観察された。Pt は Cu に比べて表面汚染が強かったため、汚染の状況がチャージアップに影響を及ぼしている可能性があり、Pt の汚染状況とチャージアップに関しては検証が必要と考えられる。

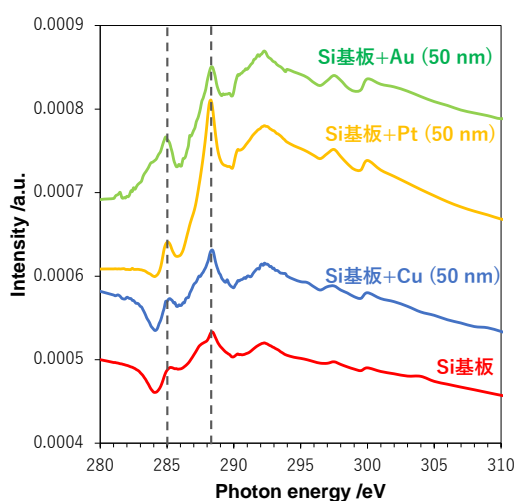


Figure 4. Si 基板上に蒸着した金属表面の NEXAFS スペクトル

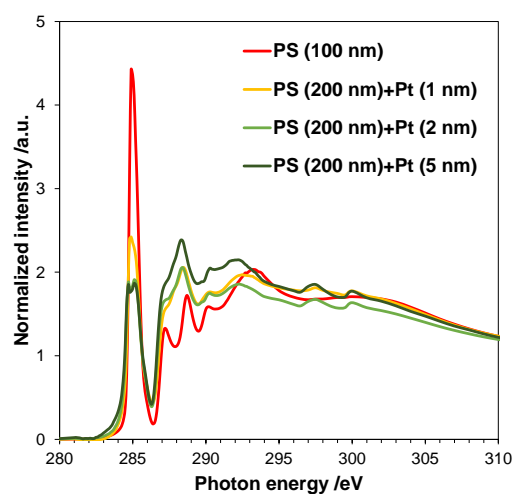


Figure 5. 蒸着する Pt の膜厚を変えた PS (200 nm) の NEXAFS スペクトル.

6. 今後の課題

チャージアップを抑制した厚膜 NEXAFS 測定手法の確立を目的としていたが、今回の実験では、Pt, Au 蒸着試料では明確なチャージアップが観察された。Cu 蒸着試料では、チャージアップによるスペクトルの歪みはなかったものの、スペクトル形状の変化が観察されており、蒸着時の有機膜表面の変質が示唆された。したがって、金属蒸着によってチャージアップせず、かつ参照スペクトルに近い NEXAFS スペクトルが得られる条件の確立には至らなかった。

今後の課題としては、試料への導電性を高めるため、ハイドープの Si 基板や、カーボンテープではなくねじ止めを利用した測定、導電性金属蒸着時の試料損傷を抑えるため、試料基板表面の一部に Cu などの金属を蒸着し、未蒸着部分との境界を狙って NEXAFS スペクトル測定を行う、といった検討を行い、当社の厚膜材料における表面化学状態分析への展開を目指したい。

7. 参考文献

1. M.A. Nicholls *et al.* *Tribology Lett.* **2005**, *18*, 453-462.
2. T. Yaita *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *112*, 021603.
3. S. Suzuki *et al.* *J. Appl. Phys.* **2020**, *128*, 015304.

謝辞

2021年度の成果公開無償利用事業課題への採択に関して、実験計画および実験にご協力をいただきました、あいちシンクロトロン光センターのコーディネータ 塚田様、主席研究員 渡辺様、ビームライン担当者である仲武様、高倉様に、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。