

光脱離分析装置

—極最表面の有機物分析—

電子科学株式会社・株式会社 NTP

平成 21 年 5 月 22 日

概要

本稿で紹介する光脱離分析装置 (PDS) は、九州経済産業局の支援 (平成 19 年度地域新生コンソーシアム研究開発事業、および平成 20 年度地域イノベーション創出研究開発事業) をうけて開発されました。これは熱支援下における光励起脱離 (Photon Stimulated Desorption) 現象を測定する質量分析装置です。開発においては、光励起光源を NTP が担当し、熱支援を含めた質量分析装置を電子科学が担当しました。

1 光脱離分析装置とは

装置の正式名称は熱支援型光励起脱離質量分析装置 (Thermal Assited Photon Stimulated Desorption Mass Spectrometer) ですが、製品名称として光脱離分析装置 (Photon-stimulated Desorption Spectrometer) と呼びます。図 1 に地域コンソと地域イノベの委託研究で開発した試作機を示しました。



図 1: 光脱離分析装置 (試作機)

光脱離分析装置は、真空紫外線：波長=120～300nm を試料片に照射し、その最表面 (数 nm) から光励起脱離してくる成分を質量分析します。照射波長を走引することによって、波長ごとの脱離成分の違いを知ることができ、試料表面の汚染物、試料最表面の構造、試料の真空紫外線による影響などの解析に利用します。また熱支援機能を利用すると、指定した温度における光励起脱離現象を観察でき、半導体・ディスプレイ・太陽電池などで使われる熱・光プロセスの設計に役立ちます。

この装置による光励起脱離現象は、120～300nm に光吸収を持つ単結合が切断され、その単結合を挟んでいた2つのフラグメントの一方が自由な状態にあるとき観測されます。自由な状態のフラグメントは、そのときの温度に相当する運動エネルギーを得て試料から脱離します。束縛されたフラグメントは、試料上に残り、環境成分（超高真空中のため水素、水）と結合します。2つのフラグメントとも束縛されているときは、おそらく結合が再構成されると思われます。

もともと光脱離分析装置は試料表面の有機物を分析するために設計しました。有機化合物の切断する結合は単結合（結合）に限定されます。それは一時にひとつの波長しか照射しないため、多重結合を形成する結合と結合を同時に切断できないからです。一見デメリットのようですが、実はおおきなメリットです。ひとつは多重結合を切断しないのでフラグメントがずたずたにならず、質量スペクトルから試料に関する情報が得やすくなります。もうひとつは有機物上の有機物が分析できることで、分解されない多重結合性のポリマー（例えばPET）上の有機汚染を分析することが可能になります。（図2参照）

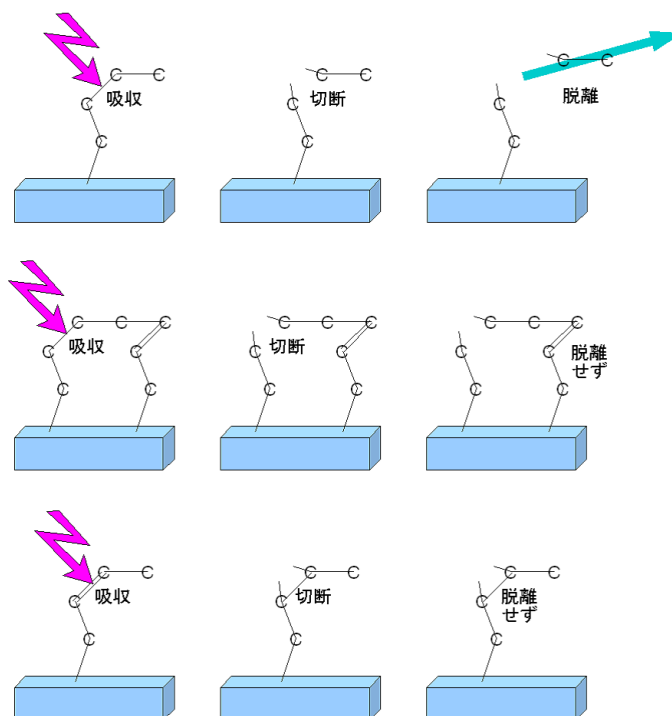


図 2: 光脱離の有無

2 装置構成

光脱離分析装置は、紫外-真空紫外線を発生する VUV 光源部と、試料から脱離した成分を検出する測定部から成っています（図3）。

VUV 光源部 アルゴンガスを充填した光源チャンバ中へ、レンズで集光した YAG レーザー（基本波）を導入します。するとアルゴンガスが励起され、プラズマが発生します。これをレーザー励起プラズマと呼びます。

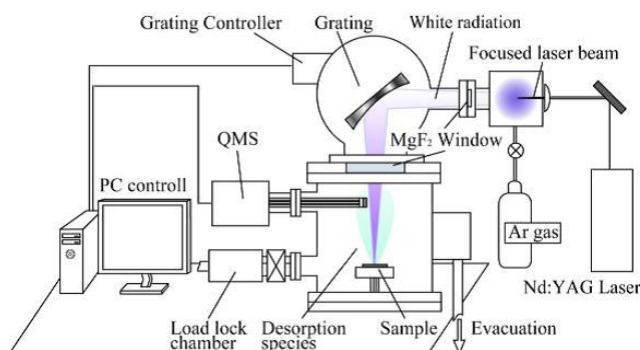


図 3: 光脱離分析装置の構成

このプラズマは、可視から極端紫外におよぶ広い波長範囲の光を放出します。この光を回折格子で分光し、試料に集光して照射することで、照射波長ごとに脱離を起こさせます。利用できる波長は搭載した回折格子によって決まりますが、本装置では 120 ~ 300nm を標準としています。

測定部 測定部は昇温脱離分析装置と同等の構成です。VUV 光源部の分光チャンバと測定部の分析チャンバが、MgF₂ の窓付フランジで仕切って接続されています。

測定は以下の手順で行います。

1. 測定部の試料ステージへ、ロードロックチャンバを経由して試料を移載し、測定部の真空度が安定するのを待ちます。
2. 試料ステージの温度を光脱離実験を行う温度にします。このとき熱脱離する成分がある場合は、光脱離と熱脱離の混在を避けるため、熱脱離が安定するのを待ちます。
3. 光源チャンバへアルゴンガスを充填し、レーザー発振を開始します。
4. 測定プログラムを起動し、条件設定をして光脱離実験を始めます。
5. 測定中、回折格子を回転させ波長を設定し、その波長で脱離する成分を QMS によって測定します。通常では同一波長で複数回の測定を行い、その脱離強度を積算します。一つの波長の測定が終わったら、次の波長にセットし、QMS による脱離成分の測定を繰り返します。

3 光励起脱離と熱支援

光励起脱離が起こるためには 3 過程必要となります。

光励起 結合準位 (結合性軌道) にある電子対の電子一つが、結合- *結合の準位差のエネルギーに相当する波長の光を吸収して、*結合準位 (反結合性軌道) に励起されます。そのためには光子と化学結合の電子雲が衝突する必要があります。したがって高い衝突断面積を得るために、光束密度の高い真空紫外線を用いなければなりません。

切断 真空紫外線によって軌道準位が励起された結合がすべて切断されることはありません。結合と*結合の軌道準位に各一つずつ電子が入った場合、その結合のエネルギー準位は両軌道準位を足したものになります。このエネルギー準位には、振動準位が存在しており、正ポテンシャルの振動準位にある結合のみが切断されます。振動準位の結合の分布はボルツマン分布になります。

脱離 結合が切断されてできたフラグメントの蒸気圧が、分析チャンバの圧力より高い場合(自由な状態)、フラグメントは脱離を起こします。

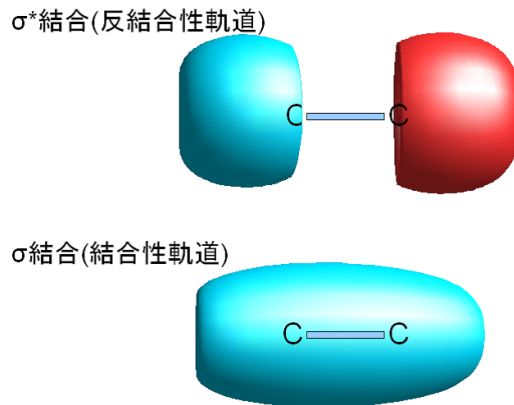


図 4: 結合性軌道 () と反結合性軌道 (*)

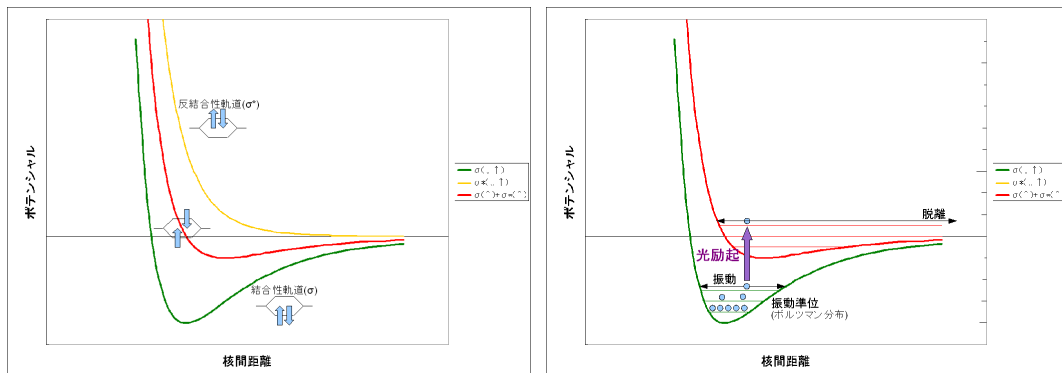


図 5: および*のポテンシャル曲線 / 光脱離時のポテンシャル曲線：光励起と振動

図 5(右) に示したように、低い振動準位にある結合が光励起しても、その量子はポテンシャル曲線に衝突して脱離することができません。高い振動準位にあるものは、光励起によってポテンシャル曲線に衝突せずに脱離できるポテンシャルを持ちます。高い振動準位にあるものが多くなれば光脱離現象を顕著に観測することができます。すなわち温度を上げれば光脱離現象は促進されます。ただ温度を上げすぎると、光励起しなくても脱離してしまう振動準位への遷移が起きてしまい、昇温脱離と光脱離が混在して複雑なデータになってしまいます。

4 実験データ

いくつかの測定例を以下に示します。これらのデータを測定したとき試作機は十分に調整されておらず、照射している真空紫外光の半値幅 (波長の広がり) は 20nm です。そのためブロードな脱離信号になっています。

4.1 PMMA

光脱離分析装置 (試作機) を完成して、初めて測定したサンプルが PMMA (ポリメチルメタクリレート：アクリル) です。PMMA を 3 サンプル測定して、質量数 29 のフラグメントの脱離チャートを重ね表示したのが、図 6 です。日を空けて測定しましたが、同じ波長にピークを確認できており、波長走引の繰り返し精度は十分と判断しています。

170nm と 210nm にピークを持ち、この 2 つの波長でエチル基を、サンプル温度 40 で脱離しています。

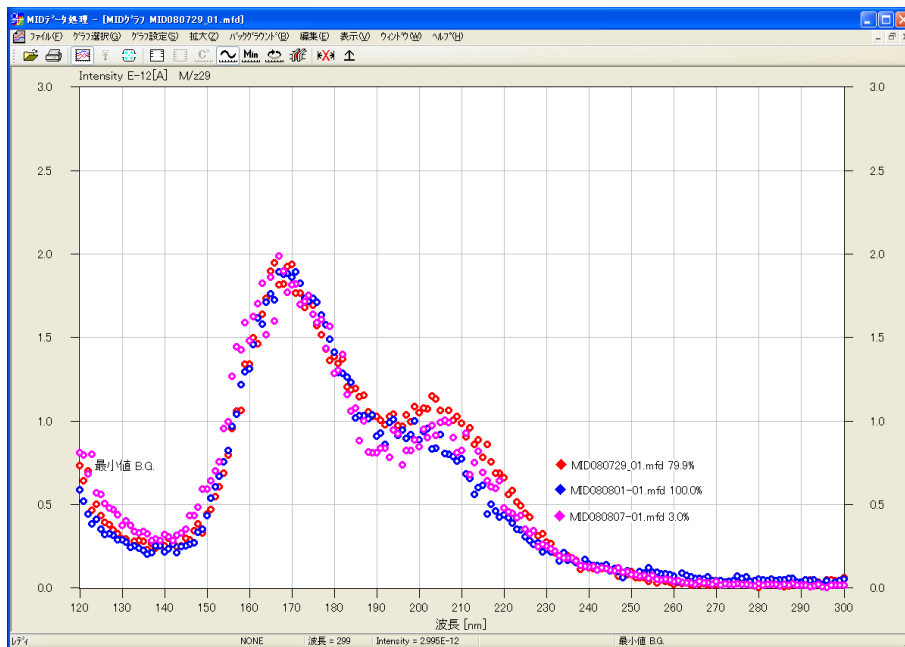
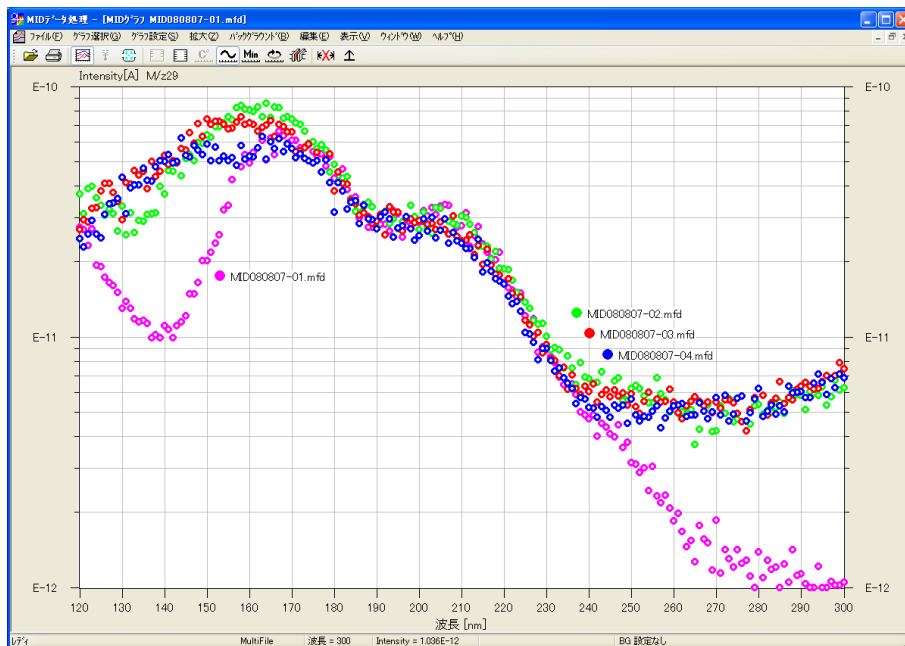


図 6: PMMA の光脱離チャート (M/z=29)

一つのサンプルを繰り返し光脱離測定した 4 チャートを図 7 に示しました。一番最初に測定したチャートだけ信号形状が異なっています。サンプルを大気曝露した後に測定したので、最表面だけ化学構造が変化しているものと見られます。ちなみに PMMA では、一回の測定につき、4nm ずつ膜厚の減少が見られました。すなわち 1 回目の測定で大気の影響を受けた表層が取り除かれ、2 回目以降のデータが安定しました。

図 7: PMMA 繰り返し測定的光脱離チャート ($M/z=29$)

4.2 PET

光脱離分析装置の特徴を示すサンプルです。図 8 に PET (ポリエチレンテレフタレート) のチャートを示しました。PET に含まれる化学結合は、どれも二重結合性が高く、単波長の走引では光脱離現象を起こしません。どの質量数にも脱離信号は確認できませんでした。チャンバ圧力の上昇がないことから、測定した以外の質量数の脱離も起こっていないことがわかります。

強制的に汚染物を吸着させた PET サンプルを用意して光脱離実験を行いました。質量数 15 に注目して、PET と汚染 PET の光脱離チャートを比較したのが図 9 です。このように、制限はあるものの有機物上の有機物の分析ができることによって、新たな分析の世界が開けます。そして非常に幸いなことに有機デバイスなどの基板として PET が候補にあがることが多く、それらの研究進展に大きな力を発揮すると思われます。

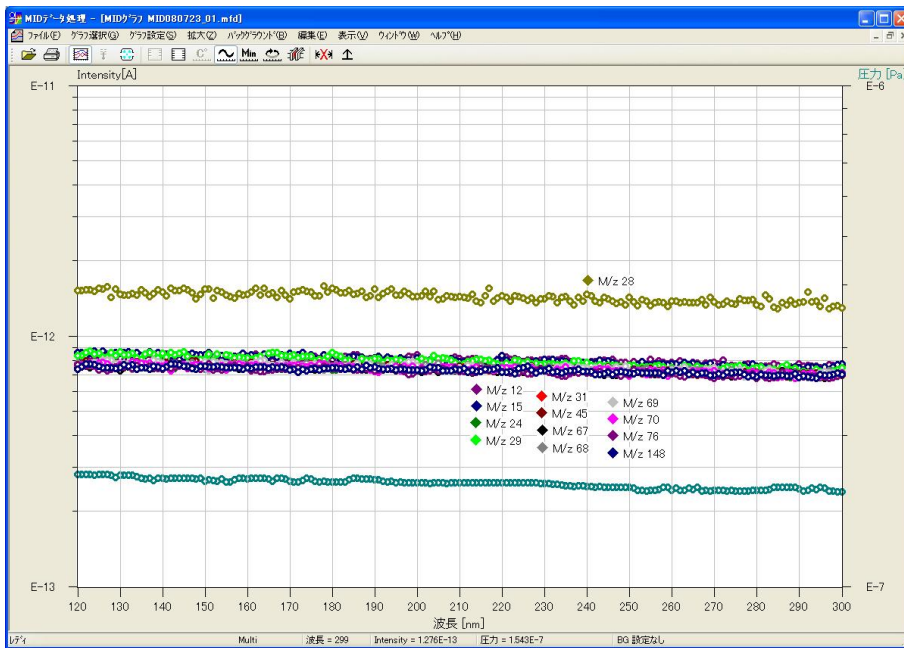


図 8: PET の光脱離チャート

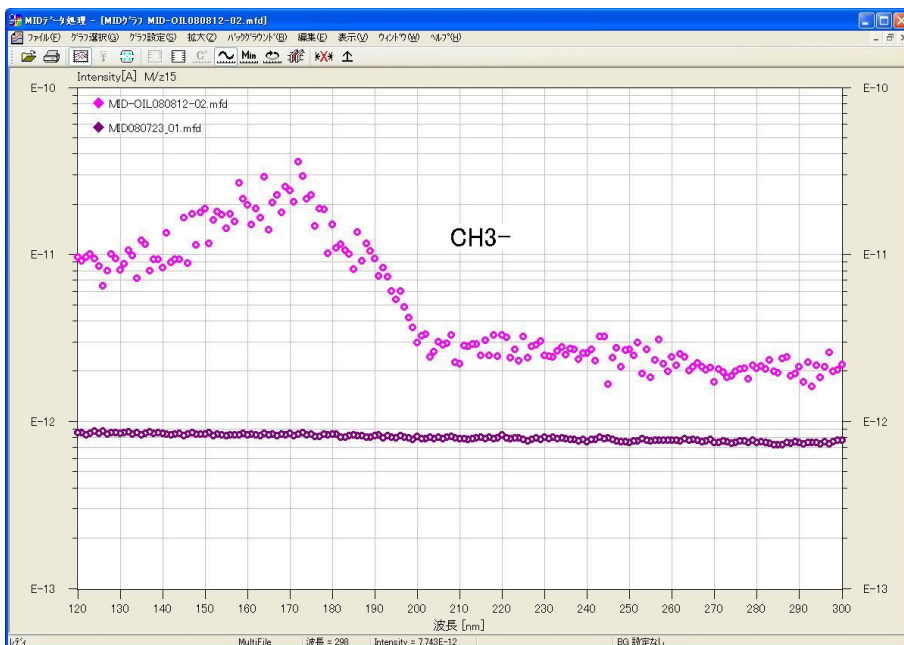


図 9: 汚染した PET の光脱離チャート