

XPS による深さ方向分析に関する基礎的検討

齋藤 隆之, 高橋 徹, 長野 伸泰

A Basic Study on Depth Profiling by X-ray Photoelectron Spectroscopy

Takayuki SAITOU, Touru TAKAHASHI, Nobuhiro NAGANO

キーワード: 表面分析, XPS, 深さ方向分析, 深さ分解能, イオンスパッタリング

1. はじめに

試料表面から内部に向かって組成分布を調べる深さ方向分析において, ミクロンオーダー以下の分析には加速イオンを用いて表面を削り取りながら分析する手法が良く用いられる。この方法はイオンスパッタリング法と呼ばれる。これらは基板の表面に別の物質を何層か形成した多層膜構造を持った電子部品や機能材料の評価には必須の方法である。當場でも企業からの表面分析依頼の中に, 深さ方向分析が求められることが多くなる傾向にあり, その分析技術の確立が必要になっている。

深さ方向分析で適切な結果を得るためにはためには, 分析領域をスパッタリング領域よりも狭くし, かつ, 中心に置くこと¹⁾など装置の調整と適切な測定条件の選択が重要である。最近, 産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会においてX線光電子分光法(XPS)とオージェ電子分光法(AES)などを用いた深さ方向分析に関する共同実験が実施された。この結果, とくにXPSの集計データでイオン銃のアライメント(配置)が調整されていないと深さ分解能が劣化することおよびアライメントが合っていない場合でも分析領域とイオンビームの直径に対してスパッタリング領域が不適切な場合は分解能が劣化する傾向を示すことが報告されている²⁾³⁾。本検討はXPSで深さ方向分析を適切に行うための指針を得ることを目的とした。ここでは, XPSにおいてアライメントが既に調整されている場合のスパッタリング領域およびイオンの加速電圧と深さ分解能の関係について市販の多層膜標準試料などを用いて調べた。

2. 深さ方向分析と深さ分解能

深さ方向分析によって得られた結果を, 縦軸に濃度(または対応する信号強度), 横軸に深さ(または対応するパラメーター)を取ったプロットをデプスプロファイルという。このプロファイルでの界面(ここでは異種物質の境界)の広がりを示すものとして深さ分解能 ΔZ が使われる。これは界面で強度が16%から84%まで変化する間の幅として定義される。図1に単層膜の試料モデルとそのデプスプロファイル上の深さ分解能を模式的に示した。具体的に多層膜試料に対しては以下のような手順で求める。

- 1) 平均のスパッタリング速度 $Rave$ を次式で求める。

$$Rave = Z_{tot}/T$$

Z_{tot} : 基板上の多層膜の全厚

T : 最表面から基板と多層膜の界面(プロファイル上で前後の信号強度の半分の位置)までに要するスパッタリング時間

- 2) 深さ分解能を次式で求める

$$\Delta Z = Rave \times \Delta t$$

Δt は図にも示したように16%から84%の時間幅である。

真の界面に対して測定される分解能が増大するのには幾つかの要因があるが⁴⁾, ここでは詳細は省略する。

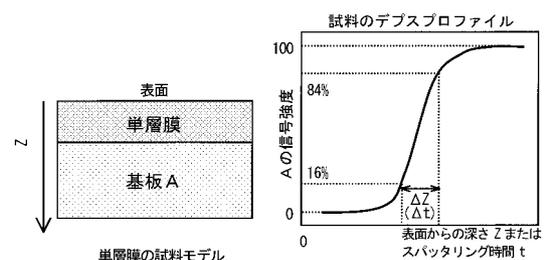


図1 試料モデルと深さ分解能 ΔZ

事業名: 一般試験研究

課題名: 電子工業材料の表面および状態分析技術に関する研究

3. 実験方法

3.1 装置と試料

深さ方向分析にはX線光電子分光装置：島津/KRATOS製 AXIS-HSiを用いた。本装置はアルゴンイオン銃による深さ方向分析機能と最小分析領域が約 $30\mu\text{m}\phi$ のマイクロ測定機能を有している。測定試料は①独立行政法人 産業技術総合研究所 計測標準研究部門より提供された多層膜試料および②市販の多層膜標準試料 (NIST 製 SRM 2135c) である。これらの試料の構造を図2に示した。試料①は提供機関でアモルファス層であることや各層の厚さの均一性および界面の急峻さが十分であることが確認されている。試料②の厚さ均一性についても今回の検討には十分な保証値が付いている。

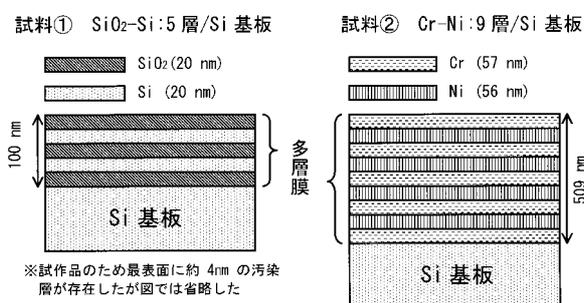


図2 深さ方向分析に用いた試料

3.2 装置の調整と測定

イオン銃のアライメントおよびイオンビームのフォーカスは加速電圧 2 kV で蛍光板などを用いて、あらかじめ十分に調整した。1 kV では蛍光板の発光がほとんど確認できないため、厳密にはフォーカスを再調整すべきだが 2 kV と同じとした。AES 装置では通常 SEM 機能でイオンビームの照射領域を直接観察でき、XPS 装置でも機種によっては 2 次電子検出器を持ちこれが可能なものもあるが本装置にはない。イオンビーム径はより小さくしてラスタ (走査) により広い範囲をスパッタリングする方が、ビームそのものの不均一を緩和できる。装置の仕様では最小 $125\mu\text{m}$ のビーム径であるが、イオン銃の構造上そこまで直径を絞ると照射電流が著しく下がりスパッタリング速度も極めて遅くなるため、適当な絞り込みに止めた。試料②を深さ方向分析のためスパッタリングした後の光学写真を図3に示す。これはイオンビームのラスタを停止した状態で行っているため、図はビームの形状をほぼそのまま反映している。2 kV で $2 \times 3\text{ mm}$ 程度の大きさがある。1 kV でも大きくは変わらないが、フォーカスのずれと思われる広がり少し見られる。調整では 2 kV において分析領域にビームの中心を 0.3 mm 以内まで一致させた。しかし 1 kV ではビームの位置にもずれが生じるため、この条件で測定するときは逆に分析位置をビームの中心に合わせて (分析位置の指定機能) 分析した。

上の2つの試料についてアルゴンイオン銃を用いて深さ方向分析を行った。それぞれの測定条件を表1に示した。

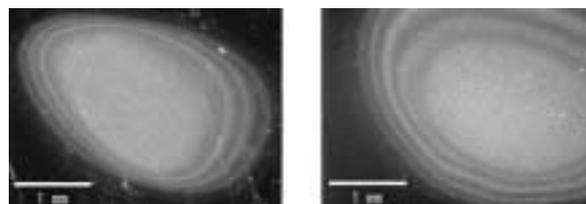


図3 Ar⁺イオンスパッタリング後の試料②の光学顕微鏡写真

表1 深さ方向分析の測定条件

	試料①		試料②	
共通条件	○ X線源: Mg - K α (1253.6eV) ○ 分析領域: 直径 120 μm ○ スパッタリングイオン: Ar ⁺		○ X線出力: 14kV - 10mA ○ 光電子の検出角度: 90° (法線方向) ○ イオン入射角度: 45°	
測定信号	0 1s (Si 2p)	Cr 2p _{3/2}	Ni 2p _{3/2}	
イオンの加速電圧 (kV)	2.0	2.0	1.2	1.0
試料電流 (nA) ¹⁾	約 700	1000, 950, 700	350	160
ラスタ条件 X - Y ²⁾	1.95 - 1.50 . . . 3.90 - 2.00	0-0, 1-1, 1.5-1.5	0-0	0-0

1) スパッタリング時の表示値 2) 装置のダイヤルの設定値 (範囲は 0~10)、0 ではラスタされない

4. 結果と解析

まず試料①について得られたデプスプロファイルを図4に示す。図4-a)はスパッタリング領域と分析領域の中心を十分に一致させない状態で分析した結果である。プロファイルは深いところで明らかに歪んでいる。この測定条件は表1から省略した。イオン銃のアライメントを調整後に測定したプロファイルが図4-b), 4-c)である。両者ともイオンビームのラスタを行っているが、相対的に b)は狭い c)はより広い領域をスパッタリングしている。ビームの形状そのものは約 $2 \times 3\text{ mm}$ の楕円で、正確に計測していないが広いラスタ条件 (X : 3.90, Y : 2.00) により約 $8 \times 6\text{ mm}$ の矩形領域がスパッタリングされ、狭いラスタ条件 (X : 1.95, Y : 1.50) では両者の中程だった。ただしビームの直径とラスタ範囲があまり変わらないため領域の外形は矩形ではなくむしろ楕円に近かった。図4-b)のラスタ条件のプロファイルをよく見ると後半で横幅の伸びが見られるが、本装置はアルゴンガスの圧力を一定に保つ機構がないため、圧力の変動でスパッタリング速度が遅くなったためと考えられる。図4-c)のプロファイルに対応する界面番号を付けた。調整後の2つのプロファイルで第5界面までの深さ分解能を求めたのが表2である。

試料②についてはラスタ条件と加速電圧を変えて多数回測定した。2つの条件でのプロファイルを図5に示す。図中に界面番号は省略したが Cr が係わるのは 9 界面存在する。各条件での Cr のプロファイルより求めた深さ分解能の界面番号に対するプロットが図6である。

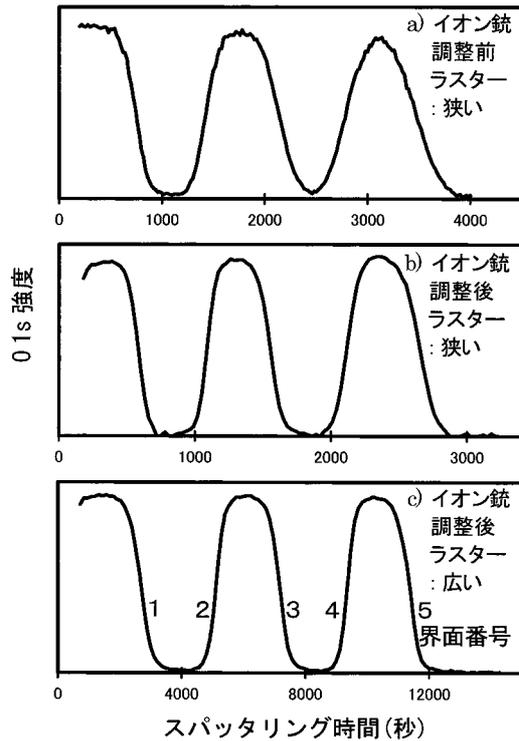


図4 試料①のデプスプロファイル

表2 イオン銃アライメント調整後の試料①の深さ分解能

単位: nm					
レーザー:	第1界面	第2界面	第3界面	第4界面	第5界面
狭い	4.60	4.29	5.85	5.46	7.80
広い	5.61	3.82	5.27	3.82	5.35

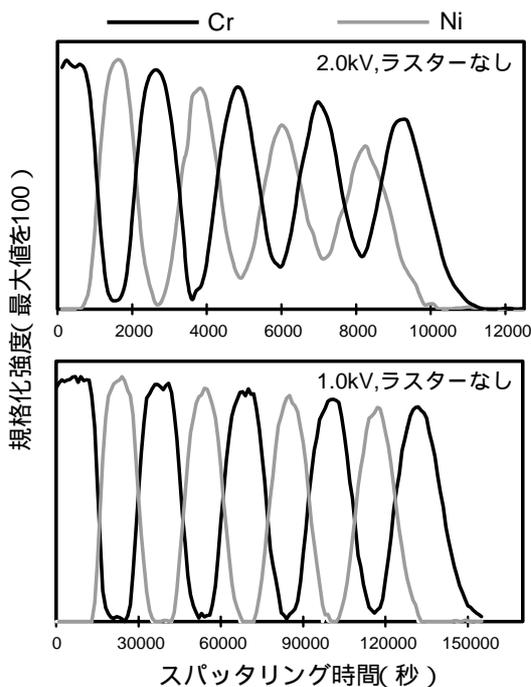


図5 試料②のデプスプロファイル

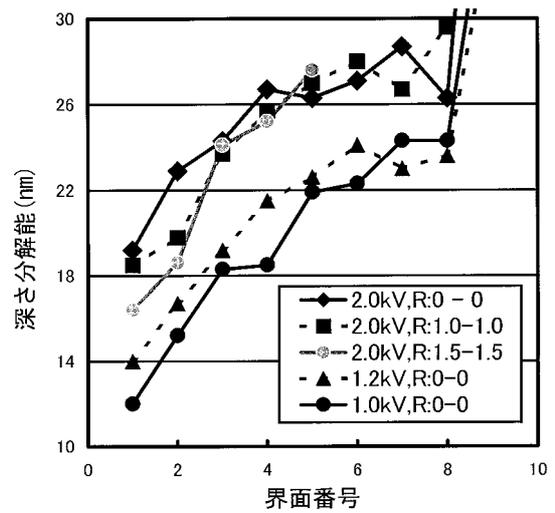


図6 試料②の各条件での深さ分解能

5. 考察

まず試料①の結果を考察する。図4を見るとイオン銃のアライメントの調整により、測定プロファイルが格段に良くなっている。スパッタリング領域と分析領域の中心を一致させることの重要性が再確認できる。また表2と合わせてレーザーを広くすることにより、深さ分解能の深い箇所での劣化が改善されることが分かる。第一界面の分解能を比較するとレーザーの狭い方が良い値となっているが、既に示したようにスパッタリング速度が測定中に遅くなっていることに起因する見かけ上の逆転と見られる(第五界面から見積もるスパッタリング速度を使うと時間を長さに変換するとき横軸の小さところで実際より小さめになる)。レーザーの広い測定での分解能を各界面どうして比較すると第2, 4界面のそれは第1, 3, 5界面より小さい数値となっている。これは電子の非弾性平均自由行程(IMFP)がSiO₂よりSiで短いことが反映されているためで、深さ方向分析が適切な結果を得ていると言える。以上のことから、広いレーザーはスパッタリングの均一化の効果があり、時間は増えるが深さ分解能の向上に結びつくことが分かった。スパッタリングの均一化の概念図を図7に示した。

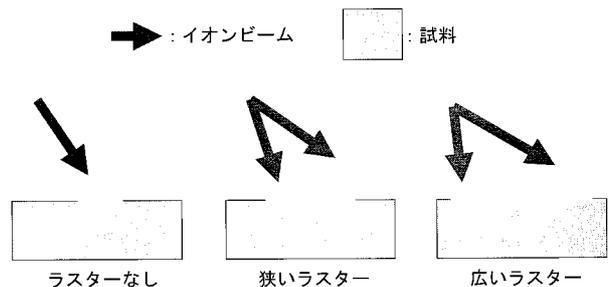


図7 レーザーによるイオンスパッタリングの均一化

次に試料②の結果について考察する。図6のラスタ条件およびイオンの加速電圧を変えたときの深さ方向の分解能変化を見ると、いずれの測定でも深さとともに分解能が劣化する。2.0kVのままラスタを広げても分解能はほとんど向上しない。ところが加速電圧を下げると明らかに向上する。この試料は積層されている物質が作成法（マグネトロンスパッタリング）から考えて多結晶層になっていると見られる。多結晶の物質は、結晶方位でスパッタリング収率が異なり、これに起因する表面荒れが起こり分解能の増大があり得る⁴⁾。今回の試料ではこれが深さに伴う分解能劣化を招いており、加速電圧が低い条件では方位の影響が緩和されていると思われる。試料を回転させる方法もこの緩和に役立つが、本装置にはその機構が無いので確認できなかった。また分解能はイオンの入射角にも依存するとされるが本装置ではこれは固定されている。この試料で2kVのときにラスタの効果がないのは表面荒れの効果がスパッタリングの不均一を上回っているからであろう。1kVではラスタを行うと深さ方向への劣化も含めて分解能はさらに向上する可能性がある。しかし1kVで基板まで測定し終えるのに約47時間要しており、さらに要することになるため現実的には困難である。

6.まとめ

XPSによる深さ方向分析の分解能を最適化するための方法について、多層膜構造を持った標準試料などを用いて検討し、以下の結果を得た。

- 1) イオン銃のアライメントを調整する事の必要性が確認された。
- 2) アライメントやフォーカスが調整されている事を前提として、ラスタ範囲を広げることが深さ分解能の向上に結びつく。
- 3) 多結晶の積層膜でスパッタリングによる表面荒れが起こるときは、イオンの加速電圧を下げると分解能が向上する可能性がある。機種によっては試料回転やイオン入射角の変更ができればそれによる効果も期待できる。

今後、分析技術の確立のためさらに検討を重ねる予定である。

謝 辞

本検討を進める当たり、試料を提供いただいた独立行政法人 産業技術総合研究所 計測標準研究部門の小島勇夫博士に感謝いたします。

引用文献

- 1) ISO 14606:2000 Surface chemical analysis —Sputter depth profiling— Optimization using layered systems as reference materials

- 2) 小島勇夫・東 康史・斎藤隆之・米久保荘・分析分科会 表面分析第二試料プロジェクト：SiO₂/Si 多層膜の深さ方向分析—分析分科会共同試験報告—，第63回分析化学討論会 講演予稿集，(2002)
- 3) I. Kojima, Y. Azuma, T. Saitou, S. Yonekubo, N. Shimosato and JRAT-SA 2nd Sample Project:Analytical Science 投稿中
- 4) 日本表面科学会編：X線光電子分光法，丸善，232PP.，(1998)