

# XPS分析における表面粗さが分析結果に与える影響について

## ～ 試料表面の形状と深さ分解能 ～

北 垣 寛\*

### [要 旨]

XPS分析における深さ方向分析において、試料表面の微細な凹凸が深さ分解能に与える影響を確認したところ、表面に微細な凹凸がある試料は平滑な試料に比べて深さ分解能が悪くなることを確認した。さらに、分析領域を狭くしていくと、表面が平滑な試料は、深さ分解能が向上するが、表面に微細な凹凸がある試料は、平滑な試料ほど向上しないことが確認できた。また、表面に凹凸がある試料へのスパッター中の試料回転は、分析領域によらず、深さ分解能をおよそ2分の1に向上させる効果があることがわかった。

## 1 緒 言

X線光電子分光分析法(XPS)は、物質にX線を照射し、X線のエネルギーにより表面から放出される光電子の運動エネルギー分布を測定することにより固体材料の極表面(数nm)の構成元素の定性や化学状態の解析が可能であり、分析試料は金属のほか絶縁物も対象となる<sup>1)</sup>。当センターにおいて、当装置は多くの企業に利用されている。

XPSの分析手法の一つとしてイオンスパッターによる深さ方向分析がある。これは試料表面に数kVで加速したイオンを用いて試料表面をエッチングし、試料内部の面を深さ方向に順次露出させながら、露出面の表面分析を行うものである<sup>2)</sup>。スパッターによる表面のエッチング速度は、毎分数nm程度に調整可能なことから、膜を除去するために要するスパッター時間から、数十nmの極薄い膜の厚さを評価することができる。この場合、深さ分析の精度を高めるには深さ分解能をできるだけ小さくすることが必要である。

深さ分解能を増大させる要因として、装置的要因、イオンと試料表面との相互作用に依存する要

因、試料の特性に依存する要因が挙げられる<sup>3)</sup>。

そこで、様々な分析試料を対象とする当センターの現状から、これらの要因のうち、試料の特性に依存する要因としての表面形状の影響について検討することが重要と考え、その第1段階として、本報告では平滑な試料と微細な凹凸のある試料について、分析領域を変えて深さ方向分析を行い、表面形状が深さ分解能に与える影響について検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 分析試料について

分析試料として、スパッター速度を確認するための標準試料として用いるシリコンの熱酸化膜(酸化シリコン層の膜厚104nm、全体厚さ0.5mm)を用いた。平滑な表面分析試料として通常利用する鏡面加工された面を用いた。また、凹凸のある表面分析試料として、鏡面加工の裏面の梨地面を用いた。それぞれの表面形状を原子間力顕微鏡(島津製作所社製SPM-9500J2)で観察した結果を図1に示す。平滑面と凹凸面での表面形状の違いが確認できる。なお、原子間力顕微鏡装置付属のソフトにより、「算術平均粗さ: Ra」及び「最大高さ

\* 応用技術課 主任研究員

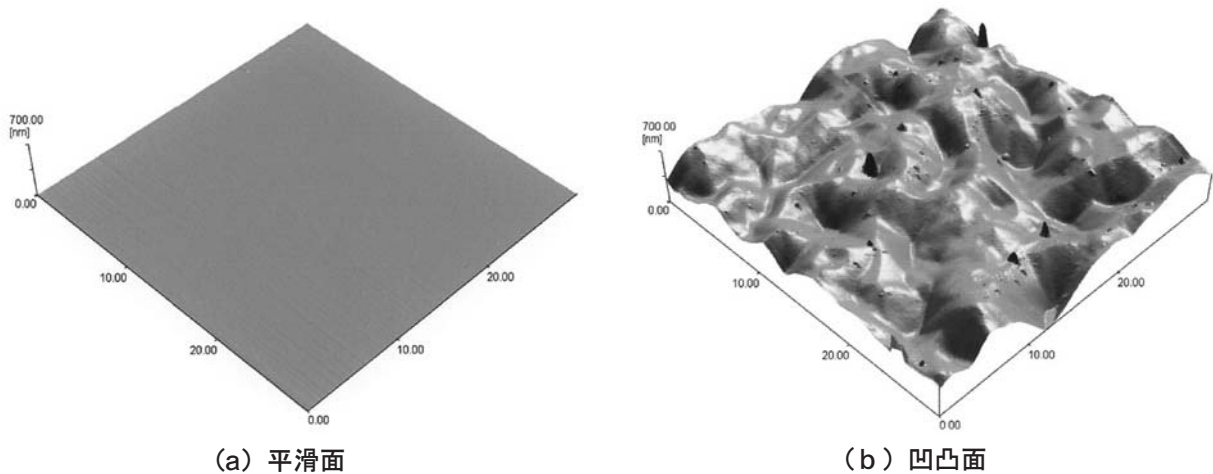


図1 原子間力顕微鏡による表面形状観察図  
(観察領域30×30 μm 高さスケール700nm)

粗さ：Rz」を計算したところ、平滑面はそれぞれ、0.2nm、10nmであった。一方、凹凸面はそれぞれ、87nm、398nmであった。

## 2.2 分析装置及び分析条件について

XPS分析装置は、アルバック・ファイ社製 ESCA5800を用いた。X線源は非単色化Mg Kα線 (14kV, 400W)を用いた。分光器の光電子の取り込み角度は45度として、試料表面から放出された酸素 (1s) 光電子の信号を検出した。試料表面のスパッターは、2kVで加速したアルゴンイオン

ビームを約3mm×3mmの範囲に走査させながら行った。試料表面のスパッター中心と分析中心はイオンコリメーターなどを用いて同一となるように調整した。分析領域は、装置検出器の設定により、φ800 μm、φ400 μm、φ120 μmの3種類とした。

XPSの深さ分析の分解能： $\bar{\Delta z}$ は、JIS K 0146:2002 (ISO 14606:2000) に従い以下のようにした。

$$\bar{\Delta z} = \bar{z}_{av} \times \Delta t \quad \dots \textcircled{1}$$

①式における  $\Delta t$  は、酸素 (O1s) 光電子の信号強度が、84%から16%へ変化するスパッター時間である。

図2に  $\Delta t$  測定の模式図を示す。

なお、①式における  $\bar{z}_{av}$  は、平均スパッター速度であり、次式のように定義されている。

$$\bar{z}_{av} = \bar{z}_{tot} / t_{tot} \quad \dots \textcircled{2}$$

②式における  $t_{tot}$  は、最表面から酸化シリコン/シリコン界面までのスパッターに要する全スパッター時間であり、界面は、酸素 (O1s) 光電子の信号強度が50%に達する位置である。また、②式における  $\bar{z}_{tot}$  は、基板上的酸化シリコン層の膜厚 (104nm) である。

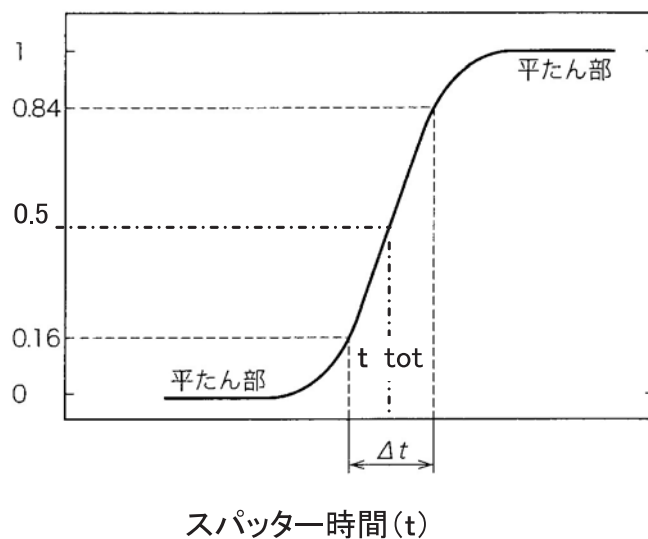


図2 スパッター深さ方向分析の  $\Delta t$  測定の模式図

### 3 実験結果について

#### 3.1 分析領域の影響

深さ方向分析の結果を図3に示す。いずれの条件においても、酸素(O1s)光電子の信号強度が半減するまでのスパッター時間が概ね一定であることがわかる。これは、分析領域を変えても酸化膜の厚さ評価には影響がないことを示している。また、平滑面と凹凸面のスパッター時間を比較し

てもほとんど差は確認されないことから、平滑面と凹凸面の酸化シリコン層の膜厚は同じであるとみなせる。図4(a)に分析領域と深さ分解能との関係を示す。平滑面では、分析領域を狭くすると深さ分解能が明確に向上するのに対し、凹凸面では、分析領域を狭くしても分解能が向上しないことがわかる。これは、平滑な面ではスパッター部位によるスパッター速度ムラが分析領域よりも大

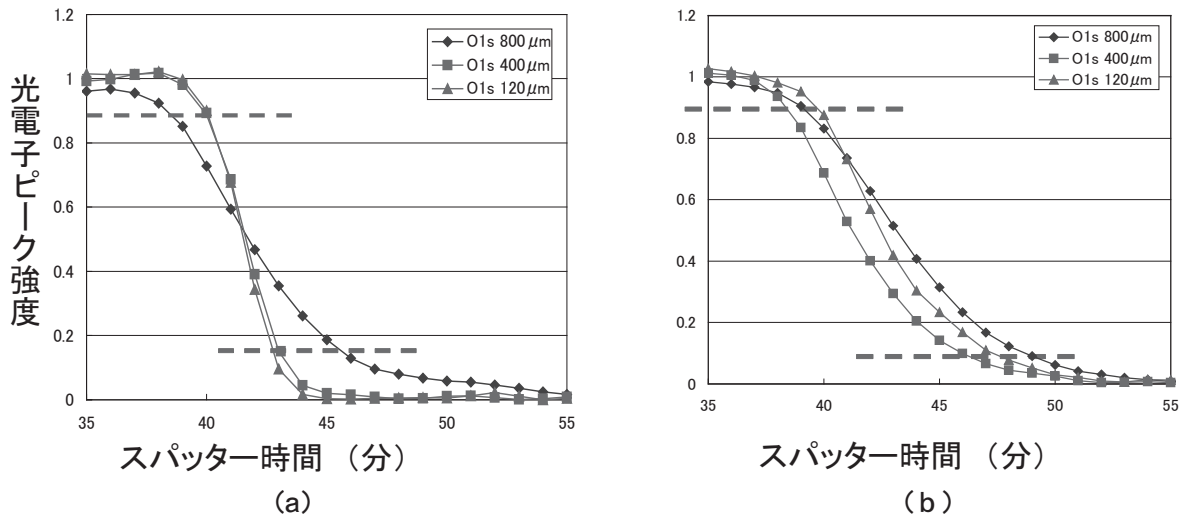


図3 XPS深さ方向分析 SiO<sub>2</sub>104nm/Si  
(a) 平滑面 (b) 凹凸面  
スパッター時間：35～55分  
(試料回転なし)

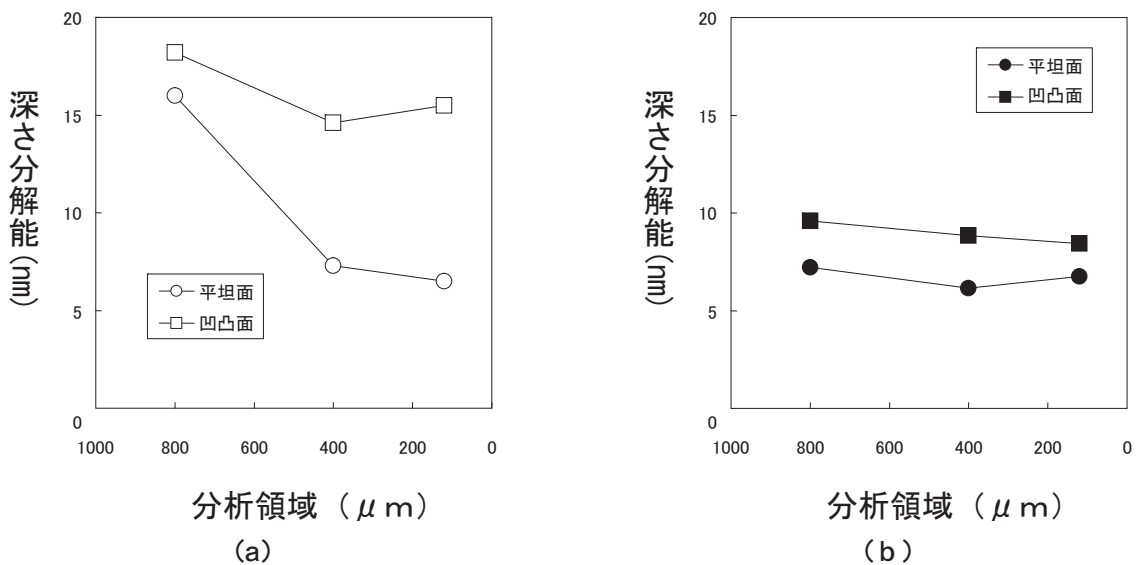


図4 分析領域と深さ分解能との関係 (表面形状)  
(a) 試料回転なし (b) 試料回転あり

きな範囲で発生し、分析領域を狭くすることで速度ムラの影響が軽減されたためであると思われる。一方、凹凸面では、図1の原子間力顕微鏡の観察像から明らかなように、凹凸面における微細な凹凸の周期は概ね $5\mu\text{m}$ であり、この凹凸の影響によるスパッター速度ムラも、概ね $5\mu\text{m}$ の大きさで発生したために、 $120\mu\text{m}\sim 800\mu\text{m}$ での分析領域では、深さ分解能への影響がなかったものと思われる。

### 3.2 スパッター中の試料回転の影響

多結晶試料の深さ方向分析における表面荒れの成長を低減し分解能を向上させる方法として、スパッター中に試料を回転させることが効果的であるといわれている<sup>4)</sup>。そこで、凹凸面に対しても試料回転の効果が期待できるため、今回の実験においても、スパッター中に試料を回転させて分析を行った。その結果を図4(b)に示す。試料回転によって、平滑面の場合は、分析領域の大きな $800\mu\text{m}$ については、深さ分解能が半分以下に向上したのに対して、分析領域の小さな、 $400\mu\text{m}$ については、ほとんど変化していないことがわかる。 $120\mu\text{m}$ については逆に悪化してしまったことがわかる。これは、試料回転によって、比較的広い範囲のスパッター速度ムラは解消されたものの、微小領域に対しては試料回転による分析位置ずれが影響を与えたものと思われる。また、分析領域 $800\mu\text{m}$ についても皮膜界面までのスパッター時間が若干長期化している。このことは、分析面内のスパッター速度ムラが数百 $\mu\text{m}$ 程度の広域的なものであるために、試料回転によって平均スパッター速度を減速させたことを示している。一方、凹凸面の

場合には、いずれの分析領域においても深さ分解能がおおよそ2分の1に向上していることがわかる。これは試料回転によって、イオンビームが微小な凹凸形状に対してムラなく照射できたためと思われる。今後、どの程度の凹凸深さまで試料回転が有効であるかを確認することが課題である。

## 4 結論

XPS分析における深さ方向分析において、試料表面の微細な凹凸が深さ分解能に与える影響を確認したところ、表面に微細な凹凸があるものは平滑なものに比べて深さ分解能が悪くなることを確認した。さらに、分析領域を狭くしていくと、表面が平滑なものは、深さ分解能が向上するが、表面に微細な凹凸があるものは、平滑なものほど向上しないことが確認できた。また、表面に凹凸がある試料へのスパッター中の試料回転は、分析領域によらず、深さ分解能をおおよそ2分の1に向上させる効果があることがわかった。

### (参考文献)

- 1) 日本分析化学会編, ぶんせき, 680 (1996)
- 2) 日本表面科学会編, X線光電子分光法 179 (1996)
- 3) 日本表面科学会編, X線光電子分光法 184 (1996)
- 4) 日本表面科学会編, X線光電子分光法 186 (1996)