

掲示板

## XPS ワーキンググループ活動報告 —イオンスパッタ後表面の化学状態分析—

高野 みどり, XPS ワーキンググループ  
パナソニック エレクトロニックデバイス株式会社  
〒571-8506 大阪府門真市大字門真1006 番地  
takano.midori@jp.panasonic.com

(2012年1月16日受理)

XPS-WG では第37回表面分析研究会(2011.6@大阪)で新規テーマとして「イオンスパッタ後表面の化学状態分析」を提案した。XPSではスペクトルの数eVのピークのシフト(ケミカルシフト)から元素の化学状態分析をすることが可能であるが、イオンスパッタ後表面の分析では「帯電」や「スパッタダメージ」をうけたスペクトルの変化などのために化学状態分析を行うことが困難になる、という現状があり、このWGでイオンスパッタ後表面の化学状態分析についての課題を話し合い、課題解決につながる取組を行いたいと考えている。

今回は参加者の自己紹介と保有装置紹介を行った。参加9機関中、1機関のXPS装置は硬X線(6keV, 8keV)仕様でイオン銃を搭載せず、スパッタダメージレス測定を行っている。続いて前回の話し合いの最後に出た「斜入射スパッタ」の試し実験が1機関で行われたので、その報告を行った。

試料は出所不明のSi基板上的鉛系酸化膜、使用装置はアルバック・ファイ社製のQuanterra SXM、測定条件、イオンスパッタ条件は下記の通りである。

X線源; 単色化 AlK $\alpha$  線 (1486eV)

X線スポット径; 100 $\mu$ m

スパッタイオン種; Ar<sup>+</sup>

スパッタ加速電圧; 1kV, 0.5kV (比較用)

当初予定の実験方法は、角度分解測定用 platen に試料を固定し、試料傾斜 40°, Rotation 90°で斜入射スパッタ、試料傾斜 0°, Rotation 0°でスペクトル測定であったが、角度分解測定用 platen 使用時は測定ソフトで Rotation90°の設定が不可であったため、試料を標準 platen に斜めに固定、斜入射スパッタ実施後そのまま depth 測定を行った(図参照)。結果、試料傾斜角 39°では鉛酸化物の還元度合は低減されたが

スパッタレートも減少した。試料傾斜角 43°では試料帯電により測定不可であった。試料表面への Ar<sup>+</sup>イオン照射が不十分で中和不完全であったためと思われる。

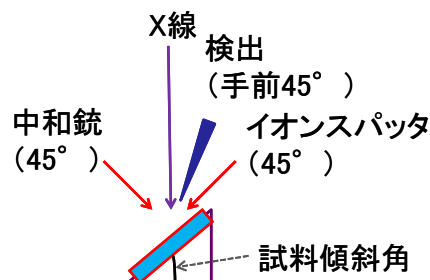


Fig. スパッタおよび測定時の試料位置

試し実験の報告を受けて、各機関、次回研究会までに自機関の装置仕様で斜入射スパッタが可能か確認して報告、可能な場合は試し実験を行うこととした。「斜入射スパッタ」を今後WGで検討するにあたり、対象材料はスパッタダメージの起こり易い金属酸化物膜(Ti, Ta, Hf, Pb, Zr, Sn, In等の酸化物, ITO等)から選択し、スパッタダメージとしては組成変化、還元度合いに着目することとした。

### PSA-11 XPS-WG 参加者 (敬称略)

中川 靖英 (日本電子), 神尾 和教 (三井化学分析センター), 木村 昌弘 (JX 日鉱日石金属), 田口 香 (秋田県産業技術センター), 當麻 肇 (日産アーク), 岩並 賢 (日立グローバルストレージ), 速水 弘子 (住友金属テクノロジー), 吉川 英樹 (NIMS), 高野 みどり (パナソニック エレクトロニックデバイス)

以上9名

### XPS-WG報告

新規テーマ案:「イオンスパッタ後の化学状態分析」について

XPSは金属・半導体・酸化物・有機物等、様々な固体材料表面の分析が可能で研究・開発や故障解析に多く用いられます。積層膜の状態解析や表面コンタミ除去等、イオンスパッタを併用した分析も行われる一方、スパッタの影響により解析が困難になることが予想されます。XPS-WGではイオンスパッタを用いるXPS分析において、分析担当者が疑問や課題に感じていることを今後のWG活動テーマに反映していきたいと思ます。

<討議内容>

1. 各機関のイオンスパッタを伴う分析についての現状
2. 課題抽出に向けたアンケートについて、質問項目の検討
3. イオンスパッタ後表面の化学状態分析が困難になる原因と対応策、問題点について

出席者11名でイオンスパッタを伴う分析について簡単なアンケート実施

Q1) XPS測定件数(試料数)の中でイオンスパッタを行う割合

Q2) 用いるスパッタイオン種

Q3) 分析対象材料

Q4) イオンスパッタ後の状態解析での帯電補正方法

### XPSによるイオンスパッタ後の状態解析の現状把握

(アンケート実施予定)

<項目案>

- ・頻度
- ・分析対象材料 (金属、酸化物、有機物、複合材料...等)
- ・スパッタイオン源 (Ar, Ceo, その他)
- ・イオンスパッタの加速電圧
- ・帯電補償方法
- ・帯電補正方法 (C1s, Ar2p, 金属ピーク, フェルミ端, 帯電補正不要, 帯電補正行わず解析...等)
- ・ダメージ低減化方法
- ・「深さ方向」の深さ(数nm→角度分解, X線エネルギー変更, 数十~数百nm→depth, 数ミクロン→SAICASとかで断面作成, 断面分析)

### スパッタ後の状態解析

⇒試料間で相対比較は出来るが試料本来の状態を知ることは困難

『困難』の原因と現在の対応策

原因	対応策	懸念点	
帯電	一律に帯電	帯電線や中和銃使用	深さ方向の帯電線や中和銃は困難
	部分帯電(面)	帯電補正	試料凹凸状態により困難
	部分帯電(深さ)	補正なし	何を基準にするか
ダメージ	還元分解	加速電圧下げる	スパッタレート低下
		イオン入射角下げる	位置調整
		スパッタ条件変更	スパッタレート低下
		イオン種変更	位置調整
イオン銃以外	試料冷却	クラスターイオン	装置構造上困難な場合有り
		試料冷却	有効性不明
		適切な標準試料との相対比較	装置により改善必要
			スパッタレート低下
			装置により改善必要
			材料により有効性異なる
			装置により改善必要
			「適切な標準試料」の入手困難

### PSA-11 XPS-WG 参加者

氏名	所属	氏名	所属
中川 雅英	日本電子	菅藤 肇	日立アーク
神尾 和教	三井化学分析センター	岩並 賢	日立グローバルストレージ
木村 昌弘	JX日鉱日石金属	遠水 弘子	住友金属テクノロジー
田口 泰	秋田県産業技術センター	吉川 英樹	NIMS
高野みどり	PED		

使用装置  
 VG:2機関  
 JEOL:1機関  
 PHI 5000シリーズ:3機関/Quantum, Quantera:3機関  
 島津kratos:1機関  
 Sienta(イオン銃無):1機関

斜入射...面あれ, Ar+でも同様。  
 冷却でダメージ小さくなる(過去萩原さん)  
 化合物半導体 Cl系ガスで表面クリーニング  
 オゾンガス...酸化物表面クリーニングに有効

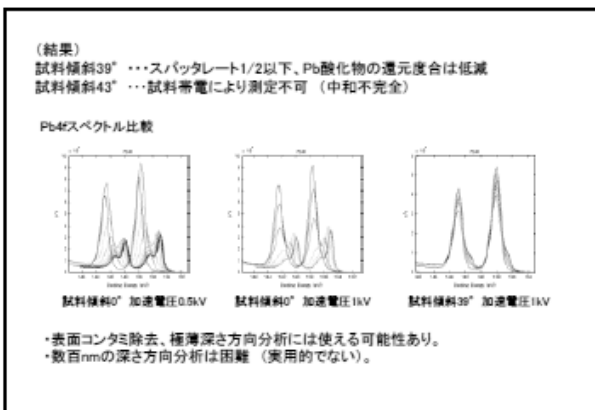
### <斜入射スパッタリング試し実験-1>

目的:スパッタダメージの低減

- ・使用装置: Quantera SXM (アルバック・ファイ社製)
- ・試料: Pb系酸化物膜/Si基板(?) (出所不明)
- ・スパッタイオン種: Ar+
- ・加速電圧: 1kV

(当初考えていた方法)  
 角度分解測定用platenに試料固定, 初期表面状態測定  
 →Tilt:40° Rotation:90° で斜入射スパッタ  
 →Tilt:0° Rotation:0° に戻して測定 の繰り返し  
 ⇒角度分解測定用platen使用時はRotation90° の設定不可(安全機構?)

(実際行った方法)  
 試料をplatenに斜めに固定,  
 斜入射スパッタ実施。  
 そのままdepth測定



- ・自社の装置で斜入射スパッタが可能か確認する。  
次回研究会までに確認、報告  
可能な場合は当たり実験
- ・検討用材料はスパッタダメージの起こり易い金属酸化物膜  
(Ti, Ta, Hf, Pb, Zr, Sn, In等の酸化物, ITO等)  
市販製品リストアップ
- ・ダメージとしては組成変化、還元度合いに着目。  
面荒れは今回は保留 (余力があればAFM測定)
- ・XPSによるイオンスパッタ後の状態解析の現状把握とスパッタダメージを受けたスペクトルの解析について、どのようなことで困っているか、アンケート実施。