

掲示板

## 第 49 回表面分析研究会報告

「光電子分光を使った無機/有機誘電体の  
化学状態及び電子状態解析」

2017 年 6 月 26、27 の両日に、表面分析研究会主催『第 49 回表面分析研究会』が静岡県沼津市 プラザヴェルデ（ふじのくに千本松フォーラム）で開催された。研究会のテーマとして「光電子分光を使った無機/有機誘電体の化学状態および電子状態解析」が設定され、6 名の講師による最新の研究紹介と技術報告の講演があり、活発な意見交換と議論がおこなわれた。

(編集委員会)

### 1. 「電子分光法による仕事関数測定」

講演者 永富 隆清 (旭化成)

固体材料の仕事関数について考える。金属では真空準位とフェルミ準位との差が仕事関数である。これに対して半導体では、フェルミ準位がバンドギャップの半分のエネルギー準位に定義される。絶縁体ではイオン化エネルギーが仕事関数に相当する。このように、材料によって仕事関数に相当するものは違ってくる。

二次電子スペクトルを用いた仕事関数の測定法としては、紫外光電子分光法 (UPS) による方法と二次電子法の二種類がある。UPS による方法では仕事関数の絶対値を測定することができる。二次電子法では、各種プローブにより励起されて放出される二次電子の立ち上がり位置を測定し、仕事関数を求める。この方法では仕事関数が分かっているリファレンス試料が必要である。リファレンス試料の仕事関数  $\Delta\phi_{\text{ref}}$ 、リファレンス試料と測定試料との仕事関数の差  $\Delta\phi$  と測定試料の仕事関数  $\Delta\phi_{\text{sample}}$  との関係、 $\Delta\phi = \Delta\phi_{\text{sample}} - \Delta\phi_{\text{ref}}$  とから測定試料の仕事関数  $\Delta\phi_{\text{sample}}$  を求める。リファレンス試料としては非晶質の Au が良く、Au の蒸着膜が良い。

どちらの測定方法でも測定に際しては試料に負のバイアスを与える必要がある。この時、通常の仕事関数測定に使用した測定で得られる二次電子スペクトルは運動エネルギーがシフトするだけでなく、スペクトルに歪が生じることがある。また

運動エネルギーのシフトに関しても、試料にかけたバイアスに対応してシフトするのではなく、ずれが生じる。これらは試料周辺の電場の歪等によるものである。これを抑制するためには仕事関数測定用に設計、作成した試料ホルダーが必要になり、どのようなホルダーを作成するかも重要である。仕事関数測定用にきちんと作成した試料ホルダーを使用して測定すると、通常の仕事関数測定での測定ではよくない、バイアスとスペクトルのシフト量との相関やスペクトルの歪がともに改善する。

エネルギー軸の校正については次の様に考える。二次電子スペクトルの立ち上がりが  $E_1$ ,  $E_2$  となる試料の仕事関数がそれぞれ  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  だとする。この時、校正係数を  $\alpha$  とし、 $\phi_1 - \phi_2 = (E_1 - E_2) / \alpha$  で通常は  $\alpha$  を 1 にすることが難しい。  $\alpha$  が 1 でなくとも、バイアスの変化と立ち上がりのシフトが線形性を保っていることが必要である。印加するバイアスを変化させて、校正係数と線形性を保っている領域を確認する必要がある。

二次電子スペクトルの立ち上がり位置の決定法も重要であり、いくつかの方法が考えられる。二次電子スペクトル立ち上がり部分で変曲点を求め、その位置での接線を用いる方法や、二次電子スペクトルのピーク強度に対してあらかじめ決めた割合の強度に達した点での接線を用いる方法等がある。

試料ホルダーや立ち上がり位置の決定方法が適切であれば、測定で得られる仕事関数の精度は 0.1 eV 程度を達成することが可能である。

講演終了後、二次電子スペクトルで立ち上がりよりも高いエネルギーに強度のピークがあるが、立ち上がり位置でピークにならないのは何故かとの質問があった。これに対する回答は以下であった。固体内ではエネルギーが低い電子が多いが、運動の方向はランダムである。表面から放出されるためのポテンシャルは表面に垂直方向であり、垂直方向の運動量を失っても、完全に表面に垂直に動いているのでなければ表面に平行な運動量を持っていてエネルギーが 0 にはならない。そのため立ち上がりよりも数 eV 高いエネルギーにピークができる。正確には試料表面と検出器の角度も考慮しないとイケない。

執筆者 松村 純宏

## 2. 「仕事関数とデバイスのバンドアライメント」 講演者 吉武 道子様 (物質・材料研究機構)

テーマ講演「光電子分光を使った無機/有機誘電体の化学状態及び電子状態解析」の2つ目の話題としての講演でした。講演内容は、1件目に旭化成永富様からの、測定に関する講演を受け、吉武様からは、仕事関数とは？ バンドアライメントとは？ という基礎に重点を置いた内容でした。

本講演を聞いて、一番印象に残ったのは、「仕事関数は表面に敏感」ということでした。普段、何気なく論文や、テキストなどを参考にし、金属-半導体、真空半導体などのバンド図を描くかと思えます。その際の仕事関数としては、あまり考えずに論文値を参照することが多いかと思えます。(私はそうでした)しかしながら、その値は、接合表面(界面)の状態により変化することを、場合を分けて詳細に解説いただきました。

仮に1元素からなる表面においても、その表面への吸着、表面の結晶方位により、値は変化する様子を示していただきました。その一例として、Pt(111)表面においては、仕事関数は一般的に5.6 eVとされていますが、Flatな表面においては6.2 eVへと上昇することを紹介いただきました。同様に、W(110)面においても、ステップ密度が上がる(Flat化する)ことで、仕事関数が上昇するという、研究報告を紹介していただきました。これは、表面における電子の粗密の影響であり、ならし効果(表面の粗密により、電子のしみ出し状態が変化する)や、表面自体の凹凸による効果が一因となっていることも解説いただきました。

さらに、化合物半導体などのように二元系になると、より複雑となります。系が全率固溶系なのか、非固溶系なのか、または表面構造はどうか、内部からの偏析の有無などにも影響を受けます。講演中にも話題に出ましたが、今回講演で多い酸化亜鉛(ZnO)系材料においては、母材の酸化亜鉛は、同じc面においてもZn面(+c面)、O面(-c面)という異なる元素が表面に露出していることが知られています。そのため、面により、電極元素の選択、その形成方法が異なることが知られています。このため、選択によってはリークカレントが大きく、デバイス特性に大きく影響を及ぼします。このような系は、GaAsのA面、B面、GaNのGa面、N面など、化合物半導体では多くみられることが知られています。この一因も、表面状態

の影響を受け、仕事関数などバンド状態が変化することにより起こることを系統的に理解させていただきました。

実際の分析現場においても、このようなサンプルを扱うことがあります。表面に敏感だけに、どのようなプロセスの、どの段階なのかについても仕事関数が影響されることは興味深いものでした。したがって、分析に際しては、どのような表面を持っているのか、どのようなバンド(エネルギー状態)なのかを考えながら分析を行うことも重要であることを認識させられた時間でした。

質疑応答では大きく3つの質問が寄せられました。その中で印象的だったものが2つあります。一つは、旭硝子の小林様より、正しいデータをとるための前処理へのコメントがほしいというものでした。そのコメントとして、界面が重要であることから、スタンダードとしては、単結晶かつ超高真空中で加熱処理を行い、その際、出る面が決まっていることが重要であるとコメントいただきました。2つ目、NIMSの吉川様より、レファレンスとしてのオススメ、特に実用向けはどの質問がありました。吉武様の回答としては、非常に難しいとのことでした。例として、Auの蒸着膜においても、作製時のバラツキが大きいことや、単結晶にもCコンタミがついていることで、仕事関数が異なってしまうこと、Au(111)面は表面再構成が起きやすいことを紹介いただきました。その上で、望ましいのは、Ni-Al(100)表面であり、これを超高真空中で高温加熱が可能であれば、1×1構造が形成可能であり、レファレンスとして使えるのではことを紹介いただきました。さらに、今後として、グラファイトのように層状物質において、へき開後にすぐ超高真空中チャンバ内に導入できるなどあれば、可能性はあるのではとの回答をいただきました。しかしながら、この方法でも大気に暴露されている時間があり、吸着の効果が避けられないこともコメントいただきました。3件、いずれの質疑からも、仕事関数が極めて表面敏感であることを再認識させられることになりました。

公演中に紹介がありましたが、某出版社より関連した本が出版されるとのこと、そちらも読みたいと思いますが、ぜひ今回の続き、実際のデバイスにおいて仕事関数は、バンドアライメントは、について次回講演を聞いてみたいと思う内容でした。

執筆者 原田 善之

### 3. 「Cr K $\alpha$ 線, Al K $\alpha$ 線ダブル線源光電子分光による酸化物半導体の評価」

講演者 牧野 久雄氏 (高知工科大学)

Cr K $\alpha$ —Al K $\alpha$ ダブル線源 XPS 装置は, 共にアルバック・ファイ製の単色化線源と VG Scienta 製のエネルギーアナライザにて構成されている。

Cr K $\alpha$ 線は Al K $\alpha$ 線に比べて照射エネルギーが高く IMFP が長くなるため, スペクトルとして得られる情報深さは約 5 倍程度深くなる。そのためバルク敏感となり, 表面吸着による汚染の影響が少なくなる。エネルギー分解能にも大差はないが, 同程度の S/N を持つスペクトルを取得する場合には, Zn 2p で約 2 倍, O 1s においては 4 倍の時間を要する。

Ga ドープ ZnO 薄膜 (GZO 薄膜) の応用例には, 透明電極としてのフラットパネルディスプレイ, H<sub>2</sub> や CO のガスセンサが挙げられる。一方で, 課題は信頼性・安定性, 成膜温度の低化, ガス反応性の制御だけでなく, その反応機構が未解明である点である。

GZO 薄膜による水素センシングの原理は, 水素 (H<sub>2</sub>) が GZO 薄膜中の酸素 (O<sup>•</sup>) と反応して水 (H<sub>2</sub>O) と電子 (e<sup>-</sup>) になり, その電子が電導バンドにへ移動することにより電流として検出することである。GZO 成膜時の O 流量により電流量は変化する。XPS による分析では, 成膜時の O 流量増大に伴い Zn 2p および O 1s の主ピークの強度が低下し, 高結合エネルギー側のピークのテーリングが増大している。単結晶と多結晶, 取り出し角による差異がないため, バンド曲がりによる影響とは考えにくい。よって, 現状ではプラズモンの影響と思われる。キャリア濃度は成膜時の O 流量が少ないほうが高い。これは酸素欠陥が影響していることも考えられるが, Ga のキャリアの生成源がまだわかっていない状況であるため不明である。GZO 膜のキャリア濃度依存性において, キャリア密度と Zn 2p と O 1s のテーリングおよび Valence ピーク強度に相関があることから, キャリア濃度とプラズモンが関連していると思われる。

水素センサーは 300°C 以上でよく稼働することから, N<sub>2</sub> 雰囲気下における 330°C, 30 分の熱処理の影響を確認した。Zn 2p における Al K $\alpha$ 線の分析で熱処理前後で差異は見られないが, Cr K $\alpha$ 線の分析では熱処理後にプラズモンによるテーリングが

増大していたため, キャリア濃度が増加している結果と一致する。O 1s においても熱処理によりスペクトル形状に変化が見られた。熱処理により粒界吸着酸素が熱離脱し, 粒界散乱の影響でキャリア密度が増大したと思われる。

非晶質酸化物半導体 a-InGaZnO (IGZO) は, 金属と酸素間の結合状態が電気特性に大きく影響してくる。プラズマ処理によりキャリア生成を行うが, この時の基板バイアス (P<sub>B</sub>) が IGZO のキャリア濃度に与える影響およびその生成メカニズムの解明を行った。Ar プラズマと He プラズマでは大きくキャリア濃度が増加しており, ガス種によりキャリア生成メカニズムが異なっている可能性が考えられる。P<sub>B</sub>=0 でプラズマ処理後の XPS 分析を行ったところ, O 1s にのみ Ar と He のガス種によるスペクトルに差異が見られた。さらに詳しく Al K $\alpha$ 線と Cr K $\alpha$ 線の XPS 分析を行ったところ, プラズマ処理により酸素欠損が特に表面近傍で大きく増大しており, その効果は Ar に比べて He プラズマの方が顕著であった。バイアス印加による影響を調べたところ, Ar プラズマは表面近傍とバルク領域で大きな差異は見られなかったが, He ではバルクでも顕著に酸素欠損が増大した。Ar は表面で O の結合を切る (スパッタをするイメージ) であるのに対し, He はバルク内部にまで浸透して O 結合を切っていると思われる。バイアス印加による影響は In 3d や Zn 2p でも見られており, バイアス印加によって特に表面近傍の金属状態ピークが増加しており, Ar プラズマの方が顕著であった。バイアス印加によるキャリア生成メカニズムは, He の場合は酸素欠損の生成深さが増大したことによる酸素欠損総量の増大によるものであり, Ar の場合は酸素欠損の増大に加え, 表面近傍の In, Zn 起因の金属結合の増大という別のメカニズムであることが分かった。

執筆者 勝見 百合

### 4. 「電子分光を用いた電子状態分析事例」

講演者 安居 麻美 (東レリサーチセンター)

#### 1. 電子分光を用いた電子状態分析事例

REELS 結果から求めたバンドギャップの値と, XPS を利用した二次電子法による仕事関数の測定結果から, IZO 膜のバンドダイアグラムを推定した事例を紹介するものである。IZO 膜は Si 基板の上に GC マグネトロンスパッタで成膜したものであ

り, 成膜時の酸素流量の増加 (0~5%) に伴い, IZO 膜のキャリア密度が減少することが分かっている. REELS によるバンドギャップ測定を実施したところ, 酸素流量増加に伴い, バンドギャップはわずかに増大傾向を示した. XPS により仕事関数測定を実施したところ, 酸素流量増加に伴い, 仕事関数が増加傾向を示した. 両者のエネルギー値を, 構造から予測されるバンド構造に適用し, ダイアグラムを作成すると, 酸素流量 5% ではフェルミ準位がバンドギャップ中に存在するのに対し, 1%, 0% ではフェルミ準位が伝導体中に位置することが示唆された.

REELS スペクトルの弾性散乱ピークが非対称である理由について議論されたが, 電子銃由来の可能性が示されたのみで, 直接的な理由は不明とのことだった. また, フェルミ面が伝導体中に入る現象について, キャリア密度が  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  程度で起きうる現象なのかどうかについて議論され, ITO などではよく見られる現象とのことだった. 仕事関数値の算出に Fowler 関数フィッティングに用いていることに対し, 利用のメリットについて議論され, 経験的によくフィットするという回答であった. XPS で検出可能なキャリア密度について議論され,  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  レベルのキャリア密度の変化は本来検出困難であり,  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度のキャリア密度が計測値として  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  程度になっているといった推測がされた.

## 2. GCIB エッチングによる電子状態分析事例

清浄な無機物表面を得る目的で  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  について GCIB スパッタした際の影響を XPS 及び REELS で検討した事例を紹介するものである.  $\text{SiO}_2$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は, Ar モノマーでは REELS で酸素由来のロスピークが減少し, XPS で Si 2p の半値幅が増大するといった影響が見られたが, GCIB では変化が見られなかった.  $\text{TiO}_2$  では XPS の Ti 2p, REELS のロスピークともに Ar モノマーのみならず GCIB でもピーク形状に若干の変化が見られた. GCIB の利用によりダメージレスで有機物除去が行われ, バンドダイアグラムの取得に有効である一方で,  $\text{TiO}_2$  ではダメージが見受けられ注意が必要. 電子状態評価には材料と前処理の組み合わせが重要となる結果が示された.

GCIB でスパッタした表面の清浄度の再現性について議論され, 経験的な見地から同水準の汚染度の材料であれば再現されるとの説明があった.

Ar クラスターのイオン化の際の電子銃条件に対して議論され, 通常 200 eV 程度でイオン化するところを, Ar クラスターの過剰な解離を抑える目的でより低いエネルギーとしていることが説明された. その過程で Ar モノマー及び Ar クラスターで還元しやすい材料は何かといった議論がされ, Ar モノマーで Cu 系は還元しやすく, Cd, Ta などは還元しにくいこと, そしてその傾向は概ね Ar クラスターでも同様であること, 関連して Ar クラスターと Ar モノマーのダメージは, 原子一個がサンプルに与える電荷量をそろえた場合には, 同程度であることが説明された.

執筆者 奥村 洋史 (三菱マテリアル)

## 5. 「XPS における深さ方向分析の新しい展開」

講演者 富塚 仁氏 (シエンタオミクロン)

シエンタオミクロン社の新しい X 線源と Gas Cluster Ion Beam (GCIB) が測定例とともに紹介された.

初めに, X 線源の講演に関して記述する. 講演では, Ag 線源 (3.0 keV) や Cr 線源 (5.4 keV) に続く新たな Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) 用の X 線源として, 開発中の Ga 線源 (9.2 keV) が紹介された. Ga 線源を用いた場合,  $\text{SiO}_2$  での Si 2p の非弾性散乱平均自由行程は約 18 nm (Si 1s で約 15 nm) とのことである. 非破壊で 10 ~ 20 nm 程度の深い領域に関する情報が得られるというメリットは大きく, イオン化散乱断面積の減少により検出感度が落ちる (スペクトルの積算時間が長くなる) というデメリットはあまり気にならないと理解した. 質疑応答では, チャージアップ対策に関する質問や Ga 線源のハード面の開発に関する質問が出た. チャージアップ対策としては, 一般的な低加速電圧の電子銃に加えて, 高加速電圧の電子銃やレーザー照射を組み合わせる方法が講演者より提案された. いずれにせよ, 測定対象として絶縁物を想定しているユーザーは, デモ分析を行い, 自身の試料でチャージアップの影響を確認した方が良いと考える. Ga 線源のハード面の開発に関しては, 企業秘密であり, 情報は開示されなかった.

次に, GCIB の講演に関して記述する. 低ダメージで有機/無機ハイブリッド多層膜のデブスプロファイルを得たいというニーズがユーザーにあるようだ. このハイブリッド多層膜へ Ar の GCIB を

適用する場合、無機物のスパッタ速度が遅いという課題がある。講演では、Ar のクラスターサイズを小さくすることで、無機物のスパッタ速度を確保する方法が紹介された。この方法では有機物へのダメージが懸念されるが、PMMA(50 nm)/SiO<sub>2</sub>(20 nm)/Si ウェハ基板の実験例では、クラスターサイズ 100 でのスパッタ後でも PMMA の C 1s スペクトル形状に変化はなく、SiO<sub>2</sub> もスパッタ可能であることが示された。

執筆者 小林 大介 (AGC 旭硝子)

## 6. 「光電子分光による色素増感太陽電池用酸化物表面の研究と光電子回折・ホログラフィによる分析事例」

講演者 下村 勝 (静岡大学大学院)

### 1. 色素増感太陽電池用 TiO<sub>2</sub> 光電極の硫黄処理

スプレー熱分解法を用いて TiO<sub>2</sub> 光電極を作製する際、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を含むゾル内にピロリジンジオチカルバミン酸アンモニウム塩 (PDTCA) を含有させると、焼結後の酸化物表面に微量の硫黄が残留する。PDTCA は硫黄を含んだ有機化合物塩 (分子式: C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) であり、分子内には S=C の二重結合と、C-S-N の単結合が含まれている。TiO<sub>2</sub> 光電極焼結後、酸化物表面に分布する硫黄の化学結合状態と色素増感太陽電池特性の関係を調べるため、XPS 分析によって Ti 2p および S 2p スペクトルを解析した。スピン軌道分裂を考慮し、Ti 2p<sub>3/2</sub> スペクトルに注目して状態解析を行ったところ、458.8 eV の結合エネルギーに位置する TiO<sub>2</sub> 由来成分と、459.5 eV の結合エネルギーに位置する Ti-S 結合由来成分 (表面成分) に、ピーク分離できることがわかった。一方、S 2p スペクトルに注目すると、169.7 eV にピークトップを持つ単一成分となった。

単体の硫黄 (S: 形式価数 0 価, 164.0 eV), 硫化銅 (CuS: 形式価数-2 価, 162.0 eV), 硫酸銅 (CuSO<sub>4</sub>: 形式価数+6 価, 169.3 eV), の XPS データを参照にすると、+6 価の硫酸イオンに類似した化学状態をとっていると予想される。表面に露出した 5 配位のチタンには、色素のカルボキシル基が吸着すると考えられており、硫化物イオン状態となる硫黄サイトは表面チタンの電荷を正に傾ける働きを示すと予想される。実際に、N719 色素の吸着量 (Ru 量) と変換効率は良く対応しており、色素増感太陽電池の作製プロセスにおいて混入する硫黄の化

学結合状態を理解していくことが極めて重要であることが示唆された。

### 2. 色素増感太陽電池用 TiO<sub>2</sub> ナノチューブ光電極の特性

TiO<sub>2</sub> 光電極の電子輸送効率を向上させるため、ZnO ナノロッドを鋳型として TiO<sub>2</sub> ナノチューブを形成した。表面組成を XPS 分析により決定したところ、表面に偏在する Zn 量が太陽電池特性に大きな影響を及ぼすことがわかった。Zn 量が増大するとともに開放電圧が上昇し、特に Zn 量が 5.7% 程度残留する試料では、理論値である 0.9 V 近くまで上昇していた。色素増感太陽電池の性能向上へ向けて、このような表面制御がキーポイントである。

### 3. 光電子回折、光電子ホログラフィによる表面構造解析

Si(001)-2×1 表面にピラジン (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) 分子を吸着させたときの光電子回折、ホログラフィが紹介された。ピラジン (分子) と Si (基板) の結合構造を明らかにするため、KEK-PF のシンクロトロン放射光を用いて光電子回折の実験データと、シミュレーションと合わせることで原子配置の構造解析を行った。特定の構造モデルを経由せずに原子位置を導き出す光電子ホログラフィでは、最大エントロピー法を用いた解析を行っている。Si 最表面におけるピラジン吸着分子の構造を再現できることが示され、ドーパントや触媒の活性サイトを狙い撃ちして原子構造や電子状態を解析する手法として期待している。

執筆者 豊田 智史