

掲示板

第5回 SASJ 若手研究会 議事録

20代, 30代を中心とした SASJ 若手研究会

日 時 : 2018年3月29日(木) 11:00 ~ 17:30 (ランチョンセミナー)

場 所 : 日本電子株式会社 東京事業所

参加者 : 水谷 天勇 (東芝ナノアナリシス), 島 政英 (日本電子), 金子 雅英 (日本特殊陶業), 松村 純宏 (HGST), 西田 真輔 (古河電気工業), 石川 遼太郎 (浜松ホトニクス), 水澤 岳 (富士通クオリティラボ), 末原 道教 (AGC 旭硝子), 田中 彰博 (東京都市大学), 道谷 和茂 (東京応化工業), 勝見 百合 (YKK), 奥村 洋史 (三菱マテリアル)

(12名, 順不同, 敬称略)

記 録 : 奥村, 島, 水谷

1. 自己紹介

各自, 自己紹介(名前, 所属, 利用する分析装置に関するトピックス)を行った。

2. 失敗事例紹介(金子)

前回の若手研究会で紹介することが適わなかった失敗事例について, 金子氏より紹介があった。

(1) 像のドリフトに関する失敗事例

Ni 基板上 Cu めっき (200 nm 厚) の AES 断面マッピングを実施した際, 像がドリフトした。サンプルの最下層はセラミクスだったことから導通不良が要因であると判断し, カーボンテープの試料固定による導通確保や測定時間の短縮, 断面を傾斜してめっき層の断面積を広げて低倍で測定するなど対策を実施した。対策の結果改善したものの, それでも数十 nm 程度のドリフトが発生した。他に有効なドリフト対策があれば知りたい。

カーボンテープによる固定はドリフト原因となるのでお勧めしない。どの程度のドリフトを許すかといった許容値を決めることも大切。たとえばステージのマニピュレータ由来のドリフトが $1 \text{ \AA}/\text{sec}$ 程度は生じていることが考えられ, この場合3分後には膜厚程度のドリフトが生じていることを受け入れる必要がある。

(2) チャンバ内汚染に関する失敗事例

XPS チャンバ内で試料からシリコンオイルと思われる成分が揮発してしまい, サンプルホルダーの Si 汚染が確認された。サンプルへの Si 再付着を防止するため, Si の影響を排除するまでの数日間, 測定を中断せざるを得なかった。試料の乾燥が不十分であったために汚染が生じたと考えられ, 以後は汚染防止の為, 測定前にサンプルの加熱乾燥, 予備排気を十分に行うようにしている。可能ならば加熱を伴わない前処理で対応したく, 汚染を避けるノウハウがあれば教えてほしい。また, 装置, サンプルホルダーが汚染された場合のクリーニングについて, 何か良い方法があれば教えてほしい。

事前のサンプル加工により, サンプルの表面積を減らすことが汚染回避に有効。シリコンオイルの汚染は非常に落ちにくく, 過去にはチャンバ交換にまで至ったことがある。シリコンオイルで汚染されたホルダーを SEM で観察すると網目構造で残っており, 有機溶媒や純水の超音波洗浄ぐらいでは落ちない。事後の対処法としてホルダーの研磨は最適と思われる。

3. 話題提供 「D-SIMS による酸化物中水素および窒素の深さ方向分析」 (末原)

D-SIMS の分析対象として H, C, N, F など軽元素の需要が多い。特に H は、硬度をはじめとして様々な硝子特性に影響を及ぼすことから分析需要が高い。N については、硝子中の分析よりは、硝子基板上的薄膜の分析ニーズが多い。本発表は、硝子中の H を分析する際の D-SIMS 測定条件の検討結果と、N を分析する際の二次イオン種の選定について報告したものである。

(1) H 分析の測定条件についての検討

硝子中の H 分布は非常に重要であり、SIMS の果たす役割は大きい。Na イオン注入硝子試料について、一次イオンを O_2^+ とするとうまく測定できない (Na が奥に拡散する) が、 Cs^+ を使用すると、イオン注入の条件と対応するプロファイルが得られるという事例があった。 Cs が表面に多く存在していたことから、最表面に付着した Cs^+ が帯電防止コートとして働いていたものと推測される。H において同様の効果を期待し、測定条件を検討した。評価試料は、H 高濃度層 $1.3 \mu m$ を表層に有する硝子基板を使用した。なお、フロントサイド D-SIMS とバックサイド D-SIMS の結果が一致したことから、測定中の H 移動の影響がないことはすでに確認済みである。また、真空中放置による試料変質も見られなかった。一次イオン (Cs^+) の加速電圧、電流量、真空度について検討したところ、いずれも高い加速電圧、電流量、真空度の方が、良好なデータが得られることが分かった。中和銃については、加速電圧が高いとダメージがみられることから、最低限の加速に抑えた方が良いことが分かった。また導電コーティング使用による中和銃未使用の測定も実施したが、結果に影響は見られなかった。

(2) N の高感度検出のための二次イオン種の選定について

SIMS においては、分析対象の正/負イオン化率に併せて 1 次イオン種を選択するが、N はどちらもイオン化率が低く、直接検出が難しい。そのため、 NO^- など、N が付加したイオンを分析する場合がある。今回は、幾つかの酸化物系材料について、N の高感度検出のために最適なイオン種を検討した。試料はそれぞれ ^{14}N 注入したシリカ硝子、チタニア、アルミナを用いた。シリカ硝子の場合、硝子中は N 単独ではモニタできず、 $^{14}N^{16}O^-$ は ^{30}Si が干渉するため使用不可。 $^{28}Si^{14}N^-$ が適当であると判断した。チタニアの場合は $^{14}N^{16}O^-$ が使用可能である。アルミナの場合、 $^{14}N^{27}Al^-$ 、 $^{14}N^{16}O^-$ 両方が使用可能である。 $^{14}N^{27}Al^-$ 、 $^{14}N^{16}O^-$ は同等のプロファイルが得られるが、 $^{27}Al^-$ と $^{16}O^-$ 単独のプロファイルを観察すると、 $^{16}O^-$ のほうが大きいシグナルが得られる。二次イオン強度が線形でないことから、 $^{14}N^{27}Al^-$ 、 $^{14}N^{16}O^-$ の生成反応は、単純な 1 次反応ではないことが考えられる。以上から最適な二次イオン種を選定することで、N の ppm オーダーの高感度検出が可能であることを示した。

4. 話題提供 「XPS 定量補正に関する RRT 報告」 (西田)

シリカ硝子の XPS 分析において、Si 2p と Si 2s から算出した定量値では 3% 程度の差異があった。いくつかの Si 系材料について同様の差を確認し、その差を Si 2s 強度と Si 2p 強度の比により補正する方法を若手研究会で議論してきた。本発表は、上記手法による定量結果が装置間でどの程度ばらつくのか検証するためにラウンドロビンテストを実施し、その結果を報告したものである。

計 11 装置 (4 メーカー) の XPS を利用し測定を実施した。測定対象は Si 基板上的 100 nm 厚の Si 熱酸化膜を用い、取得ピークは O 1s, O 2s, Si 2s, Si 2p とした。O 1s/O 2s および Si 2p/Si 2s のピーク面積比について、装置間の変動量を評価した。ピーク面積比はいずれも装置間で 2 割程度変動した。各装置メーカーの用意する相対感度係数 (RSF) を用いた定量値比 (Si 2p/Si 2s) について検討してみたが、同様に 2 割程度の変動が見られた。このことから、Si 2p と Si 2s から算出した定量値の差異に対し Si 2s/Si 2p ピーク面積比による補正を加える本手法を、普遍的な手法として取り扱うことは現状困難であると結論づけた。

O 1s と Si 2p, O 1s と Si 2s, O 2s と Si 2p, O 2s と Si 2s といった種々のピークの組み合わせで定量値を算出したところ、O 1s と Si 2s の組み合わせが最もばらつきが小さい結果となった。いずれの光電子も s 軌道の組み合わせであることから、p 軌道 (Si 2p) を用いて定量値を算出する際に補正される角度因子が影響している可能性が考えられる。

5. 協働作業

西田氏の話題提供でのRRT報告結果を受けて、結果の吟味と批評、活動の今後について話し合った。

話題提供内で触れられたバックグラウンドの取り方や光電子ピークの形状をはじめとして、光電子ピークとして扱っているものがどのような過程を経て発生したのか、補正が科学的に何を意味するのかについて、若手研究会内での議論が成熟されていないことを改めて指摘された。強度に影響する要素として、光イオン化断面積や非弾性平均自由行程 (IMFP)、角度因子、透過関数や表面プラズモン励起パラメータなど挙げられるが、そのような要素の考慮なしにピーク強度の再現性のみを考慮しRRTを開始したため、結果について現象の切り分けが十分に進められなかった。s軌道のみを組み合わせた (O 1s と Si 2s) 定量値のばらつきが最も小さいことについては、XPS装置の特性を理解し、ピークの発生由来を吟味したうえで議論できるのならば興味深いとのことだった。

総括として、本手法は普遍的な定量手法となりえないことを結論とした上で、活動を通して Si 2s, Si 2p で定量差が生じたことに対して、RSFやバックグラウンドの引き方といった目に見える部分だけでなく、透過関数などのXPS装置の特性について振り返る良いきっかけが得られたことを、出席者全体の理解として確認した。今後、定量に関する深堀りは個人活動として行うことを確認した。若手研究会としては拙速にRRT実施を進めた失敗事例となるが、原理原則を十分議論する重要性を知る機会を得たとして、今後の企画活動に繋げることとした。今後の具体的な活動例として、論文・書籍等の輪読会企画の実施などが挙げられた。

以上。

