- (8) C.R.Brundle : J. Vac. Sci. Technol., **11**(1974), 212.
 (9) F. J. Grunthaner : NBS Special Publication 400-23(1976), 151.
 (10) R. Flitsch and S. I. Raider : J. Vac. Sci. Technol., **12**(1975), 305.
 (11) 岩田誠一, 石坂彰利 : 日本金属学会誌, **43**(1979), 388.
 (12) A.J.Dekker : *Electrical Engineering Materials*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., (1959), 180, 193.
 (13) C.Kittel : *Introduction to Solid State Physics*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, (1956), 369.

X線照射による絶縁被膜の帯電

岩 田 誠 一* 石 坂 彰 利*

Seiichi Iwata and Akitoshi Ishizaka : Electric Charging of Thin Insulating Film by X-Radiation. This study deals with the electric charging of thin insulating films by X-radiation during ESCA measurements. The effect of charging on the value of the kinetic energy for electrons emitted from the specimen surface was obtained on the assumption that there is no charging when either the X-ray intensity or thickness of the insulating film is zero. By measuring the kinetic energy for various X-ray intensities and by extrapolating to zero intensity, it was found that the kinetic energy of Cls electrons emitted from an adsorption layer on Cu shifted to a lower value by as much as 2 eV. It was also found from the X-ray intensity or thickness dependence of the kinetic energy that the true chemical shift for Si2p electrons from 1~5 nm-thick thermal oxide films on Si was 3.0 ± 0.2 eV and that the effect of charging amounted to 0.5~1.8 eV for these oxide films.

(Received September 21, 1978)

I. 緒 言

最近, ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) は表面化学分析に広く使われるようになっていく。この方法の特徴は化合状態の違いを検出できることであるが, 試料に帯電があると正確な測定が困難になる。したがって, 絶縁物表面の測定では, 表面吸着層の C や表面に蒸着した Au などを基準にして電子エネルギーの値を求めたり, 電子線照射により表面近くの正電荷の中和を図ったりしてきた^{(1)~(3)}。これらの方法により帯電の影響を少なくできることは確かで, これらの方法が有効な場合もあるが⁽⁴⁾, どれについても帯電の影響を完全に除けるという保証がなかった。ごく最近でも, 電子線照射による正電荷の中和が検討されているが⁽³⁾, まだ, この問題に対する解決策は得られていない。また, 金属や半導体の酸化被膜のように, 絶縁物が非常に薄い場合には, 下地の, 酸化されていない金属や半導体の電子エネルギー値を基準にして絶縁物の測定を行ってきた^{(5)~(8)}。ところが, われわれは, 厚さ 1~10 nm 程度のごく薄い絶縁被膜においても, 測定する電子の運動エネルギーの値が帯電の影響をかなり受けていることを示した⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

そこで, 本研究では, ESCA 測定における帯電効果を定量的に明らかにするために, Cu 表面の吸着層から放出さ

れる Cls 電子および Si 酸化膜から放出される Si2p 電子のエネルギーの X 線強度依存性を測定して, その結果から帯電がない状態の電子エネルギーの値が求められるかどうかを検討した。もし, 本方法により帯電効果の除去が可能であることがわかれば, ESCA による表面化学分析を従来より正確なものにできるし, 異なる装置や測定条件を用いた場合の電子エネルギー値の比較も前より容易になる。

II. 研究 方 法

空气中に放置されていた Cu の表面吸着層に含まれる C (炭素) および Si 酸化膜中の Si を ESCA で測定し, それらの試料における帯電の効果を調べた。

試料の Cu には, 機械加工後有機洗浄 (アセトン) して, 約 1 年空气中に放置しておいたものを用いた。Si 酸化膜については, (100) Si ウェーハを酸化して, 1~5 nm の厚さの酸化膜を表面に形成したものを試料とした。酸化膜形成の詳細は別報⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾に記してあるので省略する。試料の面積はそれぞれ約 1 cm^2 であった。

測定には, 日立製 E-507 型 ESCA を用いた。この装置のスペクトロメータは円筒鏡面型で, ピーク位置 (エネルギーの値) を $\pm 0.1 \text{ eV}$ の精度で測定でき, 分解能は, $\text{Au}4f_{7/2}$ の半価幅 (F.W.H.M.) で 2.0 eV であった。測定中の真空度は 0.1 mPa で, X 線には加速電圧 2~13 kV, 管電流

*株式会社日立製作所中央研究所 (Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Kokubunji)

13~40 mA で発生させた, MgK α 線を用いた. 測定は弱いX線強度から順次行ない, それぞれのX線強度でピーク位置が一定になった状態(X線照射 30 min~1 h 以上)で, Fig.1 に示すように, ピーク位置 E とスペクトル強度 I ($\propto$ X線強度) $\dagger$ とを測定した. 測定した E と I との関係において, $I=0$ まで E の値を外挿し, 帯電がない場合の E (真の化学シフトと呼ぶことにする) の値 E_T を求めた. なお, $I=0$ で被膜あるいは吸着層と外部との間に電子のやりとりがないかを確認するために, Fig.1 に示す. 試料電流 i を測定したら, I が 0 に近づけば, i も 0 に近づくことがわかった. したがって, $I=0$ では帯電がないと考えた. なお, i の値は, 通常の測定条件 (10 kV-40 mA) では, $\sim 10^9$ nA 程度 ($\sim 10^{10}$ 電子 $\cdot$ cm $^{-2}$ $\cdot$ s $^{-1}$) であった.

Fig.1 Schematic illustration of the ESCA measurements.

III. 結果とその検討

導体上の絶縁被膜の ESCA 測定においては, 膜厚が 1~10 nm 程度の非常に薄いものであっても, X線照射時間や膜厚によって電子エネルギーの測定値が変動してしまうことから, 帯電の影響を無視できないことをすでに示した⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾. ここでは, この帯電の影響を定量的に求めるために, 測定する電子エネルギーのX線強度依存性を調べた.

1. Cu 表面吸着層の帯電

Fig.2 には, Cu 表面吸着層からの Cls スペクトルのX線強度依存性を示す. また, Cls ピークの位置 E とX線強度 I との関係を Fig.3 に示す. ここで, I は Fig.2 に示したような Cls ピークの面積で表わした. 吸着層が帯電するとしたら予想されるように, I の増加とともに E は小さくなった. なお, 吸着層の下から放出される Cu3p 電子のエネルギーは, I を変えても, 1172.8 ± 0.2 eV で, ほぼ一定であった. Fig.3 では, I が 0 に近づくと, E の関数としての E のこう配が大きくなるので, E と I との関係が明確でないと外挿は困難である. したがって, つぎのような考察を行なって, 外挿を可能にした.

一般に, X線照射により絶縁物が帯電するとき, ESCA で測定する電子の運動エネルギー E の値は真の値(帯電がない場合)を E_T とすると,

$\dagger$ I としてピークの面積を測定した. 以後, これをX線強度と呼ぶ.

Fig.2 Cls spectra from an adsorption layer on Cu for various X-ray intensities (V_A =Accelerating voltage; I_E =Emission current; I =Electron intensity).

Fig.3 Dependence of Cls kinetic energy on electron intensity.

$$E = E_T - e\Delta\phi \quad (1)$$

と書ける. ここで, e は単位電荷量で, $\Delta\phi$ は帯電による表面電位の変化である. 一方, X線照射により発生する可動電子濃度を n_e とすると,

$$n_e \propto \tau_e I \quad (2)$$

$$\tau_e \propto n_h^{-1} \quad (3)$$

である⁽¹²⁾. ここで, τ_e は電子の再結合の緩和時間で, n_h は正孔濃度である. 式(2), (3)が成り立つためには, n_h が一定である必要があり, 実際に n_h はほぼ一定であると考えられる⁽¹⁰⁾. 別報⁽¹⁰⁾に詳細を示すが, $\Delta\phi$ は n_e の値によってほぼ決まると考えられる $\dagger\dagger$ ので,

$$\Delta\phi \propto \tau_e I \quad (4)$$

になることが予想される.

$\dagger\dagger$ $n_e = \tau_e I [K + f(x)]$ で, K は定数, $f(x)$ は場所の関数である. $\tau_e I f(x)$ が $\Delta\phi$ をほぼ決めるので, $\Delta\phi \propto \tau_e I$ と考えられる. したがって, $n_e = \alpha(x) \Delta\phi$ と書ける. ただし, $\alpha(x)$ は場所の関数である. また, これらの検討では $n_e \gg n_{e0}$, $n_h \gg n_{h0}$ と考えている. ここで, n_{e0} と n_{h0} は n_e と n_h の平衡値である.

そこで、いくつかの場合について、 n_e が I のどのような関数になるかを考える。まず、電子の励起はあるが、外部への放出がないときには、 n_e と n_h は等しくなるので、 n_e は $I^{0.5}$ に比例する。つぎに、 n_e または n_h が一定であれば、 $n_e \propto I^0$ または $n_e \propto I^1$ である。そこで、ここでは、

$$\Delta\phi \propto I^n, \quad 0 \leq n \leq 1 \quad (5)$$

と仮定し、つぎのようにして E_T を求めた。式(1)と(5)より

$$E_T - E_{\infty} I^n \quad (6)$$

であるので、

$$\log(E_T - E) = n \log I + C \quad (7)$$

になる。ここで、 C は定数である。したがって、 E_T を各種変えて、 $\log(E_T - E)$ と $\log I$ との関係を図示して、この関係がもっとも直線に近くなるような E_T と n の値を求めればよい。

Fig. 4 は、Fig. 3 のデータを用い、もっとも直線に近くなるような $\log(E_T - E)$ と $\log I$ との関係を図示したものである。その結果、 $E_T = 966.3 \pm 0.1$ eV で、 $n = 0.21$ のとき、この関係が、式(7)から予想されるような、直線関係になることが明らかになった。

Fig. 4 Dependence of Cls kinetic energy on electron intensity (a log-log plot; E =Measured kinetic energy; E_T =True kinetic energy; I =Electron intensity).

上記のような E_T の値が得られたことは、言い換えれば、X線照射により Cu 表面吸着層の電位が、大きいときには、約 2 V 変わっていたことになる。このことは、よくなされているような、表面吸着層の C をエネルギーの基準に用いることの危険性を示している。すなわち、たとえば、Cu 表面酸化物の Cu 3p ピークのエネルギー値を Cls ピークを基準にして測定しようとするような場合に、前述のように Cu 3p ピーク位置は X 線強度を変えても ± 0.2 eV 以内の測定値の変動しかなかったのに、エネルギーの基準にする Cls ピークは約 2 eV もずれてしまうので、Cu 3p ピーク位置が測定条件の違いにより大きく変わってしまうことになる。このように測定条件を変えた場合だけでなく、吸着層の厚さや吸着層と試料との接触状態の違いによっても、Cls ピーク位置は当然変わるはずであるので、エネルギーの基準に吸着層の C を用いるときには十分注意する必要がある。

つぎに、得られた n の値は 0.21 であり、式(5)から予想されたように、0 から 1 の間に入っている。ここで、絶縁物における n の意味をもう少し詳しく考えてみる。 n_e と n_h の変化を、それぞれ、 δn_e と δn_h とすると、式(2)～(5)から、 n_e の相対変化 $\delta n_e/n_e$ は

$$\frac{\delta n_e}{n_e} = \frac{n}{1-n} \frac{\delta n_h}{n_h} = n \frac{\delta I}{I} \quad (8)$$

になる。すなわち、 n は、 n_e と n_h の相対変化の違いを表わしている。本節の汚染 C (炭素) や次節の SiO_2 では、 n_e と n_h がそれらの平衡値より非常に大きいと考えられる。そのときの n はつぎの二つの場合の n の値の間に入ると思われる。

(1) 電子は発生するが、外に放出されない。

$$n_e = n_h, \quad \delta n_e = \delta n_h \rightarrow n = 0.5$$

(2) 電子が放出されやすく、X線強度を増加させても、その分だけすべて放出されてしまう。

$$\delta n_e = 0 \rightarrow n = 0$$

実際に、 n の値は汚染 C の場合 0.21、次節の SiO_2 の場合 0.098 で、0～0.5 の間に入っている。ただし、一般には、 n は 0.5 より大きくなる。たとえば、p-型半導体のように平衡正孔濃度が非常に大きく、X線により励起される正孔の濃度よりはるかに大きいときには n は 1 になる。なお、ここで用いた X 線強度の範囲ではそうならなかったが、励起できる電子の数には制限があるので、X 線強度を非常に高くすると、 n の値は小さくなっていくことが予想される。

最後に、ここで試料として用いた、Cu 上の汚染 C は、ESCA 測定中正に帯電していることがわかったが、一般にそうになっているとはいえない。たとえば、酸化被膜を有する Al 上の C は測定中に酸化した Al と同程度のピーク位置の変化を示す⁽⁹⁾。これは C がほとんど帯電していないことを示していると考え、ところが酸化被膜を有する Si では、酸化した Si のピーク位置は変化するが、C のピーク位置はほとんど変化しない⁽¹⁰⁾。このことから、ここでは C が負に帯電しているのではないかと考えられる。このように試料によって汚染 C の帯電状態が異なるので、C が同じ物質の C であったとしても、汚染 C をエネルギーの基準にとれない場合が生ずる。

以上の検討結果より、 E の値を $I=0$ まで外挿して、 E_T が求められそうなのがわかった。しかし、Cu 表面の吸着層がなんであるかが不明であるし、その厚さもわからないので、ここで用いた方法が妥当なものであるかどうかの確認は困難である。そこで、この方法以外の手段によっても E_T を求める可能性がある⁽¹⁰⁾ Si 酸化膜について同様の実験をつぎに行なった。

2. Si 酸化膜の帯電

Fig. 5 には厚さ 3 nm の酸化膜を有する Si の Si 2p 電子エネルギーの X 線強度依存性を示す。 E_{Si} と $E_{\text{Si-O}}$ と

Fig.5 Dependence of Si2p chemical shift for SiO₂ on electron intensity (ΔE =Measured chemical shift; ΔE_T =True chemical shift).

を、それぞれ、酸化していない Si と酸化している Si のピーク位置とすると、化学シフト ΔE は、

$$\Delta E = E_{Si} - E_{Si-O} \quad (9)$$

と書ける。ここで、酸化していない Si とスペクトロメータは、ともに、アースされていたので、X線強度を変えても E_{Si} は変わらなかったが、 E_{Si-O} は変わってしまった。この変化には可逆性があり、酸化膜の帯電によるものであると考えられる⁽¹⁰⁾。したがって、 e を単位電荷量として、

$$\Delta E = \Delta E_T + e\Delta\phi \quad (10)$$

と書き、前と同じ考え方で ΔE と X線強度 I との関係を表わすと、

$$\log(\Delta E - \Delta E_T) = n \log I + C \quad (11)$$

になるので、式(11)の関係が成り立つような定数 ΔE_T と n の値を求めた。ここで、 ΔE_T は真の(帯電がない状態の)化学シフト、 $\Delta\phi$ は帯電による表面電位の変化で、 C は定数である。

このようにして、上記 Si 酸化膜の ΔE_T と n を求めたら、Fig.5 から、それぞれ、3.0 eV と 0.098 になった。つぎに、同じ方法で、厚さ 4 nm の Si 酸化膜の ΔE_T と n を求めたら、やはり同じ値が得られた。なお、これらの試料において、 ΔE_T の値は ± 0.2 eV 以下の誤差で求めたと考える。さらに、厚さ 1 nm の Si 酸化膜で同じ実験を行なったが、酸化膜が薄いために、酸化した Si のピークが小さいので、X線強度が小さいときのピーク位置を精度よく求められず、結局、 ΔE_T が 2.0 から 3.3 eV の間にあることしかわからなかった。しかし、別の実験から得られた、Si 酸化膜の組成分析結果⁽¹¹⁾より、厚さ 1 nm でも、膜の大半は SiO₂ であると考えられるので、同じ物質では n は一定であると考え、膜厚 3 あるいは 4 nm の場合と同じように $n=0.098$ として ΔE_T を求めると、 ΔE_T はやはり 3.0 eV になった。したがって、この方法で求めた三つの厚さの Si 酸化膜の真の化学シフト ΔE_T は 3.0 eV になった。

つぎに、ここで得られた ΔE_T の値が妥当なものであるかどうかを確かめるために、化学シフト ΔE の膜厚依存性から求められる ΔE_T とここで得られた ΔE_T の値との間の比較を行なう。膜厚依存性から ΔE_T を求める方法の詳細は別報⁽¹⁰⁾に示してあるので、省略するが、Fig.6 に比

Fig.6 Dependence of Si2p chemical shift on oxide thickness.

較の結果を示す。酸化膜に帯電があると、測定する化学シフト ΔE は膜厚とともに変化するはずであり、別報⁽¹⁰⁾の理論的考察によると、酸化膜の表面電位は、

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{\infty} \{1 - \exp[-k(d_E - c_0)]\} - k(d_E - c_0) \exp[-k(d_E - c_0)] \quad (12)$$

だけ変化するはずである。ここで、 $\Delta\phi_{\infty}$ は X線強度 I に依存する定数、 k^{-1} は電子の脱出深さ、 d_E はエリプソメータで測定する膜厚で、 c_0 は d_E と実際の膜厚との差である。また、化学シフトの測定値 ΔE は、

$$\Delta E = \Delta E_T + e\Delta\phi \quad (13)$$

となる。Si 酸化膜は界面の厚さ約 0.3 nm の層を除いて SiO₂ からなると考えられるので⁽¹¹⁾、Fig.6 のすべての膜厚で ΔE_T は一定であると仮定して、測定結果を説明できるように式(12)と(13)の定数を決めると、 ΔE_T は本報告の方法で求めたのと同じ 3.0 ± 0.2 eV となった。

以上示したように、本報告の方法により、膜厚が異なる同じ物質で同じ ΔE_T の値が得られたことと、二つの異なる方法によって同じ値が得られたことから、本報告の、 ΔE の X線強度依存性から ΔE_T を求める方法は妥当なものであると考える。また、従来は、絶縁被膜の化学シフトの ESCA 測定において、同じ試料でも、測定条件や膜厚の違いにより、測定される化学シフトの値が変わってしまう場合があった⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。さらに、装置が変われば、化学シフトの値も変わる可能性は大きい。このような測定値の変動は X線照射による帯電に起因していると考えられるので⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、本報告で示したように、帯電の影響を除いた化学シフト ΔE が求められれば、その値は測定条件、試料の厚さや装置の違いなどによらず、化合状態の違いを表わすと考えられ、従来より精密な表面化学分析が可能になると考える。

IV. 結 言

ESCA 測定において、絶縁被膜から放出される電子のエネルギーへの帯電の影響を定量的に検討して、つぎの結果を得た。

(1) 電子エネルギーのX線強度依存性より帯電がない場合の電子エネルギー値を求められる。

(2) 上記の方法により, Cu 表面吸着層の Cls 電子のエネルギーが, 大きいときには, 約 2 eV 変動することを示した。

(3) 上記の方法により, 膜厚 1 nm かそれ以上の Si 酸化膜の Si2p 電子の化学シフトが 3.0 ± 0.2 eV であることを示した。

将来は, ここで示したような方法を駆使して, 各種絶縁被膜の化合状態を ESCA により検討していく予定である。

終りに, 得られた結果について討論して下さった, 日立製作所中央研究所 宇佐美勝久氏, 福原 明, 片山良史, 白木靖寛, 嶋田寿一, 小松原毅一, 山本恵彦諸博士, コンピュータ総合研究所 竹花洋一氏, ウプサラ大学 C.Nordling 教授に深く感謝する。

文 献

- (1) D. Betteridge, J. C. Carver and D. M. Hercules: *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.*, **2** (1973), 327.
- (2) D. A. Huchital and R. T. McKeon: *Appl. Phys. Lett.*, **20** (1972), 158.
- (3) A. Jaegle, A. Kalt, G. Nanse and J. C. Peruchetti: *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.*, **13** (1978), 175.
- (4) G. Johansson, J. Hedman, A. Berndtsson, M. Klasson and R. Nilsson: *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.*, **2** (1973), 295.
- (5) R. A. Clarke, R. L. Tapping, M. A. Hopper and L. Young: *J. Electrochem. Soc.*, **122** (1975), 1347.
- (6) C. R. Brundle: *J. Vac. Sci. Technol.*, **11** (1974), 212.
- (7) F. J. Grunthaner: *NBS Special Publication* 400-23, (1976), 151.
- (8) R. Flitsch and S. I. Raider: *J. Vac. Sci. Technol.*, **12** (1975), 305.
- (9) 岩田誠一, 石坂彰利: 日本金属学会誌, **42** (1978), 1020.
- (10) 岩田誠一, 石坂彰利: 日本金属学会誌, **43** (1979), 380.
- (11) A. Ishizaka, S. Iwata and Y. Kamigaki: *Surf. Sci.* 投稿中.
- (12) A. J. Dekker: *Electronic Engineering Materials*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., (1961), 180.
- (13) K. S. Kim and N. Winograd: *Surf. Sci.*, **43** (1974), 625.

各種ステンレス鋼の光輝性に及ぼす 真空加熱条件の影響について*

石 神 逸 男** 綱 沢 栄 二** 山 中 久 彦**

Itsuo Ishigami, Eiji Tsunasawa and Kyuhiko Yamanaka: Effects of Vacuum Heating Conditions on the Brightness of Surfaces of Various Stainless Steels. Changes in the brightness of stainless steels surfaces with vacuum heating conditions were examined by use of a die-cooling method. In the die-cooling method, specimens were cooled in vacuum on a water cooled die of the mild steel after being vacuum heated; consequently steel surfaces were restrained from being stained with quenchants on quenching. The brightness was measured using an optical microscope equipped with a silicon photocell. (1) In SUS 304 heated for 30 min under a pressure of 5.33 Pa, the oxide film formed on heating to 900°C disappeared gradually with increasing temperature to 1050°C; consequently the brightness increased from 27% at 950°C to 100% at 1050°C. An increase in temperature above 1050°C resulted in a decrease of the brightness owing to a surface roughening. The disappearance of the oxide film was explained in terms of its reduction by the solute carbon in steels, that is, $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Cr} + 3\text{CO}$. (2) In SUS 347, it was difficult for the oxide film to be reduced because of the much lower content of the solute carbon in the steel. (3) In other stainless steels of 0~30 wt%Ni and 12~27 wt%Cr, the types of steels were generally classified in the order of the difficulty in the reduction of films; heat resisting cast steels > austenitic stainless steels > martensitic and ferritic stainless steels. Essentially, the oxide films were more easily reduced for the steels, in which the C activity and hence the equilibrium CO pressure is higher.

(Received August 25, 1978)

** 大阪府立工業技術研究所 (Osaka Prefectural Industrial Research Institute, Osaka)

* 1977 年 10 月日本金属学会広島大会に発表