X線光電子分光法の深さ方向分析における Au/Cr/SiO₂ 界面での帯電現象の研究

森 行正*¹・種村 眞幸*²・種村 榮*²

(受理2002年10月28日, 掲載決定2003年5月10日)

The Study of Charging for Au/Cr/SiO₂ Interface in Depth Profiling in XPS

Yukimasa MORI*¹, Masaki TANEMURA*² and Sakae TANEMURA*²

*¹Materials Research Laboratory, NGK Insulators, Ltd.

2-56 Suda-cho, Mizuho-ku, Nagoya, 467-8530, Japan

*²Environmental Technology & Urban planning Nagoya Institute of Technology

Gokiso, Showa-ku, Nagoya, 466-8555, Japan

(Received October 28, 2002, Accepted May 10, 2003)

Charging in depth profiling in X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for metal layers on insulated substrates (Au/Cr/SiO₂ (Quartz)) was studied. In the depth profiling using a neutralizer, differential charging was observed at the Cr/SiO₂ interface by conducting the sample to the analyzer. This charging should be strongly related with the change of the surface morphology from Cr "layer" to "islands" on SiO₂ substrate during sputtering. In the insulated case from the analyzer, almost no differential charging was observed at the Cr/SiO₂ interface. This is quite helpful for the identification of chemical state at the metal/insulator interface. Thus, it is concluded that the depth profiling in XPS for metal layers on insulated substrates required a uniform surface potential at the metal/insulator interface during sputtering by insulating the sample from analyzer.

1. 緒 言

X線光電子分光法(XPS)の深さ方向分析は, 金属, 半導体の組成, 電子状態及び界面での拡散の程度等を評価する上で有効な解析手法である¹⁾. しかしながら, イオンビーム照射による原子ミキシング及びスパッタリング過程で生じる表面荒れが深さ方向分解能の劣化を引き起こすため^{2,3)}, 精密な深さ方向分析には試料の回転⁴⁾, 冷却あるいは最適イオン種の選択⁵⁾等, 種々の方策が必要である. 絶縁物基板上に成膜した金属多層膜の場合には, これらに加え, 多層膜と基板との電氣的絶縁により, 界面近傍で帯電現象が生じるため, 界面での化学結合状態の同定が困難になるばかりでなく, 正確な濃度プ

ロファイルを得るのは容易ではない.

XPSによる最表面及びその近傍の分析では, 帯電補正法として, 一般に, 低エネルギーの電子ビームを照射し, 試料上に電子雲の状態を作り出す. 即ち, 試料表面が正に帯電した場合, この電子雲から電子が供給され, 一方, 電子が過剰になった場合, 電子の供給は自動的に停止し, チャージのバランスを保つことを原理とする⁶⁾. 実用に際しては, 測定する試料の電氣的特性及び形状によって, 様々の工夫を要する⁷⁻¹⁰⁾. また, 金属と絶縁材料が混在する試料, 例えば電子部品の配線パターンのような表面形状を持ったもの¹¹⁻¹³⁾, 金属膜上の薄い酸化膜¹⁴⁻¹⁶⁾, また, 金属-酸化物から成る複合材料¹⁷⁾については, 例えば低エネルギーの電子ビームを照射する際, 試料をアース電位(分光器)から浮かせて(フローティング)測定することにより, 不均一帯電(Differential Charging)が防止できるとの報告もある.

*¹ 日本ガイシ粉中央研究所 (〒467-8530 名古屋市瑞穂区須田町 2-56)

*² 名古屋工業大学大学院都市循環システム工学専攻 (〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)

フローティング測定は、分光器との導通を遮断することであり、エネルギー基準の不確からしさを伴う。しかし、エネルギー基準となりうる材料（安定金属）を含んでいる場合には、それを結合エネルギーの内部基準として利用することで克服可能であり、不均一帯電を抑制した安定な表面電位上で測定できる利点を持つ。これらの利点にもかかわらず、これまで、このフローティング法は最表面及びその近傍の分析にのみ適用され、金属膜-絶縁体試料の深さ方向分析に適用した報告例はなく、測定時に起こる金属-絶縁体界面での帯電状況についても詳細は知られていない。

本研究では、水晶（SiO₂）基板上に成膜されたAu/Cr金属膜について、XPS深さ方向分析における帯電補正条件を、試料との導通を含めて詳細に検討し、深さ方向プロファイルにおよぼす帯電の影響、界面での帯電状態を把握することにより、帯電補正条件の確立をめざして行なわれた。

2. 実験方法

試料は、電子デバイス電極材料として一般的に用いられるAu(150 nm)/Cr(5 nm)膜を水晶（SiO₂）基板上に成膜したものをを用いた。XPS測定にはPhysical Electronics社製ESCA-5700ciを用いた。X線源は非単色化MgK α 線（400 W）であり、分析面積は直径400 μ mであった。スパッタリングには1 keV Ar⁺（スパッタ面積：3×3 mm）を用い、表面荒れによる深さ方向分解能の劣化を抑えるため、試料を回転させながらスパッタリングを行なった。スペクトル測定はスパッタリング2分間隔で行ない、深さ方向プロファイルとした。帯電中和には装置付属の中和銃を用い、スパッタリング時とスペクトル測定時の何れも照射条件は一定とした。帯電補正条件はAr⁺イオンビーム照射時に、(i) Au膜上での吸収電流がほぼ0になる中和条件(B)、(ii) 中和電子が多く吸収電流がマイナスになる条件(C)、(iii) 更に多くの中和電子を供給した(D)の場合の3条件に加え、(iv) 全く中和

Table 1 Neutralized conditions and absorbed currents

Conducting Mode	Neutralized condition			
	(A)	(B)	(C)	(D)
Neutralized current ^{*1}	0 nA	47 nA	65 nA	92 nA
Absorbed current ^{*2}	300 nA	0 ~ -40 nA	-220 nA	-310 nA
Floating Mode ^{*3}		(E)	(F)	(G)

*1: Neutralized currents were measured by Faraday cup.

*2: Absorbed currents were measured on Au film with neutralizer during Ar⁺ sputtering.

*3: Floating mode carried out by turning off a connector to absorbed current meter from conducting mode Fig. 1.

銃を動作させない(A)場合の4条件で実施した (Table 1)。なお、水晶基板単体での最適中和条件は(D)であり、(C)、(B)、(A)の順で帯電が大きくなる傾向であった。Au/Cr/SiO₂試料はMoマスクで試料ホルダーに固定し、分光器（アース電位）と導通した場合（Conducting Mode）、及びアース電位から絶縁した場合（Floating Mode：吸収電流端子を取り外した状態¹⁸⁾）とで (Fig. 1)、帯電補正効果の変化についても詳細に検討した。なお、各中和条件での中和電子量をあらかじめファラデーカップを用いて計測し、Conducting Modeでは、Au膜上での吸収電流値も計測した。

評価項目は帯電補正条件による深さ方向プロファイルの差異、界面近傍での膜構成成分Au 4f_{7/2}, Cr 2p_{3/2}, Si 2p, O 1sのピーク形状及びピーク位置の変化である。なお、深さプロファイル測定ではピーク面積を強度として用い、複雑な形状のピークは波形分離にてピーク位置を求めた。

また、スパッタ後のクレータ部の表面形態を電子力顕微鏡 (AFM) により観察した。測定装置はDigital Instruments社製NanoScope IVを用い、測定はタッピン

Fig. 1 Schematic diagram of sample mounting and measurement of neutralized current by Faraday Cup.

グモードで実施した。また、タッピング時の位相変化を測定することにより、表面形態に加えて、水晶基板上のCr分布を判断した。

3. 測定結果及び考察

3.1 帯電による深さ方向分解能の劣化

Fig. 2 に中和銃動作の有無によって得られた、典型的な深さ方向プロファイルを示す。中和電子銃を用いた場合、Au 層、Cr 層が分離され、各層の立下りも急峻で、良好なプロファイルが得られている。これに対し、中和電子が供給されない場合、Au/Cr 層の分離は十分ではあるものの、Cr/SiO₂ 界面で深さ方向分解能の深刻な劣化が認められる。この原因を探るため、中和銃を用いない(A)条件でのスパッタ後の、クレーター底面のAFM像観察を行った。結果をFig. 3 に示す。AFM像から明らかに、SiO₂ 基板上には、Cr 膜が島状に残存している(図中の矢印)。これは、スパッタによりSiO₂ 基板の一部が露出した際、激しい帯電が生じ、そのため、Ar イオンビームの実効入射エネルギー、及び、実効入射イオン量が減少し、スパッタ速度が減少したものと考えられる。

スパッタ速度の変化を招かない、最適帯電補正量を求めるため、種々の供給中和電子量で深さプロファイル測

定を行った結果をFig. 4 に示す。中和電子量の供給が十分ではない(B)条件では、Crの深さプロファイルの右裾(SiO₂ との界面側)にテールを引く。このテールは、中和電子量の多い(C)、(D)条件では消失しており、これら後2者の条件が最適であることが分かる。また、フローティングモードの(F)、(G)条件でも、導通モードでの最適条件とCrプロファイル形状に差異はな

Fig. 3 AFM image of sputter crater after depth profiling without neutralizer (Conducting Mode (A)). (Black makers were indicated Cr islands on SiO₂ substrate.)

Fig. 2 Depth profiles of Au/Cr/SiO₂. (a) Conducting Mode (D), (b) Conducting Mode (A)

Fig. 4 Comparison of Cr profiles with charge compensation. (a) Conducting Mode, (b) Floating Mode

く、中和電子の供給量が多いものと推定される。従って、深さプロファイル測定における最適中和条件は、導通モード、フローティングモード共に絶縁基板上での帯電補正条件に等しいと考えられる。

3.2 帯電によるピークシフトと表面形態

導通モードにおいて、最適帯電補正条件である(D)条件で測定した、界面近傍でのAu, Cr, Si, Oの各深さプロファイル及びピーク位置を元素毎にFig. 5に示す。Cr/SiO₂界面近傍で、全ての元素で急激な低結合エネルギー側へのシフト（以下では“Charge Jump”と呼び、深さ方向分析の1測定間隔で生じる急激なピークシフトを示す。）が生じている。その後、各ピークのエネルギー値は水晶基板の露出に伴い高結合エネルギー側の安定値へと徐々にシフトする。この負のCharge JumpはCr/SiO₂界面近傍で電気的な境界が存在していることを意味している。

Fig. 6にフローティングモード((G)条件)での深さプロファイル及びピーク位置を元素毎に示す。Au膜側ではAuは通常値(84.0 eV)よりも低結合エネルギー側に出現しており、中和電子の供給とAu表面からの二次電子放出との総和によって表面電位が負であることを示している。そしてCr/SiO₂界面近傍で、全ての元素で急激な高結合エネルギー側への正のCharge Jumpが生じ、その後、水晶基板の露出に伴い、更に高結合エネルギー側の安定値へと徐々にシフトする。他の帯電補正条件でも、Cr/SiO₂界面で急激なCharge Jumpが生じ、中和電子の供給が多い(C), (D), (G)条件でCharge Jumpの幅が大きくなる傾向が見られる(Fig. 7)。

Charge Jump直後のスパッタクレーター底面のAFM観察より、水晶基板上にCr膜が島状に多数存在している形態が確認でき、膜から島へと形態変化する過程でCharge Jumpが生じているものと推察される。中和電子の供給量に応じてCharge Jumpの大きさも変わることからも、導通モードでは、スパッタリングにより界面近傍で膜が島状になり、電氣的導通が無くなると、それまでアース電位に流れ込んでいた中和電子が島部に蓄積し、急激に負に帯電する現象が生じる。一方、フローティングモードでは、Charge Jumpの大きさもアース電位に導通した場合に比べて小さくなっている。Fig. 6(c), (d)より、深さプロファイルとピークシフト量は比例関係にあり、水晶基板の露出量に比例して帯電していることが分かる。このことから供給された中和電子が水晶基板の露出に伴い徐々に帯電補正に用いられ、中和電子の供給とイオン照射及びX線照射による二次電子放出量との総和に対応した表面電位の変化がCharge

Fig. 5 Changes of depth profiles and peak shifts. (Conducting Mode) (a) Au 4f, (b) Cr 2p, (c) Si 2p, (d) O 1s

Jump 及びその後のピークシフトに現れているものと考えられる。

3.3 界面近傍での不均一帯電

Cr/SiO₂界面近傍でのCr 2pピーク形状の変化を、試料の導通の有無で比較した結果をFig. 8に示す。導通モードでは、Charge Jump後に不均一帯電(Differential

Fig. 6 Changes of depth profiles and peak shifts. (Floating Mode) (a) Au 4f, (b) Cr 2p, (c) Si 2p, (d) O 1s

Charging) を示唆する複雑なピーク形状になっている。AFM 観察の結果から推察すると、スパッタリング過程で水晶基板が徐々に露出し、Cr 膜が島状になるとき、アース電位に導通している部分と絶縁部分とが混在し、その状況が不均一帯電を引き起こしているものと考えられる。また、XPS 分析領域は直径 $400\ \mu\text{m}$ と大きく、その中でスパッタリングの不均一性が影響していること

Fig. 7 Relationship of "Charge Jump" and Neutralized Conditions.

Fig. 8 Changes of Cr 2p peaks at Cr/SiO₂ interface. (a) Conducting Mode: (D), (b) Floating Mode: (G)

も一因と思われる。大面積を均一にスパッタできる高性能イオン銃の開発が今後必要と考えられる。一方、フローティングモードでは、Charge Jump 直後で、僅かに Cr ピークの半値幅の増加が認められるが、Cr 2p は金属状態を示すピーク形状を保ち、不均一帯電の影響は認められない。水晶基板の露出後の Charge Jump、およびそのピークシフトは小さいことから、水晶基板の

Fig. 9 Changes of surface potential (neutralized condition (G)). (Binding Energy of Au: 84.0 eV and SiO₂: 103.3 eV were referred.)

Si 2p の結合エネルギーを基準にして容易に帯電シフトを補正できると考えられる。

3.4 フローティング測定での表面電位の変化

結合エネルギー値の基準である Au 4f_{7/2} (=84.0 eV) と, Au 4f を参照して求めた水晶基板の Si 2p (=103.3 eV) の結合エネルギーを用いて, 各元素のピークエネルギー位置をプロットすることで Charge Jump 前後の表面電位の変化を調べた (Fig. 9). Fig. 9 より, Cr/SiO₂ 界面で表面電位が急激に変化しているが, 水晶基準で求めた表面電位と Au 基準で求めた表面電位が Charge Jump 部で一致していた。また, 金属状態の Cr 2p_{3/2} (=534.4 eV) についても, Au との仕事関数 (Au : 5.1 eV, Cr : 4.5 eV) との差異を考慮してプロットすると, Charge Jump 部にて一致が見られた。このことは, スパッタリングによって, 金属膜 (Au/Cr) から島状に変化する際, 測定表面に存在している Au, Cr, SiO₂ が等電位であったことを意味している。なお, Au/Cr 界面側の Cr と Au は 0.6 eV の差異が見られるが, これは仕事関数の差が現われており, スパッタリングに伴う Au 膜の減少と, 絶縁基板である SiO₂ の検出によって, その差が徐々に小さくなっている。

これらの結果より, 絶縁基板上的金属膜をフローティングして深さ方向分析することは, 金属-絶縁体の界面近傍の電氣的な境界で表面電位が大きく変化するが, 不均一帯電は生じない測定手法と考えられる。試料の中に結合エネルギー既知の材料があれば, その結合エネルギー値でシフト補正することができる。また, 界面で急激に表面電位が変化することからも補正するエネルギー基準を膜側と基板側で使い分けることが必要であり, Charge Jump が使い分けの目安となる。理想をいえば, 導通モードとフローティングモードで, 2 回測定すれば確実であるが, 実用性を考慮すると, 最表面の分析

は, 導通モードで行い, それによって正確な結合エネルギーを求め, 深さ方向分析をフローティングモードで行うことで, 界面での不均一帯電を抑制して測定すれば, 1 回の測定で深さ方向での電子状態の変化を推察できると考えられる。

4. 結 論

金属, 半導体材料の深さ方向分析では, 試料のアース電位への導通を確実にし, 帯電を抑制して測定することが一般的である。しかし, 絶縁基板上的金属多層膜を深さ方向分析する際は, 材料の電気特性が大きく異なるため, 界面での帯電及び不均一帯電を抑制することが重要となる。界面での帯電状況は, スパッタリングによる膜の形態変化によって急激に変わるため, 露出する界面の表面電位を均一にするためにも試料をアース電位からフローティング (分光器と絶縁する) して, 形態変化による電氣的影響を小さくし, 不均一帯電を抑制して測定することが帯電補正に有効であると考えられる。

〔文 献〕

- 1) X 線光電子分光法, 日本表面科学会編, 丸善 (1988) .
- 2) T. Tanemura and F. Okuyama: J. Vac. Sci. Technol., **A4** (5) (1986) 2369.
- 3) S. Sobue and F. Okuyama: J. Vac. Sci. Technol., **A8** (2) (1990) 785.
- 4) A. Zalar: Mikrochimica Acta [Wien] **I** (1980) 435.
- 5) M. Tanemura, S. Fujimoto and F. Okuyama: Surf. Sci., **230** (1990) 283.
- 6) 薄木 智, 松田恭司: 帯電防止方法及び該方法に使用する帯電防止装置, 公開特許公報, 平 3-113354 (1991).
- 7) 富塚 仁, 菖蒲明巳: 表面科学, **15** (1994) 46.
- 8) 尾山貴史, 西澤真士, 山本 宏: “Practical Surface Analysis, 一実用表面分析講演会—1997年 6/18–20, 金属材料技術研究所, 表面分析研究会 (1997) 50.
- 9) J. B. Metson: Surf. Interface. Anal., **27** (1999) 1069.
- 10) C. E. Bryson: Surf. Sci., **189/190** (1987) 50.
- 11) B. J. Tielsch and J. F. Fulghum: Surf. Interface. Anal., **35** (1997) 904.
- 12) B. J. Tielsch and J. F. Fulghum: Surf. Interface Anal., **24** (1996) 459.
- 13) J. H. Thomas, C. E. Bryson and T. R. Pampaloni: Surf. Interface Anal., **14** (1989) 39.
- 14) X-R. Yu and H. Hantsche: Surf. Interface Anal., **20** (1993) 555.
- 15) X-R. Yu and H. Hantsche: Fresenius J. Anal. Chem., **346** (1993) 233.
- 16) T. L. Barr: J. Vac. Sci. Technol., **A7** (1989) 1677.
- 17) Y. Mori: J. Surf. Anal., **7**, 2 (2000) 211.
- 18) H. Iwai: J. Surf. Anal., **7**, 1 (2000) 37.