宝の持ち腐れにしないように

(装置を使いこなすために)

田 中 彰 博*

1. は じ め に

表面分析として現在利用されているようなオージェ電子分光法やX線光電子分光法が認識された後、商品として紹介されるようになったのはおおむね1970年以後⁽¹⁾のことである。この20年の間には、多くのユーザーが誕生し、表面分析装置を作る側と使う側の両面で多くの人々が関わっている。

ところが、表面分析手法が扱う情報は、物質表面のなかでも極めて浅い領域で、原子を積み重ねて勘定しても、数層にしかならないというような厚さでしかない。このために試料を扱うという感覚の点では、古くからのバルクを扱う分析手法とは異なっている点がある。例えば、「手袋を常に着用し」、「試料準備に用いる工具はすべて脱脂し」、「他の目的のための共用は避けよ」⁽²⁾というような点が、かなり厳格に要求されているというようなことである。

このように、日常感覚からみると少し異常ではないかと思われるほどに、ある種の潔癖さが要求される。ところがこのような潔癖さのみに捕らわれて、使うのが面倒くさくなり「すでに知っているバルク分析の手法を使うだけで良い」と居直っている人は以外に多いのではないだろうか。

もう一つの使いたくない理由の代表的なものは、データを読みとる訓練が積まれるまでには普通はかなり時間がかかるということである。すなわち、訓練を積むまでの間に「これを測定の結果・解釈として主張して、的外れであれば面子がつぶれないだろうか？」と不安になり、良く知っている範囲の手法から抜け出せないという場合である。

このような理由で、表面分析の手法で簡単に処理できる現象があっても、良く知っているバルク分析の手法のみを利用して、表面分析手法に手を出さない(購入しない、購

入しても使わない)ということが、表面分析に限らず最も確実に装置を「宝の持ち腐れ」にする方法である。

このような、「面倒くさい」、「使いたくない」という宝の持ち腐れの原因を防ぐ最も良い方法は、時間はかかるけれども装置に精通した「スーパーマン」を育て、このスーパーマンを信頼して指示を受けることであろう。

この報告では、使わないという段階よりは、もう少し装置を使う側に立ち入る。すなわち、日常生活の感覚からみると少し異常なほどの潔癖さが必要であるということについて検討を行う。

分析を行う以前に要求される感覚について考えると、次のようなことが浮かび上がる。分析を行う手順という点では、『走査型電子顕微鏡の試料室に試料を導入し、エネルギー分析器を設けてスペクトル測定を行う』というように、オージェ電子分光法(AES, Auger Electron Spectroscopy)は、バルク用の分析手法であるX線マイクロアナライザー(XMA, X-ray Micro Analyzer または EPMA, Electron-Probe Micro Analyzer)を用いた分析と非常に良く似ているといえることができる。このために、試料の取扱いもEPMAの延長上で考えられているのではないかと感じられることがある。

例えば、測定を行う試料面に手を触れたとしても、EPMAの場合には軽元素に対する感度が低いばかりでなく、信号の発生する深さも手で触れたことによる成分は観察されないほどに深いことから、必ずしも不当な扱いというわけではない。

すなわち、取扱っている情報深さはEPMAでは数 μm 以上も存在している。これに対して、AESやX線光電子分光法(XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy または ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)における情報深さは高々数nmの程度であり、EPMAに比較すると1000倍ほど小さい。このように分析法がもともと持っている差は、試料の取扱いに対しても厳格に取扱うことを要求する。

今日では、種々の表面分析手法が実用化され、中でもAESとXPSは特に普及が進んで、日常的に利用されるようになってきている。したがって、試料の不当な取扱いをしないようにすることが第一ではあるが、もしも不当に取

* アルバック・ファイ(株)分析室長

Don't Make a White Elephant Out of Your XPS; Akihiro Tanaka (ULVAC-PHI, Incorporated, Chigasaki)

Keywords: surface analysis practice, experimental misreading, artefact of sputter ion etching, smoking artefact on surface analysis

1991年6月12日受理

扱われた試料を測定すると、どのような「取扱いの影響」がありうるか、「現れる差異はどのようなものか」といった点について可能な限り明確にし、問題となり易い点を整理しておくことには、実用的な意味が大きいと考えられる。

とりわけ、表面汚染の除去を目的とするスパッタイオンエッチングはこれらの分析において良く利用されている。更に、スペクトルの測定とスパッタイオンエッチングを交互に行えば、表面から奥へ向かってわずかずつ掘り進みながら組成や化学状態(?)が深さ方向に変化する様子を知ることができる。この交互の作業は最近の装置では完全に計算機によって制御されており、深さ方向の情報を得る目的には特に便利である。その便利さゆえに濫用ともいえるほどに多用される傾向はある。

当然のことながら、スパッタリングが非常に激しい処理であることを考慮すれば、利用の限界について十分の注意が払われねばならない。

そこで、次の3点について述べる。先ず試料の取扱い環境という点からは

(1) タバコの煙による試料表面の汚染
について述べる。次にスパッタイオンエッチングの影響を観察するという目的で

(2) スパッタクリーニングによるスペクトル形状の変化について述べる。更に、試料の取扱い(ハンドリング)に問題があった際に、スパッタクリーニングを行うとどのような問題があり得るかということを見るために

(3) 表面汚染のスパッタクリーニングをクリーニング後の表面状態を例として述べる。

2. 実 験

(1) タバコの煙による試料表面の汚染

新幹線に乗っているときなどに強く感じることであるが、禁煙車両から喫煙可能な車両に移るとタバコの臭いも煙も著しい。長時間その車両にいた後などは、衣類までが臭くなっていることは良く経験する。

そのような環境にさらされた試料が、汚染を受けていないとは考えにくい。そこで、試料にシリコンのウェハを用いて、喫煙環境にさらされる以前の試料と、喫煙環境にさらされた後の試料、さらに副流煙(紫煙)を直接に浴びた試料のXPSによるスペクトルを比較した。喫煙環境としてはアルバック・ファイ(株)の喫煙所に、夕方の休憩時間を含め3.6 ksほど放置した。面積12 m²ほどの喫煙所で、その間の喫煙者数は通常のべ20~30人ほどであった。

測定の手順は次の通りである。シリコンウェハのX線光電子スペクトルを測定した後、この試料を取出して喫煙所に放置した。その後分析装置に導入して再びX線光電子スペクトルを測定した。この測定が終了した後に再び取

出し、タバコからの副流煙(紫煙)に10 s間かざした。この試料を再び分析装置に導入して測定を行った。

(2) スパッタクリーニングによるスペクトル形状の変化

スパッタイオンエッチングを用いた試料のクリーニング(?)はクリーニングという言葉に惹かれるためかAESやXPSではきわめて頻繁に利用されている。しかし、表面から酸化物や汚染を取除くばかりではなく、下地信号の質をも変えてしまっていることを実験者は肝に銘じていなければならない。

スペクトル形状が変化する例として、シリコン単結晶ウェハの(100)面を持つ試料に0.48 fJ(3 keV)のエネルギーを持つアルゴンイオンを照射し、スパッタクリーニングによるスペクトル形状への影響を調べた。測定を行ったエネルギー範囲はSi2p光電子ピークの領域である。

試料の取扱いを中心としてスペクトルの評価を行うことから、可能な限りエネルギー分解能の高い条件でXPSを行った。装置としては、PHI5400MCを用いた。

X線源としては、石英の回折結晶を用いて単色化したX線を用いた。X線の出力は600 Wで、信号の取出し角は試料面から85°(試料法線から5°)、分光器のパスエネルギーは0.713 aJ(4.45 eV)、エネルギーステップは0.004 aJ(1/40 eV)、試料の測定領域は1 mm×3.5 mmである。このときの光電子ピークの幅は、Si2p_{3/2}光電子ピークの運動エネルギーの高い側での半値半幅[†]が0.027 aJ(0.17 eV)(Ag3d_{5/2}光電子ピークの半値全幅は0.075 aJ(0.47 eV))であった。測定室の圧力は残留ガスの全圧は4×10⁻³ Pa(3×10⁻¹⁰ Torr)であった。

試料のホルダーへの固定に当たっては、ウェハの下地とホルダーとの間の導通性の確保に特に注意を払った。すなわち、磨き上げたインジウムフォイル上にウェハを置き、四方の劈開面に対しインジウムフォイルを練りつけるようにした。こうすることによって、下地シリコンウェハが確実に接地電位となるように配慮した。

(3) 表面汚染のスパッタクリーニングとクリーニング後の表面状態

(2)では、スパッタイオンエッチングによってスペクトル形状が変わってしまうことに触れた。スペクトルの形状が変わったとしてもピークのエネルギー値が変化しなければ、データベースと比較して化学状態を判断する場合には影響は少ないといえよう。だからといって、「試料表面にうっかり手を触れるなどして汚染してしまったとしても、イオンエッチングを用いて表面をクリーニングすれば正し

[†] ここでSi2p光電子ピークを用いた分解能表記で半値全幅ではなく、高運動エネルギー側の半値半幅を用いた理由は、光電子ピーク形状が左右非対称なために、装置の特性を示すための値としては高運動エネルギー側の半幅を用いる方が、試料の寄与より小さくなり、装置特性の寄与が大きいためである。

い情報が得られる」と考えることは果たして可能であろうか？

ことによると、とんでもない間違っただけの結果を引き起こす可能性も存在するかも知れないということで、この実験を企画した。

試料には、論理的に最も単純な結果を期待できるということから純物質(シリコンウェハ)を試料として選択した。すなわち、クリーニングできればシリコンの信号とスパッタリングに用いたアルゴンの信号のみが観察されるはずである。さもないと、クリーニングという考え方を再検討し、「クリーニングせねばならないような条件にはなるべく陥らないように、測定は運営されねばならない」ということを意味することになる。

そこで、処理を全く施していないシリコンのウェハに対して、やや汗ばんだ手を触れた。このウェハをXPS装置に導入し、0.48 fJ (3 keV)のアルゴンイオンを用いて深さ方向分析した。エッチングは光電子ピーク測定と測定の間に間欠的に毎回30 s間行った。最終的には、 SiO_2 が試料であった場合に50 nmほどイオンエッチングが進行する程度のイオンエッチングを行い、XPSのスペクトルとともに、エッチングに伴う信号強度の変化を観察した。

3. 結果と考察

(1) タバコの煙による試料表面の汚染

3回(未処理試料/喫煙所放置/副流煙にかざす)を行った結果の中から、結合エネルギーが72 aJ (450 eV) から24 aJ (150 eV) まで(運動エネルギー128.6 aJ (804 eV) から176.9 aJ (1104 eV) まで)の範囲のスペクトルを図1(a)に示す。結合エネルギー45.7 aJ (285 eV) 付近の炭素1s光電子ピークの強度を比較すると、10 s間副流煙(紫煙)に曝した試料で強度が最大となっており、喫煙所に放置しておいた試料ではそれよりもわずかに少ない。未処理試料で観察される炭素の信号強度は前2者の半分程度であった。炭素の光電子よりも運動エネルギーの低い領域におけるバックグラウンド信号の量もほぼ同様の傾向を示しており、タバコの影響を受けての増加が観察される。結合エネルギー64 aJ (400 eV) 付近に窒素の光電子ピークが観察されている様子を図1(b)に示す。ここに記されている3つのスペクトルのうち、最も低い位置を通っているのが未処理試料のスペクトルである。バックグラウンド信号の最も高いものが喫煙所に放置した試料であるが、窒素の信号強度はやや大きめではあるものの未処理試料とほぼ同じ程度である。これに対し、副流煙に曝した試料のスペクトルは中程のバックグラウンドで最も高い窒素のピーク高さを持つラインである。このスペクトルには前二者の1.5~2倍の窒素が観察されている。そればかりでなく、副流煙に曝した試料の図1(a)のスペクトルには、Naのオージェ電子ピークも結合エネルギー42.5 aJ (265 eV) 付近に存在してい

図1 シリコンウェハを測定して得られたX線光電子スペクトル(a)結合エネルギー72 aJ (450 eV) から24 aJ (150 eV) までの範囲、(b)窒素1s光電子信号の周囲の拡大。

(a)炭素1s光電子ピークと(b)窒素1s光電子ピークの右側に示した矢印は、それぞれの測定に対応した炭素1s光電子ピークと窒素1s光電子ピークの頂点の位置である。

る。

明らかにこの結果は、表面分析のための試料を取扱う環境が清潔に保たなければならないことを示している。環境を清浄にするためには、必要ならばクリーンルームのようにすることは有効である。そこまでしなくても良い場合ではあっても表面分析を行う環境を作る際の最低限の基準として、「禁煙」は必要であろう。

副流煙(紫煙)にかざしたのちに、著しい窒素信号の増加が観察されているが、このことは紫煙に発ガン性の強いタール成分が多く含まれていることを考えると、そのような成分が観察されたのであらうと思われる。

(2) スパッタクリーニングによるスペクトル形状の変化

シリコンウェハにアルゴンイオンを照射した際の光電子スペクトル形状の変化を測定した結果の全体が図2である。イオン照射しない状態でのスペクトル取込みを2回

図2 シリコンウェハにアルゴンイオンを照射した際の光電子スペクトル形状の変化。手前二つのスペクトルはイオンを照射する前のものである。以後、約 10^{19} 個/ m^2 のアルゴンイオンを照射するごとに測定を行った。

行い、その後は約 10^{19} 個/ m^2 の 0.48 aJ (3 keV) アルゴンイオンを照射するごとに測定を行った。

下地シリコンから出ている信号は、イオンが照射される以前には半値半幅 0.027 aJ (0.17 eV) 程度の鋭いピークを示しており、 $2p_{1/2}$ 光電子ピークと $2p_{3/2}$ 光電子ピークにおけるスピン分離が明確に観察されている。しかし、ひとたびイオンが照射された後には、下地信号といえどもスピン分離を明確に分離したスペクトルとして観察することはできない。

図3には、イオンを照射した初期のシリコン $2p$ 光電子領域のスペクトルを示す。ここに示した6本のスペクトルは最も鋭いピークがイオン照射以前ののものであり、そのほかは 12 s ずつイオン照射を加えながら合計 60 s までのスパッタクリーニングを行ったものである。結合エネルギー 16 aJ (100 eV) から 15.9 aJ (99 eV) にかけての領域は、エッチング前には鋭いピークが立ち上がっていたが、イオ

図3 イオンを照射した初期のシリコン $2p$ 光電子領域のスペクトル。鋭い2つのピークはイオン照射前の信号であり、以後 1×10^{19} 個/ m^2 ずつ照射を積み重ね、その都度のスペクトルを示した。ピーク位置の低いものから高い方へと順にイオン照射量が増えている。

ンを浴びた後にはすべて結合エネルギー 16 aJ (100 eV) 付近に肩が観察できるだけとなり、ピークの太くなっていることが明瞭である。重ねて描かれている、6本のスペクトルは、最も背の高い鋭いピークがイオン照射をうけていないものであり、以下背の低い方から順に 10^{19} 個/ m^2 ずつイオン照射量が増えたときのスペクトルである。下地信号と酸化物信号に挟まれた結合エネルギー 16.2 aJ (101 eV) 付近の信号は、図の最も低い部分がイオン照射前のものであり、イオン照射に伴ってじわじわと上昇している。これに対して最初に 16.582 aJ (103.5 eV) 付近に存在した酸化物を示すピークは、イオンの照射に伴い運動エネルギーの高い(結合エネルギーの低い)方へと移動し、下地の信号との境目が徐々に分かりにくくなった。酸素との結合状態が色々に変化した化学種が、イオンの照射にともなって、生成していることを示唆しているものと考えられる。

(3) 表面汚染のスパッタクリーニングとクリーニング後の表面状態

図4に (a)手を触れる前のウェハ表面のX線光電子スペクトルと (b)この試料における酸素の深さ方向分析結果を示す。表面に観察された成分は、ウェハのシリコンの他に観察された成分は表面を酸化している酸素と付着して

図4 手を触れる前のウェハ表面の観察結果。(a)X線光電子スペクトル、(b)深さ方向分析結果。

いる窒素・炭素だけであった。この試料にイオンを照射して表面のイオンエッチングを実行すると、 SiO_2 であれば平均 20 nm 程度をエッチングする程度のエッチングを実行した段階で酸素は観察されなくなり、その後測定したスペクトルはシリコンの光電子ピークのみが観察されるようになった。

これに対して、図 5(a)に手を触れた試料の X 線光電子スペクトルを示し、図 5(b)にこの試料の深さ方向分析結果を示す。手を触れた表面では表面で観察される酸素の量は減少し炭素が多量に観察されるようになっている。窒素はあまり見えなくなったが、ナトリウムの他にフッ素までが観察されるようになった。ナトリウムは生体に普通に存在しており、汗などの形で付着したとして説明することができる。フッ素の原因は、洗顔時の歯磨きが手に付着して残っていたか、あるいは出勤途中でフッ素系の塗料などに接触していた可能性もありうる。しかし、この結果だけを読んで「手を触れた」という事実を見過せば「強いフッ酸洗浄を行ったあとなのでフッ素が残っており、長時間大気中に放置しておいたので炭素の汚染がひどくなった」と表現することも可能である。

深さ方向分析の結果は、酸素やフッ素が即座に消失し、炭素の量は徐々に減少し、シリコンの信号は徐々に増加し

図 5 手を触れたウェハ表面の観察結果. (a) X 線光電子スペクトル, (b) 深さ方向分析結果.

た。装置に付属の感度係数を用いて定量計算を行った結果を示しているが、その結果からは信号強度は SiO_2 を平均で約 50 nm エッチングする程度のイオンエッチングを行ったところほぼ強度が安定し、「この試料は炭素とシリコンがほぼ同程度の量存在している物質である」と推定された。図 6 にイオンエッチングのいくつかの段階に対応する (a) シリコンと (b) 炭素のピーク領域のスペクトルを示す。シリコンのピークエネルギー値はほとんど一定値を示しているが、炭素のピークはエッチングに伴って電子の運動エネルギーが上昇する (結合エネルギー値が減少する) 方向に移動し、「汚染炭素が減少すると共に炭化物を形成している相が現れてきたと推定される」。

したがって、シリコンウェハを汚染させて測定したところウェハは炭化シリコンであるという結論に至ってしまった。

図 6 手を触れたウェハをイオンエッチングを用いて深さ方向分析を行ったときの (a) シリコン, (b) 炭素の X 線光電子スペクトルの変化。炭素の結合エネルギー値が、エッチングを始めると低くなり、あたかも炭化物が存在するかのように見えるようになる。

4. ま と め

実験(1)が示すように、表面分析を行う環境は必要に応じて十分に清浄な環境である必要がある。厳しい要求に対してはクリーンルームなどで対応せねばならないが、最低限でも、「禁煙」の必要はあるといつて良いであろう。「タバコが吸いたいときには実験が終了してから吸う」といった程度の努力は要求されるといつて良いと思われる。

実験(2)では、イオンエッチングが解析を行うべきスペクトルのピーク形状を変えてしまう例を示した。このスペクトル形状の変化が、深さ方向の状態の変化によっているものではなく、イオンを照射したことによってピーク形状が変化していることは明白である。エッチングの条件を選択することによって、このような変化を生じない可能性があるのか否かといった点は、今後の研究に待たねばならない。

一般的には、測定にかけることの可能な時間に限りがあるので、イオン照射に伴う損傷が少ないからといって、エッチング速度の遅い、低いエネルギーのイオンばかりを用いるわけにもいかない。そのために、「試料がどのような影響を受けるのか」あるいは「試料にどのような影響が有り得るのか」という点に対しては十分な考察と事前調査が必要であるといふことができる。

実験(3)の結果を考えると、試料をホルダーにセットするというような取扱いの段階で、試料を不必要に汚染させてしまうことは厳に慎まなければならない。やむなく汚染されたしまった試料表面を洗浄しようとする場合にも、試料と汚染の内容に応じて適切な方法を選ぶ必要がある。この選択を誤ると、ここに示したように分析結果が事実を全く表現しないような結果を導くことになってしまう。

一方、分析装置は制御・解析への計算機の導入が進み、ブラックボックス化が進行している。そこで、分析のブラックボックス化と上の3つの実験結果の関係について簡単に述べる。

近年のソフトウェアの発達から色々の結果を装置が述べるようになってきている。ユーザーからは分析結果の解釈がブラックボックスから出て来るようになることが求められており、ソフトウェアの開発はそのような方向を向いているといえる。たとえばESCAにおけるピーク読みとりの自動化は、仮にユーザーがピークを十分には読みとれなかったとしても、存在する元素をある程度は判断してくれる。すでに、化学状態のテーブルをソフトウェアの中に組み込んでいる装置もあり、すでにできあがったデータベースとの対比は大変に便利になってきている。このような資産を適切に利用しないのは大きな「宝の持ち腐れ」である。

しかし、分析に当たって試料の扱いや、試料が持つ性質までもブラックボックスに納めて解析できるようにするには、大変な量のデータベースが必要である。メーカーの中では、ブラックボックスを作り上げようとするドン・キホーテのような試みも行おうとはされているが、簡単にできあがるとは思えない。よしんばそれが可能であるにしても実現までには大変な時間を必要とするであろう。

これに対して、わずか3種類の実験であるが、化学状態の判断などでは試料の性質や取扱いまでもが影響を及ぼすことも有り得ることが示されている。したがって、ブラックボックスから出てくる結果を鵜呑みにすることの危険性も明白に示されていると考える。

すなわち、積み重なりつつあるソフトウェアを有効に使いこなすためには、ソフトウェアが出来上がって(ソフトウェアというブラックボックスに)、すっかり任せきることができるようになるのを待つのではなく、適切な感覚を持って装置を使うことができるようになることが大切である。

この意味では、装置やすでに作り上げられてきたソフトウェア資産などを宝の持ち腐れにしないように使いこなすためには、メーカーとしてもマニュアル等で分析時の試料ハンドリング等の基本について訴えようと思うが、「出てきた結果を鵜呑みにしない」「試料と分析法の可能性を十分に検討する」というユーザーにとって基本となる心構えが最も必要であるといふことができる。

文 献

- (1) 池田久幸, 坂田 衛, 久本泰秀, 寺西英三, 伊藤昌之助, 本橋亮一, 小原祥二, 荒木宏祐, 山本 治, 竹原宣臣, 飯沼俊男, 小澤恭一, 奥村貞一, 木村 弘, 戸野塚房男: 分析機器の年表, 日本分析工業会三十周年記念誌, (1990), 99.
- (2) J. C. Riviere(大岩・田中訳), 表面分析上巻第2章(1990), 26, D.ブリッグス, M. P. シーア編(合志陽一・志水隆一監訳), アグネ承風社.
J. C. Riviere in Practical Surface Analysis ed. D. Briggs, M. P. Seah, John Wiley & Sons, (1983), 25.

略 語

- AES: Auger Electron Spectroscopy, オージェ電子分光法.
- EPMA: Electron Probe Micro Analyzer, X線マイクロアナライザー.
- ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, X線光電子分光法.
- XMA: X-ray Micro Analyzer, X線マイクロアナライザー.
- XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy, X線光電子分光法.