表面分析法におけるいくつかの分解能

鈴木 茂*

1. はじめに

各種の表面分析法は、高機能化、高密度化する金属材料、半導体デバイスなどの表面や界面を評価する上では欠かせない。それぞれの方法の装置性能は年々向上しており、それに伴い表面・界面に関する新たな知見を提供してくれる。各分析装置の性能を評価する上で、指標となるものに「分解能」がある。表面分析法において出てくる分解能には、空間分解能、質量分解能、エネルギー分解能などがある。一般に、これらの分解能の一つを単に高くすると、他の性能の制限を受けて実際の測定が不可能になることがある。たとえば、電子分光法でエネルギー分解能をあまり高くすると感度が低下し、測定時間が長くなるため、分析が困難になる。これらの課題があるものの、最近では装置のいろいろな改良などにより、従来よりも格段に向上している分解能がある。

本稿では、表面分析法の中で代表的な方法である、オージェ電子分光法(AES: Auger electron spectroscopy)、X線光電子分光法(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)、二次イオン質量分析法(SIMS: secondary ion mass spectrometry)において、最近話題となってきた分解能について振り返り、それらの分析例などについて見ていく。

2. AESの空間分解能

材料の局所領域の表面を分析するニーズはますます高まっており、代表的な局所分析法であるAESでは入射電子ビ-

ムを収束させる技術が進んできている。最近では、局所領域の表面分析を目的に、電界放出(Field emission)型の電子銃(FE銃)⁽¹⁾を搭載するAESが増えてきている。FE銃は、従来のLaB₆などの電子銃に比べ、引き出し電極などをもつ複雑な構造をとっており、安定したビームを得るための十分な調整が必要である。このため、FE銃部の空間と測定系の真空容器を真空バルブにより隔離できるようになっている装置もある。このようなFE銃では、加速電圧を20 kV程度に上げたときのビームの線走査モードでの測定では、電子ビームを約10 nmまで絞ることが可能である。

AESの実際の測定においては、二次元的な二次電子像を得て、それらの像とオージェスペクトルやオージェ電子像との対応をとることが多く、破面上の析出物の解析⁽²⁾などにそれらは用いられてきている。図1は、例として、FE-AESによる鉄鋼中の複合析出物AlN, MnSの二次電子像を示す。これらの像の倍率は数万倍となっており、従来のAESより飛躍的な空間分解能の向上があるといえる。しかし、AES像などの撮影は、電子ビームの走査により行うため、2次元的な画像の取り込みなどに時間がかかる。このため、測定中に試料がドリフトし分析位置がずれることが多く、それを防ぐためにコンピュータで記憶した初期の像を参照して、測定像の位置を補正し測定点を追いかける方法も取られている。このような技術により、長時間を要する面分析あるいは点分析などにおける空間分解能は改善されるが、実際の空間分解能は分析点がどのくらい安定に留まっているかに大きく依存するといえよう。

また、上記のような析出物中の二つの点からのAESスペ-

* 東北大学助教授; 素材工学研究所(〒980-77 仙台市青葉区片平2-1-1)

A Few Kinds of Resolutions in Surface Analysis Methods; Shigeru Suzuki(Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, Sendai)

Keywords: surface analysis, Auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, spatial resolution, mass resolution, depth resolution

1996年6月26日受理

図1 鉄鋼破面中に現れた析出物の二次電子像。

図2 複合析出物中の(a) AlN および(b) MnS からのオーグեսペクトル。

クトルの例を図2(a), (b)に示す。それぞれ、AlN と MnS の析出物からのピークが見られる。析出物より十分細い電子ビームを析出物に入射しているにもかかわらず、スペクトル上には母相の鉄からの信号も見られる。これは、上記のような試料ドリフトのほか、固体試料中での電子ビームの後方散乱過程におけるオーグエ電子の発生⁽³⁾⁽⁴⁾によるものである。この後方散乱の効果は加速電圧を下げると小さくなり、それにより絞るべき電子ビームの径は大きくなる。このように、微少部を分析するのに最適な加速電圧がある。たとえば、加速電圧を3 kV 程度とし、後方散乱の効果を抑えることにより、70 nm 程度の微小な領域からのスペクトルが得られたという報告もある⁽⁵⁾。

3. XPS の空間分解能

XPS の入射 X 線は収束させるのが困難であるため、以前は 100 μm 以下の微小部分の XPS 測定は不可能であった。

しかし、最近では XPS の空間分解能が著しく向上している。このような高空間分解能化は、主に単色化のための分光結晶により照射領域を絞り込む技術や電子を取り込む試料領域を絞り込む技術の向上に基づいている。分光結晶を用いる方法の中では、X 線源として回転対陰極(陽極)による強力 X 線を使用する技術も開発されてきた。この方法では、表面のある方向に対しスペクトル強度と位置の関係を可視的に示すことが可能であり、そこでの空間分解能は約 30 μm 以下である⁽⁶⁾。これにより、Si 基板上の Au の細線⁽⁷⁾や Au 上の単分子層の有機膜⁽⁸⁾を分析した例が報告されている。また、試料と分光器の間におくトランスファーレンズの改良などにより約 10 μm 以下の分解能で光電子像の観察ができる装置も出てきた⁽⁹⁾。これにより、鉄鋼の粒界破面上に偏析した Sn や P を分析し、AES と同様の結果を得た例もある⁽¹⁰⁾。

これらの方法に対し、陽極である X 線の発生箇所を、電子ビームで走査し、発生した X 線を分光結晶で回折させることにより、X 線の走査を行う技術も開発されてきた。この装置では、試料と陽極を楕円の焦点上になるように配置し、分光結晶のモノクロメータを回転楕円ミラーとして用いている。入射 X 線の径は、ほぼ陽極に入射する電子ビーム径となるが、この方法では入射 X 線形状にゆがみが出てくるため、それらの評価も行われている⁽¹¹⁾。このような XPS 装置によるイメージングの例を図3に示す。試料はシリコン酸化膜上のアルミニウム配線パターン(Al パッドが約 100 μm 平方)であり、その(a)光学顕微鏡写真、および斜めからの(b) Al 2p, (b) O 1s, (d) Si 2p のイメージが示されており、約 10 μm の太さの配線の元素像が識別されている。

4. S-SIMS の質量分解能

最近注目されている SIMS に、高質量分解能をもつ飛行時間型(time-of-flight)の質量分析計、いわゆる TOF-SIMS がある⁽¹²⁾。この SIMS の一次イオン照射量は 10^{16} ions/m² 以下であり、Dynamic SIMS (D-SIMS) での約 10^{19} ions/m² よりわずかであり、Static SIMS (S-SIMS) とも呼ばれる。

TOF-SIMS の質量分析計には、ドリフトチューブとイオンを反射させるリフレクターからなるリフレクトン型⁽¹³⁾、および環状に配置した3段の静電型エネルギー分析計で入射方向から270度方向にイオンを取り出す型⁽¹⁴⁾などがある。これらの分析計では、分析できる質量範囲が四重極型や磁場型の分析計に比べ極めて広く、イオンの透過率が良く、同時に全質量範囲を測定できるという特徴がある。さらに、質量分解能($M/\Delta M$: M は質量、 ΔM はピークの半価幅)が向上し、現在では約10000という値となっている。これまでは、質量分解能が数千でなければ識別できないイオンが数多くあったが⁽¹⁵⁾、これらの TOF-SIMS の登場によりそれが可能になった。たとえば、TOF-SIMS により、汚染した Si 基板表面などからの質量スペクトルにおいて微細構造が見えるようになってきた⁽¹⁶⁾。図4に、3段の静電型エネルギー分析計

図3 Si基板上のAl配線パターン.
(a) 光学顕微鏡写真(Alパッドは100 μm 平方), (b) Al, (c) Si, (d) OのXPS像.

図4 (a) 低濃度, (b) 高濃度のFeが付着したSiウェハー表面からの質量スペクトル.

による, Fe 付着量がほぼ二桁異なる Si 基板表面からの質量スペクトルを示す. 基板の Si によるピーク以外に, Fe や有機物と Si の結合によるフラグメントピークがみられる. その他, TOF-SIMS は, 微少部の広質量範囲の分析の特長を生かした有機物の表面分析⁽¹²⁾⁽¹⁷⁾, スパッター中性原子のレーザー照射イオン化によるスパッター中性粒子質量分析法

(SNMS: sputtered neutrals mass spectrometry)⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾にも広く利用され出した.

5. 深さ方向分析における深さ分解能

以上では, 装置性能による分解能向上について取り上げたが, 最後にイオンスパッターにより深さ方向分析する際に重要な深さ分解能について触れる. 深さ分解能は, 表面に平行な界面をもつ試料を, 表面からスパッターしながら測定していったときの信号強度のステップの“だれ”(たとえば, 全体強度の16~84%の間に対応する距離)で表される⁽²⁰⁾. このため, 深さ分解能の評価には, 十分平滑な表面を有し鋭い界面をもつ試料が必要である. そのような理想に近い試料に, GaAs 基板にエピタキシャル成長させた AlGaAs/GaAs, AlAs/GaAs 超格子層⁽²¹⁾や Si 基板上のスパッター蒸着 Ni/Cr 多層膜⁽²²⁾などがある.

図5は, 原子オーダーで理想に近い界面をもつ AlAs/GaAs 超格子の深さ方向分析を, AES, XPS, SIMS で調べた例である⁽²³⁾. これらの実験から, 深さ分解能は良い順から, AES, D-SIMS, XPS となっており, この順はプローブ面積と相関がある. さらに, 深さ分解能が良い AES では, オージェ電子の脱出深さやアトミックミキシングなどの効果を考慮して, 約 1.3 nm が深さ分解能の限界と考えられている⁽²⁴⁾. これらの深さ分解能は, 入射イオンのエネルギーが増加すると低下し, イオンの種類や入射角にも影響される⁽²⁵⁾. さらに, 試料の回転により深さ分解能を向上させる方法があり⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾, これによりスパッターにより生じる表面荒れを低減できることもある. その効果の程度は試料によるが, Ni/

図5 (a) AES, (b) XPS, および(c) SIMS による AlAs/GaAs 超格子の深さ方向分析⁽²³⁾.

Cr⁽²²⁾, Zr/Nb, InP/InGaAs⁽²⁸⁾ 多層膜などにおいて効果が認められている。

6. おわりに

表面分析法における各種の分解能について紹介したが、それらは多くの因子によって影響されていることにも注意しておくべきであろう。すなわち、特定の高分解能を達成するためにいくつかの性能が犠牲されていることがある。たとえば、FE-AES の高空間分解能のモードでは、必ずしも高いエネルギー分解能のスペクトルが得られるとは限らない。また、測定系の性質だけでなく試料の素性も認識した上で、高分解能を活用していくことが必要であり、たとえば、深さ方向分析において高い深さ分解能が達成されるのは十分平滑な表面をもつ試料に限られることもいうまでもない。

しかし、いずれにせよ金属などの材料における解析対象は益々ミクロになっており、空間分解能向上により解明が予想される多くの課題がある。また、高質量分解能化は材料表面の質量分析の分野に新たな発展をもたらしている。ここでは取り上げなかったが、XPS などの高エネルギー分解能化も注目されており、スペクトルの質の向上への要求も高い。これらの装置性能の高度化や適正な活用により、材料の新たな現象解明やプロセスの評価が、さらに進むことが期待される。

最後に、XPS と S-SIMS のデータ(図3, 図4)を快く提供して頂いたアルバックファイ(株)の田中彰博氏, 小林 尚氏, および有益な議論を頂いた広川吉之助東北大学名誉教授に感謝したい。

文 献

- (1) D. H. Narum: J. Vac. Sci. Technol., **B11**(1993), 2487.
- (2) 鈴木 茂: 鉄と鋼, **82**(1996), 551.
- (3) A. Jablonski: Surf. Interface Anal., **1**(1979), 122.
- (4) R. Shimizu, T. E. Everhart, N. C. MacDonald and C. T. Hovland: Appl. Phys., Lett., **33**(1978), 549.
- (5) R. R. Olson, L. A. LaVanier and D. H. Narum: Appl. Surf. Sci., **70/71**(1993), 266.
- (6) U. Gelius, B. Wannberg, P. Balzer, H. Feller-Feldeg, G. Carlsson, C. G. Johansson, J. Larsson, P. Munger and G. Vegerfors: J. Electron Spectrosc., **52** (1990), 747.
- (7) G. Beamson, D. Brigg, S. F. Davies, I. W. Fletcher, D. T. Clark, J. Howard, U. Gelius, B. Wannberg and P. Balzer: Surf. Interface Anal., **15**(1990), 541.
- (8) S. D. Evans, T. M. Flynn, A. Ulmann and G. Beamson: Surf. Interface Anal., **24**(1996), 187.
- (9) P. Coxon, J. Krizek, M. Humpherson and I. R. M. Wardell: J. Electron Spectrosc., **52**(1990), 821.
- (10) K. R. Hallam and R. K. Wild: Surf. Interface Anal., **23**(1995), 133.
- (11) 岩井秀夫, 大岩 烈, P. E. Larson, 工藤正博: 表面科学, **16**(1995), 592.
- (12) D. Briggs: *Practical Surface Analysis vol. 2*, 2nd, Ed. by D. Briggs and M. P. Seah, John Wiley, Chichester, (1992), p. 367.
- (13) J. Schwieters, H.-G. Cramer, T. Heller, U. Jurgens, E. Niehuis, J. Zehnpfenning and A. Benninghoven: J. Vac. Sci. Technol., **A9**(1991), 2864.
- (14) B. W. Schueler: Microsc. Microanal. Microstr., **3**(1992), 119.
- (15) D. E. Sykes: *Methods of surface analysis*, Ed. by J. M. Walls, Cambridge University Press, Cambridge, (1989), p. 241.
- (16) U. Jurgens, H.-G. Cramer, T. Heller, E. Niehuis, Z. Zhang and A. Benninghoven: *SIMS VIII*, Ed. by A. Benninghoven, H. W. Werner, John Wiley and Sons, Chichester, (1992), p. 277.
- (17) S. Reichelmaier, S. R. Bryan and D. Briggs: J. Vac. Sci. Technol., **A13**(1995), 1217.
- (18) W. Berthold and A. Wucher: Surf. Interface Anal., **23**(1995), 393.
- (19) A. Wucher, K. Franzreb, H.-J. Mathieu and D. Landolt: Surf. Interface Anal., **23**(1995), 844.
- (20) S. Hofmann: *Practical Surf. Anal. vol. 1*, Ed. by D. Briggs and M. P. Seah, John Wiley & Sons, Chichester, (1990), p. 170.
- (21) K. Kajiwara and H. Kawai: Surf. Interface Anal., **15**(1990), 433.
- (22) S. Hofmann, A. Zalar, E.-H. Cirlin, J. J. Vajo, H. J. Mathieu and P. Panjan: Surf. Interface Anal., **20**(1993), 621.
- (23) K. Kajiwara and R. Shimizu: J. Vac. Sci. Technol., **A13**(1995), 1316.
- (24) S. Hofmann: Appl. Surf. Sci., **70/71**(1993), 9.
- (25) K. Yoshihara, D. W. Moon, D. Fujita, K. J. Kim and K. Kajiwara: Surf. Interface Anal., **20**(1993), 1061.
- (26) A. Zalar: *Thin Solid Films*, **193/194**(1992), 258.
- (27) A. Zalar, S. Hofmann, P. Panjan and V. Krasevec: *Thin Solid Films*, **220**(1992), 191.
- (28) K. Kajiwara: Surf. Interface Anal., **22**(1994), 22.