表面分析装置を用いた高度分析技術に関する研究

－第45回分析技術共同研究参加結果－

材料環境部
玉井富士夫　平井智紀
臼井　一郎　福元　豊
矢野昌之

産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会で行っている表面分析共同研究に参加し，ISOに準拠したXPSエネルギー軸校正，並びにXPS測定波形の波形分離解析による混相薄膜の波形分離・相の同定を行った．その結果，XPSエネルギー軸校正では，当センター保有のXPS分析装置は軸校正がきちんととれた極めて良好な状態にあることが確認され，（独）産業技術総合研究所から認定証が交付された．また波形分離では，Arイオンスパッタした酸化タンタル膜のTa-4f測定波形は束縛エネルギーの異なる，換言すると価数の異なる幾つかの波形の組合せで構成されており，波形分離解析によって膜の状態分析が可能になることが確認できた．

1. はじめに

表面分析は電子材料を中心とする機能材料・素子の評価や研究開発に不可欠な分野である．そのため，分析装置が比較的高額であるにもかかわらず，公設試験研究機関において装置の導入・普及が急速に進んできている．しかし，その一方で表面分析技術に関し，①絶縁物の分析におけるチャージの問題に対する対策が十分には確立していない，②デプス分析における試料変質の問題に対する対策が十分には確立していない，③基礎・基盤となるデータの蓄積が十分には進んでいない，といった課題も多数存在する．併せて，精度良い結果や的確な解釈を行うには，分析者の能力の向上，装置の維持管理が不可欠となっており，表面分析に関する基盤的な研究・研鑽，装置の維持管理を含めた総合的な取組みが望まれている．

このような背景から，産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会では，平成12年度から表面分析分野についても，全国的な共同研究を従来の化学分析に加えてスタートさせている．今年度もISOに準拠したXPSエネルギー軸校正，並びにXPS測定波形の波形分離による混相物質の分離・同定の共同研究を，前者で14機関，後者で20機関の参加を得て行った．

本報は，この知的基盤部会分析分科会表面分析共同研究（XPSエネルギー軸校正，XPS測定波形の波形分離解析）に参加・報告したデータを多く含んでおり，本報がXPSに関係する分析技術発展の一助となることを期待する．

2. XPSの簡単な原理と特徴

XPSは電子分光法の一つで，試料に励起源としてX線（一般には，Al - Kα，Mg-Kα 又はモノクロAl - Kα）を照射し，表面から数nmの深さ領域からの放出光電子の運動エネルギーをアナライザーで計測し，電子の束縛エネルギーを求め，元素（物質）や元素の化学状態を決定するものである．また，Arイオンガンとの併用により，深さ方向の分析が可能となっている他，絶縁物質のチャージ対策用として電子を試料に照射する中和銃を装備していることが多い．装置の原理，構成から固体試料のほとんど全てに対応でき，最近の機能素子の開発には不可欠な分析・評価機器である．

3. 実験方法

3.1 分析試料

3.1.1 XPSエネルギー軸校正用

軸校正用の分析には，前年度と同様の知的基盤部会分析分科会（（独）産業技術総合研究所）から配布されたコベルコ科研製の高純度金，銀，銅の鏡面研磨試料を用いた[1]．この試料をエタノール超音波洗浄900s，エタノール濯ぎ2回の洗浄後，XPS装置内で30s間，4kV，2×2mmエリアの条件でArスパッタ浄化し，分析に供した．

3.1.2 XPS測定波形解析用

測定波形解析には，RFスパッタ法で石英基板上に成膜した酸化タンタル薄膜を用いた．膜厚は440nm程度である．主な成膜条件は，①ターゲット：金属Ta，②パワー密度：5.1W/ cm^2，③成膜圧力：3Pa，④ガス

比：Ar：O_2＝9：1であり，スパッタ中にTaが雰囲気中にアシストした酸素によって酸化され，酸化タンタル膜となる反応成膜法である．なお，試料は真空装置内成膜，デシケータ保存であったため，洗浄は特には行っていない．

3.2 分析方法および条件

3.2.1 XPSエネルギー軸校正

使用した装置はX線源としてAl - Kα，Mg-Kα，モノクロAl - Kαを装備してたアルバック・ファイ社製のESCA5800である．軸校正用のX線源としては，当所での使用頻度の高い前年度と同様のモノクロAl - Kαとした．分析は，知的基盤部会分析分科会（(独)産業技術総合研究所）から配布されたISO 15472 (2000) に準拠した手順書に従って行った．Au $4f_{7/2}$,Ag $3d_{5/2}$，Cu $2p_{3/2}$を対象ピークとして，交互に7回反復測定し，平均のピーク位置やその標準偏差等を算出した．今回の測定は初回校正ではなく前年度に引き続いた測定であり，ISO規格では1～2回の反復でよいことになっている．しかし，前年度の軸校正分析[2]後，本装置にArイオンガン用サーモバルブを追加・改造したことで，初回校正扱いと見なされるため，7回反復測定した．なお，分析の主な条件は①Al- Kαパワー：300 W，②パスエネルギー：23.5 eV，③エネルギー分解能：0.1 eV/stepである．

3.2.2 XPS測定波形解析

(1) 測定

使用した装置は3.2.1で用いた装置と同様のアルバック・ファイ社製のESCA5800であり，X線源も同様のモノクロAl - Kαを使用し，分析の主な条件もほぼ同様のAl- Kαパワー：300 W，パスエネルギー：5.85eV，エネルギー分解能：0.1 eV/stepとした．併せて，酸化タンタル薄膜/石英基板試料は絶縁性を示すので，チャージ対策として，電子シャワー方式の中和銃を併用した．

測定は分析エネルギー範囲1400eVのワイドスキャン分析とTa-4f，O-1s，C-1sを対象としたハイレゾリューション分析の両方を行った．また，最表面の分析と併せて，Arイオンガン4kV，3×3mmエリアのスパッタを所定時間行った後の表面も分析した．

(2) 波形分離解析

Ta-4f，O-1sの両ハイレゾリューション分析波形を対象に波形分離解析を行った．測定波形の分布関数がガウアン・ローレンツ分布に従うと見なして，測定波形にガウシアン・ローレンツ分布関数波形を重ね，その両者を比較する．差分が多いときには分布関数波形を追加し，前のガウシアン・ローレンツ分布と合成し，合成波形と測定波形を更に比較・検討する．そして，差分がほとんどなくなるまで，分布関数波形の追加を繰返すという手順で分離解析を進めた．

なお，複数の分布関数波形を合成する方法として，価数の違う酸化物出現が想定される場合，①文献等からの既知強度比データを用いる，②文献等からのピーク位置のずれ幅を固定して用いる，等の制約条件下での合成も考えられたが，応用範囲の広がり，特に文献数の少ない試料での波形解析，未知試料・混合物質での波形解析等を考慮し，制約を設けないフリーな状態で，分離・合成解析を行った．

4. 結果および考察

4.1 XPSエネルギー軸校正

表1に軸校正での測定結果をまとめて示す．各々の平均の測定結合エネルギー値$E_{meas(mean)(1\sim3)}$は3つの測定対象ピークの文献参照値$E_{ref\ (1\sim3)}$（各々，83.96eV，368.21eV，932.63eV）[3]と比較して，最も差の大きなもの（ΔE_{max}）でも0.16eVしかなく，またばらつき（S.D.，標準偏差）は最も大きいもので0.019であり，繰返し精度（再現性）は非常に高い状態であると言える．

また，装置のエネルギー軸の直線性（軸校正）については，これら低，中，高の結合エネルギーに相当す

表1　軸校正分析での結合エネルギー測定の結果（7回繰返し）

Number of times of analyses	Peak 1 Au 4f 7/2 (eV)	Peak 2 Ag 3d 5/2 (eV)	Peak 3 Cu 2p 3/2 (eV)
1	83.84	368.20	932.64
2	83.82	368.18	932.62
3	83.80	368.17	932.62
4	83.80	368.16	932.62
5	83.79	368.16	932.62
6	83.79	368.15	932.61
7	83.79	368.16	932.62
Emeas(mean)	83.80	368.17	932.62
S.D.	0.019	0.017	0.009
Eref	83.96	368.21	932.63
ΔE (Emeas(mean)-Eref)	-0.16	-0.04	-0.01

$$\Delta E_{cal} = \frac{(E_{meas(mean)1} - E_{ref1})(E_{ref3} - E_{ref2}) + (E_{meas(mean)3} - E_{ref3})(E_{ref2} - E_{ref1})}{E_{ref3} - E_{ref1}} \quad (1)$$

るAu 4f7/2, Ag 3d5/2, Cu 2p3/2を対象とする測定結果の各々の平均値 $E_{meas(mean)(1\sim3)}$ と前出の文献参照値 $E_{ref\ (1\sim3)}$ から評価できる．すなわち，前述の平均の測定結合エネルギー値 $E_{meas(mean)}$ と文献参照値 E_{ref} との差ΔEは装置のオフセットに相当する．この装置オフセットの内，中エネルギー値に相当するAg 3d 5/2からのΔ E_2 と低および高エネルギーにあたるAu 4f7/2, Cu 2p3/2の実測エネルギー値 $E_{meas(mean)1}$, $E_{meas(mean)3}$ からスケールの直線性を仮定して式(1)によって計算できるオフセットΔ E_{cal} との差ε（= Δ E_2 - Δ E_{cal}）が直線性の誤差に相当する[4]．従って，このεの大小を検討して直線性が評価できる．εは0.065と相当小さい値であったことから，直線性も十分満足と考えられる．

4.2 XPS測定波形解析

図1に石英基板上に成膜した酸化タンタル薄膜の成膜したままの状態でのワイドスキャン分析結果を示す．膜の成分であるTaおよびOと試料汚染によると考えられるCが検出されている．

図2に同様試料のTa-4fのハイレゾリューション測定結果を示す．ここで，この結果は同時に測定しておいたC-1sのピークシフト分をシフト補正した後の結果である．Ta-4fは低エネルギー（右側）の7/2と高エネルギー（左側）の5/2の波形が少し重なった形状

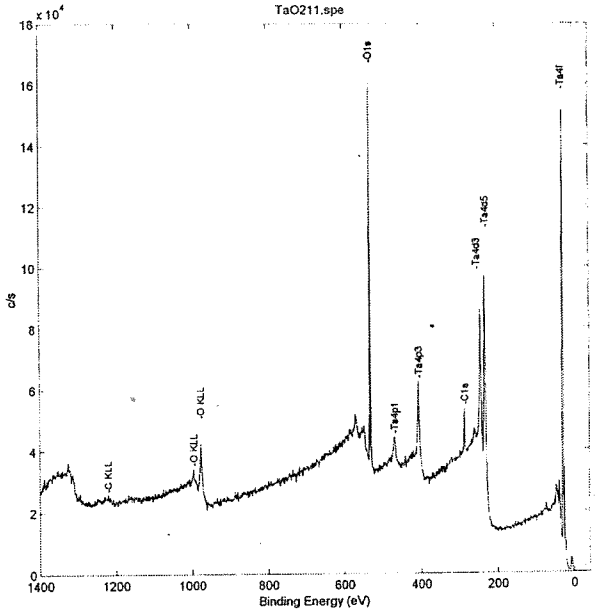

図1　石英基板上酸化タンタル薄膜のXPS ワイドスキャン分析結果

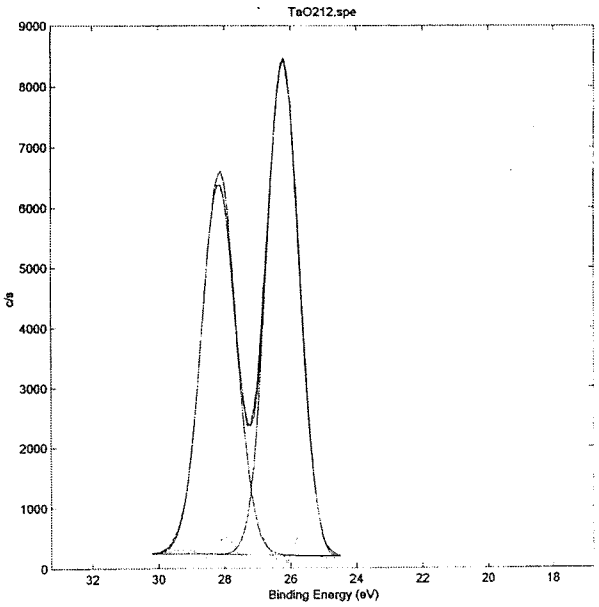

図2　石英基板上酸化タンタル薄膜のXPS Ta-4fハイレゾリューション分析結果および波形解析結果

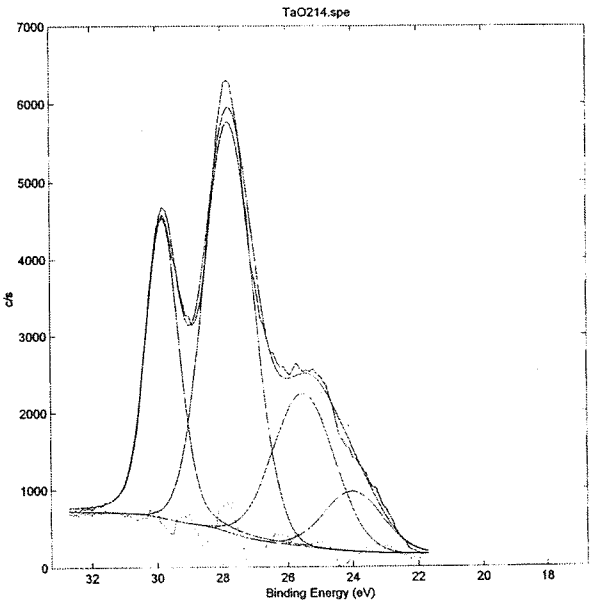

図3　Arイオンガンでスパッタを60s行った後の酸化タンタル薄膜表面のハイレゾリューション測定結果および測定波形の分離・解析結果

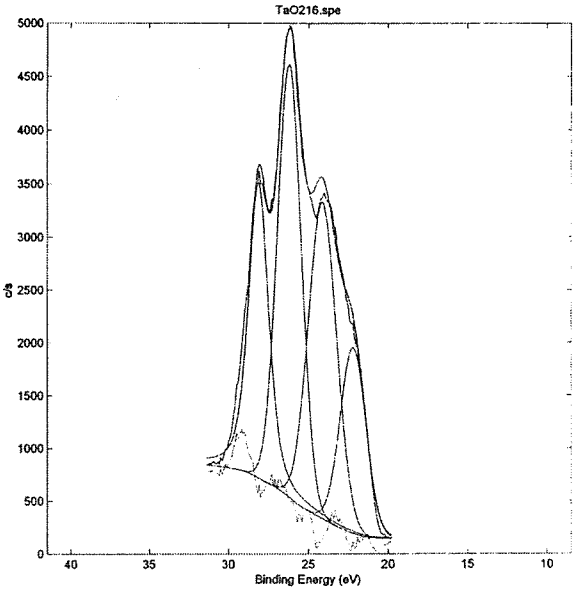

図4　Arイオンガンでスパッタを180s行った後の酸化タンタル薄膜表面のハイレゾリューション測定結果および測定波形の分離・解析結果

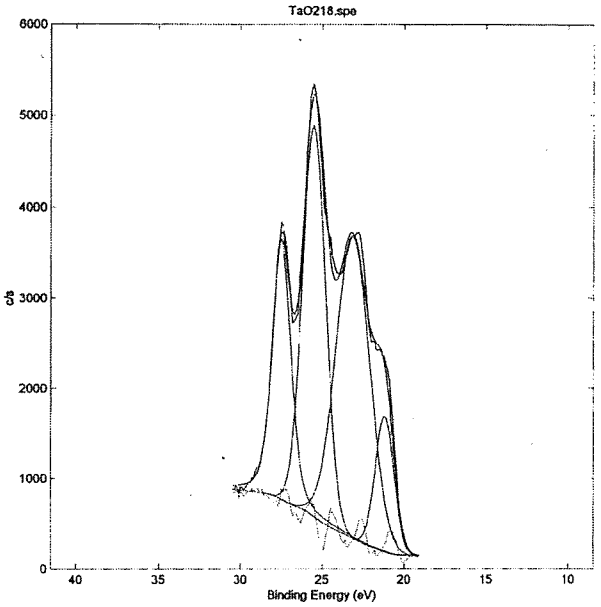

図5　Arイオンガンでスパッタを420s行った後の酸化タンタル薄膜表面のハイレゾリューション測定結果および測定波形の分離・解析結果

をしている．ピーク位置および半値幅等を考えると，このTa-4fはTa_2O_5に帰属する5価のTa由来と考えられる．また，これらTa-4f7/2および5/2測定波形をガウシャン・ローレンツ分布関数近似するとそれぞれ1つの波形で表現できることから，この膜はTa_2O_5単相であると言える．ここで，酸化タンタル膜をRFスパッタ法で成膜する時の条件として，酸素不足になるようなガス比を選択したにもかかわらず，価数の小さいTaは存在していなかった．成膜後分析に供するまでの経過時間がおおよそ2ヶ月と長かったため，自然酸化によって完全に五酸化タンタルに変質したと考えられる．

図3にArイオンガン4kV，3×3mmエリアのスパッタを60s行った後の酸化タンタル薄膜表面のハイレゾリューション測定結果と測定波形の分離・解析結果を示す．ここで，試料表面に付着しているC-1sピークはArイオンガンのスパッタで消滅するため，C-1sを基準とするピークシフトは行えない．従って，Ta-4fの波形は図2のエネルギーに比較して，全体的に高エネルギー側に1.6eV程度シフトしている．また，この波形を波形分離・近似すると，4つの波形に分離でき，分離後の波形ピーク位置は低エネルギー側から，23.99，25.5，27.76，29.8eVと見積もることができる．全体的な波形のシフトを考慮し，これまでに報告されている酸化タンタル薄膜のXPS分析結果[5]と比較すると，Arイオンガンによる高真空中でのスパッタによって，還元された結果として，2価のTa^{2+}（TaOに帰属する）が出現したことが予想される．すなわち，23.99eV位置のピークはTa^{2+}- 4f7/2に，25.5eV位置のピークはTa^{2+}- 4f5/2に相当すると推定される．

図4に同様のスパッタを180s行った後の，図5に同様のスパッタを420s行った後のそれぞれ酸化タンタル薄膜表面のハイレゾリューション測定結果と測定波形の分離・解析結果を示す．図3で説明した同様の理由によってC-1sを基準とするピークシフトは行えないために図5の波形は，図2に比べ全体的に低エネルギー側に0.7eV程度シフトしている．また，図4では全体的なシフトはほとんど生じていない．これら測定波形の全体的なシフトに関しては，照射X線に伴う電子の放出，中和銃からの電子の供給，スパッタによる表面削除効果等によると考えられるが，詳細は今後の検討課題である．

同様に，得られた波形を波形分離すると，図4および5ともに4つの波形に分離でき，低エネルギー側からTa^{2+}- 4f7/2，Ta^{2+}- 4f5/2，Ta^{5+}- 4f7/2，Ta^{5+}- 4f5/2に帰属すると推定できる．ここで，分離後の各波形のピーク高さおよび積分値（面積）に注目すると，Arイオンガン60sスパッタに比べ，180sおよび420sスパッタでは，2価のTa^{2+}（TaOに帰属する）が相対的に増加していることが認められる．このことからも高真空中でのスパッタによって，酸化タンタル薄膜表面が還元された結果，2価のTaOが析出してくることが確認できる．

4.3 校正および波形解析結果の位置づけ（他の公設機関との比較）

4.3.1 軸校正

第34回分析技術討論会総合資料[6] によれば，本分析共同研究 XPS エネルギー軸校正に参加した公設機関は日本全国の14機関であるが，この内の10機関が直線性の検討まで行える完全なデータを提出した．そしてこの10機関の内，5機関が当センターと同様のモノクロ Al - Kαを X 線源として使用している．これらの機関が提出したデータから計算されるSDおよびεは10機関の平均値がそれぞれ，0.015 と 0.061 であり，当センターの値（3つのピークの S.D. 値が平均で0.015，εが0.065）とほぼ同じであった．当センターの XPS の装置の精度状態は全国的に見て，ほぼ平均的な状態にあると言える．

4.3.2 波形解析

前述の総合資料によれば，波形解析に参加した公設機関は日本全国の 20 機関（21 報告）であった．この内11機関の装置にはArイオンガンが付属されており，当センターと同様，Ar イオンガンでスパッタした後の酸化タンタル薄膜のTa-4f測定波形に価数の異なるピークが認められている．波形分離方法に関しては，当センターと同様に強度比固定，半値幅固定等の制約を全く入れずに自由に波形分離を行った機関が 3 機関，文献等からの既知スペクトルデータを用い，強度比を固定した機関が3機関，文献等からの既知スペクトルデータを用い，半値幅を固定した機関が2機関，文献等からピーク位置のずれ幅を固定して用いた機関が2機関，強度比とピーク位置のずれ幅の両方を固定して，波形分離を行った機関が 5 機関であった．

Ta-4f を対象に波形分離した結果は，成膜したままの状態では，12 機関と大半の機関が 7/2 と 5/2 の 2 本に分離していたが，Ar イオンガンでスパッタした後の Ta-4f については分離本数が異なっていた．当センターと同様の 4 本に分離した機関が 3 機関，6 本に分離した機関が2機関，8本に分離した機関が2機関，10本に分離した機関が6機関となっており，分離本数にばらつきが認められた．真の状態（価数の異なる相がいくつ出現していたか）は，今回の分析実験だけでは不明であるが，分離本数と分離方法に制約を入れたかどうかとの間には相関が認められる．すなわち，波形分離の際に制約を入れた機関からの報告では，分離本数が多くなる傾向があった．

また，ここで今回の分析試料が，石英基板上に成膜した酸化タンタル薄膜，つまり絶縁体であることによるチャージの影響については，中和銃を利用したチャージ補正だけでは，Ta-4fやO-1sのピーク位置に両者ともに7eV程度の，報告機関間のばらつきが認められた．C-1s ピークを利用したピーク補正によって，ピーク位置ばらつきは2eV程度に小さくなっており，中和銃補正の補正方法・条件の基準化等についての今後の検討が必要と思われる．

5. おわりに

産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会で行っている表面分析共同研究に参加し，ISO に準拠した XPS エネルギー軸校正，並びに XPS 測定波形の波形分離解析を行った．得られた結果をまとめると以下のとおりである．

(1) 佐賀県工業技術センターが保有する XPS 装置 ESCA5800 の繰返し精度（再現性）は，全国的な位置づけでは全国平均レベルにある．

(2) 佐賀県工業技術センターが保有する XPS 装置 ESCA5800のエネルギー軸直線性は全国平均レベルにある．

(3) 石英基板上に成膜した Ta_2O_5 単相の酸化タンタル薄膜を，超高真空中で Ar イオンガンによってスパッタすると還元され，2価の Ta^{2+} からなる TaO 相が出現する．

(4) 分布関数近似による波形分離解析を利用すると，物質の化学状態および異なる状態相の混合状態が評価できるが，その真偽性には分離する条件や解析者の知識が影響する．

(5) チャージアップを生じやすい試料といえども，中和銃による電子供給および基準ピークを利用したピークシフトによって，高分解能分析が可能となる．

参考文献

1) 福本，米久保，産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会 第 44 回分析技術共同研究第 33 回分析技術討論会総合資料，pp.81 - 96 (2001).

2) 玉井，平井，臼井，川上，佐賀県工業技術センター研究報告書，No.10, pp. 53 - 57 (2001).

3) ISO 15472 (2000).

4) ISO 草案 (1999).

5) C. H. An and K. Sugimoto, J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No.3, March 1994,pp. 853- 858 (1994).

6) 福本（pp.163-168），小島，玉井（pp.169-180），産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会 第45回分析技術共同研究第 34 回分析技術討論会総合資料，pp.163 - 180 (2002).