

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410160

研究課題名(和文) 表面ナノ領域の化学結合状態の深さ方向分析

研究課題名(英文) Depth profiling of surface chemical states in nanometer region

研究代表者

江坂 文孝 (ESAKA, Fumitaka)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・安全研究・防災支援部門・安全研究センター・研究主幹

研究者番号：40354865

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、励起エネルギーを変化させるX線光電子分光(XPS)法および電子のエネルギーを変化させて取得するX線吸収分光(XAS)法による深さ方向分析について検討を行った。本法によりシリコン単結晶、シリコン単結晶上の金薄膜およびマグネシウムシリサイド単結晶の表面酸化膜の評価を行った結果、本法を用いることにより、固体表面のナノメートル領域の化学結合状態について非破壊で深さ方向の分析が可能であることが示された。

研究成果の概要(英文)：X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using energy tunable X-rays and X-ray absorption spectroscopy (XAS) using partial electron yields were utilized for depth profiling of surface chemical states in solid samples. The analytical results of a Si(100) crystal, Au thin films on Si(100) crystals and the surface oxide layers on a magnesium silicide crystal confirmed that the combination of XPS with XAS is a powerful tool to perform non-destructive depth profiling of surface chemical states in solid samples in nanometer region.

研究分野：分析化学

キーワード：X線分析 深さ方向分析 光電子 シリサイド

1. 研究開始当初の背景

半導体材料の評価を目的として用いられている X 線回折や蛍光 X 線分析などの従来の方法は、高い空間分解能を必要とする先進的な材料の分析、評価には適応困難である。近年では、透過電子顕微鏡、走査トンネル顕微鏡やアトムプローブ電解イオン顕微鏡などがナノメートルレベルの分解能での形状観察や元素分析に広く用いられている。しかしながら、これらの手法で深さ方向の化学結合状態について情報を得ることは難しい。化学結合状態の情報が得られる方法として X 線光電子分光 (XPS) 法があるが、深さ方向の情報を得るためにはイオンスパッタリングとの併用を行う必要がある。しかし、スパッタリングの過程では、表面領域の化学結合の切断や偏析、選択的スパッタリングなどが生じ、正確な化学結合状態に関する情報を得ることが困難になる。

こうした背景から、我々は固体表面ナノ領域での深さ方向の化学状態分析を可能とする手段として、放射光からの X 線を励起源とした XPS 法について検討を行ってきた。この方法では、励起 X 線のエネルギーを変化させることにより、試料から放出される光電子の運動エネルギーを変化させる。ここで、光電子の運動エネルギーが小さい場合には、表面近傍から放出される光電子のみしか検出されないため、表面敏感な情報が得られる。一方、試料から放出される光電子の運動エネルギーが大きい場合には、より深い領域から放出される光電子も検出することが可能になるため、より深い領域からの情報が得られる。従って、励起 X 線のエネルギーを変化させるだけで、XPS 法において非破壊深さ方向分析が可能となる。しかし、XPS 法で固体表面のわずかな組成変化を調べる際には、結合エネルギー値の違い (化学シフト値) も微小であるため、ピークの帰属が困難になる場合が多い。

2. 研究の目的

本研究では、XPS 法とともに X 線吸収分光 (XAS) 法を併用することにより、化学種の結合エネルギー値に加えて X 線吸収エネルギー値についても調べ、より正確な化学種の同定を目指す。また、固体試料の XAS 分析では、一般的に、放出される電子をエネルギーに関係なくすべて検出する全電子収量 (TEY) 法が用いられるが、特定のエネルギーの電子のみを検出する部分電子収量 (PEY) 法を用いることにより、XPS 法と同様に深さ方向分析が可能になることが見込まれる。この原理は従来より知られているものの、実際の材料を用いて分析深さなどの評価などが行われた例はほとんどない。本研究では、XPS 法および XAS 法の併用による非破壊深さ方向分析を行い、その分析法の有効性について評価を行った。

3. 研究の方法

試料として、シリコン (100) 単結晶、シリコン (100) 単結晶上に成膜した金薄膜およびマグネシウムシリサイド単結晶を用いた。シリコン単結晶については、その表面酸化膜について分析を行った。金薄膜については、抵抗加熱蒸着により 1nm、2nm、5nm および 10nm の膜厚のものを作成して分析を行った。マグネシウムシリサイド単結晶については、分析直前に表面を劈開した試料を用いて分析を行った。

測定は、高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設 (KEK-PF) のビームライン BL-27A にて行った。XPS 測定は、2100~3300 eV のエネルギーの X 線を用いて行った。XAS 測定は、Si K 吸収端および Au M 吸収端について TEY および PEY 法により信号の取得を行った。PEY 法による測定時には、検出する電子のエネルギーを 5~50eV の範囲で変化させた。

4. 研究成果

まず、シリコン単結晶を試料として、XPS 法によるスペクトルの取得を行った。図 1 は、2100、2400、2700、3000、3300 eV のエネルギーの X 線をそれぞれ励起源として、Si *1s* スペクトルの取得を行った結果である。励起源である X 線のエネルギーを変化させることにより、光電子の試料表面からの脱出深さが変わるため、これにより試料表面近傍のシリコンの深さ方向の化学結合状態を調べた。その結果、いずれのスペクトルにおいても 1839 eV および 1843 eV 付近にピークが得られた。前者は Si、後者は SiO₂ に帰属されるピークである。励起 X 線のエネルギーが大きい場合には Si に帰属されるピークが顕著に観察されているが、励起 X 線エネルギーの減少とともに SiO₂ に帰属されるピークの割合が増加している。これは、Si の表面に SiO₂ 酸化層が形成されていることを意味している。

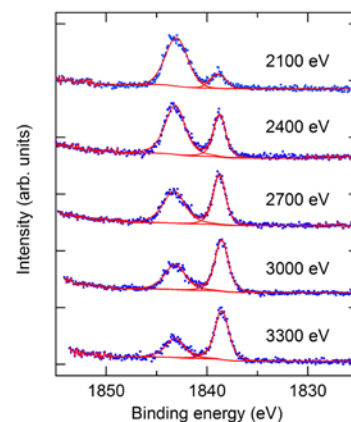


図 1 2100~3300 eV の励起 X 線エネルギーで測定したシリコン単結晶の Si *1s* XPS スペクトル

次に、XPS 法による深さ方向分析とともに、XAS 法による深さ方向の化学結合状態の違いについても検討を行った。ここでは、Si K 吸収端の XAS スペクトルを TEY 法により測定するとともに、一部の放出電子のみを取得する PEY 法でも信号を取得し、そのスペクトルの違いを解析した。PEY 法では、5、10、20、30、40 および 50 eV の運動エネルギーの電子に対して、それぞれ信号を取得した。その結果を図 2 に示した。ここでは、1840 eV 付近の Si に帰属される吸収ピークに加え、1847 eV 付近の SiO₂ に帰属される吸収ピークがすべてのスペクトルで観測された。また、1847 eV 付近のピークの割合は、PEY 法において取得する電子の運動エネルギーが大きくなるに従って増加している。このエネルギー領域ではエネルギーの増加とともに電子の非弾性散乱平均自由行程が減少することを考慮すると、SiO₂ 酸化層が Si の表面に形成されていることを示している。この結果は、XPS 法での結果と一致しており、XAS 法において取得する電子の運動エネルギーを変化させることにより深さ方向分析が可能であることが示された。

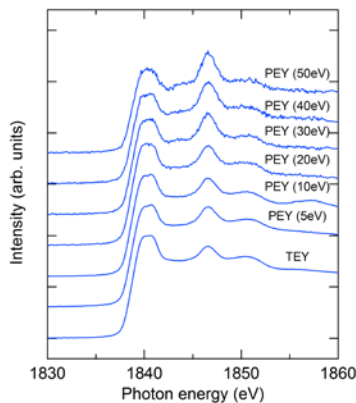


図 2 Si 単結晶の Si K 吸収端 XAS スペクトル

この XAS 法による深さ方向分析について、より詳細に検討するために、次に、1nm、2nm、5nm および 10nm の膜厚の金薄膜をシリコン単結晶上に蒸着した試料を用いて測定を行った。図 3 は、(a) 1 nm および (b) 5 nm の膜厚の金薄膜について、それぞれ Si K 吸収端および Au M 吸収端のスペクトルを取得し、その吸収端のピーク高さの比を取得した電子の運動エネルギーに対してプロットしたものである。両方の試料とも電子エネルギーの増加とともに Au/Si 比が増加しており、Si の表面に Au が存在することを表している。また、金の膜厚の違いにより Au/Si 比に違いが見られ、膜厚の薄い場合の方が Au/Si 比は小さく、Si 材料からの信号の寄与が大きいこ

とを示している。これは、XAS 分析において Au の膜厚の影響をきっちりと捉えられていることを意味している。

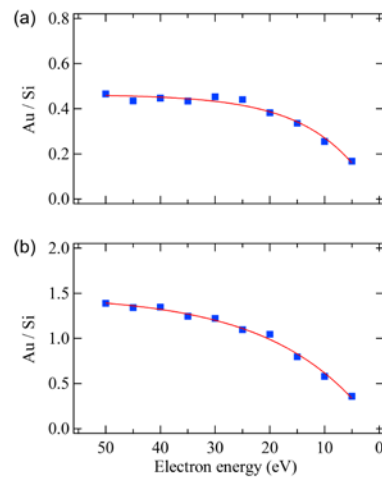


図 3 シリコン単結晶上への金蒸着膜（膜厚：(a) 1nm、(b) 5nm）の XAS における吸収端ピーク高さの Au/Si 比

次に、本法を用いて Mg₂Si 単結晶上の表面酸化膜の化学結合状態について検討を行った。図 4 は、Mg₂Si の Si 1s XPS スペクトルを励起 X 線エネルギー 2100、2700 および 3300 eV で測定した結果である。ここで、すべてのスペクトルにおいて 3 種類のピークが得られた。それぞれの帰属は、結合エネルギーの高い方より、SiO_{2-x}、Si および Mg₂Si であると考えられる。

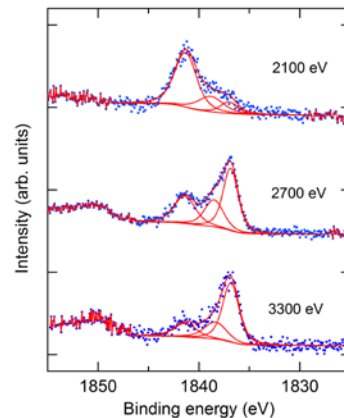


図 4 2100～3300 eV の励起 X 線エネルギーで測定した Mg₂Si 単結晶の Si 1s XPS スペクトル

ここで、励起 X 線エネルギーの低下とともに、 Mg_2Si に帰属されるピークの割合が顕著に減少し、逆に、 SiO_{2-x} に帰属されるピークの割合が顕著に増加している。この結果より、 Mg_2Si の表面に SiO_{2-x} 酸化層が形成されていることが示された。図 5 は、この試料の XAS 法による分析結果である。1844 eV 付近に SiO_{2-x} に起因するピークが観測されている。また、図 6 は、 SiO_{2-x} と Mg_2Si の吸収ピークの割合を PEY 法による測定の際の電子エネルギーに対してプロットしたものである。

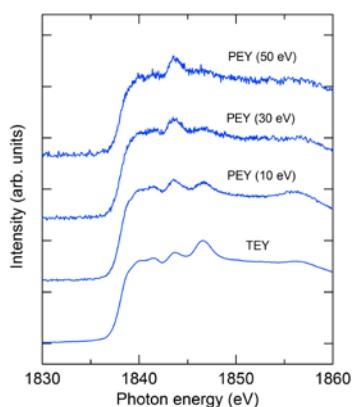


図 5 Mg_2Si 単結晶の Si K 吸収端 XAS スペクトル

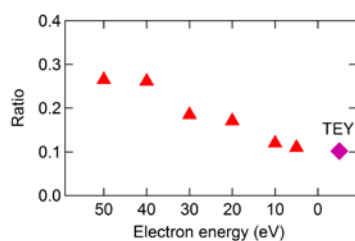


図 6 XAS スペクトルにおける SiO_{2-x}/Mg_2Si ピーク強度比の電子エネルギーに対する変化

ここで、取得する電子のエネルギーの増加とともに、 SiO_{2-x}/Mg_2Si 比の割合が増加している。すなわち、XPS 法の結果と同様に、XAS の結果も SiO_{2-x} 酸化層の形成を示している。また、5 eV のエネルギーの電子を検出したスペクトルでは、その割合は、TEY 法で取得したものとほぼ一致している。これは、これらの分析深さがほぼ同等であることを意味している。すなわち 5 eV 以上の運動エネルギーの電子を PEY 法で取得した場合には、TEY 法よりもより表面に敏感な測定が可能であることを表している。

図 7 には、 Mg_2Si 試料の Mg $1s$ XPS スペクトルを示した。ここでは、1302 eV および 1304 eV 付近に 2 種類のピークが観測された。前者は Mg_2Si 、後者は MgO に帰属される。ここでも励起 X 線エネルギーの低下とともに酸化層に起因するピークの割合が増加しており、 Mg_2Si の表面に MgO 酸化層が形成されていることが示されている。なお、解析の結果、この MgO 酸化層は、 SiO_{2-x} 酸化層よりも内部に形成されていることがわかった。

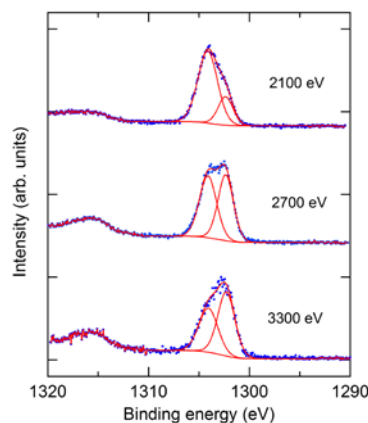


図 7 2100~3300 eV の励起 X 線エネルギーで測定した Mg_2Si 単結晶の Mg $1s$ XPS スペクトル

以上の結果より、 Mg_2Si 単結晶の表面には、 SiO_{2-x} 酸化層が最表面に形成され、より内部に MgO 酸化層が形成されていることが明らかになった。この SiO_{2-x} 酸化層はより酸化が進むことにより SiO_2 酸化層となり、表面保護膜として機能することが期待される。

本研究では、励起 X 線エネルギーを変化させて XPS 分析することによる化学結合状態の深さ方向分析に加え、XAS 分析において運動エネルギー毎に選択的に電子を検出する PEY 法による深さ方向分析を併用する方法について検討を行った。その結果、本法により固体表面ナノメートルレベルでの深さ方向分析が可能であることが示された。今後、より詳細な分析深さの評価、種々の材料の分析を通じて、本法が、他の分析法では困難な表面ナノ領域の化学結合状態の深さ方向分析における有効な手段として活用されることが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Fumitaka Esaka, Takehiro Nojima, Haruhiko Udono, Masaaki Magara and Hiroyuki Yamamoto, Non-destructive depth analysis of the surface oxide layer on Mg₂Si with XPS and XAS, Surface and Interface Analysis, in press. 査読有
DOI:10.1002/sia.5939

[学会発表] (計3件)

- ① Fumitaka Esaka, Takehiro Nojima, Haruhiko Udono, Masaaki Magara, Hiroyuki Yamamoto, Non-destructive depth analysis of the surface oxide layer on Mg₂Si crystals with XPS and XAS, 16th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, 2015.9.29, Granada (Spain)
- ② Hiroyuki Yamamoto, Takehiro Nojima, Fumitaka Esaka, Non-destructive chemical depth profiling with X-ray absorption spectroscopy, 15th International Congress of Radiation Research, 2015.5.27, Kyoto International Conference Center (Kyoto, Japan)
- ③ 野島 健大、江坂 文孝、山本 博之、X線吸収分光法における電子エネルギー選択による固体表面の非破壊深さ方向分析、日本分析化学会第63年会、2014年9月19日、広島大学(広島県・東広島市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江坂 文孝 (ESAKA, Fumitaka)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・安全研究・防災支援部門・安全研究センター・研究主幹
研究者番号：40354865

(2) 研究分担者

山本 博之 (YAMAMOTO, Hiroyuki)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究主席
研究者番号：30354822