

分析・評価・観測群
表面分析チーム研修

共通サンプル測定

大村和世、表面分析チーム

研修の目的

分析装置の細分化・高度化

得られる情報

検出限界

空間分解能

情報深さ

メーカーによる特色

種類は多岐にわたるうえ、
装置ごとの特長が大きく
異なる



使用には高い
専門性が必要

研究者の要望に迅速に対応するには

分析目的に適した手法・装置の選択が重要

チームメンバーで共通のサンプルを測定し、得られた結果を比較

目的

- ・各分析手法の理解を深める
- ・分析目的に合わせた手法を選択し、依頼者に機能紹介ができるようにする
- ・各装置の特長を把握し、メンバーと意見交換することにより連携を強める

表面分析チームで扱う装置

工学研究科



多元物質科学研究所



金属材料研究所



AES、XPS、TOF-SIMS、FE-EPMA、XRFなど

測定サンプル

Siウェハー(3inch、面方位100)
切断後薬包紙に包み配布

- ・ 自然酸化膜のみ
- ・ 25nm熱酸化膜
- ・ 100nm熱酸化膜

TEMグリッドメッシュ

- ・ Cu75
- ・ Cu100

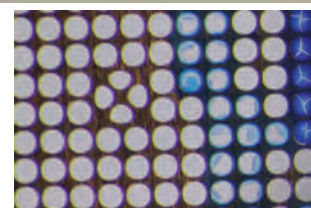
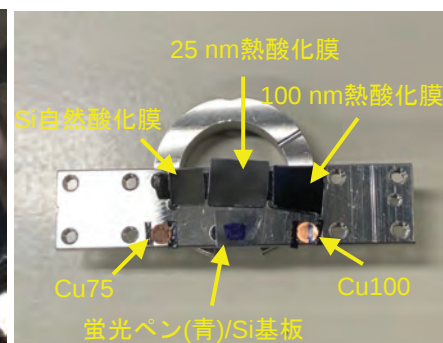
青色水性顔料マーカー(サンプルホルダーやSiウェハーなどに塗布して使用)

特に測定条件等は設けず、各々が通常行っている方法で自由にデータを取得

配布サンプル

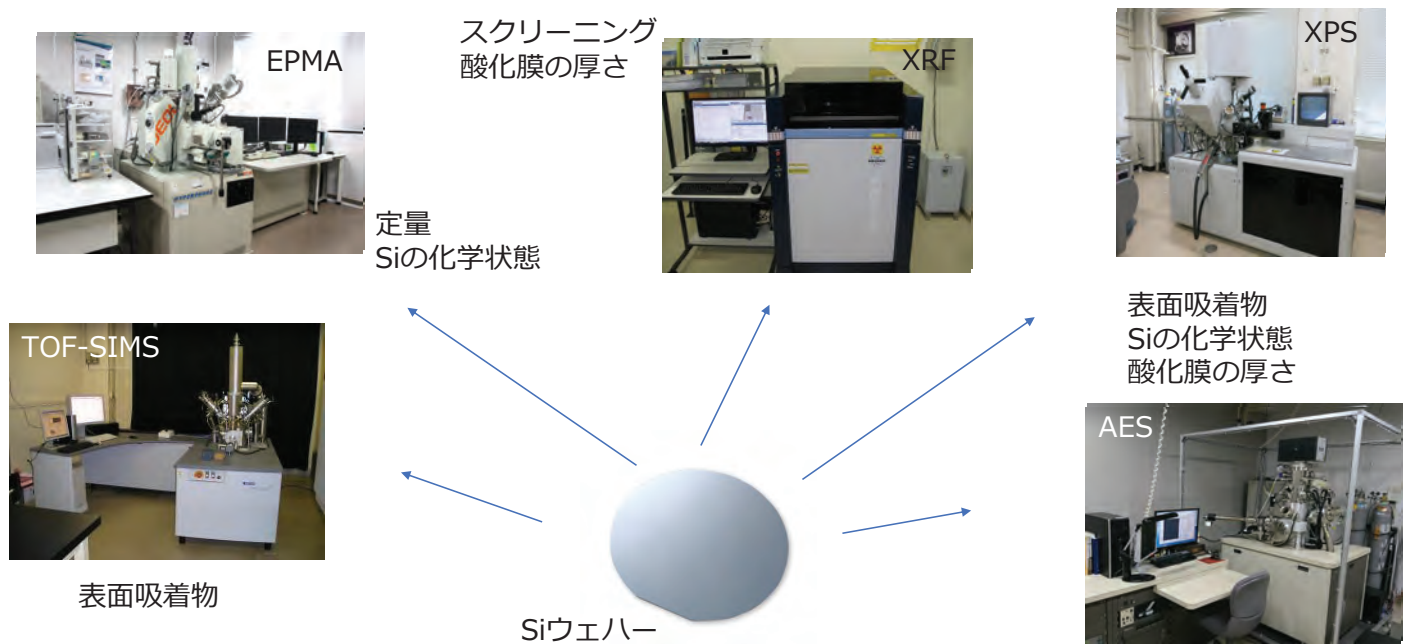


ホルダー固定例



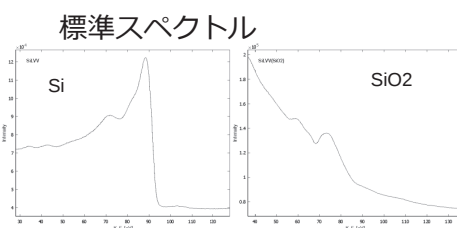
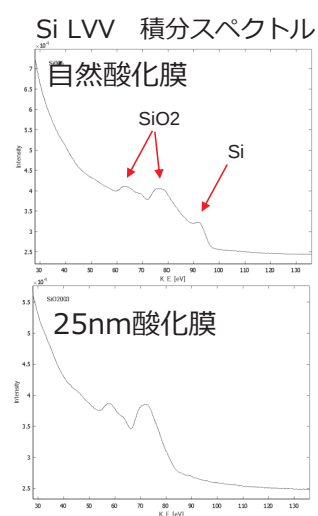
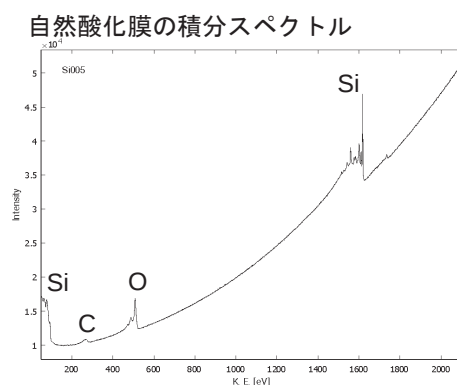
Cu100に一部蛍光インクを塗布したサンプル

期待されるデータ：どの分析装置で何がわかる？



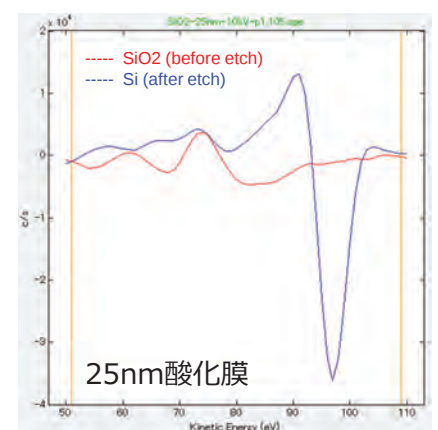
複数の装置で得た結果を総合的に考えることにより、サンプルの全体像を得ることができる

Siウェハー：AES① 最表面分析



標準スペクトルとの比較から、自然酸化膜ではSiとSiO2の重複スペクトル、25nm酸化膜ではSiO2のみのスペクトル

Si LVV 微分スペクトル

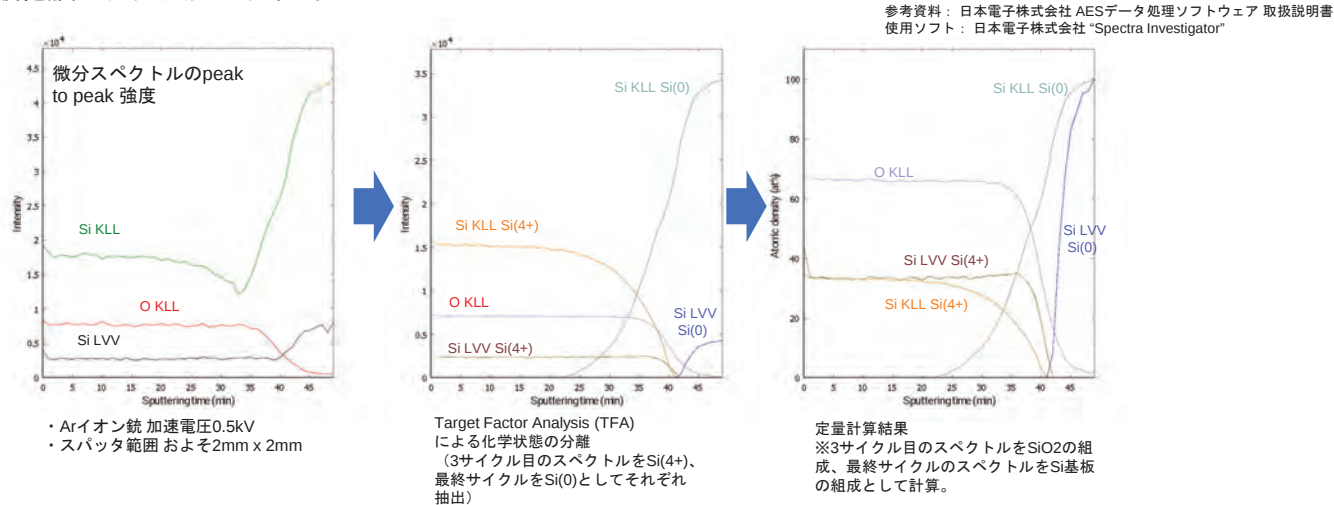


Arイオンエッチング前後でのスペクトル変化

エッチング前後でスペクトルが変化し、酸化被膜が除去されている

Siウェハ－：AES② 深さ方向分析

25nm酸化膜のデプスプロファイル



定量計算において、Si KLL Si(4+)は、Si LVV Si(4+)に比べて緩やかに減少しており、両者の電子の運動エネルギーの差に起因する検出深さの違いによるものと考えられる。

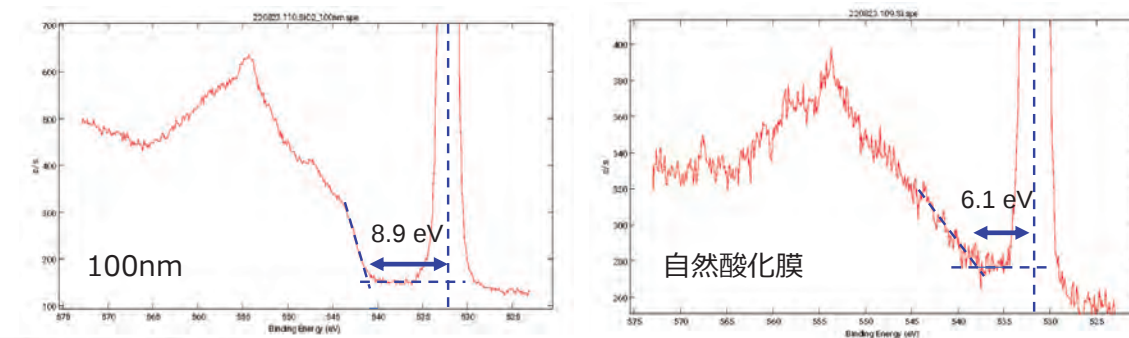
適切な遷移を選択することにより、シャープな界面のデプスプロファイルを得ることができる

7

Siウェハ－：XPS① 酸化膜のバンドギャップ測定

自然酸化膜と100nm酸化膜のバンドギャップ測定

雁部



<測定条件>

Pass energy : 5.85 eV
eV step : 0.100 eV
検出角度 : 45°

1nmよりも薄い膜では、低い値をとることがあるとの報告

酸化膜厚を算出して確認

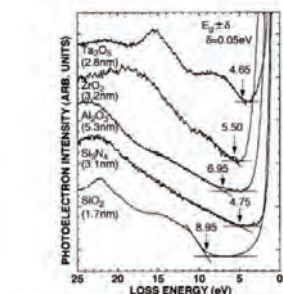


Fig. 1. O 1s or N 1s energy-loss spectra for thermally evaporated 4.5-nm-thick Ta₂O₅, evaporated 3.7-nm-thick ZrO₂, thermally grown 5.3-nm-thick Al₂O₃, LPCVD 3.9-nm-thick Si₃N₄, and thermally grown 2.3-nm-thick SiO₂.

文献値とよく一致

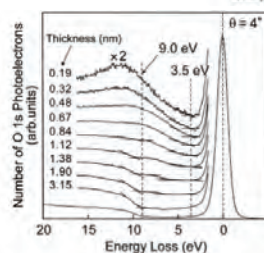


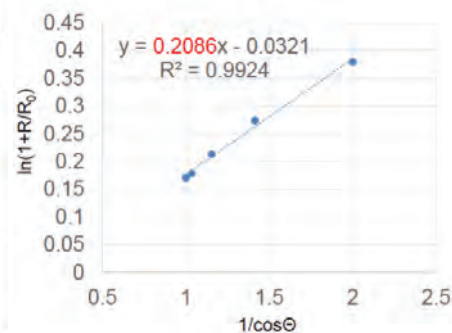
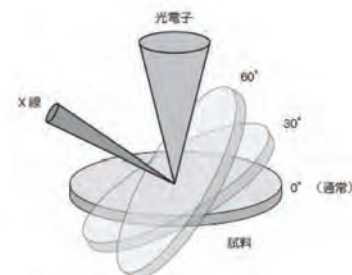
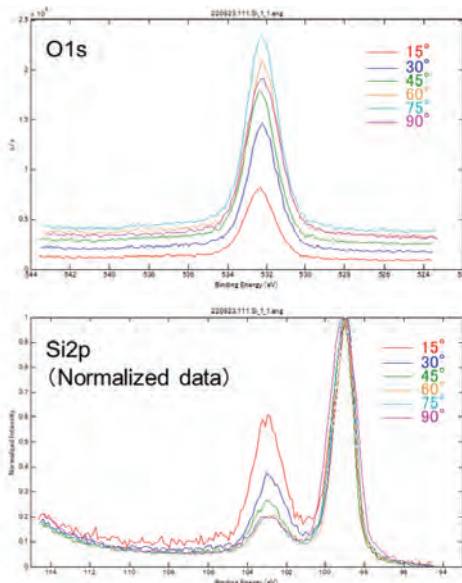
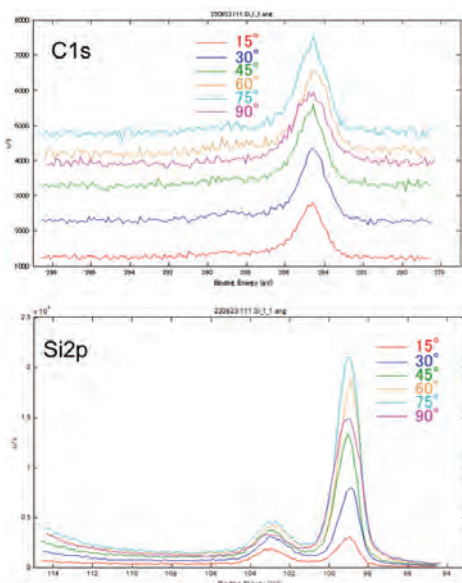
Fig. 2. O 1s photoelectron energy loss spectra were measured at photoelectron take-off angle (θ) of 4° and normalized with sum of spectral intensities of two kinds of O 1s photoelectrons.

S. Miyazaki, J. Vac. Sci. Technol. B., 19, 2212(2001).

高橋ら, 表面科学, 23, 568(2002).

Siウェハー：XPS② 角度分解測定によるSiO₂膜厚算出

自然酸化膜の角度分解スペクトル

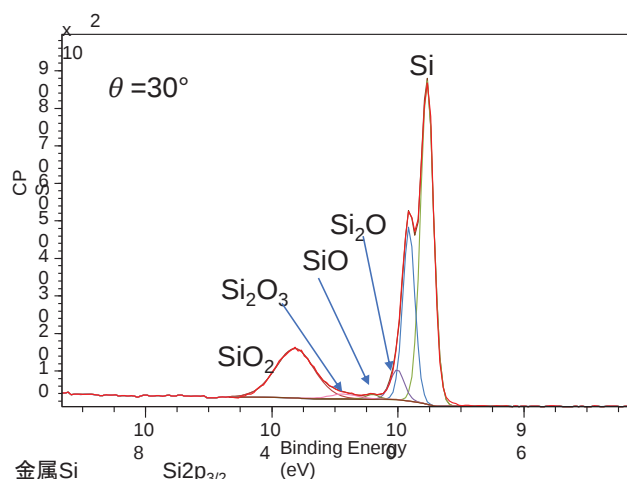


SiとSiO₂にピーク分離し、検出深さの変化を利用することにより、酸化膜厚を算出

傾き0.2086 × 3.5 nm = **0.73 nm**

バンドギャップが低値を示す原因

Siウェハー：XPS③ 角度分解測定による酸化膜厚算出



$$d_{SiO_2} = L_{SiO_2} \cos \theta \ln \left[1 + \frac{\left(\frac{I_{SiO_2}}{R_{SiO_2}} \right)}{\left(\frac{I_{Si_2O_3}}{R_{Si_2O_3}} + \frac{I_{SiO}}{R_{SiO}} + \frac{I_{Si_2O}}{R_{Si_2O}} + I_{Si} \right)} \right]$$

$$d_{Si_2O_3} = L_{Si_2O_3} \cos \theta \ln \left[1 + \left(\frac{I_{Si_2O_3}}{R_{Si_2O_3} I_{Si}} \right) \right]$$

$$d_{SiO} = L_{SiO} \cos \theta \ln \left[1 + \left(\frac{I_{SiO}}{R_{SiO} I_{Si}} \right) \right]$$

$$d_{Si_2O} = L_{Si_2O} \cos \theta \ln \left[1 + \left(\frac{I_{Si_2O}}{R_{Si_2O} I_{Si}} \right) \right]$$

$$d_{oxide} = d_{SiO_2} + 0.75d_{Si_2O_3} + 0.5d_{SiO} + 0.25d_{Si_2O}$$

減衰長L=3.448 nm, 規格化定数R=0.9329

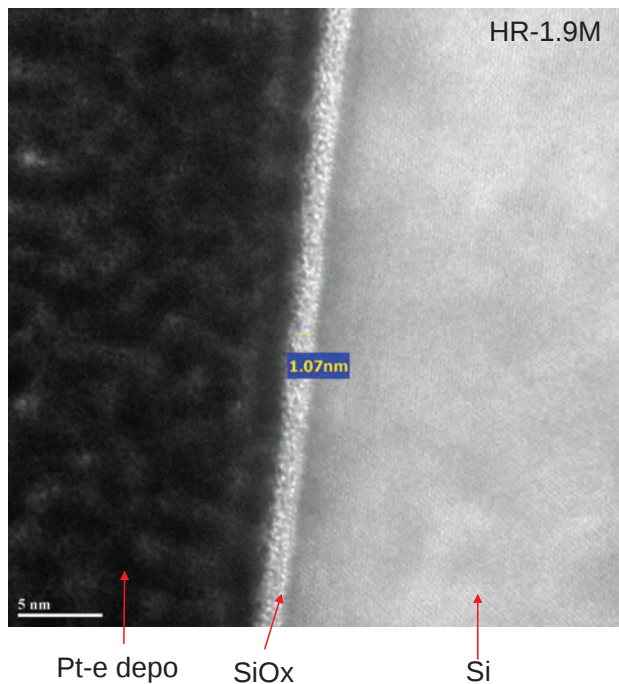
d_{oxide} = 0.89 nm, d_{SiO₂} = 0.78 nm

サブオキサイドまで含めてピーク分離し、酸化膜厚を計算

金属Si	Si2p _{3/2}	
	Si2p _{1/2}	+0.6eV
Si ₂ O	Si2p	+1.15eV±0.1
SiO	Si2p	+1.95eV±0.1
Si ₂ O ₃	Si2p	+2.68±0.1
SiO ₂	Si2p	+4.0-4.5eV
すべてガウスローレンツ混合対称		

参考：断面TEM観察

Si自然酸化膜

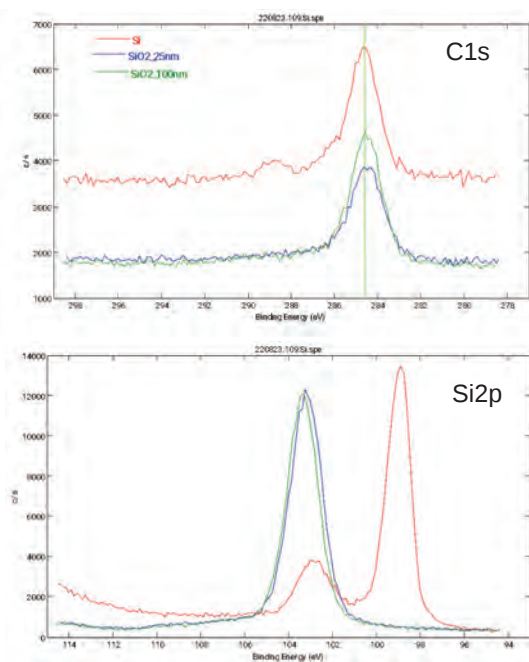


FIB
FEI Helios Nanolab 600i
30kV → 8kV → 2kV
サンプル作成：佐藤香織様
TEM
TOPCON EM-002B
160kV
TEM観察：伊藤俊様

11

Siウェハー：XPS④ 最表面分析

自然酸化膜、25nm酸化膜、100nm酸化膜のスペクトル

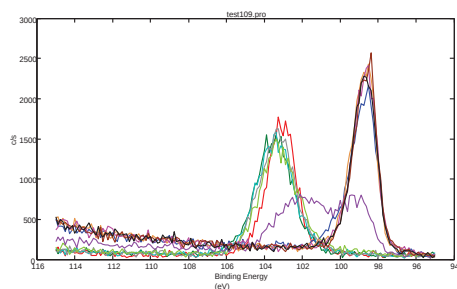
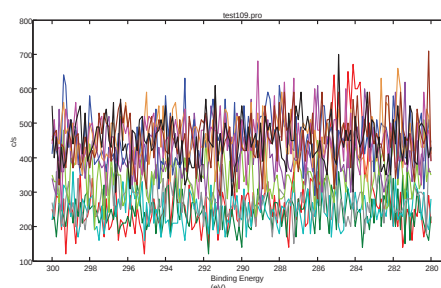
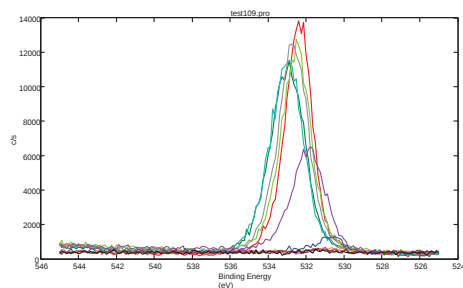


— Si自然酸化膜
— 25 nm 酸化膜
— 100 nm 酸化膜

酸化膜つきではSi4価のみ、自然酸化膜では、Si4価と単体の2つのピークが検出された

Siウェハー：XPS 深さ方向分析

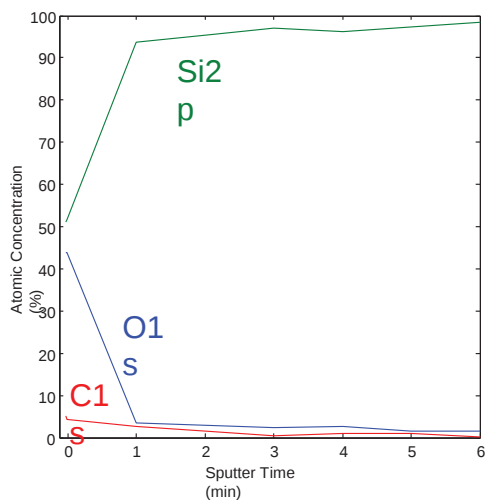
25nm酸化膜



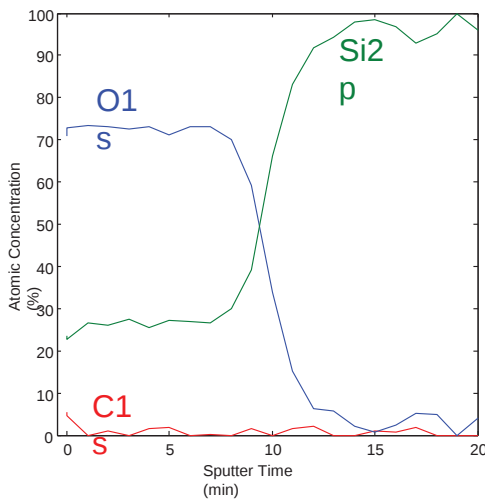
Arイオンエッチングによる深さ方向分析
エッチングを繰り返すと、酸素が減少、
Siは4価から単体へとピークシフト

Siウェハー：XPS 深さ方向分析

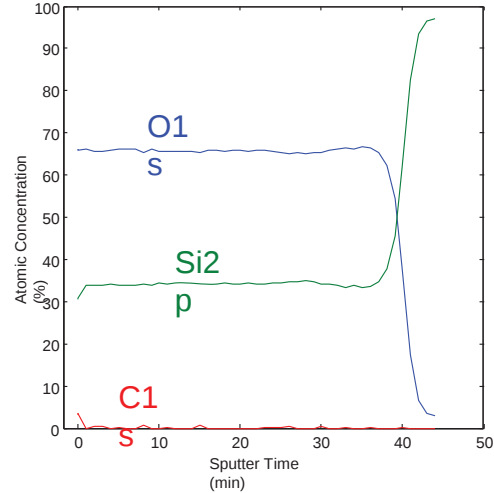
自然酸化膜



25nm酸化膜

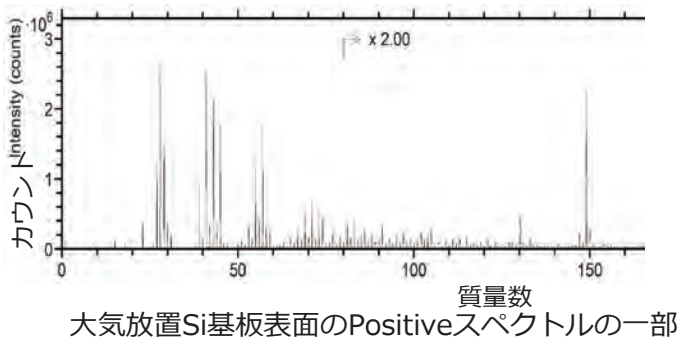


100nm酸化膜



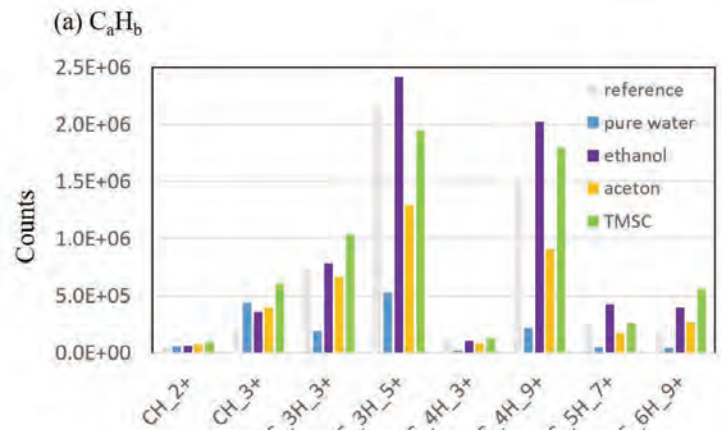
25nm、100nmのスputタレートから、自然酸化膜は1nm程度の厚さと推測できる

Siウェハー：TOF-SIMS① 溶媒洗浄前後での表面汚染物質変化



測定条件

1次イオン：Bi⁺⁺(25 keV, 0.2 pA)、測定面積300×300 μm²



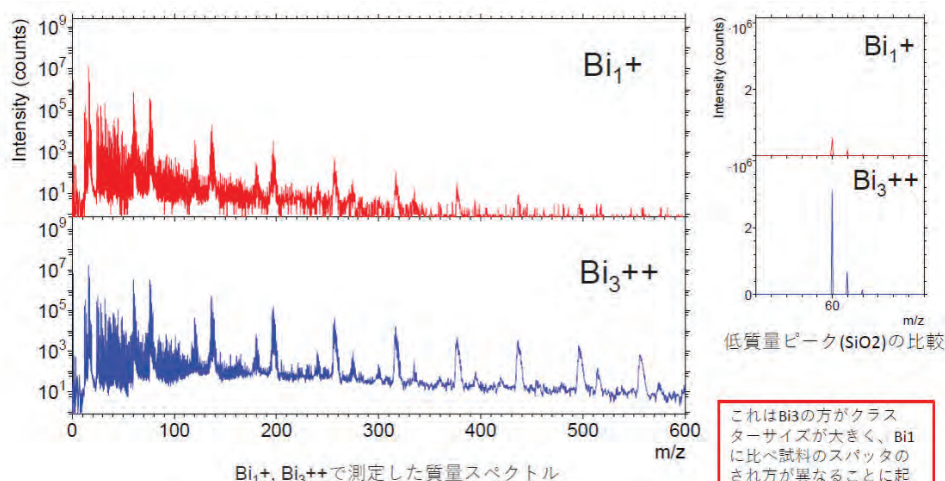
1. Countsが小さいほど汚れ残渣は少ない。
2. 純水洗浄が多く、C_aH_b成分を減少させ、減少度合いは各溶媒中で一番高い。

スペクトルから抽出したC_aH_b成分 (a,b :正数)

炭化水素を検出。洗浄方法により、汚れ残渣が異なり、純水洗浄がC_aH_bの減少に最も効果がある

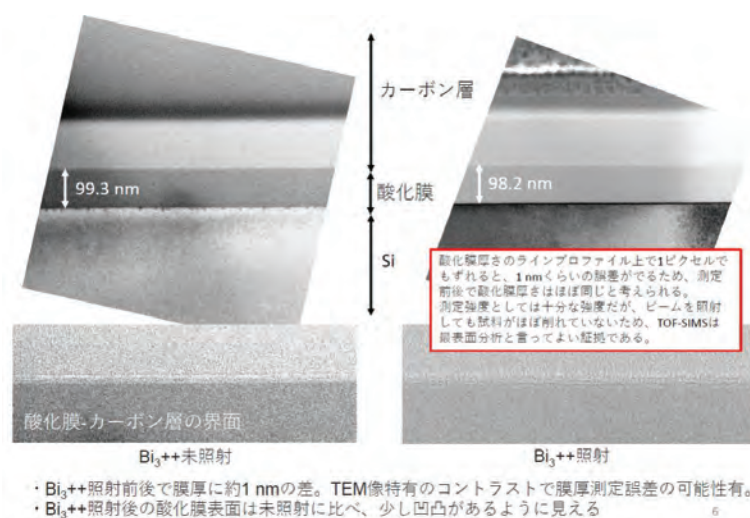
15

Siウェハー：TOF-SIMS② 1次イオン種による測定結果の違い



- ・周期的に出現する強度大のピークはSi_nO_{2n+1}⁻由来
- ・Bi₃⁺⁺ではBi₁⁺に比べSi_nO_{2n+1}⁻の強度が全質量範囲で高い
- ・⇒ SiO系統の含有調査ではBi₃⁺⁺が適切な選択となる

Siウェハー：TOF-SIMS③ 測定深さの調査

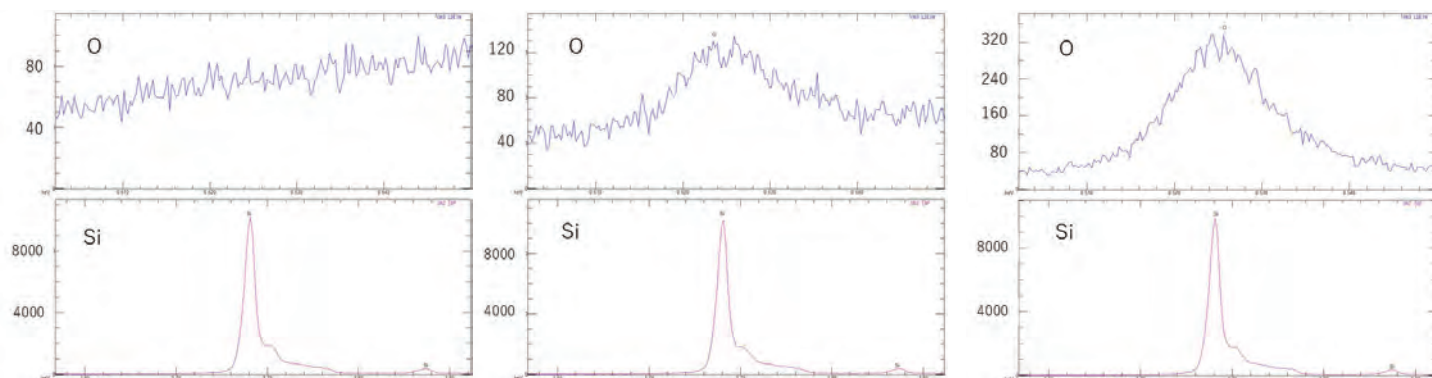


Siウェハー：EPMA① 定性分析

自然酸化膜

25nm酸化膜

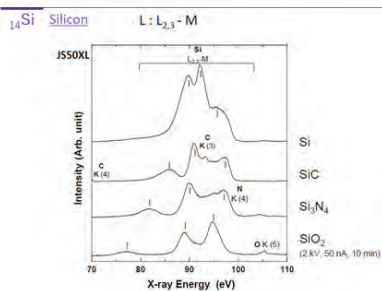
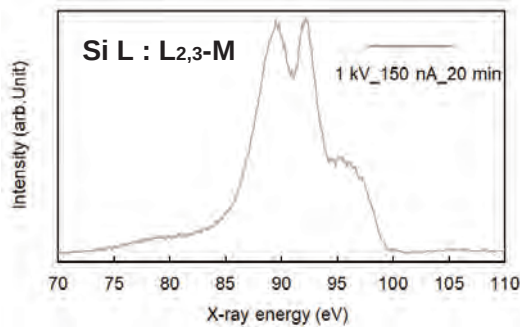
100nm酸化膜



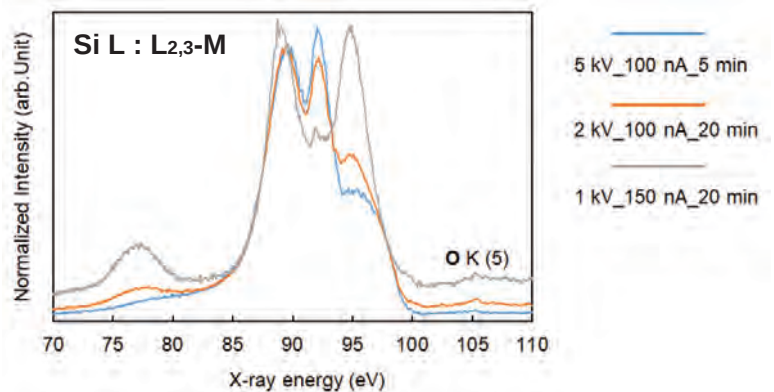
Siについては、サンプル間での差異は無かったが、Oは酸化膜が厚いほどX線強度が大きくなった

Siウェハー：EPMA② 軟X線分光器によるスペクトル測定

自然酸化膜



25 nm酸化膜



自然酸化膜では加速電圧1 kVでもSi母材のスペクトルであった

25 nm酸化膜では、加速電圧5 kVではSiのスペクトルだが、1 kVではSiO₂のスペクトルに近くなる

Handbook of Soft X-ray Emission Spectra Ver. 7.0 (2021).

Siウェハー：EPMA③ モンテカルロシミュレーション

電子線の潜り深さと散乱を計算

軟X線分光器で取得したデータと比較することにより、酸化膜のみを測定できる膜厚を推測

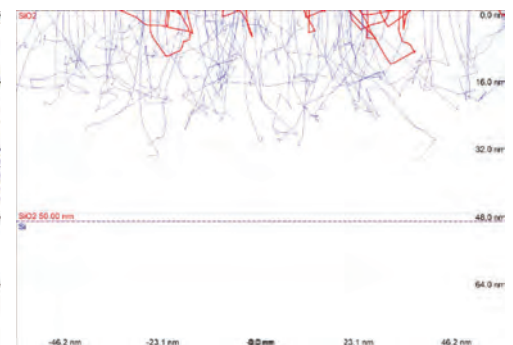
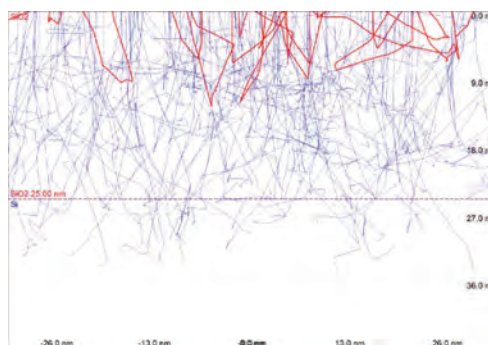
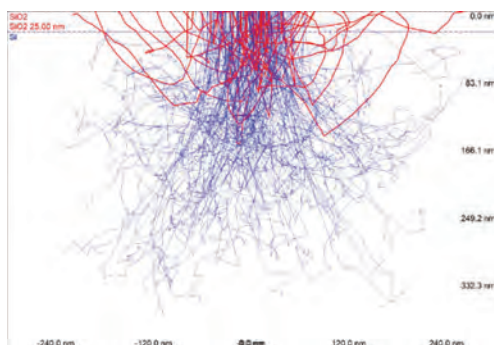
25 nm酸化膜

加速電圧5 kV

加速電圧1 kV

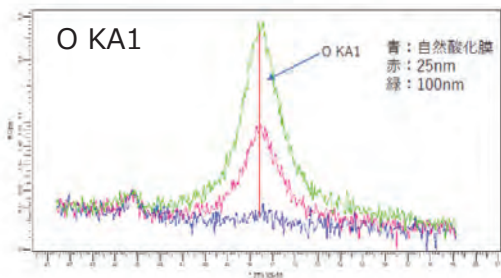
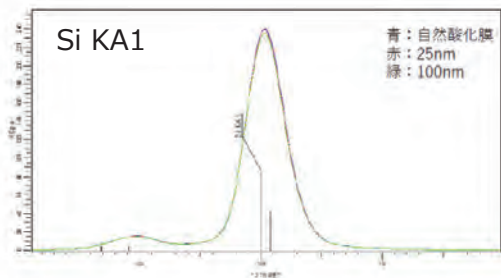
50 nm酸化膜

加速電圧1 kV



加速電圧1 kVでは、30-50 nmの膜厚であれば酸化膜のみの測定が可能

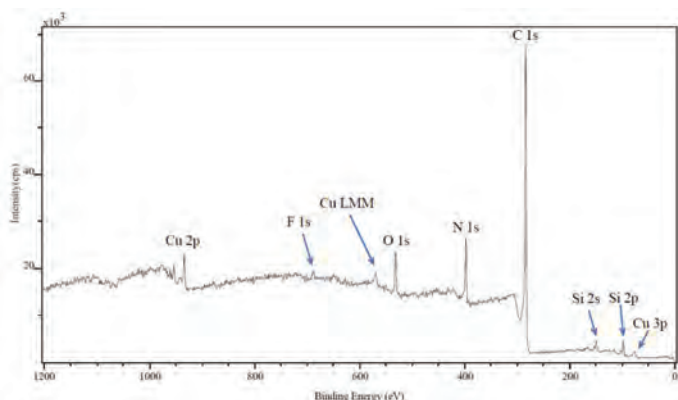
Siウェハー：XRF 定性分析



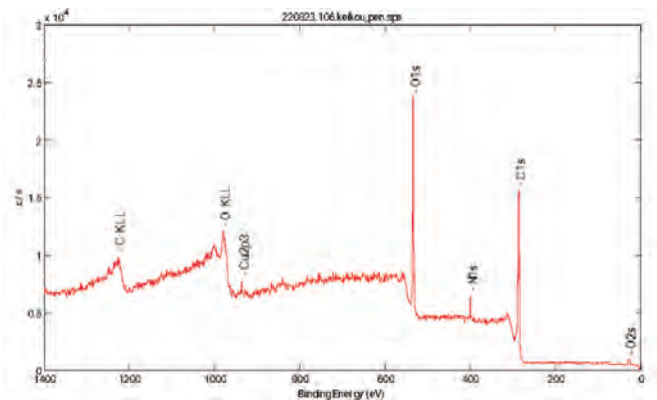
Si KA1ではサンプル間で違いは認められないが、
O KA1ではピーク強度に差があった

Oのピーク強度比から、自然酸化膜の厚みは1~2nm程度
と推測される

水性顔料マーカ：XPS① Surveyスペクトル



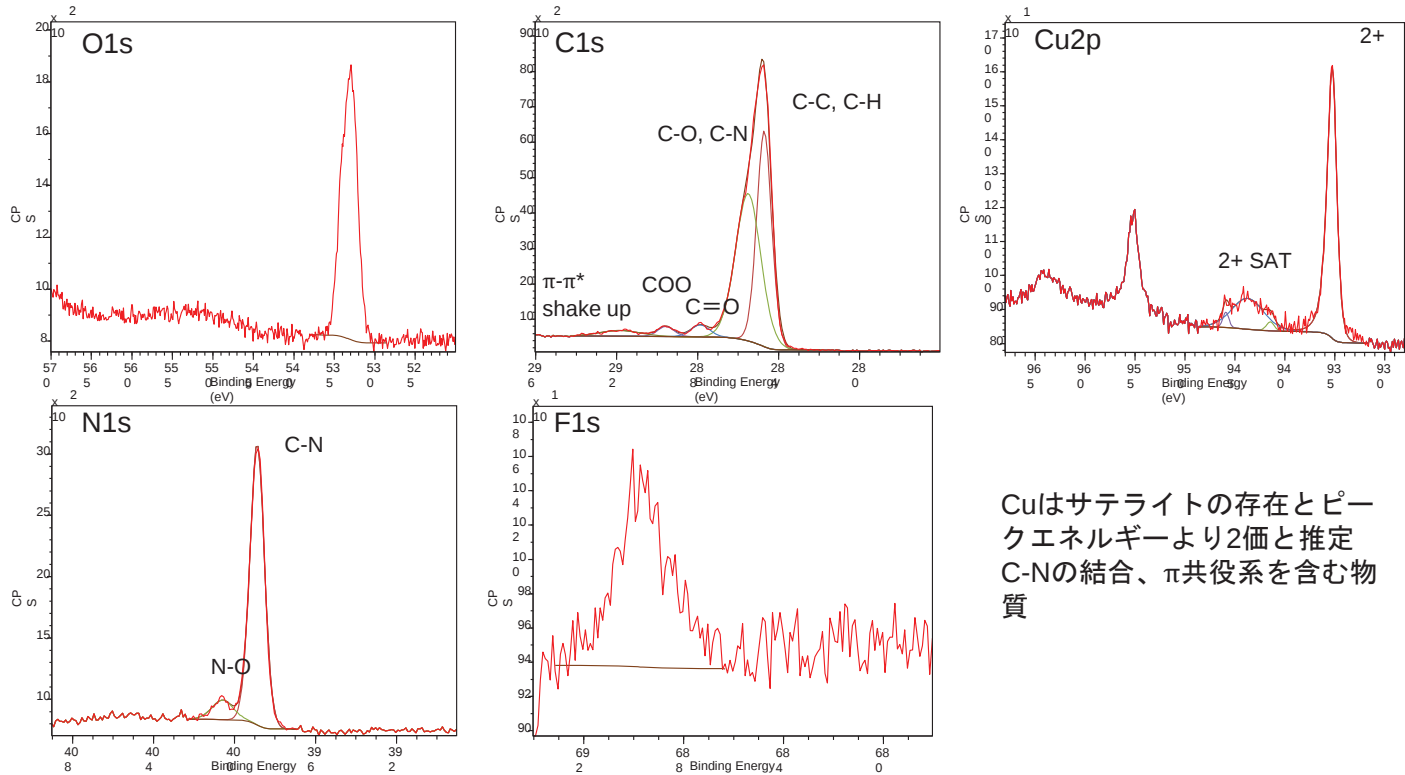
Siウェハーに塗布
C、N、O、Cu、F検出



Siウェハーに塗布
C、N、O、Cu検出

装置によって、検出元素に違いがあった
X線源の構造、検出方法によるものと推察

水性顔料マーカー：XPS② Narrowスペクトル ピーク分離



水性顔料マーカー：EPMA

Alサンプルホルダーに塗布

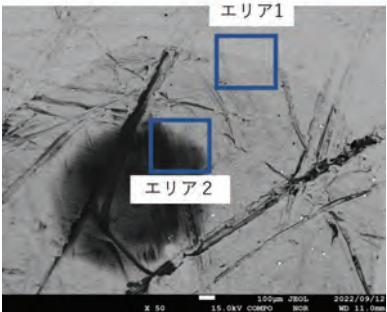


図 反射電子像

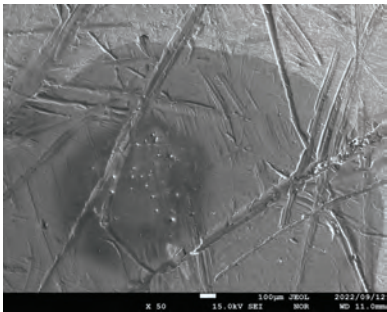


図 二次電子像

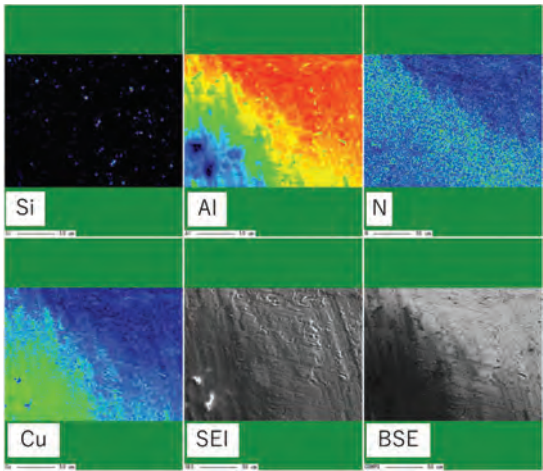
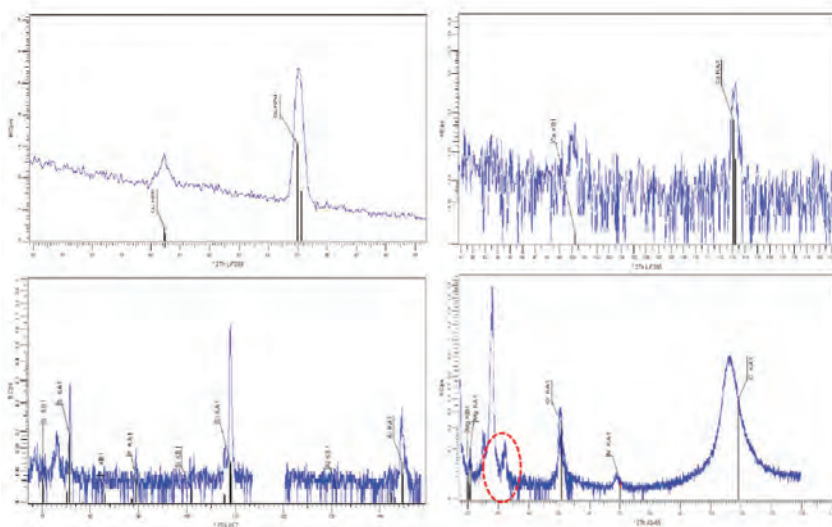


図 エリア2の元素マッピング

N,Cu含有

水性顔料マーカー：XRF

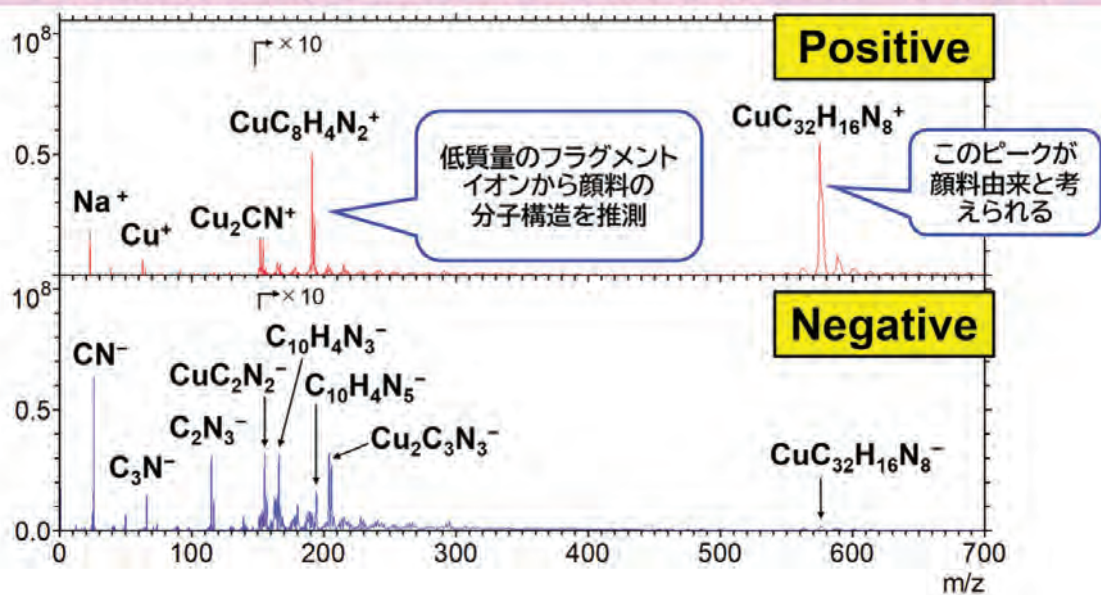
XRF



Cu, Ca, S, P, Si, C, Al, Mg
検出

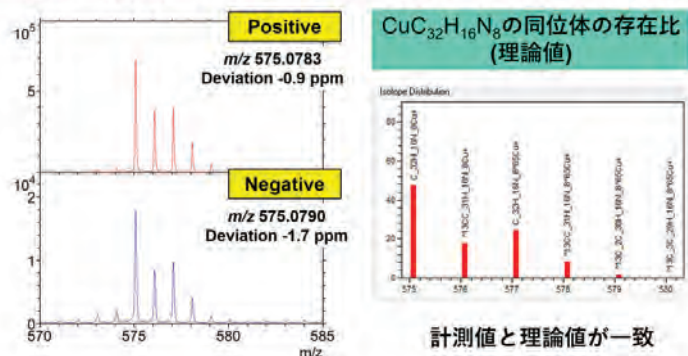
水性顔料マーカー：TOF-SIMS① 質量スペクトル

青色顔料の質量スペクトル(m/z 0-700)



水性顔料マーカー：TOF-SIMS② 質量スペクトル

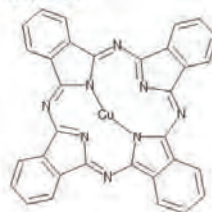
青色顔料質量スペクトル(m/z 570-585)



青色マーカー顔料の化学構造

青色顔料はフタロシアニン銅であると考えられる。

構造式



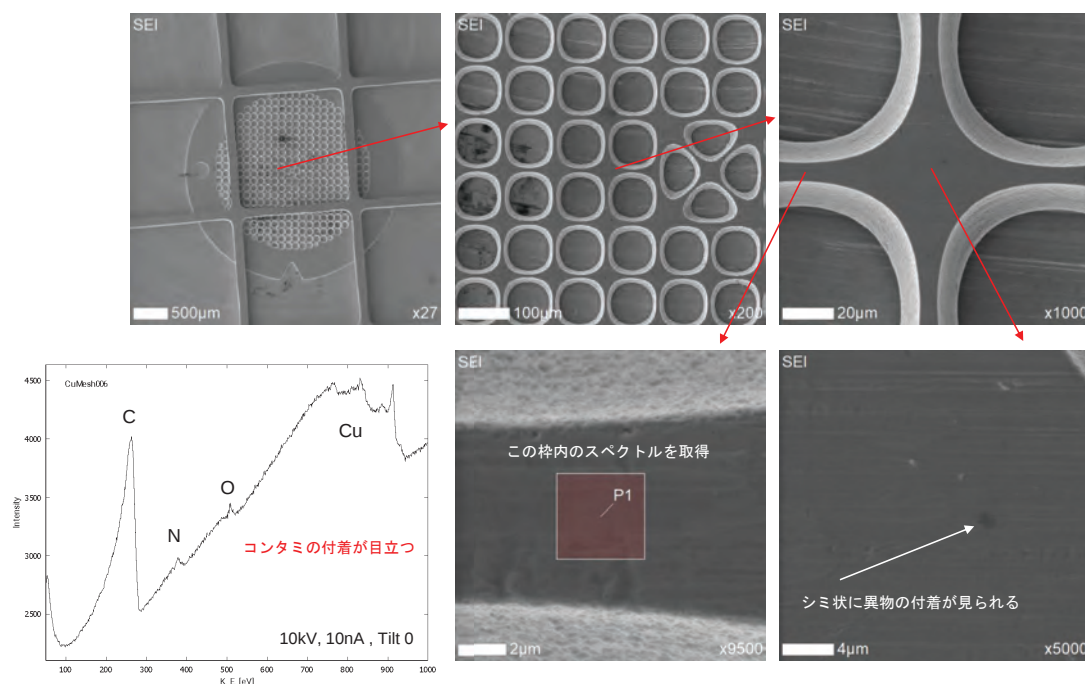
分子式: CuC₃₂H₁₆N₈

モノアイソトピック質量: 575.0788

分子を構成する各元素の単一の同位体 (最も存在比の高い同位体) から成る分子の精密質量

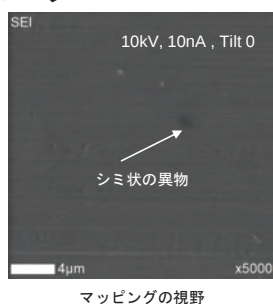
顔料成分は、フタロシアニン銅と推測される

Cuメッシュ：AES① SEM観察

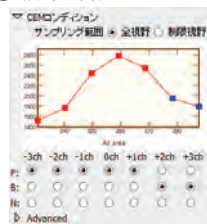


微小な異物を確認、スペクトルからコンタミネーションと推察

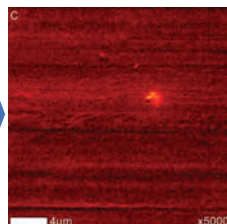
Cuメッシュ：AES② ピーク、バックグラウンド同時測定によるCマッピング



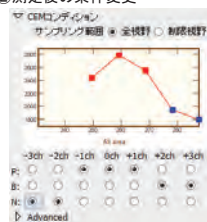
①測定時の条件



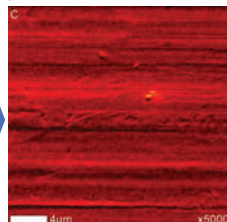
+2ch, +3chをBとして、残りのチャンネルをPとしていた



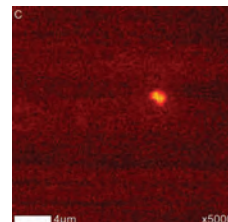
②測定後の条件変更



-2ch, -3chはPとして寄与していないため無効化した。



③凹凸の影響を軽減

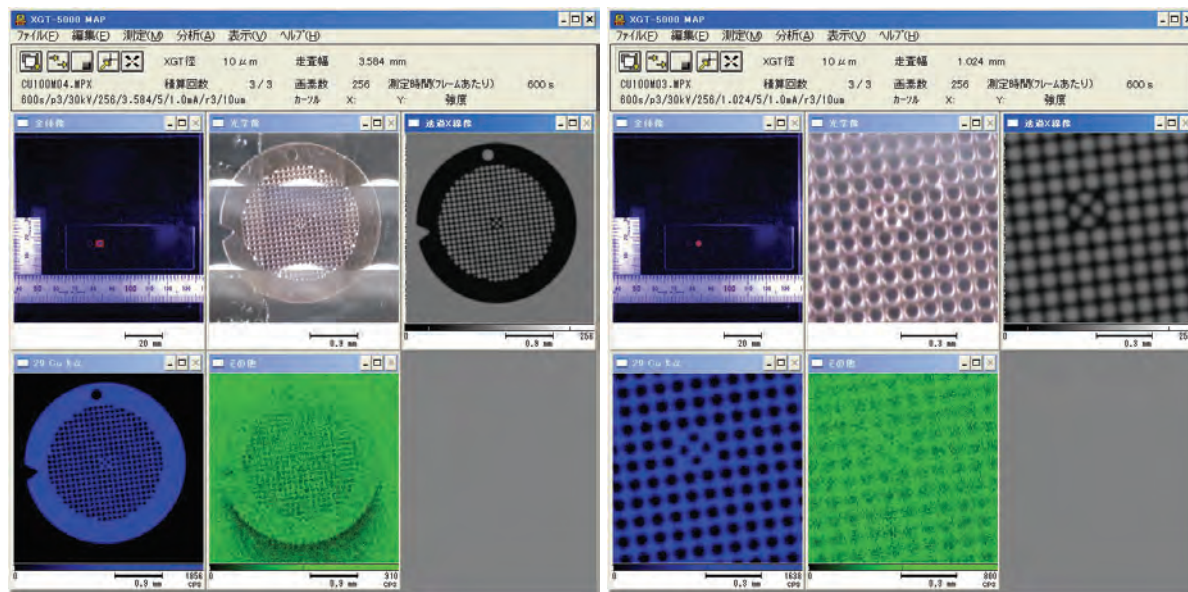


強度を(P-B)/Bに変更

EDSやEPMA、XPSでは困難な表層の微小異物をマッピング
バックグラウンドの測定により、凹凸の影響を軽減

Cuメッシュ：XRF マッピング

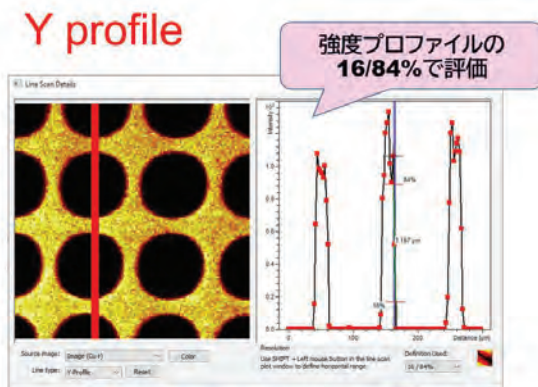
XRF (XGT-5000, HORIBA) によるマッピング例 (試料: Cu grid 100, X線径: $\phi 10 \mu\text{m}$)



多元素同時マッピング可能 (今回の条件では1フレーム当たり10分程度、3回積算)

Cuメッシュ：TOF-SIMS 測定モードによる空間分解能比較

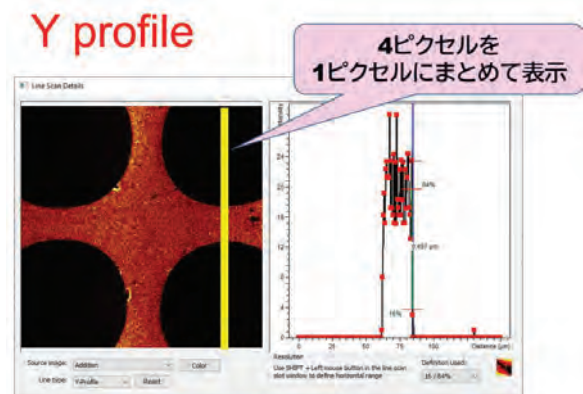
(Bunched mode)



3 か所平均値 (μm)

3.2
4.0
3.5
3.6

(Non-Bunched mode)



3 か所平均値 (μm)

0.46
0.44
0.44
0.45

空間分解能はNon-Bunched modeのほうが高い(質量分解能はBunched modeのほうが高い)

まとめ

- 共通のサンプルを測定し、多種多様な分析結果を得ることができた
- データの確認・解釈を通して、普段扱っていない分析手法の理解を深めることができた
- 分析手法の選択に参照できる資料を得ることができた
- 同じ手法でもデータの違いを確認することができた
- メンバー間でのディスカッションにより、交流を深め、連携を強化することができた