

# 工業材料のナノ表面分析

## ～あいち産業科学技術総合センター 利用促進研究～

あいち産業科学技術総合センター ・ 福岡修、杉本貴紀、野本豊和、中尾俊章

### 概要

X線照射時に得られる反射X線、光電子、オージェ電子を利用して、蒸着膜や酸化膜等、ナノメートルオーダーで形成された各薄膜試料の膜厚評価を実施。評価手法としては、膜厚スケールを考慮し、

1. 角度分解X線光電子分光法 (ARXPS)
2. X線反射率法 (XRR)
3. 深さ方向分析 (X線光電子分光法 (XPS)、オージェ電子分光法 (AES))

を実施し、測定手法の妥当性について検討。膜厚は、化学状態を考慮した上で解析。

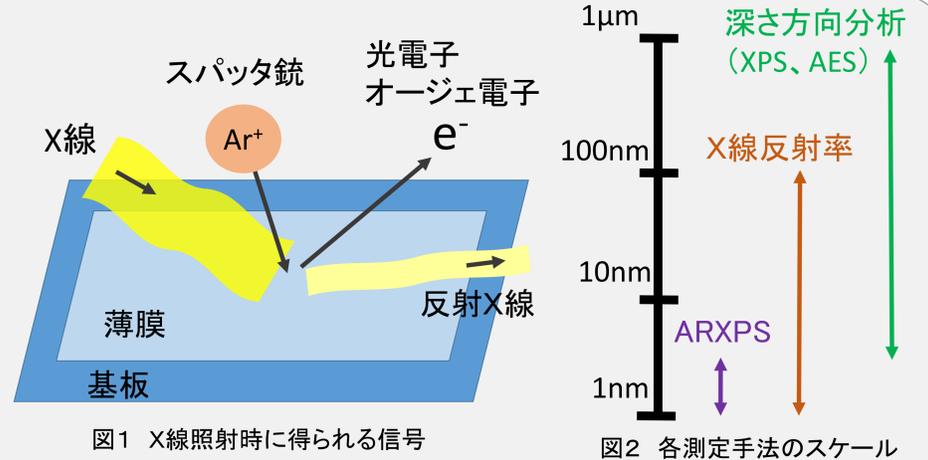


図1 X線照射時に得られる信号

図2 各測定手法のスケール

### —原理・手法—

光電子の出射角度を変えて測定した際、得られる各元素の光電子強度の変化から、膜厚を計算。計算は電子の平均自由工程を用いて以下の式から計算。

$$d = \lambda \sin \theta [(I_f / I_s) \times \alpha + 1]$$

d: 膜厚、λ: 平均自由工程、θ: 出射角  
I<sub>f</sub>: 膜中、基板元素の光電子強度  
α: 膜中と基板元素の相対感度係数比

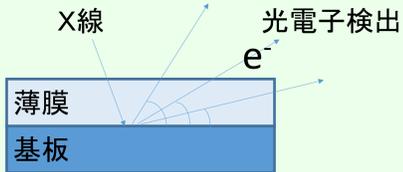


図3 角度分解光電子分光測定 の概略図

### 1. 角度分解X線光電子分光法

### —測定結果(深さ方向分析結果と比較)—

#### —試料—

市販のアルミニウム箔を用いて、一度表面をエッチングした後、大気暴露を行い自然酸化膜(数nm)を形成させた試料を使用。

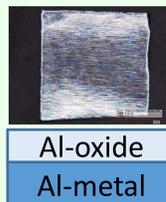


図4 Al箔写真と模式図

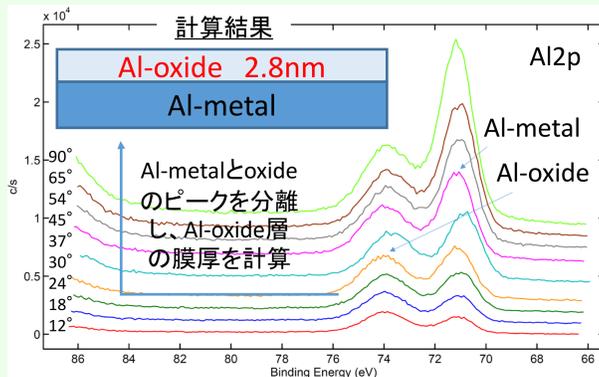


図5 角度分解時のAl2pスペクトルと膜厚計算結果 (出射角度[°]: 12、18、24、30、37、45、54、65、90)

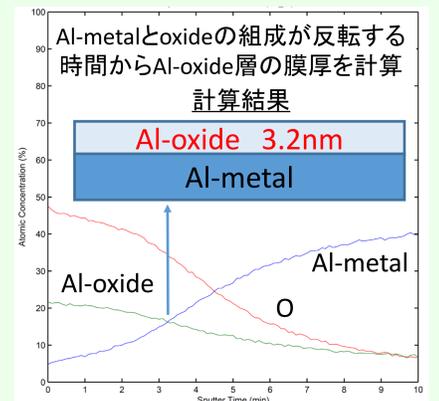


図6 Al箔の深さ方向分析結果 (スパッタイオン: Ar1kV、SiO<sub>2</sub>換算 スパッタレート: 1nm/min)

・深さ方向分析結果と同等な膜厚計算値

### —原理・手法—

入射X線に対して、屈折率が変化する薄膜表面及び界面で反射されたX線の干渉波から、フィッティングによって膜厚を計算。

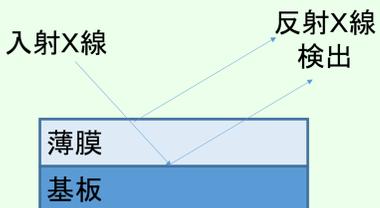


図7 反射率測定 の概略図

### —試料—

DCマグネトロンスパッタ法で成膜されたAg/Wの積層膜。基板はSi(111)面ウエハーを使用。

- 成膜条件
- ・基板: Si(111)
  - ・ターゲット: Ag、W
  - ・Arガス雰囲気
  - ・真空度: 8Pa前後
  - ・成膜時間: 1min

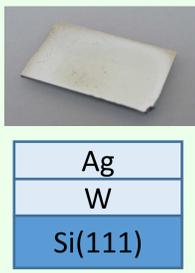


図8 成膜後写真と膜構造

### 2. X線反射率法

### —測定結果(断面TEM観察結果と比較)—



図9 X線反射率スペクトルとフィッティング

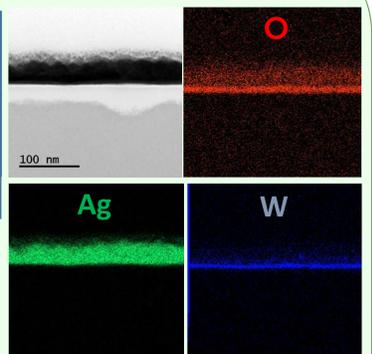


図10 断面TEM観察、EDSマッピング像

・断面TEM観察の結果と同様な結果  
・W層の密度はWO<sub>3</sub>の理論密度 7g/cm<sup>3</sup>に近い値

### —原理・手法—

試料の測定とスパッタを繰り返す手法。スパッタレートは物質によって変化。ステップ毎の各元素の光電子強度から組成を計算し、ピークフィッティングを行うことにより化学状態毎の組成に変換することも可能。

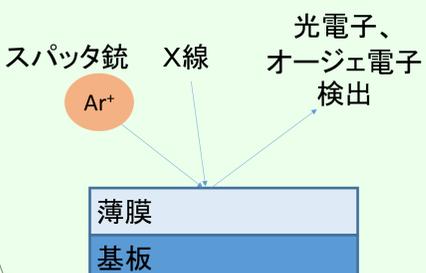


図11 深さ方向分析の概略図

### —試料—

市販の亜鉛めっき品を使用。表面に形成された酸化膜の膜厚はおおよそ数十nm。

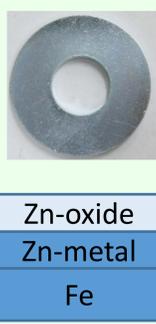


図12 Znめっき品と模式図

### —測定結果—

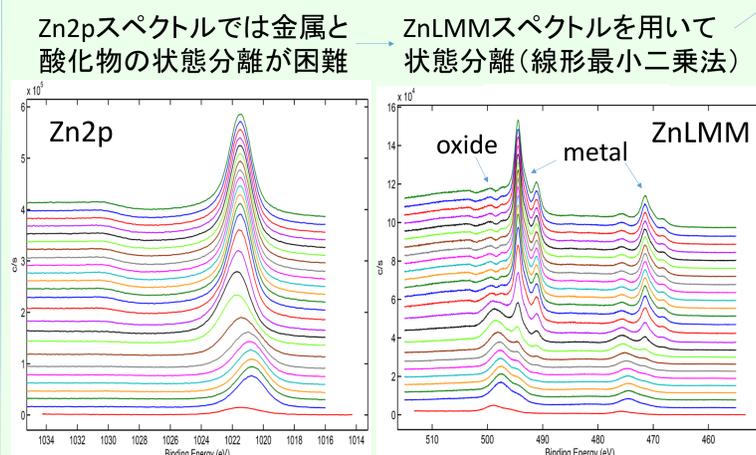


図13 深さ方向分析時の Zn2pスペクトル

図14 深さ方向分析時の ZnLMMスペクトル

状態分離したプロファイルを用いて酸化膜の厚みを評価

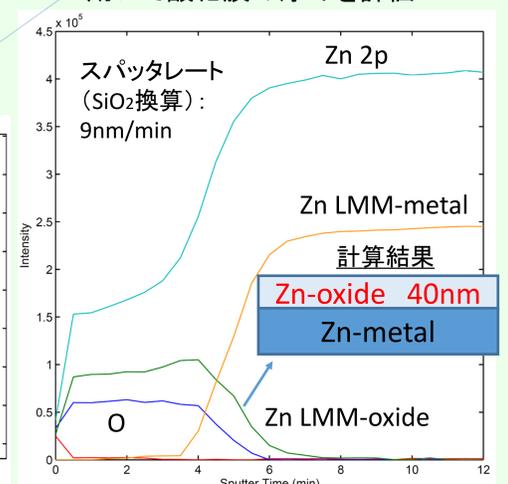


図15 深さ方向分析時の強度プロファイル (ZnはLMMスペクトルから状態を分離)

・状態分離したプロファイルを得ることによって、多成分でも正確な酸化膜の評価が可能  
・光電子とオージェ電子のスペクトルを併用することで、状態分離を容易にすることが可能