

## Application News

# 角度分解XPSと最大エントロピー法(MEM)による多層薄膜試料の層構造解析

二股 佑允

### ユーザーベネフィット

- ◆ Arイオンによる深さ方向分析では困難である、サブnm～数nmの厚みで積層された多層薄膜試料の層構造解析が可能です。
- ◆ 非破壊で試料本来の状態の膜構造を解析することができます。

### ■はじめに

X線光電子分光法(XPS)は、試料最表面の元素定性、定量、および化学結合状態の解析を行う表面分析手法の一つであり、分析深さは表面から約10 nmです。

近年では電子機器の小型化、高性能化に伴い、サブnm～数nmの薄膜を成膜した半導体など、多層薄膜試料のXPS分析のニーズが増加しています。また、これらの材料の諸特性は薄膜の膜厚、層構造に依存するため、層構造を解析することへの需要も多く見受けられます。このような試料を分析するには、角度分解XPS (ARXPS) を用います。ARXPSは通常のXPSよりさらに表面近傍の分析が可能です。しかし、深さ方向の元素濃度分布を大まかに導出することはできません。ARXPSの結果から層構造解析を行うには最大エントロピー法(MEM) を用いた解析が有効です。これにより深さ方向プロファイルを作成し、非破壊で表面から数nmの領域における層構造解析を行うことができます。

本報告ではARXPSとMEMにより、多層薄膜試料の層構造解析を行った事例を紹介します。

### ■ ARXPSおよびMEMについて

ARXPSはアナライザーに対する試料の角度を変えることで、試料の最表面近傍を分析する手法です。試料表面と検出器のなす角度(光電子取り出し角)を小さくすると、図1に示すように実効的な光電子の脱出深さが小さくなります。これを利用して光電子取り出し角を変えながらスペクトルを取得することにより、最表面近傍における試料の化学結合状態などの情報を得ることができます。

MEMは、ARXPS測定データが完全なものであると仮定して、深さ方向プロファイルを逆算するものです。想定される深さ方向プロファイルの初期モデルを建て、これをもとにARXPSのデータとフィットするようなモデルを算出します。

XPSのデータ解析ソフトであるESCApe™は、スペクトルの取得、データ処理を一つのソフトで行うことが可能です。今回ご紹介するMEMによる解析の機能はESCApeのオプションとして搭載されています。

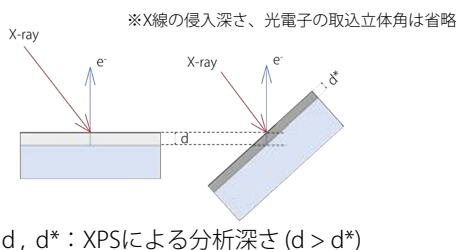


図1 ARXPSの原理

### ■分析試料

分析試料には、Si基板上にSiとZnの酸化膜を成膜した多層薄膜試料を使用しました。膜の組成と層構造は、ZnO<sub>x</sub>(0.2 nm) / SiO<sub>x</sub>(1 nm) / ZnO<sub>x</sub>(2 nm) / SiO<sub>x</sub>(1 nm) / ZnO<sub>x</sub>(2 nm) / Si基板 です。この試料をARXPSにより分析し、得られたデータをMEM解析することで深さプロファイルを作成しました。なお、表面汚染を除去するために、測定前にガスクラスターイオン銃で試料表面のクリーニングを行いました。イオン銃の条件は、無機成分にダメージが生じないもの(5kV Ar<sub>3000</sub><sup>+</sup>)を使用しました。分析条件をまとめたものを表1に示します。XPS装置はKRATOS ULTRA2 (英国名: AXIS Supra) を使用しました。

表1(a) ARXPSの分析条件

ARXPS	
X-ray Source	Monochromated Al Kα
Pass energy	Wide:160 eV Narrow:40 eV
Analysis area	300×700 μm
Charge Neutraliser	ON
Calibration	C-H =285.0 eV
Take off angle	90°, 75°, 60°, 50°, 35°, 27°

表1(b) 表面クリーニング条件

Etching Condition	
Source HT	5kV
Cluster Size	Ar <sub>3000</sub> <sup>+</sup>
Raster size	2×2 mm
Etching rate	63.3 nm/min (PLGA)

### ■MEMによる層構造解析

MEMによる層構造解析の流れを図2に示します。これからわかるように、MEM解析に必要な作業はARXPSの測定とデータ処理後のモデル図の作成、パラメーターの入力だけであり、誰でも簡単に解析を行うことが可能です。同一ソフト上で一連の作業が完了するため、ソフトウェアのウィンドウ切り替えなどの作業は不要です。

図3にARXPSで得られたZn,Siのスペクトルの一例および波形分離結果を示します。このデータから、ZnはZnO、SiはSi(O)およびSiO<sub>2</sub>の状態で存在していることが示唆されました。この結果をもとに、MEM解析を用いて深さプロファイルを作成しました。

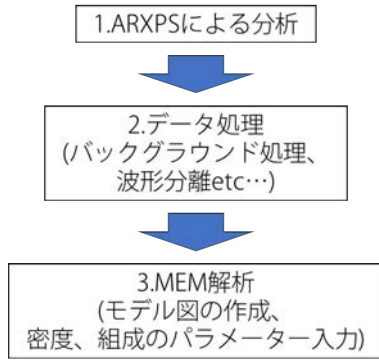


図2 ESCApeソフト上でのMEM解析の流れ

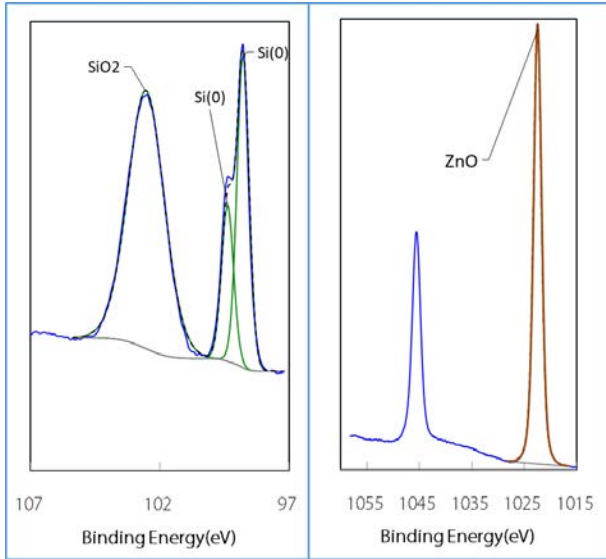


図3 ナROWSペクトルの波形分離結果  
(左: Si 2p, 右: Zn 2p 光電子取り出し角: 90° の結果のみ掲載)

MEM解析により得られたフィッティング結果および深さプロファイルを図4に示します。図4(a)にARXPSの定量結果を光電子取り出し角ごとにプロットしたものと、MEM解析結果を示します。実線が測定値、破線が解析結果を示しています。図4(a)より測定値と解析結果の差は最大で1.4 %程度であり、良好なフィッティング結果が得られていることがわかります。図4(b)に示す深さ方向のプロファイルは横軸が深さ[nm]、縦軸が各成分の濃度[%]を表しており、ZnおよびSiの定量値から層構造が確認できます。各層の厚さを導出すると、ZnO, Si(0), SiO<sub>2</sub>(~0.3 nm) / SiO<sub>2</sub>(~1.2 nm) / ZnO(~1.8 nm) / SiO<sub>2</sub>(~1.2 nm) / ZnO(~2.1 nm) / Si基板となっていることがわかりました。層構造のモデルを図5に示します。これは成膜条件から予想される層構造とほぼ一致しています。以上の結果は、MEMによって多層薄膜試料の層構造モデルの構築ができていていることを示唆しています。

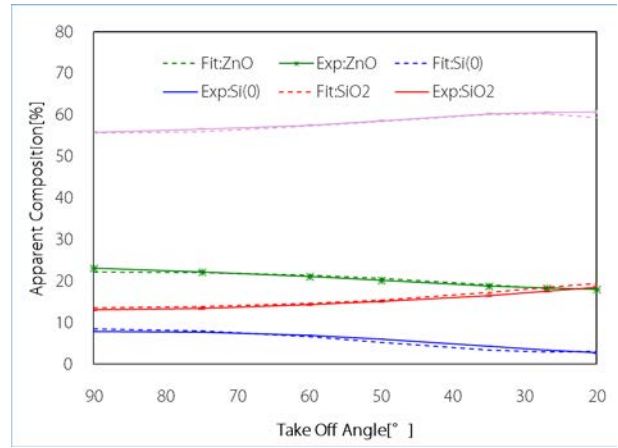


図4(a) ARXPSの測定値に対するMEM解析のフィッティング結果

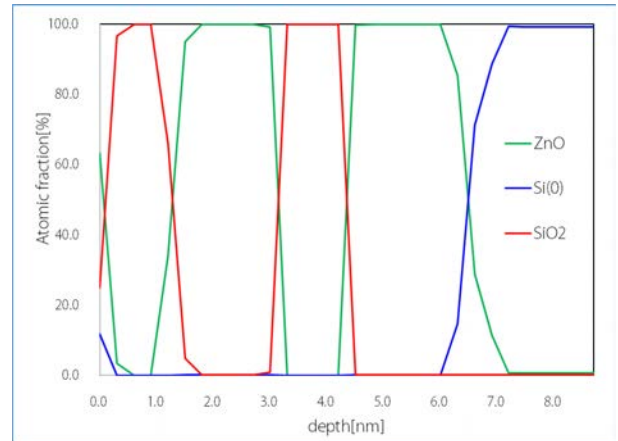


図4(b) MEM解析により得られた深さ方向のプロファイル

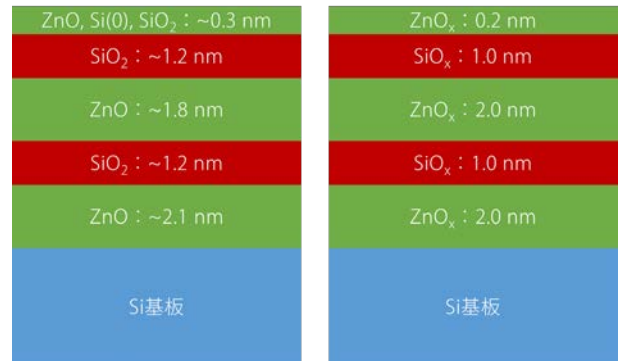


図5 MEM解析により得られた層構造モデル  
(左: MEMにより計算されたモデル, 右: 成膜条件から予想される層構造)

### ■まとめ

ARXPSとMEM解析を併用した多層薄膜試料の層構造解析事例についてご紹介しました。両者を合わせて使用することで、元素及びその結合成分の深さ方向分布を示すプロファイルを作成することができます。これにより、成膜条件から予想される構造とほぼ一致する層構造モデルが得られました。

KRATOS ULTRA2は、株式会社 島津製作所の日本における商標です。

**株式会社 島津製作所** 分析計測事業部  
グローバルアプリケーション開発センター

01-00279-JP 初版発行: 2022年 3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していません。

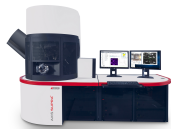
最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。  
<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm>  
会員情報サービス Shim-Solutions Clubにご登録いただけますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。  
新規登録は、<https://solutions.shimadzu.co.jp/> よりお願いします。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

© Shimadzu Corporation, 2022

＞ アンケート

**関連製品** 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



＞ KRATOS ULTRA2  
(英国名AXIS Supra<sup>+</sup>)  
イメージングX線光電子分析装置



＞ KRATOS Nova  
イメージングX線光電子分光分析装置

## 関連分野

＞ 石油・化学工業

＞ 電気・電子

＞ 自動車

＞ 価格お問い合わせ

＞ 製品お問い合わせ

＞ 技術お問い合わせ

＞ その他お問い合わせ