

試料固定方法の違いによる影響について

三重大学工学部工学研究科技術部

梅田直明

umeda@elec.mie-u.ac.jp

1. 概要

X線や電子線によるミクロンやナノレベルの測定では様々な要因が結果に影響を及ぼす。今回、光電子分光分析^{注1}装置（XPS）により2種類の材料、4種類の試料固定方法で測定を行い、測定結果を比較した。また、この結果比較から生じた違いの考察を行ったので報告する。

*注1・・・光電子分光分析では試料表面にX線を照射することで試料から発生する光電子のエネルギー値から構成元素や化学結合状態を知ることができる。

2. 測定環境

測定はアルバック・ファイ株式会社のX線光電子分光分析装置（型式：PHI Quantera SXM）で行った。測定を行う試料によっては帯電が起こることがあり、この帯電を緩和する機能として本装置には2つの帯電中和（電子供給、表面電子除去）が備わっており、今回この帯電中和機能をON、OFFすることで比較を行った。また、用いた試料は材料の状態などで結果に影響がでないように同一ウェハの試料を切り出して用いている。

3. 試料の選定

調査を行う試料として一般的なシリコンウェハ（Si）と工業用サファイア（ Al_2O_3 ）を用いた。また、これらの試料を2つの帯電中和機能をON、OFFの操作を行い、2つの帯電中和機能をONとした「中和あり」、電子を供給するE-neut機能のみを使用した「E-neutのみ」、帯電中和機能をオフとして測定を行った「中和なし」の3パターンの状態でSurvey測定^{注2}を行い、測定結果を重ねて比較した。するとシリコンで違いはほぼみられず、サファイアでは図1のように中和なしの結果で高エネルギー側の左へ大きくシフトした。絶縁性が高い試料については中和を行わないと大きくシフトすることからサファイアは絶縁性が高いと確認することができた。このことから今回の調査を導電性の観点からみると絶縁性が高い材料（サファイア）とあるていど導電がある材料（シリコン）とで調査を行ったことになる。

*注2・・・Survey測定とは広いエネルギー範囲を測定することでX線を照射した範囲かつ数nm深さの領域に存在する水素、ヘリウムを除く元素構成を調べることができる。

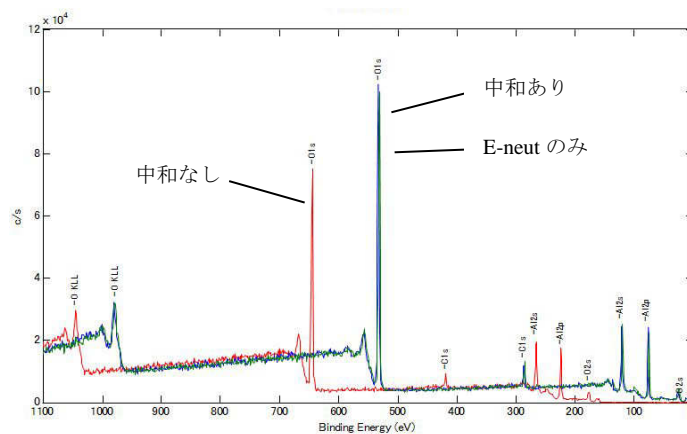


図1. Survey測定比較（サファイア）

4. 試料固定方法

試料は図2のNO.1（装置メーカー治具・市販ネジ）、NO.2（装置メーカー治具）、NO.3（市販ネジ・ワッシャー）、NO.4（SEM用導電性両面カーボンテープ）のように固定した。さらに同一試料上の複数個所でも測定を行い合計12点の測定を行った。

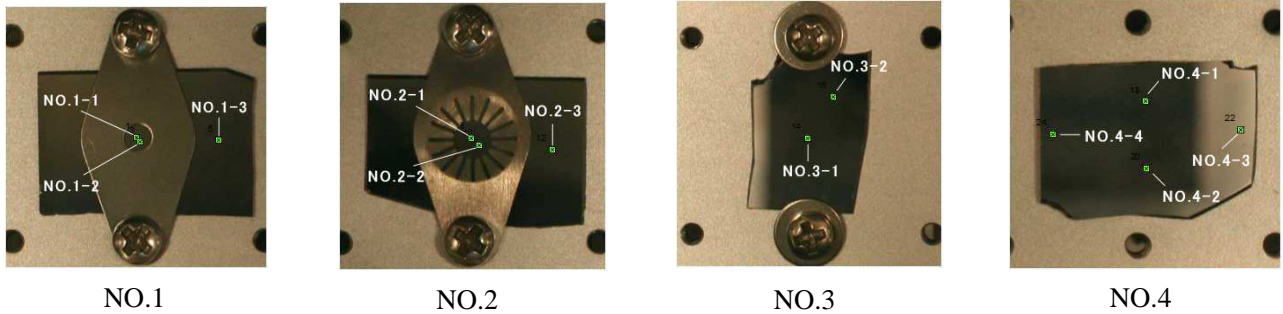


図2. 固定方法と測定点

5. 試料固定方法および帯電中和による影響について

固定方法の違いによるピークシフトを検証した結果を図3、図4に示す。また、図2で示した12の測定点を各図一番下からNO.1-1、NO.1-2・・・NO.4-4という形でスペクトルを上下に並べてピーク的位置を容易に比較しやすいようにした。この結果から図3のシリコンにおいては導電性両面カーボンテープの測定結果であるNO.4-1からNO.4-4の4点について低エネルギー側へシフトしていることがわかる。図4のサファイアでの比較では中和ありの場合で違いはほぼなく、E-neutが固定方法の違いでかなりのばらつきが出た。中和なしについてはピークが高エネルギー側へ大きくシフトしたため観察範囲外となり結果を示すことができなかった。

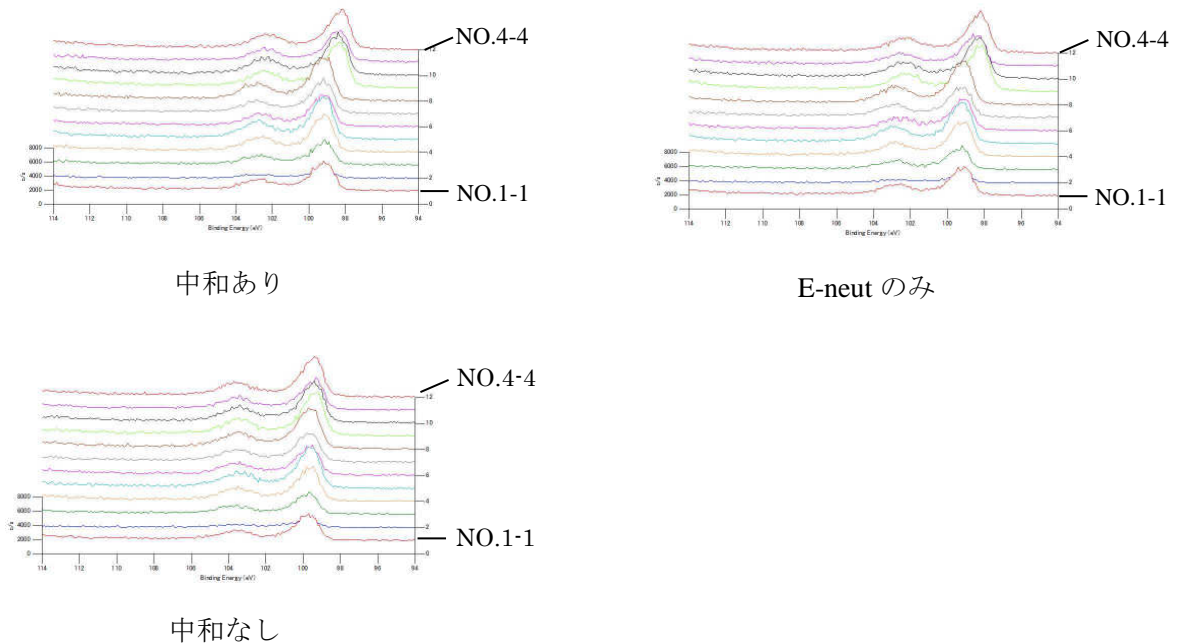


図3. 帯電中和状況および固定方法の違いによる比較（シリコン Si2p ピーク）

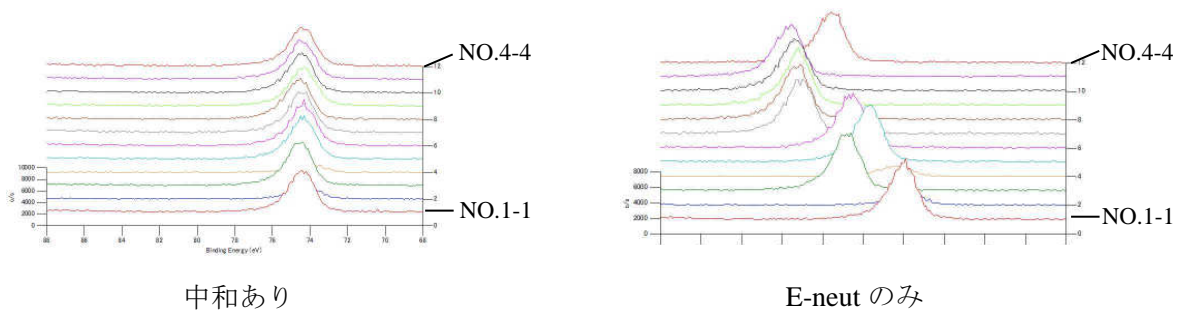


図 4. 帯電中和状況および固定方法の違いによる比較 (サファイア Al₂p ピーク)

図 5 は同一測定点 (NO.1-1) で帯電中和の状況を変化させて測定を行った結果である。シリコンでは帯電中和を行わなかった場合のみ高エネルギー側へ少しシフトすると共に強度も少し減少している。サファイアでは E-neut のみの場合には 2eV 程度高エネルギー側へシフトし、中和なしの場合には大きく高エネルギー側へシフトしてしまっている。

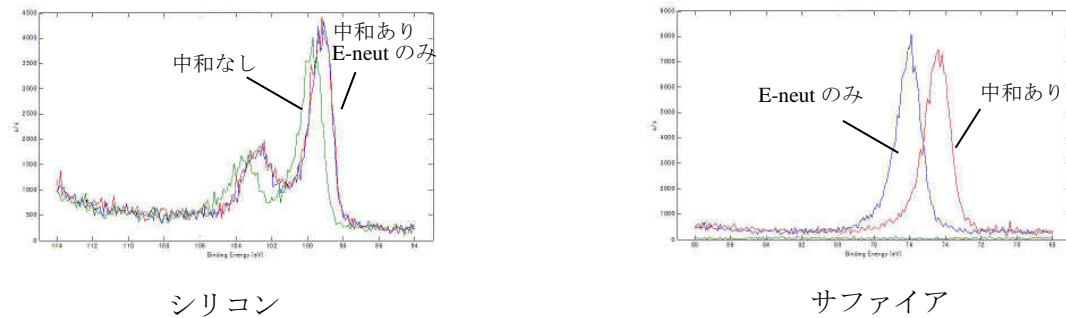


図 5. 同一測定点における帯電中和比較

6. まとめと考察

調査を行った 4 種類の固定方法では両面カーボンテープのみ試料台と直接接触がないため帯電の影響が一番大きく出たのではないかと考えられる。また、アルバック・ファイ株式会社が各元素や化学結合状態でのピーク値をまとめた HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON を参考に今回の結果を検証すると本装置 X 線は Al K α であるが、シリコン試料における Si 2p の Si 値は 99.3eV、サファイア試料における Al₂p の Al₂O₃ 値は 74.0~74.5eV となっている。この数値から 2 種類の帯電中和機能を使用した「中和あり」の測定結果以外はピークのシフトやピーク強度の減少が起こったため、絶縁性が高い材料でありかつ帯電中和機能を使用することができない場合は絶対的な指標となる元素ピークでの帯電補正が必須と考えられる。

このことから絶縁性が高い試料をカーボンテープのように試料台と試料が直接接触していない試料固定方法を選択し、かつ帯電中和機能が備わっていない測定環境では注意が必要であると考えられる。

参考文献

Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy、John F. Moulder 他、ULVAC-PHI, Inc