

表面分析入門セミナー 第1回

技術営業 山本 陽一

1. 初めに

分析には様々な方法があり、またその方法によって様々な分析装置があります。ひとつの方法で、そしてひとつの装置で全ての分析を行えるものは今の所存在せず、目的に応じて、これらの方法／装置を選んで使用するしかないのが実情です。

また、サンプルを装置に入れば自動的に結果が出てくるのではなく、正しい前処理と正しい手法で測定を行わないと正しいデータが取れないという状況にあり、加えて、出てきてデータを正しく解釈しないと、本当の原因とはかけ離れた結果をお客様に提出してしまうということになりかねません。

つまり、装置があるだけでは正しい結果が出せず、知識と経験を積んだ人が、それもその分析方法に精通した人が装置を使用しないと、本当の結果を出せないというのが現実です。また、装置そのものもびっくりするような値段の物が多いです。

分析を専門にされておられない方が、分析を依頼される場合は、分析機関に相談される必要があるかと思いますが、実際の工程にフィードバックされる場合は、分析機関から出てきたデータがある程度解釈される必要があると思っております。そのために少しでも皆様のお役に立てればと思い、沢山ある分析方法の一部になりますが、表面分析関連の簡単な原理と簡単な事例を紹介させて頂きたいと思っております。

尚、分析には時間がかかります。精度よく測定し正しく解析するためには、何度も測定し直すことも良くあります。お急ぎの場合が多いのは承知しておりますが、間違った結論を避けるためにも、分析をご依頼頂きます場合は、出来るだけ時間の余裕を頂けますようお願い申し上げます。

2. 表面分析の概要

2.1 表面分析とは

名前の通り、サンプルの表面付近を分析するため、表面分析と呼ばれます。

表面からどれくらいの深さまで分析するのかというと、約1nmから10nm程度のところまで分析します。これは分析の目的と手段によって異なります。

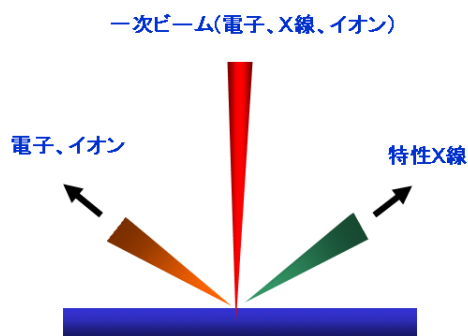
製品の高度化に伴い、製造工程で発生する僅かな汚染や表面の変質が原因で、製品に不良が発生するようになってきています。これらの原因調査のために、表面分析が使用されています。

2.2 測定のための入射線と測定すべき放出粒子

表面分析は何かを分析したい箇所に入射して、出てくる何かを測定してどのような元素や分子が存在するかを分析します。入射するものとしては、主に電子、X線、イオンがあります。分析できる領域や分析深さおよび取り出せる情報はこれらの入射させるものにも関連しています。電子を入射すれば最小数十nmオーダーの非常に小さな領域まで分析可能ですが、電荷が溜まりやすいため絶縁物の測定は難しい事が多いです。X線は分析領域を小さくすることは難しいですが、電荷が溜まりにくいので、工夫すれば絶縁物の測定も比較的容易に行えます。イオンを使えば表面の分子や原子を取り出せますので、その質量から分子構造を得られたり、元素をppm以上の高感度で検出することが可能になります。

測定すべき放出粒子等ですが、X線はサンプルの奥深くからも出てこれるので、表面の分析には適さない場合が多いです。電子は原子に散乱され、サンプルの奥深くから出てくるのが難しいため、初期から表面分析に使用されています。

2次イオンはサンプルの極表面からしか発生せず、半導体の不純物濃度のプロファイル測定には古くから使用されています。有機物に対しては測定が難しかったようで、本格的に分析に使用されるようになったのは飛行時間型のSIMSが開発されてからです。



2.3 表面分析装置の種類

表面分析には以下の様なものがあります。

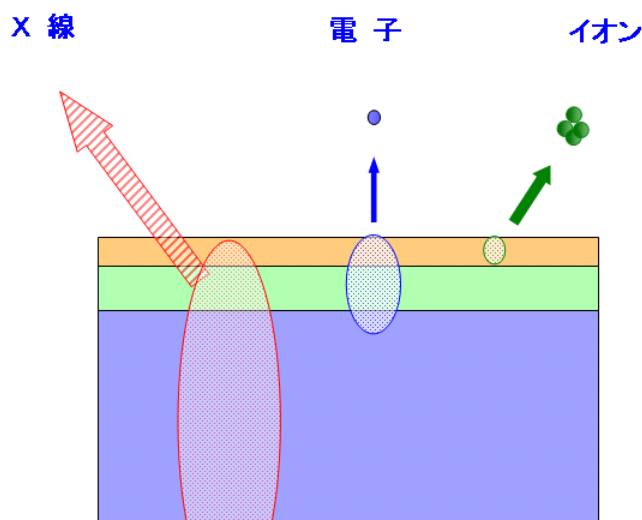
何処までを表面分析の装置とするかは議論があるかと思いますが、表面を分析する装置、あるいは表面を分析できる装置という意味合いでリストアップさせていただきます。

分析手法	略語	入射	測定対象
オージェ電子分光分析	AES	電子	電子
X線光電子分光分析	XPS	X線	電子
2次イオン質量分析	SIMS	イオン	イオン
飛行時間型2次イオン 質量分析	TOF-SIMS	イオン	イオン
ラザフォード後方散乱	RBS	イオン	反跳イオン
水素の前方散乱	HFS	イオン	水素

2.3 分析の深さ

出てくる二次イオンを測定対象とする装置は、イオンが深くからは出てこれないため、1から2nmの分析深さであると言われていています。出てくる電子を測定対象とする場合は、比較的深く、5から10nm程度と言われていています。ただ出てきやすさは表面の方が容易ですので、表面付近からは沢山電子が出てきて、10nm付近から出てくる電子は少ないと考えられます。

尚御参考までに、出てくるX線を測定する場合は、2から3 μ mの深さからも出て来れますので、サンプルの深くでもX線が発生している可能性のある場合は、表面付近以外の深からの情報が大量に含まれていることになります。



X線、電子、イオンの脱出深さのイメージ

2.4 真空

表面分析の装置は、電子やイオンのエネルギーや質量を測定する必要があるため、ほとんどの装置は超高真空中で分析を行うようになっています。このため、揮発性のある物質は分析不可能です。また、サンプルから大量の残留ガスが発生するような場合は、予めガスをある程度出しきってから、分析用の真空チャンバーに入れないと装置を壊したり、汚してしまうことになります。特に検出感度が高い装置の場合は、チャンバー内が汚染されてしまうと、別のサンプルへの再付着が起こってしまい、もともとのサンプルには存在していない汚染物質を検出してしまうことになってしまいます。

超高真空というとほとんど空気が無いようなイメージを持たれているかと思いますが、表面分析の観点から見ると、無視できない量の分子が存在しています。表面分析で一般的に使用されている真空度では、1cm³ 当たりに数千から数万の分子が存在すると言われていています。実際に分析していると、通常の真空装置では軽元素が取り除きにくいようで、例えば水素、炭素、酸素などがサンプルに再付着するのが認められます。

実際にある例としましては、XPS でシリコンのウエハを分析装置内でアルゴンのイオンでエッチングしてシリコンしか検出されないようにしてから、1日そのまま超高真空中で保管し、同じ場所を再び測定すると炭素がはっきり検出されるようになります。これは真空中に存在している炭素を主とする分子がシリコン表面に再付着したものと考えられます。

通常のサンプルはシリコンウエハのようにきれいではありませんから、サンプル自身からも大量のガスが発生します。これらのガスは測定中に分析箇所にも再付着することがあり、例えば AES で測定中に相対的に炭素のピークがどんどん大きくなっていったり、酸化膜の深さ方向の分析を行った時に、酸素がいつまでたっても強いままであったりするような現象が見られます。一次ビームに電子を使用する場合は、入射電子によりサンプル表面に炭素が焼きつくのを見ることが出来ます。

以上のように、分析結果を正しく判断するためには、真空といっても測定に影響を及ぼす程度のガスが存在している可能性があることを、念頭においておく必要があります。

次回に続く