

シリコン基板上に堆積させた金微粒子の XPS 分析

○猪狩佳幸^{A)}、掛札洋平^{B)}、米田忠弘^{C)}

^{A)}東北大学多元物質科学研究所 技術室

^{B)}立教大学 理学部化学科

^{C)}東北大学多元物質科学研究所 先端計測開発センター

概要

東北大・多元研・材料物性総合研究棟Ⅱ号館1階の共通機器室に設置されている島津(Kratos)製の複合表面分析装置 AXAM800-i は平成4年に特別設備として多元研・科学計測研究棟に設置されたもので、既に18年を経過する装置である。現在の所属は、先端計測開発センター・走査プローブ計測技術研究部(米田研究室)であり、技術室職員が研究プロジェクト支援のエフォートの一つとして、管理・運営を担っている。この複合表面分析装置は、設置当初に搭載されていた低速電子回折(LEED)と二次イオン質量分析(SIMS)の機能を失ったが、現在でも X 線光電子分光(XPS)、オージェ電子分光(AES)、紫外光電子分光(UPS)、アルゴンイオンエッチング機能、試料加熱機構が搭載され、複合的な固体表面の分析が可能な状態で維持されている。装置の経歴として、設置から10年間ほどは、超高真空分子線装置と連結させて、シリコン単結晶表面の炭化反応、窒化反応、アルミニウム表面の窒化反応、ダイヤモンド表面の窒化反応といった、表面化学反応素過程の研究に活用され、担当教授の退官後3年間ほどは研究所の共通機器として、利用料を徴収しながら研究所内外の研究室からの分析依頼を請け負っていた。その後、平成18年に多元研・材料物性総合研究棟に移設されてからは、主に外部機関と連携して行われる研究において、固体試料の組成分析や化学結合状態の分析に活用されている。最近の主な成果として、仙台電波高専との ZnO 上に担持した GaN に関する研究、トヨタ自動車との CeO₂ 微粒子に関する研究、民間企業への学術指導としての XPS 分析などが挙げられる。

今回は、立教大理学部化学科・枝元研究室から依頼のあったシリコン基板上に堆積させた金微粒子の XPS 分析に関連して行われた、シリコン表面に真空蒸着した金薄膜の XPS 分析の結果を中心に報告する。

1 XPS 分析

使用している複合表面分析装置は、高感度ではあるが高分解能ではない Mg K α 線(1253.6eV)を発生する X 線銃と感度は高くないが Al K α 線(1486.6eV)を単色化して高分解能の分析が可能な X 線銃の両方を持っている。今回の分析は、試料の位置確認やアウトラインの確認のために Mg K α 線を使い、詳細な試料の組成分析(Wide Scan)および化学結合状態分析のための分析(Narrow Scan)には単色化した Al K α 線(1486.6eV)を使用した。更に、アルゴンイオンエッチング機能と組み合わせ、シリコン基板上に形成された金薄膜層内の組成および構成元素の化学結合状態が、深さによってどのようになっているのか詳細に調べた。

なお、光電子を取り込むレンズ系にコリメータが設置されており、単色化した Al K α 線の直径(約2mm)より更に小さい領域(0.6mm、0.2mm、0.1mm)の分析が可能になっている。実際に、シリコン基板上に堆積させた金微粒子を分析するときには、試料の幅が狭く試料ホルダーの信号が混入する可能性があったため、分析領域を直径0.6mmの大きさに絞り込んで、エネルギー分解能だけではなく、空間分解能も上げて行っている。

1.1 X 線光電子分光法(XPS)

X 線光電子分光法は、英語では X-ray Photoelectron Spectroscopy なので、略して XPS と呼ばれる。また、そ

の特徴から Electron Spectroscopy for Chemical Analysis とも呼ばれたため、ESCA(エスカ)と略される場合もある。

真空中で固体表面に X 線を照射すると二次電子の他に特定の運動エネルギーを持った光電子が放出される。この光電子の運動エネルギーと仕事関数を照射した X 線のエネルギーから差し引くと、その電子が原子内に存在していたときの結合エネルギーを求めることができる。そして、この結合エネルギーは、既にほとんどの原子について同定されているので、計測されたスペクトルから試料の組成を知ることができる。また XPS は比較的分解能が高いので、ピークの形状に、検出された電子が固体表面内で所属していた原子の化学結合状態によって引き起こされた化学シフトを見出すことができる。この化学結合状態の分析が可能であることと、中和銃を併用することで絶縁体に対しても使用が可能であるというのが、他の電子分光法と比べて XPS の特徴ともなっている。更に、光電子が固体内部から真空中に脱出するための平均自由行程が数 nm から数十 nm であることから、表面近傍の情報のみを得ることができるというのも特徴の一つである。

1.2 アルゴンイオンエッチングと深さ方向分析

希ガスのアルゴンを電子衝撃でイオン化し、そのイオンを高電圧(3kV~5kV)で加速して試料に照射すると、固体表面を削り取る(エッチングする)ことができる。島津(Kratos)から提供されたエッチングレートは、1~2nm/min であるが、真空蒸着した金薄膜の分析では、アルゴンビームの中心位置が XPS 分析位置からずれていたため、実際のエッチングレートは 0.2~0.5nm/min 程度と推定される。

なお、シリコン基板上に堆積させた金微粒子の XPS 分析の際は、試料位置を調整して、1~2nm/min のエッチングレートに近い状態で行った。

2 半導体基板と金属

近年の固体表面の研究は、ナノテクノロジーという言葉に代表されるように、より薄い薄膜あるいは単分子層の形成へと向かっている。半導体基板上に金属をナノレベルで配置しようとする場合、真空蒸着法による薄膜形成の他に金属コロイド溶液を使って自己組織化的に金属微粒子を並べる方法などがある。ここで、半導体基板として、表面が自然酸化膜で覆われたシリコン単結晶基板表面を用いて金を堆積させた場合、作成法によって基板のシリコン原子の挙動(拡散)が異なることが分かってきた。

本研究では、シリコン基板に真空蒸着した金薄膜を XPS で分析し、その内部で金およびシリコン原子がどのような化学結合状態を示しているのか確認した。また、原子間力顕微鏡(AFM)の結果及び文献から、作成した金薄膜は原子レベルで平坦ではなく、粒子状の構造をとっていることが示唆されている。

3 XPS 分析結果

3.1 代表的なスペクトルについて

試料表面に存在する元素が分かる XPS Wide Scan スペクトルを図 1 に示す。

実線はアルゴンイオンでエッチングする前の組成で、メインピークは金微粒子に由来する Au 4f である。その他に酸素(O 1s)、炭素(C 1s)が存在することや、シリコン基板に由来すると思われる Si 2p と Si 2s もわずかなのであるが確認できる。

破線はアルゴンイオンエッチングを 20 分行った後の組成で、金微粒子からの Au 4f とシリコン基板からの Si 2p のピーク強度がほぼ同じであることが分かる。ただしこれは、直感的に理解しやすいように選択したもので、実際の存在量に対し、Au 4f は 4.95 倍、Si 2p は 0.27 倍の信号強度であるため、解析を行うと、この段階でエッチングが相当進んでいることが分かる。

点線は、アルゴンイオンエッチングを 100 分行った後の組成で、Si 由来のピークのみが観察された。この

ことから、堆積していた金は完全にエッチングされたことが分かる。

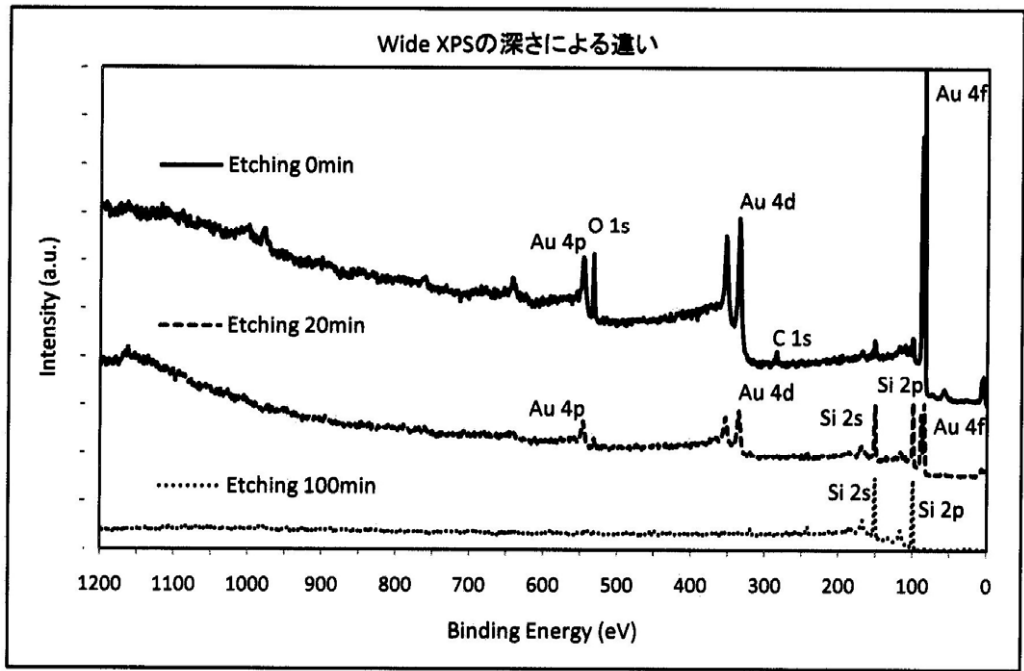


図 1. XPS Wide Scan による組成分析結果

続いて図 2 に、試料表面に存在する各元素の化学結合状態が分かる XPS Narrow Scan の結果を示す。ここでも、各成分について、アルゴンイオンエッチング前のピーク、アルゴンイオンエッチングを 20 分行った後のピーク、100 分行った後のピークを重ねて表示している。

特徴的なピークとして、金微粒子の Au 4f は、最表面では Au-Au 同士の金属結合をしている成分が支配的であるのに対し、エッチングを行うと Au-Si 結合を示すピークが現れる。その成分はエッチング時間が増加すると徐々に増え、エッチング 20 分の段階では、ほぼ全体の半分近くを占めていることがわかる。

また、シリコンの Si 2p を見てみると、アルゴンイオンエッチング前の最表面に、酸化したシリコンである SiO₂ と帰属される 104eV にピークが存在しているが、エッチングを進めるとこのピークが出てきていない。このピークは基板表面の酸化膜、

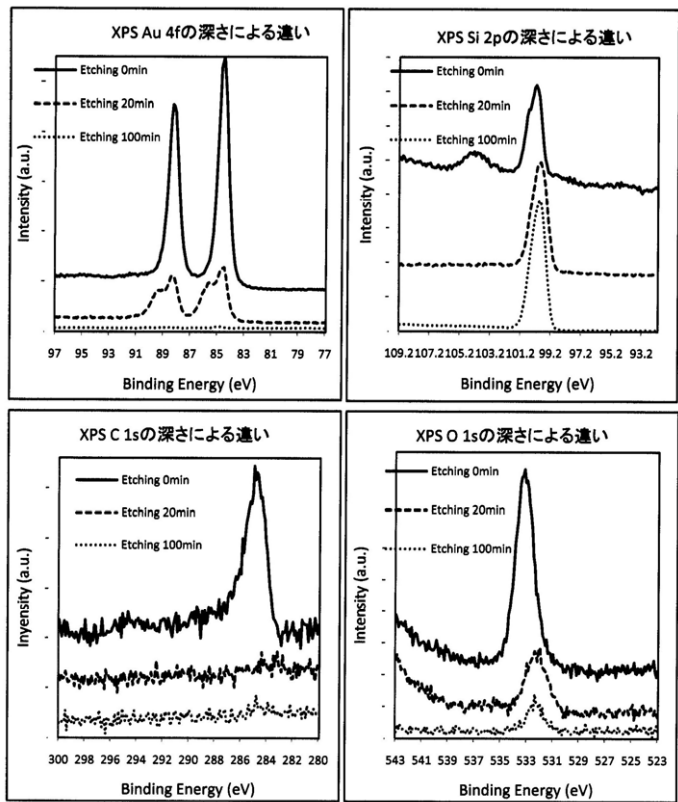


図 2. XPS Narrow Scan による化学結合分析結果

または金表面に Si 原子が拡散し、大気中で酸化されて生成した SiO₂ に由来すると考えられる。これらのピークは、Au 4f のピークを詳細に分析することで解析できる可能性がある。

酸素については、最表面から基板近傍まで存在していることが分かるが、ピーク位置と形状から、最表面と金微粒子堆積層では結合している相手が異なることが示唆される。すなわち、金または金シリサイドに結合している酸素が存在している可能性がある。

炭素については、アルゴンイオンエッチングの初期の段階で激減していることから、単純な表面汚染物質ではないかと思われる。

3.2 構成元素の存在比について

金微粒子を堆積させたシリコン基板を構成する成分が、最表面からどのような比率で存在するのか、深さ方向の距離に相当するアルゴンイオンエッチング時間を横軸として、図 3 に示す。

各々の成分の光電子の信号強度はフッ素の F 1s を 1 として規格化された感度係数によって補正され、更に表面に存在する四つの成分の合計を 100 とした相対比となっている。

AFM によって見積もられた金薄膜の厚さが約 8nm だったことから、アルゴンイオンエッチングのエッチングレートが約 0.2 ~ 0.5nm/min 程度であることも、この結果から推測できる。

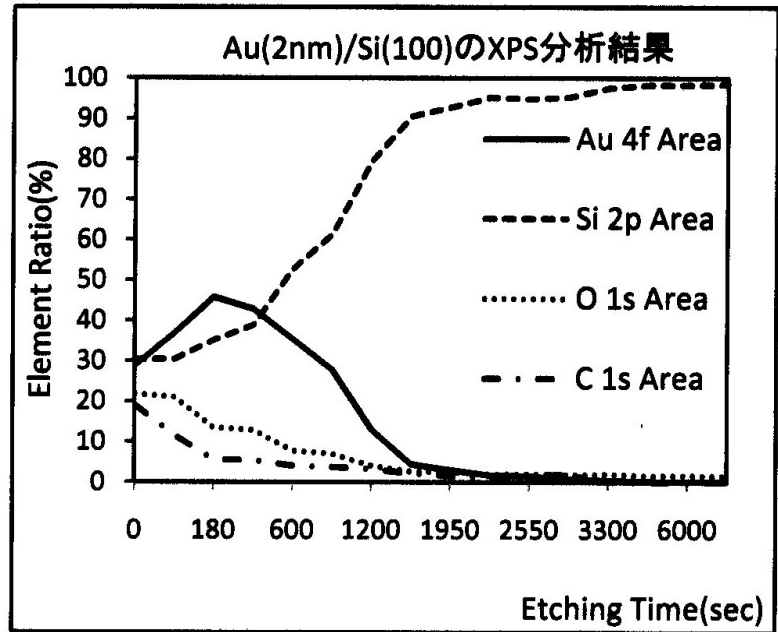


図 3. 表面構成元素の存在比

4 まとめ

(100)面を持つシリコン単結晶基板に金を真空蒸着した試料の XPS 分析をおこなった。この試料は、金微粒子を堆積させた試料に対する標準試料として作成したものである。

アルゴンイオンエッチング機能を使い、金薄膜の最表面からシリコン基板までの深さ方向について、組成分析と化学結合状態の分析を行った。その結果、もともとシリコン基板にあった酸化膜が金微粒子層を拡散し、最表面に移動している可能性があることと、金とシリコンが化学結合して Au-Si を形成していることが確認された。

同時に、最新鋭の高感度 XPS 装置でなくても、シリコン基板上に堆積させた金微粒子の分析が充分行えることが確認された。