

非破壊 XPS 深さ分析を実現する 最大平滑性法

Maximum Smoothness Method for Non-destructive Depth Profile Evaluation with X-ray Photoelectron Spectroscopy

星名 豊*
Yutaka Hoshina

徳田 一弥
Kazuya Tokuda

斎藤 吉広
Yoshihiro Saito

製品の開発や品質向上には構成する材料の構造、組成等の分析が不可欠である。中でも、例えば半導体基板、めっき、樹脂の表面処理など、製品表面の状態、具体的には表面近傍の化学種の深さ分布（プロファイル）が製品特性に影響するものが多く存在する。未知試料の表面近傍における化学種ごとの深さプロファイルを非破壊で評価したいという、従来の分析手法では実現困難であったニーズに応えるため、X線光電子分光（XPS）分析データに対する新たなデータ解析技術「MSM」を新たに開発した。当社は情報深さの異なる3種類のXPS装置を利用することができ、それぞれMSM解析と組み合わせることで、深さレンジの異なるプロファイル評価が可能である。本論文では実際に3種類のXPS装置による分析データに対してMSM解析を適用することで、多様な製品に対して非破壊での化学種深さプロファイル評価が可能であることを示す。

Composition analysis is necessary for product development and quality improvement. In particular, the depth profiles of chemicals near the surface affect the properties of a great variety of products such as semiconductors, plating, and resins. We have developed a new data analysis method named the maximum smoothness method (MSM), which enables a non-destructive evaluation of the depth profiles of chemicals in unknown samples from angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS) data. The MSM and three XPS facilities with different analysis depths enable us to evaluate the depth profiles in different depth ranges. This paper demonstrates the usefulness of MSM as a non-destructive evaluation tool in three cases where ARXPS data from different XPS facilities are analyzed using MSM.

キーワード：角度分解X線光電子分光法（ARXPS）、非破壊、深さプロファイル、凸2次計画問題

1. 緒 言

製品の開発や品質向上には構成する材料の構造、組成等の分析が不可欠である。その中でも例えば半導体基板、めっき、樹脂の表面処理など、製品表面の状態が特性に影響するものが多く存在する。これら製品の評価においては、表面から数十 nm 程度までの深さにおける化学種の深さ方向の分布、つまり「深さプロファイル」を知ることが重要である。

このような、nm オーダーの化学種深さプロファイルを評価する手法には様々なものがあるが、それらは図1に示すように大きく3つのカテゴリーに分類できる。(A)は試料から評価用の領域を切り出しその断面を分析するもので、代表的な手法としては断面STEM^{*1}/EDX^{*2}などが挙げられ

る。(B)はArイオン等によるスパッタと表面分析を交互に繰り返すもので、本論文でも主要な分析法として取り上げるX線光電子分光法（XPS）^{*3}はその代表的なものである。

図1 (A) 及び (B) は、いずれも信頼性が高く、標準的な分析手法として確立されているが、いずれも試料の破壊を伴い、破壊の影響により真の状態から変化した試料を評価してしまう可能性がある。そこで我々は深さプロファイル評価の第3の手法として図1 (C) の非破壊分析に着目している。これは非破壊で行った表面分析のデータから数学的な手続きによって深さプロファイルを推定するもので、測定自体はAとBに比べ簡便であるがデータ解析が比較的困難である。本論文では、非破壊での深さプロファイル評価のために独自開発したデータ解析技術の簡単な原理およびその応用例を紹介する。

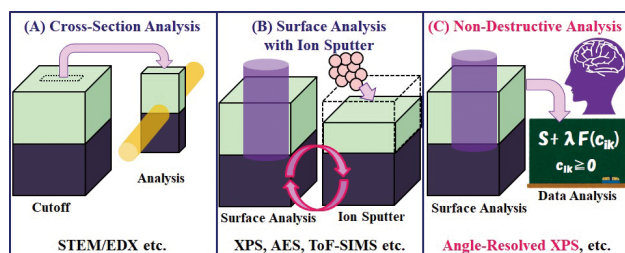


図1 化学種の深さプロファイルを評価する手法

2. 非破壊での深さプロファイル評価技術

2-1 角度分解XPS分析とそのデータ

非破壊での深さプロファイル評価には、角度分解XPS（Angle-Resolved XPS: 以下ARXPS）分析のデータを用いる。XPS分析では、図2に示すように、光電子の取り出し角度（試料と検出器のなす相対角度。図2 (A) は90°、(B) は15°の例を示す）を変えることで情報深さ（図2で黄色く色付けた領域）を変化させることができる。具体的

は、**図2 (A)** のように試料表面に対して垂直な方向に飛び出す光電子を選択的に取り出せば試料の比較的深い領域までの平均的な情報が得られ、**図2 (B)** のように試料表面に対して水平に近い方向に飛び出す光電子を選択的に取り出せば試料の比較的浅い領域のみの情報が得られる。光電子取り出し角度を複数水準変化させてXPS分析を行うARXPS分析を行えば、化学種の深さプロファイルに関する重要なヒントが得られる。

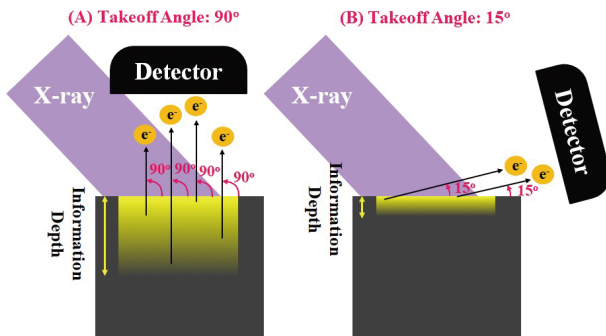


図2 ARXPS分析の模式図

しかしながら、それぞれの取り出し角度におけるXPSの測定値は、試料の深さごとに分離された情報ではなく、最表面からある深さまでの情報が混ざり合ったものであるため、そこから深さプロファイルを得るのは数学的に困難な作業となる。従来、この目的で最大エントロピー法^{*4}がよく用いられてきた。研究分野では古くから多数の事例が報告されている^{(1)~(7)}。近年では分析機関などがこの手法を用いた評価サービスを提供しており^{(8), (9)}、幅広い材料で実績をあげている。しかし最大エントロピー法では、解析にあたって初期値、つまりプロファイルに関してある程度正解に近い概形の仮定が必要となる。現実に評価対象となる試料はしばしば構造が未知であり、或いは基本の構造自体は既知でも未知の異物層が混入していることもあるなど、深さプロファイル初期値の仮定が行えないことも多い。

2-2 新規データ解析手法【MSM】

そこで我々は、構造が未知の試料にも対応可能な独自のARXPSデータ解析手法として最大平滑性法 (Maximum Smoothness Method: MSM) を開発した。その全体概要を**図3**に示す。数学的な詳細の議論は論文⁽¹⁰⁾に譲り、以下では大まかな概念を述べる。なお以下では添字 i, j, k はそれぞれ化学種、取り出し角度、深さに対応する。

最終的に求めたい深さプロファイル (**図3 (A)**) を c_{ik} ($i: 1 \sim I, k: 1 \sim K$) とする。そのプロファイルをもつ試料をARXPS分析したときに得られるはずの測定理論値 (**図3 (C)**) と系全体の平滑性 (**図3 (E)**) は、変数 c_{ik} を含む関数となる。平滑性の表現式の意味は後述する。測定理論値 (**図3**

(C)) と実際に得られたARXPS分析データ (**図3 (B)**) との偏差2乗和 (**図3 (D)**) と前述の平滑性 (**図3 (E)**) との和を最小化対象関数とする。この、変数 c_{ik} を含む関数が最小値となるプロファイルをMSM解析結果として出力する。「最大平滑性法」の名称は、偏差2乗和 (**図3 (D)**) とともに**図3 (E)** の量を最小化する (平滑性を最大にする) ことにちなんでいる。

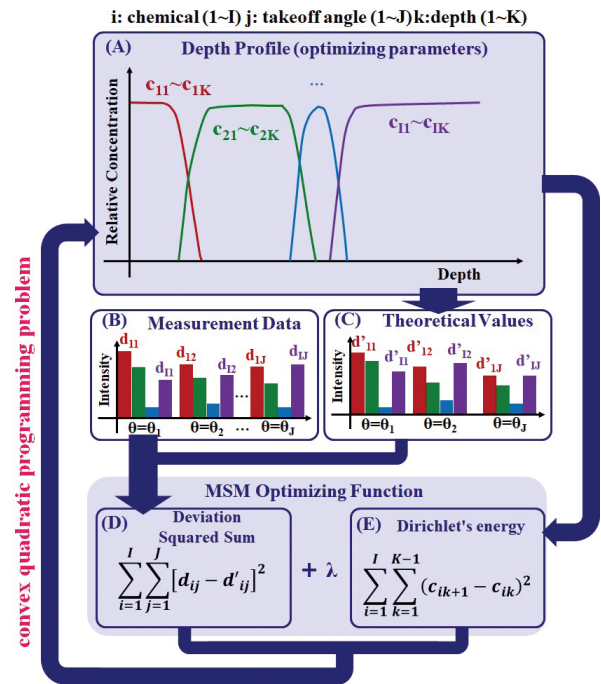


図3 MSMの全体概要

上記「系の平滑性」を表現する方法には様々なものが考えられるが、MSMでは化学種ごとの深さに対する濃度変動の2乗和を採用している (**図3 (E)**)。これは系のDirichletエネルギー^{*5}とよばれる量である。Dirichletエネルギーを平滑性の指標として採用したことがMSMの最大の特徴であり利点であるが、それを以下に説明する。

最小化対象関数 (**図3 (D) ~ (E)**) の相対濃度 c_{ik} への依存性を考える。測定理論値 d'_{ij} は相対濃度に比例する (相対濃度に、化学種ごとに固有の定数であるイオン化断面積を乗じた) 量であるため、実測データとの偏差2乗和は相対濃度の2乗に比例する量となる。一方のDirichletエネルギーも相対濃度の2乗に比例する。つまりMSM解析で最小化対象とする関数は、最小化のために変化させるパラメータである相対濃度の2次関数となる。詳細は論文⁽¹⁰⁾に譲るが単なる2次関数ではなく、最小化に都合のよい凸2次関数^{*6}である。

一般に非線形関数の最小化はパラメータの初期値を設定しそれを微小変化させながら行うが、初期値によって結果

が変わりうるということが知られている。エントロピー項として濃度の対数関数を扱う最大エントロピー法でもこの課題がある。MSMでは最小化対象関数が凸二次関数であり、その最小化は「凸二次計画問題」^{*7}である。凸二次計画問題では有効制約法^{*8}などのアルゴリズムを用いることで高速に大域最適解を得ることができる⁽¹¹⁾。

凸二次計画問題の1種であるMSMでは、本質的に他の非線形計画問題で要求されるような初期値からスタートする逐次計算の類は不要で、測定データと必要なパラメータを入力すると解（深さプロファイル）が出力される。つまりMSM解析では最大エントロピー法のように、事前にプロファイルの概形を仮定する必要がなく、測定データのみから深さプロファイルを推定することが可能となる。これがDirichletエネルギーを平滑性の指標として採用したことの最大の利点である。

なお、測定データ以外に試料に関する事前情報（例えば、ある化学種同士の比率が文献や別の分析から判明している、など）がある場合にはそれらを解に対する制約として自由に課すことができ、問題に応じて柔軟な対応が可能な手法となっている。

3. MSM解析の実例

3-1 当社が利用しているXPS装置

2-1において、XPS分析の情報深さは取り出し角度によって変えることができると述べたが、情報深さは用いるX線のエネルギーによっても変化する。一般に低いエネルギーのX線を用いると情報深さは浅く、高いエネルギーのX線を用いると情報深さは深くなる。当社では情報深さの異なる3種類のXPS装置を利用できる（表1）。

表1 当社で利用しているXPS装置と典型的な仕様

Facility	X-ray Source (eV)	Analysis Depth
① SAGA-LS (BL17)	50~1500	<1~3 nm
② Lab (Osaka)	1487 (Al K α)	<10 nm
③ SPring-8 (BL16XU)	6000~10000	<30 nm

まず、放射光施設九州シンクロトロン光研究センター^{*9}内に住友電工ビームライン（実験ステーション）を設置しており、実験手法の1つとして低エネルギーを用いた極浅（<3 nm）領域のXPS分析が可能である⁽¹²⁾（表1 ①）。また、当社大阪製作所内で保有するラボXPS装置ではAl K α 線源を用いて10 nm程度までのXPS分析が可能である（表1 ②）。さらに、世界最大級の放射光施設SPring-8^{*10}に、当社を含む企業グループ13社で構成する「サンビーム共同体」で専用ビームラインを所有しており、BL16XUにおいて高エネルギーを用いた比較的深い（<30 nm）領域のXPS分析が可能である⁽¹³⁾（表1 ③）。

MSM解析はX線源のエネルギーに関係なく汎用的に使えるため、目的に応じて上記3種のXPS装置を適切に選ぶことで幅広い深さレンジでの深さプロファイル評価が可能である。本論文では上記3種のXPS装置を用いた事例を1つずつ紹介する。

3-2 事例1（Si上SiON薄膜：ラボXPS）⁽¹⁰⁾

まずはSi基板上にCVDでSiON膜を形成した試料を取り上げる。3つの事例中本事例については論文⁽¹⁰⁾にて詳細に議論している。評価にあたり、MSM解析との比較用に断面STEM/EDX分析を実施した（図4）。これよりSiN膜が5 nm程度であること、およびSiON膜の組成は深さ方向に様ではなく表面からSi酸化膜/Si窒化膜/Si酸化膜、の3層構造になっていることがわかる。

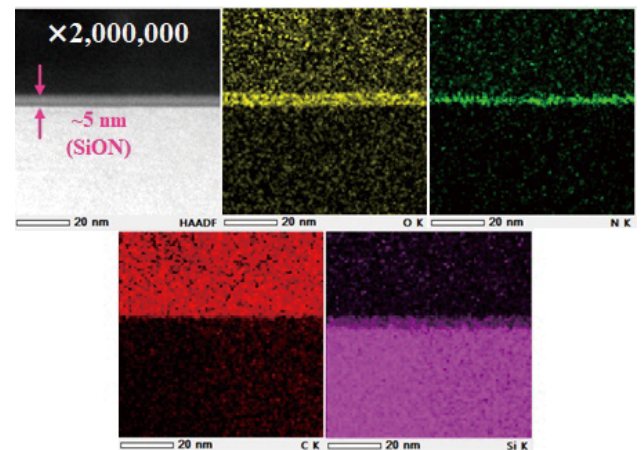


図4 Si上SiON膜試料の断面STEM/EDX分析結果

この試料では事前にSiN膜が5 nm程度と推定されたため、情報深さが10 nm弱であるラボXPS装置（入射X線：1487 eV）を用いた。この試料についてARXPS分析を行った結果を図5に示す。Si単結晶のSi、Oと結合したSi、Nと結合したSiの信号をそれぞれSi2p (Si), Si2p (SiO), Si2p (SiN) と表記した。比較的浅い領域（取り出し角度の小さいデータ）ではOの信号が強い一方で基板由来のSi（図5では「Si2p (Si)」と表記）やNの信号が弱く、深い領域では逆の傾向がある。これより「表面寄りにSi酸化膜があり、深い側にSi窒化膜やSi基板がある」というおおよその構造は推測できるが、具体的な膜厚などの情報は把握できず、試料間比較の議論も困難である。

図5のデータを用いてMSM解析を行った結果を図6に示す。Si単結晶のSi、Oと結合したSi、Nと結合したSiをSi (Si), Si (SiO), Si (SiN) と表記した。SiON膜が酸化物/窒化物/酸化物の3層構造であることや、その総厚みが5 nm程度であることなど、図4の断面STEM/EDX分析と整合する結果が得られた。

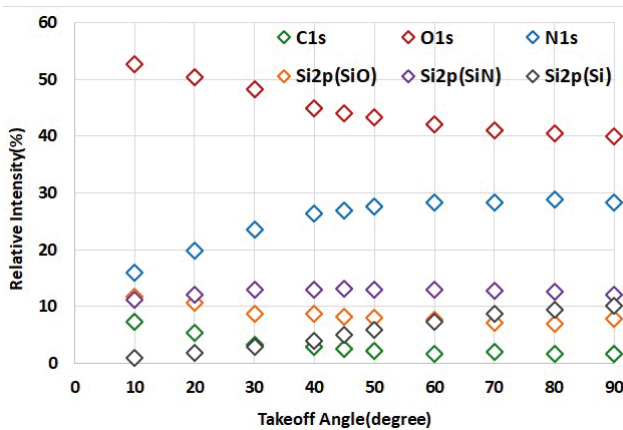


図5 Si上SiON膜試料のARXPS分析結果

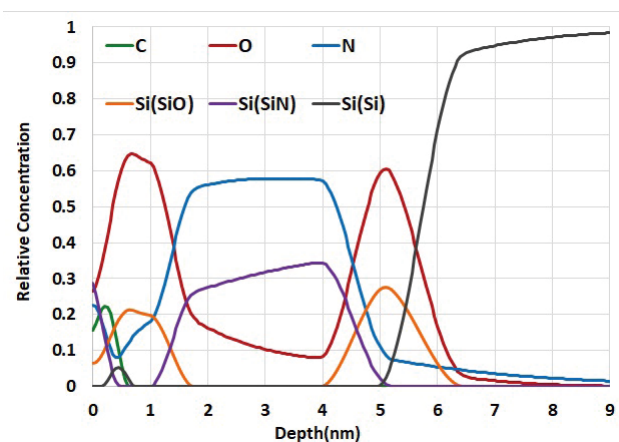


図6 Si上SiON膜試料のMSM解析結果

非破壊分析であるARXPS分析+MSM解析で破壊分析である断面STEM/EDX分析と、元素の分布に関して同等な結果が得られたことも重要であるが、ARXPS+MSMの更なるメリットとして、化学状態分析が可能であることも強調したい。この事例ではSiを、Siと結合したSi、Oと結合したSi、Nと結合したSiの3つに分けて表示している。このような化学状態ごとに分離した深さプロファイルは図1に示したA(断面STEM/EDX等)やB(イオンスパッタを併用したXPS分析等)の方法では得ることが困難であり、ARXPS及びMSM解析を用いる大きな利点である。

3-3事例2 (InP上SiN膜 : SPring-8)

次に、InP基板上に形成したSiN膜の事例を取り上げる。この事例ではSiN膜が10 nm程度と推定されたため、情報深さが10 nmにわずかに届かないラボXPSではなくより深い領域の分析が可能でSPring-8のBL16XU(入射X線: 7940 eV)を用いた。SPring-8におけるARXPS分析では測定中の帯電抑制のため、試料表面にAuを5 nm程度コーティングした。よって実際の試料構造はAu/SiN/InPとなる。

取り出し角度50°および85°の2角度のARXPS分析データからMSM解析を行った。その結果図7に示すように、Au/SiN/InPの構造が正しく得られ、さらにSiN膜表面にわずかにSi酸化膜が存在していることなどがわかった。なおこの事例では2角度のデータのみではプロファイルがやや不明瞭だったため、事前情報「試料最表面はAuである」を用いてMSM解析の際に解の制約を課している。このように状況に応じて自由に解の制約を課せることもMSM解析の強みである。

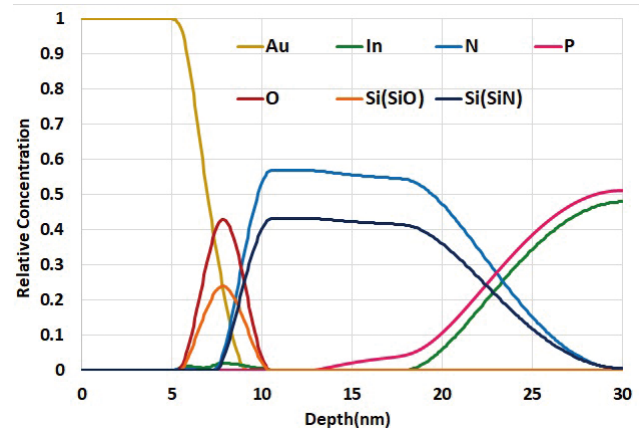


図7 InP上SiN膜試料のMSM解析結果

3-4 事例3 (GaN基板 : SAGA-LS)

最後にGaN基板の事例を取り上げる。基板最表面の酸化膜(1 nm程度と推定)の状態を評価するため、浅い領域の評価に適した九州シンクロトロン光研究センターのBL17(入射X線: 600 eV)を用いた。取り出し角度30°, 45°, 85°の3水準の測定データを用いたMSM解析結果を図8に示す。表面のGa酸化膜/GaN基板の構造が抽出されている。同様の評価を処理条件の異なる試料群に対して行い、

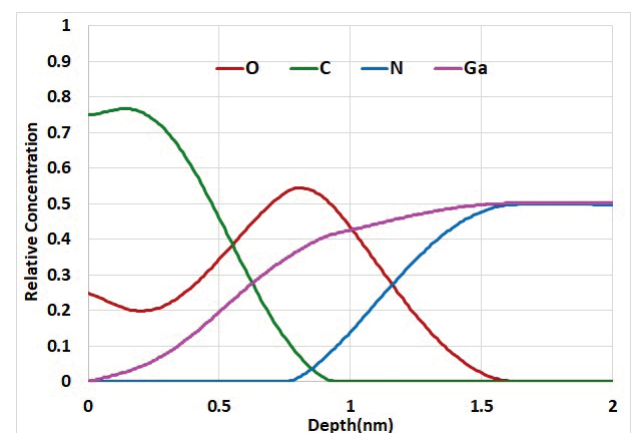


図8 GaN基板試料のMSM解析結果

Ga 酸化膜厚の違いなどを確認することができた。

4. 結 言

多くの製品特性に影響する、試料表面の nm オーダーの層構造評価を非破壊で行う手法として、独自の角度分解 XPS 分析のデータ解析手法 MSM (Maximum Smoothness Method: 最大平滑性法) を開発した。MSM には従来の最大エントロピー法と異なり「初期値が不要」という最大のメリットがあり、分析の現場でしばしば遭遇する「構造未知試料の評価」に対応可能な手法となっている。本論文で示した 3 つの事例ではすべて (InP の事例で「表面が Au である」という、測定状況から自明な情報を用いたこと以外) 試料の層構造を一切仮定せず測定データのみからプロファイルを求めている。

この新たな手法と、当社が 3 種の XPS 装置を利用できるメリットを活かし、様々な試料の表面近傍の深さプロファイルが評価できるようになった。既存の破壊分析である断面 STEM/EDX 等と適切に組み合わせることで種々の現象把握や製品品質の改善につながるものと期待する。

5. 謝 辞

本研究は、SPring-8 BL16XU (課題番号: 2019B5032) 及び佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター BL17 (課題番号: SEI2019C-006) にて実施しました。施設関係各位に感謝申し上げます。

用語集

※1 STEM

走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope)。細く絞った電子線を試料上で走査し、各々の点で透過電子を検出することで像を得る手法。試料における nm オーダーの断面観察の手法として代表的なもの。

※2 EDX

エネルギー分散型 X 線分析法 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)。最も広く普及している元素分析手法のひとつ。特性 X 線を検出することで試料の元素を調べる。前述の STEM と組み合わせた EDX 分析は本論文の MSM 解析と相補的によく用いられる。

※3 XPS

X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy)。表面分析手法のひとつで、本論文の主題。試料に X 線を照射し発生した光電子を検出することで元素およびその化学状態を分析する手法。一般的には測定データから、その条件における情報深さ全範囲の平均的な組成を「試料表面の

組成」などとして解釈することが多いが、本論文では MSM 解析によって全範囲の平均ではなく深さごとの情報を抽出している。

※4 最大エントロピー法

少量或いはノイズの多いデータなどから対象の状態を推定する主要な手法のひとつ。「自然界にあるものはエントロピーが最大のはず」という思想に基づく。多方面で実績がある優れた方法ではあるが ARXPS データの分析に関しては「初期値が必要」という欠点により試料によっては使いにくかったため、今回それを克服する新手法 MSM の開発に着手した。

※5 ディリクレエネルギー (Dirichlet's energy)

関数がどのように変化するかを測るための概念であり、元々の定義は関数の勾配の 2 乗を全空間で積分したもの。MSM 解析では離散的に定義された相対濃度の変動の 2 乗和が対応し、これが大きいと「化学種濃度の変動が大きく滑らかでない」、小さいと「化学種濃度の変動が小さく滑らか」と解釈している。

※6 凸関数

ある変数の範囲で定義された実数値関数 f が、定義域内の任意の 2 点 u, v (両者は変数の組) と $0 \leq \alpha \leq 1$ を満たす任意の実数 α に対して

$$f[(1-\alpha)u + \alpha v] \leq (1-\alpha)f(u) + \alpha f(v)$$

を満たすとき、関数 f は凸関数であるという。この条件は直感的には、関数が放物線のように極小値を 1 つしかもたないことに相当し、ゆえに凸関数では局所最適解の可能性を気にせず比較的簡便に最適解を求めることが可能である。

※7 凸 2 次計画問題

最小化対象が凸 2 次関数である計画問題。最も単純な計画問題である線形計画問題の自然な拡張であり多方面に多くの応用をもつ。一般の非線形計画問題では大域最適解を求めることが困難であるが、凸 2 次計画問題では例外的に大域最適解を容易に求めることができる。MSM は ARXPS データから深さプロファイルを求めるための各種定式化がこの凸 2 次計画問題の範疇に収まるように設計されている。

※8 有効制約法

凸 2 次計画問題を高速に解く手法のひとつ。その名の通り「有効な制約を次々に課していく」ことで最適解を得る。具体的にはまず、パラメータに関する不等式制約 (今回の場合は各 c_{ik} が非負) を一旦無視し等式制約 (今回の場合は $\sum_i c_{ik} = 1$ つまり相対濃度なので化学種全てで和を取ると) だけを考慮し対象関数を最適化する。対象関数が凸 2 次関数の場合、等式制約だけを満たす解は解析的に求まるため

「初期値」という概念はそもそも現れない。この仮の最適化結果からパラメータ1つ1つを見ていき、不等式制約を満たしていればそのまま次へ進み、満たしていないものがあれば等式制約を満たしながら解全体をシフトさせ不等式制約を満たすようにする。不等式制約の数は有限なので、上記の作業は必ず有限の試行回数で終了する。数学的な議論は一般的な数理計画法のテキスト、例えば参考文献(11)に詳しい。

※9 九州シンクロトロン光研究センター

佐賀県が鳥栖市に設置し、(公財)佐賀県産業振興機構が運営している、蓄積電子エネルギーが1.4 GeVの放射光施設。2006年2月供用開始。

※10 Spring-8

Super Photon ring-8 GeVの略で、兵庫県佐用郡にある、蓄積電子エネルギー8 GeVの世界最大級の大型放射光施設。1997年10月供用開始。

執筆者

星名 豊* : 解析技術研究センター 主査
博士 (工学)



徳田 一弥 : 解析技術研究センター



斎藤 吉広 : シニアスペシャリスト
解析技術研究センター 主幹
博士 (工学)



*主執筆者

参 考 文 献

- (1) A. K. Livesey and G. C. Smith, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 67 439 (1994)
- (2) J. P. Chang, M. L. Green, V. M. Donnelly, R. L. Oplia, J. Eng Jr., J. Sapjeta, P. J. Silverman, and B. Wier, J. Appl. Phys. 87 4449 (2000)
- (3) R. L. Oplia and J. Eng Jr., Prog. Surf. Sci. 69 125 (2002)
- (4) C. R. Brundle, G. Conti, and P. Mack, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 178 433 (2010)
- (5) J. Zemek, J. Houdkova, P. Jiricek, T. Izak, and M. Kalbac, Appl. Surf. Sci. 491 16 (2019)
- (6) J. Zemek, J. Houdkova, P. Jiricek, M. Jelinek, K. Jurek, T. Kocourek, and M. Ledinsky, Appl. Surf. Sci. 539 148250 (2021)
- (7) M. Hasegawa, T. Tsutsumi, A. Tanide, S. Nakamura, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori, J. Vac. Sci. Technol. A 38 042602 (2020)
- (8) 樹状化分析センター、Technical News TN413
<https://www.scas.co.jp/technical-informations/technical-news/pdf/tn413.pdf>
- (9) 一般財団法人材料科学技術振興財団、分析事例 C0550
<https://www.mst.or.jp/Portals/0/case/pdf/c0550.pdf>
- (10) Yutaka Hoshina, Kazuya Tokuda, and Yoshihiro Saito, Jpn. J. Appl. Phys. 60 101003 (2021)
- (11) 山下信雄、「非線形計画法」(応用最適化シリーズ6)、朝倉書店 (2015)
- (12) 山口浩司、飯原順次、上村重明、斎藤吉広、「放射光分析用住友電工ビームライン」、SEIテクニカルレビュー第192号、pp 143-148 (2018)
- (13) 吉木昌彦、サンビーム年報・成果集、Vol.4、Part1、14-17 (2014)