

## 光電子イメージングを利用した微小部 XPS 分析: SEM-EDS 分析との比較

キーワード：表面分析、X線光電子分光、光電子イメージング、SEM-EDS 分析

### はじめに

近年、デバイスのダウンサイジングに伴い、集積回路の不良解析や複合体の化学状態評価など、マイクロ領域での分析が重要になってきています。X線光電子分光(XPS)測定は表面近傍の深さ数nm~数十nm程度から脱出した光電子を検出し、元素に固有の光電子スペクトルを得る表面分析法です。得られた光電子ピークから元素の定性分析と化学状態分析、またそのピーク面積から半定量分析が可能です。さらに、弊所が所有するXPS装置、AXIS ULTRA DLD(島津製作所/Kratos製)にはDelay-Line-Detector(DLD)と呼ばれる二次元検出器が搭載されており、これにより短時間で光電子イメージング測定が可能です<sup>1)、2)</sup>。これと、分析径を絞った微小部XPS測定を組み合わせることで、マイクロ領域でのXPS測定を短時間でおこなうことができます。ここでは、光電子イメージング測定を利用した微小部XPS分析を、元素分析によく用いられる手法である走査型電子顕微鏡によるエネルギー分散型X線分光(SEM-EDS)分析と比較しながら紹介します。

### 測定と解析

電解液の電気分解と液相析出反応を組み合わせた間接電析法<sup>3)</sup>によりガラス基板上へ析出させたジルコニウム化合物(Zr、O、Fを含む)の測定事例を紹介します。

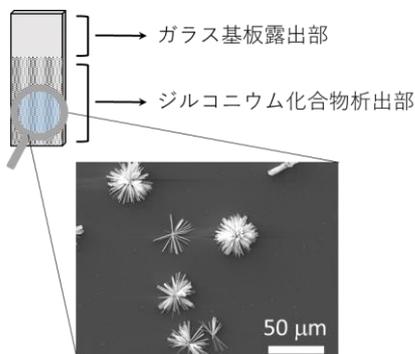


図1. ガラス基板上に析出させたジルコニウム化合物のイメージ図とSEM画像。

図1のSEM画像に示すように、ジルコニウム化合物析出部では、直径が約40 μmのマイクロ粒子が基板に分散して析出している様子が確認されます。このサンプルのガラス基板が露出した箇所とジルコニウム化合物が析出した部分の境界付近のSEM-EDS分析をおこないました。その結果を図2に示します。SEM画像のマイクロ粒子の箇所からはZrが強く検出され、マイクロ粒子以外からはSiが一樣に検出されました。そのため、一見するとジルコニウム化合物の粒子がガラス基板上に点在していると考えられました。

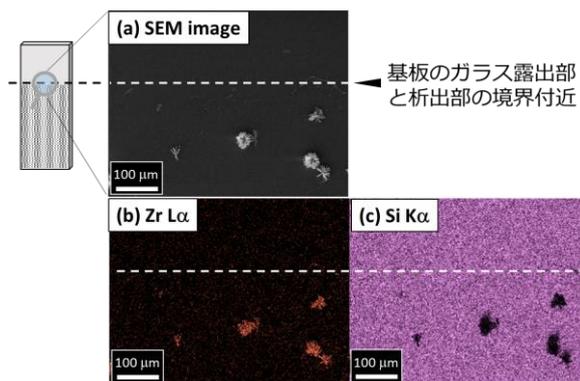


図2. ガラス基板上のジルコニウム化合物の析出部と基板露出部の境界付近におけるSEM-EDS分析結果。(a)SEM画像、(b)Zr Lαマッピング像、(c)Si Kαマッピング像(JEOL JEM-7800F、加速電圧15 kV)。

しかし、このサンプルの図1のSEM画像のようなジルコニウム化合物析出部でXPS測定(分析範囲:約700 μm×300 μm)をおこなったところ、ガラス基板由来のSiやNaのピークが確認されませんでした。この結果から、析出部ではマイクロ粒子以外にもジルコニウム化合物が光電子の脱出深さ数nm程度より厚く薄膜状に析出していることが示唆されました。

そこで、実際にジルコニウム化合物の分布を確認するために、図2と同じくジルコニウム化合物の析出部と基板露出部の境界付近において光電子イメージング測定をおこないました。

図3はその光電子イメージング像です。析出物由来のZrとガラス基板由来のSiの境界がSEM-EDS分析に比べてより明瞭に確認され、Zrの分布は図1のSEM画像のようにマイクロ粒子が分散して析出している模様ではなく、全体に広範囲に及ぶことが見てとれます。図2(c)のSiのSEM-EDS分析では、基板からのSiの特性X線が顕著に検出され、ジルコニウム化合物の析出部とガラス基板露出部の境界が確認できませんでしたが、光電子イメージング像ではZrが検出された領域では、Siのコントラストが著しく低く、分析深さの違いが明瞭に現れています。

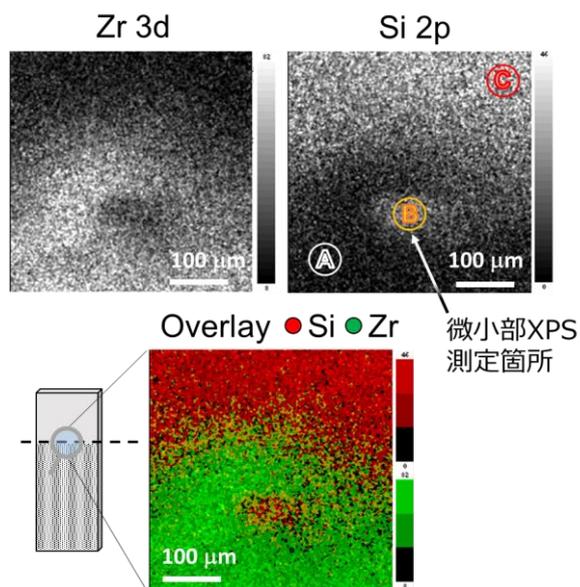


図3. ガラス基板上に析出させたジルコニウム化合物薄膜の析出部と基板露出部の境界付近における光電子イメージング像(積算時間5分、X線源: 単色化Al K $\alpha$ 線)。

SEM-EDS分析では画像上の各点で元素分析することが可能ですが、AXIS ULTRA DLDにおいても、マイクロ領域の元素分析や化学状態分析が可能です。その手法の一つとして、分析径を絞った微小部XPS測定があります。図4に光電子イメージング像の位置情報を基におこなった微小部XPS分析結果を示します(図3中のA、B、Cで示した箇所)。Zrが堆積したスポットAではジルコニウム化合物由来のFも確認された一方で、基板由来のSiやNaのピークはほとんど確認されませんでした。それに対して、スポットBやCのZrのコントラストが比較的暗い箇所からは、ガラス基板由来のSiやNaのピークが確認され、特にスポットCでは最も明

瞭にSiピークが確認されたほか、ZrやFの強度が非常に小さく、イメージング像と対応した結果となり、ジルコニウム化合物がほとんど堆積していないことがわかります。

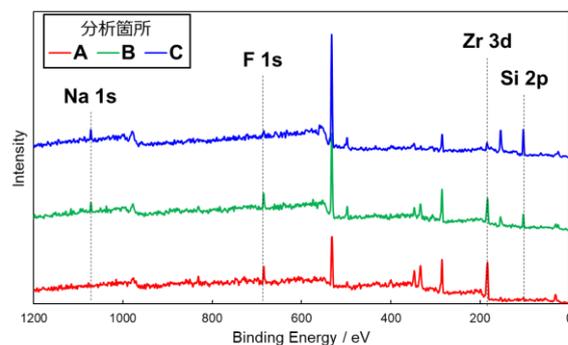


図4. ガラス基板上に析出させたジルコニウム化合物薄膜の堆積部と基板の境界付近における微小部XPS測定(分析径55  $\mu$ m)。分析箇所は図3のSi 2p光電子イメージング像中にA、B、Cで示した。

SEM-EDS分析は形状観察と同時に元素分析が可能な非常に有力な分析手法ですが、特性X線の脱出深さが $\mu$ mオーダーに及ぶという原理的な理由から、極最表面近傍の元素分析をおこなう場合はXPSの方が適しています。そのため、微小部XPS分析とSEM-EDS分析を分析領域や目的に応じて使い分けることで、より詳細な解析が可能となります。

## おわりに

当研究所では、固体試料のXPS測定が可能です。また、表面工学研究室では、セラミックスや半導体薄膜の液相成膜や、プラズマや真空紫外光を用いた樹脂材料の表面改質などの研究もおこなっています。めっき膜・金属材料、高分子材料の表面分析や表面処理・表面物性に関する分析など、お気軽にご相談下さい。

## 参考文献

1. 三浦、九州大学中央分析センターニュース 34 (2015) 1-4.
2. U. Vohrer *et al.*, *Applied Surface Science* 252 (2005) 61-65.
3. M. Chigane *et al.*, *Thin Solid Films* 628 (2017) 203-207.

発行日 2025年9月1日

作成者 電子材料研究部 表面工学研究室 中谷 真大、千金 正也

Phone: 06-6963-8093 E-mail: nakaya@orist.jp