

| | |
|--------------|---|
| Title | XPS (X線光電子分光) を用いた依頼測定事例 |
| Author(s) | 伊藤, 暢晃 |
| Citation | 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学技術サービス部業務報告集 : 平成22年度: 57-62 |
| Issue Date | 2011-08 |
| Type | Presentation |
| Text version | publisher |
| URL | http://hdl.handle.net/10119/10034 |
| Rights | |
| Description | |

XPS (X線光電子分光) を用いた依頼測定事例

伊藤 暢晃

ナノマテリアルテクノロジーセンター

概要

今回の業務報告集に際して、2011年8月1日、2日に奈良先端科学技術大学院大学にて行われた「京都・先端ナノテク総合支援ネットワーク、第5回技術職員交流会」での発表内容である「XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy X線光電子分光)を用いた依頼測定事例」から内容を再編して紹介する。

今稿の内容の中でも白眉は、依頼元であり研究者である Ansari 氏と私との、結論に対する見解の相違の部分である。Ansari 氏は研究者として、他装置の結果なども含めて全体を見わたして考えたことを、推論を交えて結論としている。それに対して私は XPS のオペレータとして、言えることだけを断定することになっている。これは、新規堆積手法を考えた提案者の心情と、あくまでも結果に正直であろうとする測定屋の立場の違いとも言い換えることができるものであり、研究者と技術職員の間で対等にディスカッションすることで、より進んだ解釈を求めた事例でもある。

1 測定に至る背景

今回の測定は「京都・先端ナノテク総合支援ネットワーク」の一つとして行われたものである。この仕組みは、京都大学を中核機関として、奈良先端科学技術大学院大学と、本学である北陸先端科学技術大学院大学が連携して装置利用、技術代行、共同研究などの支援を行うものである。

2 依頼者である Ansari 氏

本稿で Ansari 氏と述べている人物は本名を Shafeeque Ahmed Ansari といい、現在は 2010 年 4 月よりインドの Central University の Centre for Interdisciplinary Research in Basic Sciences で准教授を務めているインド出身の人物である。本学には 2003 年 10 月から 2005 年 10 月までの 2 年間、ポスドクフェローとして在籍しており、筆者ともこの時期に知己を得ている。

当時は日本学術振興会において「触媒 CVD 法による太陽電池炭化シリコン層作製についての基礎的研究」という課題で特別研究員にもなっており、本稿で取り上げる XPS 測定以外にも、幾つかの装置で共同研究を行って、苦楽を共にした間柄である。

3 今回の実験装置、XPS (X線光電子分光)

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy X線光電子分光) とは、サンプル表面に X 線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、サンプルの構成元素とその電子状態を分析する測定装置である。電子の結合エネルギーは各々の元素種と、その結合状態に固有の軌道エネルギーを持つため、この値から元素の種類と結合状態がわかるのだが、試料の最表面の薄膜分しか測定できないという特徴がある。

今回の依頼においては試料の元素組成比の計算と価数の分析を目的として、XPS 法を採用することになった。

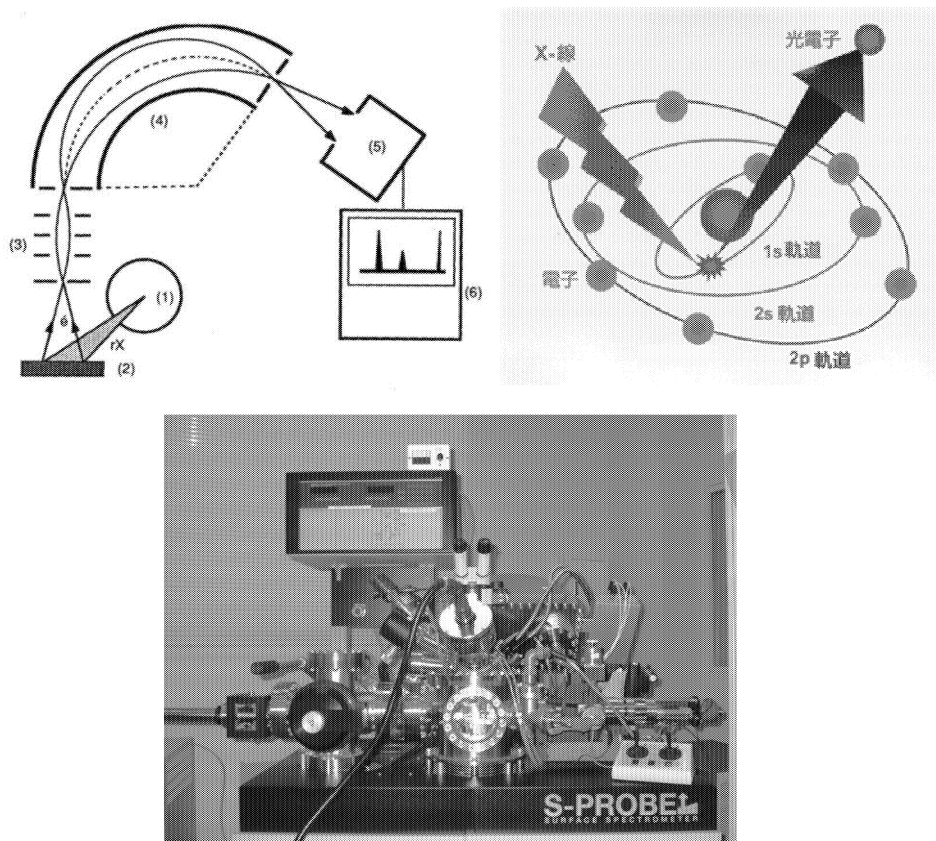


図1. (上左) XPS装置の構成模式図 (上右) X線が当たって光電子が飛び出すイメージ (下) 本学装置である S-Probe ESCA model 2803 の外観写真

4 試料の作成方法

試料の作成に関しては、新たに PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)を発展させたものを採用した(内容を図2に示す)。従来法ではバブリングを行って蒸気を作っていたが、今回は前駆体 ($\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)をプラズマの目の前に置き、in situ で Si 基板上に SnO_2 膜堆積を行っている。プラズマの RF コイルの電力と、ターゲットヒータの温度をパラメータとして変化させ、薄膜の変化を測定した。

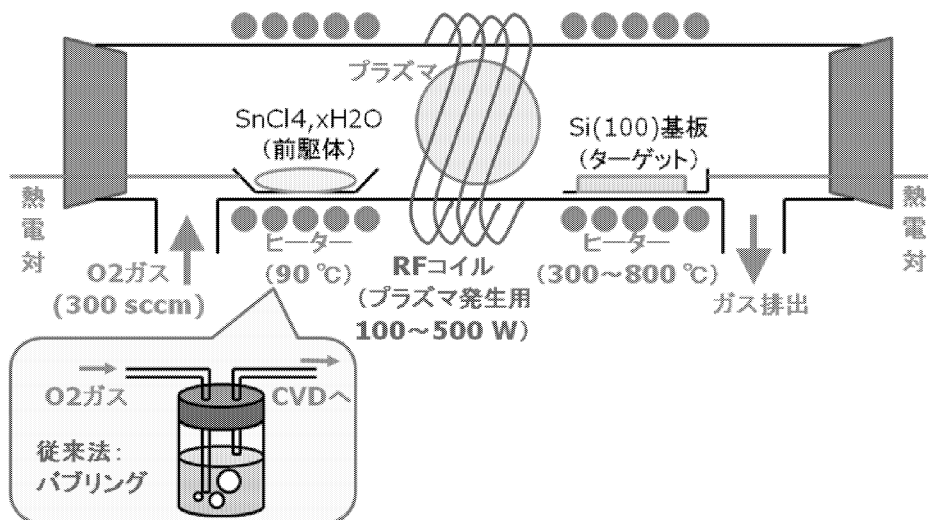


図2. 試料作製方法。

5 測定結果

5.1 RF コイルの変化による影響

プラズマに用いる RF コイルの電力を 100 W ~ 500 W に変化させた場合の波形の変化を図 3 に示す。全ての結果は基板の温度が 300 °C の場合においてのものである。

- 上左に示すのは一般にワイドスキャンと言われるものである。まず最初に測定に異常がないか、不純物などがないかを見るもので、0 ~ 1200 eV を 1 eV ごとに区切って測定している。基本的に Sn, O, C の三元素が見受けられ、前駆体から混入が心配された Cl (200 eV 付近にピークを持つ) は出ていない。
- 上右に示すのは一般にナローズキャンと言われる。今回の条件では 480 ~ 500 eV を 0.05 eV ごとに区切って測定している。ここに出てくるピークは一般に Sn3d と言われ、Sn の 3d 軌道から出てきた光電子のことである。左右に二つあるピークは左が (3/2)、右が(5/2)のもので、スピン・軌道相互作用により 8.4 eV ずれていることが分かる。なお、左右位置 (エネルギー) は、Cl1s の 284.5 eV を元に補正済みである。

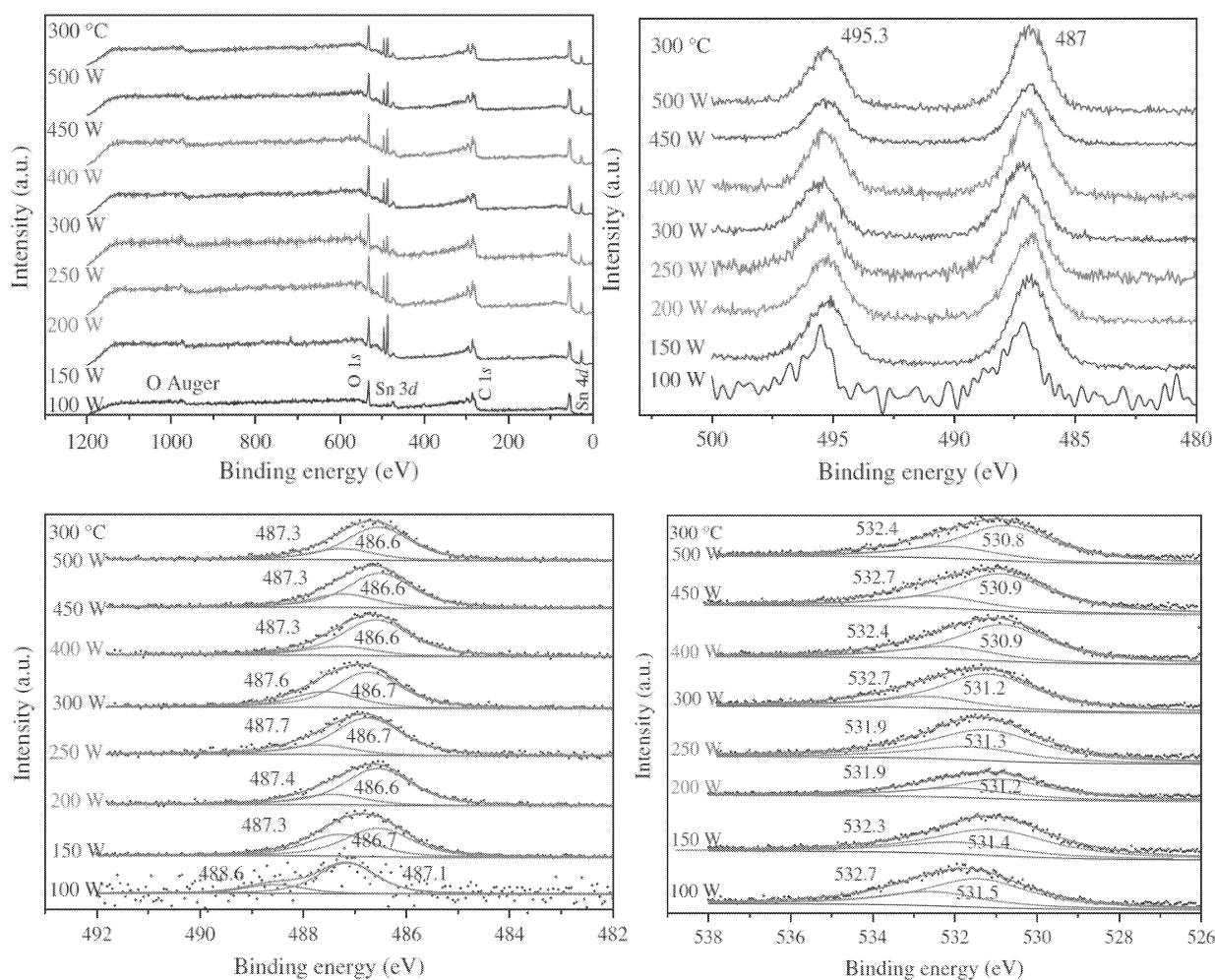


図 3. RF コイルの変化による XPS 測定結果。

(上左) ワイドスキャン。全体を荒く (0 ~ 1200 eV、1 eV 刻み) で測定した。

(上右) Sn3d のピークをナローズキャンしたもの。(480 ~ 500 eV、0.05 eV 刻み) で測定した。

(下左) Sn3d の 487 eV 付近のピークを波形分離したもの。点は実測値、線は計算値である。

(下右) O1s のピークを波形分離したもの。

- 下左に示すのは、上右の Sn3d のピークから、487 eV 付近の(5/2)のピークを取り出して、コンピュータに波形分離させたものである。486.6 eV 付近と、487.3 ~ 487.7 eV 付近の二つのピークに別れていることが分かる。データベースに参照すると、486.6 eV 付近は SnO2 由来のものであり、今回狙っている薄膜によるものであって理想的である。しかし 487.3 ~ 487.7 eV 付近はハロゲン化した Sn の位置であり、SnCl4 によるものだと考えられる。なお、484 ~ 486 eV 付近は 0 価または 2 価の Sn が出てくる場所であり、ここから一切の信号が出てきていないことに注意してもらいたい。薄膜において Sn は完全に 4 価となっており、一部は Cl と結合しているものの、大半は SnO2 として希望通りの膜を作っていると思われる。
- 下右に示すのは、O1s のピークを波形分離したものである。531 eV 付近のピークは SnO2 に由来しているものと合致する。532 eV 付近はデータベースに該当するものがないのだが、他文献から表面吸着の O に由来するピークがあるがこの位置だということが分かった。

これらの測定結果に関して、Ansari 氏と私とで意見が割れたところがある。それは Cl の有無についての取り扱いである。実は XPS 測定に入る前に、同じ試料を XRD (X 線回折) にかけてところ Cl は検出されなかった、という情報が入って来ていた。よって XPS においても、初めのワイドスキャンで Cl が検出されなかった場合は、手間を省くために Cl のナローズスキャンを行わない、ということにしていた。

ところが御覧のように、生データでは Cl 無しということで測定を完了した後に、波形分離で Cl だと思われるピークが見つかったわけである。とはいっても、ワイドスキャンの方が見ためにピークの有り/無しは見分けやすく、ナローズスキャンにする方が見つかりにくいのも事実である。つまり後知恵ではあるが、通常の数回スキャンだけのナローズスキャンではなく、5 回も 10 回もスキャンするような、長時間測定でノイズを減らす（イールドの 1/2 乗でノイズが減るため）しか手はなかったということになる。

さすがにそれを最初から望むのは無理があるため、Ansari 氏は類推を重ねることを選んだ。

実はこの XPS 結果は当初予想と異なることがもう一つ含まれていた。それは Sn:O 存在比がほとんど変わっていないことである。近いことをしている他文献で、Sn 比が増加していったというものがあったのだ。Ansari 氏はこの 3 点を組み合わせることにして、「XRD では検出できなかった表面だけの微小な Cl 付着があり、これが Sn 存在比の増加を防いだ結果、存在比が変わらなかったのだろう」と推定している。

この Ansari 氏の意見に対して、私は「確実に言えることだけを言う」スタンスである。つまり我々の研究では Sn 比が有意義に増加することはなかった。Cl の有無については再測定が必要であり、現状で言いきることは難しい、というものである。

5.2 ヒータ温度の変化による影響

次に、試料基板を温めるヒータの温度を変化させた場合の XPS 結果を紹介する。

まず図 4 に示すのは、ワイドスキャンと、Sn、O それぞれのナローズスキャンである。こちらは RF 電力を変化させたとき以上に組成変化を恐れていたのだが、ピークの幅、高さ、位置、対称性、どれをとっても大きな変動はないように見える。

これはつまり、製膜時の基板温度が異なっても元素組成に影響を与えていないということであり、低温での成膜に期待が持てるかもしれない。

次に図 5 に示すのが、温度変化を詳しく調べることを目的として、図 4 の結果から 300°C のものと 800°C のものを抜き出してピーク波形分離したものである。Sn3d に関しては、SnO2 由来と思われる 487.1 eV のピークが 800°C の方で高く、SnCl4 由来と思われる 488 eV のピークが 800°C の方で低くなっている。O1s に関しては、531 eV のピークは O1s の文献値そのものであり、表面吸着 O から由来していると思われる 532.4 eV の

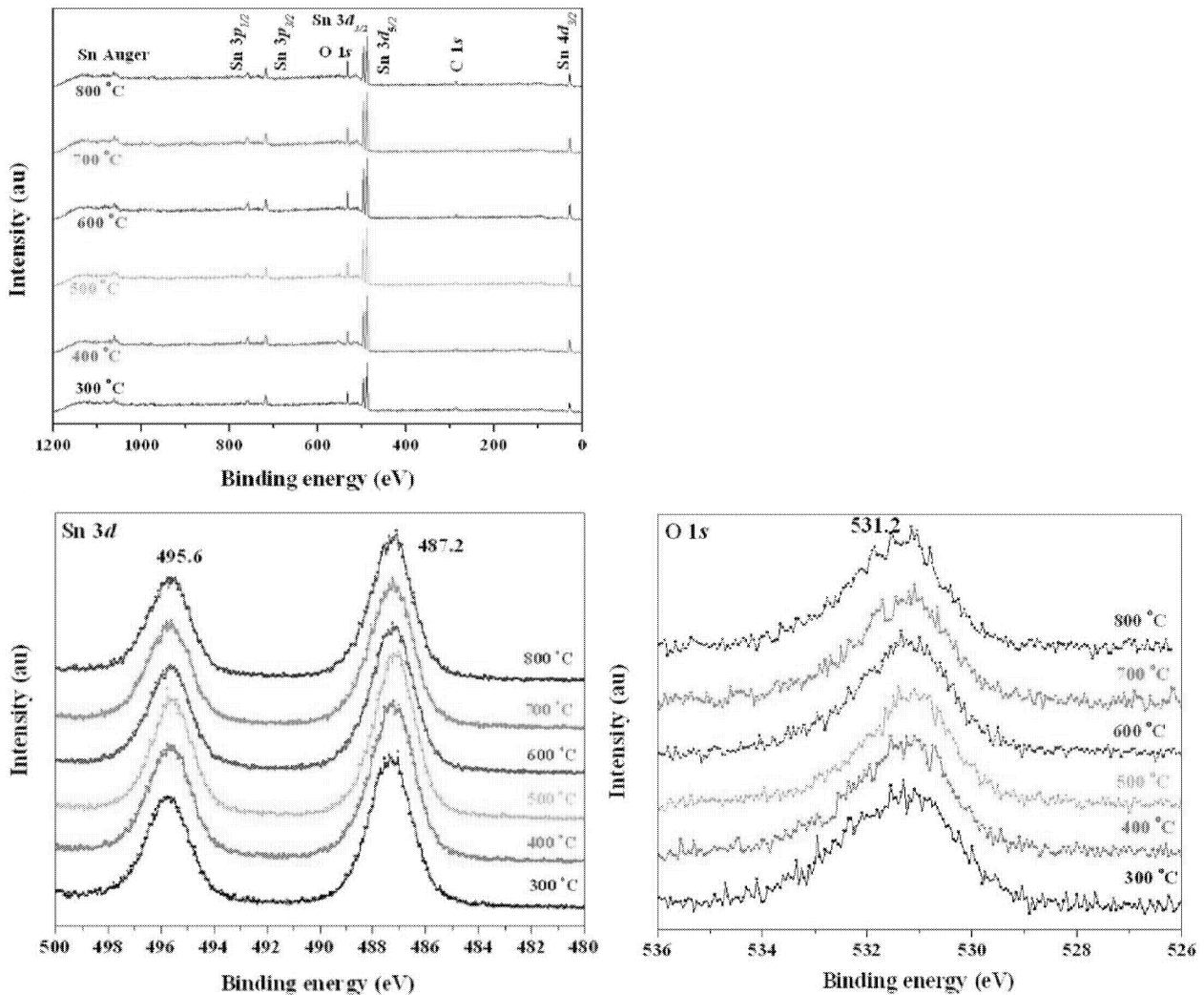


図4. ヒータ温度の変化による XPS 測定結果。
 (上) ワイドスキャン。全体を荒く (0 ~ 1200 eV、1 eV 刻み) で測定した。
 (下左) Sn3d のピーク付近のナローズキャン。(0.05 eV 刻み)
 (下右) O1s のピーク付近のナローズキャン。(0.05 eV 刻み)

ピークが、800°Cになると低くなっている。これはつまり、残念ながら 300°Cで製膜したよりも、800°Cで製膜した方が質の良い膜を作れたことを意味している。ただし必要十分な品質をどの温度で達成しているのか、精査してからでないと「低温での製膜は失敗した」とは言い切れない。

6 まとめ

以上の結果より、我々が実験した in situ の PECVD による成膜試料の XPS 測定では以下の結果が導ける。

- 不安定な 0 価の Sn や、2 価の SnO、SnCl₂ は生成されず、4 価の SnO₂ 膜がほぼ理想的な比率で存在している。ただし SnCl₄ も少数存在している可能性がある。
- プラズマ電力を変化させても、Sn:O の比率はほとんど変化していない。
- ヒータ温度を上昇させると、SnCl₄ と表面吸着 O が減少していく。

0 価や 2 価の Sn が存在していないということは、XPS の利点を最大限に発揮した素晴らしい結果であったが、SnCl₄ の有無については追い切れず、幾分悔いの残る測定結果となった。

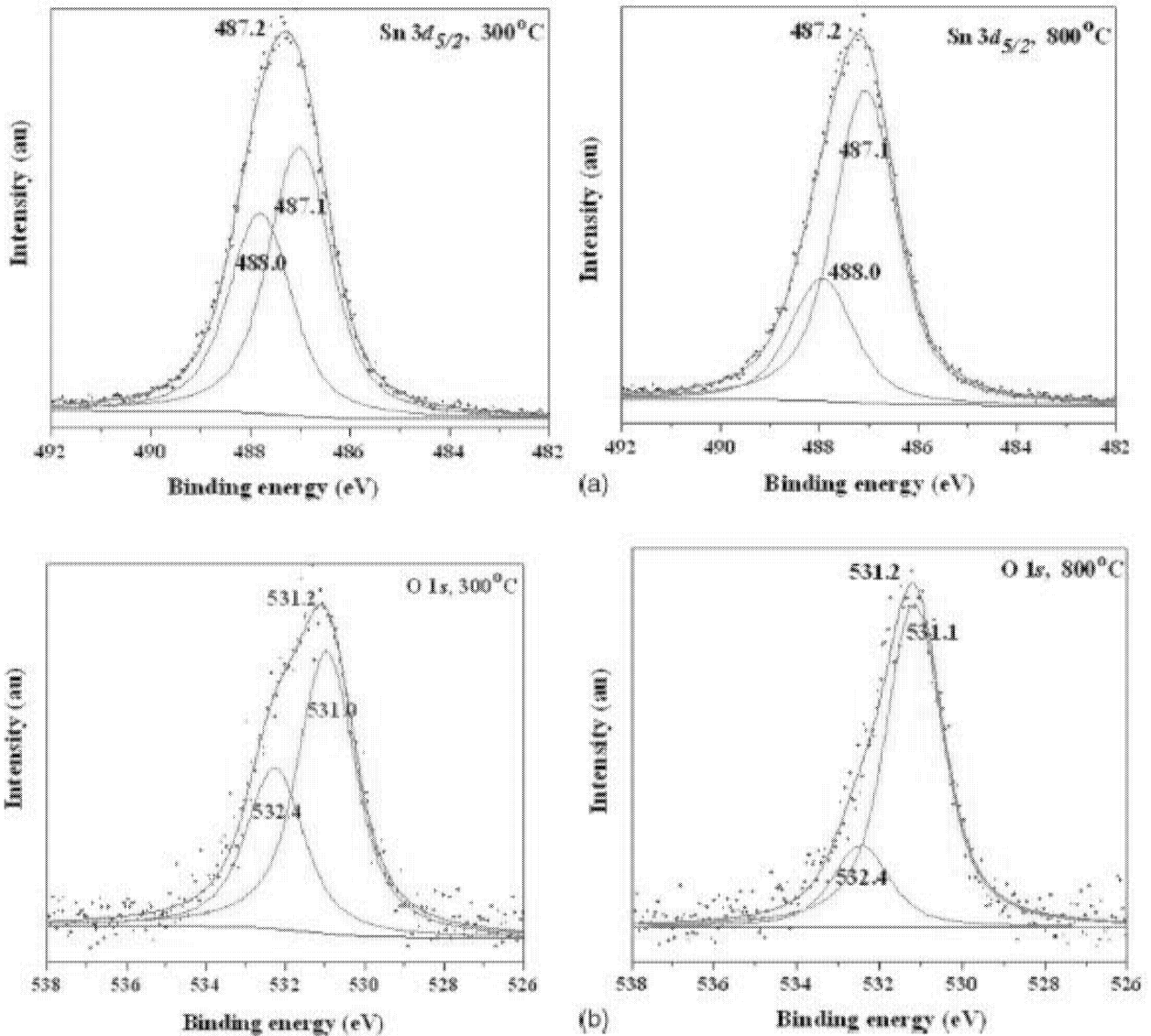


図 5. ヒータ温度の変化による、Sn と O のピーク波形分離結果。

(上の左右) Sn3d 487 eV のピーク。ヒータ温度が 300°C の場合と 800°C の場合。SnO₂ 由来の 487.1 eV のピークは高温では高くなり、SnCl₄ 由来の 488 eV のピークは低くなっている。

(下の左右) O1s 531 eV のピーク。531 eV のピークの方は素直に O1s の位置である。表面吸着 O から由来していると思われる 532.4 eV のピークも、高温になると低くなっていく。

参考文献

- [1] Effect of RF Plasma Power and Deposition Temperature on the Surface Properties of Tin Oxide Deposited by Modified Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
S.G.Ansari, M.A.Dar, Z.A.Ansari, Hyung Kee Seo, Young-Soon Kim, A.Al-Hajry, and Hyung-Shik Shin
Science of Advanced Materials Vol. 1, 1-8, 2009
- [2] A novel method for preparing stoichiometric SnO₂ thin films at low temperature
S.G.Ansari, M.A.Dar, M.S.Dhage, Young Soon Kim, Z.A.Ansari, A.Al-Hajry, and Hyung-Shik shin
Review of scientific instruments 80, 045112 (2009)