

電子材料表面のX線光電子分光法による研究

著者	古曳 重美
号	1026
発行年	1988
URL	http://hdl.handle.net/10097/11959

氏名	古 曳 重 美
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和63年12月14日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最終学歴	昭和48年3月 米子工業高等専門学校工業化学科卒業
学位論文題目	電子材料表面のX線光電子分光法による研究
論文審査委員	東北大学教授 広川吉之助 東北大学教授 末高 治 東北大学教授 仁科雄一郎 東北大学助教授 奥 正興

論 文 内 容 要 旨

第1章 諸 論

X線光電子分光法は電子の脱出深さの関係から表面に敏感な非破壊分析法である。電子分光法によってもたらされる情報は試料の電子状態を反映しているため、その電子構造によって決まる電子材料の物性と直接的に相関している。これが電子分光法の重要な特長となる。X線光電子分光法では、ある原子の化学結合の変化をその原子の内殻電子の束縛エネルギーの変化として検出することができる。この化学状態の変化による内殻電子束縛エネルギーの変化を化学シフトと呼ぶ。この化学シフトはその電子の軌道エネルギーの変化とその電子が放出されるときに受ける原子外緩和エネルギーの変化の2つの項に分けて考えることができる。本研究では従来その評価が容易ではないため実際試料の状態分析に用いられることのなかった原子外緩和エネルギーを取上げ、これをX線光電子分光法とX線励起オージェ電子分光法とを用いることにより得られるオージェパラメタにより評価し、これを用いることにより化学シフトの詳細な解析や例えば誘電率など材料の電子分極にかかわる物性の評価などが可能となることを示した。

第2章 実験装置および実験法

実験に用いた電子分光装置とそのエネルギー校正及び分光器透過関数について述べた。

第3章 X線光電子分光法における測定電子エネルギーの規格化に関する研究

原子外緩和エネルギーの変化をも考慮した化学シフトの解析を行うための準備として、絶縁体試料

や半導体試料を分析する場合に重要となるチャージシフト（帯電シフト）の補正法について検討した。まず、従来から用いられている補正法について検討し、試料表面に付着した汚染炭素の付着量が1原子層以上あるとき $C 1s=285.0\text{eV}$ としてチャージシフトが補正できることを示した。次にアルゴンイオンスパッタリングに伴って試料表面に打ち込まれる少量のアルゴン原子を用い Ar の $2p_{3/2}$ 電子の束縛エネルギーを 242.3eV としてチャージシフトを補正する正しい方法を開発した。

第4章 電子材料の光電子放出における原子外緩和エネルギーの評価

ある原子の内殻電子 (j) の束縛エネルギー $[E_B(j)]$ と (jkk) 遷移オーージェ電子の運動エネルギー $[E_{Kin}(jkk)]$ の和として定義されるオーージェパラメタ (a) の変化 (Δa) は、その原子の内殻電子が受ける原子外緩和エネルギーの変化 $[\Delta R_{ex}^D(j)]$ の2倍に等しい。それゆえ、化学シフトは軌道エネルギーの変化 $[-\Delta \epsilon(j)]$ とオーージェパラメタの変化の半分の和として記述できる。

$$\begin{aligned} \text{すなわち} \quad a &= E_B(j) + E_{kin}(jkk) \\ \Delta a &= \Delta E_B(j) + \Delta E_{kin}(jkk) \\ &= 2\Delta R_{ex}^D(j) \\ \Delta E_B(j) &= -\Delta \epsilon(j) - \left(\frac{1}{2}\right) \Delta a \end{aligned}$$

まず、各種基板 (C , $InSb$, InP , Al_2O_3 , SiO_2) 上の Pd クラスタについてその付着量と内殻電子束縛エネルギーとの関係を調べた。

表1にその一例を示したように、原子外緩和エネルギーの大きな導電体 (C) からより小さな半導体 ($InSb$, InP)、絶縁体 (Al_2O_3 , SiO_2) へと基板が変わると、蒸着した Pd の付着量変化による内殻電子束縛エネルギーの変化が大きくなる。

表1 各種基板に蒸着した Pd のエネルギー変化

Substrate	$\Delta E_B(3d_{5/2})$	$\Delta E_{kin}(M_5VV)$	$\Delta R_{ex}^D(V)$	$\Delta \epsilon(3d_{5/2})$	$(\epsilon_{\infty} - 1)/(\epsilon_{\infty} + 2)$
Carbon	- 1.1	+ 1.3	+ 0.1	+ 1.0	----
InP	- 1.4	+ 2.3	+ 0.45	+ 0.95	0.74
SiO ₂	- 1.7	+ 3.9	+ 1.1	+ 0.6	0.32

光電子ならびにオーージェ電子を用いてオーージェパラメタを求め、光電子束縛エネルギーの変化における Pd 内殻電子の軌道エネルギーの項の変化と原子外緩和エネルギーの項の変化を分離した。その結果、基板が導電体から半導体そして絶縁体になると、基板の持つ原子外緩和エネルギーが小さくなり、その上に蒸着した Pd クラスタまたは ad -atom の内殻空孔緩和エネルギーが減少し、内殻電子束縛エネルギーが増大する。そのため、基板物質の（誘電率）分極率に比例する量が小さくなるほど原子外緩和エネルギーの変化の割合が増大する。これは金属 Pd と基板のそれぞれがもつ原子外緩和

エネルギーの差異により生じるものである。

次に、半導体産業などで重要な役割を果たしているシリコン、シリコン窒化物、シリコン酸化物などの一連のシリコン化合物の化学シフトの詳細な解析をオージェパラメタを用いて行った。イオン結合性を有する化合物の光電子放出においては光電子放出によって突然生じた正電荷が周囲のイオン上の電子の分極により遮蔽される。Mott の分極エネルギーと Si のオージェパラメタの変化から求めた原子外緩和エネルギーのそれぞれの変化量が一致した。これから原子外緩和エネルギーまたは、オージェパラメタと物質の誘電率との関係が導かれた。これは実際に広く利用されている材料の状態分析においても、光電子の化学シフトを原子外緩和エネルギーの項と軌道エネルギーの項に分けて議論できることを示すものである。オージェパラメタを用いることにより光電子放出における原子外緩和エネルギーの評価が実際材料でも可能となり、実際試料の状態分析のための新しい解析法が得られた。それだけでなくオージェパラメタと誘電率との関係から、X線光電子分光法により材料の他の性質の評価も可能となることが明らかになった。

第 5 章 原子外緩和エネルギーと電子材料の物性との関連に関する研究

オージェパラメタと誘電率との関係をシリコン誘電体薄膜とペロブスカイト型複合酸化物媒体の解析において利用した。

誘電率の小さいシリコン化合物では原子外緩和エネルギーが小さく、誘電率の大きいシリコン化合物では原子外緩和エネルギーが大きい。この関係を利用して 1 メガビットダイナミックランダムアクセスメモリなどの VLSI 製造において必要とされる 100 Å 以下のシリコン誘電体薄膜の誘電率ならびに製造法を知ることができた。

また、ペロブスカイト型複合酸化物媒体ではその系の誘電率が触媒活性に重大な影響を及ぼす。LaCoO₃ ペロブスカイト型複合酸化物の A サイトイオンの一部を Ce や Sr で置き換えたものはメタンの酸化反応において高い触媒活性を示す。この触媒活性と酸素のオージェパラメタは良い対応関係を示しており、系の誘電率の増大がメタンの酸化反応を促進することを示している。また、酸素のオージェパラメタの大小より触媒活性の良否を判断することができた。

このようにオージェパラメタを用いることにより、シリコン誘導体薄膜の誘電率の新たな決定法を開発することができ、誘電体薄膜製造方法の判定法を示すことができた。また、ペロブスカイト型酸化物触媒の活性の理解の進展をももたらすことができ関係特許（特開抄60年175547, 202742, 235639, 61年11146, 11149, 33232, 97030）の基礎を作ったのみならず、ペロブスカイト型複合酸化物触媒の活性の良否の判定もぎきることを示した。

第 6 章 X線光電子分光法を応用した実用電子材料表面の評価の研究

高速半導体デバイスの材料として注目されている GaAs, 低価格のエネルギー源として注目されている a-Si(:H) 太陽電池, 総合情報ファイルシステムとして注目されている光ディスクの材料である TeO_x をとりあげ、角度分解 X線光電子分光法など電子分光法の手法を用いるだけでなく、他の表面分析法との組み合わせや X線回折などのバルク分析法との組み合わせも材料解析に

有効であることを示した。

第7章 結 論

従来、その評価が容易でなく実際試料表面の化学状態分析において用いられることのなかった原子外緩和エネルギーをオージェパラメータを用いることにより評価し、化学シフトの詳細な解析を可能とした。また、原子外緩和エネルギーを評価することによって電子材料の物性と相関する情報を得ることができることをしめした。以上、光電子及びオージェ電子を用いる新しい表面の状態分析法を開発し、この方法により原子外緩和エネルギーを評価することにより電子材料の性質を予測することができるようになった。

審 査 結 果 の 要 旨

X線光電子分光法（XPS）は電子材料表面の静的な状態分析を行う効果的な手法となり得る。それはXPSスペクトルが材料表面数十nm以下の電子状態を反映するため電子材料の物性に直接関係する情報を得る事ができるからである。本研究はXPSにおいて光電子放出に伴う電子の緩和現象に注目し、これを状態分析に応用することにより、種々の電子材料の評価を行って新しい知見を得たもので全編7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では本研究で使用したXPS装置および実験法について述べている。

第3章では半導体及び絶縁体のXPS測定で問題となっている測定電子エネルギーの規格化に関する研究で、半導体表面の汚染炭素ならびに絶縁体および半導体表面に打ち込んだArがエネルギー基準物質として有効であることを確かめた。

第4章では電子材料の光電子放出における原子外緩和エネルギーの評価について述べている。基盤材料表面に生成されたAu、Pdの小クラスターの内殻電子束縛エネルギーの変化により基盤の熱力学的性質を知る事ができることを確認した。またXPSと同時に測定出来るオージェパラメータによりシリコン化合物に出現する化学シフトが定量的に解釈できるとともに電子分極に関する情報を得る事ができることを示した。

第5章では原子外緩和エネルギーと電子材料物性の相関について述べている。オージェパラメータによりシリコンの誘電率が評価出来、さらにシリコン窒化膜の作成方法の違いを判定できることを確かめた。またペロブスカイト型複合酸化物触媒の表面でメタンの酸化活性の増大と酸素のオージェパラメータの増大が対応する事を示した。これらは電子材料の性能評価ならびに予測に対する大きな知見である。

第6章ではXPSを応用した実用電子材料表面の評価について述べ、角度分解XPS、オージェ電子分光ならびにSIMSなどを併用してGaAs、非晶質シリコン、さらに相変化型光メモリ材料の各種機能評価におけるXPSの有効性を明らかにしている。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、XPSにおける光電子放出に伴う電子の緩和現象を解明し、それが電子材料の評価に広く有効に応用できる事を明らかにしたもので金属工学の発展に寄与するところ少ない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。