

アルミナ表面の単色化 X 線光電子分光測定と 試料マスキング効果

富塚 仁・菖蒲 明己*

アルバック・ファイ(株) ☎253 茅ヶ崎市萩園 2500
* 室蘭工業大学応用化学科 ☎050 室蘭市水元町 27-1

(1993 年 11 月 30 日受付, 1994 年 5 月 25 日掲載決定)

Masking Effects and Monochromatized X-ray Photoelectron Spectroscopic Measurement on an α -Alumina Surface

Hitoshi TOMIZUKA and Akimi AYAME*

ULVAC-PHI, Inc.

2500 Hagisono, Chigasaki-shi Kanagawa 253

* Department of Applied Chemistry, Muroran Institute of Technology
27-1 Mizumoto-cho, Muroran Hokkaido 050

(Received November 30, 1993: Accepted May 25, 1994)

A study for the neutralization of charge-up potentials observed in monochromatized XPS analysis of α -alumina single crystal plate without electron flood gun was carried out. In order to reduce the very large charge-up potential of 470~481 eV, when no neutralization technique was used, the alumina surface was masked with a thin gold film with a hole of 1~7mm ϕ . The charge-up potential strongly depended on the monochromatized X-ray flux and the diameter of the hole. It became smaller than +15 eV for both the focus and defocus modes of X-ray source with diameters of 2 and 5mm ϕ of hole, respectively. These results indicate that exposure of the gold mask to X-ray flux is essential so that photoelectrons, Auger electrons, and secondary electrons emitted from the gold mask are supplied to the sample surface with charge-up potentials. Further, the relationships among charge-up potential distributions, X-ray flux distributions, peak height (and/or area), full width at half maximum of Al2p, and the difference in binding energy between O1s and Al2p were elucidated.

1. 緒 言

近年, 単色化 X 線源を用いた光電子分光測定が広く行われるようになってきている。この方法は, エネルギー幅の小さい(純度の高い)高強度の X 線が得られる, スペクトルのエネルギー分解能が高い, X 線サテライトピークが生じない, 連続的な高エネルギーの制動放射 (bremsstrahlung radiation) を除去できる, および X 線の照射領域が小さいことなどの特徴を有する¹⁾。しかし, 単色化 X 線源を用いた絶縁体の XPS 測定では, 多量の光電子放出により試料表面で大きな正の帯電 (charge-up)²⁾ が生じ, 測定結果にさまざまな悪影響を及ぼす。このた

め, 単色化 X 線光電子分光測定では帯電中和が最重要課題となる。このような絶縁体表面における帯電の中和にはエレクトロンフラッド法³⁾や測定面に金属を数原子層蒸着する方法⁴⁾などがあり, 特に取り扱いの簡便な前者が広く用いられている。

本研究は, エレクトロンフラッド法を用いずに絶縁体表面の分析領域のまわりに金属を配置する方法で, 帯電を抑制する方法を考案し, その有効性を確認するために行った。具体的には, アルミナ単結晶板表面上に円形の露出面(分析面)を残して Au スパッタ蒸着膜をかぶせた試料を作成して XPS の線分析を行い, アルミナ露出面の中心領域の帯電量と露出面の大きさおよび単色化 X

線の照射面積との関係、露出面での帯電分布、光電子スペクトルの位置と形状、 $O1s$ と $Al2p$ の束縛エネルギー差などについて詳細な検討を行った。

2. 実 験

試料には、純粋な α -アルミナの単結晶板上に円状のアルミナ露出面が残るように厚さ約 $0.5\mu m$ の Au (99.9% 以上) アルゴンスパッタの蒸着膜をかぶせたものを用いた (Fig. 1)。露出面の大きさ d (mm ϕ) は、1, 2, 3, 5 および 7 mm ϕ とした。この試料表面の処理を“試料マスキング”と呼称し、このアルミナ露出面を単色化 X 線光電子分光法で線分析を行った。また、Au スパッタ蒸着膜と装置との電気的な導通が得られるように、特に注意して試料をサンプルホルダーに固定した。アルミナ露出面の中心領域では、Au は検出されないことを確認した。

装置は、Perkin Elmer PHI ESCA-5600 ci を用いた。エネルギー分析器のキャリブレーションは $Cu2p_{3/2}$, $Ag3d_{5/2}$, $Au4f_{7/2}$ の束縛エネルギー値 (それぞれ 932.6, 368.3, 84.0 eV) を用いて行った。なお、パスエネルギーの差異によるトラッキングの誤差は ± 0.1 eV 以内に調整した。分析管の焦点 (分析位置の中心) は、インプットレンズの分析面積を $120\mu m\phi$ とし、銀板に開けた $200\mu m\phi$ の穴の部分を選定したときの $Ag3d_{5/2}$ 光電子スペクトル強度が、銀板上で得られた強度の 10% 以下になるように調整した。さらに、単色化 X 線の集光点をこの分析管の焦点に一致させた。試料位置は単色化 X 線源 (フォーカスモード) を用い $O1s$ 光電子スペクトル信号強度が最大となるように決定した。単色化 X 線源には $AlK\alpha$ (1486.7 eV, 14 kV-400 W) を用い、分析面積は $120\mu m\phi$ 、取り出し角 65° 、スキャン幅 2~3 mm、分析点数 16~32 とし、ナロースキャンモード (パスエネルギー 93.90 eV, ステップ幅 0.2 eV) を用いて各分析点における $Al2p$, $O1s$, $Au4f_{7/2}$ の光電子スペクトルを測定した。この線分析は、試料位置と X 線照射位置を固定して、インプットレンズのマッピング機能を作動させて分析位置を変化させる方法⁶⁾で行った。なお、アルミナ露出面 (分析面) 中心から分析点までの距離を r (mm) とした。分析室内における試料、単色化 X 線源、インプットレンズ、エネルギー分析器の位置および線分析方向の関係を Fig. 1 に示した。単色化 X 線源のローランド円の直径は 500 mm、試料表面からインプットレンズの先端までの距離は約 20 mm である。単色化 X 線の照射面積と集光度の異なるフォーカスとデフォーカスの二つのモードの単色化 X 線を用いた。単色化 X 線源は X 線発生部と回折部で構成されており、電子衝撃によりアルミニウム金属表面で $AlK\alpha$ X 線が発生し、この発

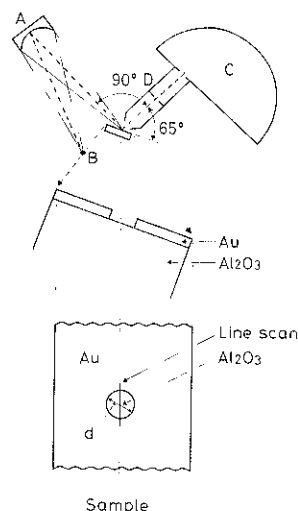


Fig. 1 Illustrative drawing for monochromator, sample stage, analyzer, the shapes of Au masking and α -alumina single crystal surface (analysis area) with a diameter of d (mm), and the direction of line scanning. A was SiO_2 crystal (monochromator), B X-ray source, C CHA (concentric hemispherical analyzer), and D input lens.

生領域が試料に投影される。電子衝撃の条件を変化させることで単色化 X 線の照射面積と集光度を変化させている。蛍光板を用いて確認した X 線の照射面積はフォーカスモードで約 $3mm\phi$ 、デフォーカスモードで約 $3 \times 6mm^2$ であった。取り出し角 65° では X 線照射領域が $(\cos 65^\circ)^{-1}$, すなわち、約 2.4 倍試料を傾斜させた方向に長くなる。アルミナ表面の帯電量は単色化 X 線の照射時間に依存するため⁷⁾、測定前に帯電状態を安定化させる目的で約 1 時間連続的に X 線照射した。測定時における分析室内の圧力は $4 \sim 6 \times 10^{-8}$ Pa であった。

3. 結果と考察

3.1 試料マスキング法による帯電中和

最初にアルミナ結晶板の表面を、単色化されていない通常の $MgK\alpha$ X 線源を用いて測定した。 $C1s$ の束縛エネルギー (以下 BE) 284.6 eV を基準とするエネルギー補正 (帯電量 = +4.4 eV) を行い、 $Al2p$, $O1s$ の BE 値としてそれぞれ 73.9, 530.7 eV を得た。これらは文献値とよく一致した⁷⁻⁹⁾。この測定結果より、単色化 X 線を用いたときの帯電量はこれらの BE 値を基準として表示することとした。

5 種類の Au マスキングを施したアルミナ露出面を単色化 XPS で測定したときの測定結果をまとめて Table 1, 2 および Fig. 2 に示した。帯電量は $Al2p$ の BE

Table 1 Binding energies, magnitude of charge-up and difference in binding energy between O1s and Al2p observed at the center of the analytical area of α -alumina surface masked by Au film with d mm ϕ (monochromated AlK α 400 W, Focus mode).

Analytical area $d(\text{mm}\phi)$	Al2p (eV)	CU-1 (eV)*	$FWHM$ kcps (eV)		O 1s (eV)	CU-2 $FWHM$ kcps (eV)**			O1s- Al2 p
1	88.0	14.1	1.8	1.6	544.6	13.9	2.1	7.6	456.6
2	85.5	11.6	1.8	1.9	542.6	11.9	2.0	8.1	457.1
3	190.6	116.7	1.8	1.1	646.9	116.2	2.1	4.8	456.3
5	365.6	291.7	1.6	1.9	825.7	295.0	1.6	7.6	460.1
7	428.5	354.6	1.7	1.8	887.4	356.7	2.0	6.4	458.9
No masking	554.7	480.8	2.2	0.9	1012.2	481.5	2.9	2.9	457.5

*CU-1 means the charge-up (eV) estimated using Al2p=73.9 eV.

**CU-2 means the charge-up (eV) estimated using O1s=530.7 eV.

Table 2 Binding energies, magnitude of charge-up and difference in binding energy between O1s and Al2p observed at the center of the analytical area of α -alumina surface masked by Au film with d mm ϕ (monochromated AlK α 400 W, Defocus mode).

Analytical area d (mm ϕ)	Al2p (eV)	CU-1 (eV)*	$FWHM$ kcps (eV)		O1s (eV)	CU-2 $FWHM$ kcps (eV)** (eV)		O1s-Al2p	
1	85.2	11.3	1.8	0.3	542.2	11.5	2.0	1.3	457.0
2	82.0	8.1	1.8	0.4	538.9	8.2	1.9	1.7	456.9
3	87.8	13.9	1.8	0.4	545.0	14.3	2.0	1.6	457.2
5	88.8	14.9	1.5	0.5	546.3	15.6	1.5	1.8	457.5
7	262.6	188.7	1.9	0.4	719.8	189.1	2.2	1.9	457.2
No masking	544.7	470.8	3.2	0.1	1003.7	473.0	3.6	0.4	459.0

*CU-1 means the charge-up (eV) estimated using Al2p=73.9 eV.

**CU-2 means the charge-up (eV) estimated using O1s=530.7 eV.

値で算出した。Au マスキングを行わないときには、フォーカス、デフォーカスの両モードでそれぞれ +480.8, +470.8 eV 以上のきわめて大きな帯電が生じていた。しかし Au マスキングすることにより帯電中和効果が発現され帯電量は著しく減少した。この帯電量はアルミナ露出面の大きさに強く依存しており、露出面の大きさが小さくなるほど帯電量も小さくなる傾向を示した。さらに単色化 X 線のモードで帯電中和効果が異なっており、フォーカスモードでは露出面の大きさが 2 mm ϕ 以下でデフォーカスモードでは 5 mm ϕ 以下で帯電量が +15 eV 以下となった。帯電が中和されると共に帯電による Al2p と O1s スペクトルのブロードニングと光電子検出量の低下は著しく抑制されることも明白となった。

アルミナ露出面の中心領域における Al2p の半値幅 (FWHM) の変化を、Fig. 3 に示した。フォーカス、デフォーカスの両モードで Au マスキングを施したものは、施さなかったアルミナ表面に比較して Al2p の FWHM が小さくなった。これは、Au マスキングによ

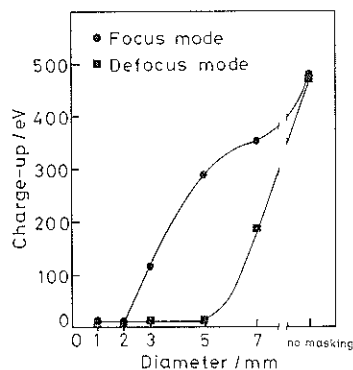


Fig. 2 Relationship between the diameter of α -alumina single crystal surface covered with the Au mask and the charge-up potential estimated from Al2p peak position (reference to Al2p=73.9 eV). The data were obtained at the center of the hole.

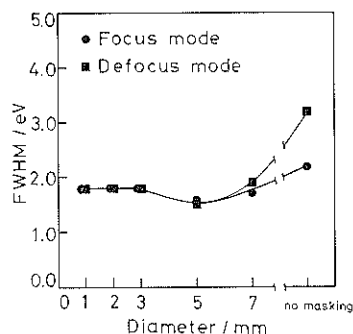


Fig. 3 Relationship between the diameter of the hole of α -alumina single crystal surface and full width at half maximum (FWHM) for Al2p spectra measured at the center of the hole.

り帯電が中和されるとともに脱出前および脱出後の光電子と帯電場の間の相互作用が軽減されたことによると考えられる。しかし、両モード共に Al2p の FWHM の変化の様子は単純なものではなく、5 mm ϕ を境にして、露出面が大きくなるいは小さくなると、FWHMが増大する傾向を示した。これについては 3.3 節で述べる。なお、O1s 光電子スペクトルの BE 値から算出した帯電量、光電子検出量、ピークの FWHM の変化も上記とまったく同様の挙動を示していた (Table 1, 2)。

通常の MgK α X 線源を用いた絶縁体の測定では、光電子スペクトル間の束縛エネルギー差は、測定条件によらずほぼ一定であるとされており、C1s の BE 値を用いたエネルギー補正法¹⁰⁾ではこのことが必須条件である。

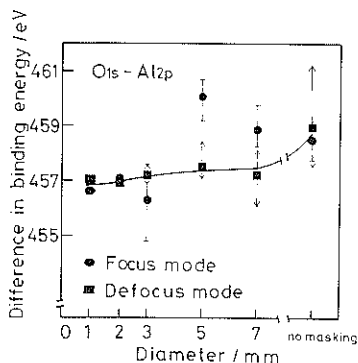


Fig. 4 Relationship between the diameter of the hole of α -alumina single crystal surface and the difference in binding energies of O1s and Al2p. The range indicated by arrows shows the difference between the maximum and minimum values for all of the differences in binding energy observed in the XPS line analysis.

しかし、前報⁷⁾において、絶縁体試料表面に大きな帯電が生じている場合やエレクトロンフラッド法による帯電中和が不適切な場合には、O1s と Al2p 間の束縛エネルギー差が変動する事実を見出している。同様の現象は試料マスクング法においても起こり、露出面の大きさに依存した (Fig. 4)。図中には、線分析の全分析点の平均値と最大、最小値との差を、エラーバーで表示してある。フォーカス、デフォーカスの両モードにおいて、露出面が2mmφ以下では、通常の MgK α X線による測定結果 (456.8 eV) にほぼ近い束縛エネルギー差を示した (Table 1, 2)。しかし、露出面が大きくなるにつれ帯電量が増大し、束縛エネルギー差およびエラーバーともに増大する傾向を示した。

この原因として、つぎのようなことが考えられる。帯電は表面のみならず、光電子の発生する深さまで及んでいる。バルク内部で発生した光電子は表面への移動過程と表面からの脱出過程で帯電場の影響を受ける。Al2p 光電子の脱出深さは O1s の1.3~1.4倍で、Al2pの運動エネルギー (1413 eV) は O1s (956 eV) の1.48倍である。運動エネルギーの小さい、および脱出深さの大きい光電子は帯電場による抑制をより大きく受けるので、表面への移動過程においては Al2p と O1s はほぼ同程度の帯電場効果 (抑制) を受けていると考えられる。表面からの脱出時は、光電子の運動エネルギーのみに抑制が働く (脱出方法の変化も起きているかもしれない) ので、Al2p よりも O1s 光電子のほうがより大きく減速 (高 BE 側へ移動) されるであろう。このため、O1s と Al2p 間の束縛エネルギー差が帯電量の増大につれて大きくなるものと考えられる。さらに、光イオン化断面積の差も比

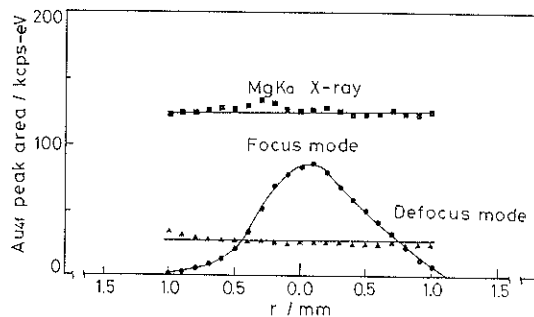


Fig. 5 Relationship between the peak area of Au 4f spectrum measured as a function of X-ray strength just on the Au film on glass prepared by Ar⁺-sputtering and the distance of r mm from the analysis point to the center of the exposed surface. AlK α in both focus and defocus modes and MgK α were operated at 400 W, respectively. The scan width was 2 mm, and analysis point number was 21.

較的大きい (Al2p は 0.6, O1s は 3.0)¹¹⁾ ため、ある水準の帯電量を越えると、酸素原子上の帯電が相対的に大きくなり、O1s スペクトルの高 BE 側へのシフトを誘起することもあると考えられる。Fig. 4 で見られる束縛エネルギー差の変動が大きくなる理由は、詳細は不明であるが、帯電が定常状態に到達した後も光電子の BE (または運動エネルギー) が振動していること (前報⁷⁾) と関連していると考えている。

3.2 試料マスクングによる帯電中和のメカニズム

ここで試料マスクング法による帯電中和のメカニズムに関して考える。有効な帯電中和が達成されるアルミナ露出面の大きさは単色化 X線の二つのモードで異なっており (Fig. 2)、X線照射面積と密接に関係していると予想された。単色化 X線の強度分布を分析室内で直接評価することは困難であるので、ガラス基板に厚くスパッタ蒸着した Au 平滑面の線分析を行い、Au 4f スペクトルの面積強度で X線強度分布を評価した (Fig. 5)。ここでは、深さ方向に濃度分布をもたない試料においては光電子放出量は X線強度のみに比例すると仮定している。フォーカスモードでは中心領域の強度が最も大きく、中心から離れる (r が大きくなる) に従い小さくなる X線強度分布を示した。たとえば、 $r=1$ mm での X線強度は中心の強度の 8% 以下であった。一方、デフォーカスモードでは、中心領域の X線強度は、フォーカスモードの場合の最大値の約 30% であったが、線分析領域内ではほぼ均一な X線強度分布を示した。さらに、通常の MgK α X線源の場合は X線強度も大きく、均一な X線強度分布を有していた。

Fig. 2 に示したように、フォーカスモードにおいて、

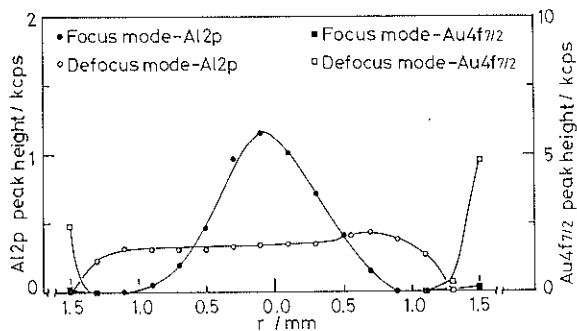


Fig. 6 Relationship between the peak heights of Al2p and Au 4f_{7/2} spectra and the distance r for α -alumina single crystal surface with the diameter of 3mm ϕ . The scan width was 3mm, and analysis point number was 16.

3mm ϕ 以上の露出面では十分な帯電中和が達成されなかった理由は、Au マスク部分に十分な強度のX線が照射されていなかったことにある。3mm ϕ マスキング試料の線分析の結果を、Au 4f_{7/2} と Al2p のピーク強度の分布として Fig. 6 に示しておいた。デフォーカスモードでは Au 4f_{7/2} のピーク強度は、 $r=1.5$ の位置で左右それぞれ 2.4, 4.8 kcps であったが、フォーカスモードでは非常に小さく左右共に 0.1 kcps 程度であった。また、Al2p の強度分布はそれぞれの単色化X線源の強度分布 (Fig. 5) によく類似していた。なお、Au 4f_{7/2} スペクトルは $0 \leq r < 1.3$ の範囲では検出されなかった。

以上のことから、試料マスキング法で有効な帯電中和を達成するためには、アルミナ表面の分析領域近傍に接地した Au 膜を配置するだけでは不十分で、Au マスク部分にも十分なX線が照射され光電子、オージェ電子、2次電子、およびそれらに伴う散乱電子などが放出されることが必要である。すなわち、これらの電子がアルミ

ナ表面の帯電領域に供給されることにより帯電は中和されると解釈される。なお、アルミナ露出面の大きさによって帯電量が変化する事実は (Fig. 2), Au マスク部分から供給される全電子量 (帯電中和効果) が Au マスク端からの距離に依存するためと考えられる。

3.3 アルミナ露出面での帯電分布

線分析における各分析点での Al2p スペクトルのピーク位置、形状および半値幅 (FWHM) の変化から帯電の分布に関して考察した。フォーカスモードの単色化X線源を用いて1および5mm ϕ の Au マスキング試料と Au マスキングを施さないアルミナ表面を線分析した結果を、Al2p のピーク位置の変化量と FWHM をパラメータとして、Fig. 7 に示した。なお、Al2p のピーク位置の変化は、中心 ($r=0$) におけるピーク位置 ($B.E._{(r=0)}$) と任意の分析点におけるピーク位置 ($B.E._{(r)}$) の差 ($\Delta B.E.$) として示してある。すなわち、

$$\Delta B.E. = B.E._{(r)} - B.E._{(r=0)}$$

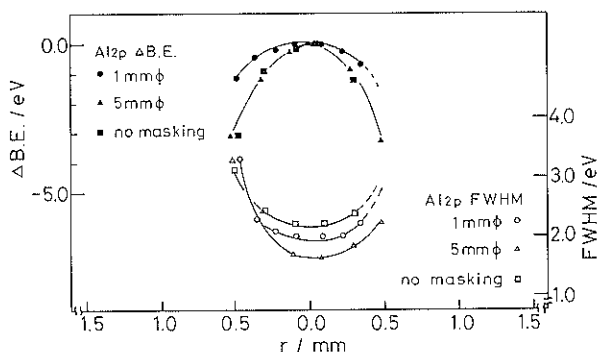


Fig. 7 Dependences of $\Delta B.E.$ between the peak positions of Al2p at the center and analysis point and of the FWHM at the distance r from the analysis point to the center. The samples used were shown in the figure. The X-ray source was operated in defocus mode.

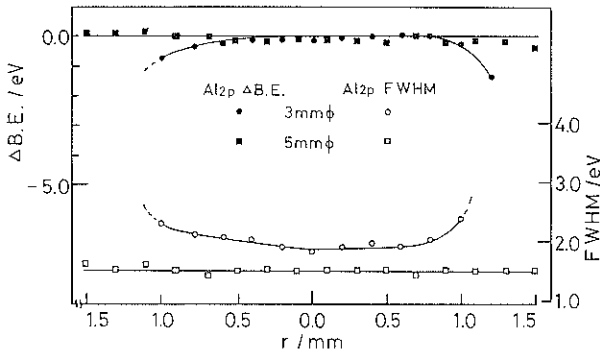


Fig. 8 Dependences of $\Delta B.E.$ between the peak positions of Al2p at the center and analysis point and of the $FWHM$ at the distance r from the analysis point to the center. The samples used were shown in the figure. The X-ray source was operated in defocus mode.

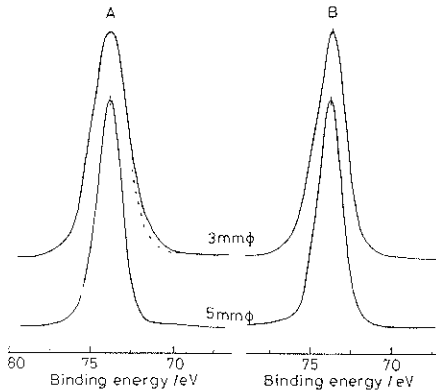


Fig. 9 Al2p spectra observed at the α -alumina single crystal surfaces with a diameter of 3 or 5 mm ϕ when the X-ray source was operated in defocus mode.

A: at $r=1.2$ mm for a sample with a hole of 3 mm ϕ and $r=1.5$ mm for a sample with a hole of 5 mm ϕ , B: at the center ($r=0.1$ mm).

である。5 mm ϕ マスキング試料と Au マスキングを施さないアルミナ表面での $\Delta B.E.$ 値の変動はよく類似しており、 $r=0.5$ の位置で左右それぞれ 3.2, 3.4 eV 低 BE 側にシフトしていた。このときの光電子検出量は Fig. 6 と同じ分布を有する。Al2p スペクトルは、ほぼ左右対称であるが $FWHM$ は $r=0.1$ (中心近傍) のスペクトルより幅広となった。1 mm ϕ マスキング試料では、 $r=0.5$ での $\Delta B.E.$ はわずか -1.2 eV 程度で、 $r=0.3$ (アルミナと Au 膜の境界領域) での Al2p スペクトルは低 BE 側で非対称的となり、なおかつ幅広であった。

一方、デフォーカスモードの単色化 X 線源を用いて 3 および 5 mm ϕ マスキング試料の線分析を行った結果は Fig. 8 に示した。5 mm ϕ マスキング試料では Al2p の

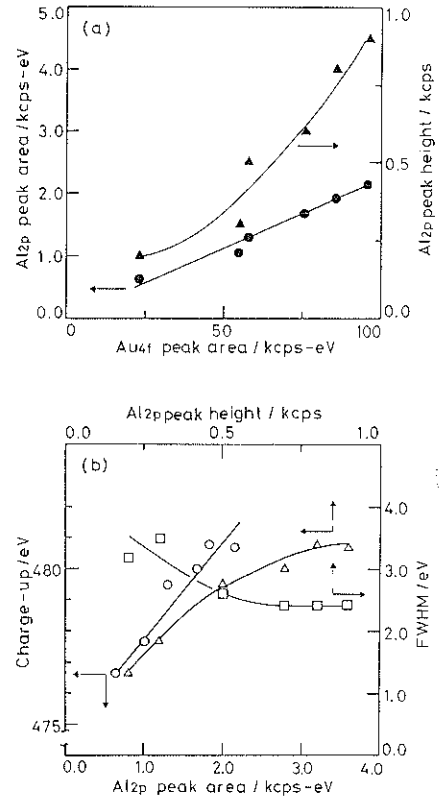


Fig. 10 Relations among several parameters at the α -alumina single crystal surface without Au-masking:

(a) relation between the peak area of Au 4f shown in Fig. 5 and (●) the peak or (▲) the peak height of Al2p.

(b) relation between the charge-up potential referred to Al2p=73.9 eV and (○) the peak area or (△) the peak height of Al2p, and (□) that between the $FWHM$ and the peak height of Al2p. The X-ray source was operated in focus mode.

ピーク位置は中心 ($r=0$) から $r=1.5$ にかけてはほとんどシフトが起こらず、 $\Delta B.E.=0$ eV であった。しかし、3 mm ϕ マスキング試料では、アルミナと Au マスクとの境界領域では $\Delta B.E.$ は大きくなり、 $r=1.2$ での $\Delta B.E.$ は $-1.4 \sim -1.8$ eV であった。このときの Al2p 光電子検出量は Fig. 6 のとおりである。 $FWHM$ は、5 mm ϕ マスキング試料では、約 1.5 eV で一定であったが、3 mm ϕ マスキング試料では境界領域のみ大きくなった。このときの境界領域(A)と中心(B)での Al2p スペクトルを Fig. 9 に示した。5 mm ϕ マスキング試料では両スペクトルにほとんど差異はないが、3 mm ϕ マスキング試料の境界領域では、低 BE エネルギー側がわずかに

非対称となり裾の広がりが生じていた。

フォーカスモードで線分析 (スキャン幅 2 mm) したときの Au 4f の面積強度 (X線強度) 分布 (Fig. 5) と Au マスクを施さなかった試料上で測定した Al 2p の面積強度分布はよく対応しており、両者の間に比較的良好な相関性が見られた (Fig. 10(a))。マスク径 5 mmφ およびマスクなしの場合のチャージアップの大きさの変動 ($\Delta B.E.$ 値) は、フォーカスモード、デフォーカスモード双方とも Fig. 5 の X線強度分布とよく対応していることから、 $\Delta B.E.$ 値はほぼ光電子放出量にのみ依存していると解釈できる。一方、フォーカスモードで $FWHM$ が大きくなった事実は、デフォーカスモードでは $FWHM$ が変化していないこと (Fig. 8) および Fig. 10(b) の結果から、Al 2p ピーク高さの低下に起因していると考えられる。Au マスク径が X線照射面積より小さい場合 ($d=1, 2 \text{ mm}\phi$) は、Au からの電子の流れ込みが起きており、その供給量は境界領域のほうが中心 ($r=0$) より大きいであろう。したがって、この場合の $\Delta B.E.$ 値は光電子放出量と Au からの電子供給量の差に依存していると考えられる。特に、Fig. 8 のデフォーカスモードの場合は X線強度は線分析の範囲内では一定であるので、 $\Delta B.E.$ 値は Au からの電子供給量に律せられており、その変動は境界領域のみで起きている。また、境界領域で起こる $FWHM$ の増大も同じ理由によると考えられる。以上のことから、Au マスク径 3 mmφ の上下で $FWHM$ の挙動が変わる (Fig. 3) 理由は光電子放出量と Au からの電子供給量の寄与の大小によるものと説明される。なお、Fig. 9 に示したように、境界域で Al 2p, O 1s のスペクトルの低 BE 側のテーリングが大きくなる理由は帯電量の異なるスペクトルの重なりによるものと考えられ、境界領域には帯電の不均一性が存在しているものと思われる。

4. 結 言

エレクトロンフラッド法を使用せず、あるいは試料面の化学的または物理的処理を行わずに、試料マスクング法のみを採用することによって絶縁体表面の帯電量の少ない単色化 X線光電子分光測定が可能であることを実証してきた。特に、2 mmφ 以下の露出面積を残した Au マスクング法が有効である。これによって、著しい光電子検出量の低下、光電子スペクトルのブロードニング、各スペクトル間の束縛エネルギー差の変動を抑えることができた。アルミナ表面での帯電量は、露出面の大きさと単色化 X線源の特性の両者に大きく依存するため、フォーカスモードでは露出面の大きさが 2 mmφ 以下で、デフォーカスモードでは 5 mmφ 以下で帯電量が +15 eV

以下となった。このような条件下では、C 1s を基準とするチャージアップ補正、および正しいスペクトルの解析などが容易に行える安定なスペクトルの入手できることが明らかとなった。十分な帯電中和を達成するためには試料マスクングをするだけでは不十分で、マスク金属部分にも十分な強度の X線が照射される必要がある。すなわち、マスク金属から放出される光電子、オージェ電子、2 次電子などの帯電領域内への流れ込みによって、帯電状態を制御するためである。

また、フォーカスモードの単色化 X線を用いる場合は、X線強度に分布があり、絶縁体表面に帯電の分布 (むら) を作り出していること、さらに、アルミナ表面と Au スパッタ膜の境界領域の強い帯電中和を受けるため、帯電量が中央部より低い領域が形成されることも判明した。単色化 X線光電子分光法による絶縁体表面の測定では試料の表面構造などを考慮して、単色化 X線源の選択、X線照射面積、分析位置、分析面積を注意深く設定する必要がある。不注意な条件設定を行った場合、誤った光電子スペクトルを入手することになりかねないことが示唆された。さらに本研究の結果は絶縁体表面における部分帯電 (differential charging)^{2,12)} の問題の一端を解明する手がかりとなり、XPS の線分析がこのような問題の解明に対して、有効な方法であることも確認できた。

文 献

- 1) M. A. Kelly and C. E. Tyler: Hewlett-Packard Journal **24**, 2 (1972).
- 2) A. Cros: J. Electron Spectrosc. **59**, 1 (1992).
- 3) D. A. Huchital and R. T. McKeon: Appl. Phys. Lett. **20**, 158 (1972).
- 4) D. J. Hnatowich, J. Hudis, M. L. Perlman and R. C. Ragaini: J. Appl. Phys. **42**, 4883 (1971).
- 5) B. Wannberg and A. Skolleremo: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **10**, 45 (1977).
- 6) W. F. Stickle and P. E. Sobole: Perkin Elmer PHI, Application Note No. 9204 (1992).
- 7) H. Tomizuka and A. Ayame: Anal. Sci. to be published.
- 8) A. Ayame and T. Kitagawa: Bunseki Kagaku **40**, 673 (1991).
- 9) J. F. Molder, W. F. Stickle, P. E. Sobole and K. D. Bomben: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" (Ed. by J. Chastain), P. 44 and 54, Publ. by Perkin Elmer PHI Division, Minn. 1992.
- 10) P. Swift: Surf. Interface Anal. **4**, 47 (1982).
- 11) J. H. Scofield: J. Electron Spectrosc. **8**, 129 (1976).
- 12) G. Beamson, A. Bunn and D. Briggs: Surf. Interface Anal. **17**, 105 (1991).