

アルゴンスパッタリングを用いた白雲母の XPS 深さ方向分析

蛸名 武雄・岩崎 孝志

東北工業技術研究所 ☎ 983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1

(1997 年 8 月 6 日受付; 1998 年 6 月 4 日掲載決定)

XPS Depth Profile of Mica Using Argon Sputtering

Takeo EBINA and Takashi IWASAKI

Tohoku National Industrial Research Institute
4-2-1 Nigatake, Miyagino-ku, Sendai, Miyagi 983-8551

(Received August 6, 1997; Accepted June 4, 1998)

The depth profiles of natural mica were determined by XPS using Ar^+ sputtering. The localities and the chemical states of the atoms were studied under proper analysis conditions. The Ar^+ beam with an energy of 1 keV was used to make the sputter rate slow enough. A low take-off angle (20 degrees) was used to obtain a fine resolution of the depth profiles. As a result, the periodic variations in atomic concentration were observed at the peaks; O(1 s), Si(2 p), Mg(2 p), and K(2 p). The variations indicate periodic stacking of sheets; tetrahedral sheet, octahedral sheet, and interlayer cations. A periodic variation in the Al(2 p) binding energy in the range of 74.20 to 74.28 eV was observed, and it suggests that the tetrahedral Al and the octahedral Al atoms existed alternately in the crystal structure along with an axis perpendicular to the surface.

1. はじめに

これまで光電子分光法あるいはオージェ電子分光法を用いて様々な材料の深さ方向分析がされてきた。それは角度分解光電子分光法¹⁾, イオンスパッタリングを併用する方法²⁾, ピークバックグラウンドを解析する方法³⁾などであるが, 多くは角度分解光電子分光法とイオンスパッタリング法が用いられている。これらは主に要求される分析深さや深さ分解能により使い分けられている。

角度分解光電子分光法はスパッタリングによる試料のダメージがなく, 深さ分解能が高いという利点を有している反面, 測定深さが数 nm に限られる, 内部の原子に対する感度が低い等の短所もある。また単結晶あるいは配向性の高い材料に対して本分析法を適用する場合, 光電子回折によるピーク強度の変動の影響を受けるために, データの取り扱いが複雑になるという問題がある。

イオンスパッタリングは数ミクロン程度まで試料表面を掘り下げることが可能であり, スパッタリング条件によって深度の調節が可能である一方で, スパッタリングによる試料のダメージを避けることはできず, また特定の原子が優先的にスパッタリングされるなどの問題が生じることもある。Cumpson⁴⁾は 20-400 nm の深さでは角度分解光電子分析法よりもスパッタリングによる深さ分解能が高く, 表面付近 (0-5 nm) においては角度分解光電子分析法の深さ分解能が高いと述べている。これまでスパッタリングによる深さ方向分解能を向上させる努力がなされてきたが, イオンの衝突に伴うミキシングやエッチングに伴う表面粗度の増加等のために層状珪酸塩の層構造に対して深さ方向分析を適用できるまでには至っていない。

層状珪酸塩は厚さ 0.7 から 1.4 nm の平板状の単位層が積み重なった構造をしている。単位層は Fig. 1 に示すように SiO_4 四面体シートと AlO_6 あるいは MgO_4 等の八面体シートから構成されており, シートの積み重なり方

E-mail: ebina@tniri.go.jp

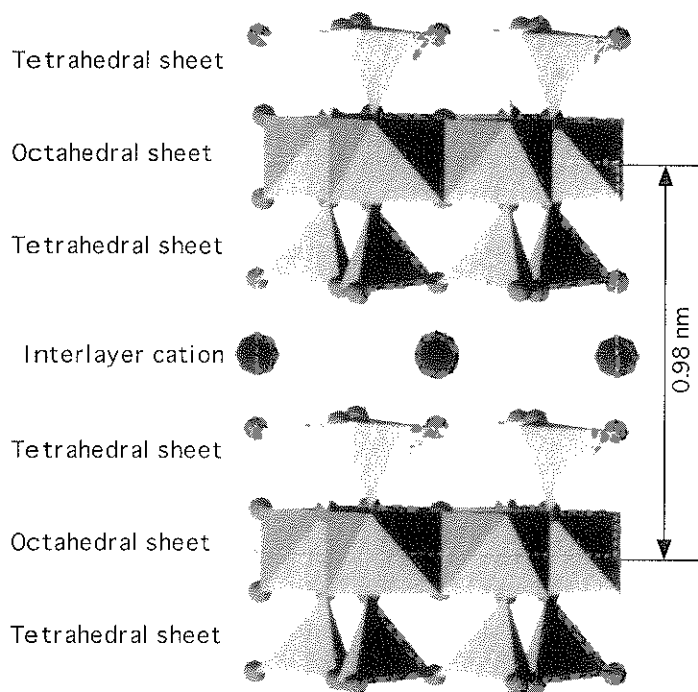


Fig. 1 Structure of mica.

および各シートの化学組成によって、多くの種が知られている。層状珪酸塩の一部には、アモルファスに近い、あるいは同形置換位置の不規則性や著しい積層不整のため、X線回折法による3次元的な精密構造解析ができないものも存在する。そのような場合、表面から深さ方向にどのような元素がどのような化学状態で存在するのかを把握できれば構造を理解する上で助けとなる。XPSは不導体に対しても前処理なしで測定ができ、またH、He以外の元素の分析が可能であり、化学状態の分析も可能である等の特徴を有し、層状珪酸塩の表面の定性・定量・化学状態分析に頻繁に利用されてきた⁵⁻⁹⁾。しかしながら、厚さ0.9 nmの単位層が規則的に積層した2:1型層状珪酸塩である雲母に対して、単位層を構成する四面体層および八面体層の積層の深さ方向分析を、化学状態分析とともに行った例はない。

本研究ではXPSにアルゴンスパッタリングを併用して、層状珪酸塩の深さ方向分析を行い、積層方向の原子配列の分析の可否を検討した。

2. 実験および試料

XPSはアルバックファイ社製ESCA-5600を用いた。X線源は単色化Al-K α 線(14 keV, 300 W)を用いた。分析面積は0.8 mm ϕ とした。試料のチャージアップ補

正のため電子銃による中和を行った。スパッタは1回あたり0.1分で合計12回行った。光電子回折の効果を相殺するために劈開面で一回あたり20度回転し、一周の測定値の平均値を求めた。分光器の光電子の取り込み角度は14度であるが、白雲母は三回対称軸を有しているためその周期が120度であることから、強度の平均化には十分であると考えられる。測定ピークはC(1s), O(1s), Si(2p), Al(2p), Mg(2p), Na(1s), K(2p), Fe(2p)である。装置の校正はCu(2p_{3/2})およびCu(3p)ピークをそれぞれ932.67および75.14 eV¹⁰⁾として行った。ピークの結合エネルギー値は不純物に起因するC(1s)を284.6 eV¹¹⁻¹³⁾として補正した。必ずしもS/N比の良いピークが得られない場合もあることから、測定されたスペクトルをスムージングし、ガウシアン-ローレンツィアン曲線でフィッティングして結合エネルギーを決定した。組成分析の信頼性を高めるため、標準試料として、その原子組成が蛍光X線分析により正確に決定されている天然2八面体層状珪酸塩であるクニピアF(クニミネ工業(株))を用い、感度校正を行った。クニピアFを測定位置を変えて10回測定した結果、O, Si, Al, Mg, Naの原子組成と90%信頼域はそれぞれ64.37 $\pm$ 0.32, 21.94 $\pm$ 0.16, 9.24 $\pm$ 0.16, 2.56 $\pm$ 0.12, 1.90 $\pm$ 0.05%と決定された。このとき、Si/Al比の決定精度は $\pm$ 0.1

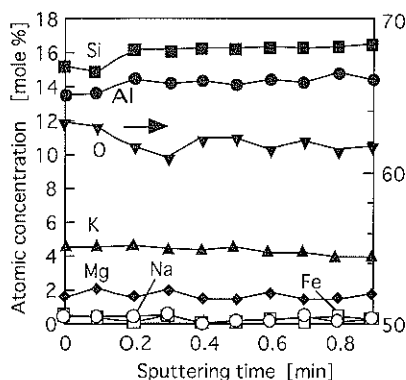


Fig. 2 XPS depth profiles of mica (Ar^+ beam energy=3 keV).

%であった。

試料は福島県石川町産の白雲母とした。肉眼で観察する限り均一で十分平滑な劈開面を有する結晶である。白雲母の単位層は八面体シートを2枚の四面体シートが挟む構造をしており、四面体シートには陽イオンとしてSi, Al, 八面体シートにはAl, Mgが存在している。単位層同士はカリウムイオンにより結合されている。各シートの厚みは0.3 nm程度であり、単位層の厚さは約0.98 nmである。白雲母の面方向の原子配列の規則性はAFMおよびLEED測定で確認されているように高く¹⁴⁾、積層方向の分解能の検討には最適な試料であると考えられる。試料は測定直前に大気中で劈開し、劈開面が水平になるよう金属板で試料台に固定した。

不純物炭素が表面を覆っている場合には、光電子の運動エネルギーの大きいSi, Al, Mgの原子組成が実際よりも高く見積もられることになる。本研究では白雲母を光電子取り出し角20度で測定した場合、スパッタ前の炭素の原子組成は21.2%であった。この値はビームエネルギー1 keV, ラスタ範囲2×3 mmで0.2分スパッタを行った後に、13.0%まで減少した。それ以降はスパッタによる炭素組成の減少幅は小さくなり、0.9分スパッタ後は9.9%であった。このとき、初期の0.2分のスパッタで不純物炭素の約1/3が除去されたにもかかわらず、酸素に対するAlの組成はほとんど変動しなかった(Fig. 3)。このことから、炭素以外の原子組成決定に及ぼすスパッタリングによる不純物層除去の影響は小さく無視できると考えられる。そこで原子組成を求める際には不純物に由来する炭素を除くことで計算した。

3. 結果と考察

角度分解測定により決定した白雲母の原子組成およびその90%信頼域をTable 1に示す。試料の同一地点に

Table 1 Atomic concentrations of mica analyzed by angle resolved XPS.

TOA ¹⁾	Atomic concentration [mole %]							Molar ratio [—]	
	O	Si	Al	Mg	Na	K	Fe	Si/Al	
70°	60.91 ±0.11	16.71 ±0.05	14.77 ±0.08	1.31 ±0.04	0.51 ±0.01	5.20 ±0.02	0.60 ±0.02	1.132 ±0.007	
20°	58.43 ±0.45	17.99 ±0.28	15.63 ±0.19	1.64 ±0.12	0.41 ±0.01	5.29 ±0.15	0.61 ±0.02	1.151 ±0.009	

¹⁾ Take off angle.

対し、取り出し角を70および20度とした測定を10回ずつ行ったところ、Si/Al比はそれぞれ、 1.132 ± 0.007 および 1.151 ± 0.009 と決定され、両者の差は統計的に有意であることがわかった。このことから表面付近にSiが多く存在することが確認され、この結果はXRD等から確定された雲母の構造とも整合する。また、取り出し角20度の測定の方が70度の場合よりも表面に敏感であることが確認された。

取り出し角とSi/Al比の関係については光電子の平均自由行程に基づく計算を行った。光電子の固体内での非弾性平均自由行程 λ はTPP-2M式¹⁵⁾により計算し、各ピークの信号強度 R と元素の表面からの深さ x の関係を $R = \exp(-x/\lambda)$ とした。その結果Si/Al比は取り出し角70度および20度の場合、それぞれ1.123および1.146と計算された。この値は測定値である、それぞれ 1.132 ± 0.007 および 1.151 ± 0.009 とよく一致し、取り出し角20度の方が70度の場合よりも表面に敏感であることが計算からも確認された。

本研究で用いた白雲母の組成式は蛍光X線分析結果より、以下のように与えられる¹³⁾。



3.1 深さ方向分析

まずビームエネルギーを3 keV, ラスタサイズを10×10 mmとしてスパッタを行った。この条件はシリコン単結晶ウェハ上の熱酸化膜を対象とした場合3 nm/minのスパッタ速度に対応するものである。Fig. 2にスパッタ時間と得られた原子組成の関係を示す。光電子の取り出し角は70度とした。スパッタ時間0から0.2分にかけてSi, Al, O等に有意な組成変動が観察されるがそれ以降は組成変動は小さくなり、特に周期的な組成変動は確認できなかった。この理由としては第1にスパッタ速度が速すぎるものがあげられる。そこでよりマイルドな条件でスパッタリングを行うためビームエネルギーを1 keVとした。この条件はシリコン単結晶ウェハ上の熱酸化膜を対象とした場合1 nm/minのスパッタ速度に対応するものである。第2の理由として光電子の脱出距離が長いものがあげられる。

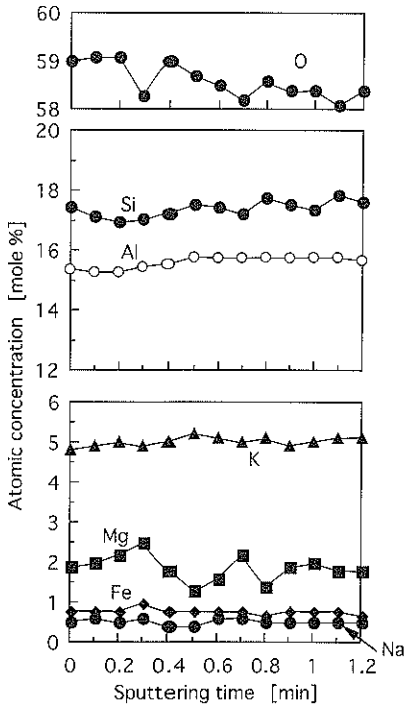


Fig. 3 XPS depth profiles of mica (Ar^+ beam energy=1 keV).

TPP-2 M 式を用いて白雲母中の各ピークの非弾性平均自由行程を計算したところ、Na(1s)の1.02 nmが最も短く、Mg(2p)の2.77 nmが最も長かった。いずれのピークの光電子でも白雲母の単位層の厚さよりも非弾性平均自由行程が長く、さらに下部の単位層からも光電子が放出されるため組成が平均化される。そこで表面により敏感な測定を行うため、光電子の取り出し角を浅くした。この角度は0度に近いほど表面に近い原子からの光電子を検出することになるが、同時にピーク強度の低下という問題も生じる。これらの効果を勘案して取り出し角は20度とした。これにより、取り出し角70度の場合に比較して相対的な分析深さは36%となり、より表面に敏感な測定が期待される。さらに光電子回折の効果を相殺するため、試料を分析点を軸に劈開面内で20度ずつ回転し、一周分の測定を行った。Fig. 3にスパッタ時間と得られた原子組成の関係を示す。なおこのスパッタ条件では不純物に起因する炭素は0.2分でその約1/3が除去された。スパッタ時間に対して周期的な組成変動が観察される。特にMgの変動が大きい。Alにはほとんど変動が観察されなかったが、これはAlが四面体シートと八面体シートの両者に存在するためであろう。これらの組成変動は最大で1パーセント程度であり、Fig. 3

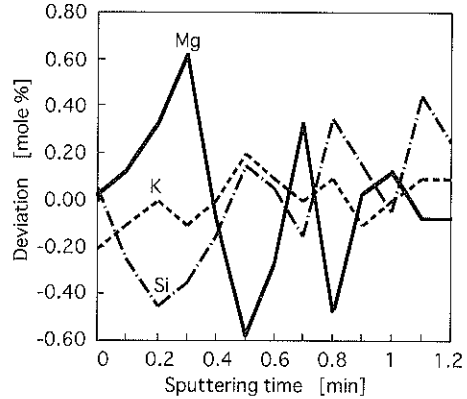


Fig. 4 Relationship between the deviations of the atomic concentration from their average values and the sputtering time.

では組成変動と原子の配列との関係ははっきりしない。そこで組成変動をより明確にするために、Si, Mg, Kの原子組成について各分析値とスパッタ時間0~1.2分の平均組成との差を計算した結果をFig. 4に示す。Table 1より取り出し角20度の場合はSi, Mg, Kでそれぞれ0.56, 0.24, 0.3%を超える組成変動は統計的に有意であると考えられる。Mgについてはほとんど全域で統計変動を超える変動を示しており、スパッタ時間0.3, 0.7, 1.0分に極大が観察された。Siについてはスパッタ時間0.2分から0.5分にかけての0.62%の増加が統計的に有意な変動である。Kについてはスパッタ時間0.3分から0.5分にかけての増加が0.3%であるが、この増加が統計的に有意であるかどうかは微妙なところである。四面体シートに存在するSiの0.2分から0.5分にかけての増加と八面体シートに存在するMgの減少が同期していることは、四面体シートと八面体シートの積層を示唆するものと考えられる。Mgの組成変動は約0.3分周期であることから、本スパッタ条件での白雲母のスパッタ速度は約3 nm/minと推定することができる。白雲母の1層目のスパッタに約0.5分かかったのは、表面にCを主成分とする不純物層が存在したためである。また、スパッタ時間の経過に伴ってMgの組成変動は小さくなっているが、これはスパッタにより原子の配列が攪乱された、あるいはスパッタによる表面荒れのためと考えられる。

3.2 化学状態分析

四面体および八面体シートに存在するAlの結合エネルギーはそれぞれ73.7および74.5 eVであり、四面体Alおよび八面体Alが構造内に共存する場合はこれらの中間の値をとることが報告されている(白雲母は74.2 eV)¹³⁾。もし四面体Alと八面体Alがスパッタにより交

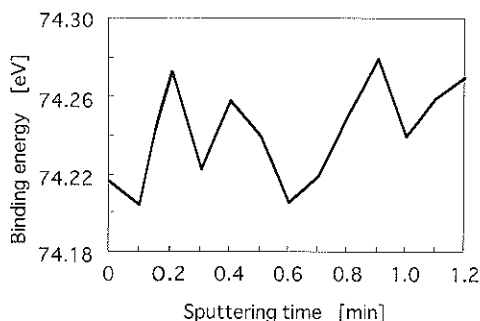


Fig. 5 Relationship between the sputtering time and the Al (2p) binding energy.

互に露出するならば、Alの結合エネルギーにも周期的変化が期待される。本測定における結合エネルギーの測定精度を決定するために、スパッタ前の試料のAl(2p)ピークを10組測定したところ、Al(2p)結合エネルギー値とその90%信頼区間は 74.22 ± 0.01 eVであった。Fig. 5にスパッタによるAl(2p)結合エネルギーの変化を示す。Alの結合エネルギーは74.20から74.28 eVの間であり、周期は必ずしも一定ではないものの3つの極大値が確認された。スパッタ時間1.2分で白雲母単位層が3層スパッタされていることから、この結合エネルギーの変化は四面体Alおよび八面体Alが交互に表面に露出することによるものと考えられる。特にスパッタ前に小さかったAl(2p)結合エネルギーが0.2分のスパッタにより四面体シートが破壊された時点で大きくなっていることは、八面体配位のAlが検出されたことを示しており原子組成の変化とも整合する。しかしながら、組成変動とケミカルシフトの周期が一致していない部分がある。Mg濃度がピークを示すのが0.5, 0.8分であるのに対し、Alのケミカルシフトの極大は0.4, 0.9分に観察され、両者は0.1分ずつずれている。このとき0.4分と0.5分、それから0.8分と0.9分のケミカルシフトの差はそれぞれ約0.02 eVであり、各測定値が約0.01 eVの信頼区間を持っていることから統計的に有為な差であると判断するのは難しいと考えられる。さらにケミカルシフトについては、スパッタによる構造の破壊などの影響を受けることから、組成のピークとケミカルシフトのピークにずれが生じる可能性がある。それらの理由から、微妙なケミカルシフトの差から生じる極大・極小を正確にとらえることはできなかったと考えられる。しかしながら、スパッタ条件をマイルドにすることによって、試料のダメージを最小限に食い止められ、化学状態分析が可

能になることがわかった。

4. 結 論

本研究では、白雲母のXPS分析においてスパッタリングレートを遅くすることにより、原子レベルでの深さ方向の組成分析が可能であることが確認された。また、化学状態についてもAl(2p)結合エネルギーはスパッタリングにより深度とともに変動が観察され、四面体Alと八面体Alが交互に露出するためと考えられる。

これらはスパッタリングによるXPSの深さ方向分析でかなり詳細な情報が得られることを示すものであり、構造が未知の層状化合物についても配向試料が得られれば、構造を考察する上で有用な知見が得られるものと期待される。

文 献

- 1) C.S. Fadley, R.J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakow and S. A.L. Bergstrom: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **4**, 93 (1974).
- 2) I. Olefjord and H. Fischmeister: *Corros. Sci.* **15**, 697 (1975).
- 3) 田中彰博: *表面科学* **15**, 40 (1994).
- 4) P.J. Cumpson: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **25**, 73 (1995).
- 5) M.F. Hochella and A.H. Carim: *Surf. Sci. Lett.* **197**, L 260 (1988).
- 6) C. Mosser, A. Mosser, M. Romeo, S. Peit and A. Decarreau: *Clays Clay Miner.* **40**, 593 (1992).
- 7) M.L. Occelli, J.M. Stencel and S.L. Suib: *J. Mol. Catal.* **64**, 221 (1991).
- 8) B. Herreros, H. He, T.L. Barr and J. Klinowski: *J. Phys. Chem.* **98**, 1302 (1994).
- 9) M. Stöcker, K.-J. Jens, T. Riis and J.K. Grepstad: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **84**, 1863 (1988).
- 10) J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol and K.D. Bomben: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" (Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, 1992) p.12.
- 11) T.L. Barr and M.A. Lishka: *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3178 (1986).
- 12) H. He, C.-F. Cheng, T.L. Barr and J. Klinowski: *J. Phys. Chem.* **99**, 3235 (1995).
- 13) T. Ebina, T. Iwasaki, A. Chatterjee, M. Katagiri and G.D. Stucky: *J. Phys. Chem. B* **101**, 1125 (1997).
- 14) 吉田 巖, 杉田利男, 佐々木剛, 堀 秀道: *表面科学* **17**, 90 (1996).
- 15) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn: *Surf. Interface Anal.* **21**, 165 (1994).