

金属壁設置による単色化 XPS の帯電中和[†]

尾山貴司・西澤真士・照喜名伸泰・谷 広次・山本 宏

(株)村田製作所技術開発本部分析センタ ☎ 520-2393 滋賀県野洲郡野洲町大篠原 2288

(1999 年 2 月 27 日受付; 1999 年 6 月 11 日掲載決定)

Charge Neutralization on Monochromatized X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis Using Metal Walls Mounting Method

Takashi OYAMA, Shinji NISHIZAWA, Nobuyasu TERUKINA, Hiroji TANI and Hiroshi YAMAMOTO

Murata Manufacturing Co., Ltd., Research & Development Division, Analysis Center
2288 Oshinohara, Yasu-cho, Yasu-gun, Shiga 520-2393

(Received February 27, 1999; Accepted June 11, 1999)

A new charge neutralization method for monochromatized X-ray photoelectron spectroscopy was proposed. The point of this method is to mount metal walls around the sample. As X-ray photons irradiate the walls, the electrons which neutralize the surface charge of the sample are emitted. With the metal walls of the high secondary electron emissive materials, the peak shift of the Al2p XPS spectrum for sapphire was smaller than 10 eV; furthermore the differential charging of roughed sapphire surfaces was eliminated. This method can be widely used without complicated adjustment, and is more useful and effective than conventional methods.

1. 緒 言

X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) は、固体表面の組成、化学状態あるいは電子状態を分析できることから、材料分野において幅広く利用されている。固体表面の化学状態あるいは電子状態の分析においては、エネルギー分解能が高い光電子スペクトルの測定が望ましく、このような場合、湾曲型分光結晶により単色化された X 線を用いる単色化 XPS が有効である。単色化 XPS は、エネルギー分解能が高い光電子スペクトルが得られるほか、X 線サテライトピークが生じない、バックグラウンドが低減されるなどの特徴を有する¹⁾。

しかし、単色化 XPS による絶縁性試料の測定では、多量の光電子放出により試料表面で正の帯電が生じ、このため光電子スペクトルが高束縛エネルギー側にシフトする、光電子スペクトルのピーク幅が広がる、あるいはピーク形状が崩れるなど、試料本来の電子状態を反映し

た光電子スペクトルを得ることが困難となる²⁾。このため単色化 XPS の測定では、試料表面の帯電中和が必要不可欠となる。

単色化 XPS 測定時の帯電中和法として、最もよく利用されているのは、低速電子銃 (flood gun) による電子シャワー照射³⁾であるが、最適な低速電子銃の作動条件は試料の材質、形状、大きさなどによって異なるため、条件制御を必要とする。このため測定者の経験に頼るところが多く、簡便な方法であるとはいえない。また低速電子銃による電子シャワー照射以外にも、メッシュスクリーン法⁴⁾、不活性ガス導入法⁵⁾、試料マスキング法⁶⁾などが提案されている。しかし、前者 2 つの方法は、単独では帯電の中和効果が十分でなく、低速電子銃と併用する必要がある、後者は前処理として数 mmφ の開口部を残して試料に導電性コーティングを行う必要があるなど、いずれの方法も操作が簡単であるとはいえない。

我々は、簡便かつ十分な効果が得られる帯電中和法を確立することを目的として、試料近傍に金属壁を設置する方法を考案した。これは、単色化 X 線照射により金属壁から電子を発生させ、正に帯電した試料表面に供給する方法である⁷⁾。

[†] 第 18 回表面科学講演大会 (1998 年 12 月 1 日~12 月 3 日) にて発表

E-mail: oyama@murata.co.jp

本研究では、サファイア基板を用いて帯電の中和効果が大きい金属壁材、設置方法を検討し、金属壁設置法の有効性の確認を行った。また表面が荒れた試料の単色化XPS測定において顕著となる不均一帯電 (differential charging)^{8, 9)}の除去効果についても考察した。

2. 実 験

試料として、鏡面研磨されたサファイア基板を用意した。サファイア基板を2 mm×2 mmに切り出し、アセトンにて超音波洗浄を行った後、市販の両面テープを用いて、ステンレス製の試料ホルダーの中央に固定した。

金属壁材として、10 mm×5 mmに切り出したAl, Cu, Ag, Auの金属板を用意した。試料ホルダーへの金属壁の設置はネジ止めにて行い、Fig. 1に示すように2枚の金属壁が平行になるように設置した。2枚の金属壁の設置角度 θ は、サファイア面に対し0°~90°の角度とし、設置間隔 d は、2~8 mmとした。比較のためサファイア基板のみを固定し、金属壁を設置しない試料ホルダーを用意した。金属壁を設置した試料ホルダーは、Fig. 2に示すジオメトリとなるようにXPS装置内に導入した。

XPS装置は、ULVAC-PHI社製ESCA-5400 MC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, CuLMM, Cu3pの束縛エネルギー値(それぞれ932.7, 334.9, 75.1 eV)により行った。単色化X線源には、AlK α 線(1486.7 eV, 14 kV 300 W)を用いた。蛍光板で確認された単色化X線の照射面積は、約3 mm ϕ であった。インプットレンズの分析面積を0.6 mm ϕ 、光電子取り出し角を60°とし、パスエネルギー17.90 eV、ステップ幅0.1 eVで、Al2pピーク付近のナローキャンベクトルを測定した。なお、試料表面の帯電の大きさは、単色化X線の照射時間に依存することから、約30分間連続的に単色化X線をサファイア基板に照射し、帯電を安定化させた後にスペクトルを測定した。測定時の装置内の圧力は、3~5 $\times 10^{-7}$ Paであった。

サファイア基板表面における帯電中和の効果は、Al2pピークのシフト量および半値幅を指標として評価した。シフト量は、得られたAl2pピークについてガウス/ローレンツ対称関数によるカーブフィッティングを行った結果から求めた。シフト量は、カーブフィッティングにより求めた束縛エネルギー値と文献値(74.4 eV)¹⁰⁾の差とした。半値幅は、カーブフィッティングされたガウス/ローレンツ対称関数の半値幅とした。

3. 結果と考察

3.1 壁材による中和効果の違い

Al, Cu, Ag, Au材の金属壁を設置した場合($\theta = 40^\circ$,

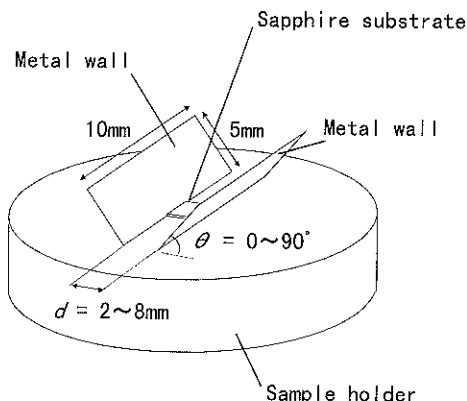


Fig. 1 Schematic diagram of a sample holder where sapphire and two metal walls are mounted.

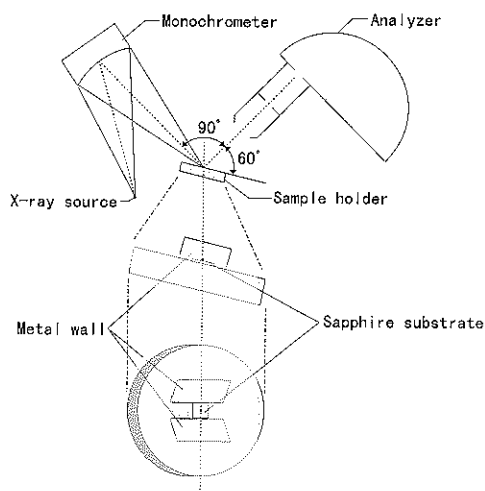


Fig. 2 Schematic diagram of a system of X-ray source, monochromator, analyzer, a sapphire substrate and metal walls.

$d = 2$ mm), 金属壁を設置しなかった場合に得られたAl 2pピークのシフト量および半値幅をTable 1に示した。金属壁を設置しなかった場合のAl2pピークのシフト量は、100.3 eVであった。金属壁を設置した場合のAl2pピークのシフト量は、金属壁を設置しなかった場合に比べ著しく小さくなり、Al, Cu, Ag, Au材でそれぞれ、17.1, 10.2, 8.7, 8.4 eVであった。またAl2pピークの半値幅は、金属壁を設置しなかった場合が1.63 eVであったのに対し、金属壁を設置した場合は、Al, Cu, Ag, Au材でそれぞれ、1.22, 1.25, 1.23, 1.24 eVであった。

以上の結果は、金属壁の設置により、サファイア基板表面の帯電量が小さくなることを示している。しかし、壁材により帯電量に違いが認められた。このことから、

Table 1 Shift and full width of Al2p at half maximum (FWHM) for sapphire specimen with metal walls. The angle (θ) between the metal wall and the sapphire surface is 40° . The distance (d) between the two metal walls is 2 mm.

Wall material	Shift(eV)	FWHM(eV)
Al	17.1	1.22
Cu	10.2	1.25
Ag	8.7	1.23
Au	8.4	1.24
as-mounted	100.3	1.63

壁材によって中和に寄与する電子の発生量が異なることが予想される。

Fig. 3 は、金属壁として用いた Au 材から放出される電子のエネルギースペクトルを単色化 XPS で測定したものである。Fig. 3 からわかるように、Au 材から放出される電子は、非弾性散乱を繰り返してエネルギーを失った 20 eV 以下の低エネルギー電子が支配的となっている。このような低エネルギー電子は、正に帯電した試料との間に生じるクーロン力の作用を受け、試料に吸収されやすいことは容易に想像できる。したがって、金属壁から発生した電子のうち、試料の帯電中和に寄与する電子は、主に 20 eV 以下の低エネルギー電子と考えられる。そこで、金属壁として用いた Al, Cu, Ag, Au 材の単色化 XPS 測定から、20 eV 以下の電子の発生強度を計測した。計測結果を Fig. 4 に示した。計測結果は、Al 材から得られた強度を 1.0 として規格化した。Fig. 4 からわかるように、20 eV 以下の電子の発生強度は原子番号に依存しており、Au 材が最も大きく、Al 材の約 1.2 倍であった。

壁材からの 20 eV 以下の電子の発生強度と Al2p ピークのシフト量の関係を Fig. 5 に示した。Al2p のシフト量は、20 eV 以下の電子の発生強度が大きくなるに従い、小さくなる傾向を示した。これらの結果は、サファイア基板表面の帯電の中和効果が、金属壁からの低エネルギー電子の発生量に依存することを示すものである。

以上のことから、壁材として原子番号が大きい金属を用いた方が、単色化 X 線により低エネルギー電子が多く発生し、帯電中和に有利といえる。

3.2 設置方法による中和効果の違い

3.2.1 設置角度の帯電中和に対する効果

金属壁の設置角度 θ と Al2p ピークのシフト量、半値幅の関係を Fig. 6 に示した (Au 材, $d=2$ mm)。Al2p ピークの半値幅は、 θ に対して依存性は認められず、およそ 1.24 eV に推移した。しかし、シフト量は $\theta=0^\circ$ では 15.1 eV, $\theta=90^\circ$ では 9.9 eV となり、 $\theta=30\sim 50^\circ$ の範囲で 8.4 eV の極小値をとった。したがって、サファイア

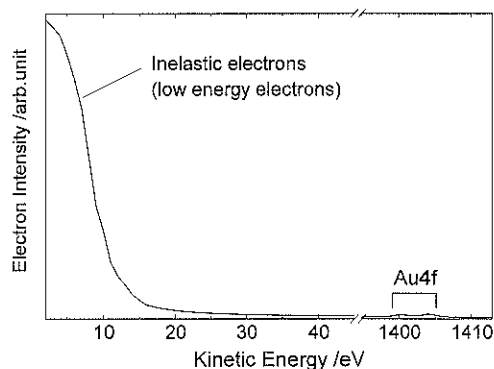


Fig. 3 XPS spectrum of Au wall material.

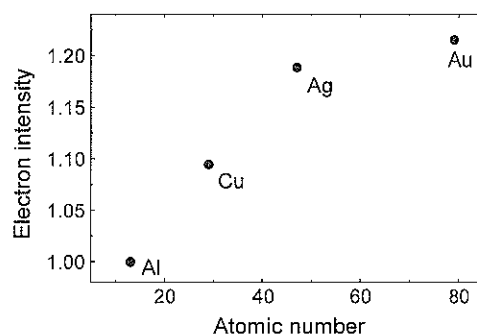


Fig. 4 Relationship between the intensity of electron whose energy is smaller than 20 eV and the atomic number of the wall material. The electron intensity was normalized by the value of Al metal.

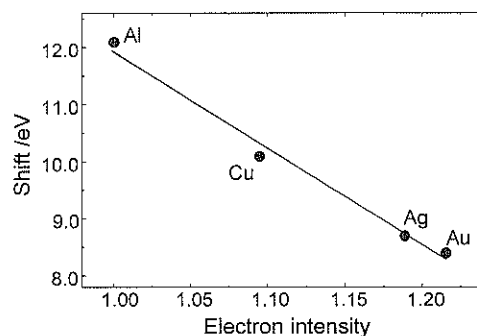


Fig. 5 Relationship between the shift of Al2p for the sapphire with metal walls and the intensity of electron whose energy is smaller than 20 eV.

基板表面の帯電量は、設置角度 $30\sim 50^\circ$ で最も小さくなり、これより低角あるいは高角では大きくなることからわかる。このような傾向を示す理由は、設置角度によって金属壁から放出された電子と試料の帯電場との間に生じるクーロン力の作用が変化すること、金属壁に対する単

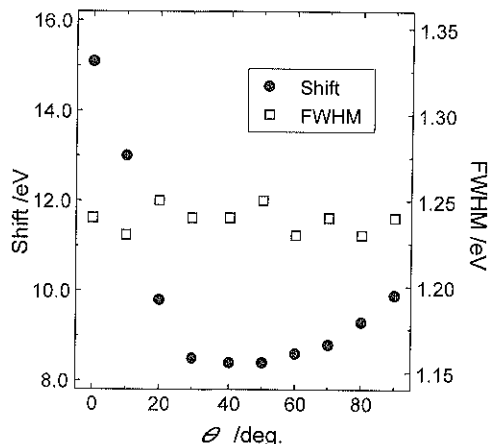


Fig. 6 θ -dependence of the shift and FWHM of Al2p for sapphire surface. θ is the angle between the metal wall and sapphire surface. The distance (d) between the two Au walls is 2 mm.

色化 X 線の入射角度が変化することの 2 つの効果によると推定される。

金属壁の設置角度 θ が 0° に近い場合、電子発生源である金属壁は試料面に対し平行に近くなることから、金属壁から発生した電子は、試料の帯電場の影響を受けにくい。このため設置角度 θ が 0° に近くなると、試料に吸収される電子の量が少なくなり、試料の帯電量が大きくなる。一方、設置角度 θ が大きくなるに従って金属壁から発生した電子は、試料の帯電場の影響を受けやすくなり、試料に吸収されやすくなるが、 θ が 90° に近づくに従って、金属壁面と単色化 X 線のビーム軸のなす角が小さくなることから、金属壁に照射される単色化 X 線的光子数が減少する。このため設置角度 θ が 90° に近くなると、金属壁から発生する電子の量が減少し、試料の帯電量が大きくなる。

以上のことから、金属壁の設置角度を試料面に対し $30 \sim 50^\circ$ とした場合が、最も効果的に試料へ電子を供給することが可能であり、帯電中和に有利といえる。

3.2.2 設置間隔の帯電中和に対する効果

金属壁 (Au 材, $\theta = 40^\circ$) の設置間隔 d と Al2p ピークのシフト量、半値幅の関係を Fig. 7 に示した。Al2p ピークのシフト量は、設置間隔 d に従って大きくなる傾向を示した。また半値幅も同様の傾向を示した。以上の結果は、試料の帯電量が金属壁の設置間隔 d に依存することを示している。設置間隔により試料の帯電量が変化するのは、金属壁に照射される単色化 X 線の強度が変化し、金属壁から放出される電子の量が変化することによると推定される。

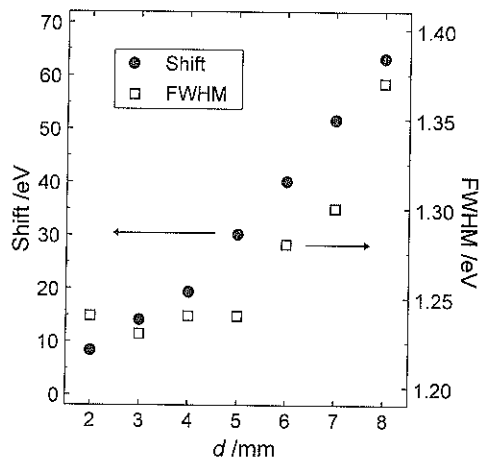


Fig. 7 d -dependence of the shift and FWHM of Al2p for sapphire. d is the distance between the two metal walls. The angle of θ between the metal wall and sapphire surface is 40° .

湾曲型分光結晶により集光された X 線の強度は、ほぼガウス分布をとり、焦点位置からの距離に依存して強度が小さくなる傾向がある⁹⁾。したがって、金属壁の設置間隔が大きくなった場合、金属壁には X 線ビームの裾の部分しか照射されなくなり、十分な X 線強度が得られなくなる。この結果、金属壁から発生する電子の量は減少し、試料の帯電量が大きくなる。

以上のことから、金属壁の設置間隔を小さくすることにより、金属壁から電子が多く発生し、帯電中和に有利といえる。

3.3 不均一帯電の除去効果

表面が荒れた試料は、各点における光電子発生量に違いが生じ、帯電量がばらつきが生じる。このため表面が荒れた試料では、不均一帯電が生じやすい。特に単色化 XPS の測定では、不均一帯電がより顕著となる¹¹⁾。そこで、砥粒により表面を荒らしたサファイア基板について同様の測定を行い、Al2p ピークのピーク形状および半値幅から、金属壁設置法の不均一帯電の除去効果について確認を行った。なお、表面を荒らしたサファイア基板の平均粗さは、約 $2 \mu\text{m}$ であった。

金属壁 (Au 材, $\theta = 40^\circ$, $d = 2 \text{ mm}$) を設置した場合、低速電子銃を用いた場合に、表面を荒らしたサファイア基板から得られた Al2p ピークを Fig. 8 に示した。低速電子銃は、鏡面研磨されたサファイア基板で帯電中和が達成される作動条件で使用した (作動条件: エミッション電流 22.0 mA, 加速電圧 2.0 V)。Fig. 8 からわかるように、低速電子銃を用いた場合に得られた Al2p ピークは、低束縛エネルギー側に裾の広がり (broadening) が

生じ、非対称なピーク形状となった。つまり低速電子銃を用いた場合では、不均一帯電が除去されていない。一方、金属壁を設置した場合に得られた Al2p ピークは、低束縛エネルギー側の裾の広がり小さく、ほぼガウス/ローレンツ対称関数で近似できるピーク形状であった。また、Al2p ピークの半値幅は、金属壁を設置した場合、低速電子銃を用いた場合でそれぞれ、1.58, 1.73 eV であり、金属壁を設置した場合の方が半値幅は小さくなった。したがって、金属壁を設置した場合では、不均一帯電が除去されたことがわかる。

低速電子銃では、一方向からの電子シャワー照射となるため、荒れた表面に様に電子が供給されない。このため、表面が荒れた試料の帯電を均一に補正することは困難となる。一方、金属壁を設置した場合では、電子発生源となる金属壁が試料を囲むように存在することから、あらゆる方向から電子が照射される。したがって、試料表面の荒れによらず、様に電子が供給される。このため、表面が荒れた試料の帯電を均一に補正することが可能であると推定される。

以上のことから、金属壁設置による帯電中和は、表面が荒れた試料の不均一帯電の除去にも有効である。

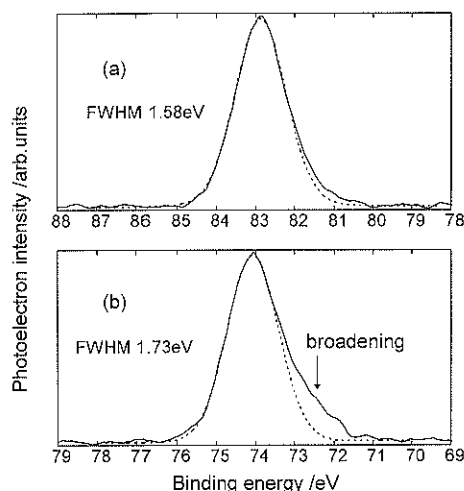


Fig. 8 XPS spectra of Al2p for roughened sapphire surface. The dashed line is a fitted curve of a Gaussian-Lorentzian shape. (a) Al2p spectrum for sapphire with Au metal walls. The angle of θ between the metal wall and sapphire surface is 40° . The distance between the two metal walls is 2 mm. (b) Al2p spectrum obtained using flood gun (22.0 mA, 2.0 V).

4. 結 言

単色化 XPS の帯電中和法として、金属壁設置法を考案し、その有効性を確認した。壁材として原子番号が大きい金属、すなわち単色化 X 線により低エネルギー電子を多く発生する金属を用いること、放出された電子が効果的に試料の帯電場に供給されるよう金属壁の設置角度を試料面に対して $30 \sim 50^\circ$ にすること、十分な単色化 X 線が照射されるよう 2 枚の金属壁の間隔を小さくすることで、サファイア基板表面から得られる Al2p ピークの帯電によるピークシフトを 10 eV 以下にすることができ、十分な中和効果が得られることがわかった。また、表面が荒れたサファイア基板から得られる Al2p ピークの裾の広がりを抑制することができ、不均一帯電の除去にも有効であることがわかった。

帯電によるピークシフトが 10 eV 以下と小さく、ピークの裾の広がりが抑制された光電子スペクトルは、ピークの帰属が容易であるだけでなく、C1s ピークを基準とする帯電シフト補正をより厳密に行うことができる。このため、試料本来の電子状態を反映した光電子スペクトルの解析が可能となる。

金属壁設置法は、基本的に条件制御を必要とせず、表面が荒れた試料にも対応できる。また任意の XPS 装置に適用可能である。したがって、簡便かつ適用範囲が広い帯電中和法である。

文 献

- 1) D. Briggs and M.P. Seah: "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy (2nd ed.)" (John Wiley & Sons Ltd., New York, 1992) p. 56.
- 2) A. Cros: J. Electron Spectrosc. **59**, 1 (1992).
- 3) C.P. Hunt, C.T.H. Stoddart and M.P. Seah: Surf. Interface Anal. **3**, 157 (1981).
- 4) C.E. Bryson III: Surf. Sci. **189/190**, 50 (1987).
- 5) X.R. Yu and H. Hantsche: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **50**, 19 (1990).
- 6) 富塚 仁, 菰蒲明己: 表面科学 **15**, 456 (1994).
- 7) 尾山貴司, 西澤真士, 山本 宏: J. Surf. Anal. **3**, 558 (1997).
- 8) T.L. Barr: J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 1677 (1989).
- 9) G. Beamson, D. Briggs, S.F. Davies, I.W. Fletcher, D.T. Clark, J. Howard, U. Gelius, B. Wannberg and P. Balzer: Surf. Interface Anal. **15**, 541 (1990).
- 10) J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol and K.D. Bomben: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", ed. by J. Chastain and R.C. King Jr. (Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, Minn, 1995) p. 213.
- 11) 大西孝治, 堀池靖浩, 吉原一敏: "固体表面分析 II", (講談社サイエンティフィク, 1995) p. 550.