

技術報告

XPS による帯電補正方法の現状 - アンケート結果 -

小泉 あゆみ^{a,*}, 山内 京子^b, 佐藤 美知子^c, 表面汚染炭化水素プロジェクト
^a 新光電気工業(株), 380-0014 長野県長野市大字北尾張部36
^b 日本板硝子テクノリサーチ(株), 664-8520 兵庫県伊丹市鴻池字街道下1 番
^c 富士通クオリティ・ラボ (株), 211-8588 神奈川県川崎市中原区上小田中4-1-1
*ayumi_koizumi@shinko.co.jp

(2006年10月3日受理 ; 2006年11月17日掲載決定)

X線光電子分光法 (XPS) の化学状態分析において, データ処理時の帯電補正は重要である. 表面汚染炭化水素プロジェクトでは, XPS を使用している方々に帯電補正方法に関するアンケートをお願いし, 通常使用している帯電補正方法と, 表面汚染炭化水素を帯電補正の基準に使った場合のC1sの値について調査し, 国内41機関, 43名より回答を得た. その結果, 表面汚染炭化水素のC1sによる帯電補正は広く使われていることがわかったが, C1s値には284.5~285.0 eVまで幅があり, メーカー依存のあることが明らかになった. また, 解析の目的にあわせて内部標準を使うなど補正方法を使い分けている機関も多かった. 本稿では, アンケート結果を紹介し, 実際の分析現場での帯電補正の現状について述べる.

A Status Report on the Energy Calibration for a Charge Correction in XPS - the results of the survey by questionnaire -

Ayumi KOIZUMI^{a,*}, Kyoko YAMAUCHI^b, Michiko SATO^c
and Adventitious Hydrocarbon project of SASJ

^aShinko Electric Industries Co., Ltd., 36 Kita-Owaribe, Nagano, Nagano 380-0041

^bNSG Techno-Research Co., Ltd., 1 Kaidoshita, Konoike, Itami, Hyogo 664-8520

^cFujitsu Quality Laboratory Ltd., 4-1-1, Kamikodanaka,
Nakahara-ku, Kawasaki, Kanagawa 211-8588

*ayumi_koizumi@shinko.co.jp

(Received: October 3, 2006 ; Accepted: November 17, 2006)

An energy calibration of spectra shifted by a surface charging effect is very important for chemical analysis in X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Adventitious Hydrocarbon Project of Surface Analysis Society of Japan (SASJ) has performed questionnaires about charge correction for 43 Japanese XPS users in 41 institutes. The survey shows that the C 1s line of the adventitious carbon is widely used as an energy reference, and the reference binding energy value of C 1s varies in the range between 284.5 and 285.0 eV. It is also found from the survey that the value of reference energy is largely relevant to the manufacturer of the XPS instrument.

1. はじめに

X線光電子分光法(XPS)において化学状態分析を行う際、測定したXPSスペクトルのエネルギー位置の補正(帯電補正)は重要である。一般的に、試料と分光器のフェルミ準位を一致させることは困難で、帯電補正には何らかのエネルギー基準が必要である。エネルギー基準は、表面汚染炭化水素のC1s、蒸着元素のピーク、試料自体に含まれる構造の明らかな成分(内部標準)、オージェパラメータなど様々なものが使用される[1,2]。

特に、表面汚染炭化水素のC1sは最も手軽に使われるエネルギー基準の一つであるが、この方法の問題点として以下の点が指摘されている[1]。

- ①「汚染炭化水素」の化学状態が明らかでなく、測定条件、機種によって変化する可能性がある。
- ②炭化水素汚染層の厚みに依存してC1sピーク位置が変化する。
- ③基板の種類によってC1sピーク位置が変化する。
- ④イオンスパッタリングなどの試料処理によりC1sピーク位置が変化する。
- ⑤C1sの値について研究者により意見が異なる。

これらの問題点については過去にもいろいろと調査されてきた[3]が、当プロジェクトではこれまでアンケートとラウンドロビンテストの2つの面から調査してきた。

(1)アンケート：

問題点⑤について、XPSを使用している方々に帯電補正方法に関するアンケートをお願いし、通常使用している帯電補正方法とC1sの値について集計。

(2)ラウンドロビンテスト：

問題点①～③について、異なる機種で同時に調査した事例がないため、同一の試料とエネルギー軸較正方法で、金および金蒸着膜上の表面汚染炭化水素のC1sピーク位置と炭素量を測定するラウンドロビンテストを実施[4]。

ラウンドロビンテストについては未だ結論は出ていないが、アンケートは41機関43名より回答が得られ帯電補正方法の現状が明らかになった。本稿では、アンケート結果について報告する。

2. 帯電補正方法

【質問1】XPSのデータ処理を行う際、帯電補正をどのようにしていますか(複数回答可)。

帯電補正方法	回答数
表面汚染炭化水素のC1s	39
内部標準を基準にする	24
無補正のまま使う	8
蒸着元素(Au,Pt)を基準にする	5
相対値で解析する	3
オージェパラメータ	2
Ar2p(深さ方向分析)	1
価電子帯の立ち上がり	1

蒸着元素やAr2pあるいは相対値を用いるなどの回答も見られたが、表面汚染炭化水素のC1sが一番多く、次いで内部標準を基準にすると答えた回答者が多いことがわかった。

3. 表面汚染炭化水素のC1sの値

【質問2】表面汚染炭化水素のC1sを使う場合、エネルギー値をいくつにしていますか。またその理由は？

3.1 C1sの値と装置メーカーとの関連

Fig.1に結果を示す。(a)では使用している値が複数の回答者については「複数」とカウントした。(b)は、(a)で複数回答した者が使用する全ての値をカウントしたものである。

使用している値は284.5～285.0 eVの範囲内で、多い順に①284.6 eV、②285.0 eV、③284.8 eVであるが、複数の値を使用している回答者も多かった。複数の値を使用する理由は、結果報告の相手や参照するデータベース、装置により値を変える等であった。

また、使用装置のメーカーとC1sの値の関連を調べた(c)。その結果、C1sの値にはメーカー依存の傾向があり、PHIユーザーは284.6 eVが多く、Kratosユーザーは285.0 eVが多いことがわかった。

3.2 C1sにその値を選んだ理由

Fig2より、多い順に①参照するハンドブック・文献、②メーカー推奨値・装置に依存する、③前任者から引き継いで・長年使っているから、等。

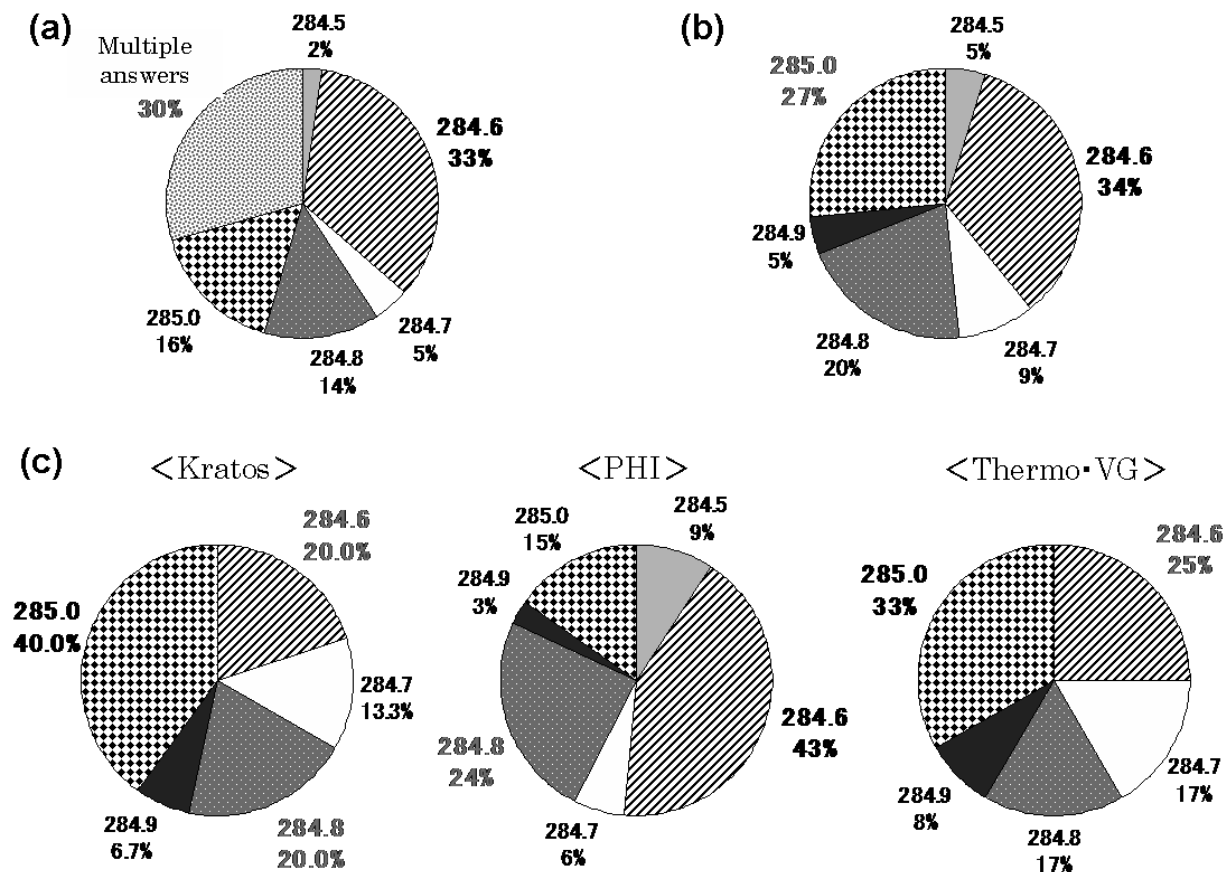


Fig.1 The C 1s line binding energy values of the adventitious carbon used for a calibration.

(a) The value routinely applied as the standard. (The “Multiple answers” mean that the respondent has more than one standard value.)

(b) (a) + breakdown of the multiple answers.

(c) The relationship between the manufacturer of the XPS instrument and the values of the C1s line binding energy.

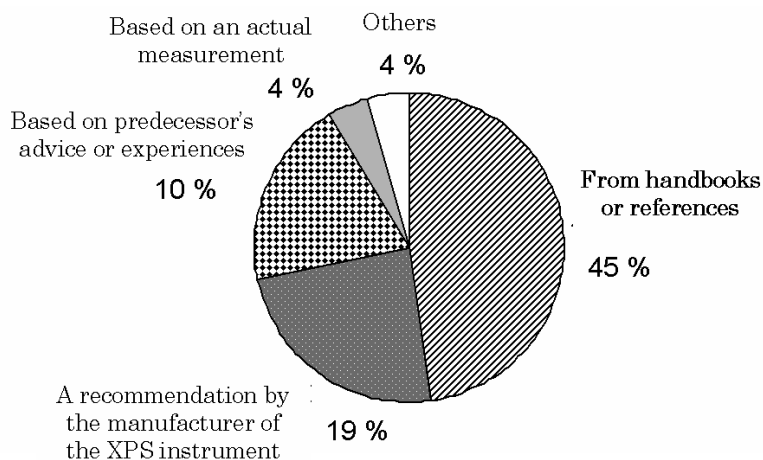


Fig.2 The reason why the C 1s binding energy value listed in Fig.1 is adopted as the standard.

3.3 各ハンドブックの C1s の値

多くの回答者は次の2つのハンドブックを参照している。

(a) Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy:

284.6 eV(1979年出版)[5]

284.8 eV(1992年出版)[6]

(b) High Resolution XPS of Organic Polymers:

285.0 eV(1992年出版)[7]

3.4 各ハンドブックの C1s 値の由来

ハンドブック (a):

1979年版は, adventitious carbon の化学状態がポリエチレンとほぼ等しいと仮定し, LDPE(低密度ポリエチレン)に Au 蒸着して測定し, Au4f で帯電補正を行い, C1s のエネルギー値を 284.6 eV と決めた。この時, Au4f は 83.8 eV とされていた。フェルミ端の定義などは明確ではなかったが, 測定のし易さから Pd が選ばれることは多かった。

1980年代にフェルミ端の定義が Pd から Ni に変わった。Pd が水素化物を作りやすく, 水素化物のスペクトルと金属 Pd との区別が付きにくかったためである。このときの測定値によって Au4f は 84.0 eV に変わった。これに伴い, 1992年版では C1s の値を 0.2 eV ずらして 284.8 eV とした。

さらに 2002年にフェルミ端の定義が Ni から Ag へ変わったことにより, エネルギー軸が 0.05 eV 低束縛エネルギー側へ動くことになったが(したがって, Au4f は 83.95 eV), それ以後ハンドブックは出版していないため, 284.8 eV のままである。

ハンドブック (b):

シリコンウエハ上に n-C₃₆H₇₄ をスピンコートし, シリコンウエハをグラウンドに落として測定し, C1s の値を 285.0 eV に決めた。

1992年以前から XPS 分析を実施している機関では, ハンドブック(a)の旧版に使われていた 284.6eV をそのまま使用しているところが多いようである。過去の測定データを参照するために長年使い続けてきた C1s の値は変えられないという声もあった。

4. C1s を使用する場合に注意する点

【質問3】表面汚染炭化水素の C1s を使う場合, 注意している点はありますか。

①不均一帯電

- ・C1s であわせた後に他の元素のピークが妥当かどうか検討し, 妥当でない場合は表面汚染

層と下地との不均一帯電を疑う。

- ・不均一帯電が生じている場合は数種類(の内部標準, あるいは蒸着元素)で補正し, 化学状態を推察する。
- ・不均一帯電が生じている場合は中和銃の条件や X 線源の変更, 試料の導通の取り方等を検討する。
- ・解析の目的によっては内部標準を使う。
- ・C1s 補正を全ての元素に使わない。

② C1s の結合状態

- ・ピークの形状・半値幅。
- ・比較サンプル間で表面汚染層の化学状態が一緒か否かを確認。
- ・炭化物やグラファイトの場合はエネルギー値が変わる点に注意。
- ・汚染の C1s とバルク中の C1s を区別する。

③ スパッタすると使えない

- ・シフトする(炭化物に変化するため)。
- ・量が減るから。

④ C1s の S/N

- ・それなりの S/N がなければ使わない。
- ・補正時はスムージング後にピーク位置を読み取る。

⑤ 目安程度に使う

- ・C1s の値は信用しない, 変わるもの。
- ・データを並べるために目安程度に使う。
- ・相対値で解析するから C1s の値は気にしない。
- ・C1s は他に合わせるピークのない時の最終手段。

5. まとめ

表面汚染炭化水素の C1s による帯電補正は, 広く使われていることがわかった。しかしその値には 284.5 ~ 285.0 eV まで幅があり, メーカー依存のあることが明らかになった。0.5 eV の違いは異なる化学状態と判断する場合も多いことから, 異なる基準値を使用している機関間ではデータ比較に注意が必要であることを再認識した。また, 解析の目的にあわせて内部標準を使うなど, 補正方法を使い分ける必要があるとの指摘も多かった。

C1s 値にいくつを使えば良いのか, その値の範囲についてここでは明言できないが, C1s 値は参照するハンドブックや文献の推奨する値を, あくまでも目安程度に使うのが一般的である。また, C1s で帯電補正をした後は, 4-①にあるように表面汚染層とその下地(試料内部)との不均一帯電についても

注意する。すなわち、他の元素のピークが妥当な結合状態の位置にあるかどうかを検討し、妥当でない場合は内部標準を使った補正を行い、解析の目的に添った補正結果の方を採用する。この方法に不確かさが残るのは否めないが、日々様々な試料を測定している受託分析の現場では、現実的な方法だと思う。

筆者の経験を述べると、表面汚染層はC1s値を基準にすると妥当な結合状態になるが、試料内部の元素(または成分)は不均一帯電を起こしている場合が多い。この場合は、試料内部の化学状態を説明するために、内部の元素のみ異なるエネルギー基準を使うこともある。逆に、試料内部の状態分析が主目的であれば、あらかじめ状態が変化しないと推察される成分を内部標準とする補正を行い、表面汚染層が不均一帯電を起こしていても無視することが多い。要は、解析の目的により帯電補正の基準を使い分ければ良いのであるが、不均一帯電と見極めることが困難な場合は、条件を変えて再度測定する必要がある。一例ではあるが、中和銃の条件やX線源、試料の導通の取り方を変えることで、ピーク間隔がシフトする場合は不均一帯電を起こしていると判断することができる。

C1sの値は信用しない、変わるものといったベテランの方々からのアドバイスは、まだまだ経験の浅い筆者には大変参考になるものであったし、C1sの値よりもむしろ不均一帯電にどう対処するかという点が重要との回答から、不均一帯電には多くのユーザーが悩んでいることもわかった。これらアンケートの回答は、これからXPSを始める人やC1sの値に悩んでいる初心者には力強い助言になるものと思う。

謝辞

お忙しいところアンケートに回答をお寄せくださいました表面分析研究会、ESCA分析研究会、ならびにその他のXPSユーザーの方々にお礼を申し上げます。また、ハンドブックのC1s値の由来に関してはアルバック・ファイ株式会社の田中彰博様にご助言をいただきました。深く感謝いたします。

参考文献

- [1] 田中浩三, 表面分析技術選書「X線光電子分光法」, 日本表面科学会編, 5章, 91, 丸善 (1998).
- [2] 古曳重美, *J. Surf. Anal.*, **2**, 187 (1996).
- [3] S. Kohiki and K. Oki, *J. Electron Spectros. Relat.*

Phenom., **33**, 375 (1984).

- [4] 小泉あゆみ, 佐藤美知子, 高野みどり, 山内京子, *J. Surf. Anal.*, **9**, A-33 (2002).
- [5] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis and J.F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. by G.E. Muilenberg, Perkin-Elmer Co. (1979).
- [6] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol and K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. by Jill Chastain, Perkin-Elmer Co. (1992).
- [7] G. Beamson and D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers*, John Wiley & Sons (1992).