

表面分析研究会活動経過報告

金属材料分科会：第1回測定データのまとめ
～コンタミネーションについて～

名越正泰*・金属材料分科会

* 鋼管計測（株）〒210 川崎市南渡田町 1-1

金属材料分科会で測定したAu, Ag, Cu, Cr, Fe, NiのAESおよびXPSについて、コンタミネーションの炭素および酸素のピークを調査した。炭素と酸素のシグナルの存在しないスペクトルを得ることは容易ではないこと、およびそれらの結合形態は金属の種類によって異なることなどが明らかになった。

1. はじめに

金属材料分科会では、平成7年1月からAu, Ag, Cu, Cr, Fe, Niの研磨面について、スパッタ清浄面を測定することを唯一の固定条件として、第1回目のXPSおよびAES測定を行った。第2回分科会以降、得られたスペクトルの比較や測定上の問題点を討論しているが、酸素や炭素のコンタミネーションピークに関する問題が非常に多い[1]。そこで、第1回目の測定で得られたXPSおよびAESスペクトルにおけるC 1s, O 1sおよびC KLL, O KLLピークの有無を調査した。

2. 方法

COMPRO Ver.3.1を用いて、スペクトルを拡大し、ピークの有無を目視で判定した。XPSについては、ワイドスペクトルとナロースペクトルの両方を調査した。後者のスペクトルからは、C 1sとO 1sの結合エネルギーも測定した。ただし、エネルギー軸の補正は行っていない。AESでは、7点または11点で微分したスペクトルを用いてC KLLとO KLLピークの有無を調べた。

3. 結果

3.1 XPS

Table 1にXPSスペクトルにおけるC 1sとO 1sピークの有無を金属ごとに調べた結果を示す。ナロースペクトルの欄にはC 1sとO 1sの結合エネルギーを示してある。

XPSのワイドスペクトルでは、C 1sまたはO 1sピークが確認されなかったものとされたものがあるが、測定機関あるいは金属の種類との間に明確な関係はない。一方、全てのナロースペクトルにおいてC 1sおよびO 1sピークの存在が確認された。ナロースペクトルはより精密な測定を行っているため、ピーク

の識別能力が高いことが一因であろう。しかし、C 1sおよびO 1sピークの金属のそれに対する相対強度は、ワイドスペクトルのものよりも明らかに増加している場合が多かった。ほとんど全ての機関は、ワイドスペクトルのあとに続けてナロースペクトルを測定している。測定時間の経過がC 1sとO 1sピーク強度の増加に関係している可能性がある。

C 1sの結合エネルギーは、Au, Ag, Cu, およびNiでは、284.0 eV - 284.8 eVに位置している。これらのピークは炭化水素のCに帰属可能である。しかし、CrとFeのスペクトルにおけるC 1sピークには282.5 eV - 283.5 eVの結合エネルギーを有するものが存在している。これらの値は炭化物のものに近い。O 1sピークは、Auのスペクトルでは約532 eVの結合エネルギーに存在するのに対して、その他の金属では530.0 eV - 531.0 eVの結合エネルギー領域に存在している。前者の結合エネルギーは表面に吸着した水分や水酸基・炭酸基の値に近いが、後者はそれよりも低く、むしろ金属-酸素結合のものに近い。このことは表面における酸化物的な結合の存在を示唆している。

3.2 AES

Table 2にAESスペクトルにおけるC KLLとO KLLピークの有無を金属ごとに調べた結果を示す。対象は全てワイド（サーベイ）スペクトルである。Auについては、測定した4機関のスペクトルにおいてどちらのピークも確認できなかった。AgとCuについては、これらのピークが確認されるものとされないスペクトルがあった。一方、Cr, Fe, Niでは、得られた全てのスペクトルにC KLLかO KLLのどちらかのピークが存在している。特にO KLLの方が存在する確率が高いようである。Fe上のC KLLピークは、スポットビームを用いて測定すると現われ、ラスタビームを用いると現われない例も見られた。またAESでも、時間経過により炭素と酸素のピーク強度が増加する傾向があった。

4. 考察

XPSナロースペクトルの結果より、コンタミネーションのシグナルが存在しないスペクトルを得ることがいかに難しいかがわかる。AESでもおそらく、ナロースペクトルを測定すれば、炭素や酸素のシグナルが明確に現われてくるものと考えられる。Ag, Cu, Cr, Fe, およびNiでは酸化物的な結合の存在が示唆されたことから、表面と酸素との反応性が高いことが考えられ、酸素の除去にはより細かな注意を払

う必要があろう。CrとFe表面において炭化物的な結合の存在が示された。これがスパッタ誘起の炭化物生成に因るものとする、この炭素の除去は容易ではなかろう。コンタミネーションの起源に応じた表面のクリーニング方法を考えていく必要がある。

5. まとめ

- (1) 炭素や酸素のシグナルの存在しないスペクトルを得ることは容易ではない。
- (2) 炭素および酸素の結合形態は金属の種類によって異なる。
- (3) 炭素や酸素のシグナル強度は時間経過により増加する。

金属材料分科会では、コンタミネーションのシグナルが存在しないスペクトルを得る手法として、スパッタしながら測定する方法を調査している〔2、3〕。同様の目的で、試料作製、輸送方法、洗浄方法、および真空の質などについても検討していく予定である。さらに、コンタミネーションがどの程度スペクトルの質（横軸と縦軸）に影響を与えるかも明らかにしたいと考えている。

参考文献

1. 金属材料分科会議事録, J.Surf.Anal 1, 312 (1995); 同 1, 440 (1995); 同 2, 137 (1996).
2. 奥出進也・金属材料分科会, J.Surf.Anal 2 (1996), 掲載予定.
3. 小泉光生・金属材料分科会, J.Surf.Anal 2 (1996), 掲載予定.

Table 1 Survey of carbon- and oxygen-signals in XPS spectra for sputter- cleaned metal surfaces.

elements	institutes	spectrum	C 1s	O 1s
			(* visible, -invisible)	
Au	AB	wide	---	*
		narrow	284.1 eV	531.7 eV
	AQ/CB	wide	---	---
		wide	*	---
	BW	wide	*	---
		narrow	284.8 eV	532.7 eV
Ag	AB	wide	---	---
		narrow	284.8 eV	531.2 eV
	AW	wide	*	*
		narrow	284.5 eV	530.2 eV ^{#1}
				530.8 eV
				531.6 eV
Cu	AB	wide	*	---
		narrow	284.6 eV	531.4 eV
	AQ/CB	wide	---	---
		narrow	284.4 eV	530.6 eV ^{#2}
	BB	wide	*	---
		wide	*	*
narrow	284.7 eV	530.6 eV ^{#2}		
			532.1 eV	
CP	wide	---	---	
	wide	*	*	
Cr	AQ/CB	narrow	282.5 eV	530.6 eV ^{#3}
			284.7 eV	
Fe	AB	wide	---	*
		narrow	283.5 eV	530.1 eV ^{#4}
			285.0 eV	
	AQ/CB	wide	---	*
		narrow	283.2 eV	530.0 eV ^{#4}
	BB	wide	*	---
wide		---	*	
Ni	AW	narrow	284.0 eV	531.0 eV ^{#5}
		CP	wide	---

#1 O 1s / Ag₂O: 529.6 eV

#2 O 1s / CuO: 529.6 eV, Cu₂O: 530.3 eV

#3 C 1s / Cr₃C₂: 282.8 eV

O 1s / Cr₂O₃: 531.0 eV

#4 C 1s / Fe₃C: 283.9 eV

O 1s / Fe₂O₃: 529.6 eV - 530.2 eV,

FeO: 529.8 eV

#5 O 1s / NiO: 529.6 eV, Ni₂O₃: 531.8 eV

出典 : Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy,
(Perkin-Elmer, Minnesota, 1992).

**Activity Report of Metal Materials Group:
Survey of contamination signals in AES and
XPS spectra**

Masayasu NAGOSHI, Kokan Keisoku K.K.
1-1, Minamiwatarida, Kawasaki 210, Japan

and

Metal Materials Group of Surface Analysis Society of
Japan

Table 2 Survey of carbon- and oxygen-signals in
AES spectra for sputter-cleaned metal surfaces.

elements	spectrum	C KLL	O KLL
institutes		(* visible, -invisible)	
Au	AQ/CB	wide	---
	BB	wide	---
	CD	wide	---
	CH	wide	---
Ag	AQ/CB	wide	---
	CD	wide	---
	CH	wide	*
Cu	AQ/CB	wide	*
	CD	wide	---
	CH	wide	---
Cr	CD	wide	---
Fe	AQ/CB	wide	---
		wide	*#1
	BB	wide	---
	CD	wide	---
	CH	wide	---
Ni	AG	wide	*
	CD	wide	---
	CH	wide	---

Carbon and Oxygen signals have been investigated in AES and XPS spectra taken by Metal Materials Group for ion-sputtered surfaces of Au, Ag, Cu, Cr, Fe, and Ni. We found that contamination peaks exist in almost all spectra and bonding states of the carbon and oxygen are dependent on the metals.

1 Spectrum measured by a spot electron beam shows stronger carbon KLL intensity.