

## 表面分析研究会活動経過報告

### XPSスペクトル測定時におけるイオンスパッタリング併用の効果

奥出進也\*、金属材料分科会

\*NKK基盤技術研究所

〒210 川崎市川崎区南渡田町1-1

金属材料分科会の活動の一環として、FeのXPSスペクトル測定時におけるイオンスパッタリングの効果調べた。Fe表面から不純物元素に起因したピークの見られない標準スペクトルを得るためには、スペクトル測定時にイオンスパッタリングを併用することが効果的である。しかし、イオンスパッタリングの加速電圧の増加に伴い、試料表面から発生する二次電子や、一次、二次イオンなどにより、スペクトルのバックグラウンドに変化が生じる。このため、スペクトル測定時にイオンスパッタリングを併用する場合、0.5 kV程度の低い加速電圧を用いる必要がある。

#### 1.はじめに

金属材料分科会では、金属材料のXPS、AESによる標準スペクトル測定を進めている。ところが、Feなどの活性な金属の標準スペクトルを測定する場合、イオンスパッタリングにより試料表面を清浄化しても、測定中の試料表面に吸着や酸化などの問題が生じる。不純物元素ピークのない標準スペクトルを測定する一つの方法として、スペクトル測定時にイオンスパッタリングを併用する方法が挙げられる。しかし、イオンスパッタリングを併用することにより、得られるスペクトルにどのような影響が生じるかについて詳しく調べられた例がない。

ここでは、FeのXPSスペクトル測定時にイオンスパッタリングを併用した場合の、スペクトルに及ぼすイオンスパッタリングの影響について調べ、得られるスペクトルが標準スペクトルとして取り扱えるかどうかの可能性について検討した。

#### 2.実験

供試材には、金属材料分科会で配布されたFe試料(純度:5N、鏡面バフ研磨仕上げ)を用いた。測定前に、試料表面の清浄化処理として、加速電圧3kVのAr<sup>+</sup>イオンで10分間のスパッタリングを行なった。

XPS測定は、SSX-100分光器(SSSI社製)を用い、試料表面上で直径約600 μmに集光した単色

AlK $\alpha$ 線を線源として行なった。装置のエネルギー分解能は約0.8 eV (Au 4f<sub>7/2</sub>ピークの半値幅)で、エネルギー値の較正はAu 4f<sub>7/2</sub>ピークの結合エネルギー値を83.95±0.05 eVとすることにのみ行なった。測定したスペクトルはwide、Fe 2p、O 1s、C 1sスペクトルである。

イオンスパッタリングは、イオン銃としてIQE12/38(ライボルトヘラウス社製)を用い、イオン種をAr<sup>+</sup>、加速電圧を0.5、1、3 kV、エミッション電流を1、3、10 mA、ラスター範囲を2 mm x 2 mmに設定して行なった。加速電圧が3 kV、エミッション電流が10 mAの条件で、SiO<sub>2</sub>のスパッタレートが64 Å/minであった。入射X線、入射イオン、光電子検出の試料垂線に対する角度はそれぞれ60°、51°、50°とした。

#### 3.結果および考察

##### 3.1不純物除去

イオンの加速電圧を0.5 kV、エミッション電流を1、3、10 mAとしてイオンスパッタリングを併用して得られたO 1sスペクトルをFig.1に示す。エミッション電流が10 mAにおいて、O 1sピークが消失していることがわかる。得られているO 1sピークの結合エネルギー値は約530 eVであり、OはFeと結合しているものと思われる。さらに、1 kV以上の加速電圧においても、O 1sピークは検出されなかった。このことから、不純物除去の観点から、0.5 kV以上

の加速電圧でイオンスパッタリングを併用することは有効であることがわかる。

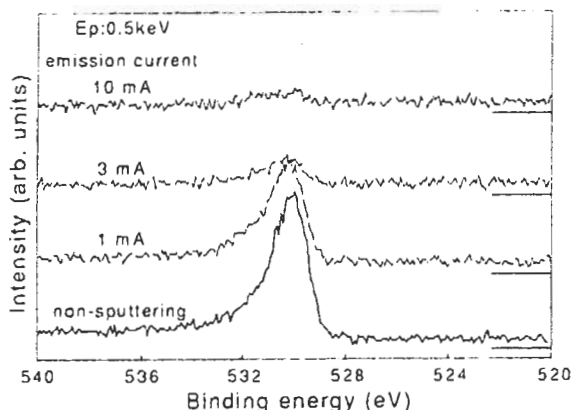


Fig.1 O 1s spectra for iron surface cleaned by Ar<sup>+</sup> ion sputtering measured using X-ray and Ar<sup>+</sup> ion.

### 3.2 Feのスペクトルへのイオンスパッタリング併用の影響

スペクトル測定時に併用するイオンスパッタリングのエミッション電流を10 mAで固定し、加速電圧を変化させた時のFe 2p<sub>3/2</sub> スペクトルの変化をFig.2に示す。加速電圧を変化させると、スペクトル形状にわずかな変化が見られる。Fe 2p<sub>3/2</sub>ピークについて、Shirleyの方法によりバックグラウンドを差し引き、非対称ガウス-ローレンツ複合関数を用いてピークフィットを行なうことにより求めた結合エネルギー値および半値幅を図中に示す。イオンの加速電圧の増加に対して系統的ではないが、イオンスパッタリングを併用することにより、ピークは低結合エネルギー側にシフトし、半値幅が減少する傾向が認められる。この要因の一つとして、イオンスパッタリングによって、Fe極表層の酸化物が除去されたことによる可能性が考えられる<sup>2)</sup>。このように、微量不純物(酸化物)の存在によりFe 2p<sub>3/2</sub>ピーク形状

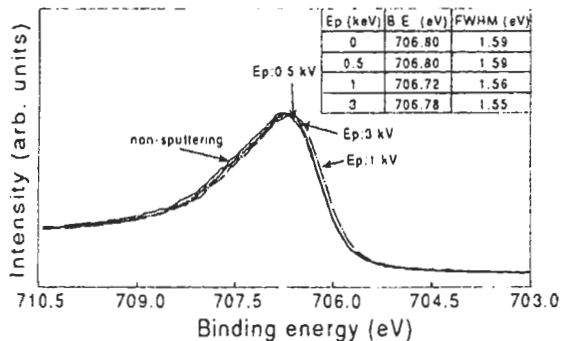
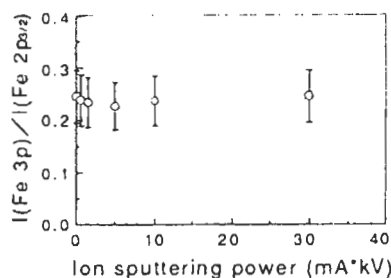


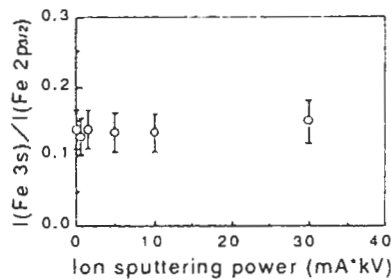
Fig.2 Fe 2p<sub>3/2</sub> spectra for iron surface cleaned by Ar<sup>+</sup> ion sputtering measured using X-ray and Ar<sup>+</sup> ion.

や結合エネルギーが影響を受ける可能性があるならば、標準スペクトル測定時にイオンスパッタリングを併用することは充分意味あることだと考えられる。

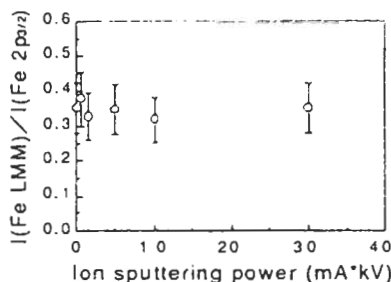
つぎに、Fig.3に、イオンスパッタリングの出力(加速電圧×エミッション電流)と、wideスペクトルから求めた各ピーク間の強度比の関係を示す。図中のエラーバーは、ピーク強度(面積)を求める際にバックグラウンドの引き方により数%の誤差が生じたために、各Feピークの測定強度に10%の読み取り誤差があると仮定して計算により求めたものである。Fig.3から、イオンスパッタリングの出力に対して各ピークの強度比に変化が見られないことがわかった。



(a) Intensity ratio of Fe 3p and Fe 2p<sub>3/2</sub> peaks



(b) Intensity ratio of Fe 3s and Fe 2p<sub>3/2</sub> peaks



(c) Intensity ratio of Fe LMM and Fe 2p<sub>3/2</sub> peaks

Fig.3 Intensity ratios of several peaks (Fe 3p, Fe 3s and Fe LMM) and Fe 2p<sub>3/2</sub> peak as a function of ion sputtering power.

### 3.3 バックグラウンドの変化

Fig.4に、イオンスパッタリングを併用してXPS

測定を行なって得られたwideスペクトルを示す。イオンの加速電圧が1 kV以上になると、バックグラウンドの強度が大きく変化していることがわかる。

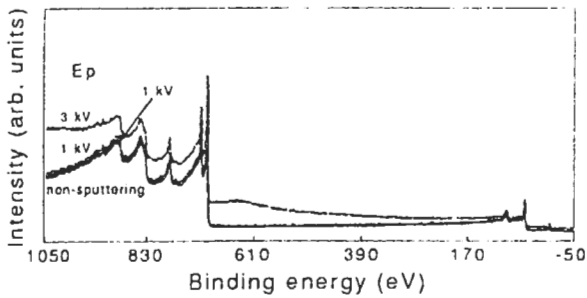


Fig.4 Wide spectra for iron surface cleaned by Ar<sup>+</sup> ion sputtering measured using X-ray and Ar<sup>+</sup> ion.

このバックグラウンドの変化が何に起因したものであるかを確認するために、X線照射を行なわずに、イオン照射のみでスペクトル測定を行なった (Fig.5)。Fig.5から、イオンの加速電圧が0.5 kVの場合は結合 (運動) エネルギーで約1000 eV (約500 eV) のところに、イオンの加速電圧が1 kVの場合は結合 (運動) エネルギーで約500 eV (約1000 eV) のところに、立ち上がりが見られる。それぞれの運動エネルギーはイオンの運動エネルギーにほぼ対応していることから、試料表面においてイオン励起により発生した二次電子の影響と考えられる。一方、イオンの運動エネルギーよりも高いエネルギー領域においてもバックグラウンドの増加が認められる。特に、結合 (運動) エネルギーが低い (高い) 程、バックグラウンドが増加することがわかった。このバックグラウンドの増加については、

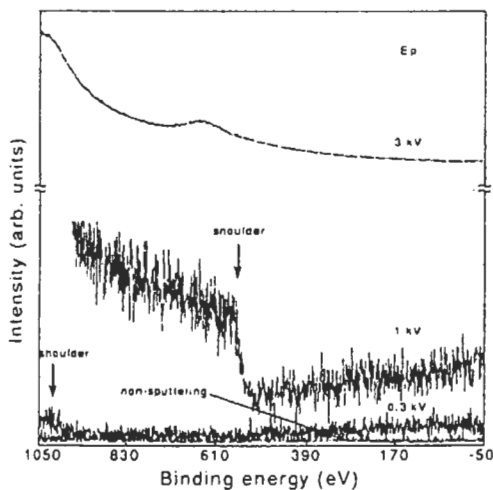


Fig.5 Wide spectra for iron surface measured using only Ar<sup>+</sup> ion.

インプットレンズにより引き込まれた一次および二次イオンが分光器内壁に衝突することで発生した二次電子による可能性を考えている。

このように、XPS測定時にイオンスパッタリングを併用する場合、イオンに励起された二次電子の影響でスペクトル中のバックグラウンドが変化することがわかった。しかし、これらはX線照射による光電子励起とは独立に作用していることが予想される。そうすると、X線、イオン同時照射スペクトル (Fig.4) からイオン単独照射スペクトル (Fig.5) を差し引いた差スペクトルが真のスペクトルである可能性がある。そこで、各イオン加速電圧において得られたX線、イオン同時照射スペクトルおよびイオン単独照射スペクトルから差スペクトルを求めた (Fig.6)。Fig.6から、特にイオンの加速電圧が3kVにおいて、Fe 2p<sub>3/2</sub>ピークの結合 (運動) エネルギー値よりも高い (低い) エネルギー値におけるバックグラウンドの減少が認められた。この原因については明らかではないが、イオン照射にともない試料近傍における電位や真空度が変化し、低い運動エネルギーの電子がアナライザーに取り込まれにくくなった可能性を考えている。

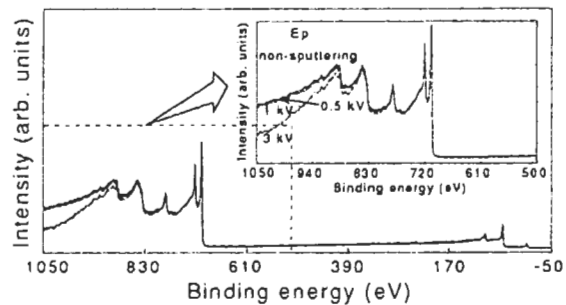


Fig.6 Difference wide spectra obtained for iron surface cleaned by Ar<sup>+</sup> ion sputtering using (X-ray + Ar<sup>+</sup> ion) and (Ar<sup>+</sup> ion).

以上のことから、イオンスパッタリングを併用してXPS測定を行なうと、イオン励起の二次電子発生や、一次、二次イオンによると思われる分光器内のノイズ発生により、低および高結合エネルギー側のバックグラウンドに変化が生じるが、0.5 kV程度の加速電圧を用いればこれらの効果は小さく、測定されたスペクトルは標準スペクトルとして使用できる可能性があることが明らかとなった。

#### 4.まとめ

Fe表面から不純物元素に起因したピークの見られないXPS標準スペクトルを得るための一つの方法として、スペクトル測定時にイオンスパッタリングを併用する方法を検討し、適切な条件が有り得ることを示した。イオンスパッタリングの併用により、O 1sシグナルの見られないスペクトルを得ることができるとともに、Feの正しいピーク位置、スペクトル形状が得られる可能性がある。一方で、イオンスパッタリングの加速電圧の増加に伴い、試料表面から発生する二次電子や、一次、二次イオンなどにより、低および高結合エネルギー側のバックグラウンドに変化が生じるため、XPSスペクトル測定時にイオンスパッタリングを併用する場合、これらの影響を抑えるためには0.5 kV程度の低い加速電圧を用いる必要がある。

#### 参考文献

- 1) 名越正泰, 金属材料分科会, J. Surf. Anal. 2(2).
- 2) 奥出進也, 第2回Powell Prize要旨集, J. Surf. Anal. 2(2).

Effects of simultaneous Ar<sup>+</sup> ion sputtering during XPS measurements on the spectra for iron

Nobuya Okude\* and Metal Material's Group  
\*Applied Technology Research Center, NKK Corporation  
1-1 Minamiwatarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki 210, JAPAN

Effects of simultaneous Ar<sup>+</sup> ion sputtering during XPS measurements on the spectra for iron surface have been studied in order to obtain the spectra in which no signals originated from contaminations exist. We found that simultaneous Ar<sup>+</sup> ion sputtering is effective for measuring such spectra if one uses ion beam of low accelerating voltage, i.e. 0.5 kV. However, backgrounds at both lower and higher binding energy increase due to secondary electrons excited by primary ion and noise of spectrometer caused by primary and secondary ions when higher energy ions are exposed to iron surface.

#### 査読者との質疑応答

査読者：田中彰博（アルバックファイ）  
二澤宏司（理学電機）

田中：結果での記述において、「この実験では～だった」というニュアンスで、すべて過去形にすべきではないでしょうか？

著者：現在形で書いているのは図の説明および考察であり、図の説明に現在形を用いるのに問題はないと考えております。また、一般的に結果の中で述べられていることはすべて「この実験では～だった」というニュアンスを含むものであると認識いたしておりますので、特に修正は行ないませんでした。

田中：イオン照射によって発生する二次電子について検討しただけでなく、イオン照射時の測定結果がエッチングをしていない静的なスペクトルとどの程度異なるかということの評価し、エッチングしながらのスペクトルをエッチングしないスペクトルとして利用する場合の制約条件と可能性についてまでの検討を行なったものと思います。  
標準として使うための意味についても、「はじめに」で述べた方がまとめとの整合がよいと思います。

著者：本実験は、エッチングしながらスペクトルを測定した場合、エッチングがどの程度スペクトルに影響を及ぼすのかについて調べることを初期の目的といたしておりました。しかし、御指摘のように、本報告の中ではエッチングしながらスペクトルを測定することを標準的な測定手法として用いる可能性まで検討いたしました。「はじめに」の部分を一部修正させていただきました。

田中：（実験条件に関して）エネルギー値の較正に対しては、Au 4f<sub>7/2</sub>だけについて記述がありますが、このままですと、金付近ではこの程度の差であったという意味になります。例えば、Cu 2p<sub>3/2</sub>のピークエネルギーのような値で挟んであれば、設定するピークエネルギー値の直線性を仮定できる範囲で、エネルギー

値を推定できるようになります。

読むときの判断としては、もう一方の較正がしてあるか否かということで較正の水準を推し量ることになります。従って、Cu 2p<sub>3/2</sub>の測定が在ればその結果を示していただきたいと思ひますし、結合エネルギーの大きい側での較正を行なっていない場合には、たとえば、Cu 2p<sub>3/2</sub>などによる結合エネルギーが大きい側の較正は行なわなかったと明記していただきたいと思ひました。

実験内容の記述を共通化するという意味では重要な部分であるかと思ひます。

著者：御指摘のように、エネルギー軸の較正において、エネルギー値のズレの直線性を記述することは重要であると認識いたしております。ただ、具体的に測定いたしておりませんので、較正は行なわなかった旨を記述いたしました。

田中：不純物除去に関して、「エミッション電流が10mAにおいて、O 1sピークがほぼ消失していることがわかる。」という記述がありますが、この文ですと、「他の装置、他のイオン銃を用いても、イオン銃のエミッション電流を10mAにすれば、O 1sピークをほぼ消失させることは可能である。」という様な意味を持つようになりますが、その意図ではないと思ひます。

「今回の実験では、エミッション電流を10mAまで増やせば、O 1s光電子ピークをほぼ消失させることができた。」という意図でお書きになったと思うのですが、いかがでしょうか？

著者：御指摘のように、今回の実験に限って言えることであります。その意味で、使用したイオン銃の製品名を記述いたしました。

田中：記述全体は、ご利用になったIQE12/38というイオン銃についての条件なので、今回測定したスペクトルの評価だけのための記述でしたならば、このような記述は可能だと思ひます。しかし、他の人が同内容の測定を実施するというを想定するならば、エッチング速度のような共通化できるパラメーターで記述していただかないと、読者にとっての条件

が分からなくなってしまいます。

著者：本来の目的が「標準スペクトル測定のための標準測定方法の模索」でありますから、御指摘にありますように、他の人が他の装置を用いても同じ様な実験ができるような記述にすべきであると認識いたしました。すべての条件ではありませんが、代表的な条件（Ep:3kV、I:10mA）のエッチング速度を2.実験の中に記述させていただきました。

田中：3.2のタイトル「Feのスペクトルへの影響」ですが、ただ影響と述べるのではなく、「イオンスパッタリング併用の影響」とでもして下さると、内容を読み取りやすくなると思ひます。

著者：御指摘の通り修正いたしました。

田中：人の名前「D.A.Shirley」には、'l'と'y'の間に'e'が入ります。

著者：御指摘の通り修正いたしました。

田中：2ページ目の左側中段における「この要因の一つとして」より以下の部分において、論理を受け取りにくかったので、記述に工夫をお願いしたいと思ひます。

たとえば、「一つの可能性がある」とのべて、「この可能性が事実であるとすれば、併用には意味がある」という論旨になっているように受け取れました。この意味だとすると、直感的に変だと感じるのです。それは、その可能性が事実ではなかったらどうなのだろうかという疑問を同時に感じるためです。それは「影響を受けるとすれば」というように先に「可能性」と仮定であることを述べながら、事実として扱うという内容になるためだと思ひます。

「影響を受けるとすれば」は「影響を受ける可能性があるのならば」それに合わせて「イオンスパッタリングを併用した標準スペクトルを得ておくことには充分意味があると考えられる。」という論旨であるべきではないでしょうか。

著者：御指摘の通り修正いたしました。

田中：2ページ目の右側上段における「各Feピークの測定強度に10%の読み取り誤差があると仮定して」に関して、理由もなく仮定したはずはないと思いますので、どのような根拠でこの程度の誤差を仮定したのでしょうか？

著者：ワイドスペクトルからピーク強度を読み取る際、直線でバックグラウンドを引くことで面積を求めましたが、バックグラウンドの引き方によって、数%程度の読み取り誤差が生じました。そのことから、最大誤差として10%を採用いたしました。本文に理由を記載いたしました。

田中：（3ページ目の左側中段におけるイオン励起の二次電子云々に関して、）電子の質量（質量数 $\sim 1/1800$  amu）はアルゴンイオン（質量数 $\sim 40$  amu）の数万分の一ですから、弾性衝突をしたとしても、一つの電子がそのエネルギーを全部受け取ることは不可能です。従って、イオンのエネルギーを電子が受け取ってこのように現れるというのは不自然ではないでしょうか？

著者：イオン照射により発生する二次電子の中には、①イオンの反跳により固体内から飛び出す電子、②イオン励起により生じる電子、③脱励起の際生じるオージェ電子に大別されると言われております。その他にも、④固体中の内殻電子がイオンに捕獲され、緩和過程において生じるオージェ電子、⑤固体中で散乱し脱出しようとするイオンに引かれて一緒に飛び出す電子があると言われております。（マイクロビームアナリシス（初版第1刷）、日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会編集、p.63）これらの電子の中で①の反跳電子は、イオンの運動エネルギーの一部を受け取り、固体外に飛び出してくるところから、最も高いエネルギーを持つと考えられます。その中にはイオンの運動エネルギーに近いエネルギーをもっている電子もあると考えております。以上の観点から、図5中のshoulderより高い（低い）結合（運動）エネルギーにおける電子を総称してイオン励起の二次電子であると記述いたしました。ただ、御指摘のように、反跳電子と言え

ども、一つの電子が一つのイオンのエネルギーすべてを受け取ることは難しいようにも思えます。

田中：そういうわけで、何か、積極的なdiscussionが必要なように感じます。不思議で仕方がないので、小生自身で追試を行なってみました。イオン励起の二次電子の発生量は、通常350Wで使用しているX線を150Wまで下げて利用しても、結合エネルギーが600eVの場所で2%未満でした。またShoulderとして記載されている形状は現れますが、そのエネルギー値も異なっておりました。再現の仕方が異なっている理由については、今のところ不明です。

ともあれ、このテーマだけでもかなりのレポートになるほどなのかもしれません。あるいは、今のところ思い当たっていないまったく別の装置的な理由も有り得るかとは思っております。

著者：イオン励起による二次電子に関しては議論の余地はあまりないと考えていただけに、実験結果が異なることは非常に興味深いことだと思えます。

田中：イオンのエネルギーよりも運動エネルギーの大きな領域において発生したバックグラウンド信号は、イオンの吸い込みによるバックグラウンドの増加が、確かに、おっしゃる過程によって起こっている可能性が高いと思います。

田中：明らかになったこととして、イオンスパッタリングを併用したXPSの測定に於いて「バックグラウンドに変化が起こる」ことを挙げるのは、あまり適切ではないと思います。バックグラウンド信号の発生機序についての検討から考えると、この内容だけについて見れば、内容だけについて見れば、内容の内訳はともかくとして明らかなことと考えられるからです。

著者：（恐らくまとめの部分について述べられているものと考えまして、お答えいたしますと、）定量的に理解することができたという点で、明らかになったという表現を用いたの

ですが、確かに御指摘のように、明らかになったという表現は不相当だと思われます。まとめの部分を若干修正いたしました。

田中：しかし、0.5kV程度の加速電圧であれば影響が無視できるほど小さかったという評価結果は、貴重な結果であると思います。今後は、この結果の得られた理由が電流が減ったことに対する依存の程度、イオンのエネルギーの違いによる寄与などを明らかにすることがテーマとして浮かび上がるのではないのでしょうか？

著者：さらに定量的な理解をするための実験をすることは意義あることだと思っております。

田中：（まとめに関して）測定結果に酸素が検出されてしまうか否かという問題は、装置を動作させた条件に依存して決まってくるものでありますから、結論として「イオンエッチングを併用することが一般的に効果的である」と述べるもしくはこの意味を含むような表現をすることは言い過ぎになると思います。ここでは、酸素分圧を測定中には検出できないほどに下げることができない場合においても、イオンエッチングを併用することにより救うことができるだろうという位置づけであるべきだと思います。やはり、最も基本となる本筋は、「測定中にはエッチング無しで計測を行なうことでそのようにしても実効的には酸素や炭素の汚染を観察しない」ということだと思います。しかし、「装置に対する要求が厳しいため、これを緩和する方法としてイオンエッチングを併用しながらの測定を検討し、適切な条件があり得ることを示した。」のだと考えます。

著者：著者らは、イオンスパッタリングを併用することが一般的に有効であるとの認識でまとめを記述したのではなく、あくまで一つの方法としてというニュアンスで記述いたしました。しかし、御指摘のように、「～適切な条件があり得る～」との表現の方が、上記ニュアンスを表現しやすい上に、まとめとして適切な表現であると認識いたしました。御指摘に従いまして、まとめの部分を修正いたしました。

二澤：イオン同時照射の場合エッチングされた常時清浄表面での測定ですから、酸化物のないスペクトルが得られている(Fig.2)ことに関しては矛盾はないと思います。しかし、3keVの条件におけるバックグラウンドレベルの違い(Fig.6)を”イオン照射に伴う試料近傍の電位変化の可能性”とすると、Fig.5と矛盾するのではないのでしょうか。表面近傍の電位が変化すると、全エネルギー領域にわたってスペクトルに影響があるはずで、とすると、Fig.5のスペクトル変化は全て表面近傍の電位変化の違いによるとしてもおかしくはないと思います。ここで使用されている試料は「金属」ですから、イオンを同時照射してもチャージアップはあり得ないと思います。従って、バックグラウンドの違いを試料表面近傍の電位変化の可能性とするのはどうかと思います。

著者：試料表面近傍の電位変化の理由として、試料自身のチャージアップを考えているのではなく、以下に御指摘のように、試料近傍に存在（浮遊）しているイオンを考えております。この場合の電位変化は非常に小さく、スペクトル全体（特に高運動エネルギー側）に大きな影響を及ぼさないものと考えております。ただ、確証はなく、あくまで可能性ということです。

二澤：イオン同時照射の場合、試料近傍には照射されたイオンとスパッタされた原子（二次イオンを含む）が存在（浮遊）しているため、真空が悪い条件（真空層の真空ではない）での測定となっているはずで、試料表面から放出された光電子は、これらによる散乱等も受けることになるので測定される光電子の振る舞いは通常測定のものに比べて複雑になると考えられます。イオンの加速電圧が変わるとスパッタ条件も変わるので、試料近傍の真空も変化していると考えられます。この違いが、Fig.4の結果になっている可能性はないのでしょうか。このように考えると、イオン照射のみで測定した二次電子は単純に同時照射のバックグラウンドと等価なのか、という疑問がわいて来ました。

著者：イオン照射のみと同時照射で測定したスペクトルのそれぞれのバックグラウンドが等価でないことはFig.6が示しているものと思われます。特に、高エネルギーイオンでスパッタした際の高結合（低運動）エネルギー側のバックグラウンドにおいてです。御指摘のように、イオン浮遊による真空度の低下もその要因のひとつである可能性があると思います。本文では、電位変化と真空度変化の両方の可能性があるとの記述に変更させていただきました。