

技術報告

XPSにおけるチャージアップの研究動向

武内 豊

電気化学工業株式会社 総合研究所
〒194 東京都町田市旭町 3-5-1

本研究会では、表面分析スペクトルデータベース構築のため、各材料別分科会に委託してデータの収集を行っている。収集されたスペクトルは、測定装置に依存する強度及びエネルギー軸のずれが補正され、本研究会作成の **Common Data Processing System(COMPRO)** を用いることにより、測定装置に依存しないスペクトルの比較が可能となる。すでに各材料別分科会において、数種類ずつの試料の測定が始まっているが、現在、各材料別分科会に共通する問題として、絶縁物のチャージアップ補正が挙げられている。チャージアップは試料及び測定条件などに依存するものである。**ASTM**¹⁾では、外来の炭素または試料内の炭化水素の結合エネルギーを284.8eV、もしくは試料表面にのせた金の結合エネルギーを84eVとして補正すると定められている。しかし、古曳ら²⁾の報告によれば、これらの結合エネルギーは、試料や測定条件により変動することが確認されており、現在のところ絶対的な補正基準はない。

ここで紹介する文献リストは、筆者が所属する無機材料分科会において、チャージアップ補正法の現状を再認識するため、筆者自らが集めたものである。その一部は第3回研究会において分科会出席者に配布したが、分科会共通の問題として、チャージアップ補正がクローズアップされてきており、本誌編集委員会からの要請により掲載することとなった。各分科会における、チャージアップ補正の今後の検討において、参考になれば幸いである。

筆者が所有する文献のリストを、文末に記した。リストは年代の新しい順に並べられている(以下、本文中の引用文献番号は、すべてリスト中の番号)。これらの文献は日本科学技術情報センター(JICST)が提供するJICSTオンライン情報システム(JOIS)により検索して取り寄せたものと、講演会の要旨として入手したものである。

検索式は

(X線光電子分光法+XPS+ESCA
+ X線光電子スペクトル) * 帯電

という単純なものである。また、古曳らの報告については、著者名で別途検索した。これらの検索により、約130件の文献がヒットし、その中から筆者の判断で選んだものである。検索式が単純であることから、全てを網羅しているとは言い難く、また、筆者の強い主観が入っていることから、あまり参考にならないものも含まれているかもしれないが、ご容赦願いたい。

これまでのチャージアップ補正の概要を知るには、少し古くなるがCros¹⁾によるレビューがよい。試料のチャージアップを緩和する方法としては、マスクングによる富塚ら^{4,5)}の方法や、スクリーンメッシュを

用いるDavisら⁷⁾の方法、また、モノクロX線源による測定前または測定中に非モノクロX線源を照射するPIJPERSら⁹⁾や伊藤ら¹⁴⁾の報告が参考になるだろう。特殊な方法としては、分析室全体の真空度を下げるYUら^{5,16)}や塩沢¹³⁾の報告が興味深い。

補正基準に関する報告では、外来の炭素や金属の蒸着、イオンの打ち込みなどの古曳ら^{2,11-25)}による一連の報告が非常に参考になる。また、分析室内で試料面上に金属を析出させるGrossら¹⁸⁾の報告もあった。

チャージアップには試料が不均一に帯電する場合(デファレンシャルチャージ)もある。この現象については、FERNÁNDEZら³⁾、PERTSINら¹⁷⁾、BARRら¹⁹⁾の報告が参考になるのではないだろうか。

その他、絶縁物の真の結合エネルギーを求める試みとしては、文珠四郎ら¹⁾のX線出力と帯電シフト量から求める方法が興味深い。

最後に、冒頭でも述べたように、このリストに収録された文献はごく一部のみである。もし、本研究会会員で、他に参考となる文献を見つければ、各分科会の幹事を通して、各分科会参加者に、ぜひご紹介願いたい。

試料帯電関連文献リスト

1. XPSにおけるチャージアップの機構について
文珠四郎 秀昭, 一ノ瀬 尊之, 渡会 仁, 島津表面
分析研究懇談会要旨集, 1995
2. Surface analysis of wide gap insulators with XPS.
F.BART, M.J.GUITTET, M.HENRIOT, N.THROMAT,
M.GAUTIER, J.P.DURAUD, *J Electron Spectrosc Relat
Phenom*, VOL.69,NO.3 PAGE.245-258 1994
3. Charging and Mixing Effects During the XPS
Analysis of Mixtures of Oxides.
A.FERNÁNDEZ, J.P.ESPINÓS, D.LEINEN, A.R.GONZÁ
LEZ-ELIPE, J.M.SANZ, *Surf Interface Anal*, VOL.22,NO.1/12
PAGE.111-114 1994
4. Charge-up Phenomena and Electron Flooding
Effects on Monochromated X-Ray Photoelectron
Spectroscopic Measurements of Alumina.
H.TOMIZUKA; A.AYAME, *Anal Sci*, VOL.10,NO.4
PAGE.633-639 1994
5. アルミナ表面の単色化X線光電子分光測定と試料マ
スキング効果
富塚仁; 葛蒲明己, *表面科学*, VOL.15,NO.7
PAGE.456-462 1994
6. X-ray photoelectron spectroscopy and x-ray
absorption near-edge spectroscopy study of SiO₂/Si(10
0).
Y.TAO, Z.H.LU, M.J.GRAHAM; S.P.TAY, *J Vac Sci
Technol B*, VOL.12,NO.4 PAGE.2500-2503 1994
7. A permanent, retractable screen for charge
neutralization of insulating specimens during x-ray
photoelectron spectroscopy analysis.
G.D.DAVIS, C.R.ANDERSON; H.M.CLEARFIELD, *J Vac
Sci Technol A*, VOL.11,NO.6 PAGE.3135-3137 1993
8. Some aspects of the charging effect in
monochromatized focused XPS.
X.YU, H.HANTSCHE, *Fresenius J Anal Chem*,
VOL.346,NO.1/3 PAGE.233-236 1993
9. Charge compensation for XPS on polymers.
A.P.PIJPER; K.BERRESHEIM; M.WILMERS, *Fresenius J
Anal Chem*, VOL.346,NO.1/3 PAGE.104-109 1993
10. Some physical descriptions of the charging effects
of insulators under incident particle bombardment.
J.CAZAUX; P.LEHUEDE, *J Electron Spectrosc Relat
Phenom*, VOL.59,NO.1 PAGE.49-71 1992
11. Charging effects in X-ray photoelectron
spectroscopy.
A.CROS, *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, VOL.59,NO.1
PAGE.1-14 1992
12. Correction of Peak Shift and Classification of
Change of X-ray Photoelectron Spectra of Oxides as a
Result of Ion Sputtering.
S.HASHIMOTO; K.HIROKAWA; Y.FUKUDA; K.SUZUKI,
T.OHTSUBO; T.SUZUKI; N.USUKI; N.GENNAI;
S.YOSHIDA; M.KODA; H.SEZAKI; H.HORIE; A.TANAKA,
Surf Interface Anal, VOL.18,NO.12 PAGE.799-806 1992
13. スモールスポット型X線光電子分光法におけるピ
ーク形状の改善
塩沢一成, *X線分析の進歩*, VOL.23 PAGE.279-293
1992
14. モノクロX線光電子分光における帯電制御の方法
伊藤秋男, 松尾勝, *X線分析の進歩*, VOL.23
PAGE.255-263 1992
15. XPS study of mica surface.
K.G.BHATTACHARYYA, *J Electron Spectrosc Relat
Phenom*, VOL.63,NO.3 PAGE.289-306 1993
16. Pressure dependence of the charging effect in
monochromatized small spot X-ray photoelectron
spectroscopy.
X-R.YU, H.HANTSCHE, *J Electron Spectrosc Relat
Phenom*, VOL.50,NO.1/2 PAGE.19-29 1990
17. Differential charging in XPS studies of
polymer/metal interfaces.
A.J.PERTSIN, YU.M.PASHUNIN, *Appl Surf Sci*,
VOL.44,NO.3 PAGE.171-178 1990
18. A method for depositing well defined metal
particles onto a solid sample suitable for static charge
referencing in X-ray photoelectron spectroscopy.
TH.GROSS, K.RICHTER, H.SONNTAG, W.UNGER, *J
Electron Spectrosc Relat Phenom*, VOL.48,NO.1/2 PAGE.7-12
1989

19. **Studies in differential charging.**

*T.L.BARR, J Vac Sci Technol A, VOL.7,NO.3 Pt.2
PAGE.1677-1683 1989*

20. **Americal society for testing and materials.
Standard practice for reporting spectra in ESCA
(electron spectroscopy for chemical analysis)(E1015 - 8
4).**

Surf Interface Anal, VOL.11,NO.1/2 PAGE.112-113 1988

21. **Extra-Atomic Relaxation Effect on the Binding
Energy of reference Gold in X-Ray Photoelectron
Spectroscopy.**

*S.KOHIKI, K.OKI, F.KONISHI, Anal Sci, VOL.1
PAGE.115-117 1985*

22. **An Appraisal of Evaporated Gold as an Energy
Reference in X-Ray Photoelectron Spectroscopy.**

*S.KOHIKI, K.OKI, J Electron Spectrosc Relat Phenom,
VOL.36 PAGE.105-110 1985*

23. **Problems of adventitious carbon as an energy
reference.**

*S.KOHIKI, K.OKI, J Electron Spectrosc Relat Phenom,
VOL.33,NO.4 PAGE.375-380 1984*

24. **A new charge-correction method in X-ray
photoelectron spectroscopy.**

*S.KOHIKI, T.OHMURA, K.KUSAO, J Electron Spectrosc
Relat Phenom, VOL.28,NO.4 PAGE.229-237 1983*

25. **Appraisal of a New Charge Correction Method in
X-Ray Photoelectron Spectroscopy.**

*S.KOHIKI, T.OHMURA, K.KUSAO, J Electron Spectrosc
Relat Phenom, VOL.31 PAGE.85-90` 1983*

26. **固体表面の電子現象**

*中村勝吾, 静電気学会誌, VOL.8,NO.4 PAGE.238-243
1984*

参考文献

- 1) 文献リスト 20参照
- 2) 文献リスト 21~25参照