

非単色化X線源を用いたXPS測定時における面内不均一帯電の緩和法

尾山 貴司, 西澤 真士, 山本 宏

㈱村田製作所 技術開発本部分析センタ
〒520-23 滋賀県野洲郡野洲町大篠原 2288

(1997年8月7日受付; 1997年8月27日掲載決定)

非単色化XPS測定時に試料に生じた不均一帯電を緩和する方法として、試料周辺に金属壁を設置する方法を考案した。測定時のX線照射によって金属壁から発生した電子が試料に供給されることを確認し、試料に生じた不均一帯電が緩和されることを実証した。本法は、絶縁性が高い試料や表面の凹凸が著しい試料に対しても適用可能であり、有効性が高いことがわかった。

Neutralization Method of Differential Charging on Non-monochromatized X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis

Takashi Oyama, Shinji Nishizawa, Hiroshi Yamamoto

Murata Manufacturing Company Limited, Research & Development Division, Analysis Center
2288, Oshinohara, Yasu-cho, Yasu-gun, Shiga 520-23
e-mail: oyama@murata.co.jp

(Received August 7 1997; accepted August 29 1997)

The new neutralization method of differential charging on non-monochromatized XPS analysis was suggested. The point of this method is to mount a metal wall around a sample. As X-ray photons strike against the metal wall, electrons are emitted from the metal wall. The electrons are supplied to the sample surface, then differential charging is neutralized. This method is more useful and effective than conventional methods.

1. 緒言

非単色化XPSは、X線源の窓材（主にアルミニウム）から放出される電子によって試料の帯電が抑制されることから、絶縁性試料の分析に有効な手段である。

一般に試料面が均一、均質である場合、測定時における帯電は試料面内において均一であり、得られる光電子スペクトルは数eVチャージシフトするのみである。このような場合、C1sスペクトルなどを基準とすることによりチャージシフト補正が可能[1]～[3]であり、必ずしも解析の妨げとはならない。

しかし試料面内において、帯電に不均一性が生じた場合(differential charging) [3]～[5]、得られる光電子スペクトルにはブロードニン

グやピークの分裂が出現する。光電子スペクトルから、帯電の不均一性を詳細に把握することは困難であることから、ブロードニングや分裂を補正する方法はなく[6]、このため解析は困難となる。従って不均一帯電については、測定時に緩和することが重要となる。

一般に不均一帯電を緩和する方法としては、①テフロンなどの絶縁性シートを用いて試料を完全に絶縁状態にする[7]、②電子中和銃(flood gun)により電子線を照射する[8]などが知られている。①の方法は、絶縁的な性質が異なる物質が混在する試料に対して有効であるが、試料全体の絶縁性が高いものに対しては、不均一帯電の緩和効果は小さい。②の方法は、試料の絶縁的な性質に関係なく用いることが

できるが、電子中和銃の動作条件の設定が難しく、簡便な方法であるとはいえない。また測定面の凹凸が著しい試料（特に粉末試料）については、一方向からの電子線照射のみによって、表面各点での電位のばらつきを均一に補正することは容易ではない。このため表面の凹凸が著しい試料に対しては、不均一帯電の緩和効果は期待できない。

そこで我々は、非単色化 XPS 測定時における不均一帯電の緩和法として、試料周辺に金属壁を設置する方法を考案した。これは非単色化 X 線がデフォーカスビームであり、試料だけでなく試料周辺にも照射されることを利用して、設置した金属壁から電子を発生させ、この電子を試料に供給しようとするものである。

我々は絶縁性試料（アルミナ基板）の周辺に金属壁を設置して非単色化 XPS 測定を行い、Al2p スペクトルのチャージシフト量より、金属壁から発生する電子の供給について検証した。また不均一帯電が生じる試料（ポリビニルアルコール粉末、酸化ネオジム粉末）に適用し、緩和効果の確認を行った。

2. 実験

純度 99.6wt% のアルミナ基板（厚さ 1mm）を 8mm×15mm にカットし、アセトンにて超音波洗浄を行った。その後市販の両面テープを用いて、試料ホルダーのほぼ中央にマウントした。金属壁は長片 18mm、短片 10mm、高さ 6mm のコの字型に加工したものとし、Fig. 1 に示すようにア

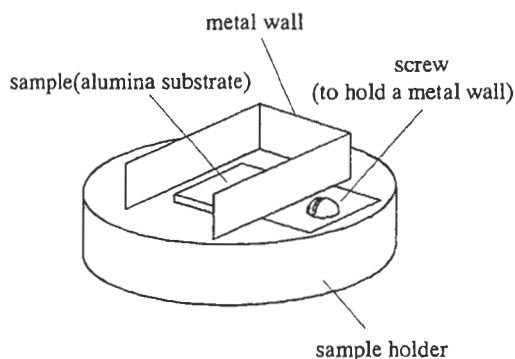


Fig.1 Sample and metal wall mounted on sample holder.

ルミナ基板を囲むように設置した。金属壁材としては、Ni板のほか Ni板に C, Al, Au を蒸着したものを用意した。金属壁を設置した試料ホルダーは、コの字型の開口部が分光器側に向くようにして分析チャンバー内に導入した。

装置は、ULVAC-PHI 社製 ESCA5400 を用いた。エネルギー分析器のキャリアレーションは、Ag3d5/2 スペクトルの束縛エネルギー値 (368.3eV) [9] を用いて行った。励起 X 線源には Mgkα 線 (1253.6eV, 14kV-300W) を用いた。尚、蛍光板を用いて確認した Mgkα 線の照射面積は φ 約 35mm であった。パスエネルギーを 17.90eV、分析領域を φ 0.6mm、光電子取り出し角を 45° に設定し、Al2p スペクトルの測定を行った。

得られた Al2p スペクトル (Al-oxide ピーク) について、束縛エネルギー値及びチャージシフト量を評価した。チャージシフト量は、Al-oxide ピーク本来の束縛エネルギー値を 74.4eV [9] として算出した。

3. 結果と考察

3. 1. 金属壁からの電子供給

Ni 板の金属壁を設置しない場合と設置した場合に得られた Al2p スペクトルを Fig. 2 に示す。Fig. 2 に示したように、Al2p スペクトルの束縛エネルギー値は、金属壁を設置しない場合、

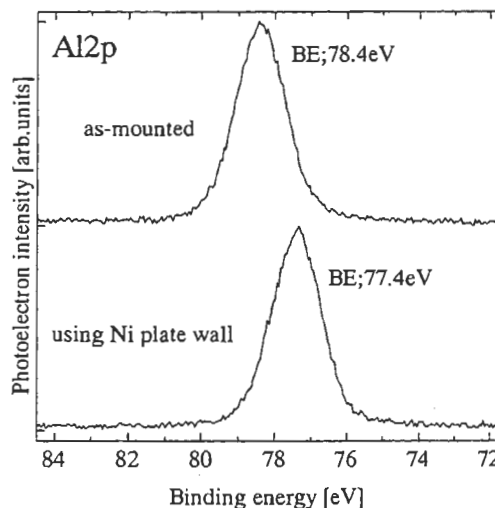


Fig.2 XPS spectra of Al2p from alumina substrate. BE means the binding energy.

設置した場合でそれぞれ、78.4eV, 77.4eV であり、金属壁を設置した場合は設置しない場合に比べ、1.0eV 小さくなった。従って金属壁の設置によって、チャージシフト（すなわち帯電）が小さくなるのがわかる。

以上の結果は、金属壁を設置することによって、試料に対して何らかの電子供給があることを示唆している。

次に電子発生効率の異なる金属壁を用いて、金属壁の電子発生効率と Al2p スペクトルのチャージシフト量の関係を調べた。

まず各金属壁材の Mgk α 線励起による電子発生効率の算出を行った。各金属壁材を分析試料として、束縛エネルギー0~1253eVの範囲でXPSワイドスキャン測定を行い、得られたワイドスペクトルの面積強度を評価した。各金属壁材のワイドスペクトルの面積強度について、C蒸着材のワイドスペクトルの面積強度に対する比を算出し、これを各金属壁材の電子発生効率とした。算出結果をTable 1にまとめる。Table 1より、金属壁材の電子発生効率はAu蒸着材が最も大きく、C蒸着材の3.7倍であることがわかる。

Table 1 Electron yields of metal wall materials.

metal wall material	electron yield*
C deposited	1.0
Al deposited	1.2
Ni plate	2.6
Au deposited	3.7

*Electron yields are normalized by the value of C deposited wall.

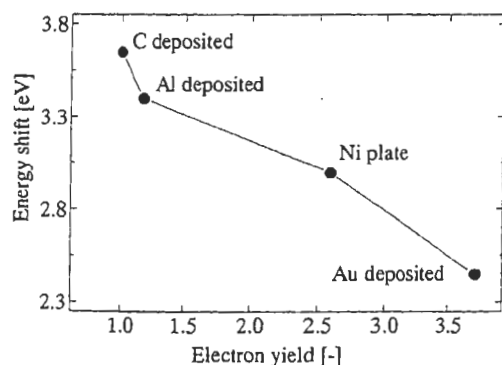


Fig.3 Relationship between the energy shift of Al2p and the electron yield of metal wall.

Fig. 3 に金属壁材の電子発生効率と Al2p スペクトルのチャージシフト量の関係を示す。Fig. 3 より、Al2p スペクトルのチャージシフト量は、Cを蒸着した金属壁、Alを蒸着した金属壁、Ni板の金属壁、Auを蒸着した金属壁の順に小さくなっており、金属壁の電子発生効率の増加に伴いチャージシフト量が小さくなる傾向を示した。

これらの結果は、測定時の非単色化 X線照射により金属壁から電子が発生し、この電子が試料に供給されることを示している。

3. 2. 不均一帯電の緩和効果

ナカライテスク社製ケン化度 99~100mol% のポリビニルアルコール（以下、PVA）粉末及び日本電球工業社製純度 99.999%の酸化ネオジム（以下、Nd₂O₃）粉末を試料として、不均一帯電の緩和効果を調べた。これらの粉末は、アルミナ基板（8mm×15mm、厚さ1mm）上の全面に市販の両面テープで固定し、絶縁状態にした。これを試料ホルダー上にマウントし、Ni板にAuを蒸着した金属壁を設置した。測定条件は、前述のAl2pスペクトルの測定条件と同じとし、PVA粉末についてはCl1sスペクトル、Nd₂O₃についてはNd3dスペクトルの測定を行った。

Fig. 4 に、絶縁状態にした場合（電子中和銃を用いず、金属壁を設置しない場合）、電子中和銃を用いた場合、金属壁を設置した場合において、PVA粉末の測定面から得られたCl1sスペクトルを示す。Fig. 4 に示したように、絶縁状態にした場合に得られたCl1sスペクトルには、低束縛エネルギー側にブロードニングが認められた。これは測定面に不均一帯電が生じていることを示している。従って絶縁状態にする方法 [7] では、測定面に生じた不均一帯電の緩和は困難であることがわかる。

エミッション電流21mA、電子エネルギー20eVの設定にて電子中和銃を用いた場合に得られたCl1sスペクトルにも、低束縛エネルギー側にブロードニングが認められた。尚、エミッション電流を20~25mA、電子エネルギー5~40eVの範囲で電子中和銃を用いたが、ブロードニングを抑えることはできなかった。従って電子中和銃を用いる方法 [8] でも、不均一帯電を緩和することは困難であることがわかる。

金属壁を設置した場合に得られたCl1sスペクトルには、ブロードニングは認めらず、PVAの

化学状態を示すピーク (C-C, C-O) が明確に認められた。また C1s スペクトルの半値幅は、絶縁状態にした場合、電子中和銃を用いた場合、金属壁を設置した場合でそれぞれ、3.3eV, 3.2eV, 3.0eV であり、金属壁を設置した場合に、半値幅は最も小さくなった。従って金属壁の設置により、PVA 粉末の不均一帯電が緩和されたことがわかる。さらに C-C 結合を示すピークの束縛エネルギー値は 285.5eV であり、チャージシフト量が 1eV 未満 [10] であることから、測定面の全体的な帯電もほとんど中和されたことがわかる。

Fig. 5 に、絶縁状態にした場合 (電子中和銃を用いず、金属壁を設置しない場合)、電子中和銃を用いた場合、金属壁を設置した場合において、Nd₂O₃ 粉末の測定面から得られた Nd3d スペクトルを示す。Fig. 5 に示したように、Nd3d スペクトルにおいても金属壁を設置した場合にのみ、ブロードニングは認められなかった。従って Nd₂O₃ 粉末についても、金属壁の設置に

より、不均一帯電が緩和されたことがわかる。また Nd-oxide ピークの束縛エネルギー値は 985.0eV であり、チャージシフト量が 3eV 程度 [11] であった。このことから測定面の全体的な帯電はなくなりますが、不均一帯電は緩和されることがわかる。

以上に示したように、金属壁を設置する方法でのみ、PVA 粉末及び Nd₂O₃ 粉末に生じた不均一帯電の緩和が可能であった。

PVA 粉末や Nd₂O₃ 粉末のような絶縁性試料は、アルミナ基板により絶縁状態としても、測定面上の粉末個々の帯電の大きさは変化せず、不均一帯電は緩和されない。従って測定面に電子を供給することにより、不均一帯電を緩和させる必要がある。しかし電子中和銃では、一方向からの電子線照射 (装置構成上、照射角度は測定面に対し 45°) となるため、粉末試料のように測定面の凹凸が著しい試料では、一様に電子が照射されない。一方、金属壁を設置した場合には、電子の発生源が試料を囲むように存在するた

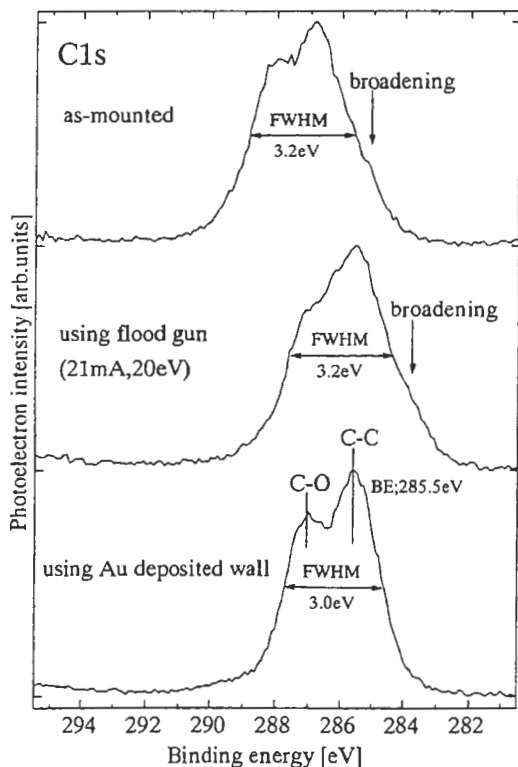


Fig.4 XPS spectra of C1s from PVA powder. FWHM means the full width half maximum. BE means the binding energy.

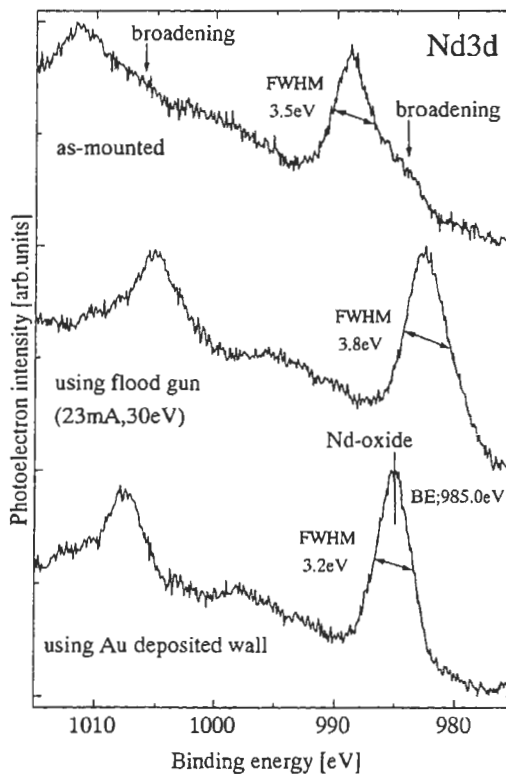


Fig.5 XPS spectra of Nd3d from Nd₂O₃ powder. FWHM means the full width half maximum. BE means the binding energy.

め、あらゆる方向から電子が照射される。このため測定面の凹凸によらず、一様に電子が照射されると考えられる。

以上のことから、我々が考案した金属壁を設置する方法は、絶縁性試料及び表面の凹凸が著しい試料に生じた不均一帯電の緩和に有効であるといえる。

3. 3. 試料に供給される電子

Fig. 6はAu蒸着材のXPSワイドスキャン測定により得られたワイドスペクトルである。Fig. 6からわかるように、束縛エネルギー1200eV以上における光電子強度は、束縛エネルギー90eV付近に見られるAu4fなどのピーク成分に比べ、極めて大きくなっている。束縛エネルギー1200eV以上の電子は、運動エネルギーが50eV以下の低エネルギー電子である。従って試料周辺に設置された金属壁からは、低エネルギー電子が多く発生していることがわかる。金属壁は試料の近傍に設置されていることから、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やすく、試料に吸収されやすい。測定面の帯電が不均一である場合、帯電が大きい領域ほど、作用するクーロン力が大きくなる。このため金属壁から発生した電子は、帯電が大きい領域に多く吸収され、この結果、帯電が均一化されると推定される。

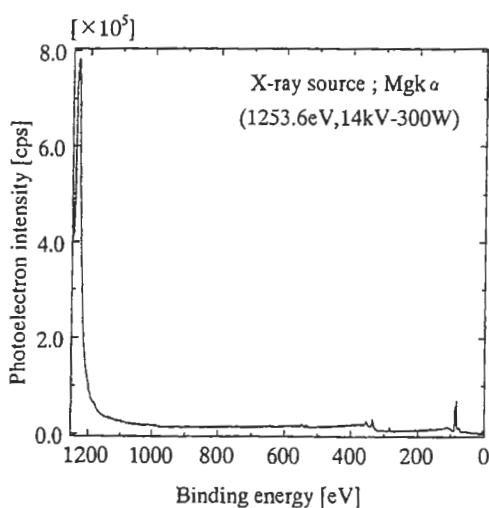


Fig.6 XPS wide scan spectrum from Au deposited wall material.

以上のことから、金属壁から発生した電子の内、主に50eV以下の低エネルギー電子が試料に供給され、不均一帯電を緩和すると推定される。

4. 結言

非単色化XPS測定時における不均一帯電の緩和法として、試料周辺に金属壁を設置する方法を考案した。金属壁材の電子発生効率とアルミナ基板から得られるAl2pスペクトルのチャージシフトの関係から、測定時のX線照射によって金属壁から発生した電子が試料に供給されることを確認し、不均一帯電に起因する光電子スペクトルのブロードニングを抑えられることを実証した。

本法では、電子発生源となる金属壁が試料を囲むように設置されている。このため帯電の緩和に有利な低エネルギー電子が、測定面の凹凸によらず一様に電子が照射される。また帯電が大きい領域に多くの電子が吸収され、この結果、不均一帯電が緩和される。

本法は、絶縁性が高い試料や表面の凹凸が著しい試料等に幅広く適用できるという利点がある。また任意のXPS装置に簡単に応用できる上、条件制御の必要もないことから、簡便かつ実用上極めて適用範囲が広い方法である。

参考文献

- [1]P.Swift,*Surf.Interface Anal.*, 4,47 (1982).
- [2]A.Cros,*J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom.*, 59,1 (1992).
- [3]大西 孝治,堀池 靖浩,吉原 一紘,"固体表面分析II (講談社サイエンティフィック)",P553 (1995).
- [4]T.L.Barr,*J. Vac. Sci. Technol.*, A 7,1677 (1989).
- [5]A.Fernandez,et al.,*Surf. Interface Anal.*,22 ,111 (1994).
- [6]古曳 重美,*J. Surf. Anal.*, 2 2,187(1996).
- [7]Xiang-Rong Yu,H.Hantsche,*Surf.Interface Anal.*, 20,555 (1993).
- [8]D.Briggs,M.P.Seah編,合志 陽一,志水 隆一監訳,"表面分析上巻 (アグネ承風社)",P.233 (1990).

- [9] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol and K.D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Ed. by J. Chastain)", P.55 and P.121, Publ. by Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division (1992).
- [10] G. Beamson, D. Briggs, "High Resolution XPS of Organic Polymers", P.96, Publ. by John Wiley & Sons Ltd. (1992).
- [11] Sarma, D.D., Rao, C.N.R., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 20, 25 (1980).

議論

査読者 古曳 重美 (九州工大)
薄木 智亮 (住友金属工業)

古曳: 本報告は絶縁物試料のXPSにおいて重大な問題となる不均一帯電の緩和法について述べており、大きな空間分布を持つ非単色化 X 線と分析領域近傍に設置した大きな収率を有する二次電子発生源の特徴を生かし、実用的な光電子ピークのブロードニング補正に成功している。従来から知られているように絶縁物試料のXPSにおける帯電の緩和には多量の Stray electron (Kinetic energy ~ 0eV) が必要であり、これを最近の市販装置中で意図的に制御しようという試みは評価できる。今後、本法を更に発展させ定量的な帯電緩和法に展開して頂くことを希望する。

著者: 今後の展開として、本法を単色化XPSの帯電中和法として用いることを考えています。実験を開始しており、現在のところ、サファイア基板から得られる Al2p スペクトルのチャージシフトを 10eV 以下にできることを確認しています。今後、金属壁の大きさや金属壁間の間隔を変化させて、チャージシフトとの相関を調べたいと考えています。

薄木: 実用的に有意義な論文です。さらに、有効性を主張するために、次の4点について、検討ください。

1. 本論文では、X線が、金属壁に照射されることが前提となっています。この前提をもう少しはっきりさせるために、X線の照射面積を記述することはできま

せんか。

2. 金属壁からの電子供給の節 (p3の最初の部分の電子発生効率について)

電子発生効率については、定義がはっきりしません。本論文での定義を書いてください。(XPS ワイドスキャンの面積強度のC蒸着材に対する比とか) また、金属壁材のXPSスペクトルは、壁の状態で測定したのではなく、それを分析試料として測定したものと思いますが、誤解の無いように明記してください。

3. 不均一帯電の緩和効果の節

不均一帯電が防止されている Fig. 4 下段のスペクトルにおいて、全体的にチャージアップがほとんどなくなっているように思えます。金属壁を設けることにより、チャージアップが無くならないもの、たとえば、最初に記述のあったアルミナ等で不均一帯電がある場合でも、緩和作用があるのでしょうか。実験があれば、加えていただけないでしょうか。本工夫の有効性のポイントになると思えます。

4. 試料に供給される電子の節

Fig. 1 をみるかぎり、金属壁は、サンプルホルダーに直接つけられて設置状態にあります。絶縁されていても効果はあるのでしょうか。X線照射による 50eV 程度の光電子が、チャージアップを緩和するのであれば、金属壁が絶縁されていても効果があると思いますが、チャージアップの大きさ程度 (数 eV) の電子が効果を持つのであれば、金属壁の有無で差はないように思えます。検討されていれば、記述ください。

以上

著者: 以下、ご指摘いただいた4点についてそれぞれ回答いたします。

1. ご指摘にあるように、X線の照射面積を明確にしたほうがよいと思います。

「2. 実験」の節に、X線の照射面積に関する記述を加えました。

2. ご指摘にあるように、電子発生効率の定義が曖昧に感じましたので、修正しました。また金属壁材のワイドスキャン測定に関しても、金属壁材そのものが分析試料であることを明記しました。

3. 金属壁を設置しても全体的な帯電は

なくならず、不均一帯電のみが緩和されたものとして、Nd₂O₃ 粉末の実験を行っています。このため Nd₂O₃ 粉末の実験結果を論文に加えました。

4. 金属壁を絶縁状態にした際の試料の帯電緩和効果については、残念ながら実験を行っていません。従って金属壁から放出される電子の内、数 eV 程度のエネルギーをもつ電子（つまり金属壁を絶縁状態にすると放出されない電子）がどの程度不均一帯電の緩和に寄与しているかどうかについては何ともいえません。直感的には金属壁を絶縁しても帯電の緩和効果はあるのではないかと考えています。今後、ご指摘に従い、実験したいと思います。尚、論文中では、「50eV 以下の電子」が試料に供給され、不均一帯電を緩和すると記述しています。