

## 研究論文 X線光電子分光法における複合材料の試料固定方法の検討

森 行正

日本ガイシ㈱中央研究所

〒467-8530 名古屋市瑞穂区須田町 2-56

e-mail:yk-mori@ngk.co.jp

(2000年5月16日受付;2000年5月18日掲載決定)

金属-絶縁体複合材料をX線光電子分光法(XPS)にて測定する際の帯電補正条件を検討した。XPSでは試料を固定する際に試料ホルダーと確実に導通をとる方法が一般的であるが、複合材料では試料ホルダーと導通をとると絶縁体部分のみが帯電し、帯電補正が難しくなる。測定面の表面電位差が少なくなる様に試料固定方法を考慮した結果、測定試料を試料ホルダーと導通するのではなく、むしろ絶縁して固定した方が各元素のピークの半値幅が小さく、より良好に帯電補正できることが明らかとなった。

### Investigation of Mounting Methods in Composite Materials for XPS

Yukimasa Mori

NGK INSULATORS, LTD. Materials Research Laboratory

2-56 Suda-cho, Mizuho-ku, Nagoya city, Aichi 467-8530, JAPAN

e-mail:yk-mori@ngk.co.jp

(Received May 16, 2000; accepted May 18, 2000)

We investigated charge compensation of composite materials that consist of metal and insulator in X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Generally in XPS, mounting methods of specimen is certainly conductive to sample holder; to analyzer. In case of composite materials, it cause differential charging at only insulator parts in the same way. As a result of charge compensation taken mounting methods into consideration that surface potential was uniformity as possible, it was found that mounting methods insulated to sample holder is better with regard to full width at half maximum of photo electron peaks in measurement of composite materials.

#### 1.緒言

X線光電子分光法(XPS)の状態分析において、測定試料表面が均質であることは重要である。しかし、近年、セラミックス、高分子、金属等を混合して機能性を持たせた複合材料が多く開発されており、実際の測定試料表面は微構造や材料組成の観点からも不均質になっている。XPSの試料固定は、分光器(試料ホルダー)と被測定試料が導通するように、金属マスク(メッシュ)や導電テープを用いてことが一般的で

ある [1]。しかし、金属-絶縁体の不均質材料を金属マスク等によって保持すると金属部分のみ導電し、絶縁体部分が帯電する“不均一帯電”を生じる (Fig.1)。この不均一帯電は、金属-絶縁体とのVolume比や分散状態によって異なるため、測定条件に関する指針が求められている。本研究では金属-絶縁体複合材料の帯電補正条件を試料の固定方法から検討した。

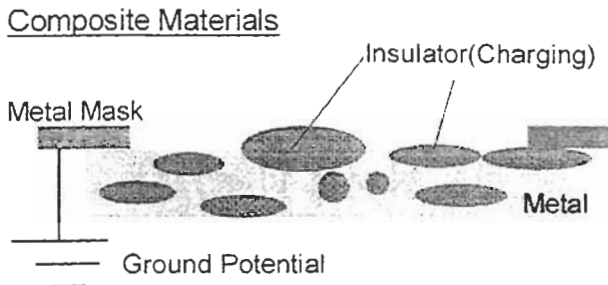
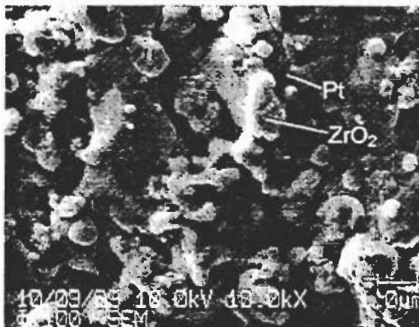


Fig.1. Schematic of Composite Materials

## 2. 実験方法

評価試料は、 $ZrO_2$  センサの電極に使用される  $ZrO_2$ -Pt 複合材料で、 $ZrO_2$  試料 ( $4 \times 20 \times 1$  mm) 表面上に約  $20 \mu m$   $ZrO_2$ -Pt 複合材料が存在する。X線回折 (XRD) により分析した結果では、結晶相は部分安定化ジルコニア相 (PSZ) と Pt 相のみであった。微構造を Fig.2 に示すが、Pt マトリックス中にサブミクロンの大きさの PSZ 粒子が分散しており、凹凸が大きく、不均質であった。

Fig.2. SEM Image of Pt/ $ZrO_2$  Electrode

評価装置は Physical Electronics, Inc 社製 ESCA-5700ci であり、X 線源は非単色化  $MgK \alpha$  線 (400W)、中和銃は付属の Model 04-090 を用いた。測定試料と X 線源、中和銃との幾何学的関係を Fig.3 に示す。中和電子は試料に対して斜め方向から入射する。

試料固定は (a) Mo マスク (6mm  $\phi$  孔径) で導通した場合と、(b) 絶縁テープ (市販) にて試料ホルダーと絶縁した場合の、2 種類の固定方法 (Fig.4) で測定し、それぞれ最適な中和条件を模索した。最適条件検討の際には、Pt  $4f_{7/2}$ 、Zr  $3d_{5/2}$ 、C  $1s$  のピーク強度、半値幅を比較した。ピーク位置は中点法 (ISO / TC 201/SC7 N23 P10 記載の (a) 法) [2] にて決定した。

なお、中和条件の検討は装置の制御パラメータにて行い、測定後に照射された電子をファラデーカップにて実測した。ファラデーカップで測定される電流は中和電子の一部であることから相対的な比較となる。

半球型分光器の Pass Energy は 23.5eV、ステップ幅 0.1eV で、インプットレンズのアパチャー径は  $\phi$  0.8mm にてスペクトルを収集した。

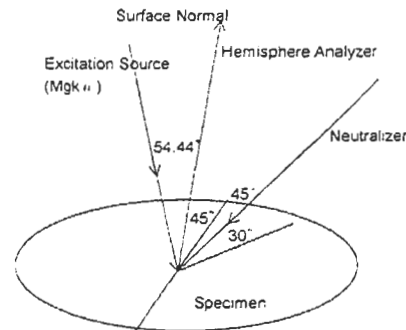
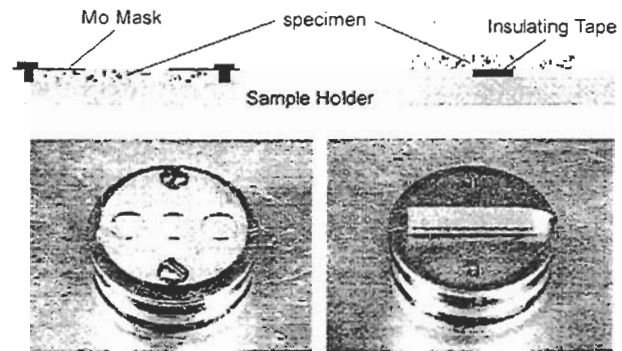


Fig.3. Geometry of Device Components



(a) Mounting by Mo mask (b) Mounting by insulating tape

Fig.4 Mounting Methods in Composite Materials

## 3. 実験結果

Fig.5、Fig.6 及び Fig.7 に Mo マスク及び絶縁テープ各々の固定方法で、中和条件を変化させた時の Pt  $4f_{7/2}$ 、Zr  $3d_{5/2}$ 、C  $1s$  ピークの結合エネルギー、ピーク半値幅、ピーク強度及び中和銃の電流値を示す。ピークの半値幅が最も小さい中和条件を最適条件と考え、Mo マスク固定での装置パラメータは Energy : 3%、Emission : 18 及び Energy : 1%、Emission : 20 であった。一方、絶縁テープ固定では Energy : 1%、Emission : 15 及び Energy : 3%、Emission : 15 が最適であった。絶縁テープ固定に比べ、Mo マスク固定の方が中和銃の電流値が大きく、

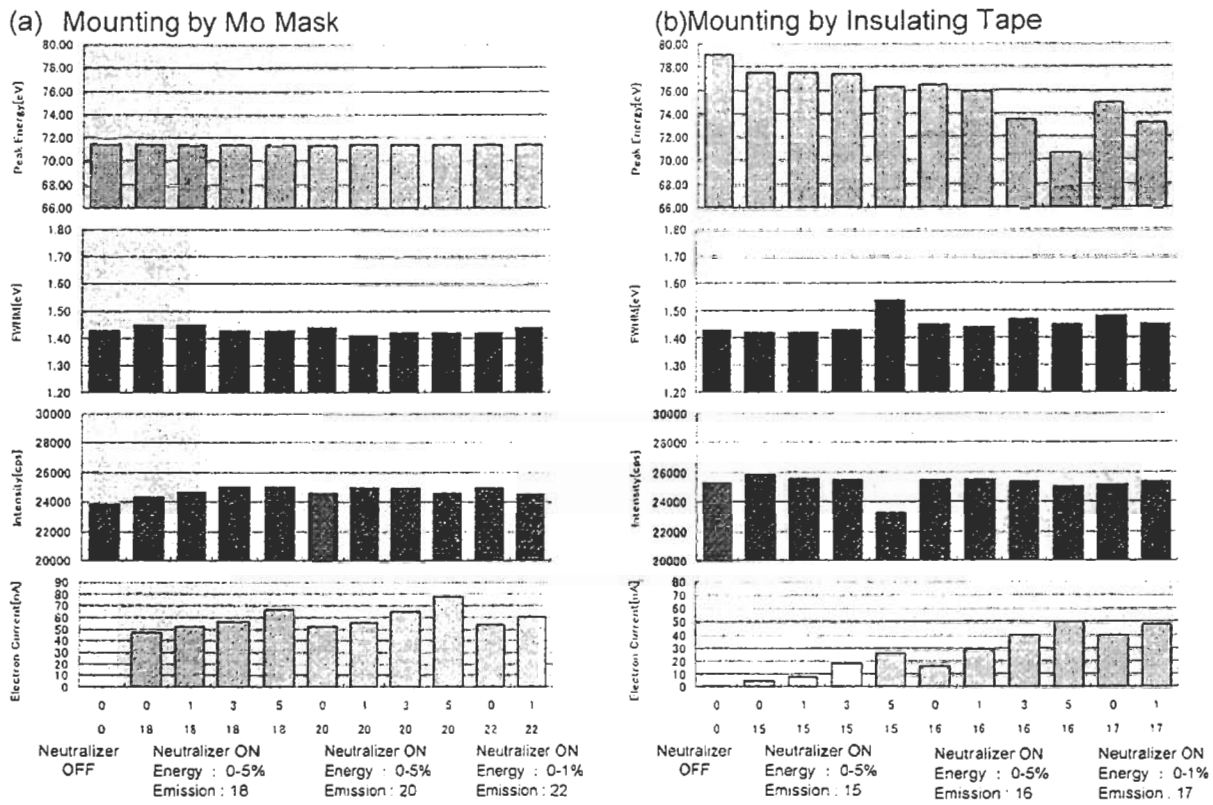


Fig.5 Comparison of Pt 4f<sub>7/2</sub> Peak with Various Neutralizing Conditions  
(Binding Energy, FWHM, Intensity, Neutralizer Relative Current)

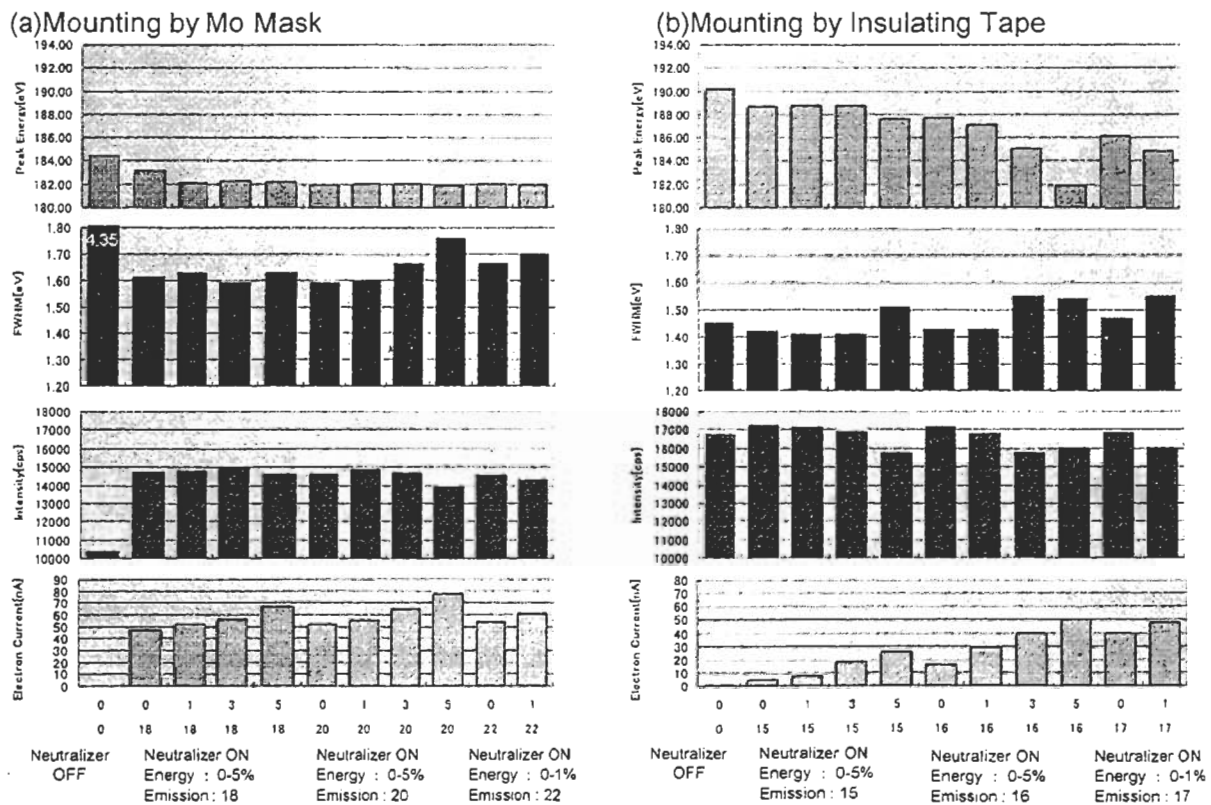


Fig.6 Comparison of Zr 3d<sub>5/2</sub> Peak with Various Neutralizing Conditions  
(Binding Energy, FWHM, Intensity, Neutralizer Relative Current)

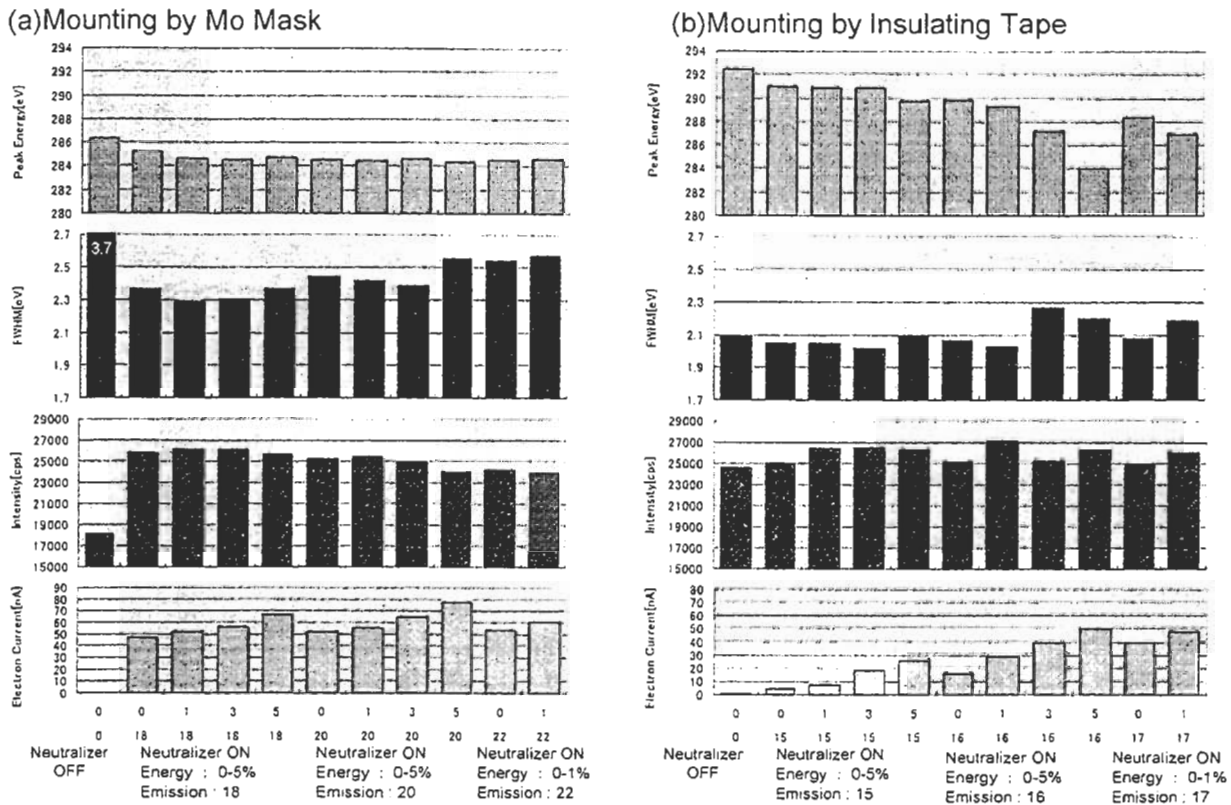


Fig.7 Comparison of C 1s Peak with Various Neutralizing Conditions  
(Binding Energy, FWHM, Intensity, Neutralizer Relative Current)

帯電補正にはより多くの電子を表面に供給しなければならなかった。中和銃 OFF、最適な中和条件、中和電子過多の条件で測定した各スペクトルを Fig.8 に示す。Mo マスク固定で中和銃を作動させていない状態では Zr 3d<sub>5/2</sub>、Zr 3d<sub>3/2</sub> ピークが分離せず、ZrO<sub>2</sub> 粒子が不均一に帯電していた。また、表面汚染の C 1s ピークも半値幅が大きく、ZrO<sub>2</sub> 粒子と Pt とでも帯電量が異なっていた。中和銃を作動させて最適条件を模索すると、Pt 4f ピークは大きく変化しないのに対し、Zr 3d ピークは低結合エネルギー側へシフトして、Zr 3d<sub>5/2</sub>、Zr 3d<sub>3/2</sub> ピークが分離するようになった。また、C 1s ピークも半値幅が小さくなった。更に、中和電子を過剰に供給すると Zr 3d、O 1s ピークがより低エネルギー側へシフトして、C 1s ピーク半値幅が増加する傾向が見られ、ZrO<sub>2</sub> 粒子と Pt とで帯電量が異なる状態となった。

一方、絶縁テープ固定で中和銃を作動させていない状態では Pt 4f、Zr 3d、C 1s 全てのピークが帯電

していたが Zr 3d<sub>5/2</sub>、Zr 3d<sub>3/2</sub> ピークは分離していた。また、C 1s ピークも Mo マスク固定の場合よりも、半値幅が狭くなっていた。中和銃を作動させる前では、試料全体がより均一に帯電している状態であった。中和銃を動作させて最適条件を模索すると、中和条件に対してピーク位置は全体的に大きく変化し、各元素のピーク半値幅は僅かながら小さくなった。中和電子過剰の条件では、最適条件よりピーク強度及び半値幅が劣化していた。

#### 4. 考察

2 種類の試料固定方法による各元素の結合エネルギーと半値幅を表 1 にまとめた。最適中和条件での Pt 4f<sub>7/2</sub> ピークの半値幅は Mo マスク固定と、絶縁テープ固定とで差異は無いが、Zr 3d<sub>5/2</sub>、C 1s では絶縁テープ固定の方が共に小さくなっていた。なお、Mo マスク固定の C 1s ピークは低結合エネルギー側へ裾を持つ形状であった。また、各ピークの結合エ

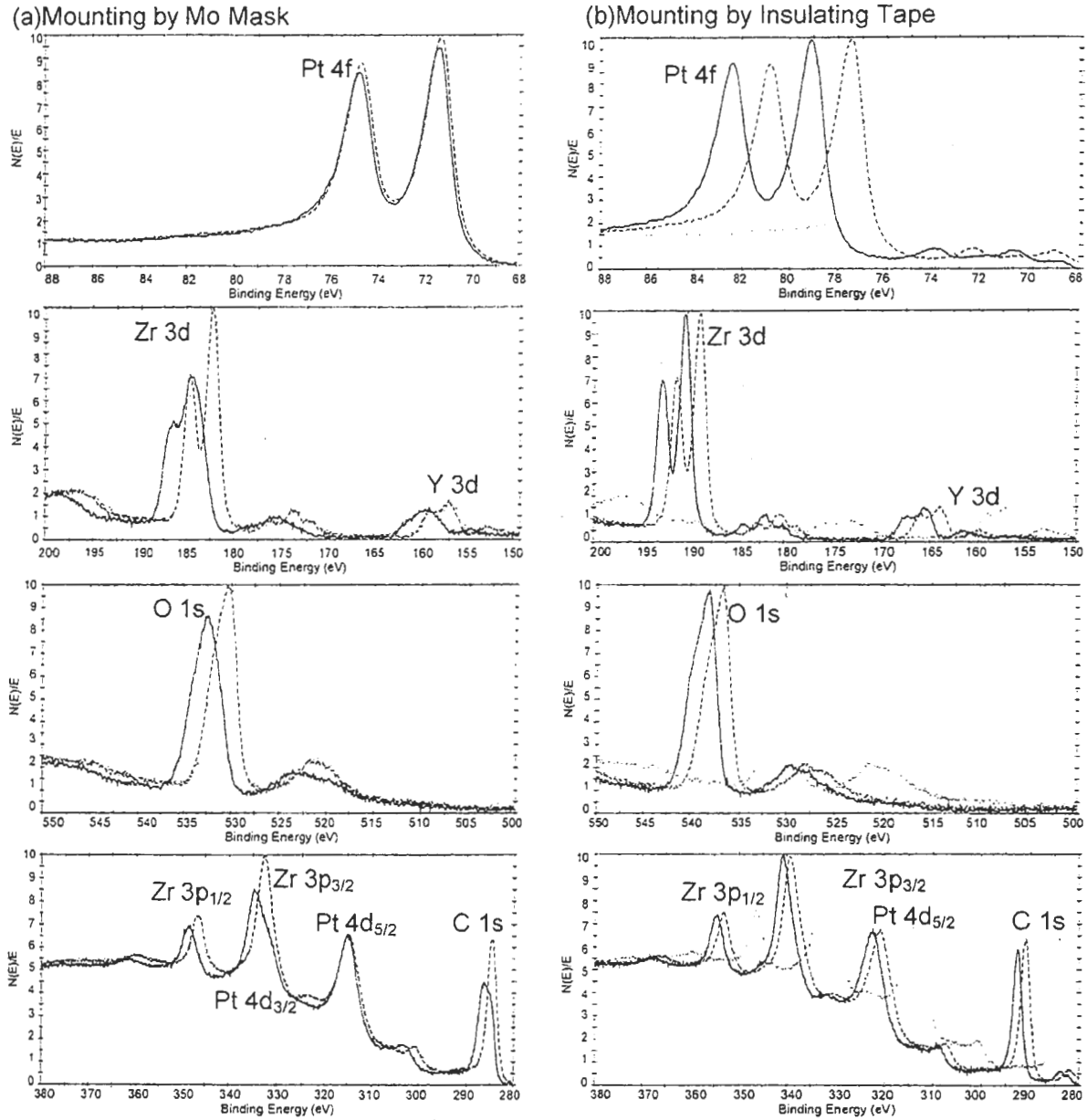


Fig.8 Comparison of Spectrums of Pt 4f, Zr 3d, O 1s, C 1s (by Mo mask and insulating tape)  
 (a)Neutralizer off(solid line ———), (b)Optimized neutralization(dashed line- - - )  
 (c)Too much neutralization electrons (dashed line .....)

Table1. Binding Energy of Pt 4f, Zr 3d, and C 1s photoelectron peak and FWHM in parentheses

		Binding Energy [eV]			Interval of peaks [eV]	
		Pt 4f <sub>7/2</sub>	Zr 3d <sub>5/2</sub>	C 1s	Zr 3d <sub>5/2</sub> -Pt 4f <sub>7/2</sub>	Zr 3d <sub>5/2</sub> -C 1s
Mo Mask	Neutralizer off	71.46 (1.43)	184.50 (4.35*)	286.39 (3.70)	113.41	101.89
	Optimized Neutralization	71.38 (1.43)	182.29 (1.59)	284.54 (2.31)	110.91	102.25
Insulating Tape	Neutralizer off	79.09 (1.43)	190.25 (1.45)	292.44 (2.09)	111.16	102.19
	Optimized Neutralization	77.45 (1.43)	188.73 (1.41)	290.91 (2.02)	111.28	102.18

(\*) FWHM of Zr3d (Zr 3d<sub>5/2</sub> and Zr 3d<sub>3/2</sub>)

エネルギー値を比較すると、Mo マスク固定の最適条件では、Zr 3d、O 1s ピークが絶縁テープ固定の場合よりも低結合エネルギー側へシフトしており、試料を絶縁した場合と Mo マスクで導通した場合とでは、Pt 4f<sub>7/2</sub> と Zr 3d<sub>5/2</sub> ピーク間のエネルギー値が僅かに異なっていた。Pt, ZrO<sub>2</sub> 表面に共通のコンタミ元素の C 1s ピークでは、絶縁テープ固定の方が半値幅が小さく、より最適に帯電補正できていると考えられた。これは、Mo マスク固定では Pt が導通しているために ZrO<sub>2</sub> 粒子の大きさや Pt との接触程度によって、ZrO<sub>2</sub> 粒子毎に帯電量が異なるために不均一帯電となる。この不均一帯電を中和銃で補正しようとして半値幅が最小になる条件を選択しても、全体的に過剰な中和電子を供給し続けた為に、Pt よりも負に帯電してしまったものと推定される。このような状態の模式図を Fig.9 に示すが、試料固定方法によって試料表面内の帯電量に差が生じ、加えて、表面形状の影響が要因となり、中和銃でうまく補正できない。中和銃での補正をより確実にするためには、試料を固定する際に、測定表面の帯電量の差異を少なくする工夫が必要である。

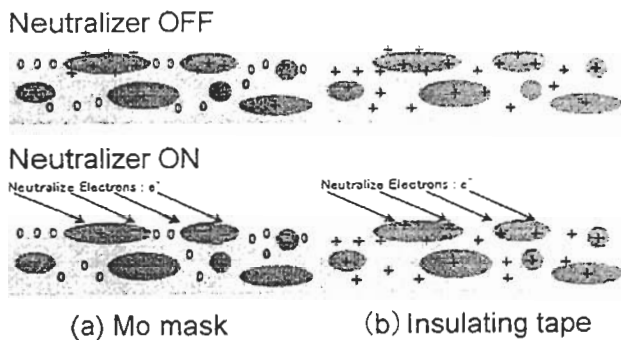


Fig.9. Schematic of surface charging

また、複合材料内の帯電状態の評価基準として、絶縁体材料のピーク半値幅や、最表面に共通な表面汚染物の C 1s ピークは重要であるが、これはひとつの目安であり相対的な基準である。“帯電補正された状態”とはどのような状態であるのかという絶対的な基準を明確にすることが今後の課題である。本測定結果をより妥当なものにしていくために、中和電

子を試料真上から照射し、表面形状の影響を受けにくい状態で評価する必要があるため、実験を継続していく。

## 5. 結論

金属-絶縁体複合材料を X 線光電子分光法(XPS)にて測定する際の帯電補正条件を検討した。XPS では試料を固定する際に試料ホルダーと確実に導通をとる方法が一般的であるが、複合材料では試料ホルダーと導通をとると絶縁体部分のみが帯電し、帯電補正が難しくなる。逆に、測定面の表面電位差が少なくなる様に試料固定方法を考慮した結果、測定試料を試料ホルダーと導通するのではなく、むしろ絶縁して固定した方が各元素のピークの半値幅が小さく、より良好に帯電補正できることが明らかとなった。

[PSA-99 ポスターセッションにて報告]

## [参考文献]

- [1] 日本表面科学会編、表面分析技術選書  
X線光電子分光法 丸善(1998)
- [2] ISO/TC201/SC7 N23 P10

\*\*\* 査読者: 堂前和彦(豊田中央研究所) \*\*\*

導体と絶縁物からなる複合試料の単色化X線源を用いた測定では導体部分の導通をとらない方が不均一チャージアップを抑制することは知られているが、本研究では非単色化X線源でも明確な違いが出ることを明らかにしており、XPSの利用に対して有用な情報を提供している。

## 質問・コメント

- 1) 実験方法に試料の形状・大きさおよび Mo マスクの穴径等のパラメータも明記してください。

「2.実験方法」に追記しました。

2)ピークのFWHMはどのようにして求めたのでしょうか?特にZr 3dピークは $3d_{5/2}$ と $3d_{3/2}$ ピークが分離している場合と重なっている場合がありますが、どのようにして $3d_{5/2}$ ピーク幅を決定されているのでしょうか?

Mo マスク固定で中和銃を使用していない場合はZr $3d_{5/2}$ 、Zr $3d_{3/2}$ ピークは分離せず Fig.6 及び Table 1 の値はZr 3dピーク全体の半値幅を示しています。半値幅及びピーク強度は装置付属ソフト(Multipak)を用いました。

3)絶縁テープ試料では中和銃最適条件でも未使用に比べてFWHMの向上は僅かです。最適条件を見つける手間や過剰中和によるスペクトル悪化の可能性を考えると、実用的には絶縁テープによる固定では中和銃を使う必要はないと考えていいのでしょうか?また、中和銃を用いることで試料の不均一チャージアップの有無を調べることは可能でしょうか?

今回、中和銃の使用により僅かに向上しています。材料やその表面形態によって変わることが予想されますので、一度は傾向を確認すべきと思います。

中和銃の使用によって半値幅が減少した場合は、不均一帯電していたと考えられ、どの元素が不均一帯電しているのかを推測できると考えています。

本研究では、中和電子が斜め入射のため、表面形状の影響を受けており、最適な中和条件決定に限界があると考えています。表面形状の影響を受けにくい真上入射の実験を継続していきたいと考えています。

4)絶縁テープを用いた方がピーク形状の変化は小さいにもかかわらず、IntensityのばらつきはMoマスクに対して同等か大きくなっているように見えます。Intensityの変化に関してどのようにお考えでしょうか?

絶縁テープ固定の場合、不適切な中和電子条件(Emission:15,Energy:5)が含まれているため、バラツキが大きく見えるものと思います。また、Zr 3dピークでは、半値幅が小さく、強度も高いため、最適な条件から少しでもずれると敏感に強度低下してしまう。そのためにバラツキが大きく見えるものと考えます。

5)Zrの強度が絶縁テープ試料の方が強くなっていますが、Moマスク試料とは同一試料、同一個所を測定されているのでしょうか?

同一試料を絶縁テープ固定→Moマスク固定→絶縁テープ固定→Moマスク固定と繰り返し測定しています。同じ傾向であったので後半の測定データを本実験結果に記載しました。測定個所は装置付属のTVモニターで合わせて、アパチャーφ800μmで測定しており、場所によるバラツキは小さいと考えています。また、Zr $3d_{5/2}$ ピークの強度の差異はZr $3d_{5/2}$ 、Zr $3d_{3/2}$ ピークの分離度合いをそのまま反映していると考えています。