

パウエル賞受賞記念

研究論文

XPS 分析時における試料温度測定

佐藤 史生

東北大学多元物質科学研究所 〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1

E-Mail : mtech@tagen.tohoku.ac.jp

(2001年4月16日受付 ; 2001年5月14日掲載決定)

XPS分析時に、X線やチャージアップ補正のための電子線、またスパッタリングのためのイオンなどの照射を受ける試料面の温度上昇がどの程度かは、測定時における試料状態を知る上で興味あるところである。温度測定に熱電対温度計や赤外線温度計などは使用が困難と判断し、融点が既知である金属や合金を試料とし、X線、電子線、イオンのそれぞれの照射条件による軟化や溶解状態を観察することによりおおよその試料温度を推定する簡便な手法を試みた。その結果、通常の測定条件においては室温24°Cで試料温度は50°C程度であることが分かった。

Temperature Measurement of Specimen in XPS Analysis

Toshio Sato

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
2-1-1 Katahira, Sendai 980-8577

(Received: April 16, 2001; accepted: May 14, 2001)

Temperature rises of the samples in XPS analysis, caused by X-ray radiation, direct interactions with the low energy electron beam for neutralization and ion sputtering for the cleaning of the surface of the sample, were measured for the different sources by using the metal and alloys, of which melting temperatures are known. The temperature of the sample was found to be lower than 50°C in the usual XPS measurements at the temperature of 24°C.

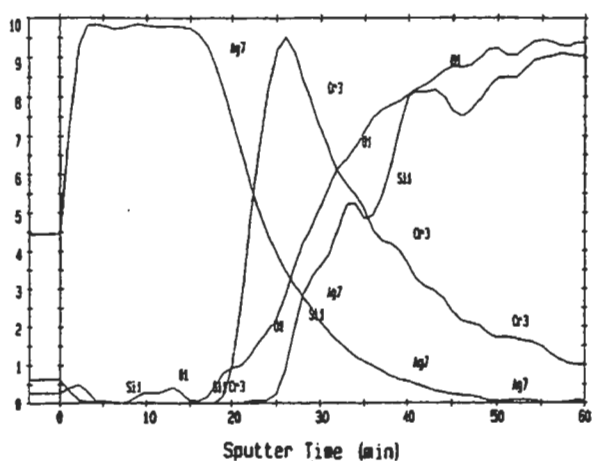
1. はじめに (試料温度測定の必要性)

ガラス基板上的の各種金属蒸着膜について、蒸着条件との関連で蒸着膜のガラスに対する密着性、表面反射率や酸化性などの検討を行っている。これらを左右する要因を知るために、蒸着膜の構成を明らかにすることが不可欠であり、とくに表面状態、蒸着膜成分どうし、および蒸着膜成分とガラス基板成分との拡散状態や、膜と膜、膜とガラス基板との境界における中間構成成分の把握が必要である。

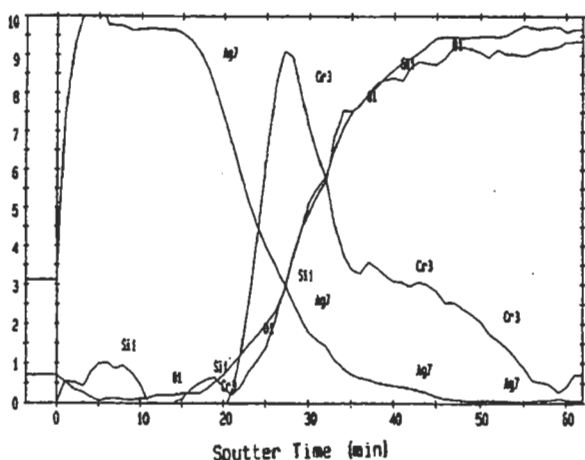
この研究は、ある機関と共同で大型反射望遠鏡用の主鏡を蒸着法にて作成している際の基礎的蒸着条件の資料を得るために行っている。

XPSを用いて蒸着膜表面からガラス基板に

いたるまで元素の深さ方向分析や化学結合状態の評価を実施しているが、イオンスパッタによる深さ方向分析のとき、蒸着膜とガラス基板との境界付近より深い部分においてはチャージアップ現象を起こしスペクトル形状を乱すことから、この対策として中和銃を使用し電子線照射による帯電補正を行っている。しかし、Fig. 1 (a, b) に示すように、中和銃を使用した場合にはガラス成分である酸素が金属蒸着膜中へ多く拡散しているように測定されている。電子線照射を行わずイオンスパッタのみの場合にはガラス成分である珪素と酸素はほぼ同一な深さ方向分布で測定されている。



(a) Concentration profiles of Si, O, Cr and Ag by using neutralization gun.



(b) Concentration profiles of Si, O, Cr and Ag by not using neutralization gun.

Fig.1. Depth profiles of Si, O, Cr and Ag in the thin Cr-Ag films formed on the glass.

この現象について、電子線照射の場合には熱拡散を起こしているのではないかと疑問が生じ、実際に試料温度はどの程度上昇しているかが問題となった。およそその見当をつけるため、以下に述べる簡易的な手法を用いて試料温度の測定を行ない、試料温度上昇について推定できる一定の結果を得たので紹介する。

2. 温度測定の手法

XPSでの測定試料には、X線ばかりではなく電子線、イオンなどが照射されており、この条件にて試料の温度測定を行う必要がある。熱電対や赤外線による温度計は使用が難しいと考えられ、このため低融点の金属や合金を用い、直接その軟化・溶解状態を観察し試料の温度上

昇を推定するという手法を試みた。

2-1 温度測定用試料

温度測定のために用意した試料は、金属ガリウム (融点29.6°C) や金属インジウム (融点156.6°C)、および融点が47~297°Cの低融点合金やハンダであるが、実際に使用した試料は金属ガリウムと融点47°C, 58°Cおよび68°Cの低融点合金 (大阪アサヒメタル社製U-アロイ) であった。供試試料の組成をTable 1に示す。

Table 1 Melting temperature and composition of Gallium metal and U-alloy.

Materials	M. T (°C)	composition (mass%)					
		Ga	Bi	Pb	Sn	Cd	In
Gallium	29.6	100					
U-alloy	47.0		42.3	22.9	11.0	8.5	15.3
	58.0		49.4	18.0	11.6		21.0
	68.0		50.0	25.0	12.5	12.5	

M. T : Melting Point

温度測定に用いる試料は、軟化・溶解状態を観察しやすいよう薄片にした。金属試料ブロック5g程度を試験管の中で外側から熱湯により加温溶解し、融点近くまで冷却した状態で約1mの高さからガラス板上に滴下し薄片状に固化させた。

Fig. 2に、滴下法にて得られた試料の外観を示す。この方法で厚さが約30~50 μ mの薄片試料が得られる。これを適宜カッターにより切断し成形して温度測定用試料とした。

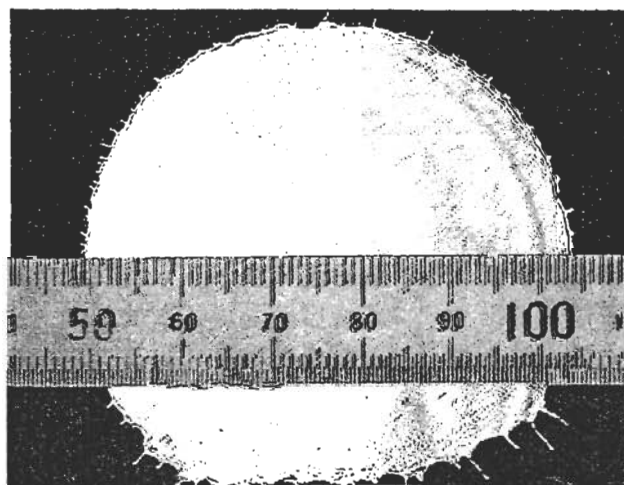


Fig.2. A thin film sample made by the dropping method.

上記のようにして作製した薄片試料が、溶解や滴下作業を行ったことにより酸化の影響や組成変動を起こし融点変化を起こしていないかどうかを確認するため融点測定を行った。ビーカー内の冷水中に木綿糸で薄片試料をつり下げ、hotting stirrerを使用して、ゆっくり攪拌しながら昇温速度 1°C/1.0min で加熱を行い軟化落下する温度を測定した。

測定の結果、表示の融点に対して ±1.0°C 以下であり、融点変化を起こしていないことが分かった。Fig. 3 に融点測定の様子を示す。

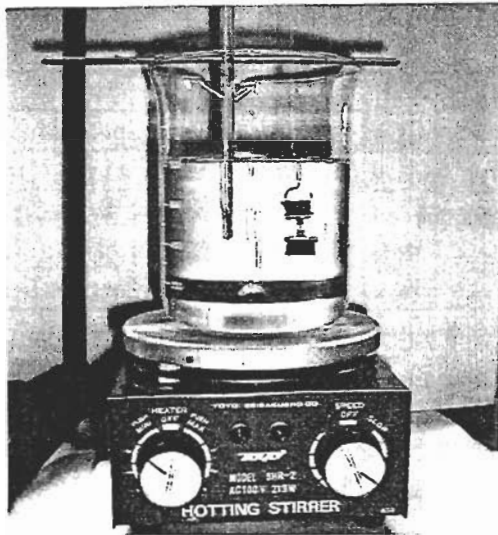


Fig.3 Apparatus for measurement of the melt-ing temperature of the thin film sample.

2-2 試料のセット

XPS 測定用試料ホルダーへの温度測定用試料のセットは、Fig. 4 および Fig. 5 に示すように、二枚のガラス板に低融点金属・合金（幅約 4mm、長さ約 15mm、厚さ約 50 μm）を約 8mm ほど外側に露出させた状態で挟み込み、試料ホルダーのネジ部を利用して固定した。これら二枚のガラスのうち下側のものには、試料ホルダーを通じての接地をはかるために ITO コーティングを施してある。このように固定した試料を装置内に導入する。

2-3 試料軟化・溶解状態の観察

二枚のガラス板で挟み支えた金属の露出部分に X 線・電子線・イオンをそれぞれ単独および組み合わせて照射し、合金・金属試料の軟化・溶解状態を装置ののぞき窓から目視ならびに試料位置調整用の CCD カメラを通じて観察する。試料表面において部分的にでも溶解状態が確認されたなら、その時点で融点と判断することとした。

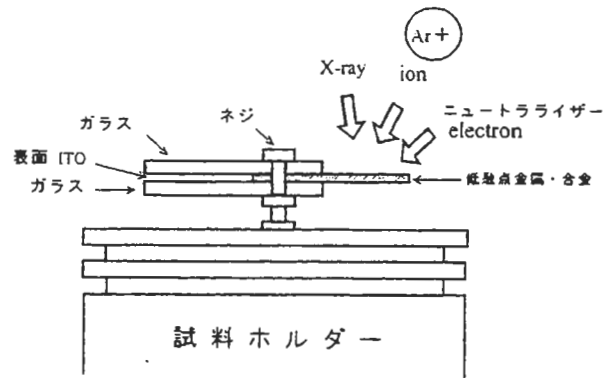


Fig.4 Schematic diagram of a sample holder.

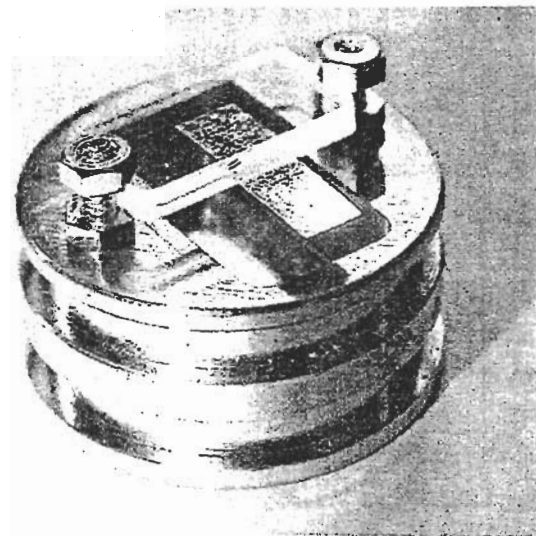


Fig.5 Setting of the sample to the holder

2-4 XPS 装置と動作条件

使用装置は PHI ESCA 5600MC/SAM である。Fig. 6 に、使用装置と軟化・溶解状態観察用の CCD カメラおよびのぞき窓の位置を示す。

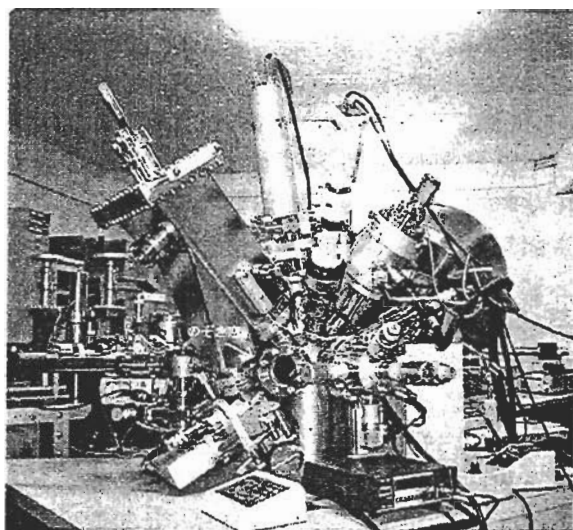


Fig.6 XPS instrument.

X線源、中和銃、イオン銃の動作条件をTable 2に示す。

Table 2 Operating conditions of the various sources for X-ray, the neutralization and ion sputtering.

単色化X線源	Al γ -ノド (2mm-filament) 出力 100~350W (14kV)
通常型X線源	Mg γ -ノド 出力 100~400W (14kV) 距離 1~5cm
中和銃	エネルギー範囲 1~20eV 対応する電流範囲 1~100 μ A 照射角度 約15°
イオン銃 (Ar ⁺)	エネルギー範囲 1~4keV イオン走査範囲 4×4mm

距離: X線源アノード先端と試料面間の距離
(2mm-filament): Al γ -ノド filamentの長さ

測定時の装置内真空度は、X線および電子線照射時 1.2×10^{-10} torr、イオン照射時 1.4×10^{-8} torrであった。

(a) usual condition

- ・ X線源: Mg-ka 300W 距離 5cm
- ・ 中和銃: 1eV
- ・ イオン銃: 3KeV 照射面積 4×4mm

(b) Maximum power

- ・ X線源: Mg-ka 400W 距離 1cm
- ・ 中和銃: 20eV
- ・ イオン銃: 4KeV 照射面積 4×4mm

温度測定は、X線、電子線、イオンをそれぞれ単独照射で行うとともに、X線と中和銃、X線とイオン銃、中和銃とイオン銃など、これらの出力条件を組み合わせても実施した。照射の保持時間はおのこの条件で10分とした。

2-5 試料電流の測定

温度上昇の寄与について考察するために、試料のみを流れる試料電流の測定も行った。測定は温度測定に用いた試料面(約4×8mm)にて行い、Fig. 7に示すように、試料面以外の部分はX線・電子線・イオンの照射を直接受けられないようテフロン等にて覆いを施した。

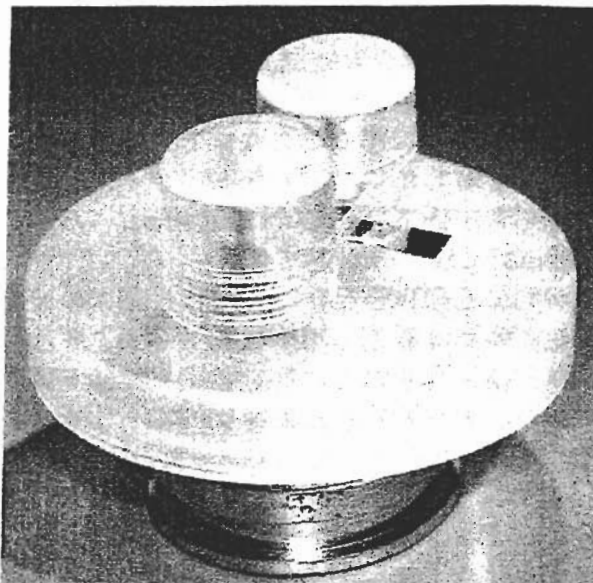


Fig. 7 A holder net-current measurements.

3. 測定結果

Fig. 8に、温度測定後の試料状態を示す。溶解を起こす際は、試料表面の光沢が変化し、イオン照射の中心部から小さな泡立ち状態が起こり、さらにすすむと液体の上に小さな酸化物が浮動する様子が観察され、全体としてはしだいに軟化して折れ曲がる。



Fig. 8 A view of the sample after measurements.

3-1 融点68°C試料の測定結果

融点が68°Cの低融点合金について、X線・電子線・イオンをそれぞれ通常測定条件から徐々に最大パワー条件まで、単独および複合照射を行ったが、すべてにおいて軟化・溶解は観察されなかった。

3-2 融点58°C試料の測定結果

融点58°Cの低融点合金は、最大パワーにてようやく溶解を起こした。この状態でX線源と試料面の距離を離したり、中和銃およびイオン銃のパワーを若干低下させると溶解は止まった。

3-3 融点47°C試料の測定結果

融点47°Cの低融点合金については、通常のXPS測定条件では軟化・溶解は起こらず、各線源のパワー条件を高めるに従い軟化・溶解が確認された。X線(Mg-kα)出力を400Wにした複合照射での結果は表3のとおりであった。

Table 3 The results of melting of the U-alloy of which the melting temperature is 47°C, for the case of the magnesium X-ray source in combination with the neutralization gun and ion gun.

X線(Mg-kα)		中和銃	イオン銃	溶解
出力 W	距離 cm	eV	keV	
400	1cm	20	3	×
400	1cm	12	4	○
400	2cm	20	4	○

○ : 溶解 × : 不溶解

3-4 金属Ga試料の測定結果

金属Ga試料の測定結果をTable 4に示す。

3-5 試料電流測定結果

試料電流の測定結果をTable 5に示す。

Table.5 The net current values for the different sources

項	目	試料電流(μA)
①	Mg-Kα 400W 5cm	- 0.3
②	電子銃 1eV(~1μA)	- 15.2
③	イオン銃 3keV	+ 1.1
④	① + ②	- 24.7
⑤	② + ③	- 13.2
⑥	① + ③	+ 0.9
⑦	① + ② + ③	- 17.4

4. まとめ

測定結果からX線、電子線、イオン照射による試料の温度上昇について、おおよその範囲で分かったことは以下のとおりである。

(1) 中和銃による電子線照射のみでは最大パワーにおいても試料温度は30°C以下である。

Table 4 The results of melting of the Ga metal, of which the melting temperature is 29.6°C, for the different sources.

線源	Al-mono or Mg-kα		中和銃	イオン銃	溶解
	出力 W	距離 cm	エネルギー eV	エネルギー keV	
Al-mono	350	—	—	—	×
Mg-kα	200	1	—	—	×
	300	2	—	—	×
	300	1	—	—	○
	400	5	—	—	×
	400	3	—	—	○
中和銃	—	—	20	—	×
イオン銃	—	—	—	3	×
	—	—	—	4	○
中和銃 +	—	—	1	3	×
	—	—	5	3	×
イオン銃	—	—	12	3	○
	—	—	1	4	○
Mg-kα +	300	5	12	—	×
	300	5	20	—	○
中和銃	400	5	2.5	—	○
Mg-kα +	350	5	—	3	○
Mg-kα +	300	5	1	1	○
イオン銃					

(2) 金属Gaが溶解する30°C付近の条件(表4の○印)は、通常のXPS測定に近い。低融点合金での測定結果から通常のXPS測定条件における試料温度は47°C以下である。

(3) 最大パワー条件での試料温度は60°C程度と推定される。

また各線源の条件としては、

(1) 単色化X線の照射は、最大パワー(350W-2mm)においても30°C以下であり、中和銃やイオン銃の条件との組み合わせにおいても温度上昇に影響を与えなかった。

(2) 温度上昇に大きく影響を与えるのは、イオン銃の加速電圧であり、次いでMg-kα出力およびアノードと試料面との距離で、中和銃出力条件の影響は比較的小さい。

以上のことから、XPS測定時における試料

温度上昇について各線種の照射条件との関連で推定が可能であり、電子線照射による試料温度上昇も低いことが分かった。温度測定に用いた試料と実際のガラス上金属蒸着膜試料とでは熱伝導率が異なり完全に同一条件とは言えないが、通常のXPS測定条件において試料温度は50℃以下と推定される。この結果から、ガラス上金属蒸着膜分析においてガラス成分である酸素が電子線照射によって拡散を起こす要因は熱拡散によるものとは考えにくく、電子線照射誘起拡散の可能性が示唆され、現在検討中である。

今回、身近に用意できる低融点金属・合金を用いてXPS測定時における試料温度の測定を試みたが、手法は極めて簡便であるが、さらに詳細な温度測定を行うには、伝導熱、輻射熱、融解熱などの熱収支管理、温度測定用試料作成や保持状態の改善、各線種の照射形態、試料電流との対応、融点の基準化（軟化＝開始点、終結点、降伏点）など、精微な測定技術の確立が課題となる。

発表を勧めていただいたアルバック・ファイ K・Kの田中彰博氏、および低融点合金の提供にご協力いただきました本研究所の一色実教授に厚く感謝申し上げます。

〔参 考〕

U-アロイ (大阪アサヒメタル社製)

融点 (°C)	組 成 (%)				
	Bi	Pb	Sn	Cd	In
46.70	44.70	22.60	8.30	5.30	19.10
47.00	42.34	22.86	11.00	8.46	15.34
58.00	49.40	18.00	11.60		21.00
64.00	48.00	25.50	12.80	9.60	4.00
68.00	50.00	25.00	12.50	12.50	
70.00	50.00	26.70	13.30	10.00	
72.00	40.00	40.00	11.50	8.50	
78.80	57.00		17.00		26.00
91.50	51.65	40.20		8.15	
95.00	52.50	32.00	15.50		
100.00	50.00	28.00	22.00		
102.50	53.90		25.90	20.20	
124.00	55.50	44.50			
138.00	58.00		42.00		
150.00	40.00		60.00		

融点欄には溶解区域の降伏点を記したが、溶解の開始点と終結点の間に数℃の幅があるものもある。

査読者：名古屋工業大学 後藤敬典先生

【査読者】

技術上も実用上も大変興味有る正攻法の計測です。考察にも有るように実際の試料とモニターの試料が位置大きさともに異なるので直接の計測ではありませんが、定性的には良く特性をあらわしていると思われます。絶対的には± 20℃位と思うのですが如何でしょうか。

【著者】

ご指摘のとおり± 20℃位が妥当と思われます。その後、本文に記載しました滴下法による薄片試料作製と同様の方法で、スライドガラス上に Ga 金属および U-alloy 薄膜を付着させて、導電性を図ったものと図らない試料とで測定を行っております。融点が 47℃の U-alloy 試料では、本文掲載の最大出力パワー (X線源 Mg-kα 400W 距離 1cm, 中和銃 20eV, イオン銃 4KeV 照射面積 4 × 4mm) にても溶解しないことを確認しており、本文 3-3 の結果よりも試料温度上昇が低い結果となっています。また、金属 Ga 試料においては下記の結果を得ており、導通を図った試料では先の結果と同様の試料温度上昇となっています。

X線源 Mg-kα		中和銃 エネルギー eV	イオン銃 エネルギー keV	金属 Ga 導 通	
出力 W	距離 cm			有	無
400	5	—	3	○	×
400	5	1	3	○	○
300	5	—	3	○	×
300	5	1	3	○	○
200	5	—	3	○	×
200	5	1	3	○	×
—	—	1	3	×	×
—	—	1	4	○	○
—	—	—	3	×	×
—	—	—	4	○	×

○：溶解 ×：不溶解

測定において、試料の導通の有無により溶解の差にはっきり違いが見られます。イオン照射において、導通を図らない試料では電子線照射により中和がはかれることによってイオンを受ける量が増え、試料温度上昇に影響を与えているものと考えられます。

【査読者】

表 2 で、' Al アノード (2mm-filament) ' の意味は距離でしょうか？

【著者】

説明不足で申し訳ありませんでした。

使用しました装置、PHI ESCA 5600MC/SAM に装備されているモノクロメータの Al アノードには長さが 2mm と 7mm の 2 本のフィラメントがセットされており、長さ 2mm のフィラメントのものは最大出力 400W のとき照射面積が半値幅で直径が 1.2mm、長さ 7mm のフィラメントは照射面積が 1mm × 5mm 程度です。

注書きに追加させていただきました。

【査読者】

3-5 有効試料電流...、の ' 有効 ' は出入りの合計という意味のようですから ' 正味 (net) ' の方が好いと思います。

【著者】

ご指摘ありがとうございます。試料温度上昇が、X線、電子線、イオン照射時の試料電流とどのような関係にあるかを考察したいと考えて「有効」を表現しましたが、誤解を招きますので、単に「試料電流」と書き換えさせていただきました。

査読者：NKK 基盤技術研究所 名越正泰氏

【査読者】

XPS 測定における試料温度の概略がつかめて、XPS に携わっている方に非常に有用な情報を提供しています。温度測定に関しても興味深いアイデアが盛り込まれており、JSA で掲載すべき報告と思います。

【査読者】

本報告の温度上昇評価結果は装置依存性があると思いますので、測定条件をもう少し詳しく教えていただけたら助かります。X線出力に関して電圧×電流、Al モノクロの 2mm-filament とは？、X線入射角度、イオン種、イオン入射角度、などです。

【著者】

説明不足で申し訳ありません。

X線出力は 14kV で、Table 2 に挿入させていただきました。

「Al アノード 2mm-filament」の点は前記しました。

X線入射角度は水平試料面に対して、モノクロメータ X線源は 45°、コンベンショナル Mg X線源は 81° (垂直に対して 9° 傾斜) です。

イオン種は Ar⁺ で、Table 2 に挿入させていただきました。

イオン入射角度は、水平試料面に対して 50° です。

【査読者】

本報告での測定は、試料とグランド間の導通をとった状態で実施されていますが、試料をグランドから浮かせた状態ですと結果に違いがあるとお考えでしょうか？

【著者】

試料取付け時に ITO を用いないでガラスのみで試料をセットした場合や、試料台からグランドへのリード線をはずすなど、試料をグランドから浮かせた状態での測定も行っております。前記の後藤先生へのお答えの中で金属 Ga の測定例を示しましたが、特にイオン照射のときの対応 (導通状態の有無、電子線照射条件など) におきまして試料導通の有無の差ははっきり現れています。

【査読者】

融点 47°C と融点 58°C の試料での結果の差異が、文章だけではっきりしません。明確な差がありましたでしょうか。

【著者】

融点 58°C の試料は、最大出力 (X線源 Mg-Kα 400W 距離 1cm, 中和銃 20eV, イオン銃 4KeV 照射面積 4 × 4mm) にてようやく溶解しました。この条件が確認できましたので敢えて表示はしませんでした。この結果から、最大出力条件が試料温度 60°C 位と推定しています。Table 3 にて示しました融点 47°C 試料の測定結果と比較して、融点 47°C と融点 58°C 試料との差異ははっきり出ています。

X線Mg-Kα		中和銃 eV	イオン銃 keV	U-alloy	
出力 W	距離 cm			M. P47°C	M. P58°C
400	1	20	3	×	×
400	1	12	4	○	×
400	2	20	4	○	×
400	1	20	4	○	○

○：溶解 ×：不溶解

【査読者】

金属 Ga の融点 29.6°C は室温に近く、溶解するかどうかは室内温度や試料/装置の履歴など

が結果に影響を与えるように思います。測定に特に注意された点などありますでしょうか？

【著者】

測定に際して最も気になった点です。室内温度は 23 ~ 24 °C をキープしていますから、測定日が異なっても安心していきます。試料温度測定は他の測定がない日（私事の測定なので土曜日か日曜日）に行っていますので、装置履歴は無視できます。問題は各線源の条件を順次変えながら連続測定した場合の熱の蓄積、残存への配慮です。当初は条件ごとに1時間ほど間隔をおいて測定していましたが、測定を繰り返す中で5分間ほどの間隔でも十分に再現性のある測定が行え、熱の残存は無視できることが分かりました。現在は、高い出力条件から低い出力条件に移るときは念のため1時間間隔をおいていますが、順次出力条件を高くして測定を行う場合は5分間隔でSWのON/OFFを行っています。

【査読者】

試料が熔融に至る時間は、照射開始後どの程度でしょうか。注目すべき傾向がありましたらお教え下さい。

【著者】

当初、試料の軟化状態を装置ののぞき窓から観察を行いましたが、実際にはあまり好ましい方法ではありませんでした。本文にも記載（3. 測定結果）しましたが、CCDカメラでの観察では、溶解は試料の極表面から起こり、その後で軟化が始まります。そのため、溶解現象が確認された時点を融点としました。金属 Ga の場合、溶解は条件設定を行って SW・ON 後、約 10 ~ 20 秒ほどでリアルタイムで確認できます。

余分なことですが、各条件ごとに測定の保持時間は10分間をおいています。それは経時による溶解状態観察のこともありますが、理由はもうひとつあります。実は、本装置ではコンベンショナルX線源のアノード部を下げて試料面との距離を2cm以下にした場合には、試料面がアノード部分の陰になり CCDカメラによる観察が不可能になります。十分に時間をかけてからアノードを引き上げ試料表面の状態を観察する必要があります。

融点が47°Cの試料では融点確認に30秒ほどかかるのが普通で、傾向としましては、試料の融点が高くなるに従って溶解までの時間が長く、また試料の厚さが薄いほど早く溶解する傾向にあります。

【査読者】

有効試料電流の結果について考察をお願いします。

【著者】

X線、電子線、イオン照射時の試料電流と熱発生に因果関係があるかどうかと考へ測定条件ごとに試料電流を測定しましたが、現在のところ考察まで至っておりません。特にイオン(+)と電子線(-)での中和現象と熱(ジュール)発生との関係を、試料の実効表面電気抵抗値を含めてどのように考えればよいかなど、思案しております。今回はこのようなデータが測定されということで紹介にとどめたいと思います。

何かヒントになることがありましたら、ご教示いただきたいと思います。