

先端 XPS による解析事例紹介

三重大学工学部工学研究科技術部

梅田直明

umeda@elec.mie-u.ac.jp

1. はじめに

平成22年1月に三重大学全学の共用分析装置として XPS(ESCA)が導入された。XPS の特徴は励起プローブが X 線であるため、試料表面へのダメージが小さく、分析深さも数 nm と浅いため薄い膜を調べたいときなどに有効である。また、その他の特徴としては Li 以上の全元素の検出、化学状態の分析、イオンを用いたエッチングにより深さ方向の分析も行うことができる。

今回、本学に導入された機種はアルバック・ファイ (株) の PHI Quantera SXM である。X 線は Al K α のモノクロメーターであり、空間分解能 9 μ m という高分解能を有している。本報告では PHI Quantera SXM の機能および付属のデータ解析ソフトである MultiPak による解析結果を報告する。

2. PHI Quantera SXM の機能

2. 1. 帯電中和

本装置には中和機能が備わっているため、絶縁物試料の分析も可能である。XPS は試料に X 線を照射し、試料から出てくる光電子を分析することになるため絶縁物試料ではプラスの電荷が帯電することになりスペクトルがシフトするなど結果に悪影響を及ぼす。帯電を解消するためたいていの XPS には中和機能として低エネルギーの中和電子を供給することで中和を行う。PHI Quantera SXM にはさらに中和電子の供給を阻害する絶縁試料付近に存在する負電荷を低エネルギーイオンビームにより除去する機構も備わっている。図1から図4は実際に中和電子、イオンビームをオン・オフにして調べた結果である。O1s は通常 531eV 付近で検出されるため、中和機能の効果を確認することができる。

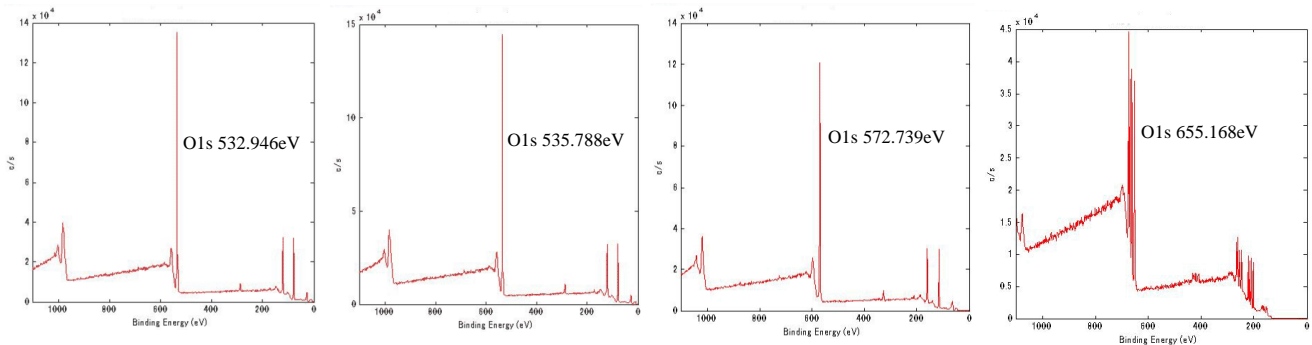


図1. 中和電子,イオンビームあり

図2. 中和電子のみ

図3. イオンビームのみ

図4. 帯電中和なし

2. 2. Angle 測定

Angle 測定は Angle 測定専用のプレートを用いて行う。この測定はプレートを回転させることで試料に照射する X 線の角度を変えて測定を行うことができる。標準は 45°で測定を行うが、角度を小さくすることで試料表面からの X 線の進入長が短くなるためより浅い領域の分析を行うことができる。反対に角度を大きくするとピークの強度が大きくなるという傾向がある。

3. 解析事例紹介

3. 1. ピークの干渉

各元素の分析においてたいていは1つの元素から複数の異なったエネルギーの光電子が放出され複数のピークが検出されるが、通常は一番強度の強いピークを測定する。このとき注意する点として相性

の良くない元素が存在するということである。例としてアルバック・ファイ（株）の Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy によると Fe は 2p_{3/2} の 707.0 eV、Co は 2p_{3/2} の 778.3eV である。Fe のオージェピークには 784 eV のものがあり、また、Co のオージェピークには 713 eV のものがある。各元素は結合等によりピークの位置が数 eV ずれることもあるため、スペクトルの干渉で結果に影響が出る可能性が考えられる。この干渉の影響を回避する方法としては測定するピーク位置の範囲を変更することで解決する。どうしても一番強度の強いピークで測定したい場合は eV ステップを小さくすることでピークの半値幅が減少する傾向があるためピークの干渉の問題を解消することができるかもしれない。

このピークの干渉に関しては一概には言えないが原子番号が大きい元素ほどピークの数が増加する傾向があるため気を付ける必要がある。

3. 2. 酸化膜の解析

depth profile 測定は Ar イオンによるエッチングを行うことで試料内部の分析を行うことができる測定であり、図 5、図 6 は depth profile 測定を行った結果である。この測定を行うことで深さ方向の元素の密度分布やピークの変位などを調べることができる。図 6 の結果から表面とエッチング 1 分後のみに酸化した錫と推測できるピークが 486~487nm に存在しているが、エッチング 2 分後以降は存在しないため、酸化膜は表面からエッチング 2 分程度の厚さであるということがわかる。図 5 の深さ方向に対する元素の密度分布をみても同様の推測ができる。

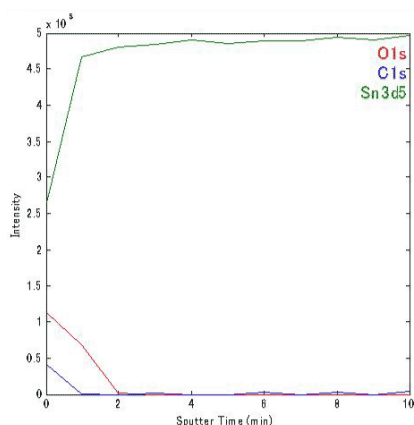


図 5. 深さ方向に対する元素の密度分布

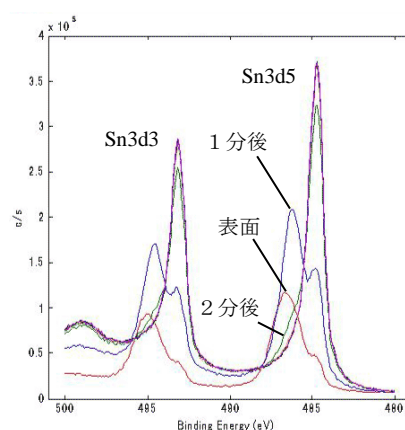


図 6. 深さ方向に対する Sn 元素のスペクトル

3. 3. スペクトルの分離

測定結果のスペクトルに複数のピークが含まれている場合は解析ソフトである MultiPak により分離を行うことができる。図 6 のスペクトルは少なくとも 2 種類のピークが存在することは容易にわかる。このことから図 5 の Sn3d5 を 2 つのスペクトルに分離して他の元素との密度分布の比較をしたものが図 7 である。

Sn3d5 を錫の金属と推測できる State1 と錫の酸化物と推測できる State2 のように 2 つの状態にピークを分離することで図 5 よりもより試料表面層の状態を知ることができる。

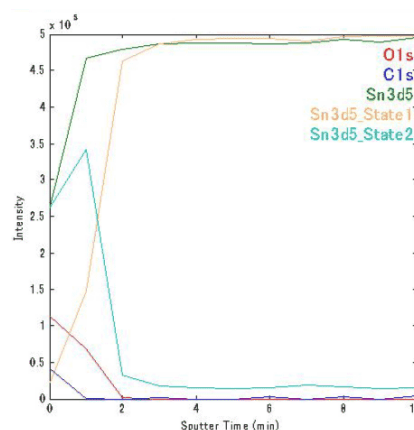


図 7. 深さ方向に対する元素の密度分布

「参考図書」

- Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy、John F. Moulder 他、ULVAC-PHI, Inc