

研究論文

XPS のチャージアップに関するノート

On the Charge-up Effect of XPS

河合潤, 水谷承靖, 林好一, 朝木善次郎, 北島義典*

Jun Kawai, Yoshinobu Mizutani, Kouichi Hayashi, Zenjiro Asaki, Yoshinori Kitajima*

京都大学 大学院 工学研究科 材料工学教室 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

*高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光研究施設 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

*Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1, Oho, Tsukuba 305-0801

(1998年5月12日受理; 1998年5月19日掲載決定)

(Received May 12, 1998; accepted May 19, 1998)

1. はじめに

絶縁物のXPS測定においては、チャージアップを避ける事[1]が、正しいピーク位置を計測する上でも、また、十分な強度の信号を得る上でも重要である。非単色X線を用いる場合には(例えば、アルミニウムターゲットX線管の場合には)、X線フィルタとして用いられるアルミ箔から試料へと電子が降り注ぎ、帯電中和されるので、チャージアップはあまり問題にならない。しかしながら単色X線を用いる場合には、チャージアップによるピークのシフトのみならず、サンプルが正に帯電するために、光電子を引き戻し、検出される電子の数が極端に減少する。

我々は、全反射X線光電子分光法[2-9]を開発してきた。この全反射X線光電子分光法では、細く絞ったシンクロトロン放射光を用いる事によって、XPS強度のX線入射角度依存性を測定し、表面積層膜の構造解析や化学状態解析を行ってきた。ところが光学顕微鏡用のカバーガラスに蒸着した銅(II)フタロシアニンを測定したところ、まったく信号が検出できないという事態を生じた。一方、シリコンウエハーに百オン

グストロームの銅(II)フタロシアニンを蒸着した場合には、チャージアップは生じなかった[4,7]。そこで、カバーガラスに銅(II)フタロシアニンを蒸着したような絶縁試料に対しても、全反射X線光電子スペクトルを測定する方法はないかを検討した。

2. 実験

実験は高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設 BL-11B を用いた。実験の詳細は、文献[3-9]と同様である。シンクロトロン蓄積リングの電子蓄積量は400から300 mA程度の間で実験した。ベンディングマグネットから取り出した放射光を、結晶モノクロメータによって単色化し試料に照射した。スペクトルは理学電機工業製の同心半球型電子分光器(XPS7000)で測定した。積算は2回から20回、強度に応じて積算した。

試料は、光学顕微鏡用のカバーガラス(18×18 mm²の面積, 0.15 mmの厚さ)に銅(II)フタロシアニンを真空蒸着によって400Å蒸着した試料を測定した。また0.29 mm径の銅線で出来た20メッシュの金網をかぶせて測定した。X線は試料に対

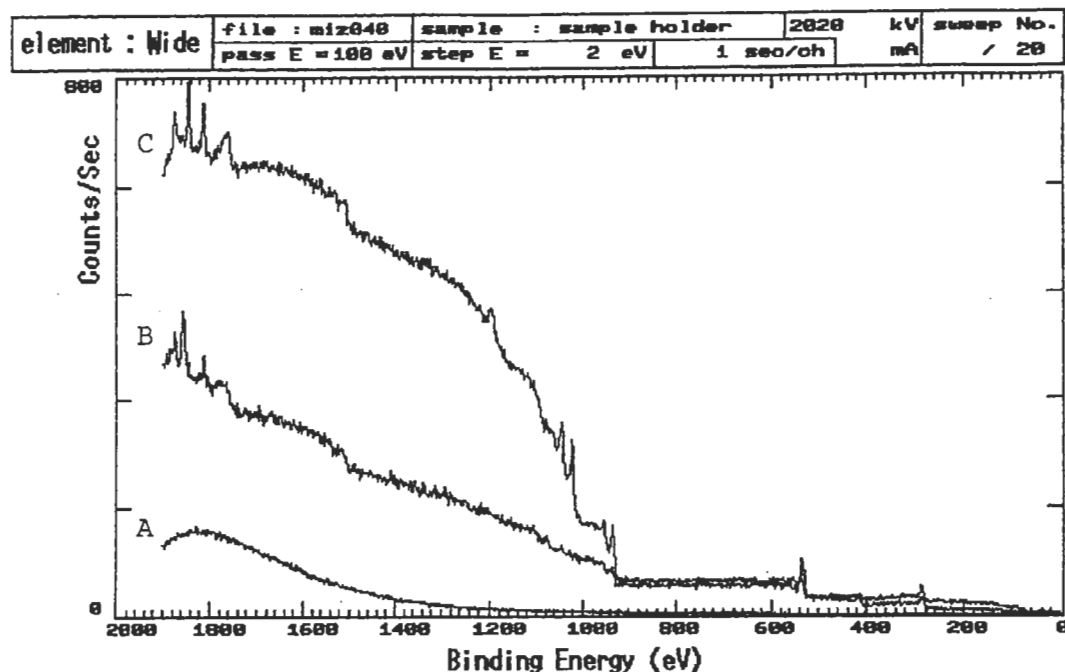


Fig.1 XPS spectra of (A) a glass plate evaporated by 400 Å copper phthalocyanine, (B) a glass plate covered with copper mesh, and (C) a copper plate, excited by 2020 eV X-rays.

して、45°程度に入射させた。また、真空チャンパー内にタングステンフィラメント(100Wの電球から取り出したもの)を設置して、スライダックでAC電圧(0 - 100 V)をかけてフラッドガンとして使用した。この場合、試料ホルダーとフラッドガンとの間には特に電圧はかけなかった。試料ホルダーは接地した。

3. 結果と考察

Fig.1 は入射 X 線のエネルギー 2020 eV の時の測定である。スペクトル A は、カバーガラス上に 400 Å の銅(II)フタロシアニンを蒸着した試料を、そのまま測定したものである。パスエネルギー 100 eV, 1 チャネル 2eV ステップで測定した。帯電によって光電子が引き戻され、信号強度は極端に

弱い。また結合エネルギー 1800eV に極大をもつスペクトル形状となっている。電球フィラメントのフラッドガンを用いたが、スペクトル形状は改善されなかった。

Fig.1 の実験では、サンプルホルダーに隣り合わせて、(A)カバーガラス上に 400Å の銅(II)フタロシアニンを蒸着した試料、(B)カバーガラスに 20 メッシュの金網をかぶせた試料、(C)銅板という 3 種の試料を同時に真空チャンパーに入れて測定した。スペクトル B は、A の実験に引き続いて、カバーガラスに 20 メッシュの金網をかぶせた試料を測定したものである。スペクトル B では 1839 eV に Si 1s のピークが観測できる。これはカバーガラスの SiO₂ によるものである。Si 1s の両側(1871 と 1809 eV)に見える 2 本のピークはそれぞれ、W 3d_{5/2}

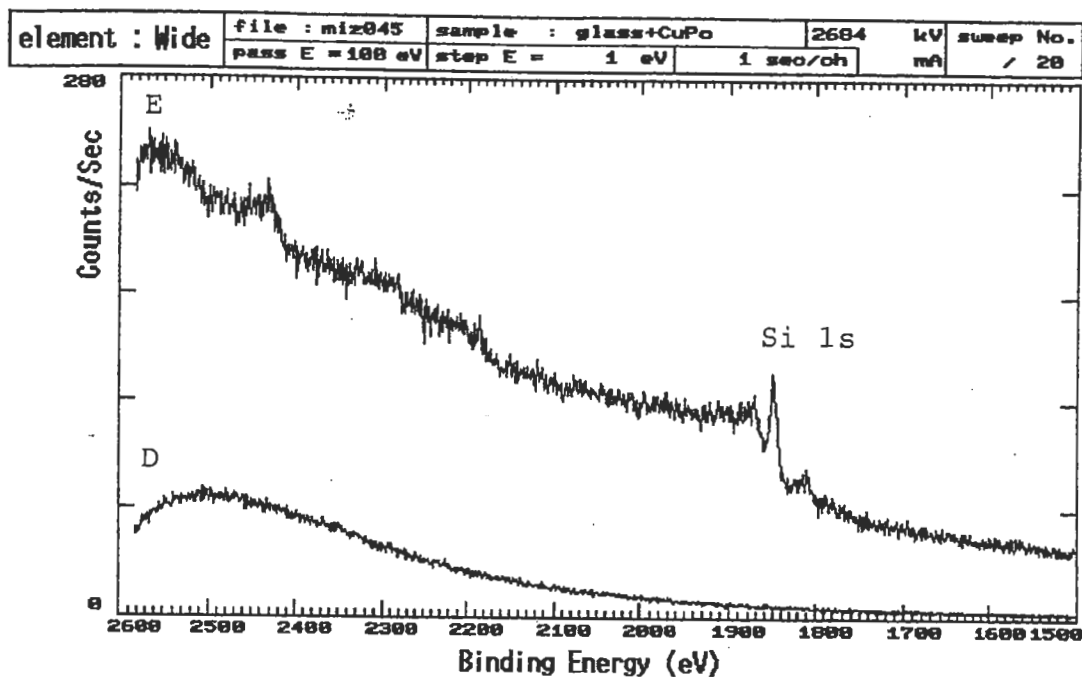


Fig.2 XPS spectra of (D) a glass plate evaporated by 400 Å copper phthalocyanine, (E) a glass plate covered with copper mesh, excited by 2684 eV X-rays.

と $3d_{3/2}$ である[9]. この実験の直前の実験でフィラメントを点灯したために、タングステンが蒸着した. スペクトルCは銅板を測定したものである. 銅のピーク以外にSi, W のピークも観測される. この銅板の Si は汚染によるものであるであろうが, そうであるとすると, 銅メッシュをかぶせたカバーガラスの Si 1s ピークは, 必ずしもカバーガラスの SiO_2 に由来するとは言い切れないことがわかる.

Fig.2 は Fig.1 と同一の試料で, 入射 X 線のエネルギーを 2684 eV に上げて測定したスペクトルである. Fig.1 の A と B に相当するのがスペクトル D と E である. 同じサンプルで, しかも空気にさらすことなく超高真空中で連続に測定しているにもかかわらず, スペクトル E では W 3d ピークが

見えない. これは, X 線のエネルギーが高くなって光電子の運動エネルギーが 800 eV 程度になったため, 表面の W は見えず, バルクの Si のみが観測できるようになったからである. Fig.1 の場合には, W 3d 光電子の運動エネルギーは 200 eV 以下である. 帯電したスペクトル A と D とを比較すると正確に平衡移動しただけのスペクトルになっている. これは, 発生する電子数のエネルギー分布と, 帯電によって小さくなった透過関数との積が観測されているためであると考えられる.

三浦ら[11]によると, アースした金属メッシュを試料表面から 1 mm 離して固定するだけでもかなりの帯電中和効果があり, さらにフラッドガンを併用すると十分な帯電中和を達成できる. 三浦らの方法に比べ,

今回の我々の方法では, 金属メッシュからのシグナルが検出されるという短所はあるが, フラッドガンを用いないで十分な帯電中和が達成されるという簡便法としての特徴がある.

4. おわりに

絶縁体の全反射 X 線光電子分光のための帯電防止法について検討した. 電球フィラメントを用いたフラッドガンは帯電中和の効果がなく, タングステンによる表面汚染の原因になることがわかった. 表面に銅のメッシュをかぶせると, かなり良好な帯電中和が達成されることがわかった. 全反射 X 線光電子分光法では, 入射 X 線は試料表面すれすれに照射されるので, メッシュでは都合が悪いが, 銅を櫛状にして絶縁体表面にかぶせれば, 帯電は十分に中和されると考えられる. 櫛の方向と X 線の方向をそろえれば, 表面にかぶせた櫛状伝導体が測定邪魔をするのを防ぐ事ができると思われる.

謝辞 本研究の一部は(財)泉科学技術振興財団の研究助成により行われた. また実験は高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設共同利用実験 課題番号 96G273 により行われた.

References

- [1] 伊藤秋男: マイクロプローブ ESCA, 表面科学, **15** (1994) 16-22.
- [2] J. Kawai, M. Takami, M. Fujinami, Y. Hashiguchi, S. Hayakawa, and Y. Gohshi: A numerical simulation of total reflection X-ray photoelectron spectroscopy (TRXPS), *Spectrochim. Acta*, **47B** (1992) 983-991.
- [3] J. Kawai, S. Hayakawa, Y. Kitajima, and Y. Gohshi: X-ray absorption and photoelectron spectroscopies using total reflection X-rays, *Anal. Sci.*, **11** (1995) 519-524.
- [4] J. Kawai, S. Kawato, K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Matsushige, and Y. Kitajima: Total reflection X-ray photoelectron spectra of copper phthalocyanine thin layer on Si wafer, *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 3889-3891.
- [5] K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Matsushige, Y. Kitajima, H. Takenaka, and J. Kawai: Photoelectron spectra enhanced by X-ray total reflection and diffraction from periodic multilayer, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 1921-1923.
- [6] J. Kawai, S. Hayakawa, Y. Kitajima, K. Maeda, and Y. Gohshi: Total reflection X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **76** (1995) 313-318.
- [7] J. Kawai, H. Amano, K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Matsushige, and Y. Kitajima: Total reflection X-ray photoelectron spectroscopy of copper phthalocyanine-gold multilayers, *Spectrochim. Acta*, **B52** (1997) 873-879.
- [8] J. Kawai, H. Adachi, Y. Kitajima, K. Maeda, S. Hayakawa, and Y. Gohshi: A novel technique to determine the IMFP by total reflection X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Surf. Anal.*, **2** (1996) 132-133.
- [9] J. Kawai, H. Adachi, Y. Kitajima, K. Maeda, S. Hayakawa, and Y. Gohshi: Inelastic mean free path of photoelectrons in Ag determined by total reflection X-ray photoelectron spectroscopy, *Anal. Sci.*, **13** (1997) 797-801.
- [10] J. A. Bearden, A. F. Burr: Reevaluation of X-ray atomic energy levels, *Rev. Mod. Phys.*, **39** (1967) 125-142.

- [11] 三浦嘉也, 難波徳郎, 松本修治, 姫井裕助: X線光電子分光法による酸化物ガラスの電子状態の解明, X線分析の進歩, 29 (1998) 165-189.

査読者との議論

二澤宏司氏 (理学電機工業)

絶縁体の全反射 XPS における帯電補正法として興味深いものでした。

1. 銅メッシュを超高真空中でかぶせたと云うことですが、どのような方法を採用したのかを追記して欲しいと思います。

著者: 真空中でかぶせる操作を行なったわけではなく、かぶせたものと、かぶせていないものを試料台にのせました。試料台には、カバーガラスと重ねてネジ止めしました。

2. 銅メッシュをかぶせた時、試料との密着性はどうかでしたのでしょうか。

著者: 1mm 以内のわずかな隙間はあると思いますが、メッシュは試料に重なっているという状況でした。

3. SR光のように photon flux が十分ある場合には試料近傍に Al などの薄膜を置いて、光を透過させても帯電中和の効果が得られるような気がします。薄膜と試料との距離、光のエネルギーで効果は変わると推定されますが、メッシュに比べてよけいなピークが出

てこないように思います。このアイデアはいかがでしょうか。

著者: 大変良いアイデアだと思います。気がつきませんでした。次回チャンスがあれば実験してみたいと思います。

一村信吾氏 (電総研)

絶縁性試料の XPS 分析におけるチャージアップ低減に関して実用的な方法を述べたノートとして興味深く拝見しました。しかし、次の点が気にかかりました。著者等の開発された「全反射 X線光電子スペクトル」における帯電低減法の検討が目的かと思いますが、実験結果として示されているのは普通の XPS 条件 (入射角 45 度) のデータです。このため、結論に至る論理に飛躍がある印象を受けます。一中略一ご検討下さい。

著者: ご指摘の通り、普通の XPS の結果ですので、今後、全反射法への適用を行なうにあたっては、(1)実際に櫛状の導電性試料で十分に帯電中和が可能かを確認する作業、(2)入射 X線のマイクロビーム化、すなわち、櫛の間に入るような細かいビームを取り出す事、(3)そのビームを使って実際に全反射 XPS が測定できる事を確認する作業が必要です。本報告の実験は 98 年 3 月上旬に行ないましたが、この結果をもとに、現在 (1998 年度)、導電性試料で、500 マイクロメートル以下の X線ビームサイズで、全反射 XPS が可能かどうかを実験するための準備に入っています。