

12. X線光電子分光装置付属の高速エッチング装置を 利用した標準用 Au スパッタの試み

環境工学技術系
上松 和義

1.はじめに

X線光電子分光法(XPS,X-ray Photoelectron Spectroscopy)は固体表面を分析対象とする分光法の一つであるが、分析元素の化学結合状態を結合エネルギースペクトルのシフト量から知ることができることを大きな特徴としている。そのため、ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)とも呼ばれている。

しかし実際の測定においては半導体や絶縁体の場合、電子の放出により試料表面がプラスに帯電するいわゆるチャージ効果が起こり、結合エネルギーの測定結果が不正確になる。このチャージ効果によるエネルギーの誤差は数 eV から数十 eV にも達する。これを補正するための手段はいくつかあるが、簡単で信頼性のあるのは、試料表面に化学的に安定な Au を蒸着してから分析する方法である。この場合、Au は連続膜を形成せずに島状になって存在し試料表面と電気的に平衡になっていると考え、得られた Au の結合エネルギーを基準にして試料のピークエネルギーを補正するものである。

XPS 装置に Au を付けるための装置が付属していない場合、あらかじめ他の装置で試料表面に Au を付けた後、分析装置内に導入することになる。しかしこれでは Au を付けた後に大気に触れるため、試料表面が汚染されることになる。また、深さ方向の分析の際はあらかじめ付けておいた Au はアルゴンエッチングにより消失してしまい、標準の役目を果たさなくなる。しかし、エッチングの度に試料を大気中に取り出してから Au をつけていたのでは表面に酸素や水分などが吸着して正確な分析は不可能となる。

本報告では、一般に試料表面の清浄化や深さ分析のために XPS 装置に付属しているアルゴンエッチング装置を利用して、試料を装置から大気中に取り出すことなく、Au をスパッタにより付けられるよう工夫したので報告する。そしてこれを用いた場合の Au の堆積速度、スパッタ面積の広がり、Au の厚さと試料のピーク強度の関係などについて調査した。

2.装置

XPS 装置は AP-71XPS1 (日本電子製) を用いた。この装置には試料の深さ方向分析用として高速エッチングイオン銃 XP-HSIG3 (日本電子製) が付属しており、これを Au のスパッタ用イオンビーム源に用いた。

エッチング装置を利用したスパッタは、XPS 装置本体には機械的および電氣的改造はまったく行なわずにターゲット材を固定した治具を置くことによるのみ行なった。この治具は 50 mm x 80 mm のアルミニウム板上に長さ 32mm のステンレス棒を立て、その上にターゲットとなる 10mm x 7 mm の Au 板が固定された構造とした。これを試料導入室のイオン銃の直下に置き、試料交換棒に固定された試料ホルダーを試料面を下にして 45 度に傾けてセットした。その概略図を Fig.1 に示した。このように試料面を下に向けることにより試料表面がアルゴンイオンでエッチングされることがなく、また、スパッタされた Au が堆積しやすくなる。試料ホルダーの試料を載せることのできる面積は 10 mm x 60 mm である。試料ホルダーの下端と Au 板の距離は 13 mm になっている。

3.実験条件および実験方法

実験に先立ち装置の校正を行なった。全分析範囲のうち結合エネルギーの小、中および大を選びそれぞれ、Au 4f_{7/2}(83.8 eV)、Ag 3d_{5/2}(368.2 eV)および Cu 2p_{3/2}(932.8 eV)を標準とした。

実験に用いた試料基板は、すべて試料導入室でアルゴンイオンによるエッチングを行い、清浄にしてから用いた。測定時の真空度は $8 \sim 5 \times 10^{-7}$ Pa である。励起用の X 線出力 10 KV-15 mA あるいは 10 KV-20 mA、パスエネルギー 10 eV、エネルギーステップ 0.1 eV、1 ステップあたりの積算時間 200 ms の条件で測定

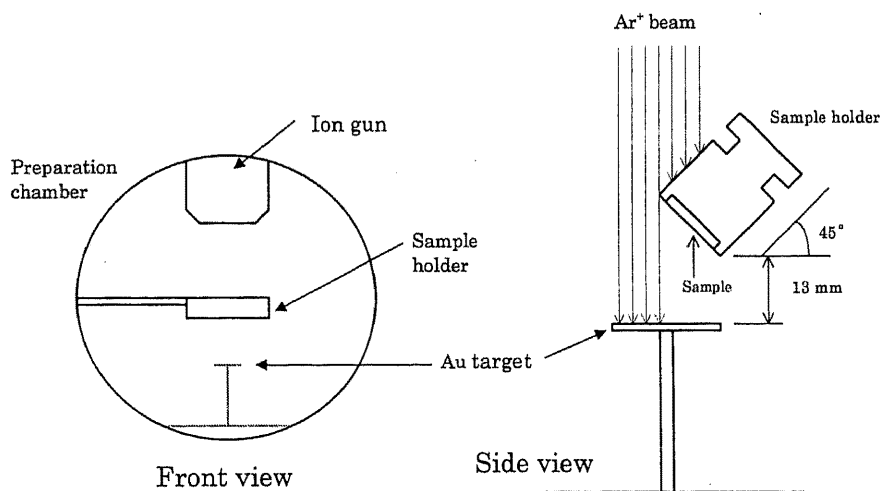


Fig.1 Arrangement of Au-target for sputtering in the preparation chamber of XPS system.

を行なった。

スパッタ条件は、アルゴンガス圧 3×10^{-2} Pa, イオン銃の高電圧は 500 V であり, このときのターゲットのエッチング速度は 0.44 nm sec^{-1} (SiO_2 の場合) である. 今回の実験では試料ホルダーの X 軸方向の中心と Au ターゲットの中心を一致させてエッチングを行った.

試料から放出される光電子の結合エネルギーの違いにより表面に堆積した Au による吸収の度合いの違いが予想されたため, 結合エネルギーの異なる 3 種類の光電子を測定した. そのために用いた基板は, シリコン単結晶 (Si), バナジウム箔 (V), および銅板 (Cu) である. 分析対象とした光電子の種類と結合エネルギーを Table 1 に示した.

Table 1 Analyzed element and its binding energy.

Element	Photo-electron	Binding energy / eV
Al	2p	73
Au	2p	83
Si	4f7/2	99
V	2p3/2	512
Cu	2p3/2	932

4. 結果および考察

4-1 スパッタ時間と Au の堆積速度

基板に Si, V あるいは Cu を用いた場合のスパッタ時間と Au の検出強度の増加および下地 Si, V, Cu の検出強度の減少の関係を調べた. その結果を Fig.2 に示した. 検出強度は, Si, V および Cu については Au をスパッタする前の強度を, Au については 60 sec スパッタした後の強度をそれぞれ 100 とした場合の相対値で表した. これらの図からわかるように, いずれの基板の場合もその

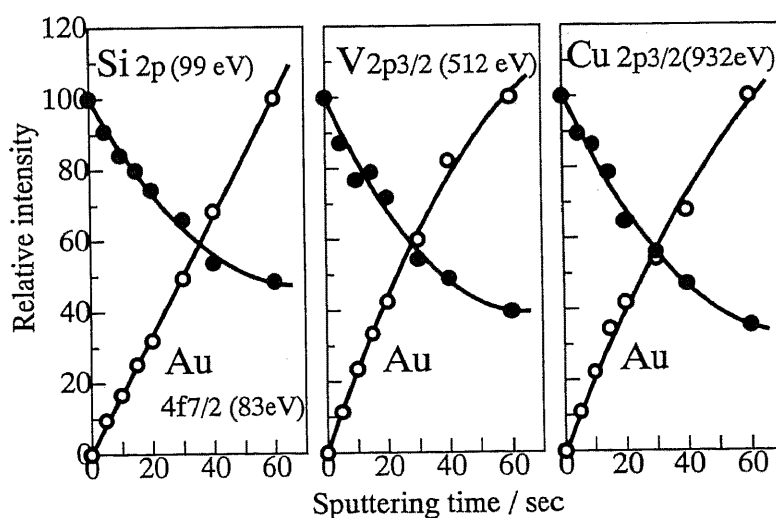


Fig.2 Au sputtering on Si, V or Cu substrate

材質の種類に関わらずスパッタ時間とともに Au の強度は増加し、それに伴い基板からの光電子の強度は減少していることがわかる。基板からの光電子ピークの減少の割合は $Si < V < Cu$ の順になっており、結合エネルギーが大きいほど減少の割合も大きいことがわかる。これは、結合エネルギーが大きいということは光電子の運動エネルギーが小さいということであり、そのため試料表面に堆積した Au による吸収が大きかったことによると思われる。分析試料の強度を低下させずに、標準となる Au もそのピークエネルギーを正確に求められるだけの強度が得られるようにしなければならぬことを考えると、スパッタ時間 10 ~ 20 sec が適していると考えられる。

4-2 Au スパッタの広がり

上記では分析位置は Au ターゲットにもっとも近い位置の Y 軸方向の中心、つまり試料台の中心のみであったが、つぎに試料台全体への Au スパッタの広がりについて調査した。基板には 10 mm x 60 mm の銅板を用いた。スパッタ時間は 20 sec である。基板上の Au の強度分布を棒グラフ

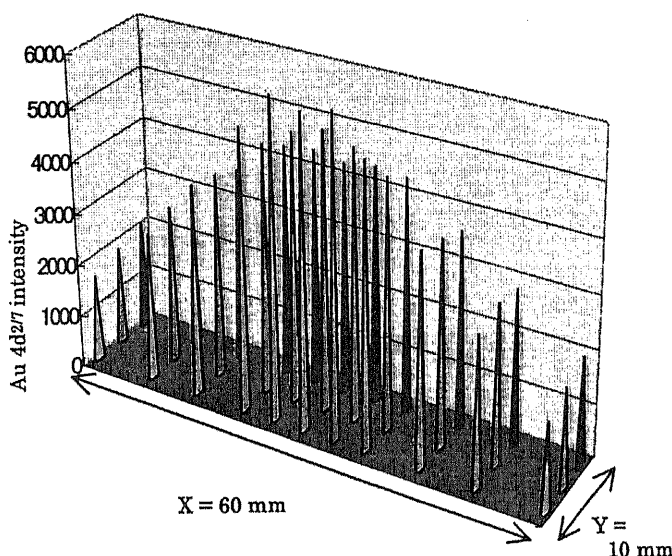


Fig.3 Distribution of the sputtered Au on sample holder.

で表した結果を Fig.3 に示した。グラフの手前側が下方 45 度に傾けたときに Au ターゲットに近くなる位置である。また、Au の分布は X 軸の中央を中心として左右が対称になると考えられるため、測定は X 軸の中央から左側の表面についてのみ行ったが、グラフ上では右側にも同じ分布になるように表してある。

Au ターゲットに近い中心の手前、つまり、ターゲットに最も近い位置が最も Au の検出強度が高く、X 軸、Y 軸ともに離れるに従って強度が低下している。しかし、中心から 30mm 離れた試料台の端においても中心の約 30% もの Au が検出された。つまり、Au スパッタの広がりはかなり大きく、試料台の中心でスパッタすれば、どの位置に固定した試料にも Au スパッタができることがわかる。しかしこのことは、同一試料台に固定した複数の試料に、個々に異なる量の Au をスパッタすることはできないことを表わしている。

4-3 標準 Au による補正結果

実際にこの方法による標準 Au による補正効果を確認するため、導電性がありチャージ効果が少ないと思われるアルミニウム金属、および、導電性がなく

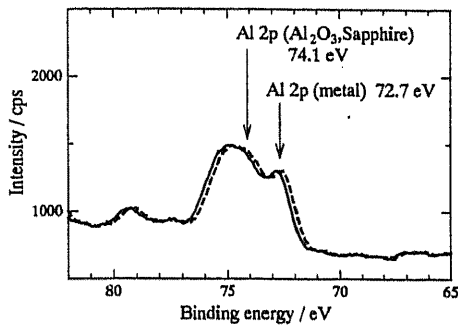


Fig.4 Comparison of raw and corrected Al 2p spectrum with sputtered Au on Al metal.

----- raw, ——— corrected

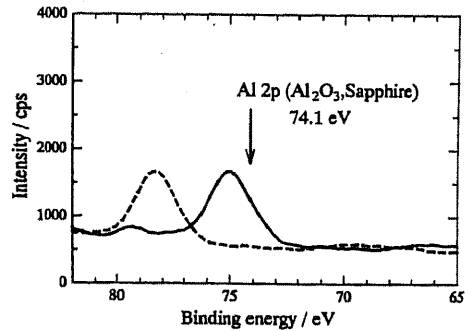


Fig.5 Comparison of raw and corrected Al 2p spectrum with sputtered Au on Al₂O₃.

----- raw, ——— corrected

チャージ効果の現れやすい酸化アルミニウム (Al₂O₃) について調査した. その結果を Fig.4 および Fig.5 にそれぞれ示した. 補正前の結果を破線で, 補正後の結果を実線で示してある.

Fig.4 のアルミニウム金属のスペクトルでは 72.8 eV 付近と 75.0 eV 付近の二つのピークが見られるが, これは低いエネルギーの方が金属の, 高いエネルギーの方が酸化物のピークと思われる. つまり, 測定前のアルゴンイオンによるエッチングでは酸化物層の除去が不完全であったことがわかる. それに対し Al₂O₃ の方は単一ピークであり, 金属のピークは観測されなかった.

これらの図から明らかのようにアルミニウム金属では補正前においても文献値¹⁾ 72.7eV とほとんど一致しており, チャージ効果が現れていないことがわかる. 当然ながら, 補正後においてもそのスペクトルはほとんど変化しなかった. それに対し Al₂O₃ 上では補正前では文献値¹⁾ 74.1eV よりも 4.2eV 高い位置にピークを示しており, チャージ効果が大きく現れていることがわかる. これは Al₂O₃ が電子の不良導体であるため, 光電子が放出された分だけ試料表面がプラスに帯電し, その結果, 試料表面から放出される光電子との間に静電引力が働き, 見かけ上結合エネルギーが高くなったものである. これを Au で補正した結果では文献値にかなり近くなり, この補正方法が有効であることが分かる.

ここで, アルミニウム酸化物のピークが補正後においても文献値とは完全には一致しないのは, 文献では単結晶 (サファイヤ) を用いた結果であるのに対し, この実験では Al₂O₃ 焼結体を用いたことによると考えられる. つまり, 焼結体では焼結促進用の SiO₂ などの不純物が含まれていることや, 単結晶ではなく多結晶体であることなどによるとと思われる.

5.まとめ

XPS 装置に付属しているエッチング装置に Au ターゲットを固定した簡単な治具を取り付けることにより, 装置本体を機械的および電氣的に改造すること

なく、エネルギー標準用の Au スパッタができるようになった。スパッタ電圧 500 V、スパッタ時間 10 ~ 20 sec で、ピーク位置を正確に求めるのに必要なだけの Au の強度を得ることができ、その時の試料からの光電子の強度は 20 ~ 30 %程度の低下にとどまった。試料台上の Au スパッタの広がり良好であり、試料台上の最も離れた位置においても中心部の約 30 %の Au が堆積した。このスパッタ装置を用いてアルミニウム金属および酸化アルミニウムに Au をスパッタしたのち Al を分析し、その結果を Au を基準にして補正したところ、良好な結果が得られた。

6. 文献

- 1) "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", JEOL, 1991