

微小領域測定 X 線光電子分光装置*¹山下 孝子*² 鈴木 敏子*³ 清水 真人*⁴

Small Area X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Takako Yamashita, Toshiko Suzuki, Masato Shimizu

1 はじめに

X線光電子分光法 (XPS または ESCA) は、X線照射によって放出された光電子の運動エネルギーを測定することによって、表面を構成する元素の束縛エネルギーを知ることができる。情報の深さは試料表面数 10 Å であることから、最表面の状態分析が可能である。また X線照射を用いるため試料に与えるダメージが少ないことから、金属、半導体、有機化合物と種々の材料の評価に広く活用されており、表面分析手法の中でも最も汎用性の高い手法である。当社においては、1979 年に英国 V.G. Scientific 社製の ESCALAB-5 を導入し、表面処理鋼板を中心とした鉄鋼材料の表面の状態分析に適用してきた¹⁻³⁾。

しかしながら、従来の XPS では測定面積が約 10 mm ϕ と大きいので、表面の微小部分の解析に対してはほとんど無力であり、オージェ電子分光法 (AES) や二次イオン質量分析法 (SIMS) に頼らざるを得なかった。一方、AES や SIMS では、荷電ビーム照射によって損傷を受けやすい材料や絶縁物に対しては、測定が困難な場合が多い。さらに、これらの手法においては、状態に関する情報を得ることは難しく、XPS の微小領域化の要求が高まっていた。

このような要求に対して、1985 年頃から XPS のメーカーにより微小領域からの光電子を選択的に分析する Small Area XPS (SAX) や、照射 X線を微小化した Small Spot XPS 測定装置が商品化された。当社においても、英国 KRATOS 社製微小領域測定 X線光電子分光装置 (SAX) XSAM-800 を導入し、数 100 μ m ϕ の微小領域の状態分析に応用している。以下に、この装置の概要を示すとともに応用例を紹介する。

2 装置概要

2.1 装置の構成と仕様

SAX 装置の外観を Photo 1 に、またその構成図を Fig. 1 に示す。分光器は ACIL レンズと組み合わせた 180° 半球型電子アナライザーで、基本的には通常の XPS 測定装置であるが、後述する方法によって平面分解能の高い SAX の測定が可能である。さらに、電子銃を備えており、AES および SEM の測定も可能となっている。また、SAX 測定のための位置確認用レーザーと、分析視野制限のためのコーン型アパーチャーおよび光学顕微鏡が装備されてい

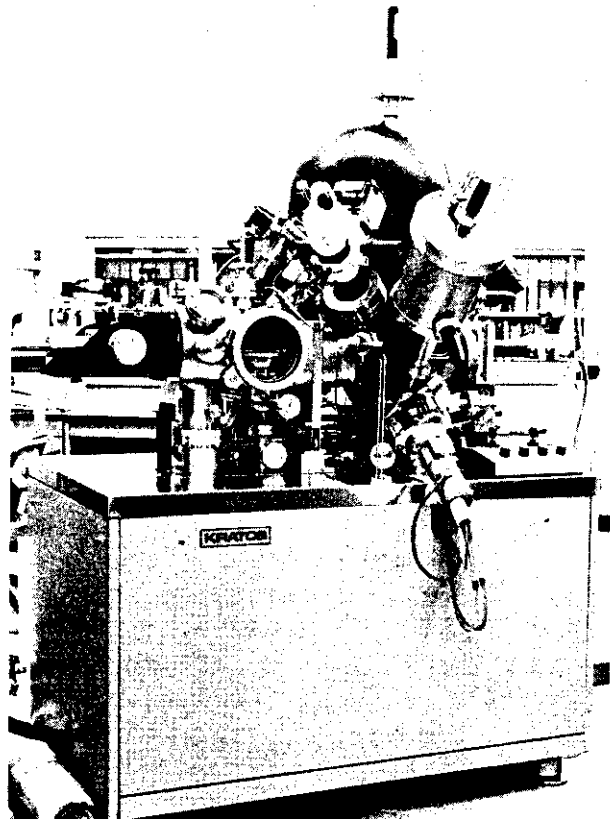


Photo 1 Small area XPS KRATOS XSAM-800

る。上記レーザーは、半球型電子アナライザーの上部から、レンズ系中心を通して試料の測定位置を確認できるようになっている。本装置の主な仕様を Table 1 に示す。

2.2 微小領域測定方法

本装置では、レンズ系のモードの切り換えによって 3 種類の測定が可能である。これらの原理を Fig. 2 に示す。通常の XPS 分析では、感度を向上させるために分析面積の大きい LOW-MAG モードが使用される。AES 分析では、絞った電子線を照射するとともに、レンズ系を HIGH-MAG モードに切り換えて in-put レンズを絞り、立体角を大きくすることにより、微小領域の感度を向上させる。また、SAX 分析では HIGH-MAG モードに切り換えた上に、さらに

*¹ 平成元年 2 月 15 日原稿受付*² 技術研究本部 計測・物性研究センター*³ 技術研究本部 計測・物性研究センター 主任研究員*⁴ 技術研究本部 計測・物性研究センター 主任研究員・工博

Table 1 Specifications of Small Area XPS, XSAM-800

Item	Specification
Vacuum Operating base pressure	to 7.5×10^{-11} Torr
XPS X-ray anode	Mg, Al, Ag, Ti
Maximum X-ray power	450 W
Resolution and sensitivity at Ag 3d 5/2 (MgK, 450 W)	0.82 eV...80 kcps 1.00 eV...650 kcps 1.40 eV...1 600 kcps
Small Area XPS Cone aperture size	94, 109, 238, 529, 650, 1 000 $\mu\text{m}\phi$
Monochromator Resolution	0.65 eV
Maximum X-ray power	600 W
Attachment	Ion gun Electron gun Secondary electron detector Optical microscope

アパーチャーを併用することによって分析面積を限定する。これは、入射X線の面積が大きいために、レンズ系の焦点の裾から入る信号をアパーチャーでカットし、平面方向の分解能を向上させるためである。アパーチャーは6種類あり、測定対象の大きさによって選択できる。

SAX分析では、試料を分析位置に正しく設定しなければならない。その際、試料の表面状態を変化させないことが重要である。この方法としてはSEM/AESを用いる方法も可能であるが、試料ダメージ等の問題が生じる場合がある。そこで、次の手順により分析位置を選択する。

- (1) 試料をHIGH-MAGモードのZ軸の最適位置にセットする。最適位置は、Agを用いてあらかじめ求めておく。
- (2) 試料からの信号強度が最も強い位置にコーン型アパーチャーを挿入する。
- (3) この状態でレーザー光をレンズ系中心方向から照射し、XY平面内で試料を動かし、分析箇所をレーザーのスポットに合わせる。

この方法でCu板中に260 $\mu\text{m}\phi$ のFeのワイヤーを埋め込んだ試料を位置合わせをし、SAXで分析したところ、238 $\mu\text{m}\phi$ のコーンアパーチャーを使用した場合、Cuの信号は全く検出されなかった。

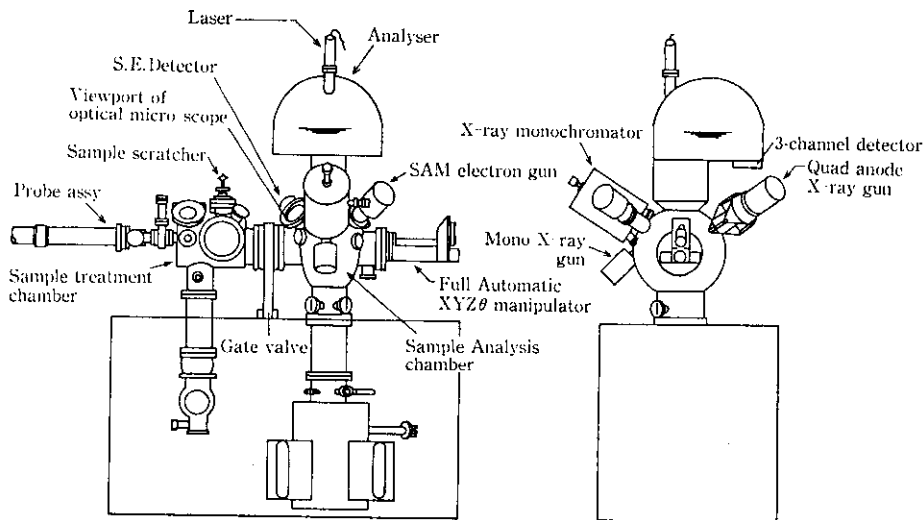


Fig. 1 Schematic representation of small area XPS XSAM-800 system

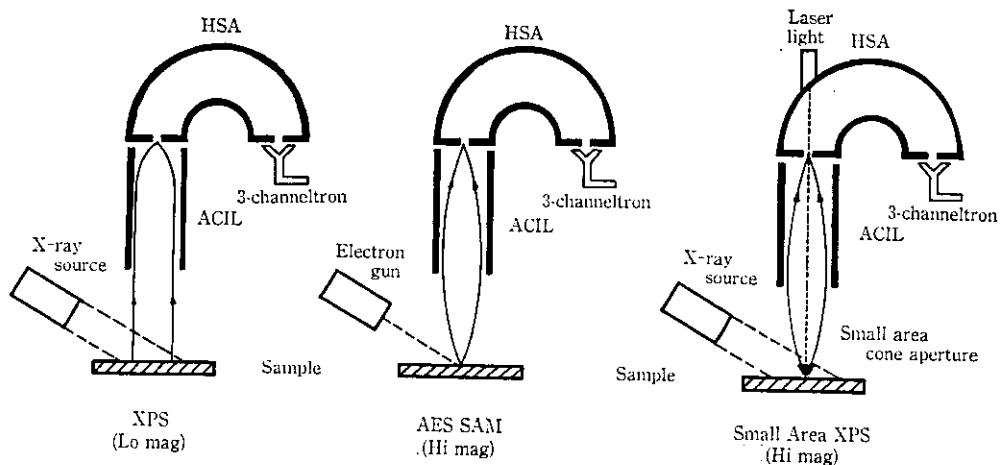


Fig. 2 Diagrams of the electron spectrometer constitution for conventional XPS, AES, and Small Area XPS

この場合の分析面積は、エッジナイフによるプロフィールから153 μm^2 であった。

3 応用例

3.1 塗装ぶりきの塗膜剥離面の分析

SAXを塗装ぶりきの塗膜剥離面の分析に適用した例を示す。ぶりきの塗料密着性評価のためには、剥離がどの層で起こっているかを知る必要があり、古くからXPSはぶりきの塗膜剥離面の解析に活用されている⁴⁾。当社では、溶接性の向上のためにめっき中のSn量を減少し、さらに塗料密着性を改善した薄目付ぶりき(リバーウェルト)を開発した。リバーウェルトは、特殊なクロメート処理を施して従来のぶりき以上に塗料密着性を向上させることによって、めっき中のSnの減少に伴う耐食性の劣化を防いでいる。そのため、剥離部は塗膜中であることが多く、塗膜が剥離して鋼板の露出した部分が微小なため、従来のXPS分析では測定が不可能であった。そこで剥離試験機を用いて剥離した板の塗膜側とそれに対応した鋼板側の両方の表面を、Arイオン照射を併用してSAXで深さ方向分析を行った。結果をFig. 3に示す。

塗膜側の表面には酸化Snが多く存在し、その下層にCrが分布している。また、金属Snは検出されなかった。一方、鋼板側ではCrは検出されず、酸化Snと金属Snが検出されたが、最表面では酸化Snが最も多く存在していた。このことから、リバーウェルトは塗料密着性が高く鋼板側に塗膜がかなり残存するが、塗膜の剥離した部分では、酸化Sn層の凝集破壊により剥離が生じていることが明らかになった。

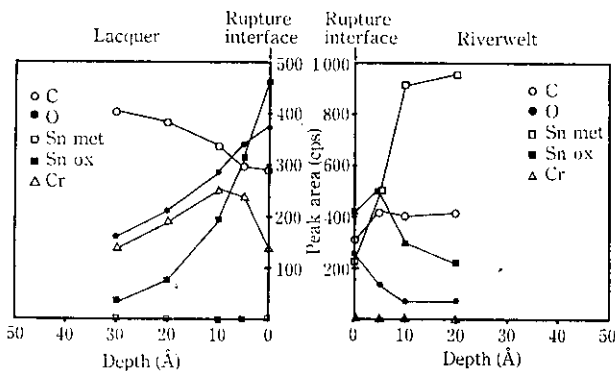
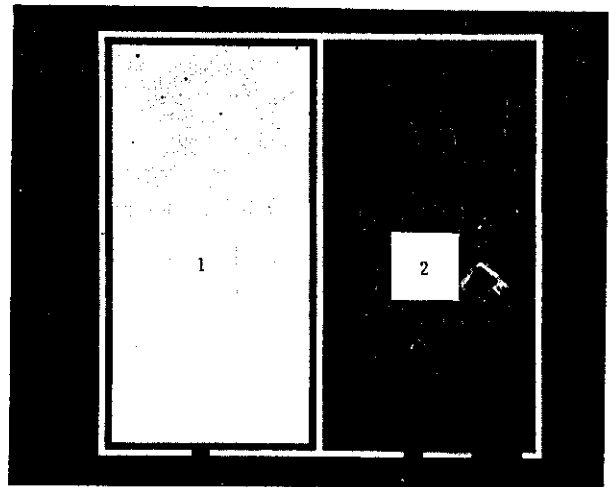


Fig. 3 Small Area XPS depth profiles of fracture surfaces after detaching the layer of lacquer from Riverwelt³⁾

3.2 LSI素子の分析

最後に新素材への適用例を示す。

Siウエハー上の3000 ÅのSiO₂膜を部分的にマスクングしてD



1... Si oxide
2... Si base

Photo 2 Si oxide/Si base pattern

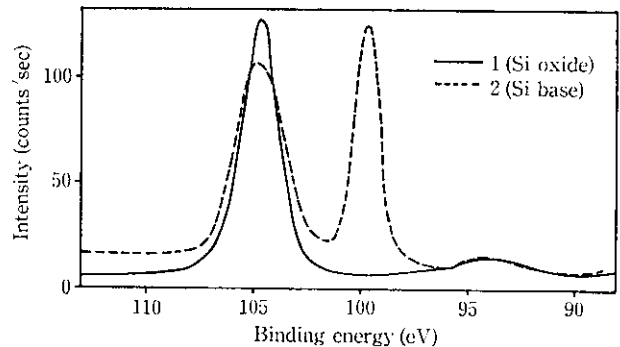


Fig. 4 Si_{2p} spectra of Si oxide/Si base pattern (shown in Photo 2) by Small Area XPS

ライエッチング処理を行い、Photo 2に示すようなSiO₂膜/Si基板のパターンを作成し、写真中の1および2についてSAXで表面のSiの状態分析を行った。結果をFig. 4に示す。図に示すように、1からはSiO₂のみのピークが得られた。また、2からは金属のSiのピークの他にSiO₂のピークが観測され、用いたエッチング条件では、Si基板上にはSiO₂膜が非常に薄く残存することが明らかになった。

4 おわりに

SAXでは、通常のXPSでは測定不能であった表面数100 μm^2 の領域の分析が可能になった。本手法は、今後さまざまな分野に活用されていくことが期待される。

参考文献

- 1) 山下孝子, 角山浩三: 鉄と鋼, **73** (1987) 16, 2306
- 2) 山下孝子, 清水真人: 鉄と鋼, **70** (1984), S428
- 3) 大橋義治, 羽根孝子: 鉄と鋼, **68** (1982), S1046
- 4) J. P. Servais, J. Lemperaur, L. Renard, and V. Leroy: *Brit. Corros. J.*, **14** (1979) 3, 126
- 5) 中小路尚臣, 緒方 一, 望月一雄, 市田敏郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, **72** (1986) 8, 1165