

【ノート】

【令和6年度 先端技術等調査研究事業】

機能性材料表面の分析事例拡充

水上 浩一、宮本 達也、千葉 亮司

材料開発・分析技術部

令和3年度に更新したX線光電子分光分析装置(XPS)について、従来の装置から更新された機能や追加された機能を用いた場合の注意点や分析事例を拡充し、利用促進に繋がる情報収集を行った。

キーワード: X線光電子分光、表面分析

1 緒言

当センターには多くの技術相談があり、様々な機器が利用されているが、操作や測定結果の解釈が困難な装置については、新規利用の障壁が高くなる。

そこで本研究では、測定と解析の難易度が比較的高いX線光電子分光分析装置(XPS)をモデルに、装置活用に有用な情報の充実を図った。

具体的には、エッティングレートの算出や仕事関数測定の際の手順や注意点の整備などを行った。

2 手法

2.1 装置

測定には当センターのXPS(Thermo Fisher Scientific社製 Nexsa)を用いた。XPSは試料表面にX線を照射した際に励起される光電子の運動エネルギーを計測することで、試料表面の元素組成や化学状態を分析する装置である。

X線を利用する他の分析装置と比べ、XPSは最表面から深さ1nmオーダーの極表面領域を調べることができる。当センターのXPSは、更にArクラスターによるソフトエッティング機能や紫外光電子分光法(UPS)による仕事関数測定などのオプションを備えている。

2.2 エッティングレートの算出

XPSで深さ方向に分析を行う際、エッティングレートは分析に要する概算時間を知るために必要だが、金属種や機器によって異なる上、メーカーからは酸化タンタルの情報しか提供されていない。本研究では、Arで金属表面(Al, Cu)をエッティングした際の深さを、照射時間で

除して算出した。その際の深さの計測は、当センターの表面粗さ・形状測定機(テーラーホブソン社製PGI1250A フォームタリサーフ)で行った。分析範囲はX線のスポットサイズ(10 μm～400 μm)、エッティングの強度は電流・エネルギーの大小、Ar原子の数等をソフトウェアメニューから選択できる。

今回は電流とAr(単原子)を一定とし、X線スポットサイズとエネルギーとの影響を検証した。

2.3 マッピング機能の比較

当センターのXPSには、試料表面の元素分布測定(マッピング)の際、ナロースキャンを利用するAreaScanとエネルギー帯を固定して簡便にスキャンするSnapMapの2種類のモードがある。

その特徴を検証するため、当センターに既設の走査型電子顕微鏡(SEM-EDS 日立ハイテクノロジーズ SU5000+EDAX Pegasus EDS/EBS)の元素マッピングと比較した。分析試料には、合金の割合が異なる金属試料を用い、その境界をターゲットとした。SEM-EDSのマップサイズは2.5 mm×2.0 mm、AreaScanとSnapMapは□3 mmとした。測定時間を抑えるため、SEMの積算回数は100回、AreaScanは積算回数1回で625点(25×25)、SnapMapは積算回数10回で10,000点(100×100)とした。

2.4 仕事関数の測定

紫外光電子分光(UPS)は、励起光源に紫外線を用いて、主に物質の価電子を分析し、仕事関数値を算出する。本研究では、試料に金属や有機物を用いて、分析の注意点などを検証した。

3 測定結果

3.1 Cu、Alのエッティングレートの算出と注意点

図1にエネルギー4000eVでエッティングしたCu板を示す。エッティングX線のスポットサイズを上から400μm、200μm、100μm、50μmにした場合のエッティング痕を示す。この図から、スポットサイズが小さい方が深くエッティングされている様子が判る。

表1にCuのエッティングレートを示す。概ねエネルギーが大きくなるほど、また、スポットサイズが小さくなるほどエッティングレートは大きくなる。このことから、エッティングエネルギーを大きくするより、スポットサイズを絞った方がエッティングレートを大きくできることが判る。同様の傾向はAlのエッティングレート(表2)でも確認された。

これは、エネルギーを倍にする効果が直線的であるのに対し、スポットサイズを小さくする効果は面積に対する効果なので、2乗で効くためと考えられる。

エッティングレートはソフトウェア上で指定できないパラメーターであるが、エッティングエネルギーとスポットサイズを指定すると、Ta₂O₅の参考エッティングレートは表示される。エッティングレートの算出には深さの情報が不可欠だが、表1、2とも、エッティングレートがエネルギー順になっていない。Ta₂O₅は、層状の化合物で比較的表面が平滑なため、エッティングレートを算出しやすいが、他の試料で深さを正確に測ることは困難である。表1、2の算出で終わらせることなく、今後も検証を続ける必要がある。

3.2 マッピング機能の比較

図2は、当センターのSEM-EDS、XPSのAreaScan、SnapMapによる金属合金表面の分析結果である。SEM-EDSによると、合金の基材になるCuは上部と下部でほとんど含有率に差がないため、色合いの差は少ないが、Znは上部には配合されていないため、暗く表現される。他方、Niは上部の方が多く配合されているため、上部が明るい色で表現されている。

AreaScan、SnapMapの元素分布もSEM-EDSの結果と一致しており、試料表面の元素分布をみる上で遜色ないことが判った。

なお、Cuの違いは、SEM-EDSとXPSの分析深さの差によるものと考えられる。

表3にSEM-EDS、AreaScan、SnapMapで元素マッピングを行った際に要した時間や分析点数などをまとめた。

SnapMap機能を利用すると、広い範囲を迅速にマッピングできることが判る。

以上から、SnapMapは試料の最表面にある元素が判っている場合や、詳細な分析の前にどの位置にどのような元素があるかを調査するには有効な手段と考えられる。

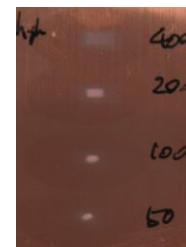


図1 Cu板のエッティング痕

上からスポットサイズ

400 μm、200 μm、100 μm、50 μm

表1 Cuエッティングレート

		エッティングレート(nm/s)			
エネルギー(eV)		1000	2000	3000	4000
スポットサイズ(μm)	400	0.26	0.36	0.18	0.41
	200	0.41	0.48	0.66	1.19
	100	0.97	1.19	2.09	4.62
	50	1.48	2.23	2.60	9.71

表2 Alエッティングレート

		エッティングレート(nm/s)			
エネルギー(eV)		1000	2000	3000	4000
スポットサイズ(μm)	400	0.008	0.10	0.009	0.097
	200	0.34	0.33	0.40	0.62
	100	0.88	1.52	1.86	2.27
	50	1.09	2.11	4.21	6.29

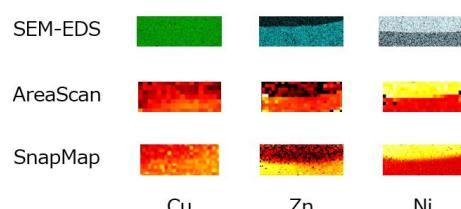


図2 SEM-EDS及びXPSのAreaScan、
SnapMapによる元素マッピング結果 左:Cu
中:Zn 右:Ni

表3 元素マッピングの装置・機能による違い

装置・機能	分析エリア(㎟)	分析点数	積算回数	分析時間(min)
SEM-EDS	2.5×2.0	—	100	120
AreaScan	3.0×3.0	625	1	780
SnapMap	3.0×3.0	10,000	10	180

3.3 仕事関数の測定と注意点

図3に当センターのXPSのUPSで、各種資料を複数回測定した結果を示す。この図から、Cuではほぼ一定の仕事関数値とスペクトル像が得られたが、真鍮や有機物では異常値やスペクトル像が変化する場合があることが判った。

この原因について、当センターのXPSの分析手順に着目して検証を行った。

当センターのXPSでは、分析開始前に、O1s電子の光電子のピークが最大になるように試料高さを自動調整する手順がある。この調整にはX線を使用するため、試料によってはダメージを受けるおそれがある。特に、UPSのように結合エネルギーが小さい領域を扱う分析では、ダメージの影響が大きいと考えられる。

そこで本研究では、試料高さ算出用にX線を照射した地点でUPS分析を行い、その影響について検証した。

図4に蛍光物質(フルオレセイン)のUPSの分析点を示す。X線を照射した点を原点とし、原点を通過する4線分(3mm)上に0.03mmずつ101点の分析点を設定し、合計404点の測定を行った。

図5に各測定点での仕事関数値を線分方向に並べたものを示す。垂直方向には840μm付近から1500μm付近まで、他の地点より低い仕事関数値を示す点が存在する。同様に、水平方向、斜め方向にそれぞれ1680μm、1440μm、2370μmほど、他の地点に比べて仕事関数値が低い地点があったため、その部分がダメージを受けているとされる。その部分を滑らかにつなぐと、原点付近にダメージを受けたエリアが楕円状に広がっていることが判る。今回の高さ調整はスポットサイズ50μmで行ったが、ダメージエリアはその40～50倍に及ぶことが判る。

以上から、高さ調整の地点はスポットサイズを小さくし、測定点から離すことが望ましい。しかしながら、試料形状によっては高さ調整点と実際の測定点の高さが異なるおそれがあるため、分析の際には注意が必要である。

4 結言

本研究ではXPS測定の際の注意点などを検証した。

- ・深さ方向分析では、スポットサイズの変更でエッチングレートが増減する。

- ・マッピングの際は、十分な分析時間を確保し、積算回数を増やすか、測定点数を増やすことで元素マップ化できる。

- ・UPS分析では、高さの算出の際に測定希望点から

十分な距離を離すことが望ましい。

以上を考慮に入れて使用することで、より効果的なXPS分析ができる。

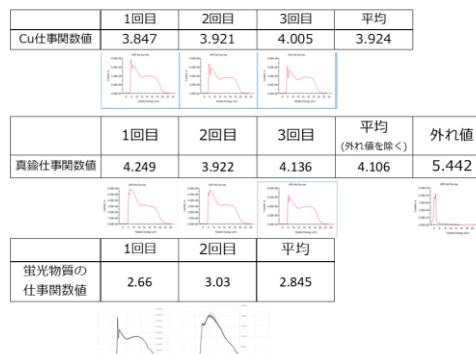


図3 UPS分析による各種試料の仕事関数値及びそのスペクトル

上段: Cu 中段: 真鍮 下段: 蛍光物質
外れ値はスペクトルの形が違う。

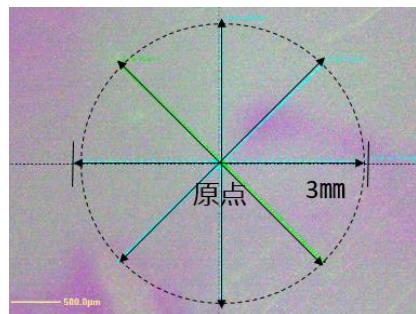


図4 UPS分析の測定点。各線分は3mmで、0.03mm刻みで101点測定

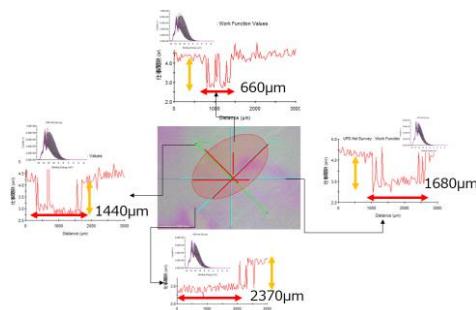


図5 フルオレセインの仕事関数値
赤で示したエリアが仕事関数が明らかに他と異なる(グラフの下線部に相当)