

表面から数nmの極表面の元素を評価するX線光電子分光法ですが、5~10keVの比較的高いエネルギーの硬X線を使うことでより深い領域を直接測定できる硬X線光電子分光法 (HAXPES) が注目されています。

はじめに

X線光電子分光分析は極表面の元素の定性や化学状態分析が可能であるため、シミや変色などの不良解析、膜表面の酸化や多層膜の分析など研究開発目的などに広く用いられています。

一方、極表面分析であるため表面汚染の影響も敏感に拾うことから、汚染層の除去などの目的でアルゴンイオンビームスパッタリングを行うことがありますが、結果として表面近傍の構造が壊れてしまう場合もあります。このため極表面の影響を抑えた「表面」を非破壊で測定可能な硬X線光電子分光法 (HAXPES) が注目されています。

硬X線光電子分光法 (HAXPES) の特徴

X線はそのエネルギーにより軟X線 (1~4keV程度)、硬X線 (数keV~十数keV) に分類されます。従来のX線光電子分光分析では軟X線であるMgK α 線 (約1.3keV) やAlK α 線 (約1.5keV) が用いられていますが、近年実験室で使用可能なCr線 (約5.4keV) などを用いたHAXPES装置が市販されるようになってきました。

HAXPESでは入射X線のエネルギーが高いため、励起される光電子の運動エネルギーも高くなることにより検出可能な試料表面からの深さが大きくなります。当センターで現在使用しているAl線の場合では検出可能な深さは数nmですが、HAXPESでは数十nmとなります。材料表面には一般的に表面汚染層や自然酸化層が存在するため材料表面の状態を直接測定する場合、イオンスパッタリングによりこれらの層を除去しますが、材料表面の構造を壊す場合もあります。しかしHAXPESでは検出深さが深いために埋もれた材料の表面の情報をスパッタによる破壊なしで直接測定ができる可能性が高いといえます。

一方、ピークの感度がHAXPESでは大きく低下する問題がありますが、HAXPESでは軟X線では励起できない十分な感度を持つことにより内殻軌道の光電子が測定可能となるため、この欠点を補うことや、重複ピークの回避など測定ピークの見極めが広がる利点もあります。さらにX線光電子分光法で同時に検出されるオーージェ電子ピークはより高結合エネルギー側にシフトするため光電子との重畳を避けやすくなります。

HAXPESでの測定例

~銅パッドの変色部分の構造解析

銅の変色をAl線とCr線を組み合わせて測定した結果を紹介します。図1の変色している銅パッドの変色が濃い部分 (X,x) と薄い部分 (Y,y) の表面をAl線とCr線で比較した結果を図2に示

しています。より浅い層を分析したAl線での測定結果 (図2aのXとY) では差異が少ないですが、より深い層 (10数nm) を分析したCr線 ((図2aのxとy) では変色の濃いxではメインピークでCu²⁺の割合が大きく、Cu²⁺由来のサテライト (Satellite) ピークが大きいことから変色の薄いyよりCu²⁺が相対的に多くなっています。従ってAl線、Cr線の結果の比較から変色部では、表面付近には1価の酸化銅 (Cu⁺) が多く存在し、より深い領域には2価の酸化銅 (Cu²⁺) が相対的に多く存在することを示しています。

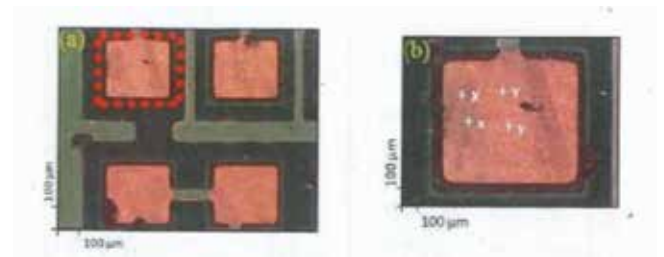


図1 プリント基板上の銅パッド。(b)は(a)の左上のパッドを拡大。(b)のX,YはAlK α 線で、x,yはCrK α 線でそれぞれ測定¹⁾。

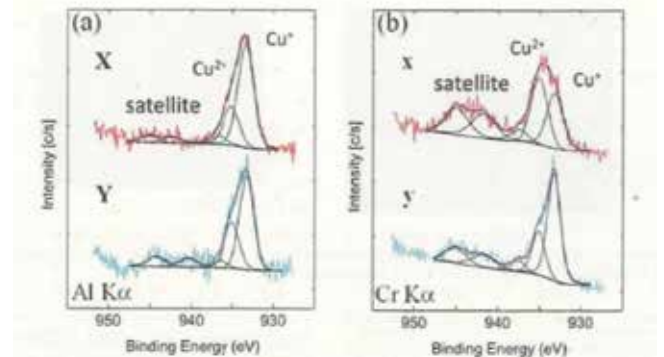


図2 AlK α 線 (X,Y)、CrK α 線 (x,y) でそれぞれ測定したCu2p_{3/2}スペクトルとカーブフィッティング結果²⁾。

おわりに

X線光電子分光法で深さ方向の元素情報を把握したい場合、光電子の検出可能な深さより浅い部分を評価する角度分解法測定、よりダメージの少ないスパッタリングであるクラスターイオンビームによるスパッタリング、通常の一価イオンスパッタリング、そしてここで紹介したHAXPESを選択することで、様々な深さ範囲での分析が可能になると考えられます。

(引用文献)

1)、2) ULVAC Technical Journal No.80 February/2017より許諾を受けて転載。