

連載

表面電子分光法における信号の減衰は 如何に記述されるか? I. 概要

田沼繁夫

物質・材料研究機構 分析ステーション 〒305-0047 つくば市千現1-2-1

(2004年1月30日受理)

電子分光法において非弾性散乱を記述する IMFP や EAL について解説した。同時に XPS や AES による表面分析においてはどのようなパラメータを用いるべきかについて解説した。

How to express the attenuation of signal electrons in surface electron spectroscopy. I. Outline

Shigeo Tanuma

Materials Analysis Station, National Institute for materials Science, 1-2-1 Sengen Tsukuba, 305-0047

(Received: January 30, 2004)

This article described the definitions of physical quantities, which are related to the electron inelastic scattering in solids, such as inelastic mean free paths (IMFPs) and effective attenuation lengths (EALs). We also described how to use those physical quantities for the analysis of XPS and AES.

1. はじめに

オージェ電子や光電子の非弾性散乱による電子信号強度の減衰は長い間、「減衰長 (AL, Attenuation Length)」で表されてきた。AES や XPS による薄膜分析においては、その信号強度は、薄膜の厚さに対しておおよそ指数関数的に減少するので、AL は長い間電子の非弾性平均自由行程 (IMFP, Inelastic Mean Free Path) と同一であると扱われてきた。現在でもそのような使い方がなされているといってもいいであろう。

しかし、薄膜測定においては、弾性散乱効果を含むため、その信号強度は必ずしも指数関数的には減少しないことが今日では明らかになっている。そこで、AL に替わるものとして有効減衰長 (EAL, Effective Attenuation Length) が提案された [1]。ところが、実用的にはこれでも十分ではなく、薄膜の厚さの測定や表面定量分析ではどのような物理量を用いるかは依然として不明確なものであった。そこ

で、実用的な薄膜分析のために局所有効減衰長 (L-EAL, Local Effective Attenuation Length), 実用有効減衰長 (P-EAL, Practical Effective Attenuation Length) の2つに分けることが提案されている [2]。これは薄膜の厚さ測定に用いる単純な指数関数式を変更することなく、パラメータ自身の値を変えたものであると考えればよい。

第1回は、表面電子分光法により、薄膜の厚さの決定や定量分析を行う場合に用いられる電子信号強度の減衰を記述する各種物理量の定義とその意味と使い方についての概要について述べる。実際の解析に必要な細かい計算上のテクニック等については第2回以降に解説する。

2. 電子の非弾性平均自由行程と検出信号の発生 深さ分布関数

表面電子分光法において、非弾性散乱を記述する基本的な物理量はよく知られているように、電子の

非弾性平均自由行程 (IMFP) である。非弾性平均自由行程の定義は「2つの非弾性散乱間の平均距離」であり、その前に「電子の…」とあるので、「あるエネルギーを持った電子が二つの非弾性散乱間に移動する平均距離」[6]となる。

ここで、この非弾性散乱間の平均距離を λ とすれば、ある距離 dz を電子が移動した時に散乱する確率は dz/λ と表される。したがって、 $N(z)$ 個の電子があるとき、非弾性散乱により減少する電子の数 $dN(z)$ は

$$dN(z) = -\frac{dz}{\lambda} N(z) \quad (1)$$

である。ここで、最初に電子が N_0 個あったとすれば、距離 z を走行したときに全く衝突せずに生き残る電子の数 $N(z)$ は

$$N(z) = N_0 \exp(-z/\lambda) \quad (2)$$

となる。従って、電子が距離 z を走行した時にまったく衝突しない確率 $P(z)$ は

$$P(z) = \frac{N(z)}{N_0} = \exp(-z/\lambda) \quad (3)$$

となる。この式より、距離 λ まで電子が散乱しない確率は $\exp(-1)=0.368$ であり、電子が平均距離 λ より長く移動する確率は0.5よりもかなり小さい。これは電子の中には非常に長い距離を走るものがあることを意味している。

ここで、深さ方向に一様に発生した信号（光電子、オージェ電子）を検出するときの深さ分布を考えてみよう*。（3）式で距離 z を深さと考えればよいから、検出した信号強度の発生した深さ方向の分布はやはり（3）式で与えられる。ここで、議論している「検出した信号強度の発生した時点での深さ方向の分布」の関数を EDDF(Emission Depth Distribution Function) と呼ぶ[4,13]。

厳密ではないが、感覚的に式で表現すれば、EDDF

*均一な物質を AES や XPS で分析する時を考えればよい

$\phi(z, \theta)$ は検出した信号強度を I 、その発生した時点での強度を dI/dz とすれば

$$\phi(z, \theta) = (dI/dz)/I \quad (4)$$

$$\int_0^{\infty} \phi(z, \theta) dz = 1 \quad (5)$$

と表される。ここで、 z は表面からの深さ、 θ は検出角度（試料法線からはかる）である。

簡単な例として弾性散乱を無視できる場合を考えてみると、電子信号強度は走行距離に対して（3）式で表される。このときの信号の検出角度を θ とすれば、深さ z にある電子が検出器に方向に表面まで移動する距離は $z/\cos\theta$ であるから、（4）、（5）式より

$$\phi(z, \theta) = \frac{1}{\lambda \cos \theta} \exp(-z/\lambda \cos \theta) \quad (6)$$

となる。この式から明らかなように、弾性散乱が存在しなければ EDDF は強度をログスケールで表せば、

$$\ln(\phi(z, \theta)) = \ln\left(\frac{1}{\lambda \cos \theta}\right) - \left(\frac{1}{\lambda \cos \theta}\right)z \quad (7)$$

となり、深さ z に対して直線となる。弾性散乱が存在する場合は、ログスケール強度が深さ z に対して直線からずれてくることになる。

3. 局所有効減衰長と実用有効減衰長

3.1 局所有効減衰長(L-EAL)

EDDFを ϕ 、試料法線から測った電子の検出角度を θ とすれば局所有効減衰長L-EAL ℓ_L は下記のように定義される[2]。

$$\ell_L = -\left[\cos \theta \frac{d \ln \phi}{dz}\right]^{-1} \quad (8)$$

すなわちログスケールにおける EDDF の深さ z における微分係数の逆数として定義される。ここで、 ϕ が（6）式で表される場合を計算してみると

$$\ell_L = -\left[\cos \theta \frac{d\{\ln(1/\lambda \cos \theta) - (1/\lambda \cos \theta)z\}}{dz}\right]^{-1} = -\left[\cos \theta \frac{-1}{\lambda \cos \theta}\right]^{-1} = \lambda \quad (9)$$

となり、弾性散乱効果がなければ当然ながらIMFPに一致する。

ここで、 $d\ln\phi/dz$ が深さ z_1 と z_2 の間で一定値であるとき、(8)式は

$$\ell_L = \frac{1}{\cos\theta} \frac{z_1 - z_2}{\ln\phi(z_1) - \ln\phi(z_2)} \quad (10)$$

となる。この表現はGriesら[1]によって提案されたものであり、ISOにおけるEALの定義の基になったものである。ただし、この定義式は使用することはほとんどない。

実用的には薄膜を用いた実験を想定すればよい。すなわち、基板上に異種の薄膜を徐々に厚く積んで行くときの、基板からの電子信号強度の変化を考えればよい。式で表現すれば、

$$\ell_L = \left[\cos\theta \cdot \frac{d}{dt} \ln \left(\int_0^\infty \phi(z) dz \right) \right]^{-1} \quad (11)$$

となる[2, 5]。ここで、 $\int_0^\infty \phi(z) dz$ は厚さ t の薄膜の下の

基板から観測される信号強度を表している。先ほどと同様に、弾性散乱を無視したEDDFを考えれば((6)式)、(9)と同様に $\ell_L = \lambda$ となる。したがって、弾性散乱が無視できる理想的な場合は薄膜の厚さ t に無関係な一定値となる。しかし、実際にはL-EALは薄膜の厚さ t の関数となる。

3. 2 実用有効減衰長P-EAL

P-EALはL-EALが薄膜の厚さ(深さ)の関数として定義されるので、実際に用いるに難しいので提案されたものである。下地を有する厚さ t の薄膜の測定を考えると、下地の信号強度を I_s^0 、その標準試料を I_s^t とすればP-EAL ℓ_p は次式で与えられる[2]。

$$\begin{aligned} \ell_p &= \frac{1}{\cos\theta} \frac{0-t}{\ln\left(\frac{I_s^0}{I_s^t}\right) - \ln\left(\frac{I_s^0}{I_s^t}\right)} = \frac{1}{\cos\theta} \frac{t}{\ln(I_s^0) - \ln(I_s^t)} \\ &= \frac{1}{\cos\theta} \frac{t}{\ln \int_0^\infty \phi(z, \theta) dz - \ln \int_t^\infty \phi(z, \theta) dz} \end{aligned} \quad (12)$$

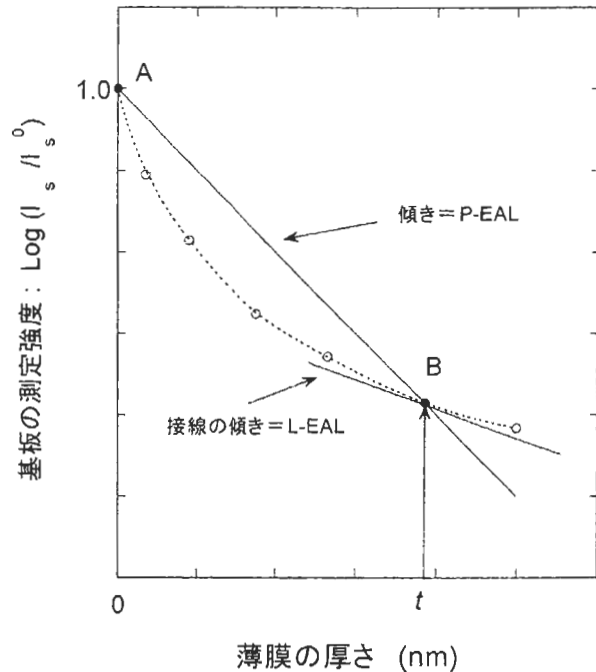


図1. P-EALとL-EALの比較。

厚さ t の薄膜の下にある基板を測定したとき、P-EALは薄膜のない基板の点Aの強度と厚さ t の薄膜における点Bにおける基板の信号強度の2点を結ぶときの直線の傾きである。一方、L-EALは薄膜 t の時の信号強度変化の微分係数に等しい。

上式において ℓ_p はL-EALに類似しているが同じではない。すなわち、 ℓ_p はログスケールにおいて最表面 $z=0$ とある厚さ t における規格化したピーク強度を直線で結んだときのその傾きに対応する。

図1に薄膜の厚さ t におけるP-EALおよびL-EALを示す。これよりL-EALは前者と違いEDDFの深さ t における接線であり、両者の相違は明らかであろう。

一方、実際には ℓ_p は深さ t および検出角度 θ の関数であるが、ある範囲においては大きな変化を示さない場合がある。このようなときには平均実用有効減衰長(average P-EAL) ℓ_p^{ave} がその領域における平均値として用いることができる。この値は下式に示すように単純に平均をとれば良い[2]。

$$\ell_p^{ave} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\cos\theta} \frac{t_i}{\ln \int_0^\infty \phi(z, \theta) dz - \ln \int_{t_i}^\infty \phi(z, \theta) dz} \quad (13)$$

このように、average P-EALは深さ t に依存しない量なので薄膜の厚さの測定などの実用分析に用いられる。

4. 応用

4. 1 薄膜測定

基板上的の薄膜の厚さを t とすると、法線からの検出角度を α 、薄膜下の基板からの信号強度を I_s 、純粋な下地(表面に薄膜のない状態)の信号強度を I_0 とするとき、弾性散乱を無視すれば

$$I_s = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\lambda_f \cos(\alpha)}\right) \quad (14)$$

である。ここで λ_f は薄膜のIMFPである。この式より、薄膜の厚さ t は次式で与えられる。

$$t = -\lambda_f \cos(\alpha) \ln\left(\frac{I_s}{I_0}\right) \quad (15)$$

ここで、実際の分析を考えるためには前章で述べたように、IMFPをP-EALに替えればよい。

$$t = -\ell_p^{ave}(s) \cos(\alpha) \ln\left(\frac{I_s}{I_0}\right) \quad (16)$$

ここで、 $\ell_p^{ave}(s)$ は薄膜のエネルギー s (基板元素に対応)における平均実用有効減衰長である。

また、薄膜の強度を I_f 、その純粋なバルクの強度を I_0^f とすれば、(16)と同様に t の値が求められる。

$$t = -\ell_p^{ave}(b) \cos(\alpha) \ln\left(1 - \frac{I_f}{I_0^f}\right) \quad (17)$$

ここで、 $\ell_p^{ave}(b)$ は薄膜のエネルギー b (薄膜元素に対

応)における平均実用有効減衰長である。

実用的によく行われる基板と薄膜の両方の信号強度を測定する場合を考えてみる。

検出角度を θ 、基板の元素Bの信号強度を I_B 、薄膜の元素Aの信号強度を I_A とする。また、両者のエネルギーは近く、元素に対応したエネルギー位置A, Bにおける薄膜のIMFPは $\ell_p^{ave}(A) = \ell_p^{ave}(B)$ と見なしてよいとすれば、

$$t = \ell_p^{ave} \cos \theta \times \ln \left[1 + \frac{I_A / I_A^0}{I_B / I_B^0} \right] \quad (18)$$

となる。ここで、 I_A^0 と I_B^0 はそれぞれ元素AおよびBの相対感度係数である。この式はたとえばSiO₂/Si試料において両者のSi2pを測定する場合などでは使うことができる。

ℓ_p は厳密にはEDDFが分かれば(12), (13)式から計算できる。EDDFはMCによっても計算できるが[7], 解析式も考案されている[5,8]。これらの詳細な計算は次号に譲る。

実際にはEDDFの解析式を用いても、この計算はかなり複雑であり、実用的とは言いがたい。そこで、Powellらが見いだしている以下の関係式[2]を使うのが、実用的で簡便ではないだろうか。

検出角度が60度以下の場合には ℓ_p^{ave} は以下の式で近似できる[2]。

$$\ell_p^{ave} = \lambda(1 - A\omega) \quad (19)$$

ここで、 ω 単位散乱アルベド、Aは検出器とX線源のなす角度や検出角度に依存する定数であり、 $\alpha=0^\circ$ の時は $A=0.713$ 、 $\alpha=45^\circ$ の時は $A=0.685$ である。また、単一散乱アルベドは以下の式で求められる[9]。

$$\omega = \frac{\lambda_i}{\lambda_i + \lambda_r} = \frac{1}{1 + \zeta} \quad (20)$$

ここで、 λ_i は電子のIMFP、 λ_r は輸送平均自由行程で

ある。ζは両者の比であり、これは数表として文献9に完備している。

4. 2 表面定量分析

AESやXPSによる表面定量分析では局所有効減衰長も実用有効減衰長も使うことは適当ではない。いわゆる電子の弾性散乱効果を含む「信号強度の減衰を量」を使用する[5]。この値には特別記号や定義はないが、仮にEAL ℓ_E としておく。

AESでは ℓ_E は次式で与えられる。

$$\ell_E = \lambda_i(E) Q(\alpha, \omega) \quad (21)$$

ここで、 $\lambda_i(E)$ は元素*i*のエネルギー*E*におけるIMFP、また弾性散乱効果の補正係数 $Q(\alpha, \omega)$ は次式で与えられる。

$$Q(\alpha, \omega) = (1 - \omega)^{1/2} H(\cos \alpha, \omega) \quad (22)$$

ここで、 α は検出角度、 ω は単一散乱アルベド、 H はChandrasekar関数[10]である。

XPSでは、EALは次式により見積もることができる[5]。

$$\ell_E = \lambda_i Q(\alpha, \omega) \frac{W(\beta_{eff}, \psi)}{W(\beta, \psi)} \quad (23)$$

$$\beta_{eff} = \frac{(1 - \omega)}{Q(\alpha, \omega)} \beta \quad (24)$$

ここで、 β 、 β_{eff} は非対称性パラメータであり、後者は弾性散乱効果を含んだものである。 Q および β_{eff} は電子のエネルギーの関数であり、通常はモンテカルロ法により計算するか、またはBoltzmann方程式を解くことにより求められる。しかし、直接計算は煩雑であり、実用的には文献11の表または近似式[12]を用いるのが便利であり、十分な精度・正確さをもっている。

以上、表面電子分光法における電子の減衰を記述する物理量およびその実用的な使い方について簡潔に述べた。次回は実際の数値計算で今回の話をトレースする予定です。

文献

- [1] W.H. Gries and W. Werner, *Surf. Interface Anal.* **16**, 149 (1990).
- [2] C.J. Powell and A. Jablonski, *Surf. Interface Anal.* **33**, 211 (2002).
- [3] C.J. Powell, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **47**, 197 (1988).
- [4] ISO 18115: *Surface chemical analysis - Vocabulary*, ISO, Geneva (2001).
- [5] A. Jablonski and C.J. Powell, *Surface Science Reports* **288**, 1 (2002).
- [6] ISO/DIS 18118: *Surface chemical analysis -AFIS&XPS-Guide to the Use of Experimentally Determined Relative Sensitivity Factors for the Quantitative Analysis of Homogeneous Materials*
- [7] 代表的なものとして、W.S.M. Werner, W.H. Gries and H. Stori, *Surf. Interface Anal.* **17**, 693 (1991).
- [8] I.S. Tilinin, A. Jablonski, J. Zemek and S. Hucek, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **87**, 127 (1997).
- [9] A. Jablonski and C. J. Powell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 2095 (1997).
- [10] S. Chandrasekar, *Radiative Transfer*. Dover Publications, New York (1960).
- [11] A. Jablonski, *Surf. Interface Anal.* **23**, 29 (1995).
- [12] M. P. Seah, I. S. Gilmore, *Surf. Interface Anal.* **31**, 835 (2001).
- [13] 表面科学会編, “X線光電子分光法”, 丸善(2000).