

連載 (講義)

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？ III. XPS および AES による表面定量分析法

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

*tanuma.shigeo@nims.go.jp

(2005年7月24日 受理)

XPSやAESによる表面定量分析においては「信号の減衰」を如何に表すかは重要である。そこで、今日的な感度係数法ではどのように信号のマトリックス効果を取り扱っているかについて解説する。

How to express the attenuation of signal electrons in surface electron spectroscopy. III. Quantitative Surface analysis by XPS and AES.

Shigeo Tanuma*

Materials Analysis Station, National Institute for materials Science

1-2-1 Sengen, Tukuba, Ibaraki 305-0047

*tanuma.shigeo@nims.go.jp

(Received: July 24, 2005)

This article described a basis of quantitative surface analysis with relative sensitivity factors by XPS and AES. It is very important to describe the so called matrix effect in the surface analysis by them. Then, we refer to the average matrix RSF which included the matrix correction for practical analysis.

1. はじめに

XPS および AES による表面定量分析法は種々の材料評価に広く用いられており、VAMAS や ISO でも中心的な課題であり、標準化が進展している[1]。実際に定量分析を行うには、装置の校正(エネルギー軸、強度軸)、バックグラウンド処理、検出器の強度の直線性等、事前に解決すべき事柄が数多くあるが、ここでは AES および XPS の感度係数法による定量分析について実用的な観点から解説する。特に、感度係数法が信号の減衰等のマトリックス補正を組み込むことも可能であることを示す。

2. 感度係数法による表面定量分析

相対感度係数法は XPS や AES による日常的な定量分析では最も広く用いられている方法である。しかし、感度係数にはいくつかの種類があり、実用的には使い分けや換算法が非常に重要である。また、先に述べたように感度係数としてマトリックス補正を組み込まれたものが用いられるようになってきており、正確さに関しては格段に向上している。ただし、現実には広く用いられているとは言い難い。

3. 相対感度係数の種類と概要

AES や XPS による表面定量分析における感度係数には元素相対感度係数(ERSF)、原子相対感度係数(ARSF)、平均マトリックス相対感度係数(AMRSF)の3種類が知られている。従来のRSF、すなわちERSFによる定量はマトリックス効果補正を施していないため、その誤差はファクターでXPSでは0.3から3[2]、AESでは0.1から8[3]と非常に大きい。ARSFはマトリックス補正の中で一般的に最も影響の大きい密度補正を行っているので、ERSFより優れた結果を与える。またAMRSFは密度、電子の脱出深さ、背面散乱効果(AESのみ)、弾性散乱補正などのマトリックス補正をほぼすべて含んでいるので、ここであげた3つのRSFの中でも最も正確である。したがって、通常はAMRSFを用いるのが良い。エネルギーが低く、AMRSFの適用範囲以下(175 eV以下[3])のエネルギー領域ではARSFを用いるべきである。ERSFは半定量分析にのみ用いるべきである。

AES や XPS の実際的な分析においては、RSF法で定量する場合は感度係数を測定したのと同様な分析条件で測定を行うことが必要である。AESで

は微分ピーク強度、積分型スペクトルではピーク高さ、ピーク面積が用いられる。XPSではピーク面積が一般的である。ただし、感度係数測定時と未知試料分析時では同一条件にすることが必要である。

相対感度係数は励起源、分光器、(検出器から見たときの)分析面積、試料のセッティングおよびそれらの設定条件等に依存する。したがって、実際の分析ではこれを同一にしなければならない。また、データ処理も感度係数の測定と実際の分析は同じものにすべきである。

市販されているAESやXPSではERSFが一式添付されていることが多いが、たいいていの場合には測定条件は限定されており、通常使用する設定条件とその条件が同一とは限らない。そこで、分析者はいくつかの試料を用いてERSFの値をチェックすることを勧める。さらに、強度・エネルギー応答関数(透過関数)は経時変化を起こすので、これを確かめるためにもいくつかの元素でERSFを測定すべきである。

4. 定量分析の原理

均一な試料の表面組成の定量分析は未知試料のAESまたはXPSの元素*i*のピーク強度 I_i^{unk} と組成既知の標準試料中の同一元素*i*のピーク強度 I_i^{std} を比較することから始まる。これは装置に関連した要素を除くためである。もちろん、測定条件は未知試料と標準試料で同じでなければならない。表面が平滑で、分析領域内で組成が均一であるとき、両者の強度比は次式で与えられる[1]。

$$\frac{I_i^{unk}}{I_i^{ref}} = \frac{X_i^{unk} N_i^{unk} Q_i^{unk} (1+r_i^{unk}) \lambda_i^{unk}}{X_i^{ref} N_i^{ref} Q_i^{ref} (1+r_i^{ref}) \lambda_i^{ref}} \quad (1)$$

ここで unk , ref はそれぞれ未知試料および標準試料を示す。 X_i は元素*i*の原子濃度、 N は原子密度、 Q は光電子あるいはオージェ電子の弾性散乱補正係数、 r はAESにおける背面散乱補正係数(XPSでは0)、 λ は非弾性平均自由行程(IMFP)である。従来はこの信号の減衰を表すのにIMFPではなく、AL(減衰長)が使われた。しかし、第1回で解説したように、今日では信号の減衰効果は弾性散乱効果 Q とIMFPの積で表される。詳細は第1回の連載を参照されたい[12]。

(1)式より未知試料中の元素*i*の表面濃度 X_i^{unk} は

$$X_i^{unk} = \left(\frac{I_i^{unk}}{I_i^{ref}} \right) \frac{X_i^{ref} N_i^{ref} Q_i^{ref} (1+r_i^{ref}) \lambda_i^{ref}}{N_i^{unk} Q_i^{unk} (1+r_i^{unk}) \lambda_i^{unk}} = X_i^{ref} \left(\frac{I_i^{unk}}{I_i^{ref}} \right) F_i \quad (2)$$

である. ここで, F_i は元素 i のマトリックス補正係数である. XPS では $0.3 \leq F_i \leq 3$ [2], AES では一般に $0.1 \leq F_i \leq 8$ [3] である.

n 成分系の場合, 元素 i の表面濃度 X_i^{unk} は

$$X_i^{unk} = \frac{\left(\frac{I_i^{unk}}{I_i^{ref}}\right) F_i}{\sum_{j=1}^n \left(\frac{I_j^{unk}}{I_j^{ref}}\right) F_j} \quad (3)$$

マトリックスファクター F は組成に依存するので, (3) 式は繰り返し計算を行い濃度 X_i^{unk} を決めることが必要である.

5. 相対感度係数

一般的な定義にしたがい, I_i^{ref} と基準物質の元素ピーク強度 I^{key} との比を考え, これを相対感度係数 S_i^{RSF} とする. すなわち

$$S_i^{RSF} = \frac{I_i^{ref}}{I^{key}} \quad (4)$$

従って,

$$I_i^{ref} = S_i^{RSF} I^{key} \quad (5)$$

これを(3)式に代入すれば, n 成分からなる未知試料中の元素 i の表面原子濃度 X_i^{unk} は次式で与えられる.

$$X_i^{unk} = \frac{\left(\frac{I_i^{unk}}{S_i^{RSF} I^{key}}\right) F_i}{\sum_{j=1}^n \left(\frac{I_j^{unk}}{S_j^{RSF} I^{key}}\right) F_j} = \frac{\left(\frac{I_i^{unk}}{S_i^{RSF}}\right) F_i}{\sum_{j=1}^n \left(\frac{I_j^{unk}}{S_j^{RSF}}\right) F_j} \quad (6)$$

ここで, マトリックス補正を無視すれば

$$X_i^{unk} = \frac{\left(\frac{I_i^{unk}}{S_i^{RSF}}\right)}{\sum_{j=1}^n \left(\frac{I_j^{unk}}{S_j^{RSF}}\right)} \quad (7)$$

となる. この時の S 値には純元素固体を用いることが多いが, ガス形成元素やアルカリ金属など化

合物しか安定でない場合はそれが使われる. 先に述べたように, 感度係数としてある決まった元素強度 I^{key} を基準にして測定値をそろえておくことと便利である. この基準元素には XPS では LiF における F 1s ピーク強度, AES では純銀試料の Ag M_{4,5}VV を用いることが多い.

S_i^{RSF} には 3 種類の相対感度係数(RSF)が知られている[1]. 元素相対感度係数(ERSF) S_i^E , 原子相対感度係数(ARSF) S_i^{At} , 平均マトリックス相対感度係数(AMRSF) S_i^{Av} である. 次にこの 3 種類の感度係数について解説する.

5.1 元素相対感度係数

一般的に相対感度係数と言われているものがこの元素相対感度係数 ERSF S_i^E である. この RSF は純元素物質の測定から得られ, 特別に区別する場合は純元素相対感度係数(PERSF)と呼ばれる. 元素 i からなる物質の信号強度を I_i^{ref} とし, 感度係数を S_i^{Ep} とすると, 先ほど述べたように

$$S_i^{Ep} = \frac{I_i^{ref}}{I^{key}} \quad (8)$$

ここで, I^{key} は先ほど述べた Ag や LiF などの基準物質における基準ピークの強度である.

単体元素が安定な固体として存在しないガス形成元素やアルカリ金属元素では化合物が用いられる. 測定強度を I_i^{ref} , 対象元素 i の原子濃度を X_i^{ref} とすると, ERSF S_i^{Ec} は

$$S_i^{Ec} = \frac{1}{X_i^{ref}} \frac{I_i^{ref}}{I^{key}} \quad (9)$$

となる. 化合物を用いて感度係数を測定する場合は, イオンスパッタリングの条件やそれにより誘起される表面偏析に注意が必要である.

5.2 原子相対感度係数

マトリックス効果の中で最も影響の大きいものは原子密度であることは経験的にもよく知られている. そこで, 感度係数を原子 1 個単位で比較してみることは容易に考えられることであり, その有効性は読者もよくご存じのことと思う. このように原子相対感度係数(ARSF) S_i^{At} は原子密度についての補正を組み込んだものであり, 原子 1 個単位の感度係数となっている. そこで, 元素相対感度係数から次式で簡単に変換される.

$$S_i^{At} = \left(\frac{N^{key}}{N_i} \right) S_i^E \quad (10)$$

この式は定義でもある。ここで、 N は対象物質の原子密度であるが、実際の計算では単純に密度 (g/cm^3 , kg/m^3) を代入すればよい。

5.3 平均マトリックス感度係数

マトリックス効果は(1)式で表されるが、これも原子相対感度係数と同様な方法で感度係数そのものに組み込むことができる。ただし、マトリックスは当然ながら分析対象で異なるので、仮想的な平均マトリックスを仮定することが必要となる。この系では標準試料の元素 i の強度と、平均マトリックスにおける元素 i の強度は(1)式より、

$$\frac{I_i^{Av}}{I_i^{ref}} = \frac{X_i^{Av} N_i^{Av} Q_i^{Av} (1+r_i^{Av}) \lambda_i^{Av}}{X_i^{ref} N_i^{ref} Q_i^{ref} (1+r_i^{ref}) \lambda_i^{ref}} \quad (11)$$

となる。そこで、元素相対感度係数を導入すれば、平均マトリックス感度係数 AMRSF S_i^{Av} は次式となる。

$$S_i^{Av} = \frac{X_i^{Av} N_i^{Av} Q_i^{Av} (1+r_i^{Av}) \lambda_i^{Av}}{X_i^{ref} N_i^{ref} Q_i^{ref} (1+r_i^{ref}) \lambda_i^{ref}} S_i^E \quad (12)$$

従って、平均マトリックスの組成が明らかになれば、平均マトリックス感度係数は元素相対感度係数から計算可能である。平均マトリックスはどのような組成でもよいが、その効果が一番小さくなるように選ぶのが自然であろう。Seah らはこの組成に $Z=40.5$, $N_v=4.684$, $\rho=6767 \text{ kg m}^{-3}$, $M_i=137.51$, $E_g=0 \text{ eV}$ を仮定している[1,2,3]。これらの値からすべての係数が計算できる。

6. 実際の係数変換計算法

ERSF から AMRSF への変換に必要なパラメータの計算を以下に示す。本講座の性格上、煩雑ではあるが、付随する情報を含めてなるべく細かく記すこととする。ISO 文書を元としているので、単位はMKSを使用する。

6.1 原子密度の計算

元素 i の標準(参照)試料の原子密度 N_i および平均マトリックスにおける原子密度 N_{av} は以下のように与えられる。

$$N_i = 1000 \rho C_i N_A / M \quad \text{atoms m}^{-3} \quad (13-a)$$

$$N_{av} = 5.20 \times 10^{28} \quad \text{atoms m}^{-3} \quad (13-b)$$

ここで、 M_i は標準試料の分子量または原子量、 ρ (kg m^{-3}) は密度、 N_A はアボガドロ数、 C_i は化合物または原子 M (g) における元素 i のモル数(純元素物質では $C_i=1$)。また、実際の計算では平均マトリックスにおける原子密度は 13-b であるから、計算から除いてしまうことは可能である。

6.2 弾性散乱補正係数

元素 i の標準試料の弾性散乱補正係数 Q は原子番号および検出角度 α の関数であり、以下で与えられる。

$$Q_i = (1-\omega_i)^{0.5} H(\cos \alpha, \omega_i) \quad (14-a)$$

$$\omega_i = \frac{1}{1+\zeta_i} \left(= \frac{\lambda_i}{\lambda_i + \lambda_i^r} \right) \quad (14-b)$$

$$\zeta_i = \exp[\Gamma_{i,3} \ln^3 E_i + \Gamma_{i,2} \ln^2 E_i + \Gamma_{i,1} \ln E_i + \Gamma_{i,0}] \quad (14-c)$$

ここで、 H は Chandrasekhar 関数と呼ばれ次式で与えられる[10]。

$$H(\cos \alpha, \omega_i) = \frac{1+1.9078 \cos \alpha}{1+1.9078 \cos \alpha (1-\omega_i)^{0.5}} \quad (15)$$

(14-c) 式の各係数 Γ は規格書 ISO18118 に表として示されている。

また、 Q を ω_i のみの関数とする下式も用いることができる[11]。これらの式は $\alpha \leq 60^\circ$ に適用でき、計算はこちらが簡単である¹。

$$Q_i = (1-\omega_i)^{0.5} \left[0.091 + 0.0923 \left(\frac{1+1.908}{1+1.908(1-\omega_i)^{0.5}} \right) \right] \quad (16-a)$$

$$\omega_i \geq 0.245$$

$$Q_i = (1-\omega_i)^{0.5} (1+0.412\omega_i) \quad (16-b)$$

$$\omega_i < 0.245$$

このほか、輸送平均自由行程を下式から見積もることも可能である。

$$\lambda_r = 1 / \left[2\pi n \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \theta d\theta \right] \quad (17)$$

¹ この式では角度依存性の項は比を取ることでキャンセルされるので不要となる。

n は単位体積あたりの原子数, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ は微分弾性散乱断面積である.

化合物では Γ_m は以下に述べる平均原子番号 Z_{av} から求めることができる.

$$Z_{av} = \sum X_i Z_i \quad (18)$$

平均原子番号が整数でない場合は, Γ_m の値は内挿によって表から求めることになる.

一方, 平均マトリックスにおいては Q の値は先に述べた平均マトリックス組成から計算される [2,3]. すなわち, 次式で計算される.

$$Q_{av} = 0.951 - \left(\frac{E_i - 2310}{10300} \right)^2 \quad (19)$$

ここで, E_i は eV 単位である.

6.3 電子の背面散乱補正係数

背面散乱係数は AES 分析においては, 電子線の入射角を θ , 試料の原子番号を Z とすると標準試料における電子の r_i (背面散乱係数) は一村・志水の式 [7] より

$$r_i = (2.34 - 2.10Z^{0.14})U_0^{-0.35} + 2.58Z^{0.14} - 2.98 \quad (\theta = 0^\circ) \quad (20-a)$$

$$r_i = (0.462 - 0.777Z^{0.20})U_0^{-0.32} + 1.15Z^{0.20} - 1.05 \quad (\theta = 30^\circ) \quad (20-b)$$

$$r_i = (1.21 - 1.39Z^{0.13})U_0^{-0.39} + 1.94Z^{0.13} - 1.88 \quad (\theta = 45^\circ) \quad (20-c)$$

で与えられる. ここで, $U_0 = E_0/E_b$ であり, E_0 は電子線の入射エネルギー, E_b は対象としているオージェ遷移の最初にイオン化する殻の結合エネルギーである. また, 式の適用範囲は $3 \leq E_0 \leq 10 \text{ keV}$ である.

一方, 平均マトリックスでは, 原子番号は確定しているから ($Z=40.5$), U_0 のみの関数となる. 従って,

$$r_{av} = 1.353 - 1.187U_0^{-0.35} \quad (\theta = 0^\circ) \quad (21-a)$$

$$r_{av} = 1.362 - 1.168U_0^{-0.32} \quad (\theta = 30^\circ) \quad (21-b)$$

$$r_{av} = 1.260 - 1.039U_0^{-0.39} \quad (\theta = 45^\circ) \quad (21-c)$$

と簡略化される.

6.4 電子の非弾性平均自由行程

電子の非弾性平均自由行程 λ はオージェまたは光電子の運動エネルギーおよび試料の組成の関数であり, 次に示す TPP-2M 式 [8,9] から計算される.

$$\lambda_i = \frac{0.1E_i}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E_i) - (C/E_i) + (D/E_i^2)]} \quad (\text{nm}) \quad (22-a)$$

$$\beta = -0.10 + 0.944(E_p^2 + E_g^2)^{-0.5} + 0.069(\rho/1000)^{0.1} \quad (22-b)$$

$$\gamma = 0.191(\rho/1000)^{-0.5} \quad (22-c)$$

$$C = 1.97 - 0.91U \quad (22-d)$$

$$D = 53.4 - 20.8U \quad (22-e)$$

$$U = N_v \rho / 1000 M_i \quad (22-f)$$

$$E_p = 28.8(N_v \rho / 1000 M_i)^{0.5} \quad (22-g)$$

ここで, E_i は電子のエネルギー (eV), ρ は密度 (kg m^{-3}), N_v は 1 原子または分子あたりの価電子の数, M_i は原子または分子量, E_g はバンドギャップエネルギー (eV) である.

平均マトリックスにおける IMFP は次式のようにエネルギー E (eV 単位) のみの関数となる.

$$\lambda_{av} = \frac{0.000523E_i^3}{48.6 - 1.76E_i + 0.0518E_i^2(-2.61 + \ln E_i)} \quad (\text{nm}) \quad (23)$$

7. 平均マトリックス感度係数の正確さについて

この感度係数 AMRSF を用いて AES 定量分析を行うとき, Seah らによれば, 175 eV 以上のピークの組み合わせでは, マトリックス効果を完全に含む (2) 式を用いた定量値との差は 3% 以下であった. また, 500 eV 以上のピークでは AMRSF 法と完全なマトリックス補正法の差は 1.2% 以内となる. さらに実用的には AMRSF は (2) 式とは異なり繰り返し計算が不要という大きな利点がある.

ここで, AMRSF 法が優れた定量結果を与える理由を考えてみる. (2), (11) 式より未知試料中の元素 i の表面濃度はマトリックス効果を考えると

$$\begin{aligned} X_i^{unk} &= X_i^{ref} \left(\frac{I_i^{unk}}{I_i^{ref}} \right) F_i \\ &= X_i^{ref} \left(\frac{I_i^{unk}}{I_i^{Av}} \right) \frac{N_i^{av} Q_i^{av} (1 + r_i^{av}) \lambda_i^{av}}{N_i^{unk} Q_i^{unk} (1 + r_i^{unk}) \lambda_i^{unk}} \\ &= X_i^{ref} \left(\frac{I_i^{unk}}{I_i^{Av}} \right) P_i \end{aligned} \quad (24)$$

となり、補正係数は未知試料と「仮想的な平均マトリックス」との比となる。補正項 Q , λ , ρ の比は仮想的な平均マトリックスの値と未知試料の値の組み合わせであり、元素と未知試料の補正項比よりは一般的にその差は小さくなる。これは似た組成のマトリックスを標準に用いて、補正量を小さくすることと同一である。この「仮想的な平均マトリックス」はどのような物質を充てても良いが、これにより補正量の大きさが変化する。一般には先に述べた Seah らの値が用いられ、測定ピークが 175 eV 以上であれば補正項 P_i の1からのずれは AES では $\pm 3\%$ [2], XPS では $\pm 1.5\%$ 以内[3]である。

8. 分析結果を左右する要因

感度係数法による表面定量分析において分析結果に不確かさを与える要因は数が多く複雑であり、厳密に見積もることは難しいが、代表的なものには、マトリックス効果、試料表面の形状、照射損傷、イオンスパッタリングの効果、表面汚染等があげられる。これらの項目はいずれをとっても非常に重要な項目であり、個々に標準化した規格書が発行されることが期待される。現在 ISO TC201(表面化学分析)や VAMAS TWA2(表面化学分析)で標準化が検討されている。

9. 参考文献その他

本解説は以下の ISO 規格を元にして作成した。

[1] ISO 18118: -AES & XPS - Guide to the use of experimental relative sensitivity factors for the quantitative analysis of homogeneous materials.

この文献は計算に関しては、他の資料を参照することなく出来るように非常に詳しくかかっている。また、引用文献は当然ながら完全に網羅されており、マトリックス補正の詳細も知ることが出来るようになっている。

この他、重要な文献を以下に挙げておく。

平均マトリックスについては

[2] M.P. Seah, I.S. Gilmore, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **120**, 93 (2001).

[3] M.P. Seah, I.S. Gilmore, Surf. Interface Anal., **26**, 908 (1998).

を参照されたい。

弾性散乱補正については

[4] A. Jablonski, C. J. Powell, J. Vac. Sci. Technol.A, **15**, 2095 (1997).

[5] I.S. Tilinin, Sov. Phys. JETP, **67**, 1570(1988).

[6] I.S. Tilinin, Phys. Rev. A, **51**, 3058 (1995).

電子の背面散乱補正については

[7] S. Ichimura, R. Shimizu, J.P. Langeron, Surface Sci., **124**, L49 (1983).

電子の非弾性平均自由行程については

[8] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interface Anal., **21**, 165 (1994).

[9] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interface Anal., **35**, 268(2003).

を参照されたい。

このほか、計算に必要な文献には下記のものがある。

[10] S. Chandrasekar, Radiative Transfer. Dover Publications: New York (1960).

:A. Jablonski, C. J. Powell, J. Vac. Sci. Technol.A, **15**, 2095 (1997).

[11] M.P. Seah, I.S. Gilmore, Surf. Interface Anal., **31**, 835 (2001).

電子の固体中における減衰については下記の本講座第1回を参照されたい。

[12] 田沼繁夫, J. Surf. Anal., **11**, 33 (2004).