

解説

## オージェ電子分光法・X線光電子分光法における ブラック・ボックス化にともなう注意点

鈴木 峰晴  
アルバック・ファイ (株)  
〒253-8522 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370

(2005年11月14日受理; 2006年3月13日掲載決定)

オージェ電子分光法, X線光電子分光法は, ほぼ確立した分析技術として材料開発, デバイス開発のいろいろな局面で使われている. 表面分析研究会ではそれらの技術の高度化, 標準化に関して議論を行っている. 同時に, それは実際の分析担当者の教育をかねているともいえる. 種々の議論は月または年のオーダーで議論されているため, 新しく分析担当となられた方には, 議論の内容がいささかバリアが高いのではないかと危惧される. そこで, 本報告では, できるだけ初心者の方々に読んでいただきたく, 電子分光法における注意点を例示することとした. 一つ一つの細かい内容よりは, もう少し広い見方で日常の業務に役立てば幸いである.

## Cautions in Black Box of Auger Electron Spectroscopy and X-ray photoelectron Spectroscopy

M. Suzuki  
ULVAC-PHI, 370 Enzo, Chigasaki, Kanagawa 253-8522

(Received: November 14, 2005 ; Accepted: March 13, 2006)

Auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy have been established and they are widely adopted for various analyses in materials research and device development. In the Surface Analysis Society of Japan (SASJ) we have discussed more than ten years for technical improvements and standardization. SASJ simultaneously play a role of an educational organization for instrument operators. I am afraid that it is hard for newcomers of analysts to adapt themselves to the discussion at SASJ because those discussions have continued in the order of month as well as year. Then I will show some case study examples to call their attentions. I hope this report is useful for daily routine work, not taking too seriously for detailed things.

## 1. はじめに

オージェ電子分光法(AES), X線光電子分光法(XPS)では測定制御, スペクトル解析にコンピュータが使われるのがふつうであり, コンピュータ技術の高度化につれて「ブラックボックス化」が進んでいると言われる. 分析技術におけるブラックボックスという定義は結構難解であり, 何人かの表面分析屋と話しても解釈は共通ではないようである. たまたま最近読んだ科学評論[1]によれば, 「・・・マクロからマイクロへの要素還元主義を突き詰めてきた結果, 直接目には見えない世界を操作するようになり, 科学の言明は, 直感がきかず, 実感から離れ, ほとんどがブラックボックスの中の出来事になってしまった. 人々は, 説明を受けても専門用語だらけでほとんど理解できず, 中身を知らないまま利用するのみなのである.・・・」と書かれている. おそらく, 著者である池内氏の言う「科学」を「分析技術」と置き換えれば, 私たちが不安を感じている分析技術のブラックボックス化を説明することになる.

分析技術に携わっておられる方は, 少なからず自然科学・技術に関する知識や経験を持っているはずである. にもかかわらず「・・・説明を受けても・・・ほとんど理解できず・・・」というのは, 大変失礼な言い方かもしれない. ただ自分自身を考えると, 自主的であれ強制的であれ, あまりに多くの情報が与えられ, 重要度の優先順位がつけられないまま消化不良になっている感も否めない.

そこで, まず本稿ではオージェ電子分光法, X線光電子分光法の原理に関して触れる. その後, 近年の高度化, 特にコンピュータ利用による高度化に隠れた盲点の中で, 分析技術として重要であると考えられるものをケーススタディとして紹介し, 注意を払うべき点を述べることにする.

## 2. AESおよびXPSの原理

本稿の目的は電子分光法の基礎を解説することではないので, 後述する盲点を理解するために必要と思われるキーとなる原理および利用法を述べることにする. 詳細を知りたい方は, 多くの教科書がすでに刊行されているので, それらを参考にさせていただきたい.

AESでは励起源に電子線, XPSではX線を用い, いずれも対象試料は一般的には固体であり, 固体表面から放出された電子をとらえる手法である. 励起プローブ(電子・X線)の生成, 放出された電

子の検出を考えると, 両手法ともできるだけよい真空の中で動作させる必要がある. 測定されるのは, 電子の運動エネルギーであり, XPSの場合は0から1500 eV程度の範囲が対象であり, 表示されるスペクトルの横軸は結合エネルギー(=光子エネルギー - 運動エネルギー - 仕事関数)で表される. AESの場合は0から2000 eV程度を対象として, 横軸は運動エネルギーで表される. これは, XPSでは結合エネルギーが対象元素および結合状態に固有の値となり, 一方AESでは運動エネルギーがそれにあたるためである.

Fig. 1(a)には, CuのXPSワイドスペクトルを示し, Fig. 1(b)には元素Cuの2pピーク(ナロースペクトルと呼ぶ)を示す. ワイドスペクトルのピーク位置が材料に含まれる元素に対応し定性分析に利用される. ナロースペクトルのピーク位置を正確に決めることで化学状態を議論するとともに, ピーク面積から元素組成を求める.

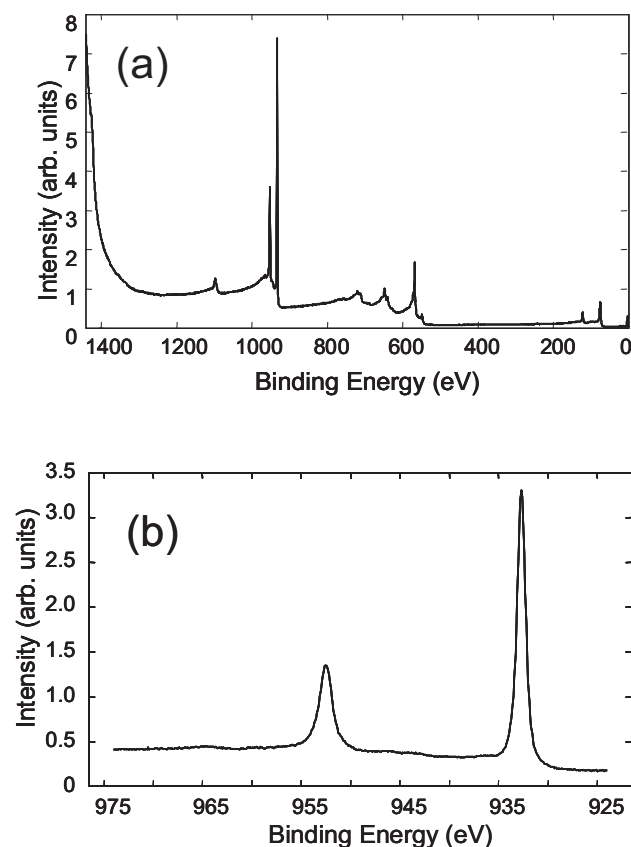


Fig. 1 (a) Cu XPS wide spectrum. (b) Cu 2p XPS narrow spectrum.

Fig. 2(a)にはCuのAESスペクトルを示すが、励起源である電子線の弾性散乱ピークの低エネルギー側にのびた二次電子バックグラウンドに重畳していることが分かる。このバックグラウンドを除去して対象とするピークを明確にとらえるために、Fig. 2(a)のダイレクトスペクトルを数値微分したFig. 2(b)を解析に用いるのが一般的である。XPSと同様にピーク位置が元素に対応し定性分析に、微分ピークのpeak-to-peak強度が定量分析に利用される。

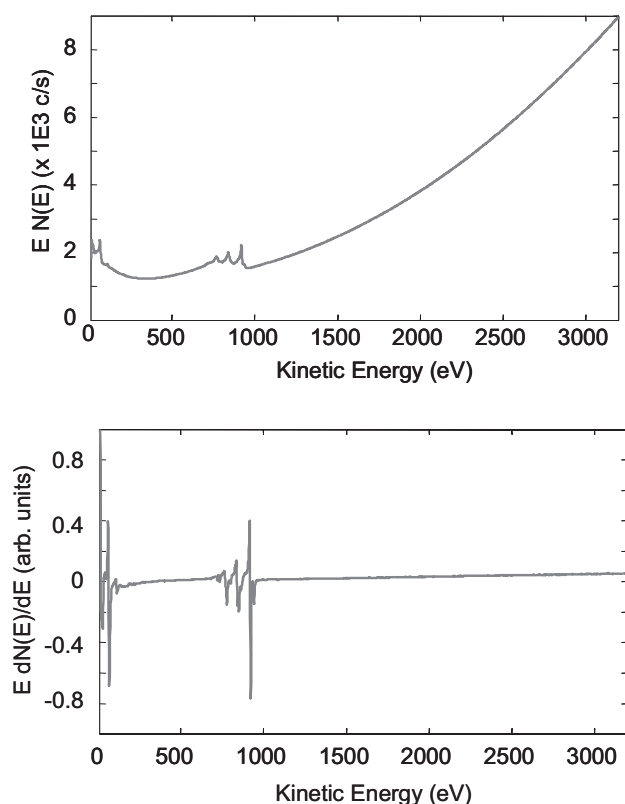


Fig. 2 (a)Cu AES direct spectrum. (b)Cu AES differential spectrum.

AES, XPSの検出深さは電子の運動エネルギー、固体中の原子密度等で規定される非弾性平均自由行程(IMFP)で決まる。Fig. 3に種々の無機物に対するIMFPをプロットした[2]。80 eV以上では単調に増加し、運動エネルギー1000 eVで5 nm (50 Å)程度以下である。80 eV以下では、エネルギーの減少にともなってIMFPは大きく増加する。したがって、AES, XPSは検出深さ数nmの表面分析手法として扱うことができ、一方低エネルギーの二次電子を検出する走査電子顕微鏡(SEM)では、意外と深くまでの情報が得られることになる。

また、一般にAES, XPS装置にはイオン銃が装備されている。ガス種はArが一般的であり、表面汚染層や酸化膜をスパッタリング除去するのに用いられる。イオンスパッタリングにより、表面のある領域が除去され、検出深さが数nmだという原理から、表面から内部に向かった深さ方向分析を行うことができる。

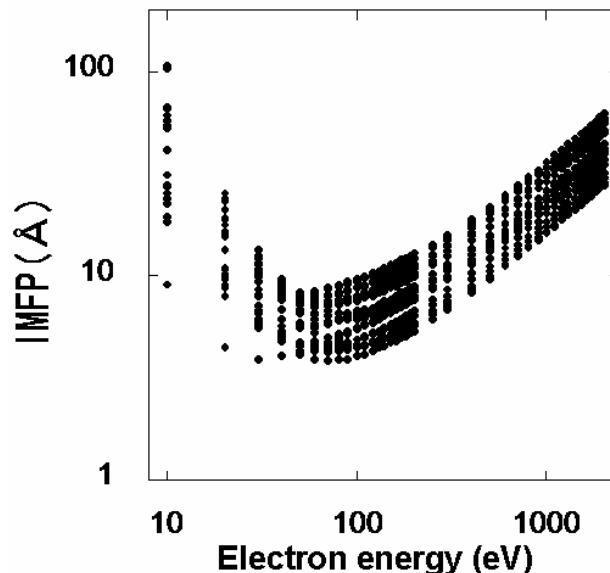


Fig. 3 Inelastic mean free paths for several inorganic materials. Courtesy of Dr. S. Tanuma.

### 3. スペクトルの同定における例

XPSではFig. 1(a)に示したようなワイドスペクトル、AESではFig. 2(b)に示したような微分スペクトル中のピーク位置が、先に述べたように元素中のエネルギー準位(XPS)および遷移(AES)に固有の値となる。かつては、測定者が事前にもっている情報をもとに、ハンドブック[3, 4, 5]やデータベース[6]を参考にして、「つじつまが合うように」ピークを同定してきた。しかし、コンピュータのメモリ容量の増大、計算速度の高速化により、自動同定が用いられるようになってきている。Fig. 4(a)は、ある準結晶材料のXPSワイドスペクトルを自動同定したものである。このピーク同定アルゴリズムは、おそらくC 1sを基準とするように組み立てられていると考えられるが、C 1s, F 1s, Cr 2p<sub>3/2</sub>, S 2p, B 1sを探し出したが、最も強度の高い530 eV付近のスペクトルを同定できていない【問題3a】。また、570 eV

付近の二重線(ダブルレット)の高結合エネルギー側の弱いピークをCr 2p<sub>3/2</sub>と同定している【問題3b】。さらには、700 eV以上の比較的強いピークの同定に失敗している【問題3c】。

問題3aに関しては、スペクトルをある程度見慣れた測定者は、大まかな位置と形状からO 1sではないかと類推する。スペクトル中のエネルギーは試料の帯電等の問題により、しばしば真の値からずれるにも関わらず、C 1sの284.6 eVを基準にとったために起こった問題である。

問題3bに関しては、この2本を二重線とみなすか、別々のものとみなすかという点をはじめに判断しなくてはならない。この場合も、スペクトルをある程度見慣れた測定者には、「二重線だろうな」という直感が働く。ただし、これは絶対ではなく、エネルギーが近い別の由来のピークの可能性は残る。しかし、一般にp, d, f軌道から放出される光電子は二重線として観察される場合が多い。各々全角運動量jを併記して、(p<sub>1/2</sub>, p<sub>3/2</sub>), (d<sub>3/2</sub>, d<sub>5/2</sub>), (f<sub>5/2</sub>, f<sub>7/2</sub>)という組み合わせとなる。また、それらの状態密度がピーク強度に寄与して、2j+1という相対強度となる。したがって、(p<sub>1/2</sub>, p<sub>3/2</sub>)の強度比は1:2となる。したがって、あるピークをCr 2p<sub>3/2</sub>と同定した場合、高結合エネルギー側に強度が約1/2のCr 2p<sub>1/2</sub>と同定されるべきピークが存在しないとはいけない。しかし、Fig. 4(a)では二重線とその強度比に関する点は考慮されているとは考えられない。

問題3cに関しては、C 1sのエネルギー基準に固執しすぎている問題の他に、同一元素中の異なる準位からの電子放出(例えばFe 2pとFe 3sの各々エネルギー位置とエネルギー差)、X線励起のオージェ遷移と同一元素からの光電子放出、といった自己相関が考慮されていないために生じた問題でもある。

実際には、この測定者は試料表面に炭素が存在しないことを知っていたとのことである。これを念頭におき、C 1sを同定したこと、すなわちFig. 4(a)全体の基準が間違っていたと判断して、すべて自分で「つじつまが合う」ように同定し直した結果がFig. 4(b)である。このようにコンピュータによる自動同定、および自動定量は測定者に便利をもたらすものであるが、すべてプログラム設計者の意志に依存していることを念頭に置き、測定者が納得できない結果は再考することをすすめる。

また定性分析の基本はスペクトルの横軸(エネルギー軸)を正しく読み取ることと同時に正しく測定

することである。そのためには、金属などの帯電の心配のない試料を測定したときに、各々のピーク位置が正しい位置に現れることを確認しておく必要がある。近年、AESおよびXPS装置のエネルギー軸を材料として定義しやすいAu, Ag, Cuを用いて、どのように較正するかが国際標準化活動の中で議論され、ISOとして成立している[7, 8]。それらの中では、標準とすべきエネルギー位置も定められている。ここで示された手順に沿って使われている装置のエネルギー軸を較正したうえで、実際の試料を測定したスペクトルを解釈することが重要である。

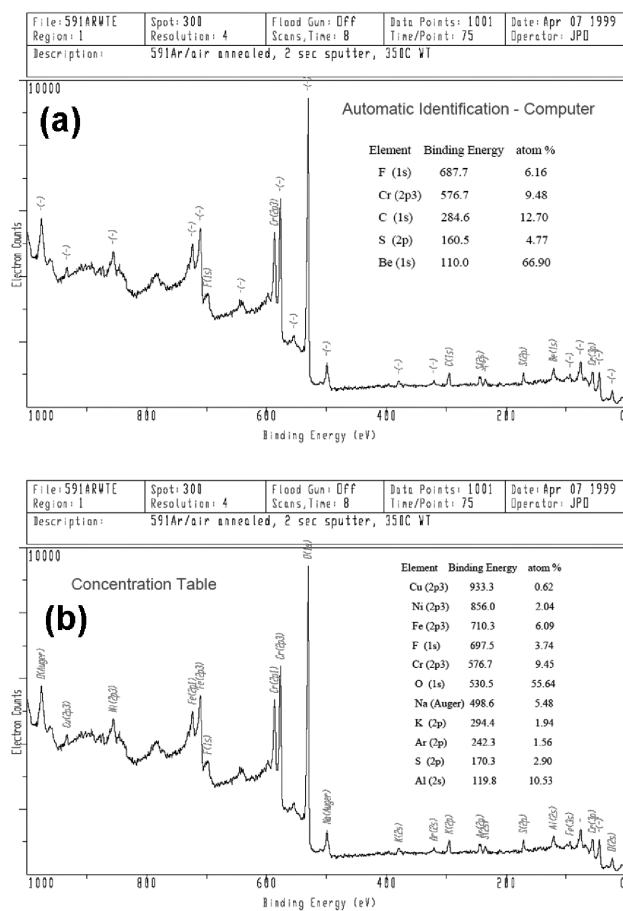


Fig. 4 XPS spectra for a specified specimen; (a) Automatically peak assigned, and (b) manually peak assigned. Courtesy of Dr. John T. Grant.

#### 4. ピークフィッティングにおける例

通常、XPSでは、光電子の運動エネルギー(=光子エネルギー - 結合エネルギー - 仕事関数)に関係なく、エネルギー分析器を通過する電子の運動エネルギー(パスエネルギー)を一定にするFAT(fixed analyzer transmission : 分光器トランスミッ

ション固定)モードでスペクトル測定される。詳細なエネルギー位置を気にせず、ピーク強度をS/Nよく測定するにはパスエネルギーを大きく設定し、エネルギー位置を精度高く決定するには、パスエネルギーを小さくする。またピーク解析ソフトウェアを用いる場合、バックグラウンド成分を除去したナローズペクトルをガウス関数とローレンツ関数でフィッティングすることによりピーク位置、強度(ピーク面積)を求めることが実用的と言われている[9]ので、その場合の問題点を示す。

フィッティング関数としては、ピーク中央付近をガウス関数成分(ここでは、Gと書く)、ピークの裾部分をローレンツ関数(ここでは、Lと書く)として、測定点からの誤差が小さくなるようにフィッティング条件を最適化する。

Fig. 5にはAg 3dのナローズペクトルを示す。(a-1), (a-2)は比較的大きなパスエネルギー(図中では $E_p$ と記述)で、(b-1), (b-2)は小さいパスエネルギーで測定した結果である。(b-1), (b-2)の方が、(a-1), (a-2)よりピークが鋭いことが分かる。(a-1), (b-1)は、0.7G+0.3Lの成分比で、(a-2), (b-2)は、0.1G+0.9Lの成分比で各々フィッティングした結果である。(a-1)と(a-2)を較べると、(a-2)では、ピークの裾部分での誤差が大きくなっている。一方、(b-1)と(b-2)では、(b-1)の方が明らかに誤差が大きい。

このように、同一のピークであってもパスエネルギーによってG, Lの合成比率を変える必要がある。また、ここでは詳細は紹介しないが、多くの場合金属成分のスペクトルは非対称性をもつが、酸化物等の化合物になると対称に近づくのが一般的である。したがって、G, Lの合成比率以外に非対称パラメータの値を最適化することも必要となる。

G, Lの合成比率、非対称パラメータの値に関して、解析ソフトウェアのデフォルト値を固定して使用したり、また元素、エネルギー準位、化学状態が異なるのに同一のパラメータ値を適用したりすることは、危険である。

## 5. 測定のための励起源が表面に損傷を与える例

種々の分析法を比較する際に、AES, XPSは非破壊分析手法に分類される。しかし、励起源である電子線およびX線により表面状態が変化する場合があることを紹介する。

AES, XPSでは装置パラメータの調整や深さ標準としてシリコン酸化膜がよく用いられる。また、言うまでもなくシリコン酸化膜は、電子材料の中心

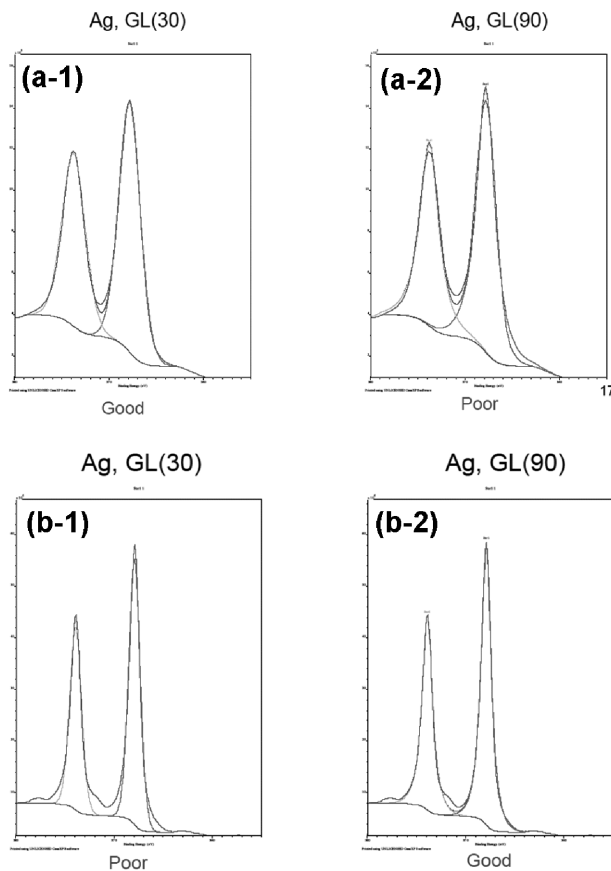


Fig. 5 Ag 3d XPS narrow spectra. (a-1) large  $E_p$ , G(70)+L(30), (a-2) large  $E_p$ , G(10)+L(90), (b-1) small  $E_p$ , G(70)+L(30), (a-2) small  $E_p$ , G(10)+L(90). G(a)+L(100-a) means the summation of a% Gaussian and (100-a)% Lorentzian. Courtesy of Dr. John T. Grant.

材料でもある。Fig. 6(a)には、電子線で励起したSi LVVスペクトルを示す。78 eV付近が酸化物成分であるが、電子線を照射することにより、90 eV付近の元素成分が成長する。これは、電子線によりシリコン酸化物が還元された結果である。[10]さらに、電流密度の大きな条件で電子線照射を続けると、Fig. 6(b)のように $\mu\text{m}$ サイズの粒が生じる。電子線に起因する熱により材料が熔融状態で拡散して、電子線が照射されていない低温部分との境界で冷却されて粒になったと考えられる。

Fig. 7(a)には、PVC(ポリ塩化ビニル)のCl 2p, C 1sピークのXPSスペクトルを示す。図中の時間は、X線の照射時間である。両者ともにピーク形状が変化するとともに、Cl 2pは強度が減少し、C 1sは逆に増加している。Cl 2p強度のX線照射時間依存性をFig. 7(b)に示す。この条件の場合、強度は片対数表記で線形に減少している。

このように、分析法が「非破壊」であると過信す

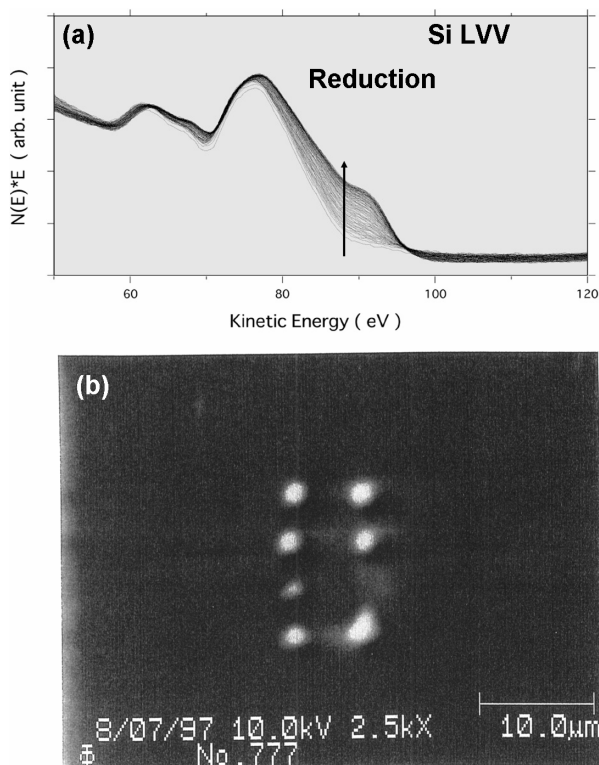


Fig. 6 When silicon oxide film was irradiated by electron beam, (a) the change of spectrum shape of SiLVV and (b) the change of surface morphology.

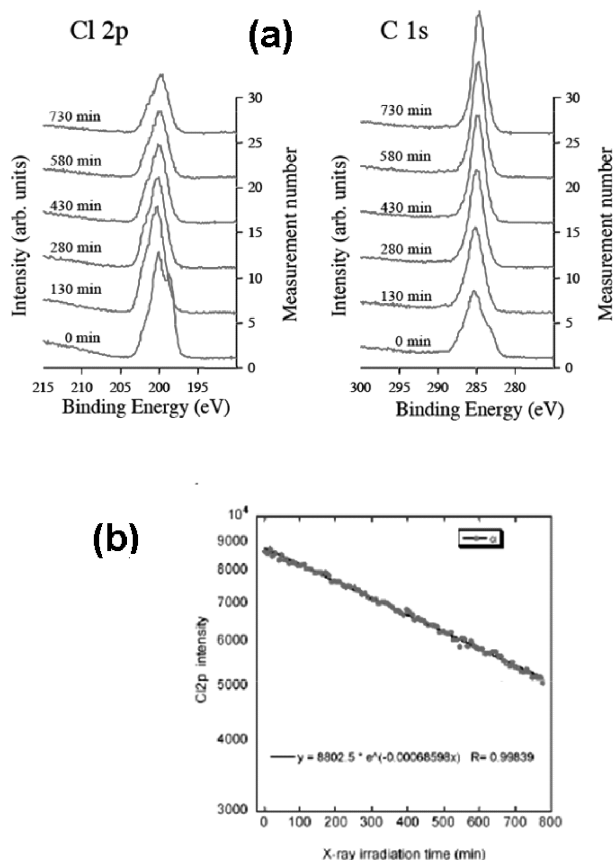


Fig. 7 When x-ray was irradiated onto PVC, (a) Change of peak shapes of Cl 2p and C 1s, and (b) intensity change of Cl 2p.

ることなく、対象としている材料に励起源が影響を及ぼしていないかどうかを確認することが大事である。しかし、損傷を低減させるために電子線やX線の強度(または、密度)を下げると、必然的に信号強度が下がりS/Nも悪くなる。ピーク位置を正確に求めたいのか、組成を定量したいのかといった測定の目的を考慮して、どの程度の損傷まで許容されるのか、目安を設定しておくことが大事である。また、どのような目的であれ、できるだけ短時間に測定を終了することが必要となる。

### 6. イオンスパッタリングによる問題例

2章で述べたように、AES, XPS装置には通常イオン銃が装備されており、深さ方向分析に用いられるとともに、表面汚染層、自然酸化膜の除去に用いられる。イオンスパッタリングには、選択スパッタリング、試料構成元素のミキシング、イオン誘起表面偏析、表面あれといった問題を生じることに

注意を払う必要がある。分析試料に固有な問題を事前に検討したり、調べておくことが理想であるが、日々の分析業務で多様な試料に対応することを考えると常に実行することは難しい。許される時間の範囲で、スパッタリング条件(イオン加速電圧、イオン入射角など)を変えてみて、結果が大きく変わらないかどうか確認することで、注意を払うべき試料かどうか判断できることもあろう。

Fig. 8は、AES装置のなかで劈開したInP(Fig. 8(a)), GaP(Fig. 8(b))表面からの信号強度のイオン照射依存性を示したものである。横軸は、照射した条件でのSiO<sub>2</sub>換算でのスパッタ深さ、縦軸は組成である。いずれの材料も劈開面は(110)面であり、III属元素(In, Ga)とV属元素(P)が同数で構成される結晶面である。したがって、スパッタ時間ゼロの時点が各々正確に50%となり、感度係数を決定することができる。この感度係数を用いて、各スパッタリング時での組成を求めた。いずれもPが減少し、In, Gaが増

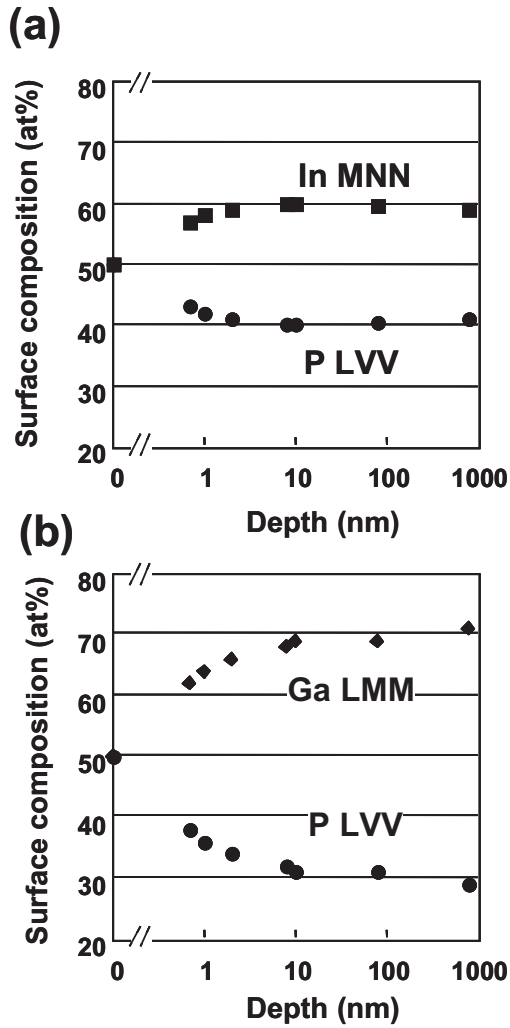


Fig. 8 Compositional change due to the ion beam irradiation of (a) InP and (b) GaP that were cleaved in UHV.

加している。深さ 10 nm で、InP では 10%、GaP では 20% の変化が生じている。ここでは述べていないが、InP はイオン誘起の In の拡散に起因する表面あれが生じることが知られている。試料を回転させたり、In の拡散速度にうちかつ程度までスパッタリング速度を大きくすることで、表面あれを低減できる [11]。

Fig. 9 には、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE) をスパッタリングした際の F 1s, C 1s XPS スペクトルを示した。500 eV といった低加速の Ar イオンスパッタリングでも、F 1s 強度は減少し、試料中の F 量が減少していることが示された。また、C 1s スペクトルを見ると、本来の C-F<sub>2</sub> 結合の存在だけを示していたピークが左右に太くなり、C-C, C-CF<sub>2</sub>, CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> 等に同定されるピークがスパッタ処理によって出現した。これに対して、5 kV の C<sub>60</sub> イオンでスパッタ処理した場合は、Fig.9 の右に示すように、F 1s, C 1s スペクトルともにスパッタ処理による強度変化はみられなかった。表面の汚染由来の酸素が消失したが、C-F<sub>2</sub> 結合を示す C 1s スペクトルには変化が見られず、炭素の増加も無視できる程度であった。

対象としている試料表面が、イオンビーム照射によりどのように変化するかを知ることは重要である。このような変化があることを知らずに、測定されたスペクトルから求められた組成値や化学状態を本来のものであると解釈するのは危険である。

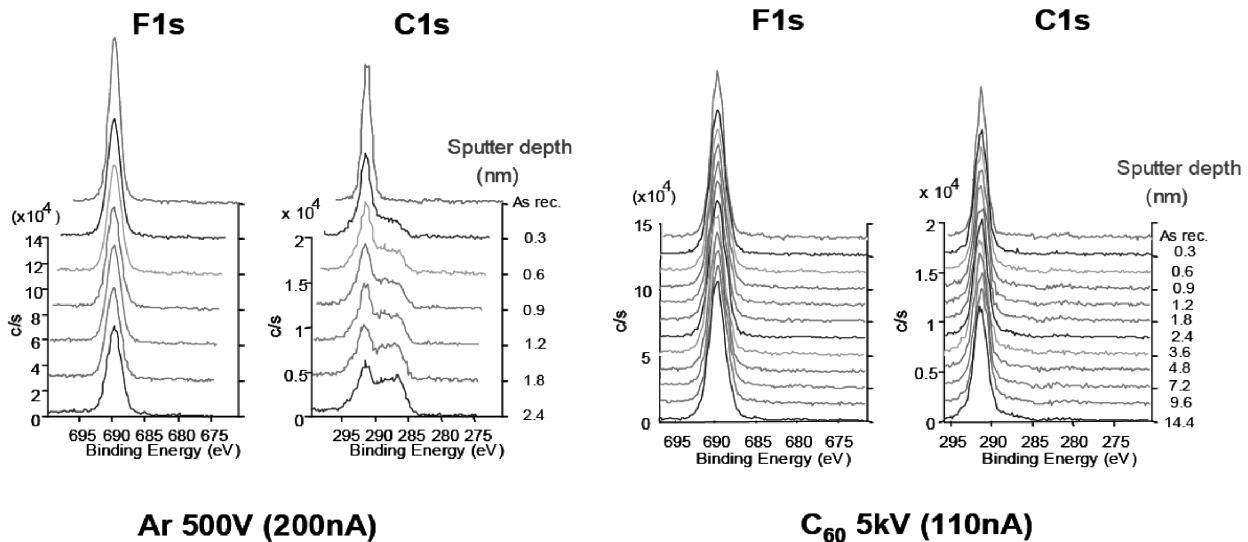


Fig. 9 Change of F1s and C 1s spectra due to ion sputtering for PTFE.

## 7. まとめ

オージェ電子分光法(AES), X線光電子分光法(XPS)の原理にもとづき, 解釈を間違えがちな点をケーススタディとして報告した. ピークの同定, 定量に関して解析ソフトウェアを過信してはいけないこと, またXPSナローピークのフィッティングには, エネルギー分解能によってパラメータを変えなければならないことを述べた. さらに, 励起源である電子線, X線により不可避な損傷が生じること, 深さ方向分析や表面清浄化に一般的に用いられるイオン照射により組成や状態が変化することを述べた.

測定者は, 試料本来の性質, 分析技術そのものの有する問題, 解析法に内在する問題に注意を払い, できる限り正しい答えを求めることが大事であり, 不可避な問題であれば, 結果にどの程度の影響があるかを把握して, 解析に反映させることが必要である.

## 謝辞

ブラックボックスに関する考えをまとめるにあたり, 表面分析研究会の方々には個別に議論させていただきました. また, John T. Grant博士(米国Dayton大学)とは, 有益な議論を交わしました. ここで, 感謝の意を表します.

## 参考文献

- [1] 池内了「ヤバんな科学」晶文社 (2004).
- [2] S. Tanuma, private communications.
- [3] K. D. Child, B. A. Carlson, L. A. LaVanier, J. F. Moulder, D. F. Paul, W. F. Stickle, and D. G. Watson, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, ed. by C. L. Hedberg, Physical Electronics, Inc., 1995.
- [4] T. Sekine, Y. Nagasawa, M. Kudoh, Y. Sakai, A. S. Parkes, J. D. Geller, A. Mogami, and K. Hirata, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, JEOL LTD., 1982.
- [5] J. F. Moulder, W. F. Sticle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, ed. by J. Chastain and R. C. King, Jr., Physical Electronics, Inc., 1995.
- [6] <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [7] ISO 17973:2002 Surface chemical analysis -- Medium-resolution Auger electron spectrometers -- Calibration of energy scales for elemental analysis; ISO 17974:2002 Surface chemical analysis -- High-resolution Auger electron spectrometers -- Calibration of energy scales for

elemental and chemical-state analysis.

- [8] ISO 15472:2001 Surface chemical analysis -- X-ray photoelectron spectrometers -- Calibration of energy scales.
- [9] 日本表面科学会編 「X線光電子分光法」 9.3章, 丸善, 1998.
- [10] 木村隆, 田沼繁夫, 井上雅彦, 鈴木峰晴, 橋本哲, 三浦薫; 表面科学 **23**, 450 (2002).
- [11] 荻原俊弥, 田沼繁夫, 長沢勇二, 池尾信行; 表面科学 **13**, 472 (1992).