

斜入射励起 X 線光電子分光法の有用性

二澤宏司，奥田和明

理学電機工業（株） 〒569 高槻市赤大路町14-8

(1995年4月20日受理)

WO₃/W 試料を用いて斜入射励起 X 線光電子分光法の実験を行い、得られた結果からその有用性を考察した。得られたスペクトルは X 線の固体内への侵入深さを反映したものであった。この結果から、この方法は極表面の深さ方向分析、あるいは表面励起による光電子の損失過程を評価する手法になり得ることを示した。

1. はじめに

X 線光電子分光法 (XPS) は固体表面を形成する元素の同定および化学結合状態の分析手法として広く使用されている。通常 XPS で観測される光電子の運動エネルギーは 2keV 以下で、その平均自由行程(λ)は数 nm 程度と短いため表面近傍で発生した光電子のみが観測にかかる。一般に測定で得られる情報の深さ (information depth) は統計的見地から 3λ 程度と見積もられる。この場合、励起 X 線の固体内部への侵入深さは数十～数百 nm にも達する。

一方、光学的に滑らかな固体表面にすれすれの角度で X 線を入射させると、X 線は全反射される。全反射領域では入射 X 線の侵入深さ (強度が $1/e$ まで減衰する深さ) は数 nm であることが知られており、斜入射励起による XPS の有用性が指摘され^{2,3)}、実際に幾つかの実験結果が報告されている^{4,7)}。河合ら^{5,6)}は 2000eV のエネルギーの SOR 光を用いて、Ag 試料の斜入射励起での XPS スペクトルを測定している。固体中に侵入した X 線の強度分布は指数関数的に減少する。言い換えれば、光電子を放出する元素が試料表面から深さ方向に指数関数的に分布していることと同じことになる。彼らはこのことに着目して、Tougaard の式⁸⁾から電子の平均自由行程を実験

的に求めることを試みている。

斜入射励起では入射角により X 線の侵入深さが変化する。入射角を適切に設定することにより、侵入深さと電子の平均自由行程とを同程度にすることが可能となる。この条件下では X 線の侵入深さがほぼ情報深さとなり、測定されたスペクトルは極表面の情報のみを反映したものとなる。さらに、X 線の入射角を変えることによって、極表面の深さ方向分析が可能になると考えられる。また、情報深さの違いによるバックグラウンドの変化も興味深い。

本報告では、WO₃/W 試料を用いた斜入射励起による XPS の実験結果について述べ、この結果から予想される斜入射励起 XPS の有用性について考察する。

2. 実験方法

WO₃/W 試料は鏡面研磨されたシリコンウエーハ(100)面上 (10 mm×10 mm) にスパッタ蒸着により W を 100nm 蒸着し、その後大気中に数日間放置する方法で作成した。WO₃ の膜厚さは、角度分解法による XPS 測定⁹⁾により 2.8nm と導出された。

光電子スペクトルの測定には XPS7000 (理学電機工業製) を用いた。励起源として単色化され

た Al-K α_1 (回転対陰極, 16kV-180mA) が用いられた。斜入射励起では励起X線の発散角が入射角に大きな影響を与えるため、本実験における励起X線の発散角はモノクロ結晶の開口面積を(30mm×10mm)に制限することにより $\pm 0.5^\circ$ に抑えた。この値はWの Al-K α_1 に対する臨界角 2.5° に比べて充分小さい。また、励起X線束の中心軸に垂直な断面のサイズは試料の位置で計算上 0.2mm(H)×10mm(W)である。図1に斜入射実験における試料まわりの幾何学的配置を示す。尚、励起X線と光電子アナライザ軸のなす角度はいわゆる magic angle (約 55°)の関係にあり光電子放出の方向依存性が無視できる配置としている。励起X線の入射角 ϕ は試料を回転させる方法により 0.5° から 2.5° まで変化させた。このときの光電子取り出し角 θ の変化は、試料法線に対して $34.5^\circ \sim 32.5^\circ$ に設定されているので、入射角 ϕ の変化に伴うレンズの取り込み立体角に大きな変化は無いと考えられる。

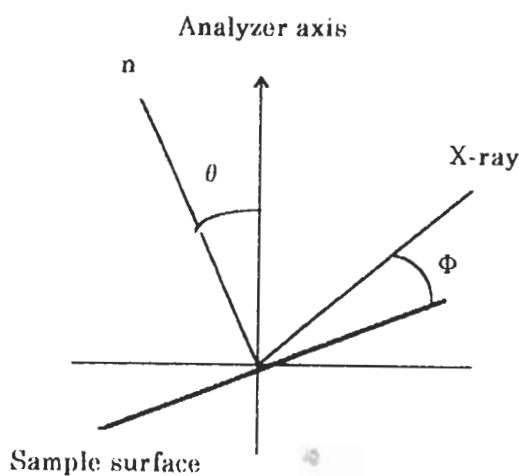


図1. 斜入射励起実験の幾何学的条件
入射X線の発散角は $\pm 0.5^\circ$ 。
 n は試料法線。

スペクトル測定はワイド(1000~0eV)およびナロ

--(W 4f)のそれぞれについて行われた。バスエネルギー(E_p)はそれぞれ 50eV および 20eV であった。 $E_p=20\text{eV}$ での分解能はAg $3d_{5/2}$ の半値幅で 0.62eV であった。測定前後の真空度はそれぞれ $1 \times 10^{-7}\text{Pa}$, $3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ であった。

3. 結果および考察

励起X線の入射角 ϕ を 0.5° から 2.5° まで変化させた時のW 4f 光電子スペクトルの変化を図2に示す。 ϕ が大きくなるに従いスペクトルの強度が変化している。ここで注目すべき点は、高結合エネルギー側の酸化物成分と低結合エネルギー側の金属成分の強度変化に違いが見られることである。酸化物成分は ϕ が 1° から 1.7° の間で大きな変化が見られるのに対し、金属成分では ϕ が 2° から 2.5° の間で大きな変化が見られる。これにより金属/酸化物強度比(I_m/I_o)が ϕ の増加と共に大きくなっている。

このことはX線の侵入深さ dx と密接な関係があると考えられる。Henke²⁾によれば全反射領域における dx は、X線の波長を λ_x 、物質の複素屈折率を $n=1-\delta-i\beta$ とすると次のように表される。

$$dx = \lambda_x \cdot a / 2\pi\gamma \quad (1)$$

ここで、

$$a^2 = \{\sin^2 \phi - \alpha + [(\sin^2 \phi - \alpha)^2 + \gamma^2]^{1/2}\} / 2$$

$$\alpha = 2\delta - \delta^2 + \beta^2, \quad \gamma = 2(1-\delta)\beta$$

$$\delta = N r_o \lambda_x^2 f_1 / 2\pi$$

$$\beta = N r_o \lambda_x^2 f_2 / 2\pi$$

である。 f_1 および f_2 はそれぞれ複素原子散乱因子の実数部、虚数部である。 N は単位体積あたりの原子数、 r_o は古典電子半径($r_o=2.818 \times 10^{-13}\text{cm}$)である。1)式を用いて計算したWO₃に対するAl-K α_1 の侵入深さ dx を図3に示す。 f_1 および

f_2 はHenkeら¹⁰⁾の値を用いた。図から入射角 ϕ によるX線の侵入深さ dx の変化がよく分かる。

一方、 WO_3 中のW 4f光電子の平均自由行程 λ はTanumaら¹¹⁾の式で計算することができる。

ここでは WO_3 の密度 ρ をバルク値に等しいと仮定しCOM-PRO¹²⁾により平均自由行程を計算した。その結果 λ は WO_3 の膜厚 d より小さい2nmと算出された。

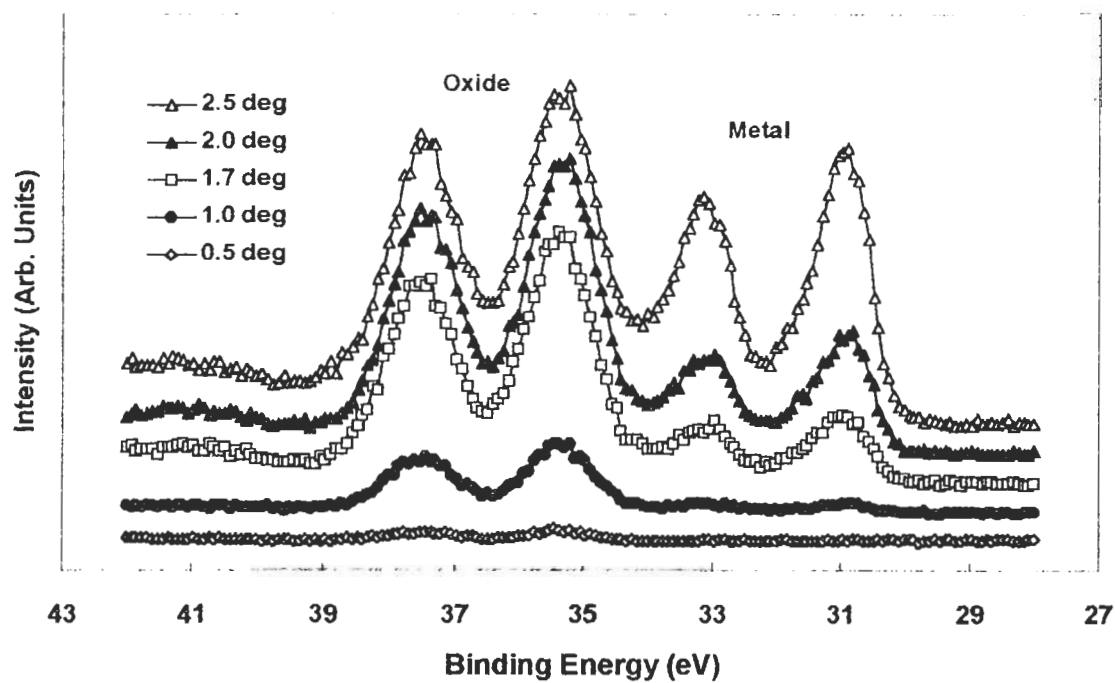


図2. WO_3/W 試料での斜入射励起によるW 4fスペクトルの比較。
入射角 ϕ は0.5, 1.0, 1.7, 2.0および2.5°

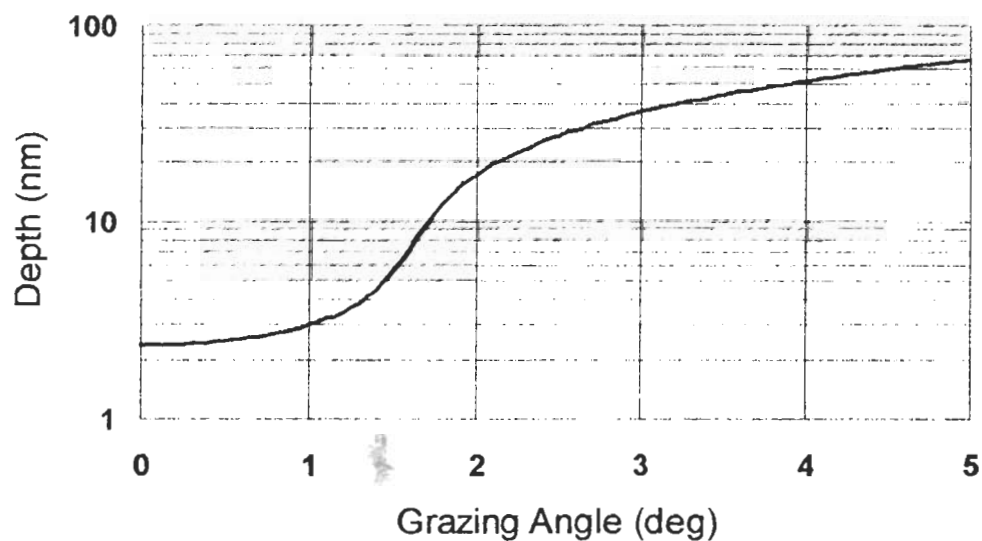


図3. WO_3 に対するAl-K α_1 の侵入深さ dx の入射角依存性

X線の侵入深さ dx と WO_3 の膜厚 d を比較することにより、図2の I_m/I_0 の変化を以下の様に説明することができる。 $\phi < 1^\circ$ の条件下では $dx < d$ となり WO_3 のみで発生した光電子が観測されることになる。 ϕ が大きくなるに従い $dx > d$ となり下地のWが励起され I_m が増加し、結果として I_m/I_0 が増大することになる。

この様に、斜入射励起ではX線の侵入深さ dx を任意に変えることができる。言い換えれば、情報深さを任意に設定できることを示している。このことを利用することにより、従来の角度分解法に比べてより極表面の非破壊深さ方向分析が可能となると考えられる。

さらに、情報深さが変化すればバックグラウンドの分布も変化する。河合らは斜入射励起で測定される光電子スペクトルの信号強度（光電子ピーク）は2倍から4倍増す事を理論的に予測している³⁾。これによりS/Nの向上が期待される。さらに、バックグラウンド強度は通常測定でのスペクトルの半分程度になることをTougaard法から理論的に予想し⁴⁾、SOR光で行ったAg試料を用いた実験では予測通りの結果を得ている^{5,6)}。

図4は $\phi = 35^\circ$ （通常測定）および $\phi = 1^\circ$ で測定したワイドスペクトルを比較したものである。強度軸はO 1s 光電子ピークで規格化してある。尚、強度軸は透過関数補正を行っていない。両スペクトルを比較すると、斜入射励起ではバックグラウンドの分布が高結合エネルギー側で左下がりになっており通常測定に比べて非常に低く、かつS/Nが良いことが特徴づけられる。上で述べたように、 $\phi = 1^\circ$ の条件では光電子の発生する深さは3nm以下と算出され非常に浅い。この領域で発生した光電子は表面に達するまでの走行距離は短く、通常測定で観測されるバックグラウンド電子に比べて非弾性散乱を受ける回数が少ないと予想される。従って、 $\phi = 1^\circ$ の条件で測定されたスペクトルのバックグラウンドは主として表面プラズモンなどの表面励起によりエネ

ルギー損失した電子により構成されていると考えられる。

Yoshikawa ら¹⁰⁾によると、反射電子エネルギー損失スペクトル(REELS)の結果とモンテカルロシミュレーションから導出されたAuのエネルギー損失関数は、Tougaard法で使用されるバルクの $I_m(-1/\epsilon)$ とは異なり表面損失の $I_m(-1/\epsilon + 1)$ に酷似していることが示されている。このことは、表面励起がXPSのバックグラウンド生成に重要な役割を果たしていることを示唆している。

今回斜入射励起で得られたスペクトルのバックグラウンドは、主に表面励起が関与した結果であると考えられる。上で述べたように入射角 ϕ を所定の角度に設定することにより情報深さを光電子の平均自由行程 λ と同じ程度にすることが可能となる。このことは、この方法により表面励起によるエネルギー損失過程のみを選択的に観測できることを示している。従って、斜入射励起法はXPSで重要な λ 内での電子の挙動をより正確に解明する強力な手法となり得るであろう。

最後に本実験の問題点について触れておく。斜入射励起により信号強度が増大しかつバックグラウンドレベルの低下によりS/Nが向上するメリットは非常に大きい。しかしながら、斜入射励起では試料への励起X線照射面積が通常測定に比べて非常に広くなる。今回の実験ではX線束の幅は試料表面上で約0.2mmと予想される。例えば、入射角 $\phi = 1^\circ$ のときの照射面積は10 mm (W) \times 11.5 mm (L)であり、入射レンズの測定面積(1mm \times 10mm)よりも大きい。言い換えれば、励起X線の一部しか利用していないことになる。これにより検出効率が著しく低下することになる。図4. のスペクトルでは、O1sの強度は通常測定に比べて約1/20に低下している。また、入射角が低いほど照射面積が広がり検出効率は低下する。高い効率を得るためには、X線の照射面積全体で発生した光電子を集光できる電子光学系が

必要となろう。また、今回の実験では励起X線の発散角が $\pm 0.5^\circ$ あることから、入射角に幅が生じている。軽元素の様に臨界角の小さい試料を取

り扱う場合には入射角の幅が大きくな問題となってくる。汎用性を持たせるためには発散角を $\pm 0.25^\circ$ 程度にする必要がある。

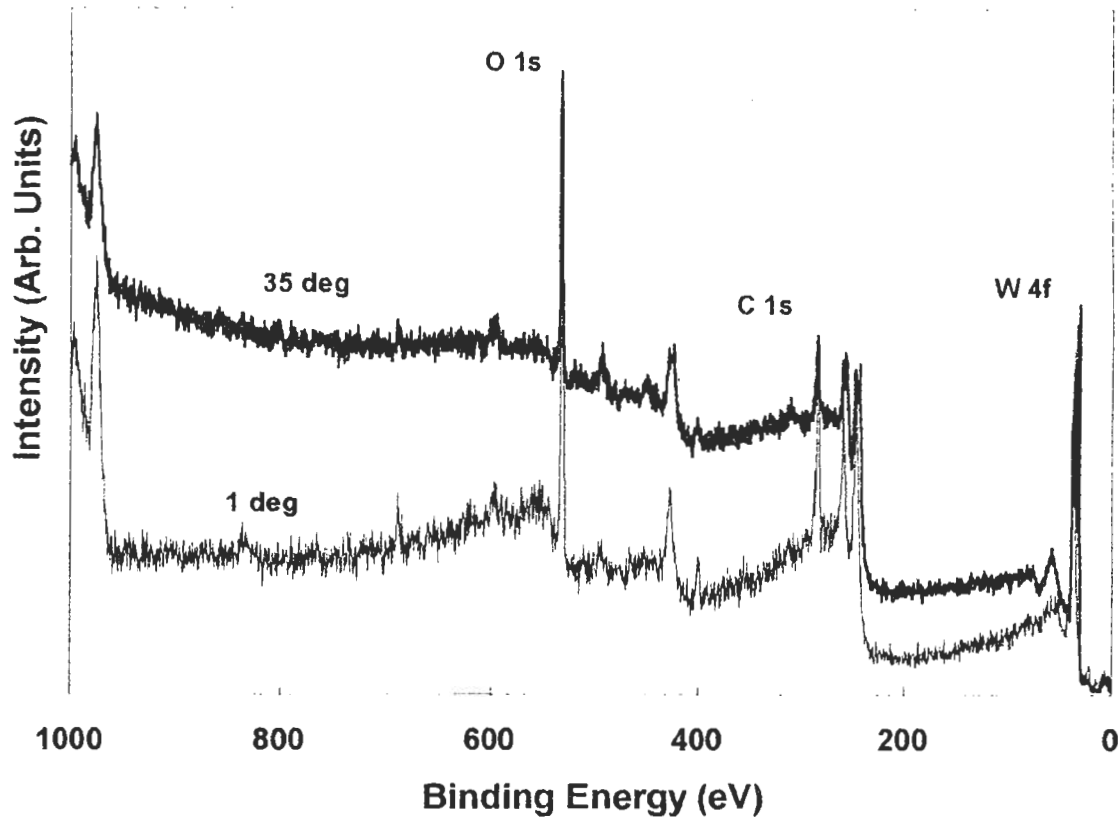


図4. WO_3/W 試料の通常測定($\phi = 35^\circ$)と斜入射励起測定($\phi = 1^\circ$)によるワイドスペクトルの比較. 強度軸はO 1s光電子ピークで規格化してある.

4. まとめ

WO_3/W 試料を用いて斜入射励起によるXPSの実験を行い、得られた結果からその有用性を考察した。

斜入射励起ではX線の侵入深さがそのまま光電子の情報深さとなり、測定されたスペクトルから極表面に限定した情報を得ることができる。さらに、励起X線の入射角を変えることにより情報深さを任意に変化させることができる。このことを利用して、極表面における深さ方向分析が可能

となる。

また、この方法はバックグラウンド生成に関する重要な電子の挙動、特に表面励起によるエネルギー損失過程をより正確に評価する手法の一つとなり得ると考えられる。

5. 参考文献

- 1) L.G. Parratt, Phys. Rev. 95, 359 (1954)
- 2) B.L. Henke, Phys. Rev. A6, 94 (1972)
- 3) J. Kawai, M. Takami, M. Fujinami,

Y.Hashiguchi, S.Hayakawa and Y.Gohshi, Spectrochim Acta Part B47,983(1992)
 4)T.Jach, M.J.Chester and S.M.Thurgate, Rev.Sci.Instrum.65,339(1994)
 5)J.Kawai, S.Hayakawa, Y.Kitajima and Y.Gohshi, Proc. of the 5th workshop on TRXRF and RSM in Tsukuba,p.97(1994)
 6)河合 潤;金属学会春期講演会予講集, No.933
 7) T.Jach, M.J.Chester and S.M.Thurgate,Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A347, 507(1994)
 8)S.Tougaard, Phys. Rev. B34,6779(1986)

9)奥田和明, 伊藤秋男;分析化学 40,691(1991)
 10)B.L.Henke, E.M.Gullikson and J.C.Davis, Atomic Data and Nucl. Data Tables 54,181(1993)
 11)S.Tanuma,C.J.Powell and D.R.Penn,Suf. Interface Anal. 21,165(1994)
 12)Common Data Processing System Ver. 3.1; 表面分析研究会 (1994)
 13)H.Yoshikawa and R.Shimizu,Vac. Sci. and Technol.,in press

査読者との質疑応答

福島: 以下は、記述ミスと思われるかもしれませんがどうかでしようか。

2 ページ右下

$$a^{-2} = \{\sin^2 \phi - \alpha + [(\sin^2 \phi - \alpha)^2 + \gamma^2]^{1/2}\} / 2$$

↑ γ の二乗?

4 ページ 1 行目

「平均自由行程 λ 」 → 「膜の厚み d 」

著者: 御指摘の通り訂正しました。

福島: 4 ページ第一パラグラフは、図 2 の定性的な一つの近似的説明として論理にはあやまりは無いと思います。しかし、多少考察に不十分さがあるように思われます。

今、膜厚は著者の検討で 2.8nm、膜中の λ は 2nm と見積もられています。また、ビームの発散角はおおよそ 0.5° との事でした。もちろんビームの半径方向に強度分布が存在すると思いますが、モノクロの開口面積で規定されていますので、ほぼこの発散は総て有効だと考えられます。

この時、入射角 $0.5^\circ \pm 0.5^\circ$ であれば、図 3 より侵入深さはほぼ膜厚以内に収まっている事はわかります。しかし、この侵入深さは指数関数的減衰の定数である筈ですから、実はもう少し深く

まで入っている筈です。つまり、ビームの発散角を考慮するまでもなくこの段階ですでに金属部分にも入射光は侵入していなければなりません。

スペクトルの強度からそこまで議論しない事にしても、入射角 1° の時ですと、すでに侵入深さが膜厚とほぼ同じになっており、入射ビームに含まれる高入射角成分は充分金属に侵入している筈です。また、低入射角成分は膜の途中までしか侵入できない事になります。したがって、ビームが膜を完全に貫通しているとみなされる 1.7° 以上の場合の酸化物ピークの強度に対して、少なくとも半分以上の面積強度があつて良いように思われますが、いかがでしようか。図 2 では約 $1/3$ 以下になっています。

著者: 御指摘の通り入射角が 1° の時、高入射角成分は充分金属に侵入していると考えられます。本文中では全く触れていませんが、入射ビームが膜を貫通した場合には WO_3/W 界面でも反射が起こります。固体内で発生する光電子の数(強度)は励起 X 線の電気ベクトルの絶対値に比例するわけですが、 WO_3/W 界面で反射が生じている場合には WO_3 内の電気ベクトルは侵入してきた X 線と界面で反射されたそれらの和となりま

す。従って、この条件ではXの吸収を無視してもWO₃内とW内の電気ベクトルの絶対値の比 $|E(WO_3)|^2 / |E(W)|^2$ は2以上になると思われます。御指摘の入射角 1.7° の時はこの比が3程度になっていると考えられます。実証するためには理論計算と対応させた解析を行う必要がありますが、残念ながら現状では理論計算を行うに至っていません。

福島：臨界角（ここでは1.7°付近と思われます）より下の条件で、表面層とサブストレートの界面で全反射が起きる条件は存在しませんか？ また、それと金属Wのλを考慮した場合、図2の変化ももう少しすっきり説明できると考えられます。図2はこのあたりの条件のスペクトルがあまり明確に表示されていないため、この付近での変化の議論がなされていないのが残念です。

著者：上での回答と重複しますがWO₃と金属Wでは電子密度に差があるため界面に到達したX線は全反射されます。今後界面での全反射現象も考慮したX線の侵入深さを計算した上で、Wのλを含めた解釈をしたいと思います。

一村：図4のスペクトルのS/Nを比較すると、1°入射の場合の方が35°入射の場合よりも良くなっているように見受けられます。一方、1°入射の場合にはX線のビーム径が入射レンズの測定面積よりも大きくなり、信号が一部失われるとあります。このような信号ロスがあっても、バックグラウンド電子が少なくなると1°入射の方が

S/Nが良くなるとすれば、それを指摘しておく価値があると思われませんか？ それとも、両者のスペクトルのS/Nの差は測定上の問題から由来していますか？

著者：S/Nの向上については簡単に考察に書き加えておきました。実験上の問題に由来しているものではありません。

一村：図2はX線の入射角（ビーム径）と入射レンズの測定面積とで決まる検出ロスの補正を行ったものでしょうか？ また、この補正を行ってピーク強度変化の入射角（侵入深さ）依存性を調べれば、WO₃の膜厚評価も可能と考えられます。

著者：補正は一切行っていません。

膜厚評価の精度を上げるためには、入射ビームに平行性を持たせる必要があると考えます。さらに、理論計算に使用する定数の信頼性、特に密度、が重要と考えます。

田沼：この方法は角度分解法に比べてより表面の非破壊分析が可能とありますが、具体的に比べて見るとどうなりますか？ 例えばこの系でTOA=1,2,2.5°の情報を角度分解法でとる事は可能ですか？

著者：角度分解法で極表面の情報を得ようとするとき光電子の取出し角(TOA)を小さくする必要があります。御指摘のような取出し角では入射レンズの立体角が充分にとれないため、測定は不可能です。