

連載 (エクステンディッド・アブストラクト)

初心者のための実用表面分析講座「分析現場ですぐに役立つ表面分析のノウハウと知識」

AES/XPS/SIMS の基礎

*吉原 一紘

シエンタオミクロン (株)

140-0013 東京都品川区南大井6-16-4

*Kazuhiro.Yoshihara@ScientaOmicron.com

(2018年9月5日受理; 2018年10月19日掲載決定)

The Basis of AES/XPS/SIMS

*K. Yoshihara

ScientaOmicron, Inc.

6-16-4, Minami-Oi, Shinagawa-ku, Tokyo 140-0013, Japan

*Kazuhiro.Yoshihara@ScientaOmicron.com

(Received: September 5, 2018; Accepted: October 19, 2018)

1. 電子分光法の基礎

表面に電子線やX線を照射すると、一部の電子線やX線は固体内部に進入し、価電子や内殻電子を励起し、その結果、二次電子を発生させる。電子分光法は励起されて発生した電子のエネルギーと数を計測し、固体表面の組成や化学状態を解析する方法である。固体内で電子が移動するときには移動経路にある原子の電子や表面に存在する非局在化した電子と相互作用する。相互作用の仕方には、電子の進行方向を変えるだけの弾性散乱と、エネルギーのやりとりをする非弾性散乱とがある。固体内で発生した電子が固体表面に出てくるまでにはこのような散乱過程を経る。固体内で発生した励起電子が固体内を移動するとき非弾性散乱が生じると、元の電子のエネルギーよりも低い運動エネルギー側に様々なエネルギーを持つ電子が生じるが、これらの電子は明瞭なピークにはならない(プラズモン損失ピークは除く)。一度も非弾性散乱を受けずに、真空中に放出された電子のエネルギー分布は明瞭なピークとなって現れ、そのピークのエネルギーと強度を測定することにより、原理的には表面の組成分析ができる。電子分光法で取り扱われる電子のエネルギーはおおよそ20 eV~2,500 eV程度であるが、この程度のエネ

ルギーを持つ電子が固体内で一度も非弾性散乱を受けずに外部に放出される移動距離はおおよそ0.3~5 nmほどである。すなわち、表面から0.3~5 nmのところでは発生した電子のみが明確な情報を持つ。これが電子分光法で表面分析ができる理由である。

2. オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy: AES)

オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy: AES) は、細く絞った電子線を固体表面に照射し、オージェ効果により発生するオージェ電子のエネルギーと強度を測定することにより、固体表面に存在する元素の種類と量を同定する方法である。電子ビームは細く絞ることができるため、表面の局所領域の解析が可能であり、固体表面の組成分析法として広く用いられている。さらに、電子線を走査することにより、線分析や面分析ができるとともに、イオンでスパッタリングすることにより表面から内部に向かっての組成の変化を計測することも可能である。

(1) 原理

オージェ (Auger) によって発見されたオージェ電子は図1に示される発生過程によって真空中に放出

される電子である。図1は金属の内殻のエネルギー準位を模式的に表している。入射プローブとして、電子、光、イオン等の粒子線が試料にあたった場合、図1に示すように試料の内殻準位(K殻)の電子が励起されて空準位が出来たとする。ただし、入射プローブとしては、局所分析が容易なことから、通常は電子線が用いられる。そしてこの空準位を埋めようとして、上の準位(L殻)に存在する電子がK殻に移る。この準位間のエネルギー($E_K - E_{L1}$)は特性X線として放出されるか、または他のL殻電子(エネルギー準位： $E_{L2,3}$)に与えられてその電子が励起され、原子外に放出させるために使われるかのどちらかになる。後者の電子の放出過程を KLL オージェ遷移、放出された電子を KLL オージェ電子という。このときのオージェ電子のエネルギー E_A は簡単には次式のように書ける。

$$E_A = E_K - E_{L1} - E_{L2,3} - \phi_{\text{analyzer}}$$

ここで ϕ_{analyzer} はエネルギー分析器の仕事関数である。試料とエネルギー分析器は導通をとり、同一のフェルミ準位にしておく。試料から発生したオージェ電子のエネルギーはエネルギー分析器の真空準位を基準として測定される。オージェ遷移にはこのほかに LMM, MNN 等の遷移がある。

上式に含まれる結合エネルギーの値は元素によって決まった値であるため、オージェ電子のエネルギーも元素固有の値となる。したがって、試料から放出されるオージェ電子のエネルギー値を測定することにより、試料の構成元素を同定する事ができる。また、その数を信号強度として測定することにより、試料の化学組成を求めることができる。ただし、オージェ電子の発生には内殻準位間の遷移を利用するため、H と He からはオージェ電子が発生せず分析することはできない。なお、Li の場合は KVV 遷移

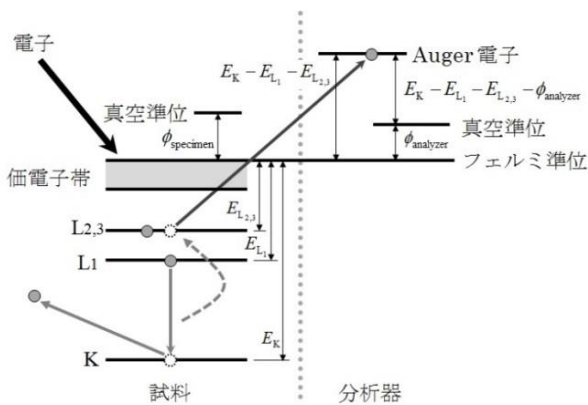


図1 オージェ電子発生 の原理

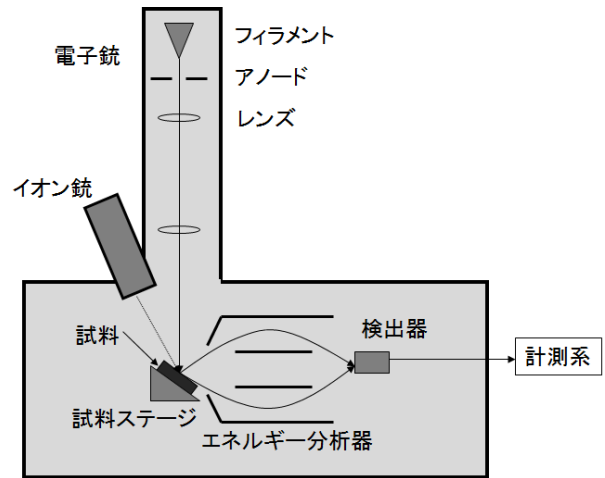


図2 オージェ電子分光装置

(Vは価電子帯)によりオージェ電子が発生する。元素の内殻準位は元素の結合状態によっても変化するので、元素の化学結合状態を判別することも可能である。

多くの物質のオージェピーク位置は既に測定されてハンドブックになっているので実際に計算で求めることはまず必要ない。ただし、ハンドブックを参照する際には、化学結合状態などにより、ピーク位置が移動することがあることを考慮する必要がある。

オージェ電子分光法では、電子線の照射による試

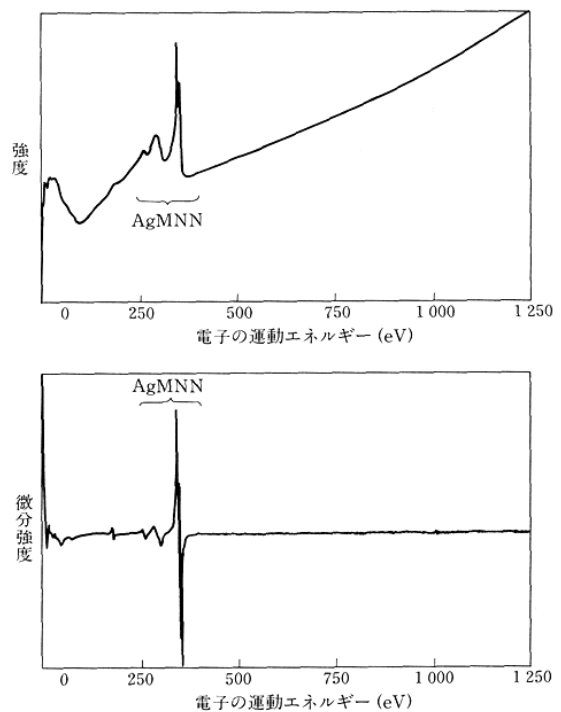


図3 Ag のオージェスペクトル

料の帯電や変質が生じることがあるので、試料の導電性に留意する必要がある。

(2) オージェ電子分光装置

市販のオージェ電子分光装置は図2に示すように、電子銃と電子エネルギー分析器が組み込まれた超高真空装置である。電子銃の電子ビーム径は数 nm 程度なので、表面の極微小な領域の分析ができる。電子ビームを走査する事により、線分析や面分析も可能である。電子エネルギー分析器は、分析器に掛ける電圧を走査することによりエネルギーを分別する。分析対象の固体試料表面は吸着物で汚染されていることが普通なので、それを除去するためにイオン銃が付属している。また、イオンビームは固体試料を削る能力があるため、イオン銃は深さ方向の組成分析にも用いられる。

(3) オージェスペクトル

オージェピークはバックグラウンド（オージェピーク以外のピーク）に比べて非常に小さいため、バックグラウンドを除去することが必要となることがある。通常バックグラウンドはなだらかに変化するので、スペクトルをエネルギーで微分をすると、バックグラウンドを除去しオージェピークを強調することができる。図3に Ag のスペクトル（上段）とその微分スペクトル（下段）を示す。微分スペクトルの鋭いピークが Ag のオージェピークである。

(4) 定性分析

微分スペクトルのピーク位置はピークの最小値を示すエネルギーである。ただし、微分スペクトルのピーク位置は、もとのピーク位置とは異なるので、ハンドブックを用いるときには、微分に対応した値を参照しなくてはならない。測定元素の化学結合状態が変わると、それに伴ってオージェスペクトルの形状とエネルギー値が変化することがある。これまで、オージェピークを利用して化学シフトを観測することは X 線光電子分光法（XPS）の場合ほど重視されていなかったが、最近では分解能に優れたエネルギー分析器を用いるなどしてオージェスペクトルを取得することが行われるようになり、AES による化学結合状態の解析が行われるようになった[1]。

(5) 定量分析

オージェ電子分光法の定量は、微分スペクトルを用いて行われることが通常である。もとのピーク面

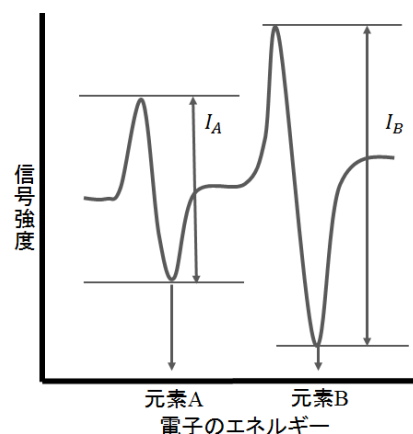


図4 オージェスペクトルのピーク強度

積と微分ピークの振幅とは、ピーク形状が変化しなければ比例する。微分の場合このピークの最大値から最小値まで（ピーク振幅）がピーク強度で、定量に用いるピーク強度は、計測したピーク強度を元素に対応した相対感度係数で除した値を用いて行う。相対感度係数は、純元素のオージェピーク強度と基準元素のオージェピーク強度（通常は AgMNN ピーク強度を基準とする）の強度比である。図4で元素 A と元素 B のピーク強度をそれぞれ I_A, I_B とし、それぞれのピークの相対感度係数を α_A, α_B とすると元素 A と元素 B の原子濃度は以下のようにして求められる。

$$\text{元素 A の原子濃度} = \frac{I_A/\alpha_A}{I_A/\alpha_A + I_B/\alpha_B}$$

$$\text{元素 B の原子濃度} = \frac{I_B/\alpha_B}{I_A/\alpha_A + I_B/\alpha_B}$$

相対感度係数は各分析装置メーカーから推奨値が与えられている。なお、推奨値としては各元素の原子密度を補正した原子相対感度係数となっていることが多いので、推奨値を使用すると補正せずに原子濃度が求められる。しかし、より精密な定量分析を行うためには種々の補正や方法がある。

(6) 深さ方向分析

(a) イオンスパッタリング

Ar ガスをイオン化し、数 keV 程度に加速して固体表面に照射すると、固体表面の構成元素が Ar イオンの衝撃により剥離される。深さ方向分析では界面位置を正確に把握することが重要であるが、イオンスパッタリングで深さ方向分析を行うと界面は乱れて位置分解能が劣化する。図5には原子的に平坦な層状物質をイオンスパッタリングにより深さ方向分析したときの深さ方向の濃度変化（depth profile）

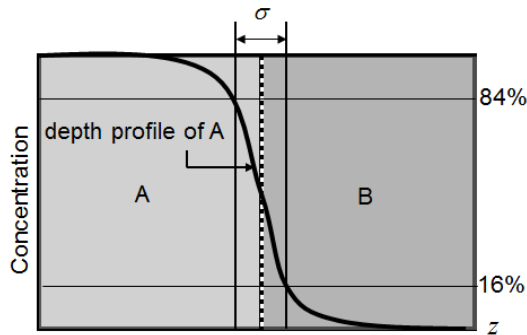


図5 イオンスパッタリングによる depth profile

を模式的に示す。位置分解能は、観測する元素の強度が最大値の84%から16%に変化する距離(図5の σ)で評価する。イオンスパッタリングすると平坦な界面でも必ず位置分解能に幅が生じる。この原因は、イオンスパッタリングにより界面の構成元素が混じり合ってしまう効果(atomic mixing)、界面が均一にスパッタリングされずに荒れてしまう効果(surface roughness)、界面位置よりも非弾性散乱自由行程(脱出深さ)の深さから発生したオージェ電子は、分析位置が界面に到達していなくても測定される効果(information depth)があるからとされている。これをMRI効果という[2]。MRI効果を補正して、得られたdepth profileから元の界面位置をシミュレーションにより求める方法が提案されている。

(b) 断面分布分析から推定

イオンスパッタリングにより、膜厚が10nm程度の層状物質の正確な界面位置を求めるためにはイオンの加速エネルギーを小さくする必要があるが、スパッタリング速度が遅くなり、分析に時間がかかってしまう。このような場合には図6に示すように、露出させた断面に沿って電子ビームを走査して線分析を行うことにより、界面位置を正確に求めることが出来る。

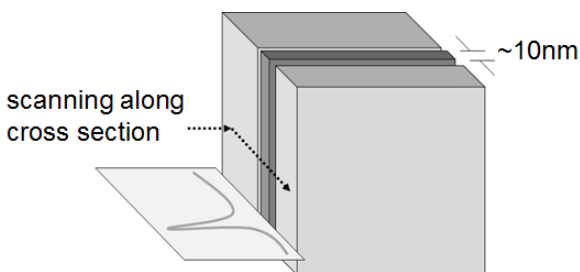


図6 断面に沿って線分析

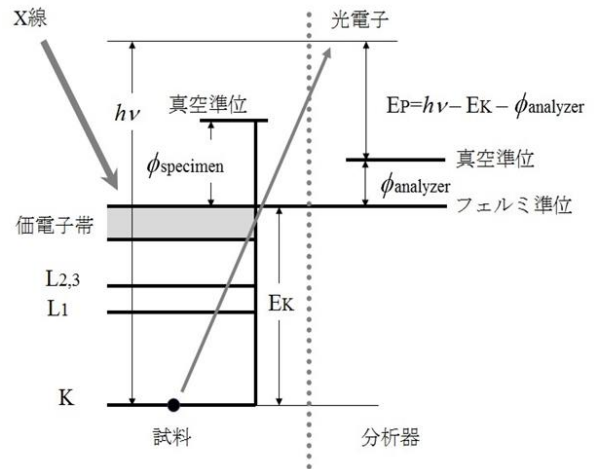


図7 X線光電子分光装置

3. X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)

X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)は、固体表面にエネルギーの揃ったX線を照射し、光電効果により表面から発生する光電子のエネルギーと強度を測定することにより表面に存在する元素の存在量と種類を同定する方法である。エネルギー分解能に優れたエネルギー分析器を使うことにより、存在する元素の結合状態に関する情報を得ることができ、そのためにESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)とも呼ばれることがある。X線は電子線ほど細くは絞れないため、AESほどの局所領域の解析は難しいが、最近装置の改良により比較的微細な領域の分析や、面分析も可能となった。X線は固体に与える損傷が少ないため、絶縁材料や有機材料の解析に多用される。

(1) 原理

XPSはX線を試料に照射し、各準位にある電子を真空中に放出させ、その運動エネルギーを測定する分光法である。照射するX線のエネルギー $h\nu$ 、放出電子の運動エネルギー $E_{kinetic}$ と束縛エネルギー $E_{Binding}$ の間には次のような関係がある。

$$E_{Binding} = h\nu - E_{kinetic} - \phi_{analyzer}$$

ここで、 $\phi_{analyzer}$ はエネルギー分析器の仕事関数である。このエネルギー模式図を図7に示す。実際の測定に当たっては、試料から電子が放出されても試料が帯電しないように試料をアースに接続し、電子のエネルギーを分析するための基準電位としてアース電位をとる。このことにより、エネルギー基

準としては試料とエネルギー分析器のフェルミ準位が共通となる。これが、束縛エネルギーが通常フェルミ準位を基準に測定されるゆえんである。電子に与えられたエネルギー $h\nu$ はエネルギーの基準の取り方に依らず一定であるから、束縛エネルギーは基準をフェルミ準位にとることにより、エネルギー分析器の中で運動エネルギーを測定すれば上式から求めることができる。測定される値は電子の運動エネルギーであるが、XPS の場合には束縛エネルギーをエネルギー軸として表示することが通常なので、表示される値は高エネルギーから低エネルギーへと向かっていることに注意されたい。

束縛エネルギーの値は、元素と電子の準位(軌道)によりほぼ決まった値をとるが、原子のおかれている化学的環境により値が変化する。これを用いて元素の種類と化学状態の同定を行う。原理的には $h\nu - \phi_{\text{specimen}}$ (ここでの ϕ_{specimen} は試料の仕事関数)より浅い準位にある電子はすべて観測でき、全元素の検出が可能はずであるが、各準位が光により励起される確率(光イオン化断面積)が小さいと実際には観測できず、H と He については観測されない。

(2) X線光電子分光装置

市販のX線光電子分光装置は図8に示すように、X線源と電子エネルギー分析器が組み込まれた超高真空装置である。オージェ電子分光装置と異なる点は、発生した光電子がエネルギー分析器に入る前に減速させるインプットレンズが付いている事である。エネルギー分析器を通過する電子のエネルギーが小さい方が、エネルギー分解能が上がるため、高分解能でエネルギー分析を行うX線光電子分光装置にはインプットレンズが付いていることが普通である。X線のビーム径は、電子線ほど絞ることは出来ず数 μm 程度なので、AESほど表面の極微小な領域の分析はできない。

XPSはX線を照射するため、AESに比べて試料の変質は少なく、また、帯電の問題も少ない。したがって、有機材料の分析も可能である。なお、H、Heは光電子発生確率が著しく小さく、分析できない。

(3) 光電子スペクトル

光電子スペクトルに現れるピークには主として3つの種類がある。すなわち、内殻準位および価電子帯からの光電子ピークとX線により励起されたオージェピークである。ここでは、解析に主として用い

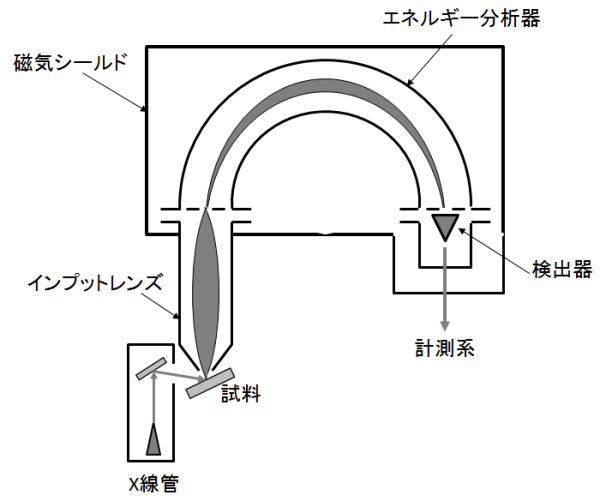


図8 X線光電子分光装置

られる内殻準位に基づくピークについて説明する。固体中の電子は、種々の深さの量子化されたエネルギー準位に束縛されている。従って、観測されるピークエネルギー E_{Binding} はとびとびのいくつかの異なるエネルギー準位の値を取り、横軸に束縛エネルギーを縦軸に検出される電子の強度をとった光電子スペクトルには、いくつかのピークが現れる。図9に示したのは、X線源としてMgのK α 線を用いて励起したときのAuの光電子スペクトルである。図9には、束縛エネルギー80 eV付近のピークは4f準位の電子、350 eV付近のピークは4d準位の電子、というようにいくつかの異なったエネルギー準位にある内殻電子によるピークが観測される。s軌道の電子は一つのピークだが、dやf軌道の電子は2つのピークになっている。s以外の軌道角運動量を持つ軌道では、軌道上の電子の磁気的な効果(軌道磁気モーメント)とスピンの相互作用のために、同一

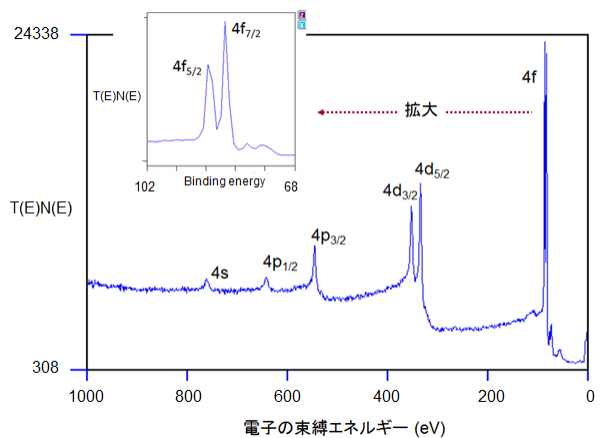


図9 MgKa線で励起したAuの光電子スペクトル

の方位量子数 l に属する結合量子数 $j = l + 1/2$ と $j = l - 1/2$ の二つの状態が励起され、二つのピークに分裂して観測される。一つの j に対応する状態は $2j + 1$ 重に縮退している。したがって、2 つのピークの相対強度は縮退度の比により与えられる。2 つのピークのエネルギーの違い、すなわち分裂幅は空孔ができて不対電子が存在している軌道の空間的広がり依存しており、空孔のある軌道が原子核の近くにあるほど分裂幅は大きい。

(4) ケミカルシフト

同一元素でも化学結合状態により、異なった束縛エネルギー位置に内殻準位のピークが現れる。これをケミカルシフトとよぶ。光電子スペクトルは注目している原子とその周囲の局所的な電子状態を反映している。これらの状態は原子の結合状態によって変化するため、表面に存在する元素の化学結合状態がケミカルシフトにより判別できる。図 10 に XPS を用いて測定した金属 Fe, FeO(Fe²⁺)、および Fe₂O₃(Fe³⁺) の Fe 2p スペクトルを示す[3]。Fe の価数が多くなるにつれて、Fe の価電子は酸素イオンに局在し、内殻電子はより強く原子核に束縛され、Fe 2p の束縛エネルギーが高エネルギー側にずれる。

(5) ピークフィッティング (ピーク分離)

エネルギー分析器から得られるスペクトルの多くは、特定の成分に固有の孤立ピークの重なりとして観察される。重なったスペクトルから固有スペクトルを分離する方法がピークフィッティング (ピーク

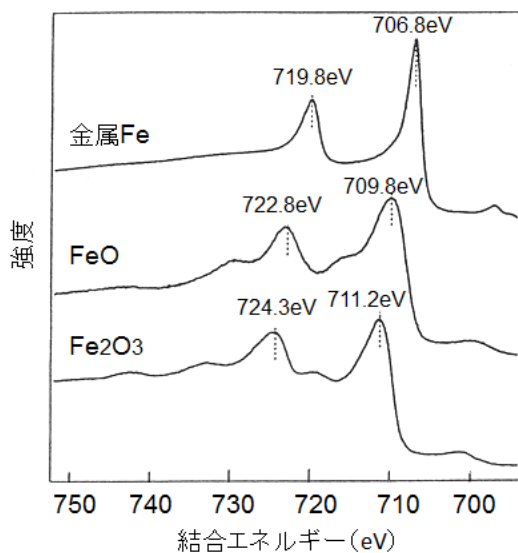


図 10 金属 Fe, FeO(Fe²⁺)および Fe₂O₃(Fe³⁺)の Fe2p スペクトル

分離) である。この方法は、各ピーク成分が特定の解析関数で表現できると仮定する。この仮定に基づき、いくつかのピーク関数を生成・合成し、各ピーク関数に含まれるパラメータを調整して観測波形との偏差を最小化する。Gauss (ガウス) 関数と Lorentz (ローレンツ) 関数が解析関数としてよく使われる [4]。

Gauss 関数はランダムな誤差がある測定値の分布を示す。真の値 μ の上方にくる測定値の個数と下方にくる測定値の個数は等しくなるという仮定から導かれ、次式で表すことが出来る。

$$f(x) = h \exp \left\{ -\ln 2 \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2} \right\}$$

ここで、 h はピーク高さ、 σ は半値半幅である。

一方、有限の励起寿命 (Δt) を持つ遷移に現れるスペクトル形状は次式で表す事ができる。

$$I = \frac{I_0}{\pi} \frac{\Delta E}{(E-E_0)^2 + \Delta E^2}$$

励起寿命 Δt と固有のエネルギー幅 ΔE との関係は $\Delta E = h / \Delta t = 4.1 \times 10^{-15} / \Delta t$ eV である。

Lorentz 関数は次式のように表す事が出来る。

$$f(x) = \frac{h}{1 + \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}} = h\sigma \frac{\sigma}{(x-\mu)^2 + \sigma^2}$$

上記の 2 式を比較すると、スペクトル形状は Lorentz 関数で表せる分布をしていることがわかる。

光の吸収は共鳴現象である。共鳴現象 (例えばバネの振動) で吸収されるエネルギーは固有振動数の近傍では Lorentz 関数で表すことが出来ることが分かっている。Gauss 関数も Lorentz 関数も真値の周りで対称であるが、実際のスペクトルはプラズモンの集団励起などによる影響で非対称になる。図 11 に Gauss 関数と Lorentz 関数を表示する。

特に高精度の適合が必要なときには、Gauss 関数と Lorentz 関数をコンボリューションした Voigt (フ

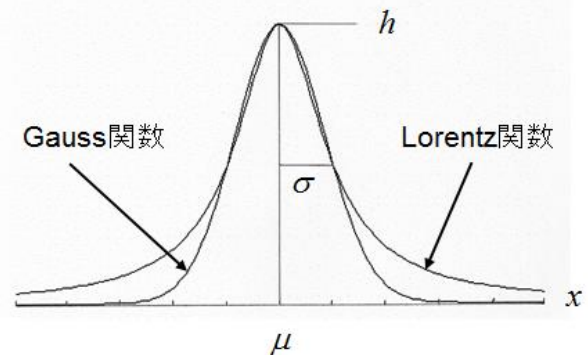


図 11 Gauss 関数と Lorentz 関数

フォイクト, <フォークト>関数も用いられる。(しばしば, 二つの関数を足し合わせた pseudo Voigt (疑似フォイクト, <疑似フォークト>) 関数で代替される。)

$$\text{Voigt 関数: } f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{hexp}\left\{-\ln 2 \left(\frac{t}{\sigma_{\text{Gauss}}}\right)^2\right\}}{1 + \left(\frac{x-\mu-t}{\sigma_{\text{Lorentz}}}\right)^2} dt$$

Pseudo Voigt 関数 :

$$(1 - \alpha) \cdot \text{Gauss function} + \alpha \cdot \text{Lorentz function}$$

ピークフィッティングは, 観測スペクトルと合成スペクトルの差の二乗和が最小になるように, 合成スペクトルを構成する関数のパラメータ (本数, 位置, 幅, 高さ) を変えて, パラメータの最適値を求める。

光電子スペクトルは Lorentz 型の固有のスペクトル形状を有して発生するが, 観測されるときには分光器によるエネルギー広がりの影響を受ける。分光器の透過特性は Gauss 型の分布をしている。したがって, 観測されたスペクトルは Lorentz 関数と Gauss 関数のコンボリューション (Voigt 関数) になる。これが, 「Gauss 関数と Lorentz 関数の組み合わせでフィッティングする」理由である。なお, スペクトルには, 発生した光電子が非弾性散乱を受けバックグラウンドが重なってくるので, フィッティングする前には, バックグラウンドを除去する必要がある。Voigt 関数でフィッティングすることが厳密には正しいが, 実際にはそれほどの精度は必要なく, Lorentz 関数と Gauss 関数の和で表す pseudo Voigt 関数を用いる事が多い。

図 12 に Ni 3p ピークを 2 本の pseudo Voigt 関数を用いてフィッティングした結果を示す。Ni 3p ピークは Ni 3p_{1/2} と Ni 3p_{3/2} の 2 本に分離され, その面積比は 1 : 2 となっている。

(6) 定量分析

AES の章で述べたように, ピーク強度を相対感度係数で規格化して濃度計算を行う。ピーク強度はスペクトルから図 13 に示すように, バックグラウンドを差し引き後の面積として求める。バックグラウンドは通常 Shirley 法で差し引かれるが Tougaard 法や直線で差し引く方法も用いられる事がある。XPS の各ピークの相対感度係数は通常フッ化リチウムの F 1s ピーク強度を基準として求められる。

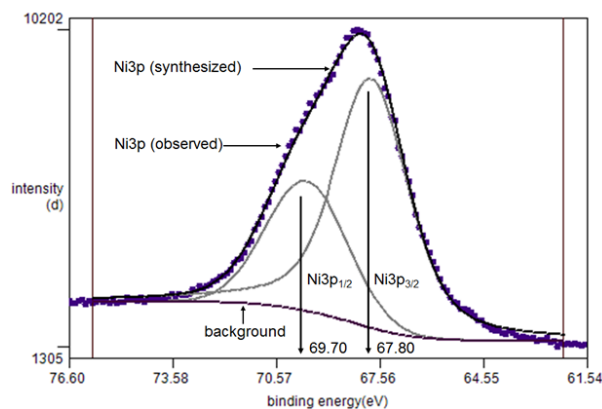


図 12 Ni 3p ピークを 2 本の pseudo Voigt 関数でフィッティングした結果

(7) バックグラウンド差し引き法

Shirley 法はバックグラウンドを構成する非弾性散乱電子の数はピーク強度には比例するが, エネルギー損失量に対する依存性は無いという仮定に基づいている[5]。すなわち, 図 14 に示すように, ピークの強度に比例したバックグラウンドが, パルス状に発生したピークの低エネルギー (運動エネルギーとして) 側に生成するというのである。

この方法を実際のスペクトルに応用するには, バックグラウンドを差し引く範囲の低運動エネルギー側の強度と高運動エネルギー側の強度との差を, ピーク面積に応じて差し引けば良い。Shirley 法のアルゴリズムは幾つかあるが, 最も普通に用いられる方法は iterative Shirley 法である[6]。この方法は, ピーク面積が引かれるバックグラウンドの大きさに依存するので, バックグラウンドを求めてはピーク面積比例のバックグラウンドを引き直すという繰り返し

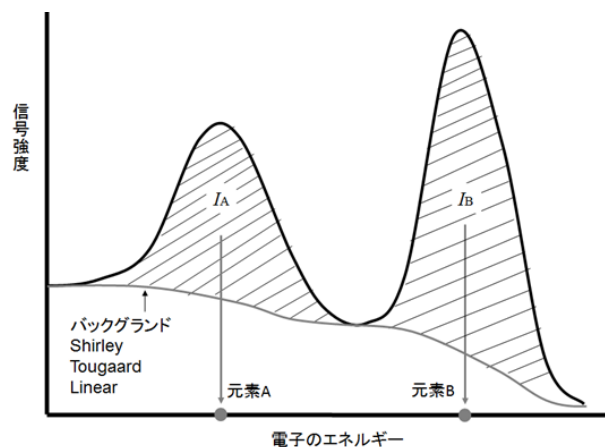


図 13 XPS スペクトル強度

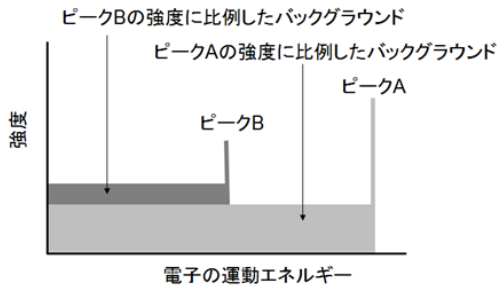


図 14 Shirley 法のバックグラウンドの発生原理

計算を行って、バックグラウンド差し引き後のピーク面積が変化しなくなったところで計算を終了する。

Shirley法では、バックグラウンド量にはエネルギー依存性が無いとしてバックグラウンドを求めたが、Tougaard はバックグラウンドにエネルギー依存性があるとしたバックグラウンド差し引き法を提案した [7]。単一のエネルギーを持つ電子が試料から発生したときに、発生した電子がどの程度エネルギーを失うか（エネルギー E が E' になる）を表す関数をエネルギー損失関数と呼ぶ。この関数を数値関数で近似してバックグラウンドの形状を求める方法が Tougaard により提案された。Tougaard はエネルギー損失関数 $K(E, E - E')$ に電子の非弾性平均自由行程 λ を掛けた値は、以下に示すような解析的な関数で表すことが出来ることを見いだした [8]。ここで、 B, C, D は物質に固有の値で、 T はエネルギー損失量 $(E - E')$ である。

$$\lambda(E)K(E, T) = \frac{BT}{(C - T^2)^2 + DT^2}$$

図 15 には発生した光電子が固体内を通過する際に発生するバックグラウンドの量を模式的に示す。Tougaard は材料毎の B, C, D の値を推定し公開した。これにより、エネルギー損失関数を解析的に計算して、バックグラウンドの形状を求めることができる。薄膜試料のバックグラウンドの形状は薄膜の膜厚に影響を受ける。バックグラウンドの形状をシミュレーションで求めることが出来る Tougaard の方法は膜厚の推定に用いられることが多い [9]。

(8) 膜厚の推定

XPS 装置は、試料表面とエネルギー分析管の間の角度を変更できる装置が普通である。これを利用すると薄膜の膜厚を推定できる。図 16 に脱出深さ (ED) が電子の放出角度 (θ) によってどのように変化するかを模式的に示す。脱出深さは電子が脱出しうる“表面から垂直に測った”距離である。脱出深

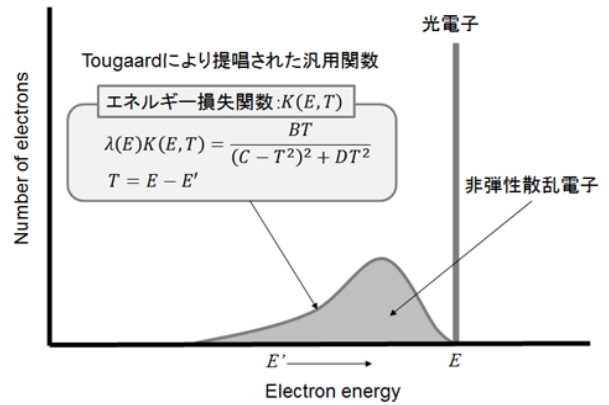


図 15 エネルギー損失を近似する Tougaard の汎用関数とパラメータ B, C, D との関係

さと減衰長さ (AL) には以下の関係がある。ここで、減衰長さとは実験的に求められた非弾性自由行程である。

$$E_D = AL \cos \theta$$

この式から分かるように、電子の放出角度 (θ) が大きいほど脱出深さは小さくなる。すなわち、表面の組成をより多く反映するスペクトルが得られる。この原理を利用すると薄膜の膜厚が推定できる。

深さ方向に濃度分布がある厚さ t の薄膜を構成する元素 i のスペクトル強度 I_i は以下のように記述できる。ここで、元素 i の濃度分布は $c_i(x)$ 、元素 i の標準のスペクトル強度を I_i^0 、 λ_i は減衰長さ、 θ は放出角度である。

$$I_i = \frac{I_i^0}{\lambda_i \cos \theta} \int_0^t c_i(x) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_i \cos \theta}\right) dx$$

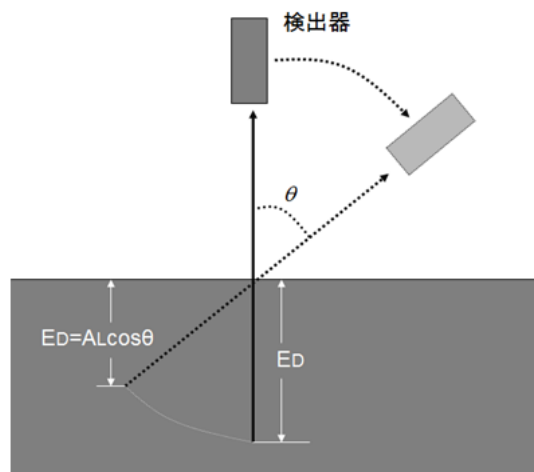


図 16 減衰長さ AL と脱出深さ ED の関係

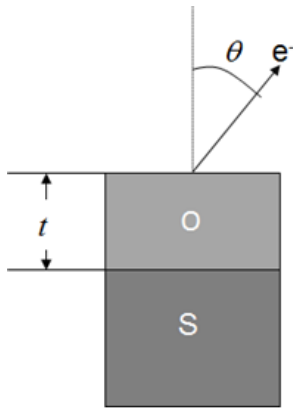


図 17 層構造

簡単のために、元素 i の濃度分布は深さ方向に一定（濃度 c_i ）であるとする、

$$\begin{aligned} I_i &= \frac{I_i^0}{\lambda_i \cos \theta} \int_0^t c_i \exp\left(-\frac{x}{\lambda_i \cos \theta}\right) dx \\ &= \frac{I_i^0}{\lambda_i \cos \theta} c_i \left[-\lambda_i \cos \theta \exp\left(-\frac{x}{\lambda_i \cos \theta}\right) \right]_0^t \\ &= I_i^0 c_i \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i \cos \theta}\right) \right] \end{aligned}$$

図 17 に示すように原子的に平滑な基板上に均一な薄膜が存在していたときの薄膜と基板の構成元素のピーク強度 I_o , I_s は以下ようになる。

$$I_o = I_o^0 c_o \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_o \cos \theta}\right) \right]$$

$$I_s = I_s^0 c_s \exp\left(-\frac{t}{\lambda_s \cos \theta}\right)$$

ここで I_o^0 , I_s^0 は薄膜と基板の元素の標準ピーク強度で c_o , c_s は薄膜と基板の構成元素の濃度である。 λ_o は薄膜元素から放出された電子の減衰長さで、 λ_s は基板元素から放出された電子の薄膜中の減衰長さである。

仮に $\lambda_o \approx \lambda_s = \lambda$ と仮定できる場合には、膜厚 t は以下のように記述できる。

$$t = \lambda \cos \theta \ln \left[\left(\frac{I_s^0}{I_o^0} \right) \frac{I_o c_s}{I_s c_o} + 1 \right]$$

酸化膜厚の測定の場合のように、薄膜と基板元素のピークエネルギーが大きく変わらないときには上式により膜厚を求めることができるが、薄膜と基板の構成元素のピークエネルギーが大きく異なるときには λ_o と λ_s が大きく異なり、この式からは膜厚は求められない。このような場合には別な方法[10]があるがここでは触れない。

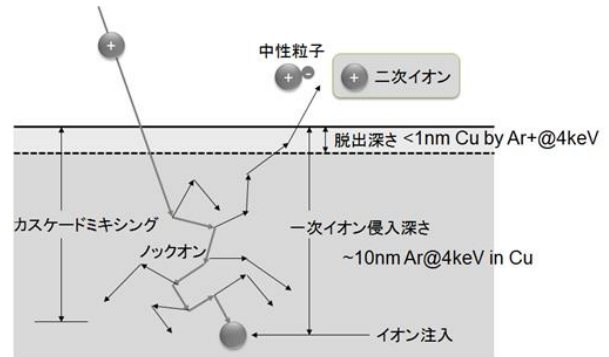


図 18 イオンと固体の相互作用

4. 二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)

二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) は固体表面に質量分離されたイオン（一次イオン）を照射すると、試料表面の物質の一部がイオン化され、イオン（これを二次イオンと称する）として放出される。この発生した二次イオンを質量分析して試料表面の化学情報を得る方法である。

(1) 原理

図 18 に Cu 表面を 4 keV に加速した Ar イオンで照射したときのイオンと固体の相互作用を模式的に示す。固体表面に高速 (1~20 keV) のイオンを照射すると、イオンビームによる衝撃により、表面にある固体構成原子や分子が放出される。放出された粒子の大部分（ほとんどの系で 99.9% 以上）は中性粒子であるが、放出された粒子の一部は正または負にイオン化されており、二次イオンと呼ばれる。固体内で発生したイオンがイオン化状態を保って二次イオンとして固体の外に放出される深さは表面からおおよそ数 nm 以下である。この現象をスパッタリングという。スパッタリングと同時に、イオン励起により二次電子や光子が放出される。一次イオンの一部は固体表面で反射するが、他は固体内に侵入し、固体構成原子との衝突を繰り返し、周辺の原子に運動エネルギーを与える。その運動エネルギーが結晶格子のポテンシャル壁を越えるに十分なときには、原子や分子は格子点からはじき出される。逐次エネルギーを失いつつ試料中に侵入した一次イオンは、試料内でそのエネルギーを失い、一次イオンのエネルギーに対応した一定の深さで止まる。SIMS では二次イオン放出現象を利用して組成解析を行う。AES や XPS と比べると、検出感度が高い、元素識

別能が高いという特徴がある。

二次イオン化率は、一次イオン照射によって、固体表面から放出された全原子数の中で、二次イオンとなった個数の割合として定義される。一次イオンを照射する場合、酸素イオンは正イオンのイオン化効率を増大させるが、逆にアルカリ金属イオンは正イオンの生成を減少させるとともに負イオンの生成を高める。したがって、正イオンの分析には酸素イオンが一次イオンとして用いられ、負イオンの分析にはアルカリ金属イオンが用いられる。酸素イオンビームで高い正イオン強度が得られる理由は、定性的には、酸素の注入で試料表面が酸化されることにより、仕事関数が増加し、放出される正イオンへの電子遷移確率が減少するため、イオンが中性化せずに放出されると考えられている。また、負イオン生成に関しては、表面にアルカリ金属が付着すると仕事関数が低下するため、負イオン生成が生じやすくなるとされている[11]。一次イオン照射下における正イオン強度と負イオン強度は相補的な関係になっており、両者の検出法を組み合わせることにより、大部分の元素を高感度に検出することができる。一般に電気陰性度の低い元素 (Li, B, Mg, Ti, Cr, Mn, Te, Ni, Ta) など进行分析するときは一次イオンに酸素イオンが用いられ、電気陰性度の高い元素 (H, C, N, O, Si, As, Te, Au など) を分析する場合は一次イオンとしてアルカリ金属イオン (例えば Cs イオン) を用いる。

(2) 二次イオン質量分析装置

二次イオン質量分析装置は図 19 に示すように、イオン照射装置と質量分析器を組み込んだ超高真空装置である。質量分析は磁場をかけて二次イオンの質量を分別する方法と、試料表面から発生した二次イオンが検出器に届くまでの時間から質量分析する方法がある。後者の質量分別法は TOF (Time of Flight)-SIMS に用いられる。

照射イオン源は気体や液体金属をイオン化することにより作製する。なお、最近はクラスターイオンを照射イオン源として TOF-SIMS に用いるようになってきた。クラスターとは、原子又は分子が多数寄り集まって塊となった物である。元の原子又は分子が気体である場合はガスクラスターと呼び、ファン・デル・ワールス力により結合してクラスターを構成する。これをイオン化し、正の電荷を持たせるとクラスターイオンとなる。ガスクラスターは、高圧の材料ガスをノズルと呼ばれるラッパ状の細い管

を通して真空中に噴出することにより生成される。高圧のガスを真空中に噴出すると、断熱膨張によりガスが凝縮温度以下まで冷却され、お互いに結合し、クラスターが生成される。クラスターイオンは固体表面に衝突すると塊は分解して個々のイオンになる。このときクラスターイオンとして有していたエネルギーは個々のイオンに分配されるため、非常に小さなエネルギーのイオンを照射することと同義となる。このため表面をできるだけ損傷しないように分析することを目的とする TOF-SIMS に用いられる。

(3) SIMS で得られる情報

SIMS は表面の組成分析を全元素にわたり、高感度で行えるというのが最大の特徴であり、①マスペクトルをとることによる組成解析、②デプスプロファイルをとることによる表面から数十 μm の深さまでの深さ方向の組成分布解析、③二次イオン像をとることによる、 μm ～数百 μm の表面領域の組成分布、に関する情報が得られる。

SIMS は一次イオンの照射条件によって、ダイナミック SIMS と TOF-SIMS (質量分析に飛行時間を使用することが通常なので TOF-SIMS と呼ばれるがダイナミック SIMS に比べて一次イオンの照射量が小さいことからスタティック SIMS と呼ばれることがある) の二種類に分類される。

(a) ダイナミック SIMS

一次電流の密度が大きく、スパッタリング速度を大きくし、主として深さ方向の高感度組成分布解析に適しているのが、ダイナミック SIMS と呼ばれる

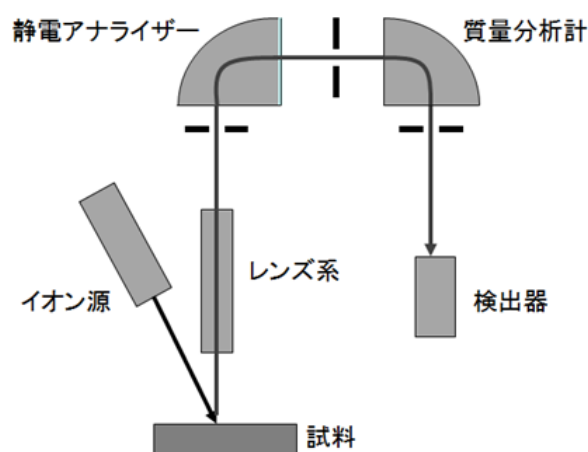


図 19 二次イオン質量分析装置

方法である。ダイナミック SIMS は、大量の一次イオンの照射により試料表面をスパッタして、二次イオンを大量に発生させる方法で、固体試料の深さ方向の高感度元素分析が可能であり、特に半導体中の不純物解析によく用いられている。ダイナミック SIMS の最も一般的な使い方は深さ方向分析である。特定の元素（特定の質量数）に着目して、その強度がイオン照射時間（スパッタリング時間となる）に対してどのように変化するかを測定し、縦軸を特定の質量数に対応する検出された二次イオン強度、横軸を照射時間（スパッタリング時間：深さ方向距離に対応）として描いたグラフをデプスプロファイルという。

(b) TOF-SIMS (スタティック SIMS)

TOF-SIMS は一次イオンの照射量を少なくすることにより分析する方法で、表面の分子構造を保ったままイオン化させて分析することが可能であり、特に有機物の分析に優れている。一次イオンの照射量を 1×10^{12} ions/cm² 以下程度に小さくすると、イオンの衝突点の近傍では有機物の分子構造が破壊されフラグメントとして放出されるが、衝突点より離れたところでは一次イオンのエネルギーが小さくなり、分子がその構造を保ったままイオン化され、放出される。これにより有機物の化学構造の解析が可能となる。

照射一次イオン電流密度を十分に小さくすると、最表面原子層のごく一部しかスパッタされない。例えば、イオン照射量を 1×10^{13} ions/cm² 程度とすると、スパッタリング率を 100 としても、この照射量で一原子層がはぎ取られる程度である。従って、これ以下の照射イオン量（通常は 1×10^{12} ions/cm² 程度）で測定を行うことで、イオン照射により損傷した試料からの情報を排除し、試料表面の化学組成に沿ったフラグメントイオンを検出することができる。これを TOF-SIMS (スタティック SIMS) と呼ぶ。

TOF-SIMS の基本情報はマススペクトルである。イオン照射量が非常に小さい条件では、1 個の一次イオンによって損傷を受けた場所に、2 個目のイオンが当たる確率はきわめて低い。このような条件では、固体を構成する原子や分子のイオン化以外に、表面に吸着された化合物分子内の比較的弱い結合が切れて脱離を起こす確率が高くなり、原子間結合を保ったままの分子イオンやフラグメントイオンが生成、放出される。TOF-SIMS は高い質量分解能を有するため、各イオンの精密質量を求めることが可能

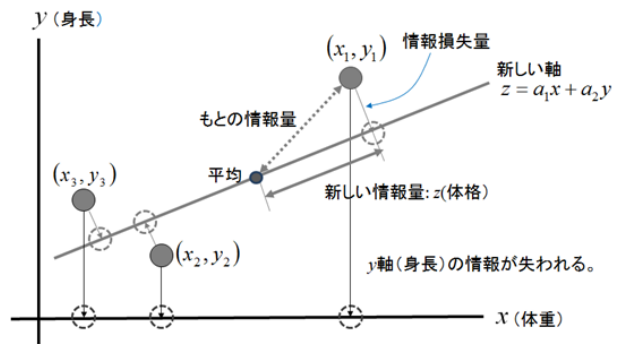


図 20 二次元データを一次元データに圧縮

で、元素分析以外にイオンの分子式が特定できる。したがって、TOF-SIMS は表面の潤滑現象や摩耗現象の解析、表面微量汚染物の同定、有機化合物の詳細な分析に優れている。

(4) 主成分分析 (Principal Component Analysis)

TOF-SIMS で得られるスペクトルは、横軸は質量数で縦軸はその質量に対応した分子の量を示している。TOF-SIMS の解析では、得られたスペクトルと試料作製時の工程管理などを結びつけて解釈することが良く行われる。このようなときには得られたスペクトルを分別し、似たスペクトルを集めてグループ化することが必要であるが、通常、スペクトルの形状変化に与える要因（分子種）の数が多く、形状は非常に複雑で、特徴を一目で把握することが難し

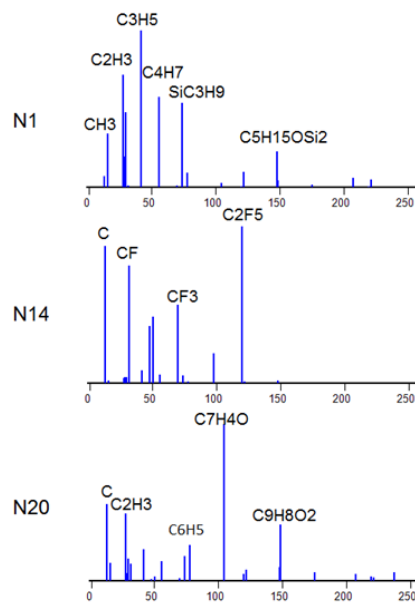


図 21 市販の PET フィルムを条件を変えて熱処理した後、TOF-SIMS 解析 (23 試料, 26 ピーク)

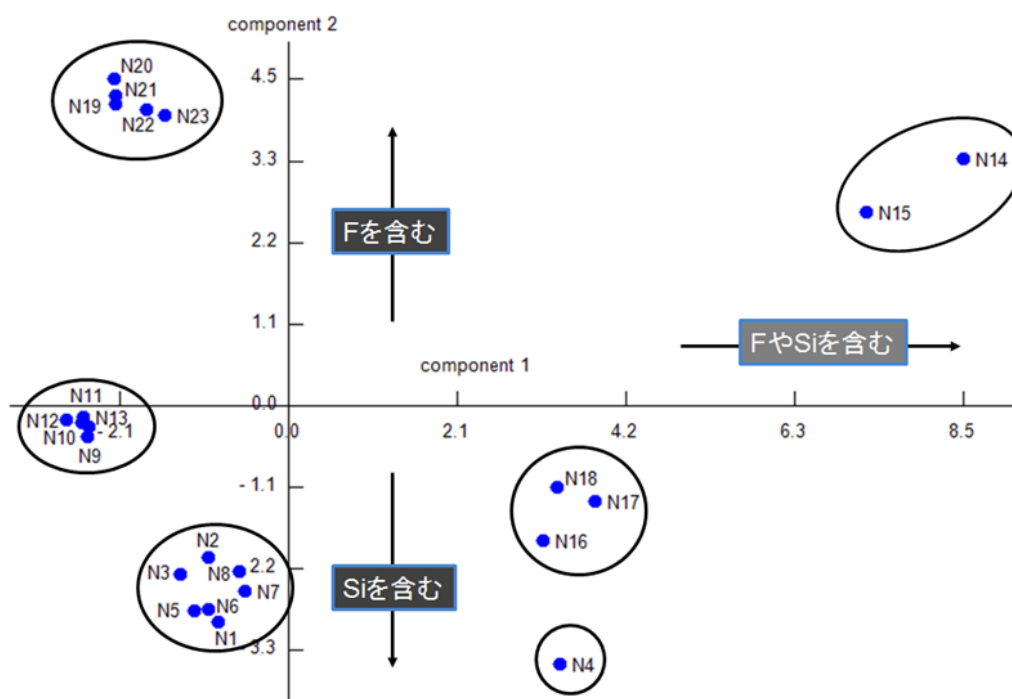


図 22 23 個の PET フィルムから得られたスペクトルの PCA 分析結果

い。

ある問題に対して、いくつかの要因が考えられるとき、それらの要因を一つ一つ独立に扱うのではなく、総合的に取り扱うのが主成分分析 (Principal Component Analysis: PCA) である。主成分分析は多くの変量 (x) の値をできるだけ情報の損失なしに、1 個または互いに独立な少数個の総合的指標 (z) で代表する手法である。

例えば図 20 に示すように、二次元のデータが与えられたときに、出来るだけ情報損失量が少なくなるように一次元の直線を引き、それを新しい軸 (主成分) として、その直線上の値で二次元データを表すことである。これにより二次元データを一次元データとして扱うことが出来る。このように次元を小さくするためには、データの「ばらつき」を基に分散・共分散行列を作り、その行列の固有値の大きい順に、対応する固有ベクトルの軸を主成分 (第 1, 第 2, ...) としていけば、情報量の損失が最も少なくなるように軸を選定することができる。

TOF-SIMS スペクトルの場合の次元数は検出された分子種の数である。全体の情報損失量が最も少なくなるように分子種の濃度を組み合わせる係数を求めて、新しい軸 (主成分) を作り、次元数を減らした軸上で分類する。これが TOF-SIMS スペクトルの主成分解析である。すなわち、 n 個の分子種がある

試料の第 i 主成分の値は以下のように表すことが出来る。ここで、PCA により求める変数は a_k^i である。

$$\sum_{k=1}^n a_k^i \cdot [\text{分子種}(k)\text{の濃度}]$$

例として様々な熱処理をした PET フィルムの TOF スペクトルを図 21 に示す。試料数は 23 個、検出した分子種は 26 種である。スペクトル群を主成分分析すると、最大 3 個の主成分で分類することが出来ることが分かる。第 1 主成分の軸の値は次式より求められる。[]内はそれぞれの試料の各成分の強度である。

$$0.1910[\text{C}] - 0.1302[\text{CH}_3] - 0.2489[\text{C}_2\text{H}_3] + 0.1581[\text{Si}] - 0.1792[\text{C}_2\text{H}_5] + 0.2633[\text{F}] \dots$$

これから第 1 主成分は Si や F を含む分子が観測されたスペクトルに高得点を与える事が分かる。なお、同様に第 2 主成分では、Si を含むスペクトルには高得点を与え、逆に F を含むスペクトルは減点する。試料ごとに第 1 主成分と第 2 主成分の値を前式に基づき計算して、2 次元に表示した結果を図 22 に示す。この図から 23 個の試料を 6 種類に分類することができた。

5. まとめ

(1) AES

細く絞った電子線を固体表面に照射し、発生するオージェ電子のエネルギーと量を測定することによ

り、表面近傍（深さ数 nm）の局所領域（数 nm 径）の組成分析を行う方法。電子線照射のため、試料の帯電や試料の変質が生じることがある。H, He はオージェ電子が発生せず分析できない。

(2) XPS

細く絞った X 線を固体表面に照射し、発生する光電子のエネルギーと量を測定することにより、表面近傍（深さ数 nm）の局所領域（数 μm 径）の状態分析を行う方法。X 線照射のため、試料の変質は小さい。H, He は光電子発生確率が著しく小さく、分析できない。

(3) SIMS

細く絞ったイオンビームを固体表面に照射し、発生する二次イオンの質量と量を測定することにより、表面（原子層～数十 μm）の局所領域（数 μm 径）の組成分析を行う方法。H, He を含め全元素の高感度分析が出来る。ダイナミック SIMS と TOF-SIMS（スタティック SIMS）の二種類があり、ダイナミック SIMS は深さ方向の組成分布分析、TOF-SIMS は最表面の原子層分析（特に有機物）に主として用いられる。

TOF-SIMS データの解析に主成分分析が使われることがある。主成分分析は、多種の分子が存在するスペクトルを分類するとき、分子一つ一つを独立に扱うのではなく、総合的に取り扱う指数（主成分）を見つけて、それで分類する方法である。

なお、表面分析に関する一般的な解説書として、以下のような参考書がある。

吉原一紘, 吉武道子, *表面分析入門*, 裳華房 (1997).

吉原一紘, *入門表面分析*, 内田老鶴圃 (2003).

日本表面科学会編, *オージェ電子分光法*, 丸善 (2002).

日本表面科学会編, *X 線光電子分光法*, 丸善 (1999).

日本表面科学会編, *二次イオン質量分析法*, 丸善 (2000).

6. 参考文献

- [1] 堤健一, 田中章泰, 島政英, 小野寺浩, *表面科学*, **37**, 156 (2016).
- [2] S. Hofmann, *Surf. Interface Anal.*, **21**, 673 (1994).
- [3] 名越正泰, *X 線光電子分光法*, 日本表面科学会編, 第 7 章, p. 131, 丸善(1999).
- [4] 吉原一紘, *J. Surf. Anal.*, **24**, 13 (2017).
- [5] D. A. Shirley, *Phys. Rev.* **B5**, 4709 (1972).
- [6] A. Procter and P. M. A. Sherwood, *Anal. Chem.*, **54**, 13 (1982).
- [7] S. Tougaard, *Solid State Comm.*, **61**, 547 (1987).
- [8] S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.*, **25**, 137 (1997).
- [9] S. Tougaard, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14**, 1415 (1996).
- [10] P. J. Cumpson, *Surf. Interface Anal.*, **29**, 403 (2000).
- [11] H. A. Storms, K. F. Brown and J. D. Stein, *Anal. Chem.*, **49**, 2023 (1977).

査読コメント，質疑応答

査読者 1. 匿名，査読内容非公開

査読者 2. 阿部芳巳（三菱ケミカルハイテクニカ）

表面分析の代表的な3手法について，原理，装置技術から主要な利用方法まで簡潔に分かりやすく概説されており，これから表面分析を始める初心者への導入資料としても，既に慣れ親しんでいる中堅・ベテランのための参考資料としても，たいへん有意義な記事です．JSA 誌に掲載する価値は高いと考えます．

[査読者 2-1]

表面分析の揺籃期から関わってこられた著者の視点で，主だった参考文献を引用していただけると，初心者への導入資料としての価値がさらに高まるものと期待されます．

[著者]

参考文献および一般的な参考書を最後に追記いたしました．