

# 表面化学分析に関わる用語解説 (TASSA のたまご)

## 第7回

標準化活動部会

TASSA-Vocabulary-094t

英語語: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS

和用語: X線光電子分光法, XPS

定義: X線が照射された表面から放出される光電子及びオーージェ電子のエネルギー分布を電子分光器によって測定する方法.

解説: 光を試料に照射した際に光電効果で試料表面から放出される電子の運動エネルギー分布を測定することにより, 物質内の電子状態を調べる手法のことを光電子分光法という. その内, X線を励起光として用いるものをX線光電子分光法(XPS)という.

測定は超高真空 ( $10^{-6}$  Pa 以下) に保たれた測定装置内に試料を導入して行う. 励起 X 線光源としては, Al K $\alpha$  線 ( $h\nu=1486.6$  eV) と Mg K $\alpha$  線 (同 1253.6 eV) の二つの特性 X 線が利用可能なデュアルターゲット型の X 線管や, X 線管から発生した Al K $\alpha$  線をさらにモノクロメータに通してバンド幅を狭めた単色化 X 線源を用いることが多いが, 他の元素の特性 X 線が利用可能な X 線管や, シンクロトン光を励起光源として用いる場合もある. 電子の運動エネルギーは, 入射レンズ系, エネルギー分析器 (静電半球型が一般的) 及び検出系からなる, 電子分光器により行う. 試料位置や姿勢は試料マニピュレータにより調整可能で, これにより X 線の照射位置や入射角, 及び光電子の検出角を調整する. 測定装置には, その他, 試料帯電中和用の中和銃や, 試料表面のクリーニング及び深さ方向分析用のイオン銃などが装備されている.

XPS における光電子発生の原理模式図を図 1(a)に示す. 試料が固体の場合, 発生する光電子の運動エネルギー  $E_K$  と, 入射 X 線のエネルギー  $h\nu$  と, フェルミ準位の電子の束縛エネルギー  $E_B$  との間には, 次式の関係がある[1].

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \dots\dots\dots (1)$$

ここで,  $\phi$  は試料の仕事関数である. 現実には光電子の運動エネルギーは電子分光器で観測するが, 通常, 試料と電子分光器の基準電位はともに接地されるので, 試料と電子分光器のフェルミ準位が揃う. そのため, 固体の XPS の場合, 物質間の比較がしやすいフェルミ準位を通常は基準にする. 電子分光器で観測される光電子の運動エネルギー  $E_K'$  は

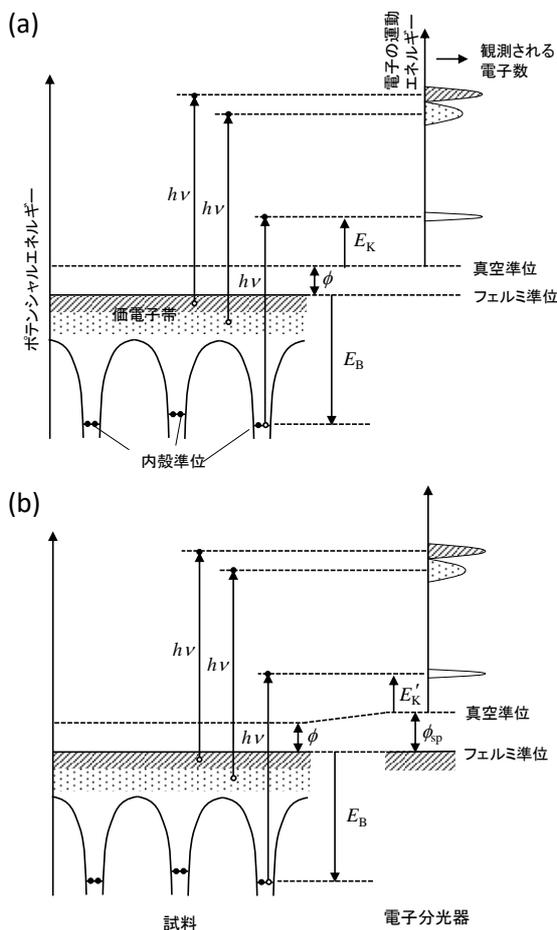


図 1. XPS の原理.

$$E_K' = hv - E_B - \phi_{sp} \dots\dots\dots (2)$$

となる[2]. ここで,  $\phi_{sp}$  は電子分光器の仕事関数である.

光電子ピークは各元素に固有な束縛エネルギー位置の付近に観測される. このことを利用して, 試料表面に存在する元素の同定ができる. さらに, 各元素の電子準位に対する光電子放出感度を考慮すれば, 元素組成の分析も可能である. 実用的には, ある基準物質の光電子ピーク強度に対する注目する元素の光電子ピーク強度比を利用する, 相対感度係数法が用いられることが多い. 相対感度係数は, 実際に測定を行う装置で元素組成既知の試料を自分で測定することにより求めることができるが, 装置メーカーが提供する相対感度係数表を用いたり, イオン化断面積などの理論値を用いたりする方法もある.

ある元素の同じ電子準位であっても, 詳細にみると, その元素が置かれた化学環境の違いでその元素の電子状態が変化することにより, 束縛エネルギーが少しだけ変化する(最大数 eV 程度). この束縛エネルギーの変化のことを化学シフトという. これまでに膨大な化合物の化学シフト値がまとめられており[3-6], これらのデータと測定した束縛エネルギーとを比較することにより, 注目する元素の化学(電子)状態を推定することができる.

金属の様な電気伝導性が高い物質では, 電子分光器との電氣的接触を取ることにより正確な束縛エネルギーを求めることができる. しかし, 絶縁体の様に電気伝導性に乏しい物質では, 光電子の放出で測定試料表面が正に帯電することにより, 光電子ピークが低運動エネルギー側にシフトし束縛エネルギーが見かけ上高くなる場合がある. この効果のことを試料帯電(あるいはチャージアップ)という. このような場合は, 低エネルギーの電子やイオンを試料表面に照射し, 試料帯電を中和する必要がある. しかし, 完全な帯電中和は現実的には困難であるため,

試料中のある特定の元素のピークを参照することにより帯電補正を行う. 帯電補正の方法には, 汚染炭化水素化合物(空気に試料が触れると必ず試料表面に存在する)の C 1s ピークを基準とする方法や, 試料表面に金を微量に蒸着し Au 4f ピークなどの金の内殻ピークを基準とする方法, あるいは内部標準を用いる方法等が提案されている[7].

XPS スペクトルには, 光電子ピークの他に, 光電子放出により生成した内殻励起状態の緩和の一過程として試料から放出されるオージェ電子によるピークも検出される. オージェピークは注目元素に固有の運動エネルギー位置の付近に観測される. オージェピークも注目元素の化学状態の違いによる化学シフトを示すため, 光電子ピークと同様に状態分析に用いることができる. また, 光電子ピークの運動エネルギーとオージェピークの運動エネルギーの和(オージェパラメータ)が化学状態に特有な値を示すことを状態分析に利用する方法もある[8].

光電子ピークやオージェピークの他にサテライトピーク(前2者以外のピークの総称)も検出される. サテライトピークにはそれぞれ物理的起源があるので, それらを検討することによりその物質の化学(電子)状態を知ることができる[9].

先に述べた通り, XPS では通常 Al K $\alpha$  線や Mg K $\alpha$  線といった 1.5 keV 以下の軟 X 線を励起 X 線として用いるため, 観測される電子の運動エネルギーも 1.5 keV 以下となる. 固体試料の場合, 試料に入射する X 線の侵入深さに比べて, 試料内部で発生した光電子の脱出深さの方がはるかに浅く, XPS の分析深さはほぼ後者で決まる. 後者の指標として物質内における電子の非弾性平均自由行程(inelastic mean free path, IMFP)があるが, 1.5 keV 以下の電子の IMFP は物質により差があるが最大数 nm 程度である. つまり, 通常の XPS では表面からせいぜい数 nm 程度の深さを分析していることになる.

この特性を利用して, 深さ方向に濃度分布のある試料や多層膜試料の場合, イ

オンビームにより原子レベルで少しずつ掘削しながら XPS 分析を行うことにより、深さ方向の元素分布を知ることができる(イオンスパッタリング法)。ただし、イオン照射による試料の損傷や選択スパッタリングが生じることもあるため、化合物の深さ方向分布を測定する際には注意を要する。イオンビームの種類としては、(単原子)アルゴンイオンが一般的だが、 $C_{60}$ イオンビームや、数千個のアルゴンなどのガス原子(分子)から形成されるガスクラスタイオンビームを用いる、試料損傷が少ないイオンスパッタリング法も近年普及してきている。

XPS 分析で微小部を分析する方法には、照射 X 線を絞る方法と、電子レンズにより放出された光電子の取り込みを視野制限する方法がある。また、近年の XPS による微小部の分析技術の向上により、数ミクロンのオーダーの分析や元素や化合物のマッピングも可能となった。

上述の通り、通常の XPS で使用する励起光は 1.5 keV 以下の軟 X 線領域の光であるが、3~4 keV 以上の X 線を励起光として用いる硬 X 線光電子分光法(HX-PESあるいは HAXPES などと呼ばれる)の利用も、2000 年以降実用的に可能となった[10]。当初 HAXPES は SPring-8 をはじめとする高輝度シンクロトロン光が利用可能なシンクロトロン光施設においてのみ可能であったが、最近、Ag  $L\alpha$  線 (3.0 keV)、Cr  $K\alpha$  線 (5.4 keV)、Ga  $K\alpha$  線 (9.3 keV) といった高いエネルギーを持つ特性 X 線を利用可能な X 線管を備えた市販装置も登場し、実験室でも HAXPES が可能になってきた。HAXPES では通常の XPS より高いエネルギーをもつ X 線を励起光として用いるため、光電子の運動エネルギーが高くなり物質中での電子の非弾性平均自由行程 IMFP が長くなるため、分析深さが通常の XPS に比べて深くなる[11]。通常の XPS では分析が困難な深い領域の電子状態の分析が可能であることが HAXPES の最大の特徴である。具体的な分析深さは、励起光のエネルギー、分析対象物質及び電子準位によるが、例え

ば  $SiO_2$  の Si 2p 準位を通常の Al  $K\alpha$  線 (~1.5 keV) による XPS と HAXPES (8 keV) で分析する場合の非弾性平均自由行程 IMFP を計算すると、それぞれ 3.8 nm と 15.7 nm となり[12]、通常の XPS に比べて HAXPES の分析深さは 4 倍程度になる。この深い分析深さを生かして、例えば電子デバイスにおける電極下に埋もれた電極/半導体界面近傍の電子状態の分析等に HAXPES は利用されている。また、通常の X 線源では励起できない深い準位の電子も励起可能であるため、測定対象元素が複数ありピークが重畳する場合に、通常の XPS では励起できない深い準位を選択してピークの重畳を避けることができるなど、分析の自由度が高まるという利点も HAXPES にはある。

#### 参考文献：

- [ 1 ] 田沼繁夫, X 線光電子分光法, 日本表面科学会編, 2.1 節, pp. 5~6, 丸善出版 (1998)
- [ 2 ] 吉原一紘, *J. Vac. Soc. Jpn.* **56**, 153 (2013).
- [ 3 ] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy*, Phys. Electronics, Minnesota (1992).
- [ 4 ] N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura, M. Shigematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima, and Y. Nagasawa. *Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy*, JEOL, Akishima (1991).
- [ 5 ] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, vol.1-Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, (1990).
- [ 6 ] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2000), doi:10.18434/T4T88K, (retrieved Aug. 2, 2019).
- [ 7 ] 田中浩三, X 線光電子分光法, 日本表面科学会編, 5.4.4 節, pp. 91~92, 丸善出版 (1998).

[ 8] 名越正泰, X 線光電子分光法, 日本表面科学会編, 7.1.2 節, pp. 137~140, 丸善出版 (1998).

[ 9] 名越正泰, X 線光電子分光法, 日本表面科学会編, 7.2 節, pp. 147~158, 丸善出版 (1998).

[10] K. Kobayashi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **601**, 32 (2009).

[11] HAXPES で分析深さが深いというのは, 通常の XPS の場合に比べて, 全光電子信号に含まれる表面からの寄与の割合が小さく深部からの寄与の割合が大きいということであり, 深部だけを分析できるというわけではないことに注意されたい.

[12] QUASES-IMFP-TPP2M Ver. 3.0, Inelastic electron mean free paths calculated from the TPP-2M formula. S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **21**, 165 (1994).

執筆者 陰地 宏      査読者 牧野 久雄