

研究論文

## X線光電子分光法における弾性散乱効果を含む定量分析法 有効非弾性平均自由行程を用いた定量法の定式化

田沼繁夫

ジャパンエネルギー分析センター 〒335 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35  
stanuma@lab.j-energy.co.jp  
(1997年1月17日 受理)

X線光電子分光法による定量分析における弾性散乱の影響を考慮した定量法のアルゴリズムについて解説する。弾性散乱の効果を表す量として非弾性平均自由行程を用いて薄膜の厚さ, 表面化学組成, 分析領域(深さ)の求めかたについて述べる。

### Quantitative Analysis Method for X-ray Photoelectron Spectroscopy Including Elastic Scattering Effect.

The formalism of quantitative analysis based on the effective inelastic mean free paths.

S. Tanuma  
Japan Energy ARC. Co. Ltd, 3-17-35, Niizo-Minami, Toda, Saitama 335  
stanuma@lab.j-energy.co.jp  
( Accepted 17 January 1997)

The formalism of quantitative analysis by XPS based on the effective inelastic mean free paths (EIMFPs) are described. We have considered the determination methods of the thickness of the thin films on the substrate, the chemical composition on the specimen surface and the analyzed region using the EIMFPs, which represent the elastic scattering effect.

#### 1. はじめに

X線光電子分光法は金属材料, 半導体材料を始めとして, ほとんど全ての固体物質の表面の定性・定量分析に日常的に広く用いられている。しかし, 定量法の大部分は相対感度係数法による定量分析であり, マトリックス補正まで考慮している場合ははなはだ少ない。さらに, 実際にマトリックス補正を行う場合にも弾性散乱を考慮しない単純な方法が一般には使われている[1]。この原因は弾性散乱効果を組み込んだ定量のアルゴリズムが完成していないためである[2]。そこで, 筆者らが提案している弾性散乱の効果を実効非弾性

平均自由行程[2]を用いた場合のXPSの定量分析法の定式化について考察した。

#### 2. 非弾性散乱を記述する物理量

X線光電子分光法で実際に行う定量には種々のものがあるが, 代表的なものは以下の3つであろう。(1)表面化学組成の定量, (2)表面薄膜の厚さの決定, (3)分析領域の平均深さの見積もり。

これらの値を見積もるために, 従来から以下のような物理量が提案されてきた[3]。

- 1) 非弾性平均自由行程 (Inelastic Mean Free Path, IMFP)

- 2) 有効減衰長さ (Effective Attenuation Length, EAL)
- 3) 脱出深さ (Escape depth, ED)
- 4) 情報深さ (Information Depth, ID)
- 5) DDF (Depth Distribution Function)
- 6) 有効非弾性平均自由行程 (Effective Inelastic Mean Free Path, EIMFP)
- 7) S-DDF (Straight - Distance Distribution Function)

現在では 1) のIMFPを除くすべての物理量は何らかの形で弾性散乱効果を含んでいると考えられる。これらの量は相互に関連することは当然であるが、それぞれ別々の意味を持っている。したがって、測定・分析の目的にあわせて使い分けるべきである。

これらの物理量の中では、IMFPは定義もはっきりしており、また、他の物理量をモンテカルロ法等で計算する場合の基礎量となっている。しかし、このIMFPは通常は理論計算により求められてデータベース化されており[9]、実験的に求めることが難しいために実測値と比較検討されていない。これに関しては弾性散乱分光法等を用いたIMFPの実験的な検討がなされている[5]。

### 3. 弾性散乱を無視した光電子強度

弾性散乱を無視すれば、微分光電子強度  $dI^{el}$  は次のように表される[1]。

$$dI^{el} = I_0 \Delta\Omega \left( \frac{d\sigma_x}{d\Omega} \right) A N \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos(\alpha)}\right) dz$$

$$= I_0 \Delta\Omega \sigma_x W(\theta, \beta) A N \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos(\alpha)}\right) dz \quad (1)$$

ここで  $I_0$  は照射 X 線量、 $\Delta\Omega$  は検出立体角、 $d\sigma/d\Omega$  は非対称性を考慮した微分光電子励起断面積、 $A$  は分析領域、 $N$  は原子密度、 $z$  は表面からの深さ、 $\lambda$  は非弾性平均自由行程である。また、 $A$  は検出角度を法線から  $\alpha$  とすれば、次式で与えられる。

$$A = \frac{A_0}{\cos(\alpha)} \quad (2)$$

ここで  $A_0$  は法線方向で検出したときの分析領域、また、 $d\sigma/d\Omega$  は (1), (2) から明らかなように次式で与えられる[4]。

$$\frac{d\sigma_x}{d\Omega} = \sigma_x W(\theta, \beta) = \sigma_x \frac{1}{4\pi} \left[ 1 - \frac{\beta}{4} (3 \cos^2\theta - 1) \right] \quad (3)$$

ここで、 $\sigma_x$  は全光イオン化断面積、 $W$  は光電子強度分布の非対称性因子、 $\theta$  は入射 X 線と検出器のなす角度、 $\beta$  は非対称性パラメータである。

(1), (2) 式より弾性散乱を含まない場合の光電子強度  $I^{el}$  は次式となる。

$$I^{el} = I_0 \Delta\Omega \left( \frac{d\sigma_x}{d\Omega} \right) A_0 N \lambda \quad (4)$$

ここで、光電子の検出された規格化した深さ方向の分布 DDF (Depth Distribution Function) を次式で定義しする。[6]

$$\phi_\alpha(z) = \frac{(dI/dz)}{I} \quad (5)$$

$$\int_0^\infty \phi_\alpha(z) dz = 1 \quad (6)$$

上式より、深さ  $z$  における弾性散乱を考慮した光電子強度  $d^{el}$  は次式で与えられる。(オージェ電子分光と同様)

$$dI^{el} = I^{el} \phi_\alpha^{el}(z) dz \quad (7)$$

ここで、光電子の発生分布を無視したときの弾性散乱の測定強度に及ぼす影響を  $Q$  とする。さらに、XPS に固有な量であるの光電子の発生分布  $W$  にも実際には弾性散乱は影響すると考えられるので、この効果を  $W(\theta, \beta_{eff})$  とする。このとき、弾性散乱を考慮した光電子強度  $I^{el}$  とこれを無視した強度  $I^{inel}$  の比は

$$\frac{I^{el}}{I^{nel}} = Q_x \frac{W(\theta, \beta_{eff})}{W(\theta, \beta)} \quad (8)$$

と表すことができる。ここで $\beta_{eff}$ は弾性散乱の効果を含む場合の非対称性パラメータである。したがって(7), (8)式より

$$dI^{el} = I^{el} \phi_{\alpha}^{el}(z) dz = I^{nel} Q_x \frac{W(\theta, \beta_{eff})}{W(\theta, \beta)} \phi_{\alpha}^{el}(z) dz \quad (9)$$

また, (4)式を用いて変形すれば

$$dI^{el} = I_0 \Delta \Omega A_0 N \lambda \sigma_x Q_x W(\theta, \beta_{eff}) \phi_{\alpha}^{el} dz \quad (10)$$

となる。この式を積分すれば弾性散乱効果を含む光電子の強度式が得られる。すなわち,

$$I^{el} = I_0 \Delta \Omega A_0 N \lambda \sigma_x Q_x W(\theta, \beta_{eff}) \quad (11)$$

である。

#### 4. 表面化学組成の定量分析

表面化学組成の定量分析は(11)式を用いて, 標準試料の強度を $I^{std}$ とすれば, 未知試料 I との強度比 k は次式で与えられる。

$$K = \frac{I}{I^{std}} = C \frac{N \lambda Q_x W(\theta, \beta_{eff})}{N^{std} \lambda^{std} Q_x^{std} W(\theta, \beta_{eff}^{std})} \quad (12)$$

Wに付いての検討した例は少なく, わずかに弾性散乱を無視した計算がReilman[5]らによって成されている。また, 弾性散乱効果の検討がJablonski[7]らによりMC法を用いて成されている。特に弾性散乱効果は実験的検証されておらず, 佐藤ら[9]が行っているような実験を系を広げて行うことが必要であろう。

ここでQの影響を考慮するために, 有効非弾性平均自由行程  $L_{eff}$  を導入すれば, 定義から

$$L_{eff} = \gamma \lambda \quad (13)$$

である。ここで,  $\gamma$ が弾性散乱効果を表す量であり, 有効非弾性平均自由行程が存在する場合には $\gamma = Q$ である。

この有効非弾性平均自由行程が存在する領域では強度はほぼ指数関数的に減少するから, このとき固体中で発生した光電子の深さ方向の分布を $f(z)$ とすれば, 弾性散乱を考慮した場合とそうでない場合の強度比 J は次式で与えられる。

$$J = \frac{\int_0^{\infty} f(z) \exp\left(-\frac{z}{\gamma \lambda}\right) dz}{\int_0^{\infty} f(z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) dz} \quad (14)$$

ここで, 深さ方向に対して組成が一定であれば, (14)式は積分でき,  $J = \gamma$ となる。したがって, (12)式は

$$K = \frac{I}{I^{std}} = C \frac{N L_{eff} W(\theta, \beta_{eff})}{N^{std} L_{eff}^{std} W(\theta, \beta_{eff}^{std})} = C \frac{N \lambda \gamma W(\theta, \beta_{eff})}{N^{std} \lambda^{std} \gamma^{std} W(\theta, \beta_{eff}^{std})} \quad (15)$$

となる。この式が弾性散乱を有効非弾性平均自由行程として取り込んだ場合の最終的な表面組成の定量式である。この(15)式はオージェ電子分光法とは異なり, 弾性散乱の項が,  $\gamma$ と非対称性因子Wの2つになる。これは光電子はオージェ電子とは異なり, 光電子発生が非等法的であるためである。

#### 5. 表面薄膜の厚さの決定

表面薄膜の光電子強度を $I_t$ とすれば, (10)式をその厚さ $t$ まで積分すればよいから,

$$\begin{aligned} I_t' &= \int_0^t dI^{el} = dI^{el} = \int_0^t I_0 \Delta \Omega A_0 N \lambda \sigma_x Q_x' W(\theta, \beta_{eff}') \phi_{\alpha}^{el} dz \\ &= I_0 \Delta \Omega A_0 N \lambda \sigma_x Q_x' W(\theta, \beta_{eff}') \int_0^t \phi_{\alpha}^{el} dz \end{aligned} \quad (16)$$

また, 同じ元素のバルク試料 (この場合は 100% を仮定) の強度  $I_{\infty}$  は, (11) 式より,

$$I_{\infty}^i = I_0 \Delta \Omega A_0 N \lambda \sigma_i Q_i^{\infty} W(\theta, \beta_{eff}^{\infty}) \quad (17)$$

と表される. ここで, DDF が弾性散乱を考慮しても指数関数的に減少する場合は, すなわち次式で DDF が表される場合は,

$$\phi_{\alpha}(z) = \frac{1}{\gamma \lambda \cos(\alpha)} \exp\left(-\frac{z}{\gamma \lambda \cos(\alpha)}\right) \quad (18)$$

(16), (17) 式の比は

$$\frac{I_i^i}{I_{\infty}^i} = \frac{Q_i^i W(\theta, \beta_{eff}^i)}{Q_i^{\infty} W(\theta, \beta_{eff}^{\infty})} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\gamma \lambda \cos(\alpha)}\right) \right] \quad (19)$$

となる. このように  $Q, W$  は元素や薄膜の厚さの関数になり, 現状では無視することはできない. 弾性散乱を完全に無視する場合は (19) 式の  $Q, W$  の比は 1 になり, 次式となる.

$$\frac{I_i^i}{I_{\infty}^i} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\gamma \lambda \cos(\alpha)}\right) \quad (20)$$

(19), (20) 式の違いは通常では 20% 程度以下であると推定される. ただ,  $W$  の項の弾性散乱の影響の検討は, はなはだ少なくさらなる検討が必要である [8].

### 5. 分析深さの見積もり

XPS 分析における分析深さの見積もりは, 感度係数の決定や角度分解測定では重要な意味をもつ. 分析深さ ED (Escape depth) は DDF を用いれば次式で表される.

$$D = \frac{\int_0^{\infty} z \phi_{\alpha}^i(z) dz}{\int_0^{\infty} \phi_{\alpha}^i(z) dz} = \int_0^{\infty} z \phi_{\alpha}^i(z) dz \quad (21)$$

ここで, DDF が (18) 式で表される場合, すなわち, 一般的には, 運動エネルギー  $> 100 \text{ eV}$  以上で, かつ検出角度 ( $\alpha$ ) が  $60^\circ$  以下 (試料法線から) であれば, (21) 式は

$$D \equiv \lambda_{eff} \cos(\alpha) \equiv \gamma \lambda \cos(\alpha) \quad (22)$$

となる. したがって, 弾性散乱効果を考慮した分析深さ (平均分析深さ) は有効非弾性平均自由行程で表すことができる. 検出角度が非常に大きく, かつ低運動エネルギーの場合は (21) 式が示すように, DDF から直接に  $D$  を計算することが必要である.

### 6. まとめおよび今後の課題

弾性散乱を考慮した場合の XPS の定量分析法について検討し, 表面組成・表面膜厚・平均分析深さについて有効非弾性平均自由行程を用いた定量法の定式化を行った.

平均分析深さはオージェ電子分光法と同様に有効非弾性平均自由行程のみで表すことができた. しかし, 表面組成の定量では弾性散乱を考慮した非対称性パラメータが有効非弾性平均自由行程に加えて必要であった. 表面膜厚の決定ではこれらに加えて真の弾性散乱が強度変化に及ぼす影響である  $Q$  も取り込むことが必要であった.

このほか, XPS では検出角度を変えて測定を行う「角度分解 XPS」による表面近傍の深さ方向分析が実用的にも非常に重要な項目として残されている. しかし, 表面すれすれに検出することが必要であり, この場合には今回は考慮しなかったが, 表面プラズモン損失が大きな役割を演じる. したがって, この補正が必要になってくる. また, 今までの定量法の検討では, 対象試料はアモルファスであることを暗黙のうちに

仮定していたが、現実には結晶性をもっていたり、組成が不均一であったりする方が普通である。したがって、極表面をとらえるような定量分析では、ここでのべたような表面プラズモン励起補正や試料の不均一性の補正が必要になるであろう。

## 7. 文献

- [1] C.S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov and S. A. L. Bergstrom, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 4, 93 (1974).
- [2] S. Tanuma, S. Ichimura and K. Yoshihara, *Applied Surface Science*, 100/101, 47 (1996).
- [3] 田沼繁夫, *Journal of Surface Analysis*, 2, S1 (1996).
- [4] S. Tanuma, S. Ichimura, K. Goto, Ninth International Conference, University of Surrey (UK), ABSTRACTS p26.
- [5] R. F. Reilman, A Msezane and S.T. Manson: *J. Electron Spectrosc.* 8, 389 (1976).
- [6] A. Jablonski and E. Ebel, *Surf. Interface Anal.* 11, 627 (1988).
- [7] A. Jablonski, *Surf. Interface Anal.* 14, 659 (1989).
- [8] 佐藤仁美, 田中彰博, 一村信吾, 城昌利, 田沼繁夫, 吉原一紘, *表面科学*, 17 (1996) 480.
- [9] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, 11, 577(1988), *ibid*, 17, 911(1991), *ibid*, 17, 927(1991), *ibid*, 20, 77 (1993), *ibid*, 21, 165(1995).

## 査読者との質疑応答

査読者：一村信吾

一村：有効非弾性平均自由行程を用いて、定量法を定式化しようと試みた論文で評価できると思います。

XPSにおける弾性散乱効果を扱う基本的な考え方で、非対称因子に対する補正だけで弾性散乱効果が考慮できるとする立場と、それ以外に新たな因子がどうしても必要であるとする立場に大きくわけることができるとお思います。著者は、後者の立場をとっておられます。しかし、前者でも可能である

が、新たに非弾性平均自由行程に関するパラメータを導入すれば、AESとの比較で弾性散乱の効果がより明確になるという考え方も成り立つかと思いません。これについての意見を聞かせて下さい。

その他、本文中に気づいた注意点を示しました。合わせて検討して下さい。

著者：本文中の分かりにくい点は、ご指摘を参考にして書き換えました。

XPSの強度に及ぼす弾性散乱効果の影響：これについてはご指摘のように2つの立場が考えられます。一つは実験的には弾性散乱効果はDDFに対するものと非対称性因子に起因するものに分解することはほとんど不可能ですから、まとめて考える立場。もう一つは、AESと同様に考え、弾性散乱がIMFPに及ぼす影響とそれが非対称性因子に及ぼす影響の2つに分ける考え方です。

前者の立場ですと全てがWに取り込まれることになり、その定式化が非常に複雑になり、Wは検出角度とエネルギー、物質、深さの、線源と検出器のなす角度等の複雑な関数になります。すると、DDFの定義も変更する必要があります。そこで、後者では深さ方向の強度分布に及ぼす影響を有効非弾性平均自由行程として取り込むことにより、両者を同一に扱い、これにかかる発生分布のみのファクターとして $W(\theta, \beta_{eff})$ を考えています。この方が、従来からの考え方の延長として理解でき自然であると考えられます。

有効非弾性平均自由行程はDDFと違い、常に存在するとは限りませんが、(13)式で与えられるように、IMFPを単純に置き換える形で定量に組み込むことができます。また、エネルギーと物質の関数ですから、データベース化も容易であると考えられます。しかし、この値はIMFPよりは弾性散乱効果を取り入れているだけであり、DDFの

ように完全には弾性散乱効果を現すものではありません。この点には注意が必要です。

一方のDDFは理論的には完全ですが、この関数はMC法等で計算的には求めることはできますが、その一般式化は現状では困難です。また、通常測定する条件下ではほとんど有効非弾性平均自由行程と同一です。したがって、AESと同じようにIMFPに対する弾性散乱の影響を有効非弾性平均自由行程(EIMFP)として取り込み、XPSに固有な発生分布に対する弾性散乱の影響を $W(\theta, \beta_m)$ とする方が電子分光法としては自然であると思われます。