

解説

X線光電子分光法による表面定量分析

田沼繁夫

(株) 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

E-mail: stanuma@j-energy.co.jp

(1998年1月16日受理)

X線光電子分光法による固体表面の実用的な定量分析法について解説する。ここでは、理想的な試料をとりあげ、光電子強度を支配する要因について概説する。さらに代表的な定量法である標準試料を使う方法とその簡便法である相対感度係数法について解説する。

Quantitative Surface Analysis by X-ray Photoelectron Spectroscopy

S. Tanuma

Japan Energy ARC. Co. Ltd

3-17-35 Niizo-Minami, Toda, Saitama 335, Japan

E-mail: stanuma@j-energy.co.jp

(Received January 16 1998)

A practical quantitative analysis method by X-ray photoelectron Spectroscopy was described. The factors which determine the peak intensities of XPS were clarified on the case of analysis of ideal specimen. I also explained the quantitative methods by using standard specimens and with relative sensitivity factors.

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、定量の大部分は相対感度係数法による定量分析であり、半定量分析の域を脱していないのが現状であろう。この原因にはいくつか考えられるが、マトリックス補正における補正係数の体系化が遅れていることが最大の要因であろう。また、通常いわれているマトリックス補正では弾性散乱効果や表面励起（表面プラズモン）効果は考慮さ

れていない。これらは、角度分解法等では非常に重要であるが、現在ではまだ確定した方法がないといってよく、今後へのこされた大きな課題である。

ここでは、最初に理想的な系をとりあげ、光電子ピーク強度の要因について考察し、続いて代表的な定量法である標準試料を使う方法とその簡便法である相対感度係数法について解説する。また、弾性散乱効果については随時説明をくわえる。

2 光電子強度

組成が均一でかつアモルファス試料を考える。このとき、光電子ピーク強度Iは次式で与えられる。

$$I = I_0 F_A F_B F_C \quad (1)$$

ここで、 F_A は装置の幾何学的な配置およびそれに関連する項目、 F_B は光イオン化断面積に関する項目、 F_C は試料による光電子強度の減衰に関する項目である。

2.1 照射X線強度

図1のような幾何学的な配置を考える。すると照射したX線 I_0 の深さzにおける強度Izは

$$I_z = I_0 \exp(-z \mu / \sin \phi) = I_0 \quad (2)$$

となる。ここで、 I_0 は照射X線強度(単位面積あたりのフラックス量)、 μ はX線の吸収係数である。ここで、 μ をIMFP λ と比較すれば、 $\lambda_r (= 1/\mu) \gg \lambda$ であるから光電子が検出される深さではX線の減衰は問題にならない。したがって、上式のように強度は変化しないと考えて良い。

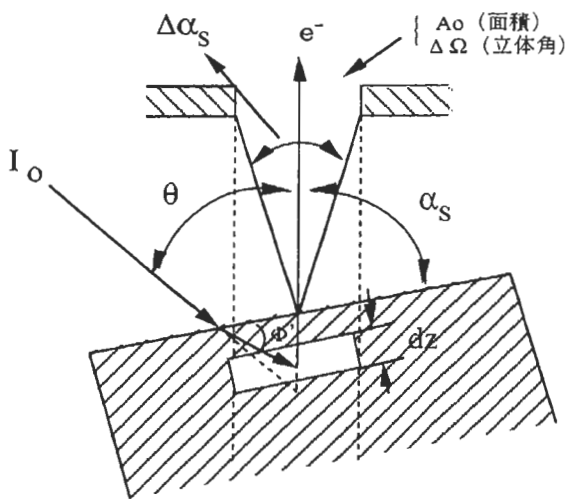


図1. XPSの分光器の概念図。
光電子の発生から検出器に到達するまで。

2.2 F_A 装置ファクター

図1にもとづいて、検出される光電子の有効面積Sについて考える。X線のスポットサイズを S_0

とすると、 $S_0 > A_0 / \sin \alpha_s$ であれば (A_0 は入り口スリットの面積、 α_s は図のように検出器と試料平面のなす角度)、有効面積は図1より、

$$S = A_0 / \sin \alpha_s \quad (3)$$

となる。したがって、図のように立体角を $\Delta\Omega$ とすれば、装置に関するファクター F_A は

$$F_A = f S \Delta\Omega(E) = (A_0 / \sin \alpha_s) \Delta\Omega(E) \quad (4)$$

となる。ここでfは分光器に入った電子が実際に検出される割合を表す。4式ではX線照射と検出に関する幾何学的な配置についてのみ考え、その効率fは1に等しいとした。しかし、実際には分光器を経た光電子強度は種々の効果により元の強度とは異なってくる。すなわち、検出効率fは次式で表される[11]。

$$f(E) = H(E)T(E)D(E)F(E) \quad (5)$$

ここでEは光電子のエネルギー、Hは残留磁界や分光器の内部で発生した「ごみ」電子がスペクトルに与える影響、Dは検出器の効率、Fは検出システムの伝達効率、Tは分光器の透過特性(透過関数と呼ばれる)である。これらは、装置間の比較では大変重要なファクターであるが、定量理論を扱う上では理想的な検出系を考えて省略することが多い。

2.3 光イオン化断面積

照射X線強度を I_0 、単位面積あたりの原子Aの数をN、光電子を発生する原子Aの殻をnlとすれば、発生する光電子M(単位時間、単位面積当たり)は次式で表される。

$$M = I_0 N \sigma_{nl} \quad (6)$$

ここで、 σ_{nl} は光イオン化断面積である。X線による固体のイオン化は電気双極子近似で扱うことができる。すなわち、微分イオン化断面積 $d\sigma / d\Omega$ は次式で与えられる[35]。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{C}{8i} \left(\frac{1}{\hbar v} \right) \sum_{ij} \left| e \left\langle \psi_f(N) \left| \sum_{i=1}^N \nabla_i \right| \psi_i(N) \right\rangle \right|^2 \quad (7)$$

ここで、Cは定数、e は電場ベクトル に平行な単位ベクトル、i, fは系の始状態および終状態、gは始状態における縮退度である。

照射X線が非偏光の場合の微分イオン化断面積は

$$\frac{d\sigma_m(h\nu)}{d\Omega} = \frac{\sigma_m(h\nu)}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta_m(h\nu)}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2\theta - 1 \right) \right] \quad (8)$$

で与えられる[12]。ここで、θは入射X線と検出器のなす角度である(図1参照)。βが変化したときの光電子角度分布を図2に示す。これより、βの値が負になると入射方向の光電子強度が増大することが分かる。また、重要なことは8式で

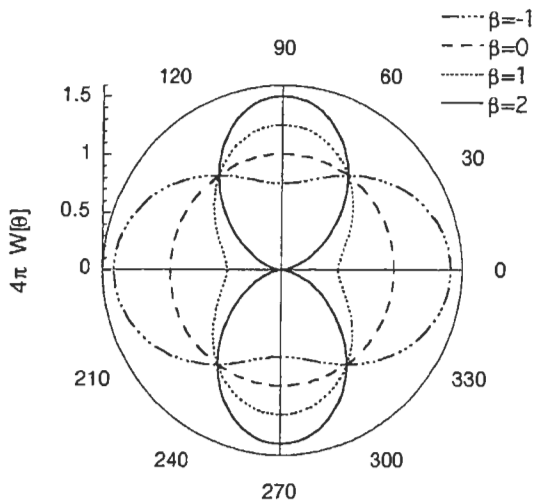


図2. 光電子発生 の角度分布
 $4\pi \cdot W(\theta) = 1 + \frac{\beta}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2\theta - 1 \right)$
 角度θの単位は度.

$\frac{3}{2} \sin^2\theta - 1 = 0$ のとき、すなわち $\theta = 54^\circ 44'$ のときはβの項は消滅し、光電子強度はθによらず一定となる。

βの値は原子番号に依存して変化するが[12,13,14,15]、先にのべたように電気双極子遷移で考えているので、選択律は $\Delta\ell = \pm 1$ である。す

なわち、s軌道からの光電子放出は $\ell: 0 \rightarrow 1$ 遷移のみであり、このときは $\beta=2$ となり、図2にあるように完全な $\sin^2\theta$ 分布をとる。

ここで表示を簡略化するために8式をイオン化断面積と放出角度の関数に分解できるように、以下のように角度非対称性因子 $W(\beta, \theta)$ を導入しておく。すなわち、

$$F_B = N \frac{d\sigma}{d\Omega} = N \left(\frac{\sigma_m(h\nu)}{4\pi} \right) \left[1 + \frac{\beta_m(h\nu)}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2\theta - 1 \right) \right] = N \sigma_m(h\nu) W[\beta(h\nu), \theta] \quad (9)$$

ここで、Nは単位体積あたりの対象としている原子の数を表す。

2.4 試料による光電子強度の減衰

測定系を図3とする。深さzにおける発生した光

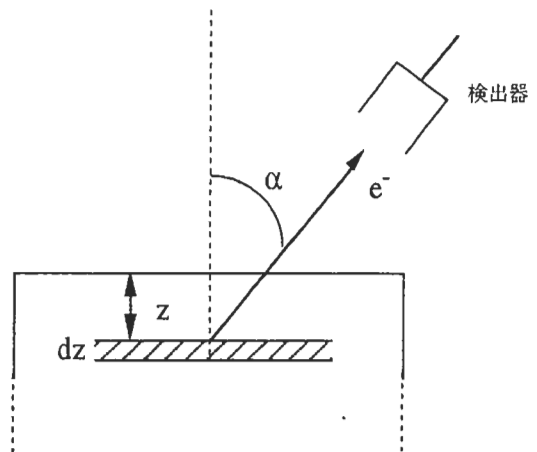


図3. 試料中の深さzにおける薄い層dzで発生した光電子 dN_0 が検出器に到達するまで。

電子強度を $dI(z)$ とすれば、検出される強度 dI は

$$dI = dI(z) \exp(-z/\lambda \cos \alpha) \quad (10)$$

である。ここで、 λ はIMFP、 $dI(z)$ は層dzで発生した光電子の強度である。したがって、

$$dI(z) = I_0 \cdot F_A \cdot F_B dz \quad (11)$$

とおける. ここで $I_0 \cdot F_A \cdot F_B = k$ とすれば, 光電子強度は

$$I = k \int_0^{\infty} \exp(-z / \lambda \cos \alpha) dz \quad (12)$$

と表すことができる. したがって, 最終的な試料に依存する光電子強度の減衰に関するファクターは

$$F_C = \lambda \cos \alpha \quad (13)$$

となる.

2.5 光電子ピーク強度

以上から理想系においては光電子強度は次式で与えられる.

$$\begin{aligned} I &= I_0 \Delta \Omega \left(\frac{d \sigma_i}{d \Omega} \right) S N \lambda \cos(\alpha) \\ &= I_0 \Delta \Omega \sigma_x W(\theta, \beta) S N \lambda \cos(\alpha) \end{aligned} \quad (14)$$

2.6 弾性散乱効果を考慮した光電子ピーク強度

検出した光電子の規格化した深さ方向分布関数

DDF (Depth Distribution Function)を用いれば, 深さ z における弾性散乱を考慮した光電子強度 dI^{el} は, その定義から次式で与えられる.

$$dI^{el} = I^{el} \phi_{\alpha}^{el}(z) dz \quad (15)$$

ここで, 光電子発生の角度分布を無視したときに弾性散乱が測定強度に及ぼす影響を Q_x , 光電子の発生角度分布関数 W に対する弾性散乱の影響を $W(\theta, \beta_{eff})$ とする. すなわち, 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^{ne} の比を

$$\frac{I^{el}}{I^{ne}} = Q_x \frac{W(\theta, \beta_{eff})}{W(\theta, \beta)} \quad (16)$$

とする. すると14 ~ 16式より弾性散乱効果を含む光電子の強度式は次式となる.

$$I^{el} = I_0 \Delta \Omega S N \lambda \cos(\alpha) \sigma_x Q_x W(\theta, \beta_{eff}) \quad (17)$$

3 表面化学組成の定量分析

14式より, 標準試料の強度 I^{std} と未知試料 I^{unk} の元素 i の強度比 K は次式で与えられる.

$$K = \frac{I_i^{unk}}{I_i^{std}} = C_i \frac{N_i^{unk} \lambda_i^{unk}}{N_i^{std} \lambda_i^{std}} \quad (18)$$

したがって, 未知試料のIMFPと原子密度が分かれば元素濃度 C_i は求めることができる.

4 弾性散乱および表面効果を考慮した表面化学組成の定量分析

弾性散乱や表面プラズモン励起効果を含めた現実系における補正の定式化は今まさに渦中であり, 基本的な枠組みができあがりつつあるところである. ここでは, その概観を示すことにする. ただし, ここであげる項目はまだその評価は確立されていないので, 実際に定量に用いる場合には十分な注意を払う必要がある.

4.1 弾性散乱効果を考慮した定式

弾性散乱効果を考えれば強度比 k は式16から

$$K = \frac{I_i^{unk}}{I_i^{std}} = C \frac{N_i^{unk} \lambda_i^{unk} Q_{i,x}^{unk} W(\theta, \beta_{i,eff}^{unk})}{N_i^{std} \lambda_i^{std} Q_{i,x}^{std} W(\theta, \beta_{i,eff}^{std})} \quad (19)$$

となる. 弾性散乱の効果を考えるときは Q , W の効果は標準試料を用いても一般には無視できない.

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 λ_{eff} を導入すれば¹⁾, 定義から $\lambda_{eff} = \gamma \lambda$ である. ここで, γ は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 $Q \equiv \gamma$ である. したがって,

$$\begin{aligned} K &= \frac{I_i^{unk}}{I_i^{std}} = C_i^{unk} \frac{N_i^{unk} \lambda_i^{unk} \gamma_i^{unk} W(\theta, \beta_{i,eff}^{unk})}{N_i^{std} \lambda_i^{std} \gamma_i^{std} W(\theta, \beta_{i,eff}^{std})} \\ &= C_i^{unk} \frac{N_i^{unk} \lambda_{i,eff}^{unk} W(\theta, \beta_{i,eff}^{unk})}{N_i^{std} \lambda_{i,eff}^{std} W(\theta, \beta_{i,eff}^{std})} \end{aligned} \quad (20)$$

となる[16]. 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表面組成の定式である.

¹⁾ 有効非弾性平均自由行程が存在する場合, すなわち光電子強度が指数関数的な減衰を示す場合に可能.

W, Qについては図4のような配置を考えたとき, その一般式がJablonskiらによって以下の式が求められている[17].

$$W(\theta, \beta) = \frac{1}{4\pi} \left| 1 + \frac{\beta_{eff}}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right| \quad (21)$$

$$\beta_{eff} = a_1 \cos^2 \alpha + a_2 \cos \alpha + a_3 \quad (22)$$

$$Q_x = b_1 \cos^2 \alpha + b_2 \cos \alpha + b_3 \quad (23)$$

このa,bについてはMg K α , Al K α 線源について496のピークについてデータベース化されている[18]. β_{eff} は弾性散乱の影響により, もとの値 β (弾性散乱を考えないときの値)よりは小さくなる.

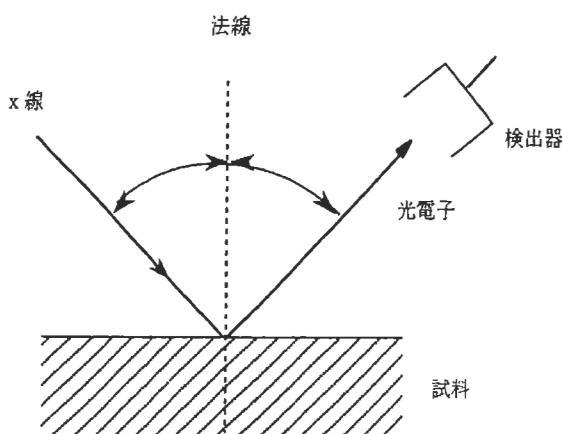


図4. XPS測定の設定図

4.2 表面プラズモン励起効果

光電子が物質表面を通り抜けるときに表面プラズモンを励起し, 非弾性散乱をうける. この効果は固体内部での自由電子プラズモン励起とは異なり, 厳密には別個に補正する必要がある.

この効果に対する補正は現時点では未完成であり, 実用的には今後の発展が必要である. しかし, Chenによりこの効果の一般式が自由電子ガスモデルを用いて提案されている[19]. 表面励起パラメータ (SEP) Pは

$$P[E, \alpha] = \frac{1}{2v} \frac{1}{\cos(\alpha)} \times \left| \left(\frac{\pi}{2} - \alpha \right) \cos(\alpha) + \sin(\alpha) \right| \quad (24)$$

で与えられる. ここで, vは電子の速度, Eの単位はhbar eVである. また, 表面励起の確率はポアソン分布にしたがい, さらに, 実際の測定では非弾性散乱していない電子を観測(ピークのこと)するのであるから, 補正係数Fsepは

$$F_{sep}^i = \exp\left(P[E_i, \alpha]\right) \quad (25)$$

となる. したがって, 標準試料と未知試料の強度比Kは次式で与えられる.

$$K = \frac{I_i^{unk}}{I_i^{std}} = C \frac{N_i^{unk} \lambda_i^{unk} \gamma_i^{unk} W(\theta, \beta_{i,eff}^{unk}) \exp\left(P[E_i^{unk}, \alpha]\right)}{N_i^{std} \lambda_i^{std} \gamma_i^{std} W(\theta, \beta_{i,eff}^{std}) \exp\left(P[E_i^{std}, \alpha]\right)} \quad (26)$$

したがって, 表面プラズモン励起効果は標準試料と未知試料のピーク強度比をとれば, すなわち24式を上式に代入すればその効果は1になり, 無視できることになる. しかし, 実際には物質による差が存在することが確かめられている[19]. それにもかかわらず, 現状ではこの効果は無視せざるを得ない.

24式の形状から明らかなように表面励起効果Fsepの角度とエネルギーの依存性は両者とも非常に強い. したがって, 測定時に検出角度(法線から)は大きくとるべきではなく; 検出するピークもなるべく運動エネルギーの高いものを用いるべきである. こうすれば弾性散乱効果も表面プラズモン励起効果も小さくすることができる.

5 表面化学組成の定量の実際

定量分析では光電子信号を検出している領域で組成が一定であることが暗黙の前提である. これは平面方向と深さ方向の3次元的な問題であり,

測定にも対象試料にもこの前提をくずさないように十分注意を払うことが必要である。

一般に試料表面の汚れをとるためにアルゴンイオンスパッタリングが広く用いられている。しかし、この方法で表面の清浄化を行うと、イオン誘起表面偏析をおこし、組成が変化してしまうことが多い。したがってイオン照射は低エネルギーでかつ短い時間にすることが大切である。

5.1 バックグラウンドの引き方

定量分析の第一歩は当然ながら、光電子のピーク強度を正確に決定することである。そのためにはバックグラウンドを差し引くことが必要である。代表的なものとしては直線法、Shirley法、Tougaard法があげられる。ここではこの代表的な3つの方法について解説する。

5.1.1 直線法

図5にAu-Cu合金のAu 4fピークにおける直線法によるバックグラウンド差し引きの例を示す[16].

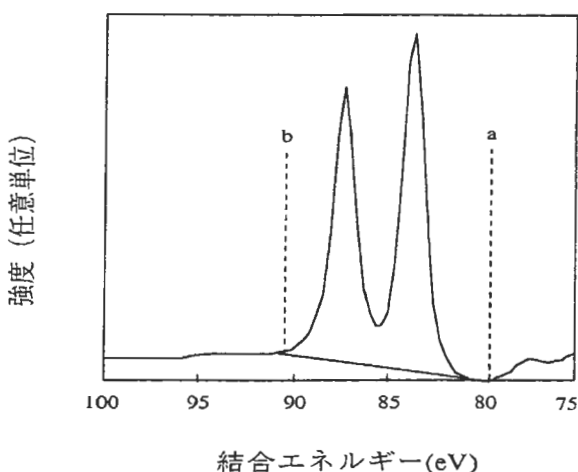


図5 直線法によるAu 4fピークのバックグラウンドの差し引き

[M. Yoshitake, K. Yoshihara and other member of VAMAS-SCA working group in Japan, Surf. Interface Anal. 17, 711 (1991)]

このように直線法はピークの両端を結ぶだけの簡便な方法である。この直線から上の面積をピークとしてカウントする。したがって、バックグラウンドの領域 a,b をどのように決定するかが時には問題となる。図5の例では a, b の位置を 3 から 4 eV 程度変更してもピーク強度に変化は少なく 1% 以下であった[16]。このような場合には直線法は非常に優れたバックグラウンドの引きかたとなる。しかし、これはバックグラウンドの範囲を変えても強度に変化が少ないことを述べただけであり、正確にバックグラウンドが引けているかはまた別な問題である。

ピークの高エネルギー側と低エネルギー側のバックグラウンド強度の違いが大きいような系や特にサテライトピークが存在する場合は適用が難しいことが多い。図6に鉄のFe2pの測定例を示す[21]。この図は通常とエネルギー軸方向が逆になっていることに注意されたい。低結合エネルギー側

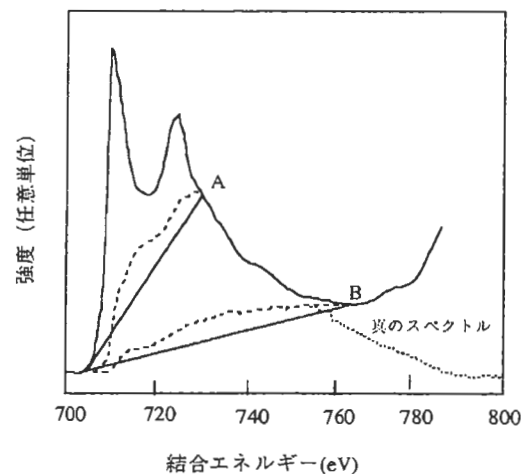


図6 SiO₂上の酸化鉄薄膜のFe2pスペクトル
実線：直線法によるバックグラウンド
鎖線：Shirley法によるバックグラウンド
[薄木智亮, 谷山明, CAMP-ISIJ, 6, 1317 (1993)]

のスタート地点Sは容易に決定できるが、バックグラウンドの終点はAにとるのかB、またはそれ以上にとるかは大きな問題である。実際に終点をAとした場合とBとした場合の強度はおよそ2.4倍の違いがある。定量分析という観点からは、標準試料と未知試料とで同じバックグラウンド範囲を用いれば、この差はこれほど顕著ではなくなる。しかし、装置に与えられた感度係数を用いるときはこの誤差を減ずることは難しいだろう。このような場合はTougaard法のような終点位置に依存しない方法が望ましい。

5.1.2 Shirley法

この方法はほとんどの市販の光電子分光装置には組み込まれており、日常分析には広く用いられている。Shirley法[18]では非弾性散乱する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持たない。ここが最大の特徴である。このアルゴリズムにはいくつかあるが、ここではProctor-Sherwoodの方法[19]について解説する。

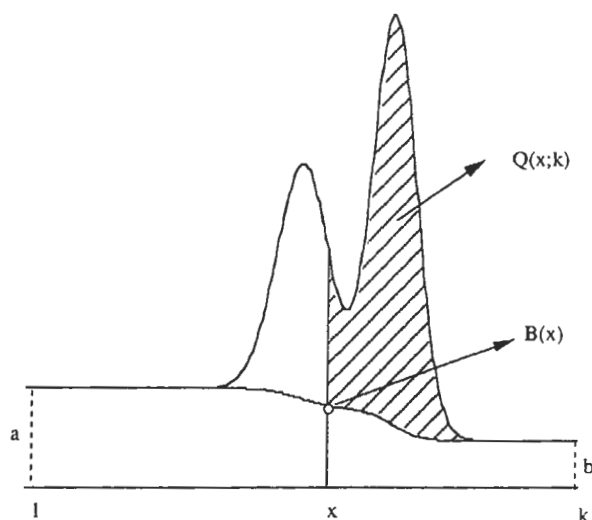


図7 Proctor-Sherwood法によるバックグラウンドの差し引き方。全強度TはバックグラウンドB(X)より上の全面積。

図7にProctor-Sherwoodの方法を示す。この基本的な考え方はピークがなければバックグラウンド強度はb(終点)であり、全ピークが存在すればバックグラウンド強度はaになり、この間は点xからkまでのピーク成分の全体に対する割合に依存するということである。すなわち式で表現すれば点xにおけるバックグラウンド強度B(x)は

$$B(x) = \frac{(a-b)Q(x;k)}{T} + b \quad (27)$$

であらわされる。ここでTは全ピーク強度、Q(x;k)は区間xから終点kまでのピーク強度をあらわし、次式で与えられる。

$$Q(x;k) = \int_x^k [J(t) - B(t)] dt \quad (28)$$

ここで、J(t)は測定した光電子強度である。したがって、全ピーク強度TはQ(l;k)に等しい。

実際の計算では図7のように1回目はピーク強度は0と考え、 $B(x) = b$ (定数)として $T_{n=0}, Q_{n=0}$ を計算する。これを出発点として、再度 $B(x)_{n=1}$ を求め、 $Q_{n=1}, T_{n=1}$ を決定し、この T_n が一定値になるまでこの操作を繰り返す。この一定値になった T_n が求めるべきピーク強度である。

この方法と直線法をAu-Cu合金で比較した吉武らの報告では両者の差は0.1%以下であり、測定の標準偏差よりもはるかに小さかった[20]。また、適用に注意を要する例としては、先にあげた図6のようなものがある。この図にはすでにShirley法により求められたバックグラウンドが示されている。すなわち、Shirley法の場合も直線法と同様に高結合エネルギー側のバックグラウンドの終点をどこにとるかが問題になる。一般的には直線法と同じく標準試料と同じ領域をとれば問題は少なくなる。しかし、ここであげた図6のような場合は正確なピーク強度比を求めることは難しい。Shirley法では直線法と同様にバックグラウンドの領域の取り方に

は細心の注意が必要である。

5.1.3 Tougaard法

Tougaard法[24]は現在では最も正確なバックグラウンド除去法といわれているが、測定範囲を広くとる必要がある等の問題があり、実用的に広く使われているとはいいがたいところがある。

XPSで観測されるバックグラウンドは試料内で発生した電子が表面から脱出するまでに多数回の散乱を受けたために生じるものである。ここで、生成した光電子のエネルギー分布を $F(E_0)$ とすれば観測されるスペクトル $J(E)$ は次式であらわされる。

$$J(E) = \int_E^{\infty} F(E_0)G(E_0 - E)dE_0 \quad (29)$$

ここで、関数 G は単一エネルギー E_0 の光電子がエネルギー $E_0 - E (= \Delta E)$ の位置に観測される確率を表すものであり、応答関数または単に断面積とよばれる。この応答関数がエネルギー損失 ΔE に依存せず、一定とすればShirleyの方法となる。一方、 $\Delta E (= E_0 - E)$ に依存する構造をもった応答関数を用いればTougaardの方法となる。29式から真のスペクトル $F(E)$ を求めるためにはデコンボリューションを行えばよい。そこで、TougaardはAu, Ag, Cu等について $G(\Delta E)$ を決定し、これを一般化し次式を与えた[24]。

$$F(E) = J(E) - \int_E^{\infty} \frac{B(E' - E)}{\left\{C + (E' - E)^2\right\}^2} J(E') dE' \quad (30)$$

また、 $B = 2866 \text{ eV}^2$ 、 $C = 1643 \text{ eV}^2$ である。ここで、30式に現れる応答関数を簡略化したものを図8に示す。この図から、 B, C の意味するところは明白であろう。

実際に使用する場合には B はパラメータと考えて調節し、バックグラウンドがうまく引けるように

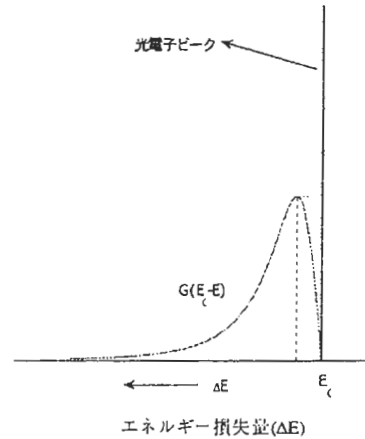


図8 Tougaard法の応答関数モデル

$$G(\Delta E) = \frac{B\Delta E}{(C + \Delta E^2)^2}$$

するとよい。したがって、計算は繰り返しの必要になる。簡便に行うには、バックグラウンド位置（完全にゼロになる点）を考え、この点の強度がゼロになるように B を決定して、この値を用いて計算をすとうまくゆくことが多い。良否はバックグラウンドが広範囲で実測スペクトルに一致するかしないかで評価できる。

この方法は他と異なり広い範囲にわたってバックグラウンドを差し引くことができる。ただし、定量という観点から言えばピークから50~100 eVも高結合エネルギー領域まで測定しなければならず、この点が煩雑である。しかし、式は一般化されており、終点や始点に影響されないなどその欠点を補ってあまりあるものがある。しかし、逆にピーク近傍だけの測定であれば問題にならなかった透過関数の補正も重要な問題になってくる。

徳高らは30式の C もパラメータとしてバックグラウンドを引く方法を考案している[25]。 B を変化させてもうまく引けなければ試みることは価値がある。ただし、測定元素が層状構造を持っていた

りする場合もあるので、十分に試料を吟味することが必要である。

Tougaard法では一般式を用いる限りは、その損失関数の形状はどのような物質でも一定である。したがって、アルカリ金属のような鋭いプラズモンピークを示す物質では30式の応答関数では不十分なことがある。この点を二澤ら[26]はDrude関数を用いて最適な応答関数を決定している。そのほか、Tougaard自身も30式ですべての物質の応答関数をあらわすのではなく、これを拡張し次式を与えている[27]。

$$F(E) = J(E) - \int_E^{\infty} \frac{B(E'-E)}{\left\{C - (E'-E)^2\right\}^2 + D(E'-E)^2} J(E') dE' \quad (30)$$

この場合はパラメータが3つに増えるが、これについては部分的ながら表が作成されている[27]。通常の定量分析では式30を用いて、Bを調節してバックグラウンド引くだけで、十分であると考えてよいだろう。

6 標準試料を用いる定量方法

このようにしてバックグラウンドを引いた真の強度が求められれば定量分析を行うことができる。まず、標準試料を用いる方法から考えよう。

弾性散乱の効果が無視できるような理想的な系では、17式より

$$C_i^{unk} = \left(\frac{I_i^{unk}}{I_i^{std}} \right) \left(\frac{N_i^{std} \lambda_i^{std}}{N_i^{unk} \lambda_i^{unk}} \right) = K_i \frac{F_i}{N^{unk}} \quad (31)$$

である。ここで K_i は未知試料と標準試料の光電子ピークの強度比 (I_i^{unk} / I_i^{std})、 F_i はマトリックス補正係数 ($F_i = N_i^{std} \frac{\lambda_i^{std}}{\lambda_i^{unk}}$) である。 C_i は未知試料中の

元素iの原子濃度である。

ここで、マトリックス効果を見れば、 $F=1$ であるから31式は

$$C_i^{unk} = \frac{K_i}{N^{unk}} \quad (32)$$

とおける。また、一般には未知試料の原子密度 N^{unk} を求めることは非常に難しい。そこで、存在するすべての元素について測定を行い、これを規格化することにより N^{unk} は省略することができる。すなわち、

$$C_i = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^n C_i} = \frac{\frac{K_i}{N^{unk}}}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{K_i}{N^{unk}} \right)} = \frac{K_i}{\sum_{i=1}^n K_i} \quad (33)$$

となり、元素iの濃度が求められる。この式は実用的に広く用いられている。ただし、33式はあくまでも近似式であり、厳密には光電子の非弾性散乱効果や密度等のマトリックス補正が必要である。

7 相対感度係数法

実用的には標準試料を測定する手間を省き感度係数 (RSF, Relative Sensitivity Factor) 法が使われることが多い。この方法で得られる定量値はマトリックス効果を考えないものであり、第1次近似と考えるべきである。

a) 相対感度係数の測定

相対感度係数とはある基準物質の光電子ピークに対する注目する元素の光電子ピーク強度比である。フッ化リチウムのF 1sピーク強度を標準とするのが一般的である。すなわち、元素iのRSF S_i は次式で定義される。

$$S_i = I_i^{pure} / I_{key} \quad (34)$$

ここで、 I_i は元素iの標準試料の光電子ピーク強度、 key は感度係数の基準元素を表す。また、元素iの標準試料が純物質でない場合は

$$S_i = \left(I_i^{std} / X_i^{std} \right) / I_{key} \quad (35)$$

である。ここで X_i は元素 i の標準試料中での原子濃度である。

このようにしてすべての元素の光電子ピークについて測定すれば感度係数表ができあがる。個々の装置で測定することが望ましが、通常は装置メーカーのハンドブックか、またはイオン化断面積等の理論値が用いられることが多い。注意する点は、バックグラウンドの項でも述べたように、装置メーカーのハンドブックの値を用いる場合は測定条件をハンドブックの条件に合わせることを前提になる。相対感度係数は装置によって異なるので、各メーカーの値を参照されたい。

b) 相対感度係数の使い方。

相対感度係数を用いた定量法には以下の2つの場合がある。

(1) 感度係数の基準試料を用いる場合

未知試料中の定量すべき元素 i の標準試料の強度は、基準元素強度 I_{key} を用いれば、式34より $I_i^{std} = I_{key} \cdot S_i$ と表せる。したがって、その濃度 X_i は

$$X_i = I_i / I_{key} \cdot S_i \quad (36)$$

となる。この方法の利点は以下に述べる方法と異なり、試料中の全元素を測定する必要がないことである。

(2) 基準試料の測定を行わない場合

式36を用いて未知試料中に存在するすべての元素のピーク強度を測定しすれば、規格化した濃度 X_j は次式で表される。

$$X_i = \frac{I_i / I_{key} \cdot S_i}{\sum_{j=1}^n (I_j / I_{key} \cdot S_j)} = \frac{I_i / S_i}{\sum_{j=1}^n (I_j / S_j)} \quad (37)$$

したがって、試料中に存在するすべての元素を測定する場合は基準試料の強度を測定する必要はなくなる。この方法を用いる場合は、先にも述べたが、測定条件を同一にすることが大切である。さらに、37式で求められるのは第一次近似であり、

元素やエネルギーによって異なる光電子の脱出深さの補正等を行っていないことは知っておかなければならない。

8 マトリックス補正

マトリックス補正係数 F を含んだ定量式は31式で表される。この式では未知試料の原子密度を必要とするが、これを除くには33式と同様に濃度を規格化すればよい。すなわち

$$C_i = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^n C_i} = \frac{K_i \frac{F_i}{N^{unk}}}{\sum_{i=1}^n \left(K_i \frac{F_i}{N^{unk}} \right)} = \frac{K_i F_i}{\sum_{i=1}^n (K_i F_i)} \quad (38)$$

となる。

マトリックス補正係数 F は $F_i = N_i^{std} \lambda_i^{std} / \lambda_i^{unk}$ であり、電子の非弾性平均自由行程と標準試料の原子密度が分かれば計算することができる。すなわち、光電子がその脱出過程で非弾性散乱による減衰を受けることに対する補正 (IMFP補正) が問題になる。

IMFPの算出には2章で示したTPP-2M (Tanuma-Powell-Penn)式[25] がよく用いられる。この式は次式のように表される。

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 \left[\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2 \right]} \quad (\text{\AA}) \quad (39)$$

このほかには、Pennの式[27]、Sazjmanらの式[28]などがある。

またEALもこの補正に用いることができる。この一般式にはSeah-Denchの式[24]、Tokutaka-Nishimori-Hayashiの式[26]などがある。

これらのEALやIMFPの式の優劣を比較するのはかなり難しいところがある。しかし、欠陥のない完全な薄膜を必要とし、実験の難しいEALの値は一般にばらつきが大きい。一方、エネルギー損失関数を光学データから計算し、これを利用して求めたIMFPのデータベースを基にしているTPP-2M式

は現状ではEALよりは信頼性が高いと考えられる。また、この式はAESやXPSによる種々の表面定量分析に適用され、その有用性が確かめられている[33,34]。したがって、TPP-2M式を用いるのが現実的であろう。

9 XPSによる定量分析における注意事項

1) 定量法が適用できる範囲

試料は表面が平滑であり、アモルファスか多結晶体であること。

またその組成はXPSの分析領域では均一とみなせること。すなわち2次元方向と深さ方向で元素分布に偏りが無いこと。また、元来は試料が均一であっても、イオンスパッタクリーニングを行うと元素の表面偏析が起こることが多いので、注意が必要。

2) 正確なピーク強度をもとめる。

定量補正を行う場合の最も大事な前提。この意味では、個人の主観が入りうる直線法やShirley法によるバックグラウンド差し引き法よりはTougaard法またはその改良法が望ましい。

また、サテライトはピーク強度に含めることが望ましい。

3) 標準試料の使用について

標準試料を用いれば、測定条件やバックグラウンド引き方の統一が簡単であり、その使用が望ましい。しかし、表面状態には十分に注意する必要がある。

できれば複数の標準試料を用いて定量を試みることはその問題点と限界を知る上でも効果がある。すなわち用いる標準試料によって定量値は変わってくる。したがって、用いた標準試料を明記することが大切である。

4) 感度係数法の使用法について

感度係数法の使用は簡便ではあるが、バックグラウンドの引き方を始め測定条件を感度

係数法の作成条件と同一にそろえる必要がある。その意味では、各装置で感度係数の実測を行っておくことが望ましい。

また、この方法はマトリックス補正を行っていない第1次近似であることを承知していただかなければならない。

5) 補正のポイント

IMFPの計算にTPP-2M式を用いる場合は、運動エネルギー200eV以下では誤差が急速に大きくなるので、できるだけ200eV以上の高い運動エネルギーのピークを用いること。また、標準試料と未知試料の密度差が大きい系は特に注意が必要である。

弾性散乱効果や表面プラズモン励起効果については現状では補正が難しい。したがって、この効果になるべく小さくなるような条件、すなわち検出角度60度以内、観測するピークのエネルギーは100eV以上で測定し、これらの効果を回避するのが現実的な方法であろう。

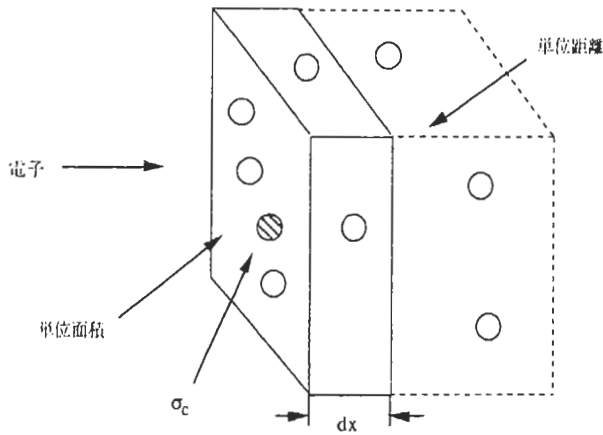
付録.

非弾性散乱とそれに関連した用語の定義

a) 散乱断面積と平均自由行程

平均自由行程は2つの散乱間の平均距離として定義され、これは散乱の種類を問わない。この平均自由行程は電子の進行方向にどれだけ散乱体があるかに依存し、同時にその大きさにも依存する。ここで、図S1のように単位体積中に N_0 個の散乱体がある中を電子が動くモデルを考える。電子が距離 dx を進む場合は、散乱体の数は単位面積あたりで考えれば $N_0 dx$ である。個々の散乱体がそれぞれある有効な衝突の面積(衝突断面積) σ_c をもつとすれば、散乱体によっておおわれる総面積は $\sigma_c N_0 dx$ である。

電子が散乱体と衝突する確率は全体の面積(この場合は単位面積)に対する散乱体で覆われた面



図s1 散乱体の模式図

積の比になる。すなわち全面積は単位面積 (=1) であるから、距離dxで散乱する確率 P は

$$P = \sigma_c N_0 dx \quad (s-1)$$

で与えられる。また、平均自由行程を用いて表せば

$$P = \frac{dx}{\lambda} \quad (s-2)$$

である。したがって、次の関係が導かれる。

$$\sigma_c N_0 \lambda = 1 \quad (s-3)$$

すなわち、s-1式と比較すれば散乱体が全面積を覆っていれば電子が距離 λ を進むとき $P=1$ になり、平均して1回は散乱することになる。

上式は散乱断面積と平均自由行程を結びつける式であり、散乱に関するところでは頻りに使われる。

b) 非弾性平均自由行程と それに関連した物理量

1) 電子の非弾性平均自由行程 IMFP

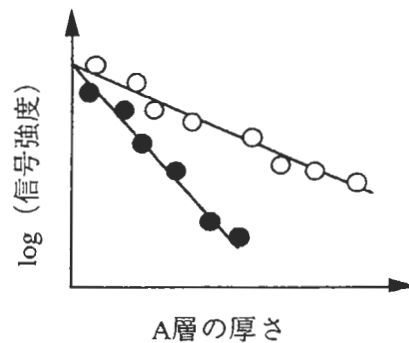
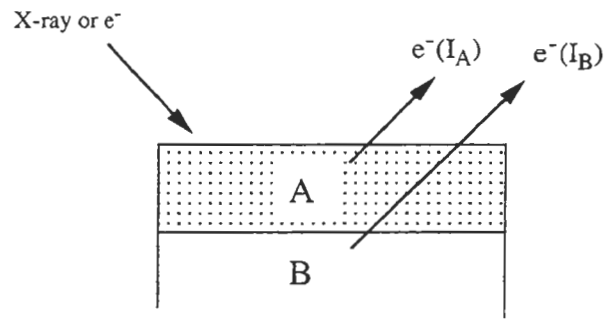
この物理量の定義は「2つの非弾性散乱間の平均距離」である。

この定義に対して、弾性散乱効果を加えると種々の物理量が登場する。

2) 減衰長さ AL と有効減衰長さ EAL

AL (Attenuation Length) の定義は「弾性散乱の影響を無視できるようなモデルを用いて実験的に求められる、あるエネルギーを持った電子が2つの非弾性散乱間に進む距離」である[1]。この値は

通常はoverlayer film 法と呼ばれる次のような方法で求められる(図s2)。基板上にある物質を蒸着し、基板からのオージェ電子(または光電子)の信号強度を蒸着した厚さに対してプロットし、その信号強度が元の強度の $1/e$ (36.8%)になる厚さをもとめれば、この値が基板上に蒸着した物質の検出した信号エネルギーに対応したALである。実際には図s2に示したように、信号強度(ログ表



図s2 Overlayer Film 法による減衰長さALの決定法。

Aについては $\ln\left(1 - \frac{I_A}{I_A^\infty}\right)$ をプロットする。 I_A^∞ は非常に厚い膜での測定強度。Bについては $\ln\left(\frac{I_A}{I_B}\right)$ を膜厚に対してプロットする。直線の傾きから物質Aに対する信号エネルギーA,Bの減衰長さALが決定される。

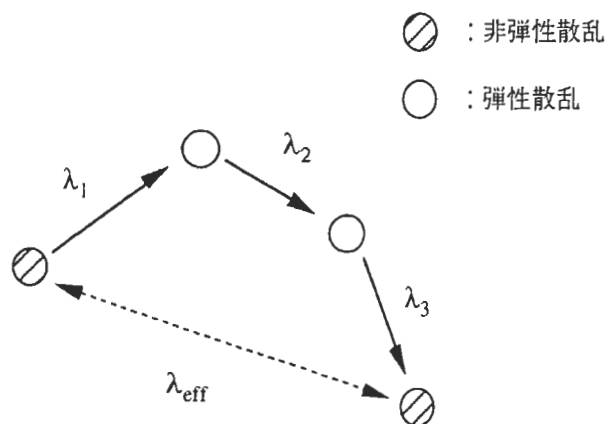
示)の直線の傾きからALが決定される。

このALはIMFPと同様にバルクの量であり、物質に固有であると期待される。さらに、この値はIMFPと異なり、実験的に求められているので弾性

散乱の影響を必然的に含んでいる。定義における「弾性散乱. . .」は回折効果などの影響を排除することを意図している。しかし、この方法でALを求めると、基板と薄膜の組み合わせ及び膜厚や検出角度でALの値が異なる[2]。さらに、信号強度の減衰が膜の厚さに対して指数関数的に減少しない場合があることが明らかになってきた[3]。したがって、ALは物質に固有な量とはいえず、かつ常に存在するとはいえなくなってしまった。そこで、「信号強度の減衰がほとんど指数関数的に減少する」ような特別な場合のALをEAL (Effective Attenuation Length)と呼び、従来のALと区別することが提案され[4,5]、現在では広くこの用語が用いられている。

3) 有効非弾性平均自由行程 EIMFP

EIMFP (Effective Inelastic Mean Free Path) λ_{eff} は弾性散乱を考慮した場合の実効的な非弾性平均自由行程である[6,7,8]。すなわち、電子が非弾性散乱を起こしてから次の非弾性散乱を起こすまでの直線距離(最短距離)である。したがって、図s3のようにEIMFPは総走行距離であるIMFPよりも常に



図s3 有効非弾性平均自由行程 λ_{eff} と非弾性平均自由行程 λ の関係。

λ は2つの非弾性散乱間の総走行距離 ($\lambda = \sum \lambda_i$)。 λ_{eff} は2つの非弾性散乱間の直線距離。従って、 $\lambda_{eff} \leq \lambda$ である。

小さい値となる。

電子の弾性散乱の効果が小さい場合は、光電子強度の減衰 $G(d)$ は次式で与えられる。

$$G(d) = \frac{1}{\lambda_{eff}} \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{eff}}\right) = \frac{1}{\gamma \lambda} \exp\left(-\frac{d}{\gamma \lambda}\right) \quad (s-4)$$

ここで、 d は距離、 λ_{eff} は有効非弾性平均自由行程をあらわす。 λ_{eff} 値はIMFP λ に γ (有効非弾性散乱係数)を乗じたものとして表される。ただし、 γ は物質に固有な値であり、かつエネルギーに依存する。この λ_{eff} はEALと異なり完全にバルクの量であり、物質に固有である。

4) 深さ分布関数 DDFおよび脱出深さ ED

弾性散乱の効果を考えると検出される光電子信号強度は深さに対して必ずしも指数関数的に減衰しない。そこで、検出した光電子の出発した位置の分布を表す関数が必要となり、深さ分布関数 DDF (Depth Distribution Function) の概念が提案された[9,10]。

DDF $\phi_\alpha(z)$ は次式で定義される。

$$\phi_\alpha(z) = (dI/dz)/I \quad (s-5)$$

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

ここで α は検出器と試料法線のなす角度である。このDDFは検出された光電子信号強度の深さ方向の規格化分布関数をあらわす。このDDFを用いれば1)でのべたようなoverlayer film法で信号強度が膜厚に対して指数関数的に減少しない場合でもALを考えることができる。すなわち、ALは平均深さに対応する量であるから、

$$L = \frac{1}{\cos(\alpha)} \int_0^\infty z \phi_\alpha(z) dz \quad (s-7)$$

ここで L はALをあらわす。

ここで、簡単な場合のDDFを求めてみよう。弾性散乱を無視すれば、光電子強度は走行距離に対して指数関数的な減衰を示す。したがって、s-5, 6式の条件を考慮すれば

$$\phi_{\alpha}(z) = \frac{1}{\lambda \cos(\alpha)} \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos(\alpha)}\right) \quad (\text{s-8})$$

と表すことができる。また、弾性散乱を考慮するときは λ を有効減衰長さ D に替えればよい¹⁷²。すなわち、

$$\phi_{\alpha}(z) = \frac{1}{D \cos(\alpha)} \exp\left(-\frac{z}{D \cos(\alpha)}\right) \quad (\text{s-9})$$

また、 $D = L_{eff} = \gamma \lambda$ である。

脱出深さ ED は「検出強度が $1/e$ になる表面からの深さ」であるから、DDFを用いれば以下のように表すことができる。

$$\int_0^{\infty} \phi_{\alpha}(z) dz = e^{-1} \quad (\text{s-10})$$

また、 ED はDDFの平均と考えてもよいから

$$ED = \int_0^{\infty} z \phi_{\alpha}(z) dz \quad (\text{s-11})$$

と表すこともできる。両者はDDFが指数関数的な減衰を示す場合には一致する。一般的に光電子の運動エネルギーが100eV以上でかつ検出角度が $\alpha \leq 60$ 度のときは、 $ED = \lambda_{eff} \cos(\alpha) = \gamma \lambda \cos(\alpha)$ と考えて良い。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¹⁷³。この ED はXPSにおける分析領域の深さを直接に示すものであり、感度係数の決定や角度分解測定ではたいへんに重要な量である。

10 文献

- [1] 志水隆一, 吉原一紘 編, 実用オージェ電子分光法, p. 25, 共立出版 (1988).
 [2] P.J. Feiblemann, Surf. Sci, 36, 558 (1973); M. Sunjic and D. Sckcevic, Sol. State Comm., 15, 165 (1974).

¹⁷² 弾性散乱効果が比較的小さい場合、大きいときはDDFは指数関数的な減衰を示さない。

¹⁷³ 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s-11式を用いて、DDFから直接的にEDを計算することが必要である

- [3] A. Jablonski and S. Tougaard, J. Vac. Sci. Technol. A, 8, 106 (1990).
 [4] W. H. Gries and W. Werner, Surf. Interface Anal., 16, 149 (1990).
 [5] A. Jablonski and C. J. Powell, Surf. Interface Anal., 20, 771 (1993).
 [6] S. Tanuma, S. Ichimura and K. Yoshihara, Appl. Surf. Sci., 100/101, 47 (1996).
 [7] 田沼繁夫, 一村信吾, 吉原一紘, J. Surf. Anal., 1, 234 (1995).
 [8] S. Tanuma, S. Ichimura and K. Yoshihara, J. Surf. Anal., 1, 404 (1995).
 [9] A. Jablonski and H. Ebel, Surf. Interface Anal., 11, 627 (1988).
 [10] A. Jablonski, Surf. Interface Anal., 15, 559 (1990).
 [11] C. J. Powell and M. P. Seah, J. Vac. Sci. & Technol., A8, 735 (1990).
 [12] V.I. Nefedov (Translated by N.G. Shaetse), X-ray Photoelectron Spectroscopy, VSP, Utrecht, The Neterland, (1988)
 [13] J.J. Yeh, I. Lindau; Atomic data and nucler data tables, 32 ,1 (1985).
 [14] R.F Reilman, A. Msezane and S.T. Manson, J. Electron Spectrosc., 8, 389 (1976).
 [15] I. M. Band, Yu. I. Kharitonov and M. B. Trahaskovskaya, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 23, 443 (1979).
 [16] 田沼繁夫, J. Surf. Anal., 3, 27 (1997).
 [17] A. Jablonski and C. J. Powell, Phys. Rev. B48., 4799 (1994).
 [18] A. Jablonsk ,Surf. Interface Anal., 23, 29 (1195).
 [19] Y. F. Chen, P. Su and C. M. Kwei, Phys. Rev.B 30, 17547 (1994).
 [20] M. Yoshitake, K. Yoshihara and other members of the VAMAS-SCA working group in Japan, Surf. Interface Anal., 17, 711(1991).

- [21] 薄木智亮, 谷山明, CAMP-ISIJ, Vol. 6, 1317 (1993).
- [22] D. A. Shirley, Phys. Rev., B5, 4709 (1972).
- [23] A. Proctor and Sherwood, Anal. Chem., 54, 13 (1982).
- [24] S. Tougaard, Soli. State. Commun., 61, 547 (1987); S. Tougaard, Surf. Interface Anal., 11, 453 (1988).
- [25] 徳高, 石原, 西守, 岸田, 高淵, 表面科学, 11, 48 (1990).
- [26] 二澤宏司, 伊藤秋男, X線分析の進歩, 24, 135 (1993).
- [27] S. Tougaard, Surf. Interface Anal., 25, 137 (1997).
- [28] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn., Surf. Interface Anal., 21, 165 (1994).
- [29] D. R. Penn, J. Electron Spectrosc. Related Phenom., 9, 29 (1976).
- [30] J. Szajman, J. Liesegang, J.G. Jenkin and C.G. Leckey, J. Electron Spectrosc. Related Phenom., 23, 97 (1981).
- [31] M. P. Seah and W. A. Dench, Surf. Interface Anal., 1, 2 (1979).
- [32] H. Tokutaka, K. Nishimori, and H. Hayashi., Surf. Sci., 149, 349 (1985).
- [33] S. Tanuma, T. Sekine, K. Yoshihara, Members of Japanese VAMAS-SCA group, Surf. Interface Anal., 15, 466 (1990).
- [34] A. I. Zagorenko and V. I. Zaporzchenko, Surf. Interface Anal., 17, 237 (1991).
- [35] C.S. Fadely, Electron Spectroscopy vol.2 (Eds. C. R. Brundle, A.D. Baker), Academic Press, 1978.

査読者との質疑応答

査読者：一村信吾（電総研）

査読者：「XPSによる表面定量分析」に関連する用語の定義に対する説明も含めた解説論文で、要領よくまとめられていると思います。最近話題になっている弾性散乱効果、表面の効果まで含めた定式化には新規性もあります。

ところで、一般的な定量分析手順では未知試料と標準試料におけるこれらの効果の比が意味を持つことから、定式化の最後の段階ではこれらの効果が相殺されています。

それに対する注意点が述べられていますが、相殺しない場合に比べて、定量精度にどの程度効くとお考えでしょうか。ご意見をお聞かせ下さい。

著者：通常試料でかつ検出角度60度（法線から）、光電子の運動エネルギーは200eV以上とすれば、弾性散乱効果も表面効果もそれぞれおよそ10%以下になると推定しています。ただし、確証はありません。

弾性散乱効果についてはMC法等で合金や化合物も確かめられる可能性はありますが、表面効果については実証は難しいと思っています。

最後に繰り返しになるかもしれませんが、これらの効果の目安を示しておきます。一般に弾性散乱効果は約30%、表面効果はおおよそ50%程度までピーク強度に影響する可能性があります。同一元素で比をとらないとこれらがもろに影響することがあります。

査読者：照射X線強度を表す I_0 は、単位面積当たりのフラックスとして理解していいですか。良ければ、そのことを明示した方が親切です。他の物理量は単位量であることが明示されていますので。

著者：ご指摘の通りです。本文中に書き込みました。