

LECTURE NOTE

電子分光分析の分析深さ

副 島 啓 義

(株)島津製作所 〒604 京都市中京区西ノ京桑原町 1

(1984年8月23日 受理)

Depth Resolution of Electron Spectroscopy Analysis

Hiroyoshi SOEZIMA

Shimadzu Corporation

1 Nishinokyo-Kuwabaracho Nakagyo-ku, Kyoto 604,

(Received August 23, 1984)

The depth resolutions by the Auger electron spectroscopy and the X-ray photoelectron spectroscopy are reviewed. The analytical depth is determined by the following 3 factors. (1) The first is the penetration depth of the incident primary electron or the incident soft X-ray. (2) The second is the ionization cross-section by which the yields of the Auger electrons or the photoelectrons are determined. (3) The last is the electron escape depth itself.

The penetration depth and the ionization cross-section varies about 10% at the most inside the range of the electron escape depth. The electron escape depth has the value of 5-20Å in the energy range of 10-1,500 eV. When the composition is not uniform in the range of 5-20Å from the top most surface, the composition determination becomes difficult due to the differences of the electron mean free paths of the Auger electrons and/or the photoelectrons from the component materials.

各種の表面分析法やマイクロアナリシスにおける『電子』の役割はたいへん大きい。これは電子が①原子の軌道電子としてその元素の性質・状態を良く表わしているので、信号として有用である、②他の原子・電子と相互作用を生じやすく、しかも概して非破壊的なので励起源として有用である、③電場や磁場で制御しやすい、といったことが理由であるが、この他にも④固体中での平均自由行程が短いので空間分解能を高くできる、ことも理由としてあげられる。①や②は情報種すなわち試料の何が分かるかに直結するものであり、分析データ自体に結果が反映しているのに対して、④はデータの表には現れずに背景に隠されているのが普通である。いいかえると、データだけを眺めていてもそこには分析深さは書かれていない。

表面分析において情報種が重要なことはいうまでもないが、その情報が試料のどの部位から、どの深さから得られているかも同等に重要である。この分析深さは主に励起源の固体ターゲット(分析試料)への侵入拡散深さと信号の脱出深さにより決まり、これらについての検

討・報告もかなり行なわれている。本稿では、電子分光分析に関係の深い励起源である軟X線と数 100 eV~数 10 keV の電子の侵入拡散深さ、および光電子とオーグメント電子の脱出深さについて整理・考察を行なってみる。

1. 入射 X 線の侵入深さ

物質を通過するときのX線の吸収は次式で表わされる。

$$I = I_0 \exp \{ -(\mu/\rho) \rho x \} \quad (1)$$

I : 通過後のX線強度

I_0 : 入射X線強度

μ/ρ : 質量吸収係数

ρ : 物質の密度 (g/cm³)

x : 距離 (cm)

XPS の励起X線としては MgK α や AlK α がよく用いられるが、これらの他にも Table 1¹⁾ のような特性X線が利用される。いくつかのX線源について、試料(固体ターゲット)に照射されたときの表面から深さ方向への減衰の度合を試算してみる。ターゲットは C, Al,

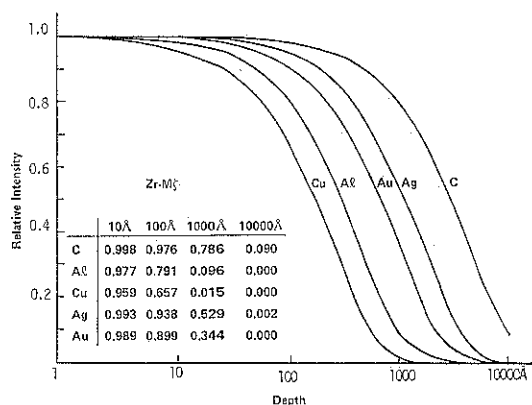
Table 1 Energies and widths of some characteristic soft X-ray lines¹⁾

Line	Energy, eV	Width, eV
Y $M\zeta$	132.3	0.47
Zr $M\zeta$	151.4	0.77
Nb $M\zeta$	171.4	1.21
Mo $M\zeta$	192.3	1.53
Ti $L\alpha$	395.3	3.0
Cr $L\alpha$	572.8	3.0
Ni $L\alpha$	851.5	2.5
Cu $L\alpha$	929.7	3.8
Mg $K\alpha$	1253.6	0.7
Al $K\alpha$	1486.6	0.85
Si $K\alpha$	1739.5	1.0
Y $L\alpha$	1922.6	1.5
Zr $L\alpha$	2042.4	1.7
Ti $K\alpha$	4510.0	2.0
Cr $K\alpha$	5417.0	2.1
Cu $K\alpha$	8048.0	2.6

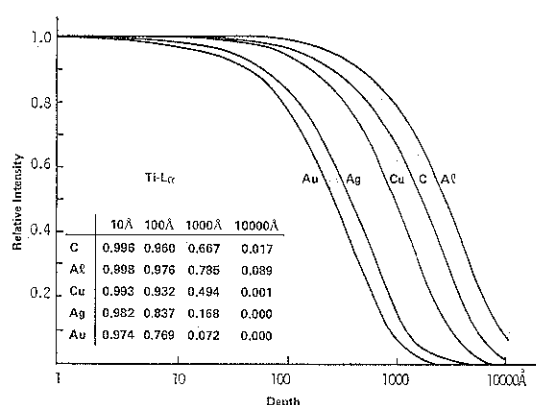
Cu, Ag, Au とする。結果を Fig. 1 に示す。たとえば Zr ζ についてみると、ターゲットが Cu のとき 10 Å で 5 %, 100 Å で 34 % の吸収を受けており、1000 Å の深さにはほとんど到達しない。このことは光電子の脱出深さ内においても、光電子励起量が異なることを意味する。もっともこの場合は、光電子発生のおほとんど全てが表面層 1000 Å 以内に集中していることに重要な意味がある。また、Mg $K\alpha$ では光電子脱出深さ内での吸収は非常に小さいことが分る。

2. 入射電子の侵入深さ

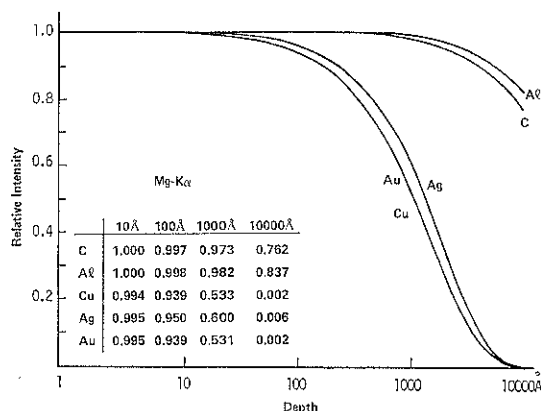
入射電子が固体内へどのように侵入し拡散していくかについての理論的取り扱いには大別すると2通りある。どちらも電子のターゲット内におけるエネルギー損失と衝突断面積をもとに計算するのであるが、一方は1コ1コの電子の1回1回の散乱過程を平均自由行程・散乱角・エネルギー損失の確率論的計算によりプロットしてい



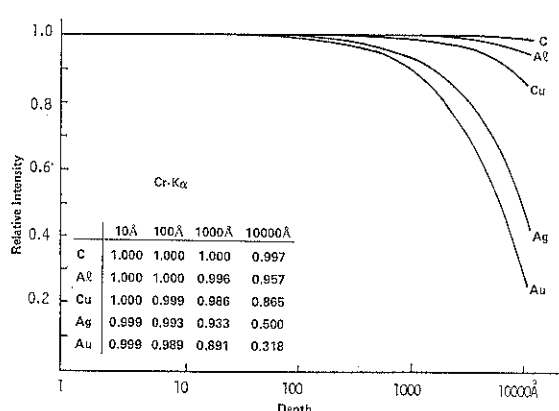
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1 Absorption of some characteristic X-rays through solid targets.

くものであり、モンテカルロ法 (Monte Carlo Method) と呼ばれている。100コ程度の入射電子について計算・プロットしていくことにより拡散の全体形状が見えてくる。他方は無数の入射電子が形づくる拡散全体形状の各寸法 (Range といっている) を夫々1つの計算式より求めて作図するものである。

2.1 モンテカルロ法

モンテカルロ法を進めるにあたって必要となる電子の散乱モデルには幾つかの提案が (たとえば Bethe, Rose and Smith²⁾ の Small Angle and Multiple Scattering Model) あるが, Murata, Matsukawa and Shimizu³⁾ による Single Scattering Model は, 物理的意味・精度およびプログラムの容易さにおいてすぐれており種々の問題に対処できるようになった。境界値問題 (たとえば, 薄膜・微粒子・不均一試料) にも適用でき, 最近は

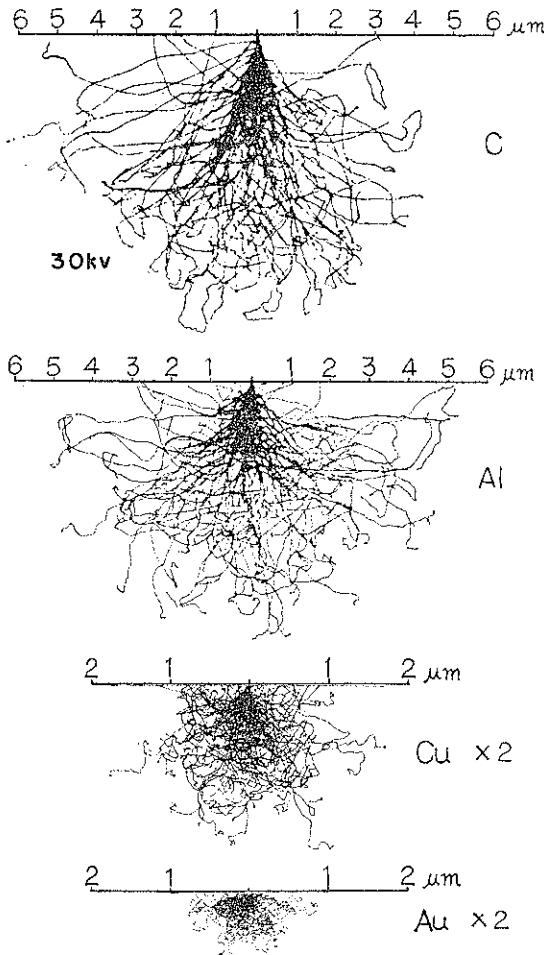


Fig. 2 Monte Carlo simulation of electron scattering in solid targets.³⁾

多方面に利用されている。彼らの示した幾つかの例を Fig. 2 に示す。C, Al, Cu, Au に 30 keV の電子が直角入射したときを想定した軌跡である。夫々の軌跡は入射電子の個数が 100 で, 電子エネルギーが 1 keV になるまで, または背面散乱により試料面から脱出するまでのものである。これらの図はもとは距離が mass thickness (mg/cm²) で表示されていたが, 著者が μm 単位に直して表示した。また, Cu と Au は 2 倍に拡大した。このモデルに用いられた計算式は次のとおりである。

[平均自由行程 λ]

$$\lambda = 1/n\Sigma = A/NA\rho\Sigma \quad (2)$$

n : 単位体積あたりの原子の個数

Σ : 散乱全断面積

NA : アヴォガドロ数 6.02×10^{23}

ρ : 密度

A : 原子量

ここで散乱全断面積 Σ は次式で与えられる。Wentzel⁴⁾ により導びかれた式を Murata et al.³⁾ が改良したものであり, 非弾性散乱の効果が考慮されている。

$$\Sigma = \pi Z(Z+1)e^4/4\beta(\beta+1)E^2 \quad (3)$$

Z : 原子番号

e : 電子の電荷 -4.8029×10^{-10} esu

E : 電子の運動エネルギー eV/300 (V: 加速電圧)

β : スクリーニングパラメータ, いくつかの評価がされているが, たとえば Nigam et al.⁵⁾ によれば $\beta = 5.44Z^{2/3}/V$

(2), (3)式に各値を入れ, V が 1000 ボルト程度以上とすると (このとき $\beta+1 \approx 1$)

$$\lambda = 5.54 \times 10^{-2} VA/\rho Z^{1/3}(Z+1) \text{ (Å)} \quad (4)$$

30 keV の電子の平均自由行程を C, Al, Ti, Cu, Ag, Au について求めてみると Table 2 のようになる。

[散乱角 ω]

散乱角は散乱前の進行方向からの離散角 ω と回転角 φ により表わされる。衝突断面積 $d\sigma/d\Omega$ (Ω : 立体角) は Wentzel⁴⁾ と Murata et al.⁵⁾ により次のように与えられる。

$$d\sigma/d\Omega = Z(Z+1)e^4/4E^2(1-\cos\omega+2\beta)^2 \quad (5)$$

(5)式を全立体角 (すなわち ω は 0~π, φ は 0~2π) にわたって積分すると (2)式の散乱全断面積 Σ が求められる。今知りたいのはある電子がどれだけの角度散乱されたか, すなわち立体角 Ω と $\Omega+d\Omega$ の間に散乱さ

Table 2 Mean free paths of 30 keV electrons in solid targets¹⁴⁾

C	Al	Ti	Cu	Ag	Au
692	505	275	128	99	49

Table 3 Scattering angles are calculated, when the values of $F(\omega)$ are given for several target materials¹⁴⁾

30 kV		C	Al	Ti	Cu	Ag	Au
	$F(\omega)=0$	0	0	0	0	0	0
ω	" 0.3	1.81	2.43	2.81	3.14	3.72	4.29
	" 0.5	2.81	3.62	4.29	4.73	5.62	6.59
	" 0.7	4.29	5.56	6.54	7.21	8.54	10.00
	" 1.0	180	180	180	180	180	180
10 kV							
	$F(\omega)=0$	0	0	0	0	0	0
ω	" 0.3	3.18	4.10	4.91	5.34	6.29	7.51
	" 0.5	4.85	6.26	7.49	8.15	9.60	11.36
	" 0.7	7.41	9.55	11.42	12.42	14.62	17.29
	" 1.0	180	180	180	180	180	180

れる確率である。この確率 $P(\omega)d\Omega$ は次式である。

$$P(\omega)d\Omega = \left(\frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega} \right) / \Sigma d\Omega \quad (6)$$

(3), (5)式を(6)式に入れて

$$P(\omega)d\Omega = \beta(\beta+1)/\pi(1-\cos\omega+\beta)^2 \quad (7)$$

モンテカルロ法では最終的に電子がどこにくるか、すなわち確率 $P(\omega)$ の累積関数 $F(\omega)$ に一様乱数 $[0, 1]$ を対応させている。これは φ の度数分布が一様であることを意味する。 $F(\omega)$ は、 ω が $0 \sim \omega$, φ が $0 \sim 2\pi$ なので

$$F(\omega) = \int_0^{2\pi} \int_0^\omega P(\omega) \sin\omega \cdot d\omega \cdot d\varphi \quad (8)$$

と表わされ、(7)式を入れて

$$F(\omega) = 2\beta(\beta+1) \left/ \left(\frac{1}{2\beta} - \frac{1}{1-\cos\omega+2\beta} \right) \right. \quad (9)$$

よって

$$\cos\omega = 1 - \frac{2\beta F(\omega)}{1+\beta-F(\omega)} \quad (10)$$

$F(\omega)$ に $0 \sim 1.00$ の任意の値を入れると ω が計算される。 β として Nigam の式を用いて計算してみると **Table 3** が得られた。

〔エネルギー損失 S 〕

電子が試料中を距離 dl 進むときのエネルギー損失を dE とするとき、損失率 dE/dl を阻止能 (Stopping Power) S で表わし、電子のふるまいの中でも重要な要素である。 S には幾つかの計算式があるが、次の Bethe⁶⁾ のものがよく用いられている。

$$S = 2\pi e^4 \rho N_A \cdot Z/A \cdot 1/E \cdot \ln(rE/J) \quad (11)$$

$r^{(7)}$: 定数で $1 \sim 2$, たとえば 1.166

J : 平均イオン化エネルギー, Duncumb et al.⁸⁾ によると

$$J/Z = 14 \{1 - \exp(-0.12)\} + 75.5/Z^{2/7.5} - Z/100 + Z \quad (12)$$

(11)式に数値を入れ E を kV に直すと

$$S = 7.86 \times 10^4 \cdot \rho Z / AV$$

$$\cdot \ln \frac{1166V}{J} (\text{keV/cm}) \quad (13)$$

従来は衝突断面積やエネルギー損失に上記のような式を用いていたのであるが、入射電子エネルギーが比較的小さいとき (10 keV 程度より小さいとき) やターゲットが重元素のときは拡散領域を小さく見すぎることが指摘されている。Murata et al.^{9), 10)} や, Kotera et al.^{11), 12)} は改良の試みを行なっているが、そこに使われている計算式は次の通りである。

エネルギー損失は Kanaya and Okayama¹³⁾ が与えた計算式である。(記号の使い方が異なるが原文に従っておく)

$$-\frac{dE}{dx} = \{nZ\lambda, \pi a^{2-2/s} \cdot Z^{2/s-1} \cdot e^{4/s} / (1-1/s)\} E^{1-2/s} \quad (14)$$

n, λ, S は実験的な値であり, Murata や Kotera は Al に対して $n=1.46, \lambda=0.07, S=1.7$ を Au に対して $n=1.31, \lambda=0.11, S=1.4$ を得ている。 a はボア半径 a_H により, $a=0.885 a_H Z^{-1/3}$ である。

なお、エネルギー損失については著者¹⁴⁾も Bethe の式の中の $\ln 1166 V/J$ を $\ln 1166 V/2J$ とした方が軽元素・重元素に対して統一的に説明できることを指摘した。

衝突断面積については Mott の微分断面積が用いられている。(5)式のものとは Screened Rutherford と呼ばれるものであるが、この両者の比較を Kotera et al.¹¹⁾ がターゲット Au における $0 \sim 10$ keV 電子について行

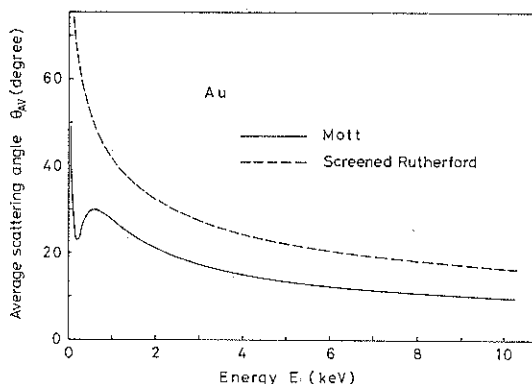


Fig. 3 Average scattering angle as a function of energy in a comparison between two results obtained by the screened Rutherford and the Mott cross sections.¹¹⁾

なった結果 (Fig. 3) によると, Mott の微分断面積を用いたときの方が衝突全断面積が小さくなり, したがって散乱角が小さくなっている。このことは拡散領域が大きくなることを意味する。

なおスクリーニングパラメータ β についての Nigam et al.⁵⁾ の式において, 軽元素のときは定数を変えて $\beta=8.74 Z^{13}/V$ とするという Nigam et al.⁵⁾ 自身の指摘がある。

2.2 拡散全体形状と Range

拡散領域の形状をモデル化し数値表現することにはいろいろの試みがあるが, よく知られているものに Archard¹⁵⁾ の球形モデルがある。これは electronic collision から導かれたものであるが, いくつかの不充分さがあり (たとえば $Z \leq 11$ のとき背面散乱電子がないことになる) 利用されていない。Castaing¹⁶⁾ は円柱モデルを示しているが, 円柱という形状自体に問題がある。Kanaya and Okayama¹³⁾ は Archard モデルに nucleus collision を考慮した修正を行ない良い結果を得ている。これは Fig. 4 に示したような各 Range によって表わされる。入射電子は深さ R_1 まで直線的に進み, エネルギー損失は R_1 で最大となる。入射電子はさらに R_3 まで進み多重散乱を繰り返して拡散していく。全体形状は R_1 を中心とする球形であり, この球形がターゲット表面から露出した部分が背面散乱電子となる。 R_1 は Depth of most probable energy loss, R_3 は Depth of complete diffusion といわれている。 $R=R_1+R_2$ が最大侵入深さ maximum range である。各 Range は次の各式により算出される。

$$R = \int_0^{E_0} dx = \int_0^{E_0} \frac{dE}{dE/dx} = \frac{2.76 \times 10^{-11} AV^{5/3}}{\rho Z^{8/9}} \cdot \frac{(1+0.978 \times 10^{-6} V)^{5/3}}{(1+1.957 \times 10^{-6} V)^{4/3}} \text{ (cm)} \quad (15)$$

$$R_1 = \frac{1+2r-0.21r^2}{2(1+r)^2} R \quad (16)$$

$$r = 0.187 Z^{2/3}$$

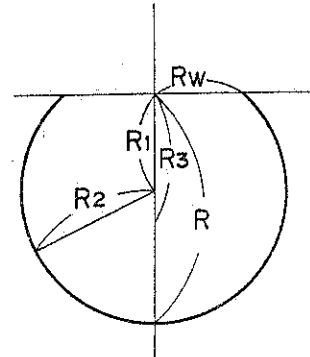
$$R_2 = R - R_1 \quad (17)$$

$$R_3 = \frac{1}{1+r} R \quad (18)$$

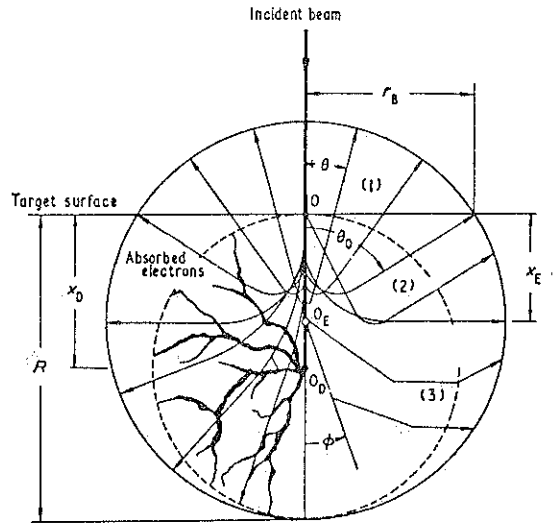
$$R_w = \frac{1.1r}{1+r} R \quad (19)$$

(15) 式の $(1+0.978 \times 10^{-6} V)^{5/3} / (1+1.957 \times 10^{-6} V)^{4/3}$ は 30 kV 程度以下ではほぼ 1 であるので, 通常の AES 条件では省略できる。

以上の Kanaya and Okayama モデルでは各 Range を明確に示すものであるが, 入射直後の拡がり不明である。入射直後の拡がりとはターゲットが薄膜や微粒子の



(a)



(b)

Fig. 4 Modified diffusion model of electron-beam penetration in a target: R is the maximum range; $R_3(x_D)$ the diffusion depth; $R_1(x_E)$ the maximum energy dissipation depth; $R_w(r_B)$ the backscattering range; $\tan \theta = r_B/x_E$. The number 1, 2 and 3 refer to the number of times, by which the electrons are deflected.¹³⁾

ときに特に重要である。モンテカルロ法でのプロットの結果 (Fig. 2) からはこの拡がり理解できるが, 拡がり角も各 Range も数値化しにくい。そこで著者¹⁴⁾ は Kanaya and Okayama モデルに「入射直後の散乱角」や「Range の実効値」を加えた Fig. 5 のモデルを作成した。このモデルには Fig. 4 の各 Range 以外に実効値 $R_s, R_{s1}, R_{s2}, R_{sw}$ および散乱角 ω_1 と ω_2 が取り入れられている。これらの算出式は次のとおりである。

$$R_s = \frac{1}{40} \frac{AV^{1.7}}{\rho Z} (\mu\text{m}, \text{ただし } V \text{ は kV}) \quad (20)$$

R_s と R_{s1}, R_{s2}, R_{sw} との関係は R と R_1, R_2, R_w と

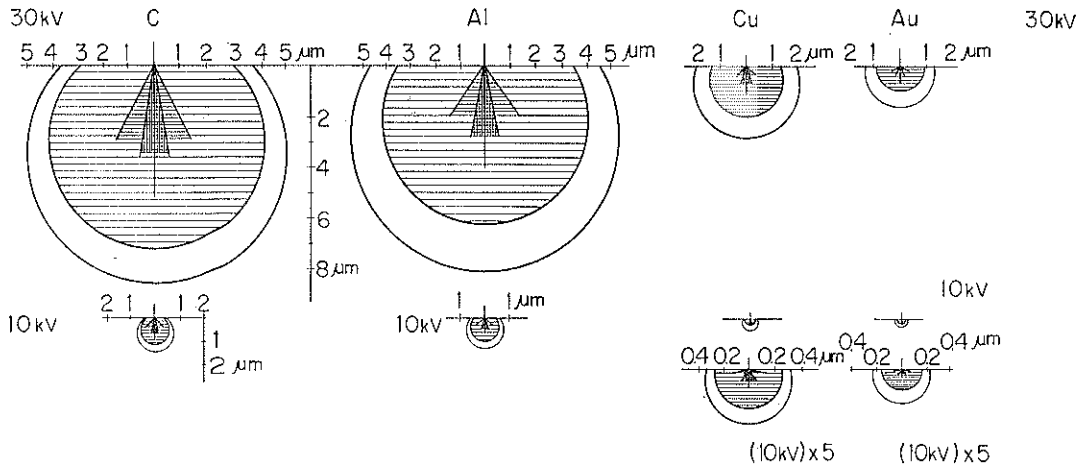
Fig. 6 Some examples of electron penetrations in solid targets.¹⁴⁾

Table 5 Penetration depths of low energy primary electrons into solid targets

	C	Al	Cu	Ag	Au
1000 eV	176	186	67	67	42 Å
300 eV	22	23	11	13	7.8 Å
100 eV	7.1	8.9	3.4	3.7	2.3 Å

類できると思っている。彼等が数 10 eV～数 100 keV 領域に対して示した mass-range の図から 100 eV～1000 eV の値を読み取って Å に換算したのが Table 5 である。エネルギーと range の関係を log-log で表示したとき、1 keV 程度よりエネルギーの高い領域ではほぼ直線になるが、1 keV 以下になると、エネルギーが小さくなくても同じ比率では range が小さくならないという特徴がある。この傾向が Table 5 にも現われている。この傾向は後述する電子の脱出深さにおいても同様なことが認められ、低エネルギー電子の衝突断面積や平均自由行程が単純でないことを示している。

3. 電子の脱出深さ

信号電子がオージェ電子であれ、光電子であれ、同じエネルギーであれば同じふるまいをすると見なせるので、信号発生後の脱出過程での考察では両者を区別する必要はない。検出された信号電子 1 コ 1 コに対して試料のどの深さから生じたかを判断することはほとんど無理であるが、信号量の深さ分布を求めることはある程度可能である。この分布は信号励起量の深さ分布と脱出確率の積の形で表わされる。

3.1 オージェ電子、光電子の励起量の深さ分布

光子 (X線) と電子の物質通過のし方には大きな違いがある。X線は (1) 式のような吸収を受けるが、吸収を

受けた後も X線光子のエネルギーは変わらず、光量子の数 (この数が X線の強度である) が減っている。したがって、光電子および X線励起によるオージェ電子の励起量の深さ分布は入射 X線の強度の深さ分析 (つまり Fig. 1) と同じと見なせる。他方、電子は各電子ともにある確率でエネルギーが減少し、同時に個数も変化していくので、電子励起によるオージェ電子の励起量の深さ分布はより複雑である。以下、電子励起のオージェ電子の励起量の深さ分布について考える。

エネルギー E の電子が試料内の距離 dx において原子をイオン化するとき、イオン化数 dN は次式で表わされる。

$$dN = N_A \rho / A Q(E) dx \quad (24)$$

N_A : アヴォガドロ数

ρ : 密度

A : 原子量

$Q(E)$: イオン化断面積

イオン化した後、特性 X線の発生となるかオージェ電子の放出となるかの相対的確率をそれぞれ蛍光収率 ω とオージェ収率 α で表わすと、 ω と α の和は 1 となる。この α を用いて試料中のある元素の重量濃度 C のときのオージェ電子数 n は

$$dn = \alpha \cdot C \cdot N_A \rho / A \cdot Q(E) dx \quad (25)$$

となる。 K 殻の場合で表示すると

$$dn_K = \alpha_K \cdot C \cdot N_A \rho / A \cdot Q_K(E) dx \quad (26)$$

$Q_K(E)$ については幾つかの報告があるが、たとえば、Mott and Massey¹⁸⁾ は Bethe 理論と Worthington and Temlin¹⁹⁾ の常数を用いて次式を与えた。

$$Q_K(E) \cdot E_K^2 = 0.7 \pi e^2 \cdot 1/U \cdot \ln \{4U/1.65 + 2.35 \exp(1-U)\} \quad (27)$$

E_K : K 殻励起エネルギー

$U: E_0/E_K$ (E_0 : 入射電子エネルギー)

e : 電子の電気量

また, Green and Cosslett²⁰⁾ と Pockman et al.²¹⁾ は次式を与えた。

$$Q_K(E) \cdot E_K^2 = 7.92 \times 10^{-20} \cdot 1/U \cdot \ln U \quad (28)$$

(27)式や(28)式に出てくる $1/U \cdot \ln U$ という形から $U \approx 3$ でイオン化断面積が極大値をとることが判る。すなわち、励起エネルギーの約3倍のエネルギーの電子との衝突のときに最もオージェ電子(X線)が発生し易い。

オージェ電子が深さ方向の各单位層からどれだけ発生するかは、入射電子のエネルギー深さ分布と個数の深さ分布および入射電子のエネルギー変化にともなうイオン化断面積(イオン化率)の変化、の3要因の積の形で求められる。これらに関してはEPMAの分野でかなり詳しく調べられており、特性X線とオージェ電子の発生過程はイオン化するところまでは同じと考えられるので、EPMAでの検討結果がそのまま利用できる。3要因を総合したものは発生関数 $\phi(\rho Z)$ と呼ばれているが、この発生関数はたいへん複雑な内容を含んでいて、実計算可能な数式として表わすことは多くの人の努力にもかかわらず明解で正確なものは得られていない。以前は色々な近似式や実験を組み合わせて調べられていたが、現在はモンテカルロ法を用いてかなり正確に判明している。内容としては、電子の侵入・拡散のところで述べたことと(26)式であるが、概念的には次の点が特に重要である。まず、入射電子のエネルギーの深さ分布であるが、深くなるにつれてエネルギーが小さくなるというふうに単純に考えてはいけな。散乱の帰着として低エネルギーとなった電子が表面近くに存在しているし、イオン化できるエネルギーを有したまま背面散乱電子となって脱出していく入射電子への配慮(イオン化の損失 R , あるいは $1-R$) も必要である。個数分布はターゲット内散乱を考えれば、深さ方向に単調減少しないことは明らかである。

発生関係を求める過程は省略して、結果の具体例を2つ示す。Fig. 7 は入射電子エネルギー 30 keV のとき、ターゲット C, Al, Cu, Au における C, Al, Cu の K 殻と Au の L 殻のイオン化数(この場合X線強度)の深さ分布である。深さは mass thickness で表示してある。この図は Castaing and Henoc²²⁾, Castaing and Descamps²³⁾ と Shimizu, Murata and Shinoda²⁴⁾ の実験、および Bishop²⁵⁾, Brown, Witty and Kyser²⁶⁾, Shinoda, Murata and Shimizu²⁷⁾ と Murata, Matsukawa and Shimizu²⁸⁾ の計算結果をまとめたものである。

Fig. 8²⁹⁾ は非晶質炭素(密度 3.52 gr/cm³ —ダイヤモンド相当—)における C の K 殻イオン数の深さ分布

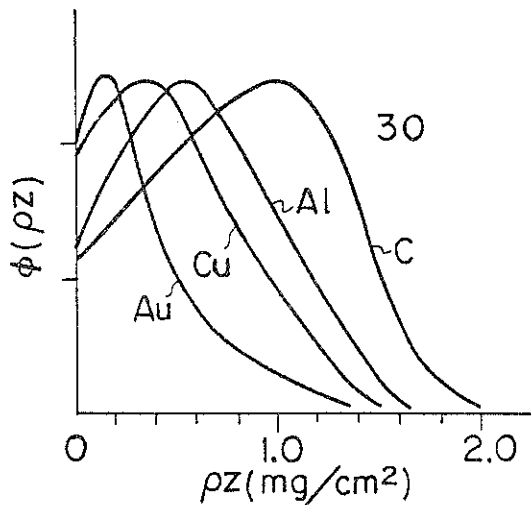


Fig. 7 Some examples of X-ray intensity depth distributions.

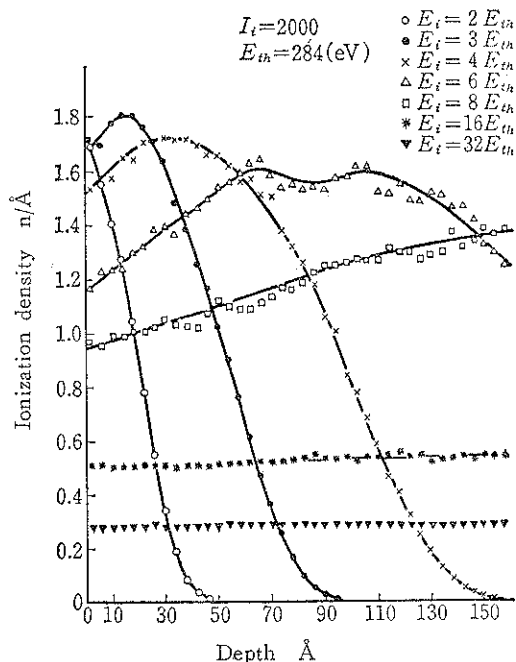


Fig. 8 Depth distributions of carbon K ionization density in amorphous diamond. I_i : number of primary electrons, E_{th} : ionization energy.²⁹⁾

である。入射エネルギーをK殻結合エネルギーの整数倍にとっており、横軸深さは Å で表示してある。Fig. 7 と Fig. 8 から、表面近くでは、深さとともにほぼ直線的にイオン数が増加していることが判る。最大になるのは、入射電子エネルギーがイオン化エネルギーの約3倍の値になったときで、純物質では Range でいうと(16)式の R_1 にほぼ相当する。これはオージェ電子の検出量

を考えるときに重要なことで、この直線領域がオージェ電子の脱出深さより充分深いところまでにおよんでいる場合は、検出されたオージェ電子の深さ分布を脱出時の減衰だけで考えることができる。オージェ電子の脱出深さは後述するように高々 40Å なので、Fig. 8 の場合は $U \geq 6$ でこの条件が成立している。

ところで、以上は純物質の場合であるが、化合物・合金、固溶体などの場合は様子が変わってくる。入射電子の侵入拡散や信号電子の脱出深さは平均原子番号にもとづくふるまいをするので、分析しようとしている元素のイオン化エネルギーを有した入射電子のターゲット内分布、すなわち、オージェ電子発生量の深さ分布は純物質のそれとは異なっている。オージェ電子の発生深さの最大値 R_A の算出は(15)式や(20)式に最小励起電圧(イオン化エネルギー) V_A を反映させて

$$R_A = 2.76 \times 10^{-11} A (V_0^{5/2} - V_A^{5/2}) / \rho Z^{8/9} \quad (29)$$

(cm, V : ボルト)

$$R_{SA} = \frac{1}{40} A (V_0^{1.7} - V_A^{1.7}) / \rho Z \quad (30)$$

(μm , V : キロボルト)

とすればよい。この R_A (あるいは R_{SA}) と R_1 との関係を考えてみる。今、試料の主成分が電子に対する透明度の高い物質であると R_1 はかなり大きな値になり、分析しようとする元素のオージェ励起エネルギーが高い場合は、 R_A (R_{SA}) が R_1 より大きい場合と小さい場合が生ずる。前者では、 R_1 領域におけるオージェ電子発生量の深さ分布はほぼ一定か直線的増加を示す。後者ではかなり直線に近い減少を示す、特に、 R_{SA} の深さまでは直線性がある。これとは逆に、主成分の透明度が小さい場合で、分析元素のオージェ励起エネルギーが小さいときは R_A や R_{SA} は R_1 より大きくなり、 R_1 以内では良い直線性を示す。実は純物質の場合でも、内殻(たとえばK殻)励起エネルギー以上のエネルギーの入射電子

のもとで、より外殻(たとえばL殻)の励起に起因するオージェ電子についてはこれと同様で、 R_1 以内での直線性は良い。

具体例を計算してみる、試料を微量 Cu を含む Al とし、Cu は均一に固溶しているとする。加速電圧 30 kV, 25 kV, 20 kV, 15 kV, 10 kV, 5 kV のときの Cu K 殻イオンと Cu L 殻イオン発生深さ(夫々、 R_{A-K} , R_{SA-K} と R_{A-L} , R_{SA-L} とする) と R_1 を Table 6 に R_1 以内におけるイオン数の分布を Fig. 9 に示す。

種々の角度からオージェ電子の発生量の深さ分布を見てきたが、結局次のように考えられる。

(1) Range R_1 がオージェ電子脱出深さより充分大きいとき(目安として 100Å より大きいとき)、

入射電子エネルギーが検出しようとしているオージェ電子の励起エネルギーの3倍以上(すなわち U 値が3以上)のときは、検出深さ内での発生量分布は直線的単調増加、3倍以下では直線的単調減少となる。

(2) Range R_1 が目安として 100Å 以下でオージェ電子脱出深さ以上のとき、

U 値が3以上のときは、やや増加の曲線となり、

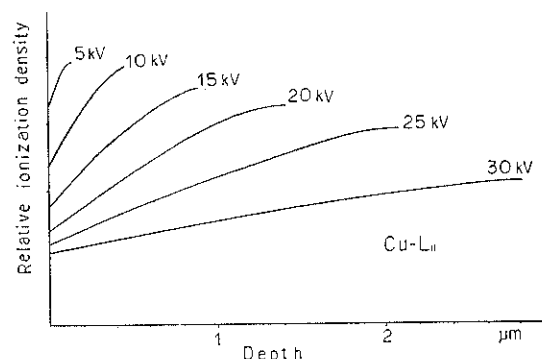
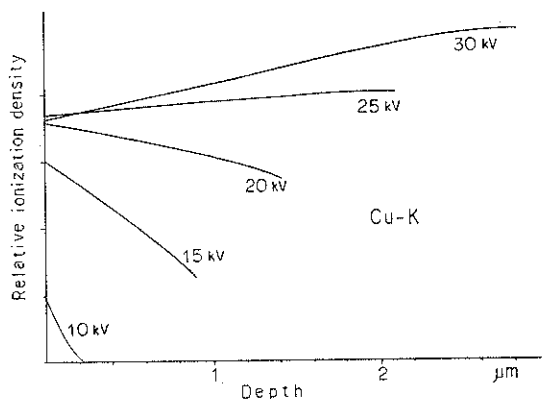


Fig. 9 Depth distributions of copper K and L ionization density in aluminum target including small quantity of copper.

Table 6 Penetration depths of 5~30 keV primary electrons and maximum generation depth of Cu K and L ionization in aluminum target including small quantity of copper

	30	25	20	15	10	5 kV
R	8.20	6.05	4.18	2.58	1.32	0.41 μm
R_s	6.26	4.59	3.14	1.93	0.97	0.30
R_1	2.82	2.08	1.44	0.89	0.45	0.14
R_{A-K}	7.11	4.96	3.08	1.49	0.22	—
R_{SA-K}	5.46	3.79	2.34	1.12	0.16	—
R_{A-L}	8.18	6.03	4.15	2.56	1.29	0.39
R_{SA-L}	6.24	4.58	3.12	1.91	0.95	0.28

極大値を示すこともある。 U 値が3以下では減少曲線となり、 U 値が1に近づくと急勾配で直線的に減少する。

- (3) Range R_1 がオージェ電子脱出深さ以下のとき、直線的単調減少となり、勾配も大きい。
- (4) オージェ電子の脱出深さのエネルギー依存性とマトリックス依存性を考慮すると、検出深さ内での発生量の深さ分布の変化量はほとんど 10% 以下である。

3.2 オージェ電子、光電子の脱出深さ

脱出深さは平均自由行程と表面ポテンシャルバリアによって決まる。平均自由行程は衝突断面積やエネルギー損失によって決まるが、通常の AES や XPS で扱う低エネルギー電子のふるまいは2項で述べたことと様子が変わってくる。エネルギー損失の中味としては格子電子の励起→イオン化、プラズモン（固体内自由電子の集団運動）励起が主なるものであるが、電子エネルギーが大きくなると格子電子との衝突断面積が小さくなり、エネルギーが小さくなるとプラズモン励起の断面積が小さくなる。したがって衝突断面積の極大値すなわち平均自由行程の極小値が存在するはずである。試料が金属・半導体・絶縁体かによっても変化する。エネルギー構造において禁止帯の幅に関係する。禁止帯の幅は金属・半導体・絶縁体の順で大きくなる。金属では電子は容易に禁止帯を越えて格子電子との相互作用でエネルギーを失ってしまうが、絶縁体では禁止帯の幅が広いので相互作用が起きにくく、したがってエネルギー損失も少ない。試料が結晶体かどうかによっても異なる。試料が全体として、あるいは μm 単位以上の大きさでは結晶でなくても、オージェ電子や光電子の平均自由行程の大きさ ($5\text{\AA} \sim 50\text{\AA}$) では結晶性があるかもしれない。このときは回折現象やチャネリング現象（これも回折現象とみなせるが）により異常吸収や異常反射をうけて平均自由行程が変化する。表面ポテンシャルバリアは文字通り空間に電子が飛び出そうとすると、ある値以上のエネルギーを必要とするもので、これも金属・半導体・絶縁体によって異なり、Dekker³⁰⁾ によると、Pt で 160 eV, Ge で 143 eV, MgO で 20.5 eV というふうに絶縁体の方が小さい。ただ、この表面ポテンシャルバリアは SEM における2次電子像のように、電子の個数総量の変化を問題にするときは関係が深いのか、電子分光で1個の電子のエネルギー値を問題にしているときは、エネルギーシフトあるいは角度分布の変化として扱われる。エネルギー損失としてはフォノン励起（結晶格子の熱振動励起）もあるが、これによるエネルギー損失は非常に小さい (100 meV 程度以下) ので無視できる。

Table 7 Mean free paths of low energy electrons in solid targets

	100	200	500 eV
Al	2.21	3.88	8.95 $\text{\AA}$
Fe	0.73	1.22	2.70 $\text{\AA}$

Table 8 Mean free paths of low energy electrons in a solid target

	10	15	20	25-50 eV
	50.1	17.5	8.3	5 $\text{\AA}$

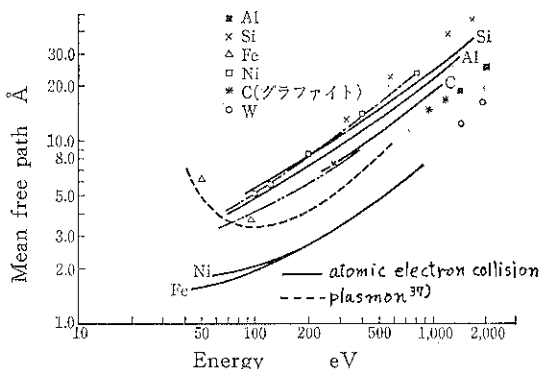


Fig. 10 Mean free paths of low energy electrons.³⁶⁾

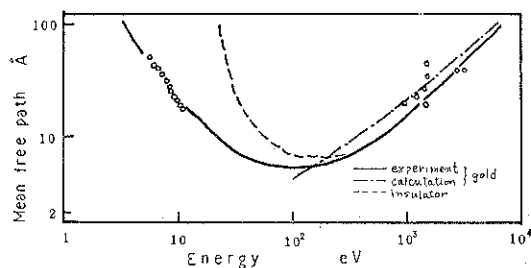


Fig. 11 Mean free paths of electrons in a gold target and an insulator.³⁹⁾

さて平均自由行程 λ は幾つかの計算式と実験値から概略求められているが、統一的な結論には至っていない。そこで、ここでは並列的に紹介しておく。(2), (3), (4)式も平均自由行程を求める式である。ただし 100 eV 程度以上の Rutherford 散乱領域でのものである。(4)式は $\beta = 5.44 Z^{2/3}/V$ が非常に小さいとき ($\beta+1 \approx 1$ のとき) とことわっており、1000 eV 程度以下 100 eV 程度以上では $\beta+1$ をそのまま残して、

$$\lambda = 5.54 \times 10^{-2} V A \{ (5.44 Z^{2/3}/V) + 1 \} / \rho Z^{1/3} (Z+1) \quad (31)$$

となる。

10 eV ~ 50 eV 領域に対して Kanter³¹⁾ や Palmberg³²⁾ は

$$\lambda = 10^{(-2.6 \log E + 4.3)} (\text{\AA}) \quad \begin{cases} 10 \leq E \leq 25 \text{ eV} \\ \lambda = 5 \text{\AA} \quad 25 \leq E \leq 50 \text{ eV} \end{cases} \quad (32)$$

を与えた。

(31)式から計算した例 (Al と Fe 中の 100 eV, 200 eV, 500 eV の電子) を Table 7 に, (32)式より求めた 10 eV, 15 eV, 20 eV, 25~50 eV の値を Table 8 に示す。

λ は電子の吸収係数 μ (格子電子励起によるものを μ_e , プラズモン励起によるものを μ_p とする) の逆数であるので, μ 値から求められる。Lotz³³⁾ のイオン化断面積から次式の μ_e が導かれる³⁴⁾。

$$\mu_e = N \sum_{nl \leq n_0 l_0} Z_{nl} a_{nl} \frac{\ln(E/E_{nl})}{EE_{nl}} \cdot [1 - b_{nl} \exp\{-c_{nl}(E/E_{nl} - 1)\}] \quad (33)$$

N : 原子数密度

Z_{nl} : nl 準位の電子数

E_{nl} : nl 準位の結合エネルギー

a_{nl}, b_{nl}, c_{nl} : 各準位のイオン化断面積の挙動を示す係数 (Lotz³³⁾)

また μ_p は Ferrell³⁴⁾ が次式を与えた。

$$\mu_p = \frac{\omega_p e^2}{2\hbar v^2} \ln \left(\frac{V^2 k_c^2 + \omega_p^2}{\omega_p^2} \right) \quad (34)$$

ω_p : バルクプラズモンの振動数

V : 電子速度

k_c : プラズモンのカット波数

(33)式と(34)式より計算した結果³⁶⁾ と Shelton³⁷⁾ が示した値を Fig. 10³⁶⁾ に示す。

100 eV 以上の領域ではほとんどプラズモン励起であるとして次式が得られている³⁸⁾。

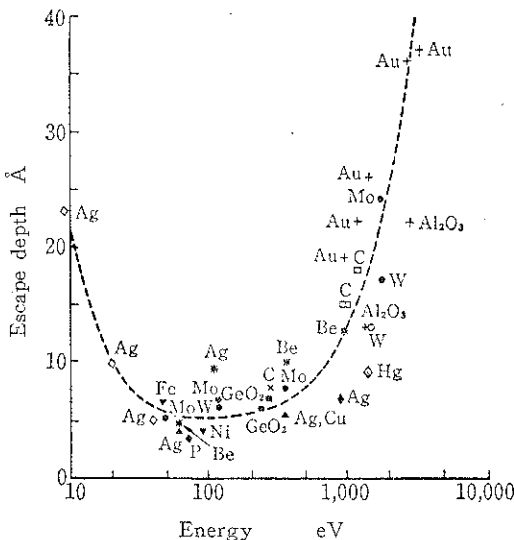


Fig. 12 Average escape depths of low energy electrons in solid targets.⁴⁰⁾

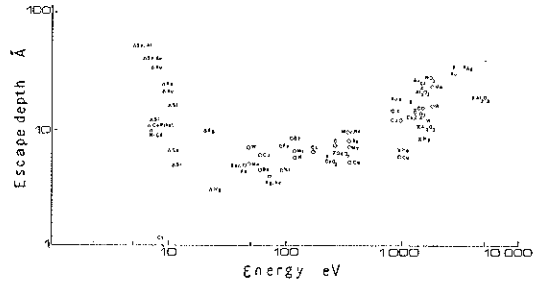


Fig. 13 Escape depths of low energy electrons in solid targets.⁴¹⁾

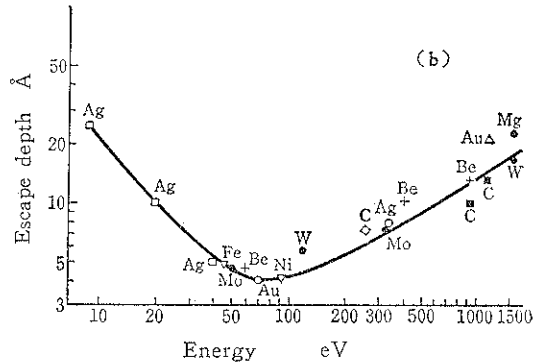


Fig. 14 Escape depths of low energy electrons in solid targets.³²⁾

$$\frac{1}{\lambda(E)} = \sqrt{3} \frac{R}{E} r_s^{-3/2} \ln \left\{ \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{2/3} \frac{E}{R} r_s^2 \right\} \quad (35)$$

a_0 : ボア半径 0.53 Å

r_s : a_0 単位で測った電子 1 個あたりの平均半径
($r_s = (3/4\pi n)^{1/3}/a_0$)

R : リドベルグ定数 13.6 eV

(35)式による計算値と実験値が Fig. 11³⁹⁾ に示されている。

これらの他にも脱出深さとして示されているものに Riviere⁴⁰⁾ の実験値 Fig. 12, Brundle⁴¹⁾ の実験値 Fig. 13, Palmberg³²⁾ のまとめた値 Fig. 14 などがある。

以上の結果をまとめてみると, 報告によって多少の違いはあるが, 50 eV~100 eV で最小値 5 Å を示し, 低エネルギーでは長くなって 10 eV で約 20 Å, 高エネルギー側でも長くなり 1500 eV で約 20 Å, 高エネルギー側でのエネルギー依存度は $E^{0.5}$ 程度である。

4. 分析深さ

実際の分析装置で, 実試料分析を行なうときの分析深さは, 1, 2, 3 項で述べてきた基本的な要因以外にも考慮しておくべきことが幾つかある。たとえば,

- (1) 脱出時の減衰による検出信号の深さ分布
- (2) 励起源が斜入射の場合
- (3) 信号検出方向が斜めの場合
- (4) 分析系の性能の問題
- (5) 合金・化合物において成分・スペクトル毎に励起深さや脱出深さが異なることに対する解釈などである。この5項目について考察してみる。

(1) 減衰とはもちろん信号電子の個数のことでありエネルギー減衰ではない。これは当然 exponential の分布曲線となる。したがって平均脱出深さと最大脱出深さには違いが生ずるが(多くの場合約2倍)、通常の装置における次の(2),(3)を考えると Fig. 12-14 の値は最大深さに近いと考えられる。

(2) 入射角を θ とすると単純に考えて、侵入深さは直角入射の場合の深さ d_p に対して $d_p \sin \theta$ となる。X線励起のときはこの値を用いて特に問題はない。ただ、結晶性試料のときには入射角によっては回折現象が生じて、試料励起効率が変化するので、これに対する配慮が必要となる。電子線励起の場合も基本的には $d_p \sin \theta$ が侵入深さということになるが、入射電子の試料内エネルギー分布や背面散乱電子による損失を考慮すると、単純に $d_p \sin \theta$ だけでは考えられない。入射電子の入射直後の散乱角 ω と θ との関係について見てみると、 θ が ω (入射電子の 90% は ω_1 以内に散乱する)や ω_2 (同じく 99%) より小さいときは、入射電子の中で試料内原子と非弾性散乱を起こさずに(すなわち試料励起をせずに)脱出してしまうものが増加してくる。つまり、斜入射の場合、励起深さが浅くなり、しかも最表面の単位面積あたりの励起量は減少する可能性が大きい、ただし、 U 値や R_1 値の関係で微妙に変化する。

(3) 信号取り出し角度を ϕ とすると、これも単純に考えれば、脱出深さ d_e が $d_p \sin \phi$ となる。しかし、表面ポテンシャルバリアの効果を考えると、斜めに脱出するときの方が効果を強く受けるので、結局より浅いところからしか脱出できなくなる。さらに、脱出角度分布はもともと cosine と考えられるので、 θ が小さくなると脱出量も減少する。

(4) 分析系の性能面というのは一般論では云えないものが多く、個々の装置毎に考えなければならないが、たとえば検出立体角内での角度分布やアナライザー透過率のエネルギー特性などが関係してくる。

(5) 試料が決まれば入射X線や入射電子の試料内深さ分布は決まる。そしてX線励起による光電子やオージェ電子の発生量の深さ分布も決まり、どのエネルギーの信号電子もX線の減衰曲線と相似形となる。これに対して電子励起によるオージェ電子の発生量の深さ分布は様

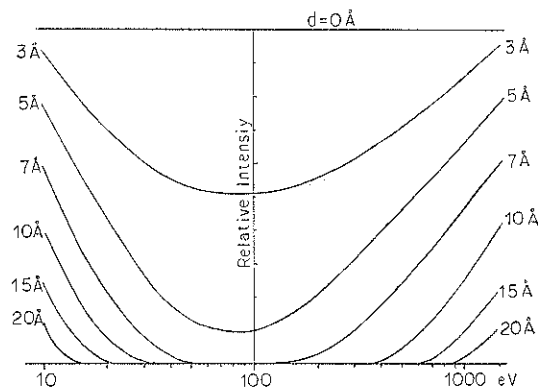


Fig. 15 Depth distributions of the electrons which are generated at this position and which escape from the top surface.

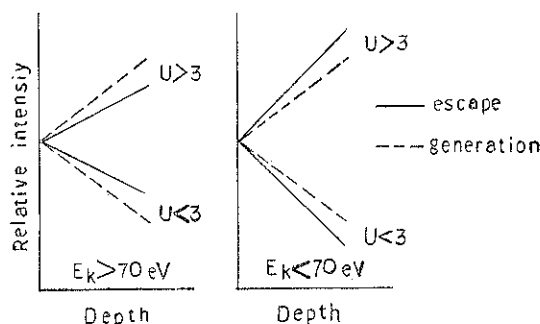


Fig. 16 Depth distributions of generation and escape electrons.

様な形をとることを3-1項で述べた。脱出深さのエネルギー依存性については3-2項でほぼ明らかになった。そこでこれらを組み合わせる次のような傾向が概念的に導かれる。

各深さ毎からの脱出信号量は Fig. 15 のようになる。この図は各深さでの発生量は信号電子のエネルギーが異なっても同じと仮定して、 $d=0$ からの脱出量を1として表示してある、深さ方向に成分分布が不均一の問題となる。たとえば 70 eV に信号電子を有する成分 A が表面 0~5 Å にのみ存在し、1000 eV に信号電子を有する成分 B が 5 Å より深いところにのみ存在する場合、測定上は A と B が共存しているかようになる。また 5 Å より深いところに A, B が共存していても、B 単独存在のようなデータとなる。

次に、電子励起のオージェ電子の場合に起き得ることであるが、発生量の深さ分布が条件によって減少・ほぼ一定・増加を示すことを先に述べたが、70 eV 程度より大きいエネルギー信号電子を分析対象としている場合と小さいエネルギーの場合では、「成分による検出深さ分

布の違い」に変化が生ずる。入射エネルギー E_0 に対して $1/3 \cdot E_0$ 程度より小さいエネルギー信号電子 (E_K -小) (成分 C とする) と大きい信号電子 (E_K -大) (成分 D とする) の発生深さ分布は, 前者が増加, 後者が減少傾向を示すので, 検出された信号量からは C・D 成分比の深さ分布が一定でなくなる。このとき両信号電子のエネルギーが 70 eV 程度より大きいときは (E_K -大) の方が (E_K -小) より脱出しやすいので見かけ上成分比の深さ変化が少なくなる傾向を示す。逆に 70 eV 程度より小さいときは, 深さによる成分比の違いがより大きくなる (Fig. 16)。

おわりに

XPS や AES の分析深さというのは, 一口で云ってしまえば 0~20Å であり, 試料の違いや分析条件の違いによる変化はそれほど大きいものではない。けれど, そもそも表面分析という分野では深さ 1Å・1 原子層の違いが問題になるかもしれないので, 0~20Å の中で信号分布が重要な意味を持つことがある。そして, このことを定量的に扱うとなると, とたんに複雑な各種要因にぶつかり, かなり面倒な手順をふまないと解析できなくなる。本稿の冒頭で「……整理する」といったにもかかわらず, 羅列に終わってしまったようであるが, 幾分なりとも参考になることが記述できていたとしたら幸いである。

文 献

- 1) J. C. Riviere: *Practical Surface Analysis* (ed. D. Briggs and M. P. Seah) (1983), John Wiley and Sons, New York, p 17.
- 2) H. A. Bethe, M. E. Rose and L. P. Smith: *proc. American Phil. Soc.* **78** (1938) 573.
- 3) K. Murata, T. Matsukawa and R. Shimizu: *Jap. J. Appl. Phys.* **10** (1971) 878.
- 4) G. Wentzel: *Physik*, **40** (1927) 590.
- 5) B. P. Nigam, M. K. Sundersen and Wu Ta-You: *Phys. Rev.* **115** (1959) 491.
- 6) H. A. Bethe: *Ann Physik Lpz.* **5** (1930) 325.
- 7) R. D. Birkhoff: *Hdb. der Physik XXXIV* (1956), Springer Verlag, Berlin, p 53.
- 8) P. Duncumb and C. da Casa: *Conf. Electron Probe Microanalysis* (1967), Inst. Phys. and Physical Soc. London.
- 9) K. Murata, M. Kotera and K. Nagami: *Microbeam Analysis* (ed. D. E. Newbury) (1979), San Francisco Press, Inc. San Francisco, p 35.
- 10) K. Murata, M. Kotera and K. Nagami: *J. Appl. Phys.* **54**(2) (1983) 1110.
- 11) M. Kotera, K. Murata and K. Nagami: *J. Appl. Phys.* **52**(2) (1981) 997.
- 12) M. Kotera, K. Murata and K. Nagami: *J. Appl. Phys.* **52**(12) (1981) 7403.
- 13) K. Kanaya and S. Okayama: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **5** (1972) 43.
- 14) 副島啓義: 博士論文 (大阪大学) 1979.
- 15) G. D. Archard: *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 1505.
- 16) R. Castaing: *Advance in Electronics and Electron Physics* **13** (1960) Academic Press, New York, p 317.
- 17) K. Kanaya and S. Ono: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **11** (1978) 1495.
- 18) N. F. Mott and H. S. W. Massey: *The Theory of Atomic Collision* (1947) Clarendon Press, Oxford.
- 19) C. R. Worthington and S. G. Tomlin: *Proc. Phys. Soc.* **69** (1956) 401.
- 20) M. Green and V. E. Cosslett: *Proc. Phys. Soc.* **78** (1961) 1206.
- 21) L. T. Pockman, P. L. Webster, P. Kirkpatrick and K. Harworth: *Phys. Rev.* **71** (1947) 330.
- 22) R. Castaing and J. Henoc: *X-ray Optics and Microanalysis* (ed. R. Castaing, P. Deschamps and J. Philibert) (1966) Hermann Paris, p 120.
- 23) R. Castaing and J. Deschamps: *J. Phys. Radium* **16** (1955) 304.
- 24) R. Shimizu, K. Murata and G. Shinoda: *X-ray Optics and Microanalysis* (ed. R. Castaing, P. Deschamps and J. Philibert) (1966) Hermann, Paris p 127.
- 25) H. E. Bishop: *Proc. Phys. Soc.* **85** (1965) 855.
- 26) D. B. Brown, D. B. Wittry and D. F. Kyser: *J. Appl. Phys.* **40** (1960) 1627.
- 27) G. Shinoda, K. Murata and R. Shimizu: *Quantitative Electron Probe Microanalysis* (ed. K. F. J. Heinrich) (1968), NBS Special Publ.
- 28) K. Murata, T. Matsukawa and R. Shimizu: *X-ray Optics and Microanalysis* (ed. G. Shinoda, K. Kohra and T. Ichinokawa) (1972) Univ. of Tokyo Press, Tokyo, p 105.
- 29) 染野 楳, 安盛岩雄編: 「表面分析」(1976) 講談社, p 132.
- 30) A. J. Dekker: *Solid State Phys.* **6** (1958) 251.
- 31) H. Kanter: *Phys. Rev.* **1** (1970) 522.
- 32) P. W. Palmberg: *Anal. Chem.* **45** (1973) 549 A.
- 33) W. Lotz: *Z. Physik*, **232** (1970) 101.
- 34) 染野 楳, 安盛岩雄編: 「表面分析」(1976) 講談社, p 136.
- 35) R. A. Ferrell: *Phys. Rev.* **101** (1956) 554.
- 36) 染野 楳, 安盛岩雄編: 「表面分析」(1976) 講談社, p 137.
- 37) J. C. Shelton: *Surface Sci.* **44** (1974) 305.
- 38) 中村勝吾, 岩崎 裕: 物理分析講座VI (1982) 日刊工業新聞社, p 12.
- 39) 中村勝吾, 岩崎 裕: 物理分析講座VI (1982) 日刊工業新聞社, p 11.
- 40) J. C. Riviere: *Contemp. Phys.* **14** (1973) 513.
- 41) C. R. Brundle: *J. Vac. Sci. Technol.* **11** (1974) 212.