

3. XPS の 定 量 性

広 川 吉之助

東北大学金属材料研究所 〒980 仙台市片平2丁目1の1

(1986年3月29日 受理)

Quantitative X-ray Photoelectron Spectroscopy

Kichinosuke HIROKAWA

The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University
Katahira 2-1-1, Sendai-shi, 980

(Received March 29, 1986)

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is one of the effective tools for surface analysis. It has been said that basic principle of XPS is not so complicated, so the quantitativity is better than other methods like AES (Auger electron spectroscopy) or SIMS (secondary ion mass spectrometry). In this report the quantification by XPS and the limitations are briefly described.

1. は じ め に

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) の励起過程は AES (Auger electron spectroscopy) などに比較して単純であるため、定量分析はかなり正確にできる管であると言われている。

広い束縛エネルギー範囲にわたる XPS スペクトルの一例を Fig. 1 に示す。非常におおまかな定量分析は、この広範囲走査プロファイルのスペクトルのピーク強度比

で行われている場合もある¹⁾。また各スペクトルの一例は Fig. 2 のように示され元素の状態変化でサテライトの出現や化学シフトが観測される。このサテライト出現や化学シフトの応用で状態分析をスペクトル線の強度(ピーク面積)から定量分析を行う事になる。

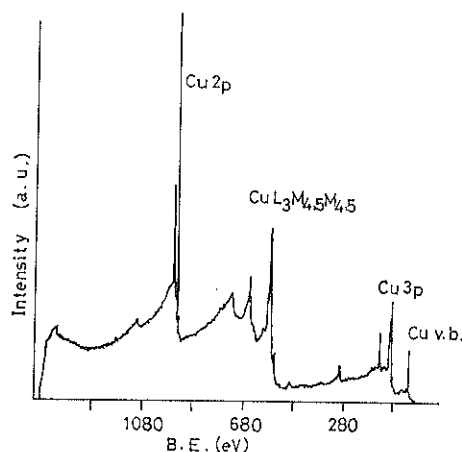


Fig. 1 XPS wide-scan spectrum of copper metal.

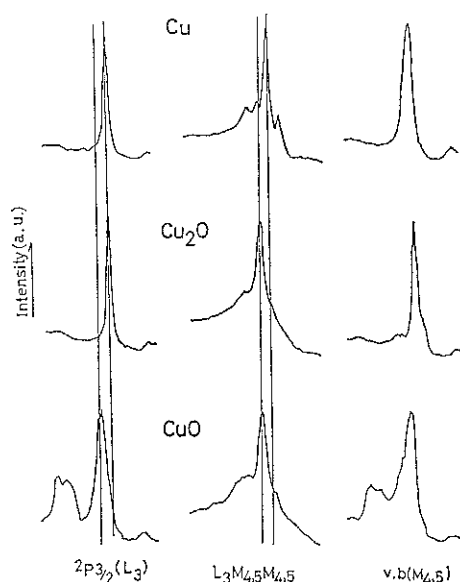


Fig. 2 XPS spectra of copper and copper oxides.

2. 定 量 性

機器分析である XPS においては定量のために標準試料は不可欠である。しかし一般的に XPS を始めとする表面分析では標準試料の調製は困難か不可能である。そのため定量的な測定は定性的な測定に比較して立ちおけていることは否定できない。ある特定の表面状態を規制できる一連の試料に対しては標準試料群を作製して検量線を作製するか補正係数を求めて分析を行うことができる。しかし実際には試料の成分・組成範囲、そして表面状態が常時一定であるような場合はまれで、かつすべての未知試料に対する標準試料群の調製は困難である。そのため、あらゆる場合に応用できる方法として物理的に得られるか、実験的に求められたパラメータを使用する定量分析法が有効であろう。それは XPS の強度式に各種のパラメータを導入して応用する方法である²⁻⁶⁾。

Fig. 3 において X 線の照射に対し表面下 z のところ dz の厚さから電子が脱出して来るとすると、その電子数 dN_i は(1)式のように示される。

$$dN_i = k I_0 \left\{ 1 + \frac{\beta_i}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \alpha - 1 \right) \right\} \cdot \sigma_i \cdot S_i \cdot n_i \cdot \frac{R}{\sin \theta} \cdot \exp \left(\frac{-z}{\lambda_i \cdot \sin \theta} \right) dz \quad (1)$$

ただし X 線の固体中における平均自由行程は電子線に比較して数オーダー大きく、電子線の脱出する範囲ではほとんど減衰しないと見る。 n_i は単位体積当り i 元素の原子数、 σ_i は i 元素 l 殻の電子の光イオン化断面積、 λ_i は i 元素 l 殻からの電子の平均自由行程、 S_i は i 元素 l 殻からの電子に対する分光器関数、 R は表面粗さ係数、 k は装置の幾何学的配置に関する常数、 I_0 は X 線束、 β_i は i 元素 l 殻からの電子の角度分布関数

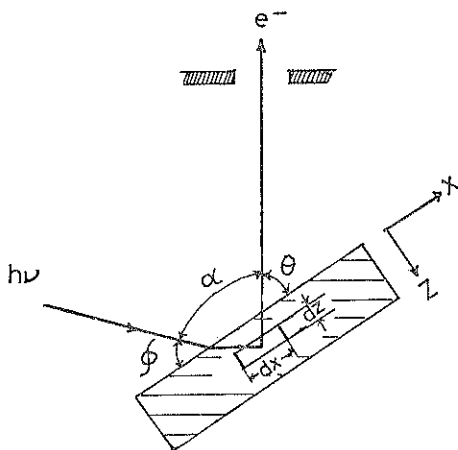


Fig. 3 Geometry of XPS.

における asymmetry parameter である。X 線の入射角 ϕ にはほとんど依存せず (一般の装置はそうに取り扱ってよい場合が多い) かつ脱出電子はそのエネルギーを変化しないとする。今試料が一応均一とし、(1)式を 0 から ∞ まで積分すれば充分厚い試料からの平均 (脱出深さ内) 電子線強度は(2)式のように得られる。

$$N_i = k I_0 \cdot n_i \cdot \lambda_i \cdot \sigma_i \cdot S_i \cdot \left\{ 1 + \frac{\beta_i}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \alpha - 1 \right) \right\} R \quad (2)$$

もちろん電子の脱出深さより薄い膜厚 t の場合には 0 から t まで積分したり、平均元素からの強度変化を測定する場合には(1)式を展開して計算を行えばよい。表面定量分析ではこの(1)式を基本として導出した式を組み合わせるが表面にかなり厚い汚染膜が存在する場合にはその影響を考える必要がある。

いま表面汚染がほとんどない場合、試料中の二元素 a, b の強度比は(3)式のように示される。すなわち電子の脱出深さまでの平均原子組成の比 n_a/n_b を求めることができる。

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{n_a \cdot \lambda_a \cdot \sigma_a \cdot S_a \cdot \left\{ 1 + \frac{\beta_a}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \alpha - 1 \right) \right\}}{n_b \cdot \lambda_b \cdot \sigma_b \cdot S_b \cdot \left\{ 1 + \frac{\beta_b}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \alpha - 1 \right) \right\}} \quad (3)$$

この原子比を求める方法は試料の表面粗さの効果を無視出来る事などから相対的な定量値を求める場合には有効である。XPS の場合にはこれらのうち(3)式的应用による定量分析は次に述べる物理的・実験的パラメータを使用し標準試料群を使用することなく標準物質による標準スペクトルが知られていれば容易に実行できる。

では使用するパラメータとしては、まず光イオン化断面積 (σ) であるが、これは実験的には電子の脱出深さが明確にわかれば測定が可能である。しかし電子の脱出深さに関しては後で述べるように多くの説や電子の運動エネルギーとの関係を示す式が提案されているのが現状である。そのため single-potential Hartree-Slater 原子モデルを想定して計算された光イオン化断面積が Al K α ならびに Mg K α 線に対して与えられているのでそれを用いる。Scofield⁷⁾ により計算されたこれらの値は、しばしば電子の脱出深さをその運動エネルギーのある関数と仮定して求めた実験値との比較で引用され、よく一致している事が確かめられている⁸⁾。ただし、single-potential atomic model からの計算値であるため各種化合物の最外殻レベルの電子に対して使用できない事は明らかであるが、内殻レベルの電子に対しては一応使用できるとする。Fig. 4 に Al K α 線に対する値を示しておく。脱出電子の角度分布関数における asymmetry parameter (β)

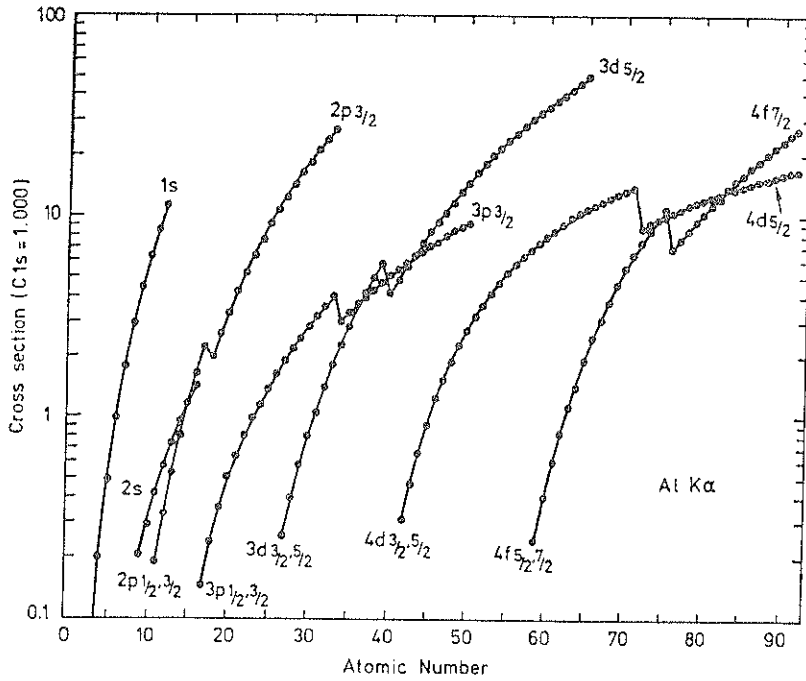


Fig. 4 Photoionization cross-sections versus atomic number calculated by Scofield.

Table 1 Asymmetry parameter, β , for Al $K\alpha$ (1486.6 eV) X rays incident on atoms⁹⁾.

Z	β	Z	β	Z	β	Z	β
2p	5 0.38	3d	25 0.83	4d	40 1.16	5p	50 1.71
	10 0.69		30 0.98		45 1.23		55 1.71
	15 1.09		35 1.10		50 1.28		60 1.73
	20 1.35		40 1.16		55 1.32		65 1.73
	25 1.46		45 1.20		60 1.33		70 1.73
	30 1.40		50 1.20		65 1.33		75 1.73
3p	15 1.05	4p	55 1.14	4f	70 1.31	5d	80 1.72
	20 1.28		60 0.97		75 1.26		85 1.72
	25 1.43		65 0.62		80 1.23		90 1.71
	30 1.52		35 1.59		85 1.16		95 1.70
	35 1.58		40 1.63		90 1.06		100 1.69
	40 1.61		45 1.67		95 0.91	6p	75 1.35
	45 1.61		50 1.69		100 0.89		80 1.35
	50 1.58		55 1.70		60 1.02		85 1.35
	55 1.48		60 1.70		65 1.04		90 1.34
	60 1.19		65 1.69		70 1.05		95 1.32
			70 1.68		75 1.04		100 1.31
			75 1.65	6d	80 1.03	7p	85 1.74
			80 1.62		85 1.00		90 1.74
			85 1.56		90 0.95		95 1.74
			90 1.47		95 0.89		100 1.73
			95 1.33		100 0.81		
			100 0.99				

は Reilman ら⁹⁾により Table 1 のように与えられている。 $\alpha=90^\circ$ では $(1+\beta/4)$, $\alpha=54.7^\circ$ では β に関する項が 1 となり俗に magic angle と言われている。この値は -1 から +2 の間ばば一定で原子比の算出に対してはそれほど大きな重みを持たない。

物質中における電子の平均自由行程 (λ) についてはそ

の運動エネルギー (E_e) との間に Fig. 5 に示すような関係 (universal curve とも言われる) が認められている。これは AES の場合も同様であるが (1) 実験的に得られた λ は $E_e^{0.5-0.8}$ に比例する^{2,10)}。(2) Powell¹¹⁾ による計算式, (3) Lotz の式¹²⁾, (4) Penn の式¹³⁾, (5) Seah-Dench¹⁴⁾ により統計的に求められた式などがあて

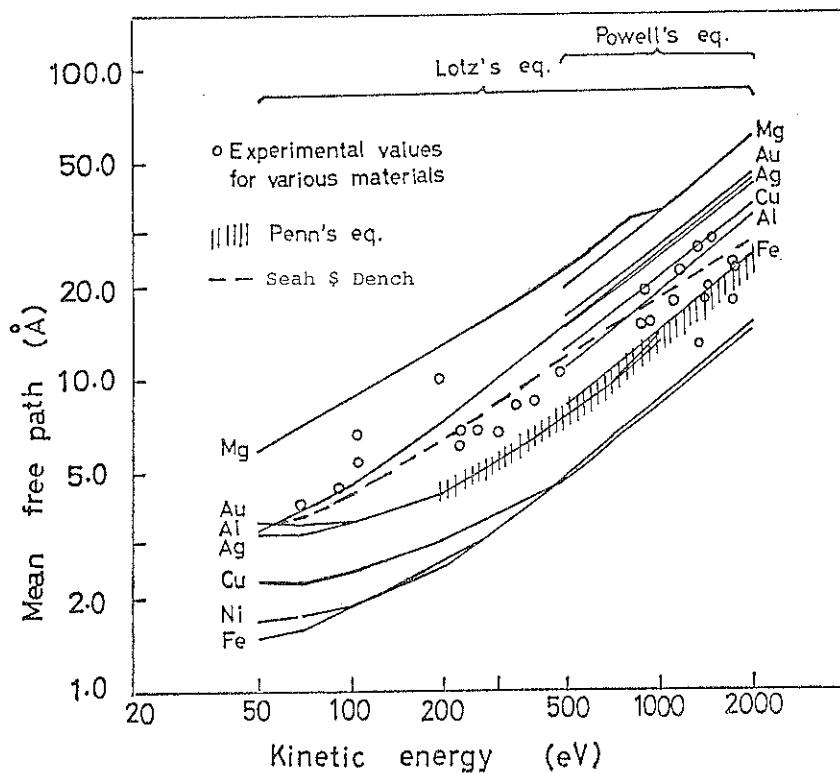


Fig. 5 Mean free paths of electrons versus their kinetic energy obtained by various equations and experiments.

Table 2 Relative inelastic mean free paths calculated by various formulae

	Seah and Dench's equation* (inorganic)	Penn's equation	$E_k^{0.7}$	$E_k^{0.5}$
$\frac{\lambda(\text{Ni } 2p_{3/2})}{\lambda(\text{Cu } 2p_{3/2})}$	1.06	1.09	1.09	1.08
$\frac{\lambda(\text{Ti } 2p_{3/2})}{\lambda(\text{Zr } 3d)}$	0.89	0.83	0.85	0.89

* Monolayer thickness of 0.15 nm is taken.

はめられている。いずれも E_k 約 200 eV 以上の電子について適用が可能であるが、(3)式のように原子比を求める場合はそのエネルギー差がさほど大きくないかぎり、いずれの式を応用しても Table 2 のように試料の状態に大差がないかぎり大きな差を各式の間で認められない¹⁵⁾。

装置関数(S)^{3,16)}は sensitivity factor または analyzer drightness と呼ばれ、電子の運動エネルギーに対する検出器を含めての分光系の計測効率の依存性を示した係数で定量分析の場合には、もっとも大きな影響を示す。これは分光系の採用している分光方式、検出器の効率、

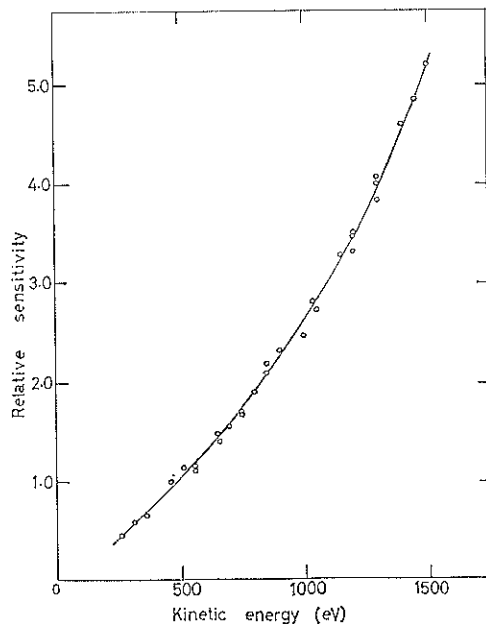


Fig. 6 Instrumental sensitivity factors for an AEI ES 200 spectrometer obtained by bias-method.

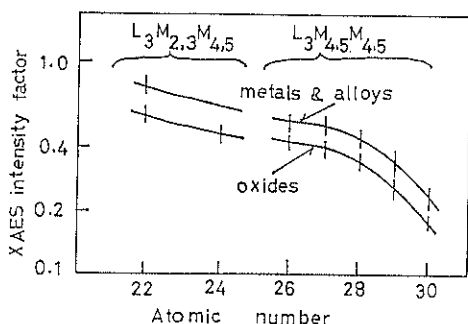


Fig. 7 X-ray excited Auger intensity factors experimentally obtained.

スリット幅などによる効果などで一定条件すなわち定量測定条件で各装置に対し必ず求めておく事が定量分析では必要である。Fig. 6 にその一例を示すが一般には簡単にこの装置関数を測定できる装置が少ないこともあって、強度補正係数に対する報告、ならびに強度に関するデータを他の文献値と比較する場合には、この係数をどのように取り扱っているかに注意する必要がある。

表面の粗さ係数 (R) も電子線強度に大きな影響を与えるが (3) 式のように同一試料中の元素同士で強度比を求める場合には問題が少なくなる。もちろん粉末粒度も問題で粉末を単に混合して検量線を作製するような事は避けなければならない²⁾。

また XPS スペクトルに出現する X-ray excited Auger electron spectra は銅、亜鉛などの化合物では XPS スペクトルより大きな化学シフトを示すことが多く状態分析に有効に使用できる。これを用いて定量分析を行う場合には Fig. 7 に示すような Auger 電子強度係数 (Auger intensity factor) を求めておいて使用すると便利である。ただしこの Auger intensity factor には最外殻レベルの電子が関与しているため化合物状態により Fig. 7 のように差が出る事にも留意する必要がある⁶⁾。

これらのパラメータを用いて合金試料などを分析する場合には比較誤差約 10%^{3,6)}、複雑な試料では 20% 前後の誤差を覚悟する必要がある¹⁵⁾。このような標準試料群を使用しない分析法で、各パラメータを原子番号の関数に計算しなおし、電算機による計算を簡単にした方法も報告されている¹⁷⁾。

このように物理的・実験的に求めたパラメータを使用するだけでなく、適当な標準試料群で検量線を作製したり、これらパラメータの複数の組合せに相当する補正係数を実験的に求めて、より正確な分析を行う事も可能である。この場合には表面状態をかなり規制できる標準試料群が標準物質を使用する事はもちろんであるが、こ

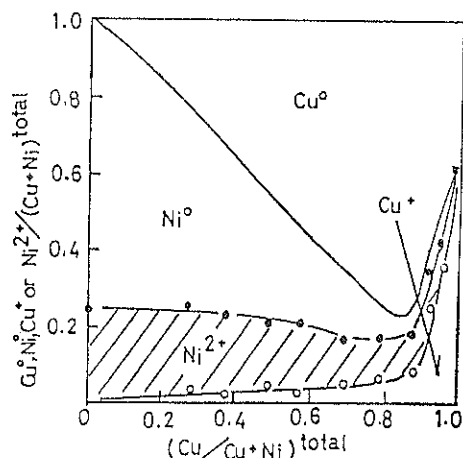


Fig. 8 XPS analytical results of Cu-Ni alloy surfaces filed in air versus their bulk compositions.

れらの物質は化学量論的に高真空中で安定に存在する事がのぞましい¹⁸⁾。すなわち (3) 式のうち

$$\left[\frac{\lambda_a^i \cdot \sigma_a^i \cdot S_a^i \cdot \left\{ 1 + \frac{\beta_a^i}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \alpha - 1 \right) \right\}}{\lambda_b^m \cdot \sigma_b^m \cdot S_b^m \cdot \left\{ 1 + \frac{\beta_b^m}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \alpha - 1 \right) \right\}} \right]$$

に相当する値を求め各物質共通の元素とそのレベルの組合わせて規格化して行けばかなり広い元素範囲にわたり補正係数すなわち相対感度係数を求める事ができる。この相対感度係数を実際試料にごく近い状態の物質から求めれば、かなり正確な分析値を期待できる。ただしこの係数にも装置関数の項が含まれているため各装置で値が異なり、他の報告の値をそのまま使用出来ない点に注意する必要がある。

定量結果の一例として空气中でやすり研摩した銅-ニッケル合金表面に存在する NiO 型の Ni^{2+} と Cu_2O 型の Cu^+ の存在割合を Fig. 8 に示しておく⁹⁾。

3. 問題点

XPS による定量的測定の問題点として、つぎのような事項がある。

(1) 真に目的表面を定量しているか (測定中、測定前に表面変化が起っていないか)、(2) バックグラウンドはどのようにして引くか¹⁹⁾、(3) 非電導性物質における charging の効果^{20,21)}、(4) ピークの convolution または deconvolution を行う場合の基本形の妥当性。例えば不等価原子を含む化合物のスペクトル形状はそこに含まれる原子の酸化数以外に配位状態も考慮する必要がある事^{6,22,23)}、(5) 表面汚染ならびに汚染炭素をエネルギー基

準としてどこまで信用できるか、(6)薄膜の平均厚さなど絶対値の測定に対する各パラメーターの評価²⁴⁾、(7)スパッタリング(X線照射)による表面の還元、分解、非晶質化などの問題点²⁵⁾などが残されている。

原理上解決不可能な問題もあるかも知れないが定量化と言う実用面に向けて実験的に解決出来る点も多くあるので、これらの問題点を念頭に置きつつ、XPSがより定量的測定に応用されるであろう事は、最近の実用例から明らかである。それは物性的測定と言う基礎的問題以外に、このXPSが角度分解測定を含め各種の表面測定に応用されるようになっているからである。

文 献

- 1) M. Czuha and W.M. Riggs: *Anal. Chem.* **47**, 1836 (1975).
- 2) K. Hirokawa and M. Oku: *Z. anal. Chem.* **285**, 192 (1977).
- 3) K. Hirokawa, M. Oku and T. Sato: *Z. anal. Chem.* **297**, 393 (1979).
- 4) M.F. Ebel: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **5**, 837 (1974).
- 5) M.F. Ebel: *Surf. Interface Anal.* **1**, 58 (1979).
- 6) K. Hirokawa and M. Oku: *Talanta* **26**, 855 (1979).
- 7) J.H. Scofield: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 129 (1976).
- 8) S. Evans, R.G. Pritchard and J.M. Thomas: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **14**, 341 (1978) etc.
- 9) R.F. Reilman, A. Msezane and S.T. Manson: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 389 (1976).
- 10) C.D. Wagner, L.E. Davis and W.M. Riggs: *Surf. Interface Anal.* **2**, 53 (1980).
- 11) C.J. Powell: *Surf. Sci.* **44**, 29 (1974).
- 12) W. Lotz: *Z. Phys.* **206**, 205 (1967) etc.
- 13) D.R. Penn: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **9**, 29 (1976).
- 14) M.P. Seah and W.A. Dench: *Surf. Interface Anal.* **1**, 1 (1979).
- 15) K. Hirokawa and Y. Danzaki: *Surf. Interface Anal.* **2**, 240 (1980).
- 16) 広川吉之助, 奥正興: *分析化学*, **32**, T 53 (1983).
- 17) M.F. Ebel, H. Ebel and K. Hirokawa: *Spectrochim. Acta* **37B**, 461 (1982).
- 18) K. Hirokawa and Y. Danzaki: *Surf. Interface Anal.* **4**, 63 (1982).
- 19) P. Steiner and H. Hoechst: *Z. Phys* **B35**, 51 (1979) etc.
- 20) G. Johansson, J. Hedman, A. Berndtsson, M. Klasson and R. Nilsson: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2**, 295 (1973).
- 21) C.R. Ginnard and W.M. Riggs: *Anal. Chem.* **46**, 1306 (1974) etc.
- 22) M. Oku and K. Hirokawa: *J. Appl. Phys.* **50**, 6303 (1979).
- 23) M. Oku and K. Hirokawa: *J. Solid State Chem.* **36**, 45 (1979).
- 24) K. Hirokawa, S. Suzuki, K. Abiko, H. Kimura and M. Oku: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **24**, (1981).
- 25) L.I. Yin, S. Ghose and I. Adler: *Appl. Spectrosc.* **26**, 355 (1972) etc.