

原 著 論 文 (2)

## XPS による金銅合金の定量 ——分析条件の検討——

吉 武 道 子・吉 原 一 紘

金属材料技術研究所 〒305 茨城県つくば市千現 1 丁目 2-1

(1990 年 2 月 28 日 受理)

### Study on Measurement Conditions for Quantitative Analysis of Au-Cu Alloys by XPS

Michiko YOSHITAKE and Kazuhiro YOSHIHARA

National Research Institute for Metals  
1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

(Received February 28, 1990)

The VAMAS Project (Versailles Project on Advanced Materials and Standards) was set up at the Economic Summit of Versailles in June 1982. A number of technical working parties have been organized. The VAMAS-SCA (Surface Chemical Analysis) working group-Japan is one of them, and has been active since 1985.

We have established the reliability of the quantitative analysis with AES using Au-Cu alloys as round robin specimens, and we have published the results elsewhere. As the next objective of VAMAS-SCA-JAPAN, we adopted the project on the improvement of the reliability of the quantitative analysis with XPS. To carry out this project, we decided to use Au-Cu alloys as round robin specimens.

To determine the measurement conditions, the effects of the followings on the quantitative analysis were investigated: (1) sputtering conditions, (2) X-ray source, (3) focus of analyzer, (4) angular dependence, (5) pass energy and (6) energy step of measurement. We found the measurement conditions that all participants in the round robin test could adopt.

### 1. 緒 言

最近、表面の科学や材料開発における表面分析の役割は非常に大きくなってきている。それにともない表面分析の定量精度の向上に対する要請が強くなっている。そこで、1982 年のサミット会議で新材料の測定法の標準化に関するプロジェクト (VAMAS プロジェクト) が発足したことを契機に、表面分析の分野でも、表面化学分析部会 (SCA) を設置した。わが国では 1985 年より、VAMAS-SCA-JAPAN 委員会を組織し、国際的な活動に対応している。1989 年までにオージェ電子分光法の定量分析精度の向上に関する研究が、プロジェクト参加

18 機関の間で、金銅合金を共通試料として用いて行われ、各自が純金と純銅を標準試料として適切な分析を行えば、各参加機関で測定された表面組成のばらつきは、5% 程度に収まることが報告された<sup>1)</sup>。

次に、オージェ電子分光法とともに重要な表面分析手法である X 線光電子分光法に関しても、定量分析精度の向上を計ることが必要であるということになり、現在 25 機関が共同で実験を行うことに同意している。そこで、さきにオージェ電子分光法の定量精度の向上に用いられた金銅合金を共通試料として用い、同様に定量精度の向上に関する研究を行うことにした。X 線光電子分光法の場合にも、オージェ電子分光法の場合と同様に、各参加機関の間で、できるだけ測定条件を共通とする必要がある。したがって、最適の共通測定条件を決定するために

第 9 回表面科学講演大会 (1989 年 11 月 27~29 日) にて発表。

測定条件が定量結果に及ぼす影響を調べた。

## 2. 実 験

### 2.1 実験装置

測定に使用した実験装置は、PHI社のX線光電子分光分析装置、ESCA 5400 MC型である。これはエネルギー分析器に半球型静電分光器を用いており、種々の運動エネルギー  $E$  を持つ電子を手前にあるリターディングレンズでパス・エネルギー  $E_p$  まで減速した後、エネルギー分光を行う。パス・エネルギーに対するエネルギー分解能は1.4%である。リターディングレンズの手前に静電レンズ（以下インプットレンズと呼ぶ）が配置されており、分析面積を最小  $0.2\text{mm}\phi$  まで絞れる。本実験では分析面積は  $1.1\text{mm}\phi$  である。またインプットレンズへの電子の取り込み角  $\omega$  は、リターディング比  $E/E_p = 12$  の時  $\pm 6^\circ$  という条件で実験を行った。

X線源はリニアモーションにより、可動な Mg 源 (PHI社 04-500) と石英により単色化される Al 源 (PHI社 04-548) を備えているが、本文中特に断らない場合はX線源として  $\text{MgK}\alpha$  を用いた。X線源、試料、エネルギー分光器の空間的配置を Fig. 1 に示した。X線-試料-分光器は同一平面上にある。本文中特に断らない場合の実験条件は、X線出力 400 W, 光電子検出角  $\beta$  (試料表面の垂線とエネルギー分光器のなす角)  $45^\circ$ , パス・エネルギー 35.75 eV, 測定間隔 0.1 eV である。

試料は純金、純銅、及び共通試料として用意されている金銅合金のうち、金の濃度 50% のものを用いた。これらの試料の組成等については別に記述してある<sup>1)</sup>。試料の清浄化は、加速電圧 2 kV のアルゴンイオンスパッタにより行った。

測定中の分析装置内の圧力は  $1 \times 10^{-7} \text{Pa}$  であった。

### 2.2 スペクトル強度の計算

スペクトル強度は、Au 4f についてはピーク位置を中心として  $-3.0\text{eV}$  から  $+8.0\text{eV}$  の範囲、Cu 2p<sub>3/2</sub> についてはピーク位置を中心として  $-4.0\text{eV}$  から  $+4.0\text{eV}$

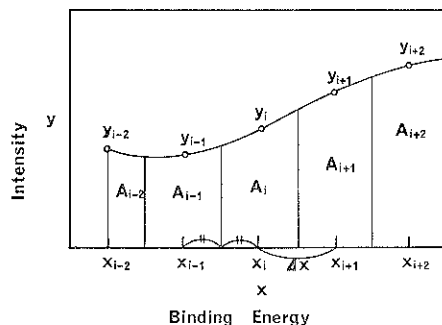


Fig. 2 Meaning of symbols used for calculation of intensity.

の範囲について、バックグラウンドを直線で差し引き、その上の面積を次式の計算ルーチンで求めた。以下の式で用いられている記号の意味は、Fig. 2 に示されている。面積  $A_i$  は  $(x_{i-1}, y_{i-1})$ ,  $(x_i, y_i)$ ,  $(x_{i+1}, y_{i+1})$  の3点を通る2次曲線  $y = ax^2 + bx + c$  を求めて、 $\int (ax^2 + bx + c) dx$  を  $x = x_{i-1} - 1/2 \Delta x$  から  $x = x_{i+1} + 1/2 \Delta x$  まで計算することによって得られる。ここで、 $\Delta x$  は測定間隔である。したがってスペクトル強度は測定エネルギー範囲における面積  $A_i$  の総和となる。一般式は次式のようになる。

$$\text{スペクトル強度} = \{3/8(y_1 + y_N) + 7/6(y_2 + y_{N-1}) + 23/24(y_3 + y_{N-2}) + \sum y_i\} \times \Delta x$$

## 3. 結果及び考察

### 3.1 表面の清浄化及び測定中の汚染

試料は加速電圧 2 kV のアルゴンイオンスパッタリングにより表面の C, O が観測されなくなるまでクリーニングを行った。イオンスパッタリングによる Au 及び Cu のスペクトル形状の変化は観測されなかった。また、X線を発生して測定している最中の表面汚染について調べるため、最表面での感度をあげるために光電子検出角  $\beta$  を  $75^\circ$  として、試料のスペクトルを、X線発生直後と3時間後とで測定した。3時間たっても表面汚染はまったく見られず、測定中における雰囲気からの汚染は無視できることが示された。

### 3.2 測定条件の強度に及ぼす影響

#### 3.2.1 X線の強度

Fig. 3 にX線を発生し始めてからの Au 4f のスペクトル強度の変化、及びX線を一端切って30分後にまた発生したときの Au 4f 強度を示した。X線源の出力が安定するにはある程度の時間が必要である。また、一度X線源を切ってから再びX線を発生させたときは、出力が安定してもX線を切る前と同じ強度で安定する保証は

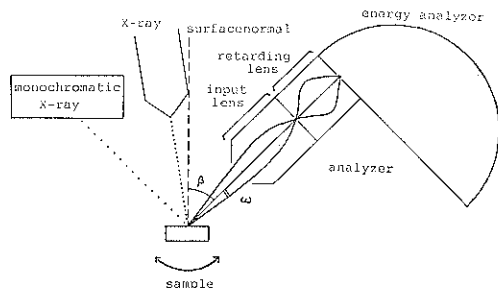


Fig. 1 Arrangement of X-ray source, sample and analyzer.

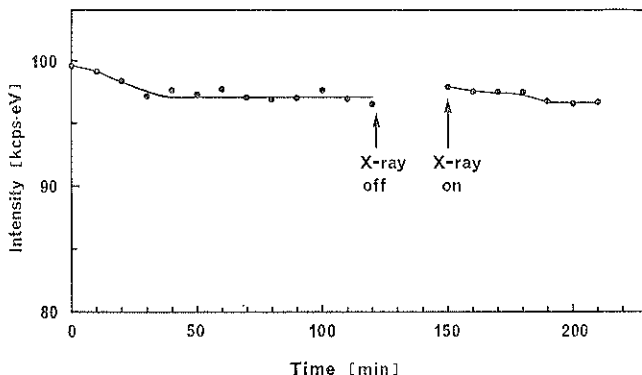


Fig. 3 X-ray intensity change with time.

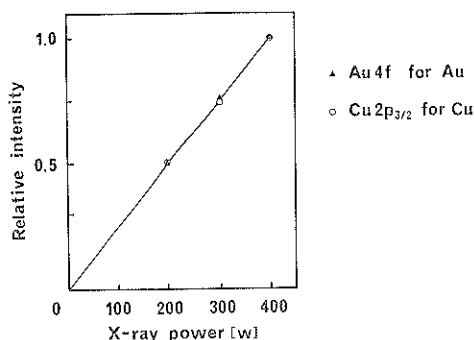


Fig. 4 Relation between X-ray power and spectrum intensity.

ない。従って、定量分析を行う際には各自のX線源の出力が安定したことを確認することが必要であり、全試料の測定が終了するまでX線を切らないことが望ましい。

Fig. 4に、X線源の出力を変えたときの純銅のCu 2p<sub>3/2</sub>の強度と純金のAu 4fの強度の変化をX線源の出力が400 Wの時の強度で規格化して示した。スペクトル強度はAu 4fもCu 2p<sub>3/2</sub>もX線源の出力に比例することがわかる。したがって、どのX線強度で定量を行っても同じ結果が得られるはずである。また、測定中の試料位置でのX線強度が測定でき、スペクトル強度をX線強度で規格化できれば、最も精密に定量分析が可能となる。このためには、試料位置におけるX線強度を測定する機構が必要となるので、現在検討中である。

### 3.2.2 試料位置

まずエネルギー分光器の焦点を求めるため、銀を蒸着したスリットを用いて分析領域がスリットの中にあるとき(強度最小)と銀蒸着面にあるとき(強度最大)の368.3 eV (Ag 3d<sub>5/2</sub>)の強度比を、スリットをエネルギー分光器に対して、近づけたり遠ざけたりして測定した。強度比が最小になった位置が、エネルギー分光器の焦点である。この位置に光学顕微鏡のカメラの焦点を合わせた。

次に純金を光学顕微鏡のカメラの焦点位置に合わせ、そこからエネルギー分光器に対して近づけたり遠ざけたりして、Au 4fのスペクトル強度の変化を測定した。エネルギー分光器の焦点とAu 4fのスペクトル強度の関係をFig. 5に示した。焦点に対して正の方向は試料が分光器に近づくことを表している。Fig. 5で1, 2, 8とあるのは、X線源の位置を変えた場合である。試料位置を分光器に対して動かすと、X線源と試料との距離も変化して試料上のX線強度が変化するため、一般にスペクトル強度が最大の位置と分光器の焦点とは一致しない。X線源を動かしたときに、強度最大の位置が変化するのは、X線源の移動が、試料が焦点位置にあるときのX線の光軸と一致していないためと考えられる。

試料位置が焦点からずれたときに、ピーク位置や半値幅に変化が現れるかどうかを調べた結果がFig. 6である。ピーク位置は測定範囲内で一定で、半値幅についても有意な傾向はみられなかった。したがって、焦点からのずれが結合エネルギーやスペクトル分解能に与える影響は無視できる。

焦点位置から試料がずれたときに、Au 4fとCu 2p<sub>3/2</sub>の強度がどのように変化するかを焦点位置の強度で規格化して示したのがFig. 7である。Au 4fとCu 2p<sub>3/2</sub>とで強度変化は同じである。したがって、焦点位置からずれた位置で合金試料のみの測定から相対感度係数を用いて定量を行っても、この場合は焦点位置に関係なく同じ定量結果が得られる。

原理的には分光器の焦点は電子の運動エネルギーに依存し、Au 4f(電子の運動エネルギー約1180 eV)とCu 2p<sub>3/2</sub>(電子の運動エネルギー約320 eV)とでは、焦点位置は異なり、試料位置による強度の変化は異なっているはずである。従って、合金試料のみの測定から相対感度係数を用いて定量を行う場合には、焦点位置からのずれが定量誤差を生じる。この場合でも、純物質試料と合

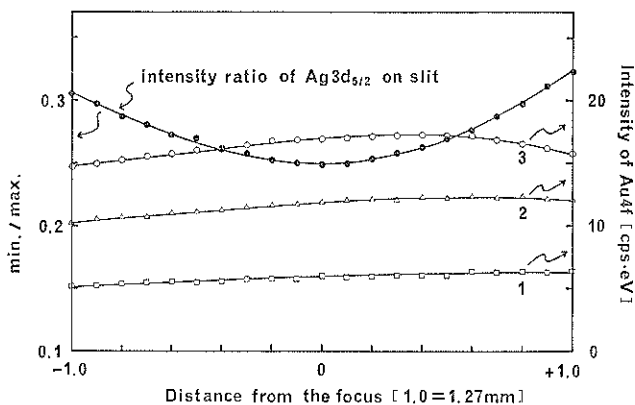


Fig. 5 Variation of intensity of Au 4f with sample position.

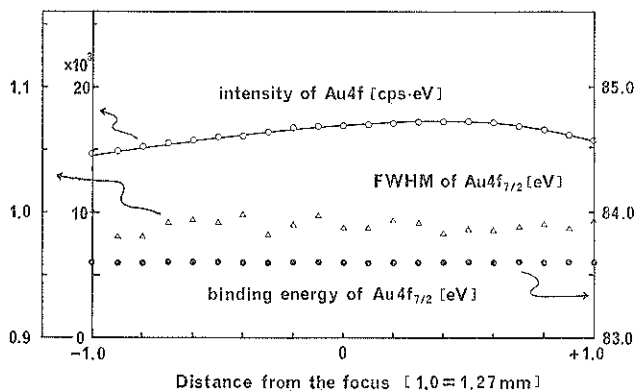
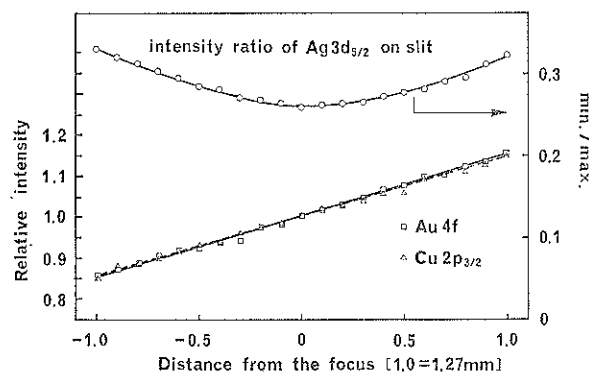


Fig. 6 Variation of FWHM (full width at half maximum) and binding energy of Au 4f with sample position.

Fig. 7 Variation of intensities of Au 4f and Cu 2p<sub>3/2</sub> with sample position.

金試料とて同じ位置で測定すれば、測定位置が焦点位置からずれていても適切な定量値が得られるはずである。

### 3.3.3 検出角度

Fig. 8 に検出角度  $\beta$  (試料表面の垂線とエネルギー分光器とのなす角) を変化させたときの純金の Au 4f 及

び純銅の Cu 2p<sub>3/2</sub> の強度変化を検出角 0° の時の強度で規格化して示した。Au 4f と Cu 2p<sub>3/2</sub> とで角度による強度変化が異なっている。このため、合金の場合には Fig. 9 に黒丸で示すように検出角を変えると Au 4f と Cu 2p<sub>3/2</sub> の強度比が変化する。純金と純銅における強

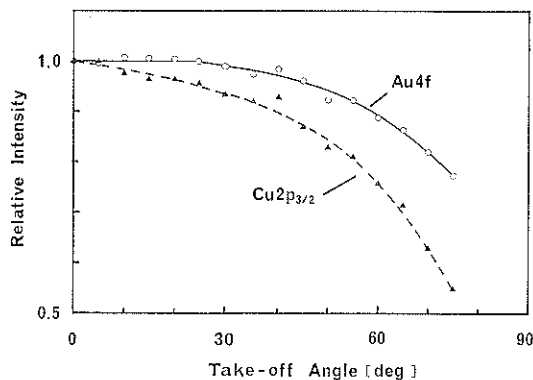


Fig. 8 Variation of intensities of Au 4f and Cu 2p<sub>3/2</sub> with take-off angle.

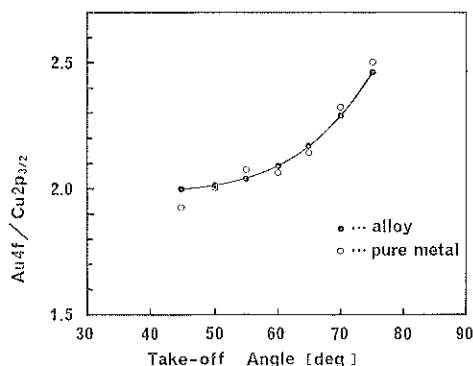


Fig. 9 Variation of intensity ratio (Au 4f)/(Cu 2p<sub>3/2</sub>) with take-off angle.

度比の角度変化を Fig. 9 に白丸で示した。ただし、検出角 0° の時の合金の Au 4f と Cu 2p<sub>3/2</sub> の強度比と、純金の Au 4f と純銅の Cu 2p<sub>3/2</sub> の強度比とが同一になるように補正した。黒丸と白丸とが同じ曲線上にあることから、Au 4f と Cu 2p<sub>3/2</sub> の強度比の角度変化が金の濃縮によるものでないことがわかる。したがって、純物質試料と合金試料とで同じ角度で測定するならば、定量結果は角度に依存しないと考えられるが、合金試料のみを用いて Au 4f と Cu 2p<sub>3/2</sub> の強度比から相対感度係数により濃度を求める場合には、検出角度により異なる濃度が得られる。

### 3.3.4 パス・エネルギー

Fig. 10 には、純金の Au 4f と Au 4p<sub>3/2</sub> のスペクトル強度のパス・エネルギーによる変化と、その強度比 (Au 4p<sub>3/2</sub>)/(Au 4f) のパス・エネルギーによる変化を示した。強度比の変化は、パス・エネルギーが 20 eV から 90 eV に変化したとき約 10% である。実際の定量の際には 50 eV 以下のパス・エネルギー値を用いるので、強度比の変化は 2~3% である。

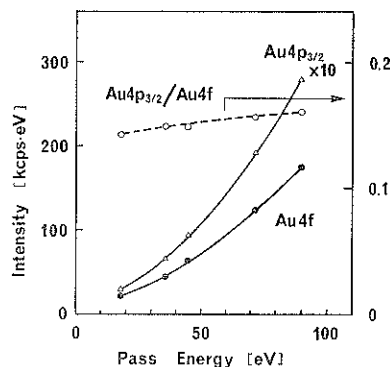


Fig. 10 Relation between pass energy and intensities of Au 4f and Au 4p<sub>3/2</sub> and ratio (Au 4p<sub>3/2</sub>)/(Au 4f).

$\Delta E/E_p$  が一定であれば、強度はパス・エネルギーに対して直線関係にあるはずである。ところが、パス・エネルギーを変化させるとリターディング比  $E/E_p$  が変化するため、取り込み角  $\omega$  が変化してしまい、エネルギー分光器に入射する電子の数が増える。リターディング比  $E/E_p$  が小さいほど  $E_p$  の変化による  $\omega$  の変化は大きいので、 $E$  が小さいほどスペクトル強度のパス・エネルギー依存性が直線からずれる割合は大きい。すなわち Au 4p<sub>3/2</sub> の強度の方が直線からのズレが大きい。そのため、強度比 (Au 4p<sub>3/2</sub>)/(Au 4f) がパス・エネルギー依存性をわずかながら持つ。

純物質試料を用いて定量を行う場合には、純物質試料と合金試料とで同じパス・エネルギーで測定すれば適切な定量が行えるが、合金試料のみを用いてピーク強度比から相対感度係数を用いて定量を行う場合には、パス・エネルギーの違いによる強度比の違いが定量誤差を生む。

### 3.3.5 測定間隔

純銅の Cu 2p<sub>3/2</sub> スペクトルをパス・エネルギー 35.75 eV で測定間隔を 0.05~0.4 eV まで変化させて強度変化を調べた。この場合 Cu 2p<sub>3/2</sub> の半値幅は 1.3 eV であった。この測定間隔の範囲では、ここで用いている強度計算のルーチンでは、測定間隔のスペクトル強度に対する影響はなかった。実験の都合上、測定間隔を 0.4 eV より大きくできないので、0.05 eV おきに測定したデータを用いて、計算によってデータ点の間隔を 4 eV まで変化させてスペクトル強度がどのように変化するかを調べたのが Fig. 11 である。測定間隔が粗くなると、ピーク位置が適切にとらえられなくなり、スペクトル強度が異なってくる。しかし、半値幅 1.3 eV のピークに対し 1 eV 程度の粗い間隔で測定しても、面積をこの場合の計算ルーチンで求めるならば、適切な強度を与えることがわかった。

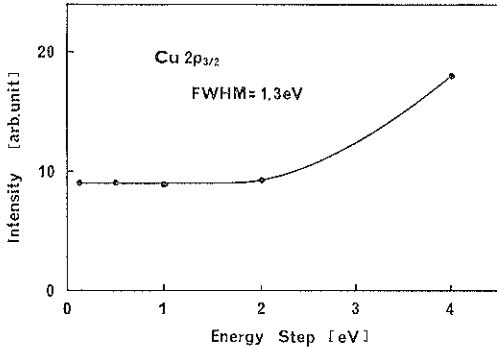


Fig. 11 Relation between energy step of measurement and intensity of Cu 2p<sub>3/2</sub>.

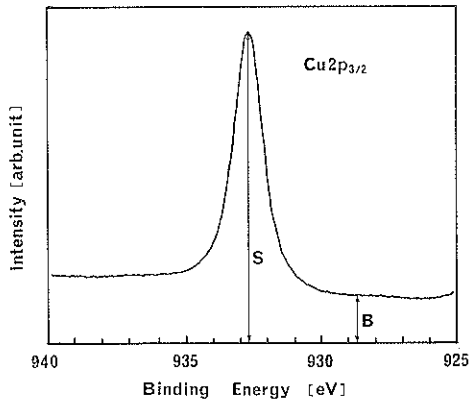


Fig. 12 Definition of background  $B$  and peak height  $S$ .

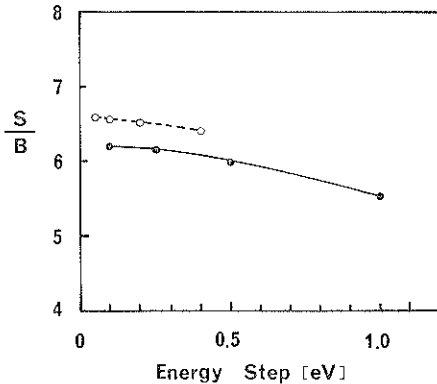


Fig. 13 Relation between energy step of measurement and ratio  $S$  (peak height)/ $B$  (background).

スペクトル強度をピーク高さから求める場合には、測定間隔の影響は大きい。バックグラウンドの高さ  $B$  とピーク高さ  $S$  を Fig. 12 のように定義して、比  $S/B$  の測定間隔による変化を調べた結果が Fig. 13 である。ここで、破線はパス・エネルギー 35.75 eV で、実線はパス・エネルギー 44.75 eV での結果である。 $S/B$  の値

は、測定間隔を小さくすればするほど大きくなり、0.1 eV 以下でも変化している。したがって、定量分析を行う際にピーク高さを用いるのは不適切である。

#### 4. ま と め

純金、純銅、金銅合金を用いて、XPS による定量分析を行う際に、測定条件がどのようにスペクトル強度に影響を与えるかを、(1)イオンスパッタ、(2)X線の強度、(3)試料の位置、(4)光電子検出角、(5)パス・エネルギー、(6)測定間隔、について調べた結果、以下のことがわかった。

- (1) 加速電圧 2 kV のイオンスパッタによる表面変質は無視できる。
- (2) X線は、発生後強度が一定したことを確認してから全試料の測定が終了するまで切らずに測定することが好ましい。
- (3) スペクトル強度は試料位置により変化するが、純物質試料と合金試料とで同じ位置で測定すれば、その位置がエネルギー分光器の焦点からずれていても差し支えない。合金試料のみから相対感度係数を用いて定量を行う場合には、一般に電子のエネルギーにより分析器の焦点が異なるので、測定位置が焦点からずれている分だけ定量値に誤差を生じる。
- (4) スペクトル強度の角度依存性は、元素や電子の運動エネルギーによって必ずしも同じではない。したがって、純物質試料と合金試料とで同じ角度で測定すれば差し支えないが、合金試料のみを用いてピーク強度比から定量を行う場合には、正確な定量が行えない場合がある。
- (5) パス・エネルギーを変化させたときの強度変化は電子の運動エネルギーによって異なる。したがって純物質試料を用いて合金試料と同じパス・エネルギーで測定すれば適切な定量が行えるが、合金試料のみを用いて、ピーク強度比から定量を行う場合には、スペクトル強度のパス・エネルギー依存性の違い分だけ定量結果に誤差を生じる。本装置の場合、パス・エネルギーを 20 eV から 50 eV まで変化させたとき、その誤差は 2~3% 程度である。
- (6) 測定間隔をスペクトル半値幅の 1/10 以下にすれば、面積によって強度を計算する場合には適切な定量結果が得られる。一方、ピーク高さは測定間隔をスペクトル半値幅の 1/10 以下にしても測定間隔依存性があるので定量に用いるのは不適切である。

#### 文 献

- 1) K. Yoshihara and R. Shimizu: Surf. Interf. Anal. to be published.