

原著論文 (3)

X線光電子分光スペクトルにおける3種の バックグラウンド除去法の比較

徳高 平蔵・石原 永伯・西守 克己・岸田 悟・高淵 拓栄

鳥取大学工学部電気電子工学科 〒680 鳥取市湖山町南 4-101

(1990年4月12日 受理)

Comparison of three Background Subtraction Methods in XPS Spectroscopy

Heizo TOKUTAKA, Naganori ISHIHARA, Katsumi NISHIMORI,
Satoru KISHIDA and Takuei TAKABUCHI

Department of Electrical and Electronic Engineering Faculty of Engineering, Tottori University
Koyama, Tottori, 680

(Received April 12, 1990)

Three background curves based on, (a) linear, (b) the Shirley's and (c) the Tougaard's methods were examined. The Tougaard method generates the best background curve, resulting in the nicely extracted XPS peaks.

1. ま え が き

現在 XPS(X線光電子分光法)は表面分析装置として欠かせない装置になっている。しかし XPS を使った定量分析は AES(オージェ電子分光法)程進んでいない。その原因として、(1)まずビームが絞れない為に測定領域が広すぎる(普通、ビーム径 5 mm 位)。(2)XPS スペクトルは、ほとんどの場合、 $N(E)$ カーブとして測定されるので、XPS ピークを求める為には、そのカーブに含まれるバックグラウンドを除去する必要がある。しかし、(1)の問題は XPS でも検出器側のレンズ系を工夫して、直径 200 μm 位の領域を測定出来る様にしたものも市販されている。(2)の問題は AES でも存在し、特に分析器に CMA(円筒鏡型分析器)を使う場合にはスペクトルが $EN(E)$ の形で現れるのでもっと複雑になる。しかし、AES の場合には普通スペクトルを微分してピーク-ピーク強度を信号強度として処理しているので、バックグラウンドはあまり問題にはならない。ここでは、XPS のバックグラウンドの問題に限ってのみ議論した。ここでの議論は、当然、電子線励起を

使った AES の $N(E)$ スペクトルで測定された結果にも応用出来る。さて、バックグラウンドの代表的な引き方としては、(a)直線、(b)Shirleyの方法¹⁾、(c)Tougaardの方法²⁾が開発されている。(a)、(b)は普通よく使用されている方法である。

ここでは、最近発表された(c)の方法を新たに加えて Au, Cu の XPS スペクトルにこの三つの方法を応用してそれぞれの方法で引いたバックグラウンドを比較検討した。

2. 実験装置

2.1 XPS 装置

実験に使用した装置は、阻止型の電子エネルギー分析器を持った島津(株)製 ESCA-750 である。試料はそれぞれ Au, Cu が 100% の薄板である。測定は、Mg-K α (~ 1250 eV) の X線源を使用し、 $\sim 1 \times 10^{-6}$ Pa の真空度で行った。試料表面の清浄化は Ar イオンエッチングで行った。エッチング条件は、イオンエネルギーが 2 keV, エッチング時間が約 10 分であった。その他、理学電機工業(株)製の XPS-7000, 日本電子(株)製の JPS-90

MX からのデータも比較検討の為に使用した。これらの装置においては、X線源として、上と同様に Mg-K α 線が使われているが、検出器には半球型電子エネルギー分析器が用いられている。装置は超高真空仕様で、Ar イオンエッチングで表面不純物の清浄化の後、測定している。

2.2 データ処理装置

ESCA-750 にもデータ処理装置は付いているが、PC-9800 で使用出来る ESCA-SYS を新たに開発した。Fig.1 にその構成を示す。この様に、データロード、スムージング、バックグラウンド除去、ピーク分離の処理が出来る。

データロード：ここでは、MS-DOS ファイルに格納されているデータを読み込む。つまり、ESCA-750 からのデータはもちろん、後で議論する XPS-7000、JPS-90 MX のデータも読み込める様になっている。

スムージング：ここでは Savitzky・Golay 法³⁾ を使用している。

バックグラウンド除去：ここでは、直線、Shirley、Tougaard の方法を使用している。

ピーク分離：ここではテキスト⁴⁾ に出ている方法をそのまま使用している。

手順として、ESCA-750 のデータ処理後、XPS-7000、JPS-90 MX のデータ処理を行った。

2.3 バックグラウンド除去

まず、直線による方法を Fig. 2 に示す。これは、一番簡単な方法で、市販されているどの装置のデータ処理

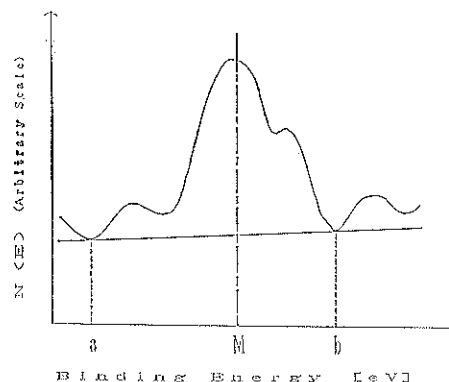


Fig. 2 The concept of the background line by a linear method.

メニューにも付いている。Fig. 3 に Shirley の方法を示す。図の様に始めの点を a、終わりの点を b とした k 個のデータを持つ波形を考える。まずこの波形の最小の点 ($=b$) で始めのバックグラウンドを引きこれを B_1 とする。そして次式によって次のバックグラウンドを決定していく。

$$B(x) = \frac{(a-b)Q(x)}{P(x)+Q(x)} + b \quad (1)$$

ここで、 $P(x)$ 、 $Q(x)$ はそれぞれ x 点においての左右の面積である。いま、ピーク位置の x 座標を X_p とし、そして、 $P(X_p)$ 、 $Q(X_p)$ を計算する。そして、 $P(X_p)=Q(X_p)$ ならば演算を終了する。そうでないならば、演算を等しくなるまで続ける。この方法を実際の波形データに

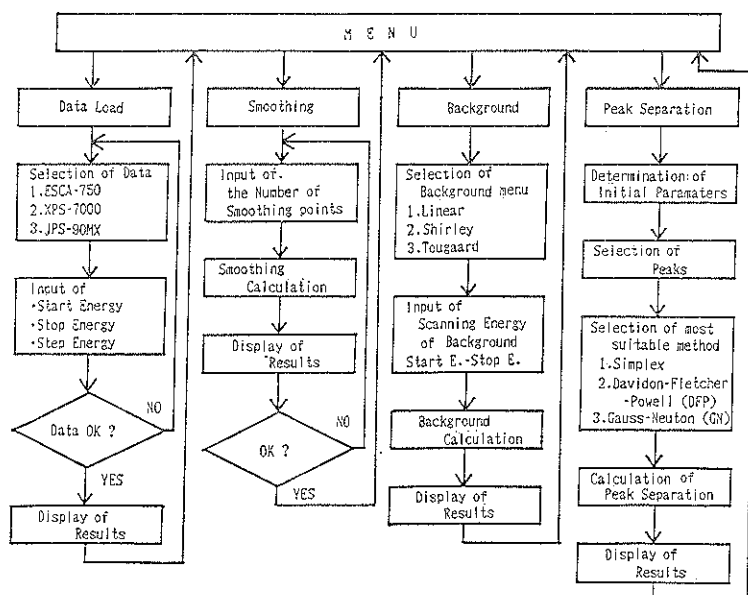


Fig. 1 The menu of the XPS data processing system.

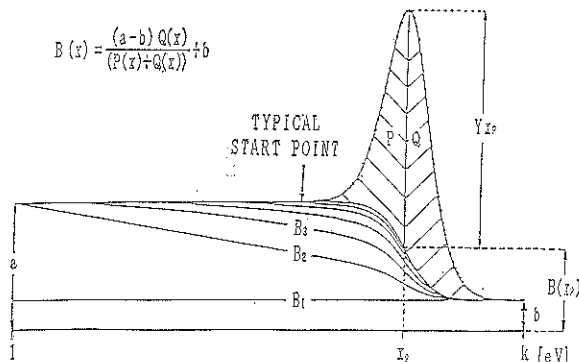


Fig. 3 The concept of the background line by the Shirley's method¹⁾.

当てはめて使うと、 $P(X_p)=Q(X_p)$ には成り難いので、 $P(X_p)$ と $Q(X_p)$ が一番近くなったバックグラウンドを最適なバックグラウンドとしている。

次に、Tougaard の方法を適用する場合、得られたスペクトルにまず装置の透過関数の補正をしなければならない。検出器が半球型の場合には、 $E^{-1/2}$ の透過関数の補正が必要である。その補正後のスペクトルを $j(E)$ とする。そして、以下の式によりバックグラウンド除去された波形 $F(E)$ が求まる。

$$F(E)=j(E) - B_1 \int_E^{E_{\max}} \frac{E'-E}{\{C+(E'-E)^2\}^2} j(E') dE' \quad (2)$$

但し、 $C=1643 \text{ eV}^2$, B_1 は物質により変わる定数で、Cu の場合、 $B_1=3010 \text{ eV}^2$ で、Au の場合 $B_1=3035 \text{ eV}^2$ になる²⁾。(2)式で右辺の後ろの積分の項がバックグラウンドに相当する。

なお、(2)式の B_1 をそのまま適用した場合には、ピークとバックグラウンドをはっきりと分離出来なかったため、以下の方法により B_1 を決定した。まず適当な B_1 (例えば文献²⁾ の値) について、波形とバックグラウンドの間の領域、つまり、 $F(E)$ の面積 (ピーク面積 $S(E)$) を求める。但し、 $F(E)$ は絶対値を取り次式により計算する。

$$S(E)=\int_{E_a}^{E_b} |F(E)| dE \quad (3)$$

但し、 E_a, E_b はそれぞれ、考えているピークの両端のエネルギーである。そして、次に B_1 を変化させて行き、各々に付いてピーク面積の絶対値 $S(E)$ を(3)式により求め、面積が最小になった時の B_1 を採用する。なお、(3)式で絶対値を取らない場合の計算も行ったが、良い結果は得られなかった。

3. 実験結果と検討

3.1 ESCA-750 による結果

まず、Cu 3p, 3s のピークに対して、直線、Shirley Tougaard の三つの方法を適用した結果を、Fig. 4~ Fig. 6 に示す。Fig. 4 は直線による場合である。45~300 eV の間でピークの左側での最小の位置と最初の 45 eV とを結んだ直線をバックグラウンドにしている。もちろん、45 eV と 300 eV の位置での $N(E)$ 値を結んで

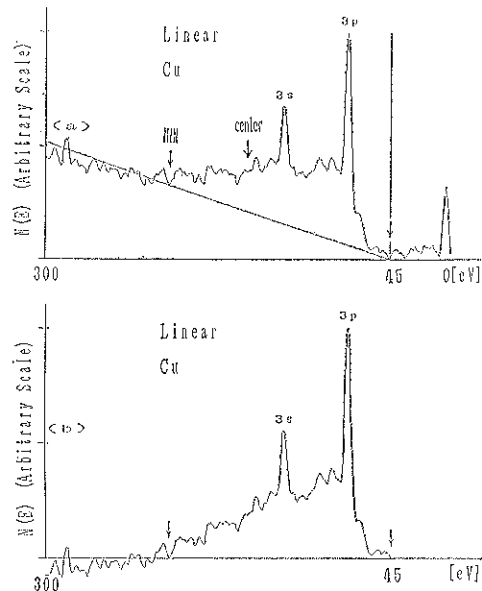


Fig. 4 (a) A linear background connected between MIN and 45 eV, where the MIN is the position of the minimum value at the left hand side of Cu-3p, 3s peak, and (b) Cu-3p, 3s peak where the linear background is subtracted from the original spectrum. All the spectra of Fig. 4 and the following Figs. 5 and 6 are measured by ESCA-750 system.

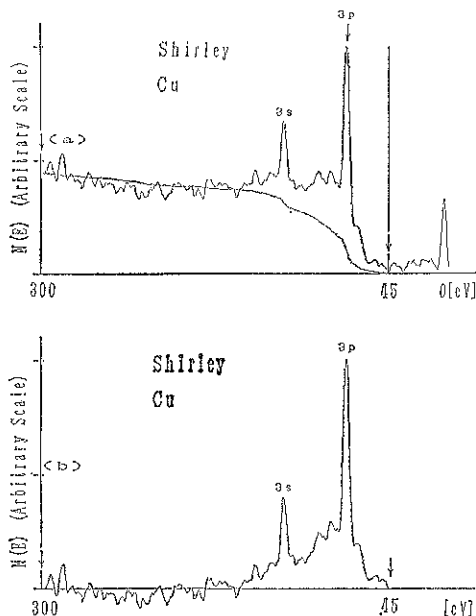


Fig. 5 (a) The Shirley background line¹⁾ between 300 and 45 eV, and (b) Cu-3p, 3s peak where the Shirley background line is subtracted from the original spectrum.

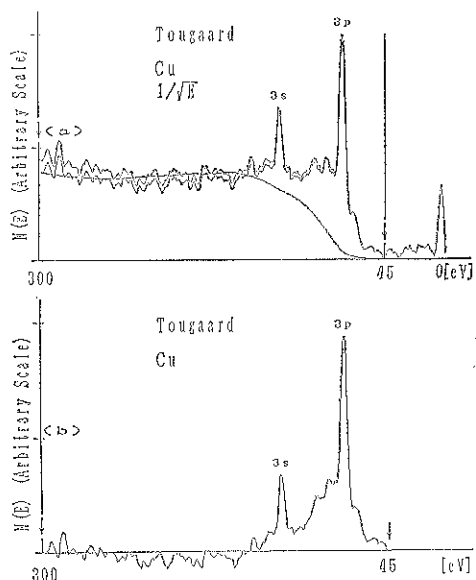


Fig. 6 (a) A background line by the Tougaard's method²⁾ between 300 and 45 eV, where the lower spectrum is the modified spectrum (by a transmission function of $1/\sqrt{E}$), and (b) Cu-3p, 3s peak where the background line by the Tougaard's method is subtracted from the original spectrum.

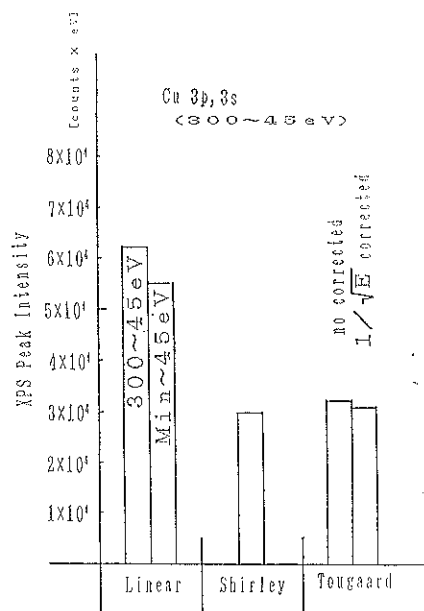


Fig. 7 The comparison of XPS peak areas by the 3 background subtraction methods.

直線を引く場合もある。Fig. 5 に Shirley の場合を示す。この場合、ピークは二つあるので最大のピークエネルギー値に X_p を合わせて Shirley の方法を適用した。その他、小さい方のピークに X_p を合わせた場合、二つのピークの間 X_p の位置を移して Shirley の方法を適用する場合が考えられるが、最大ピークに X_p を合わせた場合がピーク面積が最小になり、良いバックグラウンドが引けた。上の例の様な場合に、Shirley の方法を適用する時は、 X_p を最大ピークエネルギー値に合わせることにする。Fig. 6 に Tougaard の場合の結果を示す。この場合、透過関数 $E^{-1/2}$ で $N(E)$ スペクトルを補正して $j(E)$ を作る。そして、さき程の(2)式を適用してバックグラウンドを引いた場合の結果が Fig. 6 である。Fig. 7 に以上三つの場合のピーク面積を比較した結果を示す。直線の場合が一番悪いが、Shirley, Tougaard はほぼ同じ結果を示した。後の二つを比較すると、Fig. 5 の Shirley の方はピーク位置のあたりで、急激な段差を持つバックグラウンドになっている。しかし、Tougaard の場合は Fig. 6 に示す様にスムーズなバックグラウンドが引けている。

3.2 他機種の場合

理学電機工業(株)の XPS-7000 と日本電子(株)の JPS-90 MX で得られた Au, Cu スペクトルのディスクデータを PC-9800 を使って、データ処理をした。どちらの機種も検出器が半球型であるので、Tougaard の方法が直接に適用出来る。Fig. 8 に XPS-7000 で取っ

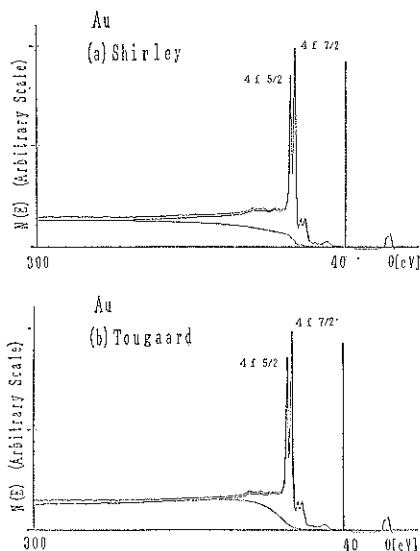


Fig. 8 The background lines of Au-4f_{7/2}, 5/2 by (a) the Shirley's and (b) the Tougaard's methods using the data from XPS-7000, where the lower spectra in both (a) and (b) are corrected by a transmission function of $1/\sqrt{E}$.

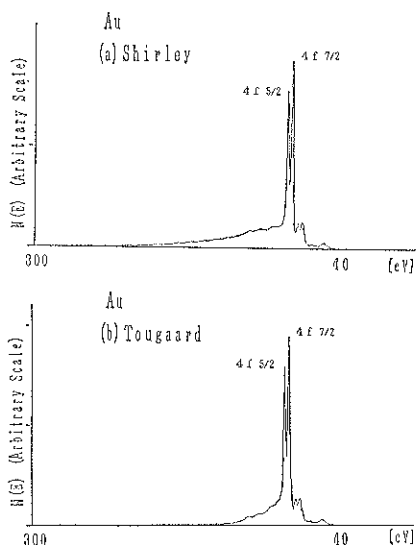


Fig. 9 The background subtracted peak areas of Au-4f_{7/2}, 5/2 from Fig. 8, where (a) and (b) are by the Shirley's and the Tougaard's methods, respectively.

た Au 4f_{7/2}, 5/2 の場合を示す。Shirley と Tougaard の両方の方法でバックグラウンドを引いてある。もちろん、検出器が半球型であるので $E^{-1/2}$ の透過関数をかけてデータの校正をしている。Fig. 9 にバックグラウンドを引いた後のピークの形を示してあるが、Tougaard の方

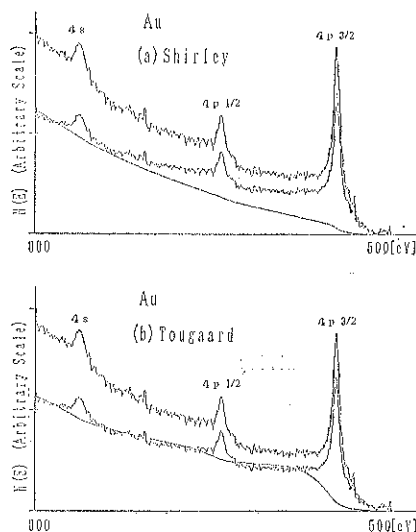


Fig. 10 The background lines of Au-4p_{3/2}, 1/2, 4s by (a) the Shirley's and (b) the Tougaard's methods using the data from JPS-90 MX, where the lower spectra in both (a) and (b) are corrected by a transmission function of $1/\sqrt{E}$.

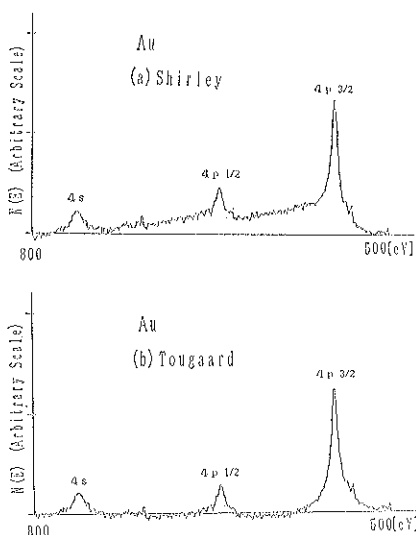


Fig. 11 The background subtracted peak areas of Au-4p_{3/2}, 1/2, 4s from Fig. 10, where (a) and (b) are by the Shirley's and the Tougaard's methods, respectively.

が 150 eV あたりで、バックグラウンドが零になっており、ピークだけをよく抽出しているのが分かる。Fig. 10 に JPS-90 MX で取った Au 4p_{3/2}, 1/2, 4s の例を示す。この場合スペクトルが左上がりであるバックグラウンドを引くのが複雑である。Fig. 10 から分かる様に、この様な

例では, Tougaard の方がスペクトルに沿ってピークのみを抽出して, よりスムーズなバックグラウンドを引いているのが分かる。**Fig. 11** にバックグラウンドを差し引いたピークの形状を示してあるが, この様に, Tougaard の方が, Au 4p_{3/2,1/2}, 4s に特有な3連ピークを良く抽出しているのがよく分かる。紙面の都合で Cu 3p, 3s は ESCA-750 のデータ, Au 4f_{7/2,5/2} は XPS-7000 のデータ, Au 4p_{3/2,1/2}, 4s は JPS-90 MX からのデータのみを提示したが, どの機種でも同様の結果を示した。

4. ま と め

以上の結果を以下に箇条書にまとめてみた。

1. Tougaard の方法を適用する時は $\int |F(E)| dE$ で計算し, 最小値を見つける方法で, より良いバックグラウンドが引ける。
2. Shirley の方法に比べ, Tougaard の方法の方が XPS ピークをより良く抽出したバックグラウンドが引けることが分かった。なお, 直線の方法は最も

簡単な便宜的な場合に限られる。

謝 辞

以上の結果は VAMAS-SCA 委員会(委員長, 吉原一紘(金材研), 志水隆一(阪大工))の研究テーマの一環として行ったものであり, 同委員会に厚く感謝致します。

また, 理学電機工業(株)の伊藤秋男氏からは, XPS-7000 のデータを戴きました。そして, 日本電子(株)の田澤豊彦氏には JPS-90 MX のデータを戴きました。ここに厚く感謝致します。

文 献

- 1) D. Briggs and M. P. Seah: "Practical Surface Analysis" John Wiley & Sons, New York, p. 466 (1983).
- 2) S. Tougaard: Surf. Sci. **216**, 343 (1989).
- 3) A. Savitzky and M. J. E. Golay: Anal. Chem. **36**, 1627 (1964).
- 4) 南 茂夫: "科学計測のための波形データ処理" CQ 出版, p. 181 (1986).