

XPSに用いられる走査型X線源のビーム形状とエネルギー分布シミュレーション[†]

岩井 秀夫・大岩 烈・工藤 正博*

アルバック・ファイ (株) ☎253 茅ヶ崎市萩園2500

*成蹊大学工学部 ☎180 武蔵野市吉祥寺北町3-3-1

(1996年3月14日受付, 1996年4月16日掲載決定)

Simulation of Beam Shape and Energy Distribution for Scanning X-ray Probe

Hideo IWAI, Retsu OIWA and Masahiro KUDO*

ULVAC-PHI, Inc., 2500 Hagisono, Chigasaki, Kanagawa 253

*Faculty of Engineering, Seikei University

3-3-1, Kitamachi, Kichijyoji, Musashino-shi, Tokyo 180

(Received March 14, 1996; Accepted April 16, 1996)

The energy distribution of a scanning X-ray probe for XPS, which is equipped with an elliptical mirror monochromator, has been simulated by employing the optical ray tracing method with numerically described Al K α X-ray and the rocking curve of α -quartz estimated by dynamical diffraction theory. For the evaluation of the validity simulation results, Fermi edge and 3d_{5/2} photoelectron spectra of silver were measured by a scanning XPS apparatus. From the simulation results, it was found that the peak energy of diffracted X-ray beam shifted to low energy region when X-ray beam size is increased, however the peak widths of energy distribution curves slightly increased with X-ray beam size. Using the simulated widths and an estimated apparatus function, those results were compared with the experimentally obtained energy widths of silver Fermi edge spectra by Al K α excitation. The simulation results were in agreement with experimental results. In addition, the relationship between X-ray beam position on the anode and diffracted X-ray energy distribution was also investigated. The shift of peak energy of diffracted X-ray beam was proportional to the distance on the anode from the focal point of elliptical mirror monochromator in energy dispersive direction. Since the simulation results were in good agreement with experimental data, it is concluded that this kind of simulation is effectively used for estimating the beam shape and energy distribution of the diffracted X-ray beam.

1. 緒 言

近年のX線光電子分光法(XPS)は、微小領域での元素の二次元分布や化学状態マッピングによる解析、あるいは微小領域内の任意の位置における高いエネルギー分解能で測定されたスペクトル解析へと移行している¹⁻⁵⁾。微小領域分析を実現する方法として、ダイレクトイメージング法⁶⁾、電子分光器の入射レンズの視野を制限する方法^{5, 7, 8)}、放射光を回折ミラーでマイクロフォーカス化する方法⁹⁾、Al K α X線源と回転楕円ミラー型モノクロ

メータを利用した走査型X線源^{10, 11)}が上げられる。これらの方法の中で、走査型X線源を用いる方法は単色化されたX線を電子ビームのように高速で走査可能なため、走査型XPS装置として位置づけることができる。走査型X線源は、光軸から外れたところで使用することが多く、理想状態から外れた場合のプロープとしての特性の知見を得ることは重要である。この点については、アノード上のX線源の位置に対する球面収差(幾何収差)とビーム形状に関するシミュレーションにより、250 μ m $\times$ 250 μ mの走査領域内では最大10 μ m ϕ の回折X線ビームが得られることが報告された^{10, 11)}。また、もうひとつの重要な特性である回折X線のエネルギー分布は、利用す

[†] 第15回表面科学講演大会(1995年11月28日~11月30日)にて発表

る特性X線のエネルギー分布と分光結晶の回折強度曲線で決定される。高エネルギー分解能で測定するXPSにとってX線のエネルギー分布は、電子分光器のエネルギー分解能同様重要な要素である。

本稿では、アノード上のX線ビーム径に対する回折X線のエネルギー分布、アノード上のX線の位置と回折X線のエネルギーピーク位置の関係の知見を得るため、回折X線のエネルギー分布のシミュレーションを行い、実験により得られた値と比較を行ったので、その報告をする。

2. 計 算 方 法

本研究に用いたアルゴリズムは、走査型X線源のビーム形状をシミュレーションするための光線追跡 (ray-tracing) プログラム¹⁰⁾に、X線回折ミラーによるエネルギー分散の計算を追加したものである。Fig. 1にそのアルゴリズムを示す。計算上の三次元直交座標の中心座標を回転楕円体の中心にし、長軸をY軸、短軸をX、Z軸とした。ただし、回転楕円体はX線の波長（本稿ではAl K α 線）と結晶の格子定数で決定されるブラッグ角と一致する焦点を持つ必要がある。したがって、焦点近傍のアノードから発生したX線は回転楕円ミラーで回折反射され、楕円のもう一方の焦点近傍（試料）に投影される。

次に、アノードから発生するX線の相対強度分布を表すため、2次元の行列を作る (Matrix A)。行列の大きさと中心の座標 (アノード上の位置) は別の変数に格納し、行列の要素がアノード上のどの位置であるかわかるようにした。例えば、直径が20 μm のビームの時、 40×40 (μm)を1 μm /ピクセルで分割する。そして、ガウス分布で仮定したX線の相対強度を計算し、Matrix Aに保管する。また、球面収差から予想されるX線のビーム径¹⁰⁾の2倍程度の大きさの2次元行列 (Matrix B)を作る。行列の中心は、別の変数に格納しておく。次に、Matrix Aで規定したアノード上の各位置から、回転楕円ミラー表面の細かく分割された位置 (分割ステップは適宜変更)で反射し、試料上に到達する軌跡の位置と強度を繰り返して計算を行い、積算強度をMatrix Bに保管する。したがって、試料上に投影されるX線のビーム形状は、Matrix Bの強度分布を評価することで得られる。詳細に関しては、文献^{10, 11)}を参照していただきたい。

エネルギー分散の計算を行う場合、Al K α 特性X線のエネルギー分布と、結晶と波長で決定されるブラッグ角の中心に特定の幅を持つ回折強度曲線 (ロッキングカーブ)を考慮に入れなければならない。ロッキングカーブは、結晶による吸収を無視すると動力的回折理論から以下の式で表される^{12, 13)}。

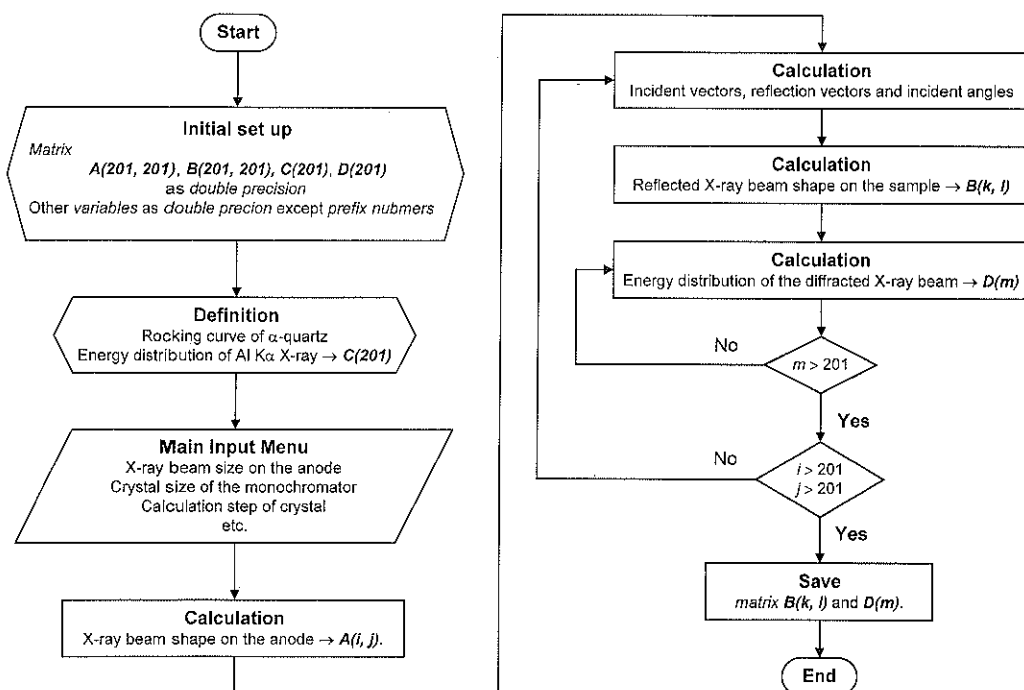


Fig. 1 Simulation algorithm of X-ray beam shape and energy distribution diffracted from elliptical monochromator.

$$I_g/I_o = L - (L^2 - 1)^{1/2} \quad (1)$$

ここで

$$L = \begin{cases} 2W^2 - 1 & : |W| \geq 1 \\ 1 & : |W| < 1 \end{cases} \quad (2)$$

$$W = \sin 2\theta_b \Delta\theta_b / \cos 2\theta_b |\chi_s| \quad (3)$$

$$\chi_s = -r_e \lambda^2 F_g / \pi v_c \quad (4)$$

θ_b がブラッグ角, $\Delta\theta_b$ がブラッグ角からのずれ, r_e が古典電子半径, λ がX線の波長, F_g が結晶構造因子, v_c が単位格子の体積である。モノクロメータの分光結晶には α -石英を用いているので, $v_c = 1.1227 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ となる。また, α -石英(100)面での結晶構造因子 F_g は, SiO_2 の構成原子であるSiとOの原子散乱因子(それぞれ約11と約6.8である⁽⁴⁾)の平均値を用いた $[11 + 6.8 \times 2]/3 = 8.2$ 。したがって, $\chi_s = 4.6 \times 10^{-3}$ と求められる。ロッキングカーブを計算した結果をFig. 2に示す。ロッキングカーブはシルクハット型の曲線を示し, $|\Delta\theta| < 23.5 \text{ sec}$ の範囲では, 全反射条件であることがわかる。

回折X線のエネルギー分布を求めるために, 0.02 eVステップでAl K α X線の相対強度分布を計算し⁽¹⁾, 保管する(Matrix C)。そして, ビーム形状の計算中に, アノード上の各ピクセルから回転楕円ミラーへのX線の入射角も求める。次に, Al K α X線の波長とその波長でのブラッグ角 θ_b を計算し, 上で求めた入射角から $\Delta\theta$ を求め, (1) ~ (4)式に代入して波長に対する回折強度を計算する。そしてMatrix Cに保管されているAl K α X線の相対強度と計算で求めた回折強度の積を計算しMatrix Dに保管する。これらの計算をアノード上の各ピクセルに対して繰り返し計算しMatrix Dに積算することで, エネルギー軸に対する回折X線強度を求めた。計算機の手数とメモリの制約から, 試料上に照射される全回折X線の

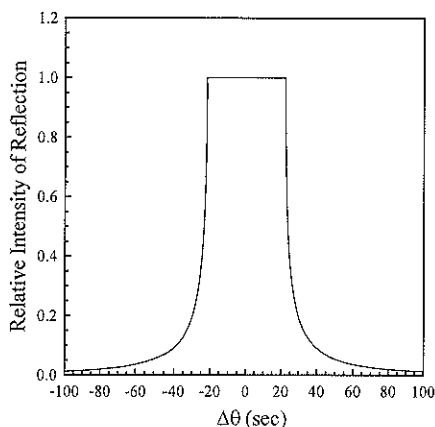


Fig. 2 Estimated rocking curve in the case of Bragg diffraction (equation 1 ~ 4). The absorption by crystal was ignored.

エネルギー分布として計算した。得られたデータはASCII形式で保存し, 市販のソフトウェアで解析できるようにした。

3. 実験方法

シミュレーション結果の評価を行うため, 銀のフェルミ端の高分解能スペクトル測定^{16, 17)}を行った。測定に用いた装置は, PHI社製Quantum 2000走査型XPS装置である。Fig. 3に実験装置の概略図を示す⁽¹⁾。走査型X線源に用いているモノクロメータの寸法は, ローランド直径が約200 mm, 回転楕円ミラーの長径(Y軸方向)が196 mm, 短径(X, Z軸方向)が両方向とも192.1 mm, 結晶の寸法が40 × 40 (mm)である。銀試料は, 測定前に加速電圧が3 kV, イオン電流が100 μAcm^{-2} のアルゴンイオンビームで清浄にした。測定に用いたアノード上のX線のビーム径は, 20 μm と100 μm で, それぞれ15 kV-4 W, 15 kV-20 Wの条件である。

測定は, 電子分光器のパスエネルギー2.95 eV, エネルギーステップ0.025 eVで行った。この条件での分光器の推定エネルギー分解能は0.040 eV(半値幅)であるため, 本研究でのX線のエネルギー幅と比べて十分小さいと考える。また, 銀のフェルミ端のエネルギー幅を推定するため, プローブのエネルギー幅が無視できるほど小さいHe I紫外線励起による銀のフェルミ端の測定を行った。得られたスペクトルの幅は, 真のフェルミ端の幅と装置のエネルギー分解能をコンボリューションした形で

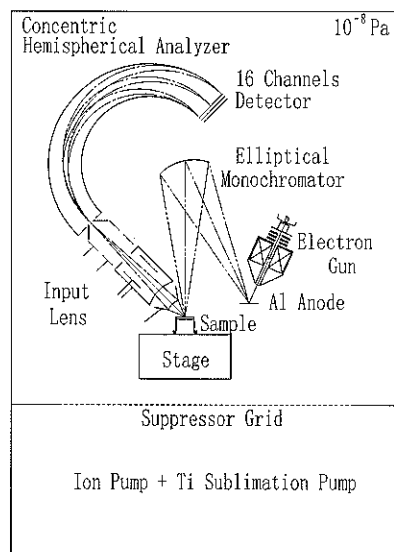


Fig. 3 The schematic of the experimental apparatus for the evaluation of the energy distribution of the diffracted X-ray beam.

測定される。この測定で得られたフェルミ端の幅を用いて、シミュレーションと測定結果の比較を行った。

4. 結果及び考察

4.1 回折X線のエネルギー分布とビーム径の関係

Fig. 4 (a) (b) に、アノード上でのX線のビーム径が20 μm と100 μm の場合について回折X線のエネルギー分布を計算した結果を示す。Fig. 4 (a) がエネルギー分布の計算結果、(b) が測定結果と比較するために (a) の結果を高エネルギーから低エネルギーに向けて積分した結果である。ビーム径が20 μm と100 μm の場合の回折X線のエネルギー分布のピークエネルギー値の違いは、約20 meVである。Fig. 4 (b) の曲線を12-88%の強度で評価したエネルギー幅は、それぞれ0.27 eVと0.30 eVで、X線のビーム径が大きくなるとエネルギー幅は大きくなることがわかる。これらの値は、分光器のエネルギー分解能や銀のフェルミ端のエネルギー幅を含んでいない。したがって、実験結果と比較するためには、He I紫外線励起で測定された銀のフェルミ端のスペクトルの幅を、計算結果に反映させる必要がある。Fig. 5にHe I紫外線励起で測定した銀のフェルミスペクトルの測定結果を示す。12-88%の強度で評価したフェルミ端のエネルギー幅は0.13 eVである。したがって、この値と計算結果の

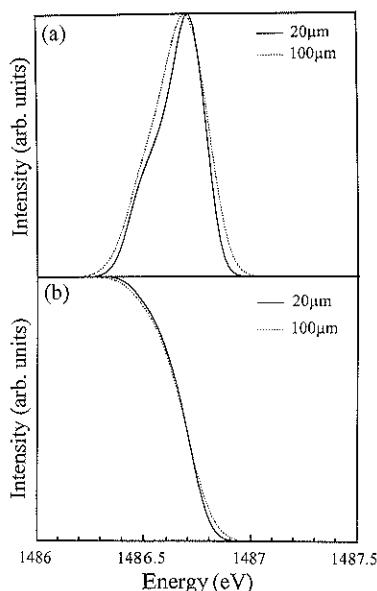


Fig. 4 Simulated energy distributions of diffracted X-ray beam for 20 $\mu\text{m}\phi$ and 100 $\mu\text{m}\phi$ primary X-ray beam on the anode. (a) is the simulated peak shape, (b) is the integrated curve of (a). The integration was performed from high energy to low energy.

自乗和の平方根で計算した値を銀のフェルミ端のエネルギー幅と仮定すると、それぞれ0.30 eVと0.33 eVとなる。

Fig. 6に、アノード上のX線ビーム径が20 μm と100 μm で測定した銀のフェルミスペクトルを示す。横軸が、結合エネルギー (eV)、縦軸が強度 (cps) で、12-88%の強度で評価したエネルギー幅は、それぞれ0.36 eVと0.39 eVである。シミュレーション結果と同様、X線のビーム径が大きくなると回折X線のエネルギー幅も大きくなることがわかった。しかし、シミュレーションの結果と比較すると、エネルギー幅が20%大きい結果となった。その理由として、シミュレーションでは結晶は完全な結晶と仮定したが、凹凸による入射角の変化や、格子欠陥等により場所による格子定数の違いが発生している可能性が上げられる。また、X線のビーム径の違いによ

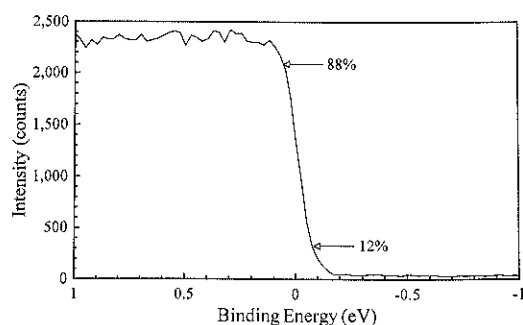


Fig. 5 Experimentally obtained silver Fermi edge spectrum excited by He I ultraviolet line.

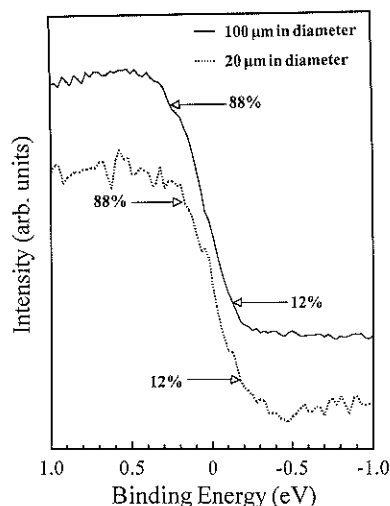


Fig. 6 Experimentally obtained silver Fermi edge spectra by 20 $\mu\text{m}\phi$ (a) and 100 $\mu\text{m}\phi$ (b) primary X-ray beam. The X-ray beam positions were at the center of the scan area on the anode.

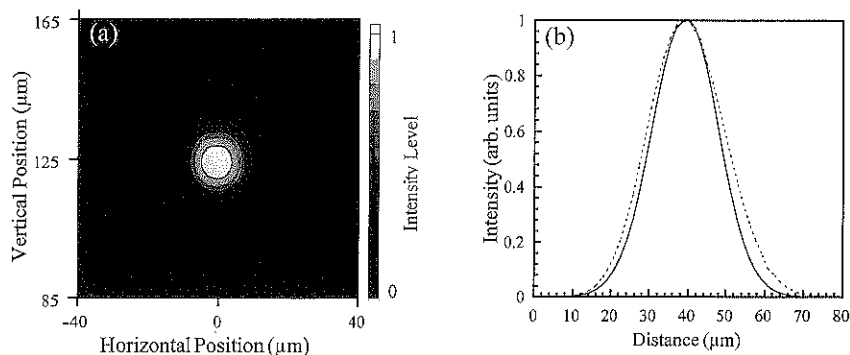


Fig. 7 Simulated beam shape of the diffracted X-ray beam for $20\ \mu\text{m}\phi$ primary X-ray beam located at the coordinates of $(0, 125)\ (\mu\text{m})$ in the scan area on the anode. (a) is the contour display and (b) is line profiles both in horizontal and vertical direction.

るピークエネルギー値の変化に対応した実験に関しては、今後行う予定である。

4.2 回折X線のエネルギー分布とビーム位置の関係

回折X線のエネルギー分布とアノード上のX線の位置によるエネルギー分布の知見を得ることも、高分解能XPS測定にとって重要である。X線の位置に対する回折X線のエネルギー分布を求める前に、回転楕円ミラーの焦点（アノード上の走査領域の中心）から外れたときのビーム形状のシミュレーションを行った。Fig. 7 (a) (b) に、アノード上のX線ビーム径を $20\ \mu\text{m}$ 、走査領域を座標の中心としたときX線のビーム位置が $(0, 125)\ (\mu\text{m})$ の座標での回折X線のビーム形状のシミュレーションの結果を示す。これは、以下に示す回折X線のエネルギー分布の計算に用いたX線のビーム径と位置での形状である。シミュレーション結果より、回折X線のビーム径は $20\ \mu\text{m} \times 24\ \mu\text{m}$ でやや縦方向に広がった楕円ビームであるが、先に述べたような回折X線のエネルギー幅を変えるほどの大きさではないと考えられる。

次に、回折X線のエネルギー分布についてビーム位置依存性を計算した結果をFig. 8に示す。アノード上のX線ビーム径を $20\ \mu\text{m}$ 、走査領域を座標の中心としたとき回転楕円ミラーへの入射角が大きく変わる縦方向（モノクロメータのエネルギー分散方向）のビーム位置、すなわち、 $(0, -125)$ 、 $(0, 0)$ 、 $(0, 125)\ (\mu\text{m})$ の座標で計算を行い、横軸を回折X線のエネルギー (eV)、縦軸を任意強度として表示した。計算で得られた回折X線のエネルギー分布の半値幅は高エネルギー側で変化し、それぞれ $0.25\ \text{eV}$ 、 $0.25\ \text{eV}$ 、 $0.29\ \text{eV}$ であった。回折X線のピークエネルギー値は、アノード上のX線の位置に対して約 $-1.4\ \text{eV/mm}$ の割合でシフトすることがわかった。その理由は、アノード上のX線ビームから回転楕円ミラ

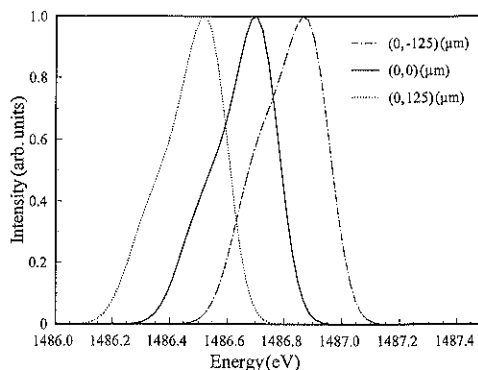


Fig. 8 Calculation results of the energy distributions of the diffracted X-ray beams which were started from the coordinates of $(0, -125)$, $(0, 0)$, $(0, 125)\ (\mu\text{m})$ of the scan area on the anode, respectively.

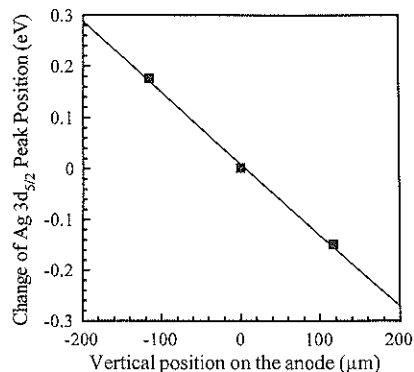


Fig. 9 Experimental results of the peak position of silver $3d_{5/2}$ peak measured at the coordinates of $(0, -125)$, $(0, 0)$, $(0, 125)\ (\mu\text{m})$ of the scan area, respectively.

への入射角度がビームの位置で変化し、ブラッグの条件に適合したX線の波長が変化するためと考えられる。

また、本実験に用いた装置は、走査領域の縦方向のX線の位置に比例して分光器の阻止電位を変化させることによりピークエネルギー値を補正する簡易的な機構が組み込んである。アノード上のX線の位置による回折X線のピークエネルギー値の変化を測定するためこの機構を取り外し、銀の3d_{5/2}ピークを測定した結果をFig. 9に示す。測定結果は、シミュレーションの結果と一致した。したがって、アノード上の回折槽円ミラーの焦点を走査領域の中心にしたときのX線のビームの縦方向（モノクロメータのエネルギー分散方向）の位置情報から、ピークエネルギー値の補正が可能であることが検証できた。

5. 結 言

XPS用走査型X線源のエネルギー分布を推定するため、種々のX線ビームの条件でシミュレーションを行った。得られた結果を評価するため、走査型XPS装置で銀のフェルミ端のスペクトルを測定し、そのエネルギー幅との比較を行い以下のことが結論付けられた。

- [1] アノード上のX線のビーム径を20 μm と100 μm としてエネルギー分布の計算を行い、ピークエネルギー値の変化が約20 meV、12-88%強度で評価したエネルギー幅が、それぞれ0.27 eVと0.30 eVという結果が得られた。
- [2] He I紫外線励起で測定した銀のフェルミ端の幅は、0.13 eVであった。この値は、測定に用いた分光器のエネルギー分解能とフェルミ端の自然幅によるものである。
- [3] 回折X線の励起で得られる銀のフェルミ端の幅は、[2]を考慮に入れると0.30 eVと0.33 eVとなる。
- [4] アノード上のX線のビーム径が20 μm と100 μm の時の銀のフェルミ端のエネルギー幅の測定結果は、それぞれ0.36 eVと0.39 eVであった。
- [5] 回折X線のエネルギー分布を半値幅で評価すると、回折X線のピークエネルギー値が高エネルギー側にシフトすると半値幅が広がる。
- [6] 回折X線のピークエネルギー値は、アノード上のX線走査領域内の縦方向の位置に対して約-1.4 eV/mmの大きさでシフトする。

X線のビーム径に対する回折X線のエネルギー幅のシ

ミュレーションの結果は、測定結果とほぼ一致した。したがって、このようなシミュレーションで回折X線のビーム形状やエネルギー分布を推定することが可能であると結論付けられた。しかし、エネルギー分布の幅に関して測定結果の方がシミュレーション結果より約20%大きな値となっており、シミュレーションの精度を上げるためには、結晶の不完全や表面の凹凸の効果等を考慮した計算が必要であろう。

文 献

- 1) L.W. Drummond, T.A. Cooper and F.J. Street: *Spectrochimica Acta* **40B**, 801 (1985).
- 2) R.L. Chaney: *Surf. Interface Anal.* **10**, 36 (1987).
- 3) M.P. Seah and G.C. Smith: *Surf. Interface Anal.* **11**, 69 (1988).
- 4) G.S. Knapp, M. Keenylside and G.C. Griffin: *Surf. Interface Anal.* **15**, 786 (1990).
- 5) 藤井岳直, 大藪又茂: *分析化学* **44**, 943 (1995).
- 6) P. Coxon, J. Krizek, M. Humpherson and I.R.M. Wardell: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **52**, 821 (1990).
- 7) I.W. Drummond, F.J. Street, L.P. Ogden and D.J. Surman: *Scanning* **13**, 149 (1991).
- 8) J. Castle: *Adv. X-ray Anal.* **35**, 869 (1992).
- 9) 早川慎二郎: *分析化学* **45**, 125 (1996).
- 10) 岩井秀夫, 大岩 烈, P.E. Larson, 工藤正博: *表面科学* **16**, 592 (1995).
- 11) H. Iwai, R. Oiwa, P.E. Larson and M. Kudo: *Appl. Surf. Sci. (Proceedings of 13th International Vacuum Congress, 1995, Japan)* in press.
- 12) 菊田惺志: “X線回折・散乱技術上” (東京大学出版会, 1992), p.110.
- 13) P.B. Hirsch and G.N. Ramachandran: *Acta Cryst.* **3**, 187 (1950).
- 14) 松村源太郎訳: “カリティ X線回折要論” (アグネ, 1961), p.479.
- 15) J. Schweppe, R.D. Deslattes, T. Mooney and C.J. Powell: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67**, 463 (1994).
- 16) U. Gelius, B. Wannberg, P. Baltzer, H. Fellner-Feldegge, G. Carlsson, C.G. Johansson, J. Larsson, P. Munger and G. Vegerfors: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **52**, 747 (1990).
- 17) G. Beamson, D. Briggs, S.F. Davies, I.W. Fletcher, D.T. Clark, J. Howard, U. Gelius, B. Wannberg and P. Balzer: *Surf. Interface Anal.* **15**, 541 (1990).