

**講義****バックグラウンド処理の実際**

當麻 肇

株式会社日産アーケ  
〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町1番地  
tohma@nissan-arc.co.jp  
(2001年1月25日 受付)

電子分光によって表面を分析する場合、できるだけ原子から放出された情報をそのまま得ることが正確な解析につながる。実際に検出されたスペクトルには必要な情報以外のバックグラウンドが存在しているため、解析を行うにあたっては、発生原因を考慮してできるだけ「真の」スペクトルを得るような処理が必要である。ここでは、XPSの定量分析に影響するバックグラウンドの差し引き方を中心に解説する。

**Background Removal**

H. Tohma

NISSAN ARC, LTD.  
1 Natsushima-cho, Yokosuka 237-0061,  
tohma@nissan-arc.co.jp  
(Received January 25, 2001)

The accurate analysis of a sample surface requires direct information of electrons that have been ejected from atoms. The electron peaks appear on a background. The interpretation of the peak involves some decisions about the background to use. This article describes the removal of the background affecting Quantification of XPS.

**1 はじめに**

電子分光によって表面を分析する場合、できるだけ原子から放出された情報をそのまま得ることが正確な解析につながる。実際に検出されたスペクトルには必要な情報以外のバックグラウンドが存在している。測定結果を解析するには、それぞれの原因を考慮して、できるだけ「真の」スペクトルを得るような処理が必要である。

シグナルは線スペクトルとして観察できれば理想的だが、電子分光で得られるシグナルは励起線源のエネルギー幅、遷移の過程、分光器のエネルギー分解能によってエネルギー幅を持ったスペクトルとして検出される。ただし、この段階ではスペクトルが広がるだけで全て光電子の情報なので、「バックグラウンド」は存在していないと考えられる。ここでは必要な光電子以外の検出される電子全般をバックグラウンドと定義する。

**2 XPSのバックグラウンドについて**

バックグラウンドには様々な発生原因が考えられる。XPSでは主にX線源や分光器からのバックグラウンド、自身のピークの非弾性散乱や二次電子・多重散乱が挙げられる。

励起源であるX線源からのバックグラウンドとしては、測定に使用する $K\alpha_{1,2}$ 以外の不純X線に因るものが挙げられる。不純X線である $K\alpha_{3,4}$ 、 $K\beta$ 等の放射、制動放射などにより励起された光電子がバックグラウンドとして観測される。 $K\alpha_{3,4}$ 、 $K\beta$ 等のX線は固有のエネルギー値をもつので、ピークとして検出される。そのため、エネルギー差から位置を予測して除去することができる。制動放射はブロードなバックグラウンドとして検出される。これらの不純X線は、線源の単色化によって低減させることができる。

X線源の装置上の構造によって不要なX線が発生してしまう場合もある。ツイン

アノードにおいて、フィラメントからの電子が使用していないアノードを励起してX線が発生してしまう場合やターゲット材の寿命によって下地のCuが露出してしまい、そこから発生されてしまう場合が考えられる。また、ターゲット材が酸化してしまうと酸素励起のX線が発生する場合なども考えられる。これらは発生したバックグラウンド（不純ピーク）の位置から原因を予想して、装置の更正を行うことで低減することが可能である。

光電子が分光器を通過する際にも、stray電子と呼ばれるバックグラウンドが発生する可能性がある。いろいろな運動エネルギーをもった電子が同時に入射したとき、エネルギーが高い電子は分光器の外壁をたたき、低い電子は内壁をたたき、この衝突によって発生した二次電子がスリットを通過すると、本来検出されないピークがバックグラウンドとして発生する。これらも装置の更正によって低減させる必要がある。

XPSで重要なバックグラウンドとして、自身の光電子ピークの非弾性散乱に因るものが挙げられる。この非弾性散乱電子は、ピークの低運動エネルギー側に現れる。必要とされるピークのすぐ近くに現れるため影響も大きい。定性分析や定量分析を行うには、この非弾性散乱電子の影響を観測したスペクトルから差し引くことによって、エネルギーを失っていない電子のスペクトルを推定し、エネルギー値やピーク強度を求めることが必要になる。このバックグラウンドを差し引く方法はいくつか提案されている。

### 3 バックグラウンドの差し引き法

XPSで定量を行う場合は、光電子のピーク強度（面積値）を用いるのが一般的である。ピーク強度を設定するためにはバックグラウンドを差し引くことが必要である。差し引き方法の代表的なものとしては直線法、Shirley法、Tougaard法が挙げられる。ここではこれらの方法について解説する。

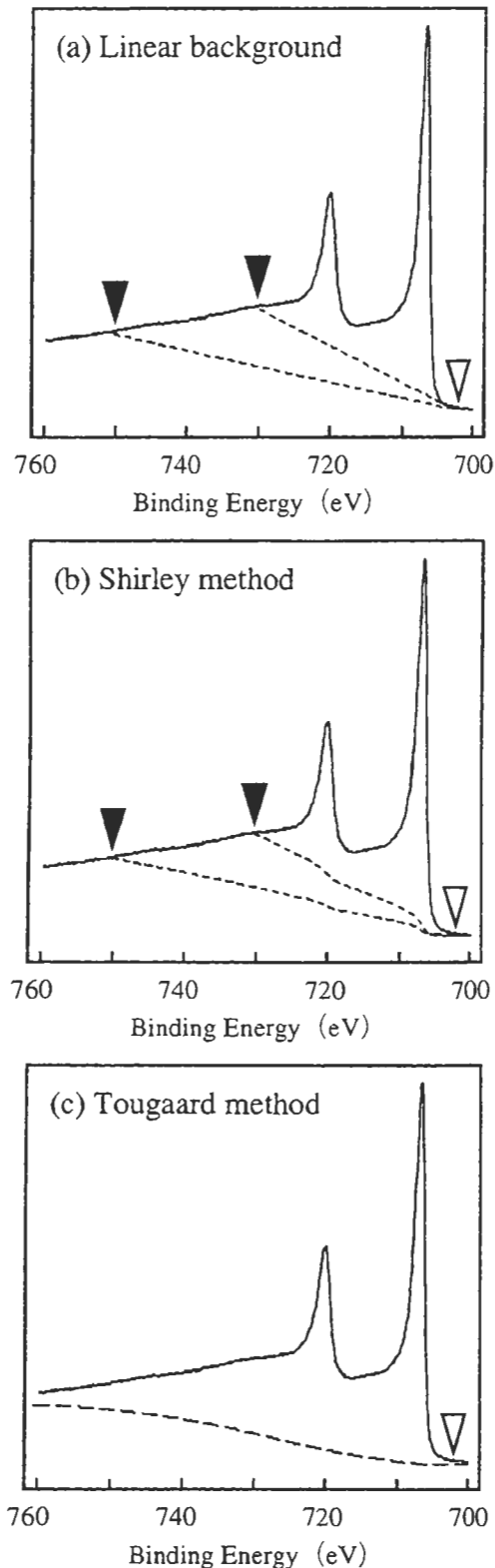


Fig.1 Fe2p spectrum showing background subtraction method  
 (a) Linear background  
 (b) Shirley method  
 (c) Tougaard method

### 3.1 直線法

直線法はその名の通り、ピークの両端を直線で結ぶだけの簡単な方法である。この直線の上の面積をピークとしてカウントする。この方法は容易な方法であるが、物理的な意味は持っていない。ピーク前後でバックグラウンドの変動が小さい場合にはこの方法も十分有効である。しかし、ピークの高結合エネルギー側と低結合エネルギー側の強度の違いが大きい系では適用が難しい場合が多い。両端の決め方（特に高結合エネルギー側の位置）によって得られるピーク面積が変わってしまうため、定量分析結果に大きな誤差を生じるので注意が必要である。

### 3.2 Shirley法 [1]

Shirley法は、市販のほとんどの装置に組み込まれている、最も一般的な非直線形のバックグラウンド差し引き法である。

通常、固体の表面付近の原子から放出された光電子はそのまま観察できるわけでない。原子から放出されて表面に達するまでの運動の中でエネルギーを失う可能性が高い。これらエネルギーを失った電子（非弾性散乱電子）は、スペクトル上の本来のエネルギー位置には検出されず、低運動エネルギー側に現れる。これがバックグラウンドとなる。こうしてXPSのスペクトルはピークのところでバックグラウンドの段差を生じることになる。

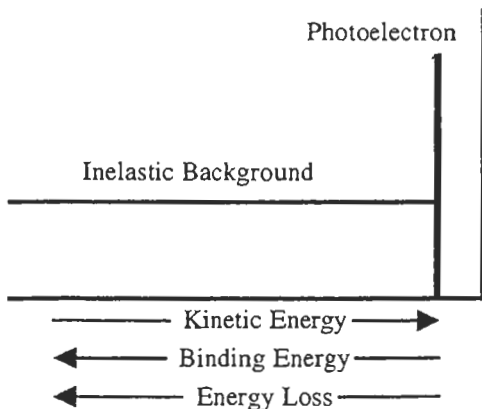


Fig.2 Energy loss probability in Shirley method

Shirley法は、非弾性散乱電子に対して2つの仮定のもと、バックグラウンドを差し引く方法である。まず、1) 非弾性散乱する電子の数はエネルギー依存性がないとする。また、2) 非弾性散乱する電子の数はピーク強度に比例しているとする。この仮定に従って以下のように計算がなされる。

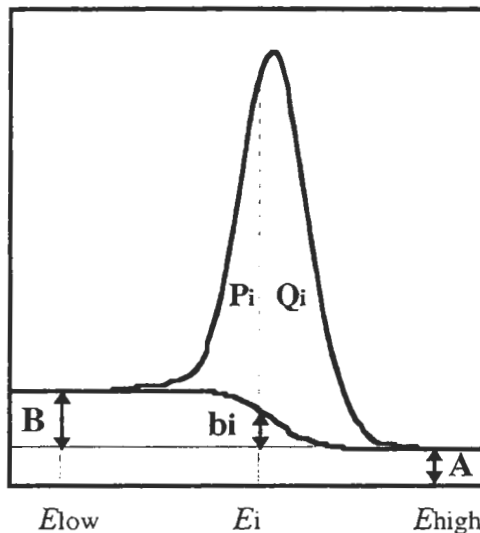


Fig.3 Shirley method

#### 【計算手順】

- 1) 高運動エネルギー側（低結合エネルギー側）から連続して存在しているバックグラウンドAはエネルギー依存性がないものとして差し引く。
- 2) 低運動エネルギー側に新たに生じたバックグラウンドBは、 $E_{low}$ から $E_{high}$ の間の電子全体によって生成したものとする。
- 3) 点 $E_i$ において、バックグラウンドBから振り分けられた $b_i$ は、それより高運動エネルギー側の電子によって生じたものであるから、面積 $Q_i$ に比例する。したがって、ピーク全体でBになるようにピーク面積 ( $P_i+Q_i$ ) で規格化することにより $b_i$ の大きさが求まる。
- 4) 最初の計算ではバックグラウンドを差し引いていないピーク面積を使用するので、正しいバックグラウンドを与えられない。そこで、求められたバックグラウンドを用いて、バックグラウ

ンドを差し引いた状態を初期状態として、再度3)の計算を行う。この操作を繰り返し、バックグラウンドの値が変化しなくなったところを最終的なバックグラウンドとする。

$E_i$ におけるバックグラウンド $b_i$ は以下の式で表される。

$$b_i = \frac{Q_i}{(P_i + Q_i)} \cdot B$$

Shirley法はある程度物理的な意味を持たせてあり、直線法に比較してそれらしいバックグラウンドを差し引くことができる。また、物質ごとの物理的なパラメータも必要としないため、どのようなピークでもバックグラウンドを与えることができる。ただし、非弾性散乱電子の発生に関して、不十分な仮定を行っていることも忘れてはいけない。実際には非弾性散乱電子が存在しない損失エネルギー0 eVのところでも非弾性散乱電子が一定の確率で発生していると仮定しているため、ピーク面積は少なめに見積もられることもある。また、光電子の発生した深さ(非弾性散乱距離)が異なれば、非弾性散乱する電子の発生確率も異なるはずである[2]。物質の存在位置に特徴がある場合(層状試料等)は、この様な点も考慮しないと真のピーク面積に近づけることができない。

Shirley法においても問題になるのは、両端の決め方に任意性があることである。この点については、直線法と同様に注意が必要である。

### 3.3 Tougaard法 [3,4,5]

Tougaard法は最も正確なバックグラウンドの差し引き法として認知されている。

XPSスペクトルのバックグラウンドの差し引きに大きく影響するのは、発生した光電子の非弾性散乱電子によるものである。Tougaard法では物理的意味に基づいて非弾性散乱によるバックグラウンドを差し引くためにエネルギー損失関数を使用している。

実際に生成したエネルギー分布を $F(E)$ は、観測されたスペクトル $J(E)$ から、非

弾性散乱電子によって生じるバックグラウンドを差し引くことによって求めることができる。

$$F(E) = J(E) - \int_E^{\infty} K(E_0 - E) J(E) dE_0$$

ここで $\lambda$ は電子の非弾性散乱平均自由行程、 $K(E'-E)$ は単一エネルギー $E$ の光電子が、エネルギー $(E'-E)$ の位置でエネルギーロスをして観察される確率を表す。この関数は、電子が物質中を移動する際に、どれだけのエネルギーをどのように失うかを示している。この関数が明らかになれば実際に生成したエネルギー分布を $F(E)$ を求めることができる。

エネルギー損失関数は、一般的に損失エネルギー0 eV付近ではエネルギーを失う確率が低く、エネルギーが増加するにつれて確率が増加し、確率が最大になる点を経過した後はエネルギーが増加するほど確率が小さくなる挙動を示す。通常、損失関数は電子線を試料に照射して弾性散乱ピークの低運動エネルギー側に現れる電子エネルギー損失スペクトル(EELS)を測定したり、光学スペクトルにより調べられる。電子分光に適用する場合は、EELSスペクトルでは表面の効果が強調されすぎていること、光学スペクトルでは表面の効果が取り入れられていないことを考慮する必要がある。また、対象となる物質の種類や電子のエネルギーによっても異なり、その扱いは複雑で

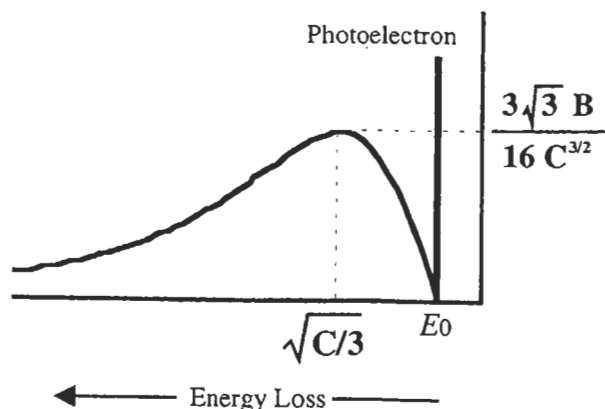


Fig.4 Energy loss probability in Tougaard method

ある。Tougaard法ではいくつかの遷移金属についてエネルギー損失関数が類似していることを利用して、近似した次の関数を用いてバックグラウンドを差し引いている。

$$\lambda K(E'-E) = \frac{B(E'-E)}{\{C+(E'-E)^2\}^2}$$

パラメーターB,Cには、標準値としてB=2866、C=1643が与えられている。この関数がすべての物質・エネルギーに適しているわけではないので、実際に使用する場合にはバックグラウンドがうまく引けるようにパラメーターを調整する [6]。良否はバックグラウンドが広範囲で実測スペクトルに一致するかどうかで評価することになる。

他の方法（直線法、Shirley法）では始点と終点を設定する必要があり、さらにその設定（特に高結合エネルギー側）の任意性によって得られるピーク面積が異なってしまうことがあった。Tougaard法では始点（低結合エネルギー側）の設定のみによってバックグラウンドが差し引くことができるので設定の任意性を低減できることが大きな特徴である。

ただし、Tougaard法における基になるアルゴリズムは、電子が固体中を移動する過程のみを考慮し、真空中に放出された後の現象は考慮していない。そのため、測定装置の装置関数によるスペクトル形状の変化をあらかじめ取り除いておくことが必要となる。また、広いエネルギー範囲に渡る計算を行うので、ピークから測定範囲を広く設定する（50eV～100eV）必要がある。これら装置関数を考慮することや広範囲の測定といった煩雑さは、Tougaard法がその有効性を認められながら一般的な手法として用いられない一因になっている。

パラメーターに関しても、最適になるように調整しなければいけない煩雑さもある。しかし、明確な物理的根拠を利用していることから、パラメーターの変化から、これまでに得られていなかったピーク周辺の微細構造情報が明らかになり、表面物性の物理的・化学的な解析にも積極的に利用されている [7,8]。

### 3.4 その他

非弾性散乱電子の影響を除くのであれば、各々の物質のEELSスペクトルを測定し、それを損失関数として用いるのが最も精密な近似である。計算手順としてはTougaard法の近似式にEELSスペクトルを代入して計算を行う。ただし、XPSは原子から放出されて表面に達するまでの非弾性散乱過程であるが、EELSではそこに入射電子の散乱過程も含まれている。よって、この方法の中にもEELSとXPSの非弾性散乱過程を同じものであると仮定をしなければならず、「真の」スペクトルを得ることは非常に難しいことがここからも分かる。

## 4 定量分析について

表面分析の観点からすると、バックグラウンドの差し引きが重要になるのは定量分析の場合が多い。一般的な定量計算では、標準試料と未知試料とで同じバックグラウンドを引ければ「真の」スペクトルである必要性はないことになる。逆に、装置に与えられた感度係数を用いるのであれば、「真の」スペクトルを求めるより、感度係数を求めたスペクトルと同じバックグラウンド処理を行うことの方が重要になる。

## 5 おわりに

バックグラウンドとその処理について述べたが、いずれの方法も「真の」スペクトルが得られているわけではない。

今後、測定装置はより装置関数の影響を低減させて、「真の」スペクトルに近い情報を提供してくれるようになってくるであろう。しかし、電子が固体中を移動する過程がある限り、エネルギー損失は必ず計測されるものであり、このバックグラウンドの差し引きが必要であることは変わらない。システムの進歩によって、バックグラウンドの差し引きも複雑で高度なデータ処理が行えるようになってきている。しかし、その背景を押さえ、自らの知りたい情報に適したバックグラウンド処理法を選択することが、正確な解析につながることを忘れてはいけない。

## 6 参考文献

- [1] D.A.Shirley, *Phys.Rev.*, **B5**, 4709 (1972)
- [2] J.Vegh, *J. Electron Spectrosc.*, **46**, 411 (1988)
- [3] S.Tougaard, *Phys.Rev.*, **B34**, 6779 (1986)
- [4] S.Tougaard, *Solid.State Commun.*, **61**, 547 (1987)
- [5] S.Tougaard, *Surf.Interface Anal.*, **11**, 453 (1988)
- [6] 徳高 平蔵, *表面科学*, **11**, 48 (1990)
- [7] S.Tougaard, *Surf.Interface Anal.*, **25**, 137 (1997)
- [8] S.Tougaard, *Surf.Interface Anal.*, **26**, 249 (1998)
  
- 高橋 和裕, *J. Surf. Anal.*, **7**, 68 (2000)
- 吉武 道子, *実用電子分光法講座*, VAMAS-SCA Technical Working Party in Japan, p78 (1994)
- 大西 孝治, 堀池 靖浩, 吉原 一紘 編, *固体表面分析 I, II*, 講談社サイエンスティフイック (1995)
- 日本表面科学会 編, *表面分析技術選書 X線光電子分光法*, 丸善 (1998)