

酸化銅の深さ方向 XPS 解析における光電子ピークと オージェ電子ピークを統合した化学状態の定量解析

奥村 洋史 篠塚 寛志 村上 諒 永田 賢二
岡本 将 佐藤 正光 大島 知 三田 昌明
新居 あおい 二田 伸康 吉川 英樹

Quantitative Evaluation of the Chemical State of Copper Oxide in XPS Depth Profiling Data
by Simultaneous Analysis with Photoelectron and Auger Electron Peaks

Hiroshi OKUMURA Hiroshi SHINOTSUKA Ryo MURAKAMI Kenji NAGATA
Sho OKAMOTO Masamitsu SATO Satoshi OSHIMA Masaaki MITA
Aoi NII Nobuyasu NITA Hideki YOSHIKAWA

Abstract

Quantitative surface analysis of the chemical state of copper materials is important for understanding the bonding process between copper and different materials. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is expected to be able to distinguish between 0- to 2-valent copper compounds based on the positions of photoelectron and Auger electron peaks. However, quantitative component analysis of multiphase copper compounds using XPS has been difficult because the difference in chemical shifts between copper with different valences is small and the fine structure of the XPS spectrum varies depending on the copper compound type even for the same valence. In this study, we applied a recently developed technique to simultaneously analyze both Auger and photoelectron peaks automatically and comprehensively in the case of the depth profiling of naturally oxidized copper, and to establish a quantitative evaluation method for the chemical state of copper compounds.

キーワード：X 線光電子分光分析，オージェ電子スペクトル，光電子スペクトル，化学状態評価，酸化銅，深さ方向分析

1. はじめに

近年，パワーデバイスの高出力密度化に伴い，パワーモジュール用基板および周辺部材の熱的・電氣的負荷の制御への要求は増大している。パワーデバイスやパワーモジュールにおいて，銅は被接合材としてセラミックや他の金属材料と接合される他，近年では接合材料として接合部の信頼性や電氣的・熱的な接続を確保する重要な役割を期待されている。銅ナノ粒子は，バルク銅と比較し低温で焼結および接合が可能であり，高温焼結後も良好な接合特性を示すことが期待されている¹⁾。しかし，銅ナノ粒子の表面に存在する CuO や Cu₂O などの酸化膜は，低温での粒子の焼結を妨げる懸念がある。したがって，酸化膜の還元プロセスを最適化し，接合領域の剥離原因を推測するため，焼結前の銅ナノ粒子表面の酸化状態と，接合後の剥離領域の表面を定性的および定量的に理解することが重要である。

X 線光電子分光法（XPS）は，光電子およびオージェ電子ピークの位置とその微細構造に基づいて，0 価，1 価，2 価の様々な化学状態の単相銅材料を区別できる。しかし，混在した化学状態を持つ銅材料系において定量的な成分分離を行うことは，以下の 2 つの理由から困難である。

第一に，光電子ピークやオージェ電子ピークにおける銅化合物の化学シフトは，C や Si のような軽元素のそれとは異なり，銅の価数との間に単純な関係を持たない。具体的には金属銅と CuO 間の Cu 2p 光電子ピークの化学シフト差は約 1.1 eV と予想されるが，金属銅と Cu₂O の場合は約 0.1 eV の差しか期待できない²⁾。金属銅と Cu₂O の Cu LMM オージェピーク間の化学シフト差は約 1.4 eV と予想されるが，金属銅と CuO 間では約 0.6 eV の差しかない²⁾。

第二に，各価数の参照スペクトルを使ったフィッティングにより実測のスペクトルを成分分離する方法におい

て、オージェ電子スペクトルを参照スペクトルとして使用した定量的な成分分離は、光電子スペクトルを使用する場合よりも数学的に困難である。これは、光電子スペクトルと比較してオージェ電子スペクトルが広いエネルギー範囲と多くの微細構造を持っているためである。そのため、オージェ電子スペクトルを使用した定量的な成分分離は困難であった。

本研究の目的は、酸化銅表面の Ar イオンスパッタリング深さ方向分析の結果を事例として、化学状態の混在した銅化合物系の成分比を定量的に解析する方法を確立することである。具体的には、光電子スペクトルに加えて、従来は取扱いが困難とされたオージェ電子スペクトルを参照スペクトルとして使用し、再現性の高い解析手法を確立する。最近、村上らにより、参照スペクトルを使用して複数の内殻準位の光電子スペクトルを自動的かつ統合的に解析する技術が確立された⁴⁾。さらに、この方法は、異なる装置で測定された参照スペクトルや文献から引用された参照スペクトルを数学関数で表現して、化学状態の混在した系のスペクトル解析に利用することを特徴としている。本研究では、彼らの技術を応用し、著者による測定データおよび文献データを含む参照スペクトルを用いて、オージェ電子ピークと光電子ピークを自動的かつ統合的に解析することで、銅表面の自然酸化膜中に存在する銅化合物の化学状態の定量的解析法を確立した。

一般に XPS による銅化合物の化学状態の定性的な特定においては、参照スペクトルを利用したスペクトル分解を行わずに、ピーク位置の違いだけを見て相同定をする場合が多くある。この傾向は、複雑な微細構造を持つオージェピークでは特に強い⁶⁾。ピーク位置のみに基づいた化学状態の定性的な特定は、相の総数がごく少数個で、かつ各相の化合物種を予測できる単純な系の試料の場合にのみ有効である。上記ほど試料が単純でなく相の総数が多い場合に、ピーク位置の違いだけでは全ての相を特定することは困難であるため、参照スペクトルを用いたフィッティングによって定量的な相同定が行われる⁷⁾。参照スペクトルを使ったフィッティングによる相同定の結果が論文で紹介される場合、以下の課題がたびたび見られる：

- (a) 参照スペクトルを使用したフィッティングの「数理のアルゴリズム」の詳細が論文中で明確に定義されていない。
- (b) (a) で述べた数理のアルゴリズムを使用してフィッティングを行う際の「物理的な拘束条件」が論文中で明確に定義されていない。
- (c) フィッティングアルゴリズムにおけるパラメータの手動調整（ピークパラメータの初期値の手入力など）によってフィッティング結果が異なる場合がある。この場合、手動調整後のフィッティングが自動

化されていても、完全な自動フィッティングとは言えない。

これらの課題に対処するため、本論文では以下の 3 点を達成した：

- (A) フィッティングの「数理のアルゴリズム」を明確に定義し、記述した。
- (B) 「物理的な拘束条件」として、同じ相の参照スペクトルの光電子およびオージェピークの位置、形状、および面積を物理的に整合させた。
- (C) 作業による人為的なばらつきを抑制するため全自動のフィッティングを実施した。フィッティングの解を自動的に探索するプログラムにおいて、パラメータは解を直接的に決定するものではない。

なお本研究内容は、2024 年 7 月に開催された第 62 回表面分析研究会（SASJ62）において発表したものであり、表面分析研究会会誌“Journal of Surface Analysis”に掲載されている³⁾。

1.1 光電子ピークとオージェ電子ピークの統合解析

本項では、複数のピークの統合解析技術⁴⁾のコンセプトについて簡単に解説する。図 1 に統合解析の概念図を示す。XPS スペクトルは信号強度 $S(x)$ とバックグラウンド強度 $B(x)$ の和として式 1 のように表現できる。ここで x は結合エネルギーを表す。まず、複数の内殻準位ではなく、単一の内殻準位についての解析を考える。0 価、1 価、2 価の銅が共存する多相化合物の信号強度 $S(x)$ は、各単相化合物のスペクトルの重ね合わせとして観測される。Cu 2p や Cu LMM のような単一の内殻準位のスペクトル信号 $S(x)$ は、各単相化合物 k の参照スペクトル $R_k(x)$ の線形結合として表現でき、式 2 のように整理できる。なお参照スペクトル $R_k(x)$ は、基底関数を用いて参照試料の測定スペクトルをモデル化し、面積で正規化することによって得られる。

$$f(x) = S(x) + B(x) \quad (1)$$

$$S(x) = h \sum_{k=1}^K C_k R_k(x; \hat{\mu}_k, \hat{w}_k) \quad (2)$$

ここで、 K は化合物相の数、 C_k は参照スペクトルの面積比、 $\hat{\mu}_k$ および \hat{w}_k は化合物 k についてモデル化された参照スペクトルのピーク位置と半値幅のフィッティングパラメータ、 h はこれらで構成されたフィッティング関数の強度調整パラメータである。

次に、複数の内殻準位の統合解析を考える。複数の内殻準位 l を考慮した信号強度 $S(x_l)$ は、式 2 に基づいて以下のように表現できる。

$$S(x_l) = h_l \sum_{k=1}^K C_k R_{lk}(x_l; \hat{\mu}_{lk}, \hat{w}_{lk}) \quad (2)'$$

ここで、強度 h_l とモデル化された参照スペクトル $R_{lk}(x)$

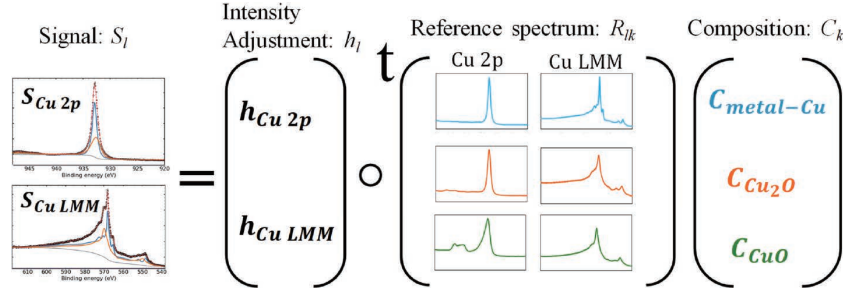


図1 モデル化された参照スペクトルを用いた、光電子スペクトル Cu 2p とオージェ電子スペクトル Cu LMM の複数の内殻準位のスペクトルを対象とする統合解析技術のコンセプトの行列表示

Matrix representation of the simultaneous analysis model using modeled reference spectra for multiple core-level spectra in the case of photoelectron spectrum of Cu 2p and Auger electron spectrum of Cu LMM

は各内殻準位ごとに異なる。一方、参照スペクトルの面積比 C_k は、複数の内殻準位間での統合解析を担保するための共通パラメータとなる。

式 (1) の $B(x_i)$ の記述において、バックグラウンド推定には、Active-Shirley 法を採用した。またモデル化された参照スペクトルの基底関数には Voigt 関数を使用した⁵⁾。内殻準位 l におけるフィッティングパラメータ θ_l は、式 4 および式 5 で定義された誤差関数 $E(\theta)$ を最小化することによって決定される。これにより、複数の内殻準位のピークを同時に考慮し、各化合物相の成分比を面積比 C_k として決定することが可能となる。

$$\theta_l = \left\{ h_l, \left\{ C_k, \hat{\mu}_{lk}, \hat{w}_{lk} \right\}_{k=1}^K, a_l, b_l \right\} \quad (3)$$

$$E(\theta) = \frac{1}{\tilde{N}} \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^{N_i} \left\{ -\log \left(\frac{f(x_{ij})^{y_{ij}} \exp(-f(x_{ij}))}{y_{ij}!} \right) \right\} \quad (4)$$

$$\tilde{N} = \sum_{i=1}^L N_i \quad (5)$$

ここで、 y_{ij} は多相化合物における内殻準位 l のデータポイント i の実測信号強度である。なお、 a_l および b_l は $B(x_i)$ から導出されたパラメータであり、内殻準位 l のスペクトルについて、それぞれ高結合エネルギー側の終点強度および低結合エネルギー側の終点強度を表す。 L は種々の内殻準位の総数、 N_i は各内殻準位 l のスペクトルデータにおけるデータポイントの数である。

2. 実験と解析

2.1 自然酸化膜の深さ方向分析

自然酸化した無酸素銅板 2 枚 (試料 A および B) について、XPS 装置 (PHI 5000 VersaProbe II, ULVAC-PHI) を用いて、Ar イオンスパッタリングによる深さ方向分析を実施した。光電子スペクトル Cu 2p_{3/2} およびオージェ電子スペクトル Cu L₃M₄₅M₄₅ を含む Narrow スペクトルを取

得した。X 線源はモノクロの Al-K α を用い、エネルギーアナライザーのパスエネルギーは 23.5 eV、Take-off アングルは 45 度に設定した。Ar イオンは 2 kV の加速電圧で 30 分間照射し、そのスパッタリング速度は SiO₂ 換算で約 2.5 nm/min であった。

2.2 参照スペクトルの取得

参照試料として、CuO 粉末 (富士フイルム和光純薬) を自然酸化膜と同じ実験条件下で XPS 測定し、Cu 2p_{3/2} および Cu L₃M₄₅M₄₅ を含む Narrow スペクトルを得た。純銅板の表面クリーニングのために、単原子の Ar イオンビームを用いて 2 kV の加速電圧でスパッタリングを行い、金属銅の Narrow スペクトルを得た。Cu₂O 粉末 (富士フイルム和光純薬) に対し、10 kV の加速電圧で Ar₂₀₀₀⁺ クラスターイオンビームによるスパッタリングを実施後、Narrow スペクトルを取得した。Cu(OH)₂ について文献⁸⁾ より Cu 2p_{3/2} および Cu L₃M₄₅M₄₅ の Narrow スペクトルを取得した。これらの Narrow スペクトルのカウントデータに対し、ベイズ推定および交換モンテカルロ法を用いて Voigt 関数⁵⁾ から構成されるモデル関数で尤度が最大化されるようにフィッティングした⁹⁾。この際、ピークの数にはベイズ自由エネルギーによって推定した。

2.3 統合解析

無酸素銅板の測定から得た Narrow スペクトルについて、モデル化された参照スペクトルを用いてフィッティングし、遺伝的アルゴリズムにより $E(\theta)$ の最適化⁵⁾ を実施した。参照スペクトルデータを構成する Voigt 関数群のピークパラメータについて、ピーク位置とガウス幅を可変とし、ローレンツ幅は固定した。各単相材料におけるピーク位置のシフト量を Cu 2p_{3/2} および Cu L₃M₄₅M₄₅ で共通化することで、光電子ピークとオージェ電子ピークの統合解析を可能とし、金属銅、CuO、Cu₂O、Cu(OH)₂ の C_k 値を取得した。

3. 結果と考察

3.1 無酸素銅板の深さ方向分析結果

図 2(a)は無酸素銅板試料 A の深さ方向分析結果を示している。O 1s の信号強度は、Ar イオンスパッタリング後

6 分で検出限界に達した。図 3 は、スパッタリング 0 分から 30 分の間における Cu $2p_{3/2}$ および Cu $L_{3M_{45}M_{45}}$ ピークを含む Narrow スペクトルを示している。

Ar イオンスパッタリング前の Cu $2p_{3/2}$ の Narrow スペクトル (0 分, 図 3(c)およびその挿入図の実線) では、

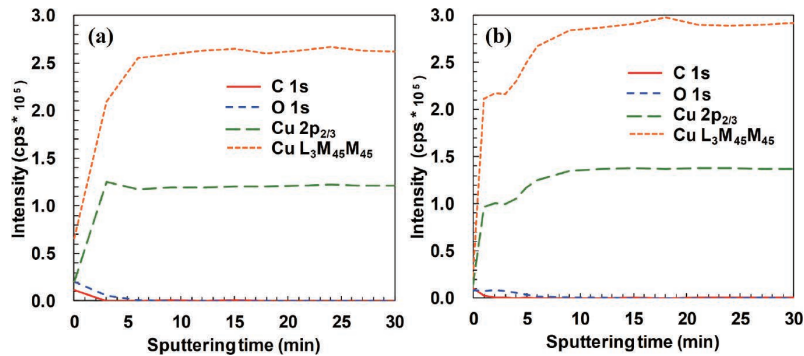


図 2 無酸素銅板 ((a) 試料 A, (b) 試料 B) の自然酸化膜の XPS 深さ方向分析結果

Depth profile of the naturally oxidized oxygen-free copper plates for (a) Sample A and (b) Sample B by using XPS

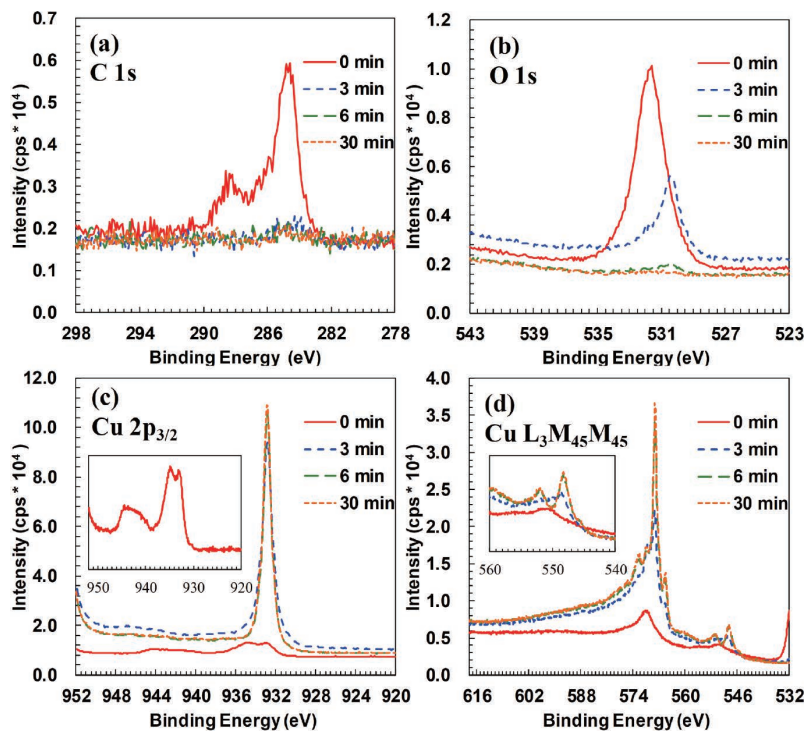


図 3 無酸素銅板の試料 A の XPS 深さ方向分析において、0, 3, 6, 30 分の Ar イオンスパッタリング後に得られた Narrow スペクトル。(c) の挿入図は Ar イオンスパッタリング 0 分における Cu $2p_{3/2}$ スペクトルの拡大図。(d) の挿入図は Ar イオンスパッタリング 0, 3, 6, 30 分における Cu $L_{3M_{45}M_{45}}$ スペクトルの拡大図

Narrow spectra in the depth profile of the naturally oxidized oxygen-free copper plates of Sample A. (c): Small window show expanded data of Cu $2p_{3/2}$ spectrum before Ar ion sputtering. (d): Small window show expanded data of Cu $L_{3M_{45}M_{45}}$ spectra at 0, 3, 6, and 30 min of Ar ion sputtering

Cu_2O 由来と考えられる 933 eV 付近のメインピークに加え、935 eV 付近に同程度の強度のピークが観測された。図 4 丸点は、純銅板、 CuO 粉末、 Cu_2O 粉末、および参

照文献⁸⁾ から得られた金属銅、 CuO 、 Cu_2O 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の Narrow スペクトルを示している。図 4 の $\text{Cu}(\text{OH})_2$ および Cu_2O の Narrow スペクトルと、図 3(c) の Ar イオンス

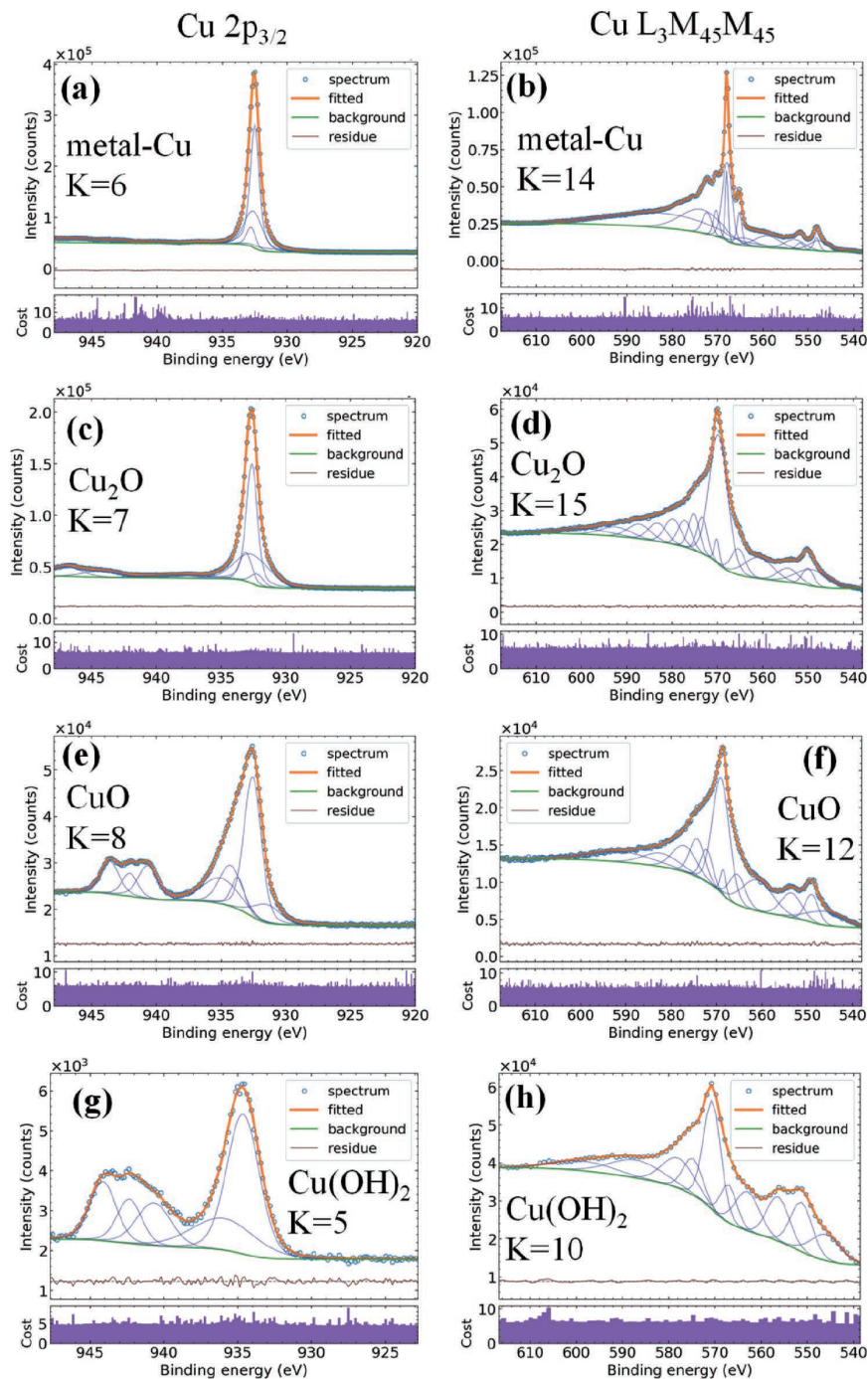


図 4 金属 Cu、 Cu_2O 、 CuO 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の実測の XPS Narrow スペクトル（ドット）とそのフィッティングにより得られた参照スペクトル。(a) から (f) のスペクトルデータは、本論文の著者により測定されたもの。パネル (g) および (h) のスペクトルデータは文献データ⁷⁾ からのもの。K は計算された参照スペクトルを構成するピークの数

Measured narrow spectra (dot) and calculated reference spectra (“fitted” line) including Cu $2p_{3/2}$ and Cu $L_3M_{45}M_{45}$. Spectra data in panels (a)-(f) were measured by the authors in this paper. Spectra data in panels (g) and (h) are from the literature data⁷⁾. K is the number of peaks composed calculated reference spectra

パッタリング 0 分の Narrow スペクトルの比較から、スパッタリング前の無酸素銅板の表面には主に Cu_2O および $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が存在すると推測される。

図 3(b) の O 1s のピーク強度は、Ar イオンスパッタリング 3 分後に、スパッタリング前の強度の約半分になった。図 3(c) の $\text{Cu } 2p_{3/2}$ では 933 eV 付近に 1 つのピークのみが観測され、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 特有の 935 eV 付近のピークは観測されなかった。図 3(d) の $\text{Cu } L_{3M_{45}M_{45}}$ では、548 eV 付近に Cu_2O 特有のサブピークが観測された。さらに、メインピークの 568 eV 付近には金属銅由来と考えられるショルダーが観測された。これは主として Cu_2O と金属銅の存在を示唆している。Ar イオンスパッタリング 30 分後に、550 eV 付近には強度比約 1:2 のダブルレットピーク ($\text{Cu } L_{3M_{45}M_{45}}$) が観測された。これらは金属銅に特有のものである。Ar イオンスパッタリング 6 分後から 30

分後にかけて、図 3(b) の O 1s の強度は検出限界まで減少した。Ar イオンスパッタリング 6 分後の $\text{Cu } L_{3M_{45}M_{45}}$ ピークは 30 分後のそれに類似しており、無酸素銅板は 6 分間のスパッタリング実施後にほぼ金属銅が露出したことを示している。

3.2 モデル化された参照スペクトル

図 4 は、金属銅、 CuO 、 Cu_2O 、および $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の参照試料において、Voigt 関数の線形和を用いてモデル化した $\text{Cu } 2p_{3/2}$ および $\text{Cu } L_{3M_{45}M_{45}}$ の参照スペクトルを示している。残差のスペクトルは、測定値と Voigt 関数を足し合わせた計算値の違いを表す。ポアソンコスト (Cost) は、各データポイントに対して測定値と計算値の残差の大きさを評価する指標であり、計算値を期待値としたポアソン分布における測定値の確率の対数として計算され、符

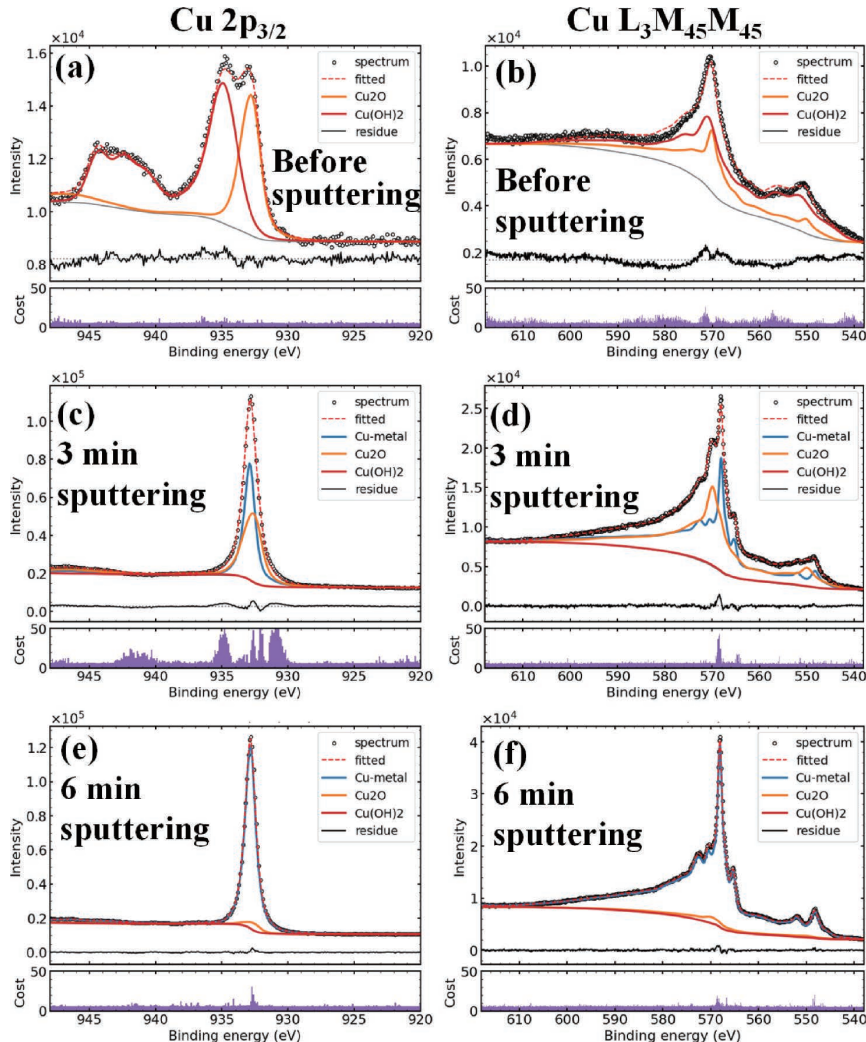


図 5 無酸素銅板の試料 A について、Ar イオンスパッタリング 0, 3, 6 分後に得られた、光電子ピーク $\text{Cu } 2p_{3/2}$ とオージェ電子ピーク $\text{Cu } L_{3M_{45}M_{45}}$ の Narrow スペクトルの統合解析結果

Simultaneous analysis of a narrow spectrum including the X-ray photoelectron peak $\text{Cu } 2p_{3/2}$ and Auger electron peak $\text{Cu } L_{3M_{45}M_{45}}$ was performed during Ar ion sputtering from 0 to 6 min for Sample A

号を反転している（式4の中括弧内）。ポアソンコストによるこの残差評価は、ポアソン分布による各データポイントの強度の違いに影響されにくいいため、全体のスペクトルのフィッティングの質を評価する指標として適している。図4の全データのフィッティング結果において、残差スペクトルもポアソンコストの分布も他から大きく逸脱した参照スペクトルはなかった。

3.3 統合解析結果

図5は、無酸素銅板の試料Aについて、0分、3分、6分のArイオンスパッタリングにおけるCu 2p_{3/2}およびCu L₃M₄₅M₄₅を含むNarrowスペクトルの統合解析結果を示している。Arイオンスパッタリング0分のNarrowスペクトルは、Cu₂OおよびCu(OH)₂の参照スペクトルによってのみ表され、CuOの参照スペクトルでは表されなかった。Arイオンスパッタリング3分後のNarrowスペクトルは、Cu₂O、Cu(OH)₂、および金属銅の参照スペクトルによって表された。Arイオンスパッタリング6分後のNarrowスペクトルは、主に金属銅の参照スペクトルによって表された。これらの結果は、3.1節での著者による同定結果と一致している。

図6は、無酸素銅板の試料Aについて、0分から30分のArイオンスパッタリングにおける化学状態の深さ方向の定量評価の結果で、光電子ピークとオージェピークの統合解析によって得られた結果を示している。Arイオンスパッタリング前の試料のCu₂OおよびCu(OH)₂の面積強度比（成分比）は、それぞれ33.5%と66.5%であった。Arイオンスパッタリング3分後には、金属銅、Cu₂O、Cu(OH)₂の面積強度比がそれぞれ49.8%、48.9%、1.3%であった。図中のAvg. costの値は、光電子

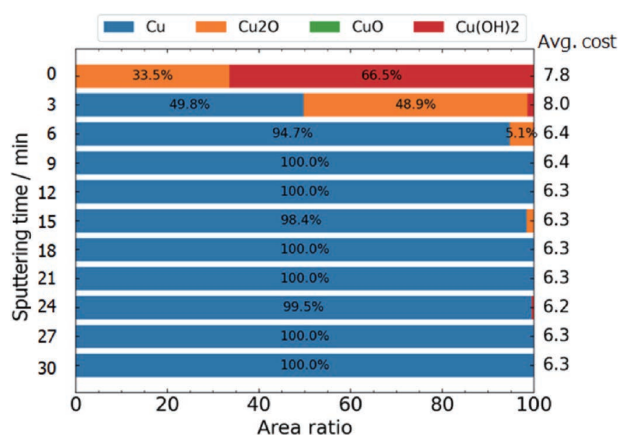


図6 無酸素銅板の試料Aの種々のArイオンスパッタリング時間における、光電子ピークとオージェピークの統合解析により得られた、光電子ピーク中の各化学状態の面積比率評価結果

Quantitative values calculated from the area ratio of photoelectron peaks for each chemical state for Sample A by simultaneous analysis with photoelectron and Auger electron peaks

ピークおよびオージェ電子ピークの全データの平均ポアソンコストで、式4のE(θ)の値として計算したものである。表面領域（スパッタリング時間0～3分）において平均ポアソンコストは約8であった。30分のArイオンスパッタリングの後には、金属銅が完全に露出していると考えられ、ポアソンコストは約6と小さかった。測定スペクトルのフィッティングの残差が大きい場合（例えば、Arイオンスパッタリング前のスペクトルのフィッティン

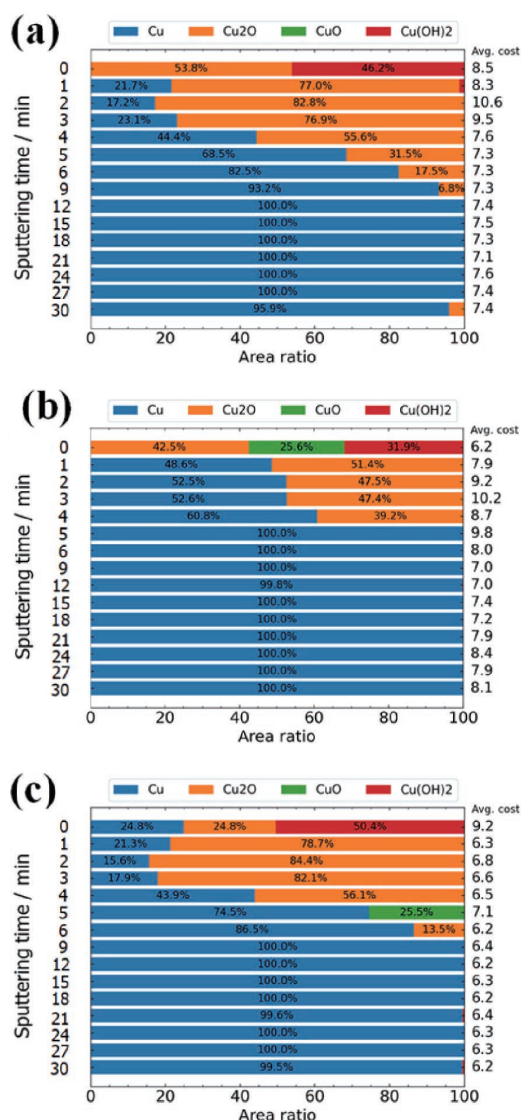


図7 無酸素銅板の試料Bの各化学状態に対する光電子ピークの面積比率の評価結果。(a) 光電子ピークとオージェ電子ピークによる統合解析結果。(b) 光電子ピークのみを用いた個別解析結果。(c) オージェ電子ピークのみを用いた個別解析結果

Quantitative values calculated from the area ratio of photoelectron peaks for each chemical state for Sample B. (a) Result of the simultaneous analysis with photoelectron and Auger electron peaks. (b) Result of the individual analysis only with photoelectron peak. (c) Result of the individual analysis only with Auger electron peak

グに $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の参照スペクトルを使用しなかった場合)、平均ポアソンコストは約 20~30 であった。このことから、表面領域における平均ポアソンコストが約 8 であるフィッティング結果は妥当であると経験的に判断した。

3.4 統合解析と個別解析の比較

図 7(a) にオージェ電子スペクトルおよび光電子スペクトルの両スペクトルを統合した解析による定量評価を示し、両スペクトルを個別に解析した結果をそれぞれ図 7(b) および 7(c) に示す。統合解析の結果、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ および Cu_2O が最表層に存在し、Ar イオンスパッタリング後に金属銅が現れる結果となった。 Cu_2O は Ar イオンスパッタリング 1~3 分後でも 70% 以上の成分を占め、9 分後まで残存した。 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ スペクトルのみを使用した個別解析結果では、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 Cu_2O 、および CuO が最上層に存在すると推測された。 Cu_2O は Ar イオンスパッタリング 1~4 分後でも約 40% 以上を占め、5 分のスパッタリング後には金属銅のみが存在した。 $\text{Cu } L_3M_{45}M_{45}$ スペクトルのみを使用した個別解析結果では、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 Cu_2O 、および金属銅が最上層に存在すると推測された。 CuO は

5 分の Ar イオンスパッタリング後に存在することがわかった。このように、統合解析、光電子ピークを使用した個別解析、およびオージェピークを使用した個別解析の 3 種の解析の結果はすべて異なっていた。この理由を理解するため、定性および定量の観点で特徴的な Ar イオンスパッタリング 5 分後の解析結果について考察する。

図 8 は、Ar イオンスパッタリング 5 分後における光電子ピークとオージェピークの個別解析結果を示している。まず、図 8 および図 7(b) の $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 光電子ピークの個別解析結果を考察する。試料が元々既知の金属銅であることから、単一のピークから構成される $\text{Cu } 2p_{3/2}$ スペクトルは、5 分間の Ar イオンスパッタリング後の試料が金属銅であることを示唆していると容易に仮定できる。しかし、 $\text{Cu } L_3M_{45}M_{45}$ のスペクトル形状を金属銅の参照スペクトル (図 4(b)) と比較すると、メインピークの形状はやや鈍くなっている。このことは、この光電子スペクトルが金属銅ピークとそれ以外の相のピークの重ね合わせであることを示唆している。したがって、金属銅で表される光電子ピークのみを使用した個別解析結果が正しいとは考えにくい。金属銅および Cu_2O の $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 参照ス

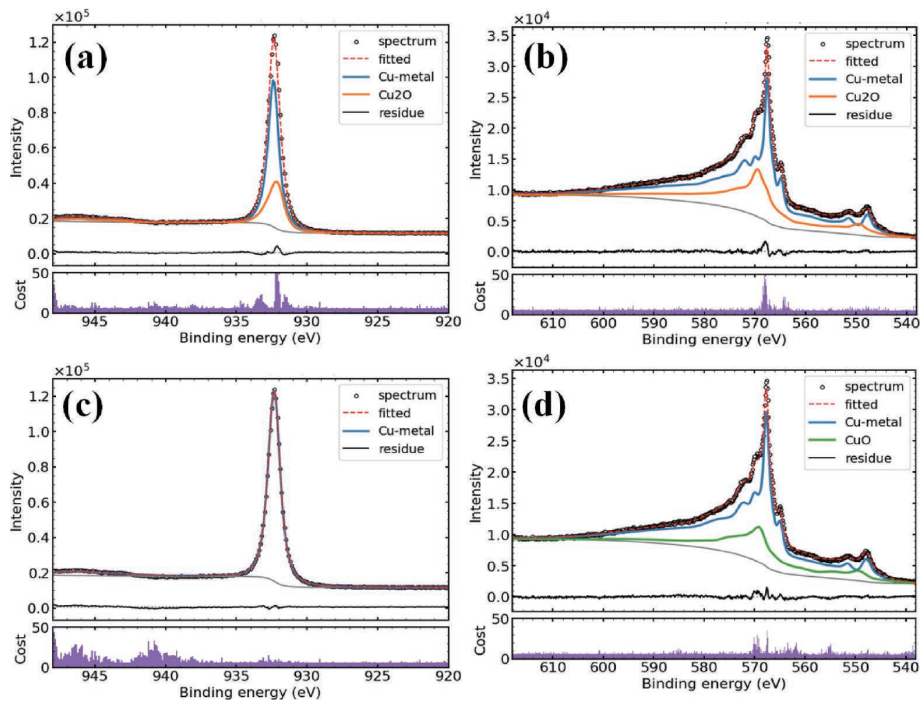


図 8 無酸素銅板の試料 B の Ar イオンスパッタリング 5 分における、光電子ピーク $\text{Cu } 2p_{3/2}$ および/またはオージェ電子ピーク $\text{Cu } L_3M_{45}M_{45}$ を含む Narrow スペクトルの解析結果。(a) および (b) : 光電子ピークとオージェ電子ピークによる統合解析結果。(c) 光電子ピークのみを用いた個別解析結果。(d) オージェ電子ピークのみを用いた個別解析結果

Analysis results of a narrow spectrum including the X-ray photoelectron peak $\text{Cu } 2p_{3/2}$ and/or Auger electron peak $\text{Cu } L_3M_{45}M_{45}$ at sputtering time of 5 min for Sample B. (a) and (b) Results of simultaneous analysis with photoelectron and Auger electron peaks. (c) Results of the individual analysis only with photoelectron peak. (d) Results of the individual analysis only with Auger electron peak

ペクトルは、エネルギー位置と形状がわずかに異なるが類似している（図4(a)および4(c)）。これは、図7(b)の光電子ピークを使用した個別解析において、これら2つの類似した光電子ピークが容易に誤って同定されることを意味する。次に、図7(c)のCu $L_3M_{45}M_{45}$ オージェピークの個別解析結果について考察する。深さ方向分析において、Ar イオンスパッタリング5分後におけるCuOの出現は、それよりもスパッタリング時間が短い場合に金属銅とCu₂O だけが見られることと比較して、不合理である。つまり、Cu₂Oの化学状態がAr イオンスパッタリングによる損傷で変化すると、スペクトルは還元を示す方向にシフトすることが知られており¹⁰⁾、スパッタリング5分後の結果だけが酸化が進行する方向にシフトすることは考えにくい。CuOとCu₂OのCu $L_3M_{45}M_{45}$ ピークは、そのエネルギー位置は参照スペクトルではわずかに

異なるが、スペクトル形状は類似している（図4(d)および4(f)）。したがって、Cu₂Oのスペクトル成分がCuOのスペクトル成分として誤って同定されたと考えられる。これらの点は、光電子ピークまたはオージェピークのみを使用した個別解析では、この化合物系においてより信頼性の高い化学状態評価結果を得るには不十分であり、統合解析が必要であることを示唆している。

3.5 ポアソンコストが高い領域の解釈

試料A（図6）および試料B（図7(a)）の統合解析の定量評価を比較すると、Ar イオンスパッタリング時間に伴うポアソンコストの変化に類似した傾向がみられた。平均ポアソンコストは、Ar イオンスパッタリング前から約3分のスパッタリングまで比較的高く、3分以降は比較的低くなった。図9は、試料Bの0分、3分、6分の

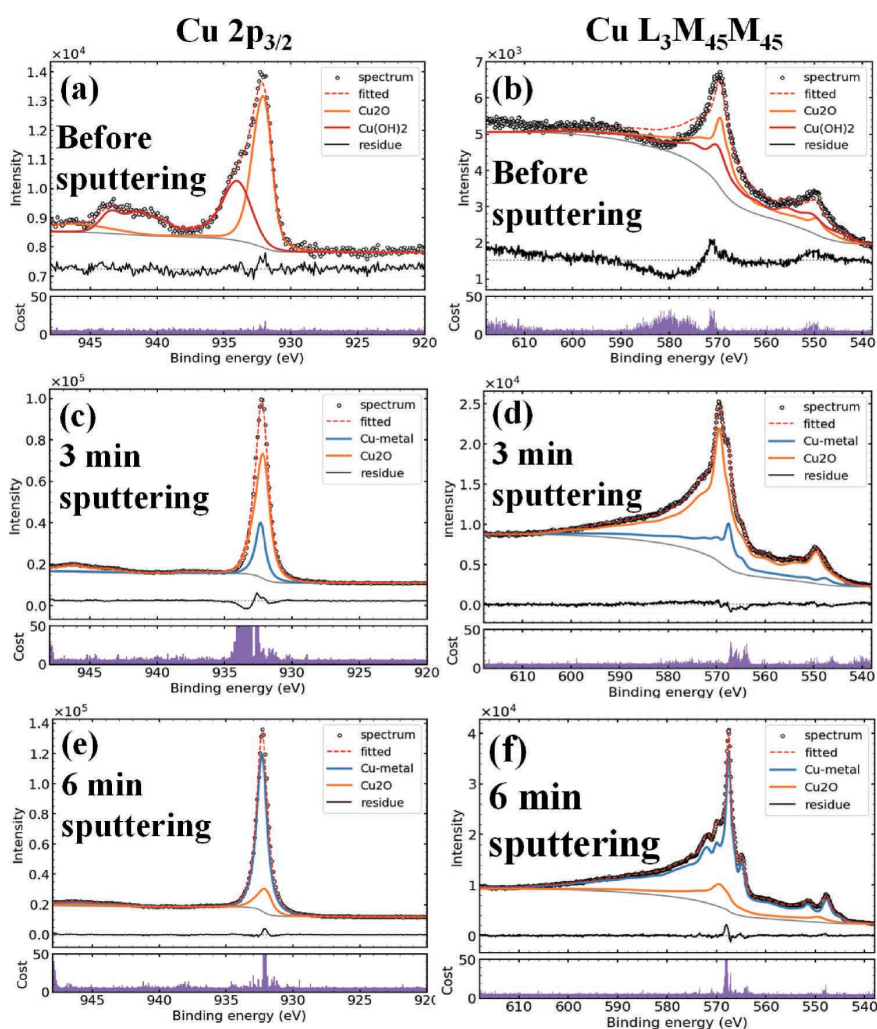


図9 無酸素銅板の試料Bについて、Ar イオンスパッタリング0, 3, 6分後に得られた、光電子ピークCu $2p_{3/2}$ とオージェ電子ピークCu $L_3M_{45}M_{45}$ のNarrow スペクトルの統合解析結果

Simultaneous analysis of a narrow spectrum including the X-ray photoelectron peak Cu $2p_{3/2}$ and Auger electron peak Cu $L_3M_{45}M_{45}$ was performed during Ar ion sputtering from 0 to 6 min for Sample B

Ar イオンスパッタリングにおける Narrow スペクトルの統合解析結果を示している。Ar イオンスパッタリング前のピーク付近のポアソンコストの値は、図 9(b)のオージェスペクトルにおいて有意に高かった。Ar イオンスパッタリング 3 分後の光電子スペクトルのピーク付近のポアソンコストの値は、図 9(c)において有意に高かった。

Ar イオンスパッタリング前のオージェスペクトルにおける高いポアソンコストは、Cu(OH)₂ の文献値の使用の影響を受けている可能性がある。文献における Cu(OH)₂ の Cu 2p スペクトルは、エネルギー分解能 0.75 eV (通過エネルギー 54.87 eV) のデータで構成されている一方、Cu LMM スペクトルは、エネルギー分解能 1.30 eV (パスエネルギー 156.10 eV) のデータである⁸⁾。しかし、本実験における深さ方向分析結果および金属銅、CuO、Cu₂O の参照スペクトルのエネルギー分解能は 0.65 eV (パスエネルギー 23.5 eV) である。したがって、実験値と文献値の間のエネルギー分解能の差が、オージェスペクトルの解析においては光電子ピークよりも大きく影響する可能性がある。本解析におけるフィッティングアルゴリズムは参照スペクトルのエネルギー分解能の違いを自動調整する機能を有しているが、その機能があっても上記の影響がオージェスペクトルの解析で残る可能性が示唆された。

4. 結 論

本研究では、無酸素銅板の XPS 深さ方向分析から得られた Narrow スペクトルを、銅の光電子ピークおよびオージェ電子ピークを用いて統合的に解析することで、銅の金属ならびに化合物の化学状態を定量的に評価できることを示した。また、この解析における手法は、解析結果が作業者に依存せず再現性を確保しながら結果の評価を行うことができることを示した。さらに、統合解析は銅酸化物の化学状態を正確に評価する上で、光電子ピーク又はオージェ電子ピークのみを使った個別解析よりも効果的であることを示した。実験データと文献データを参照スペクトルに組み合わせることで、解釈可能な解析結果を得ることが可能であることも示した。

文 献

- 1) K. Tamura, M. Nishio, M. T. Nguyen and T. Yonezawa, *Nippon Kinzoku Gakkaishi.*, **88**, 270 (2024).
- 2) J. Chastain and R. C. King Jr. (Eds.), *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., 203 (1992).
- 3) H. Okumura, et al., *J. Surf. Anal.*, **31**, 234 (2025).
- 4) R. Murakami, et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **245**, 147003 (2020).

- 5) R. Murakami, et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **264**, 147298 (2023).
- 6) L. Martin, H. Martinez, D. Poinot, B. Pecquenard and F. L. Cras, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 4421 (2013).
- 7) M. C. Biesinger, *Surf. Interface Anal.*, **49**, 1325 (2017).
- 8) B. Vincent Crist, *Handbooks of Monochromatic XPS Spectra*, Vol. 2, XPS International, LLC, Oregon (2019). <https://www.xpsdata.com>
- 9) H. Shinotsuka, K. Nagata, H. Yoshikawa, S. Ogawa and A. Yoshigoe, *Appl. Surf. Sci.*, **685**, 162001 (2025).
- 10) S. Hashimoto, *J. Surf. Anal.*, **10**, 230 (2003).



奥村 洋史 Hiroshi OKUMURA
開発 TMO 分析評価領域
サブテクニカルマネージャー 博士 (理学)



岡本 将 Sho OKAMOTO
開発 TMO 分析評価領域
研究員



佐藤 正光 Masamitsu SATO
開発 TMO 分析評価領域
研究員



大島 知 Satoshi OSHIMA
開発 TMO 分析評価領域
専任研究員



三田 昌明 Masaaki MITA
開発 TMO 分析評価領域
研究員



新居 あおい Aoi NII
開発 TMO 分析評価領域
研究員



二田 伸康 Nobuyasu NITA
開発 PMO-B5
プロジェクトリーダー 博士 (工学)

篠塚 寛志 Hiroshi SHINOTSUKA
国立研究開発法人 物質・材料研究機構
技術開発・共用部門 材料データプラットフォーム
エンジニア 博士 (理学)

村上 諒 Ryo MURAKAMI
物質・材料研究機構
技術開発・共用部門 材料データプラットフォーム
エンジニア 博士 (工学)

永田 賢二 Kenji NAGATA
国立研究開発法人 物質・材料研究機構
マテリアル基盤研究センター
主任研究員 博士 (工学)

吉川 英樹 Hideki YOSHIKAWA
国立研究開発法人 物質・材料研究機構
技術開発・共用部門 データ創出・活用型データ連携部会運営室
上席室長 博士 (工学)