

## 講義

## 各種 AES 分析装置の装置関数 (これまでのラウンドロビンでわかったこと)

吉武道子

金属材料技術研究所

〒305-0003 つくば市桜 3-13 michystk@nrim.go.jp

(2001年 1月 23日受理)

各種 AES 分析装置の装置関数について、その定義、定量分析に与える影響、装置関数の評価方法、ラウンドロビンによる各種装置関数の評価結果について述べる。また、XPS 分析装置の装置関数についても、予備的結果について述べる。

Spectrometer function of various AES instruments - what was revealed by previous round robin

Michiko Yoshitake

National Research Institute for Metals

3-13, Sakura, Tsukuba, 305-0003 Japan

(Received: January 23, 2001)

The definition, the origin and the evaluation of spectrometer function are described. The results of round robin on spectrometer function of AES instruments are summarized. The spectrometer function of XPS instrument and the preliminary results of round robin are also presented.

## 1.はじめに

Fig.1 に示したのは、メーカーの異なる 2 つの AES 分析装置で測定された純銅のオージェスペクトルである。実線が NKK の PHI600 で測定されたもの[1]、破線が日本電子の JAMP7800E で測定されたもの[2]である。明らかにスペクトルの形が異なっていることがわかる。装置関数とは、このような感度のエネルギー依存性の違いを記述するために導入される装置の特性を表す関数の一種である。

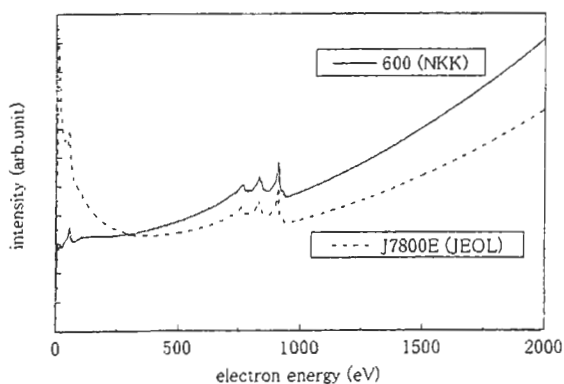


Fig.1 AES spectra of pure Cu obtained by different instruments.

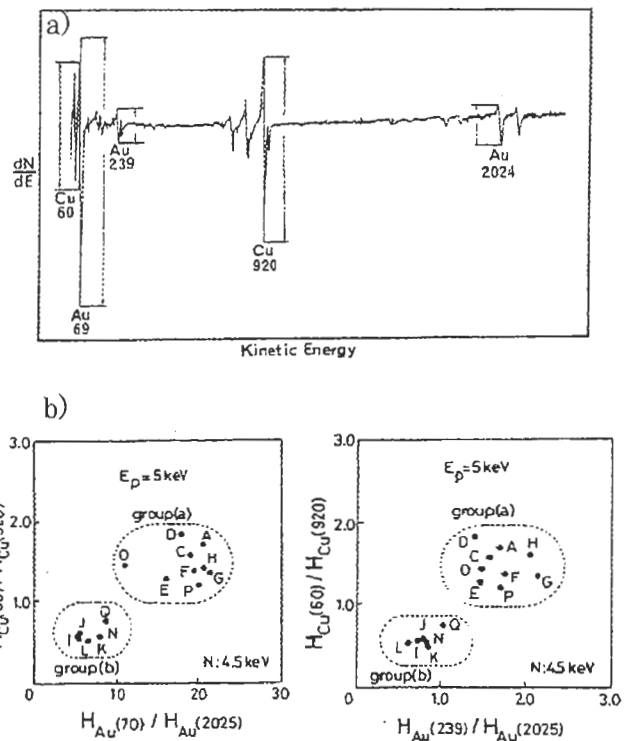


Fig.2 Differentiated AES spectrum of Au-Cu alloy studied(a); relations between the intensity ratios(b),  $H_{Cu(60)}/H_{Cu(920)}$  -  $H_{Au(70)}/H_{Au(2025)}$ ,  $H_{Cu(60)}/H_{Cu(920)}$  -  $H_{Au(239)}/H_{Au(2025)}$ .

Fig.2(a)に示す金銅合金を用いて、いくつかの金、銅のオージェピーク比を、異なる装置でラウンドロビンにより調べた結果を Fig.(b)に示してある[3]。同じ合金の、Au ピーク間強度比と Cu ピーク間強度比との相関が、装置によってかなり異なっていること、それでも装置メーカーによってある程度まとまっていること、がわかる。

2.装置関数評価の考え方

上記のように、AES 強度比が装置により異なる場合に、何か基準となるもので AES 強度比を規格化すれば、装置が異なっても強度比を用いて定量値を比較することができるかと期待される。そのような基準となることを目指して開発された装置が、Fig.3 に示す後藤スペクトロメータ[4]で、この装置で取得されたオージェスペクトルがデジタルデータとして公開されている[5]。Fig.3 の装置で取得されたスペクトルを用いてそれぞれの装置の装置関数を評価する方法を以下に述べる。

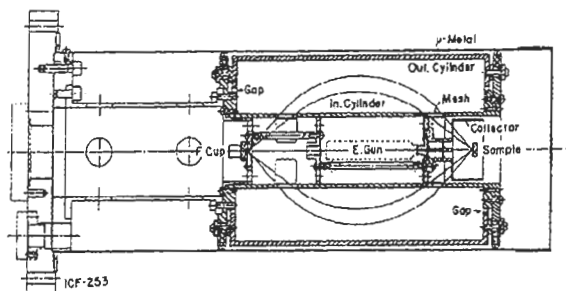


Fig.3 The 'standard' AES spectrometer.

Fig.4(a)には、加速電圧 5kV で励起した純銅のオージェスペクトルを、Fig.3 の装置で測定したもの(standard spectrum)とある機関の装置で測定したもの(participant's spectrum)とで、運動エネルギー2000eV での強度で規格化して比較したものを示した。スペクトル形状がなだらかに異なっていることがわかる。この違いを表すために、participant's spectrum を standard spectrum で割り算し、その結果のスペクトル (Fig.4(b)) を装置関数としてそれぞれの装置の感度のエネルギー特性を評価する。

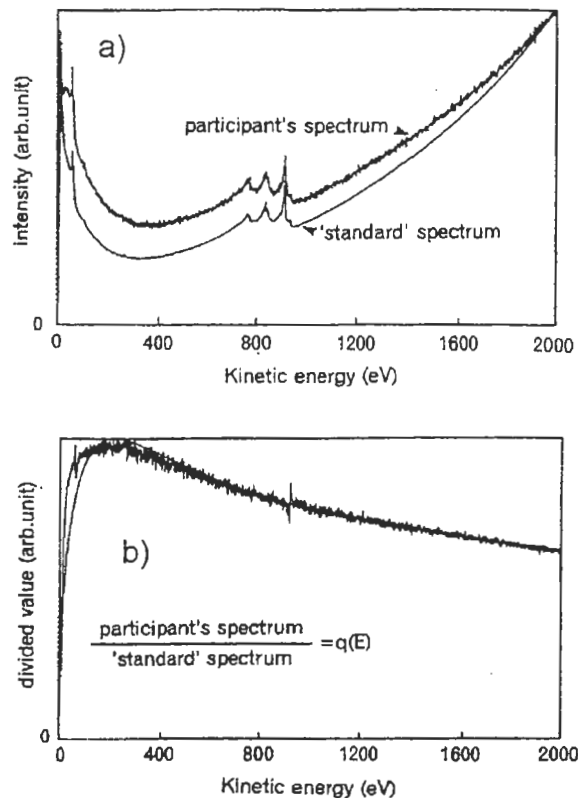


Fig.4 Comparison of Cu spectra obtained by different instruments(a); the result of spectrum division.

3.ラウンドロビン結果

各種の AES 分析装置で、条件を統一して純銅のスペクトルを測定し、standard spectrum で割り算するというラウンドロビンの結果を Fig.5 に示した[6]。図中のアルファベット 2 文字は測定機関を表す記号である。CH 以外の結果では、Fig.3(b)と似た形の結果が得られているが、よく見るとそれぞれ少しずつ違っている。

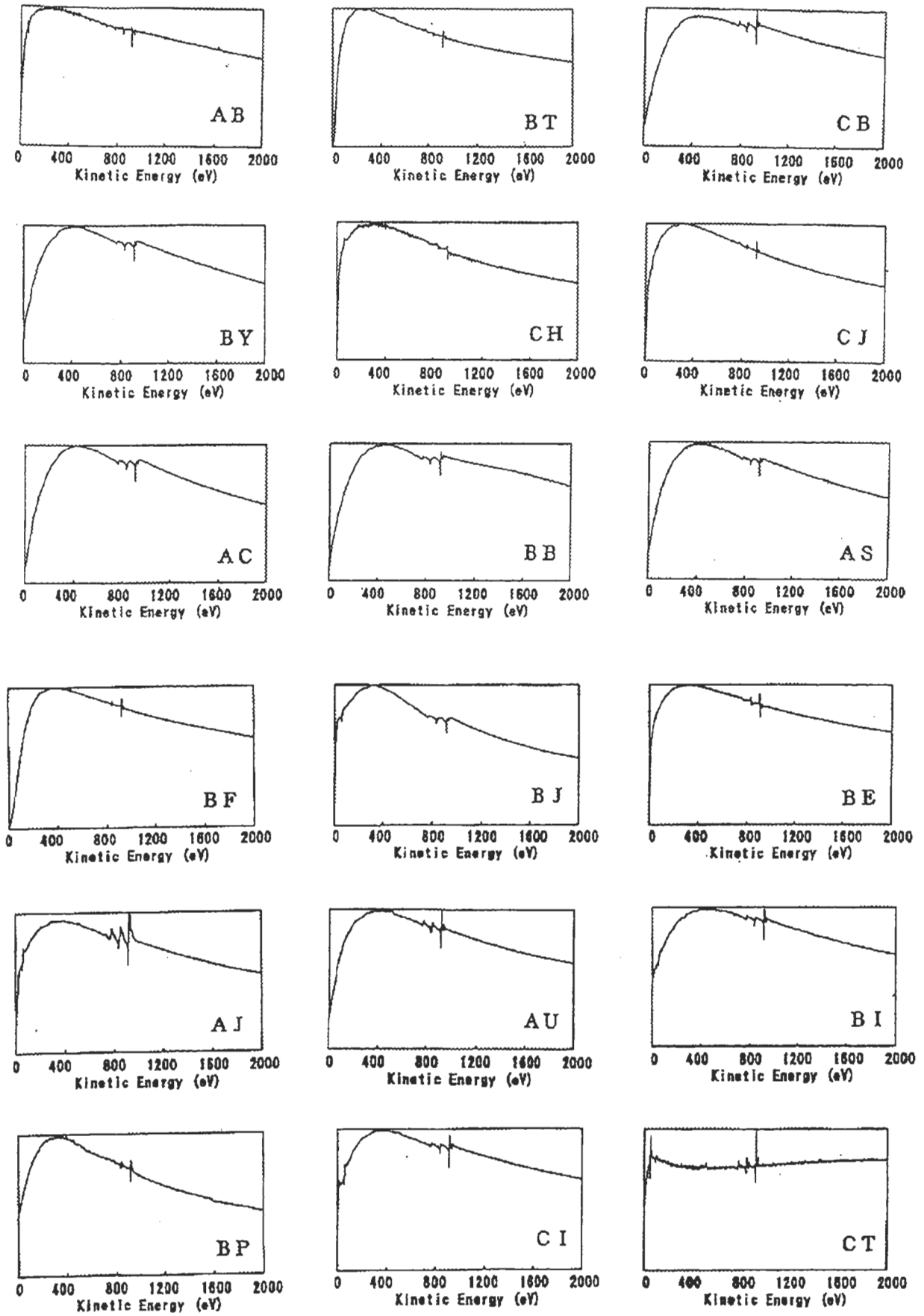


Fig.5 The results of round robin on spectrometer function.

4.装置関数を決定する要因

ここでは、上記のような装置関数の違いは何に由来するのかについて述べる。電子線で励起され真空中に放出されるオージェ電子のエネルギー分布・角度分布は、電子線のエネルギーや入射角・試料の種類等の条件が決まれば一つに決まる。これを 'true' spectrum と呼ぶことにする。'true' spectrum は、試料周辺に存在する磁場の影響(H(E))や、エネルギー分析器の特性(T(E))、検出器の特性(D(E))、電気的信号カウントシステムの特 性(F(E))により変形を受けて、observed spectrum となって観測される(Fig.6 参照)。これらの変形すべてを表す関数を装置関数と言うが、それはエネルギー軸・強度軸・エネルギー分解能のすべてが相互に関係した複雑な関数なので、通常はエネルギー軸・強度軸・エネルギー分解能のそれぞれが独立な関数として扱えるとの近似を用いる。通常使われる「装置関数」「透過関数」という用語は、強度軸の変形を表す関数として用いられている。但し、「透過関数」という用語は、強度軸の変形を表す関数の内(T(E))に対してのみ用いられていることもあるので注意を有する。

ここでは、強度軸の変形、すなわち、感度のエ

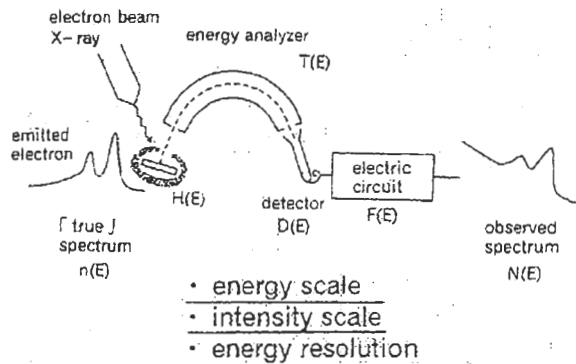


Fig.6 The transformation of the energy distribution of emitted electron into observed spectrum.

ネルギー特性を表す関数を「装置関数」とし、装置関数を決定づける要因を見ていく。まず、試料周辺に存在する磁場の影響(H(E))は、特に低エネルギーの電子の軌道を変え、エネルギー分析器に入って計測される電子の数に影響を与える。しかし、それを数値的に補償するのは困難で、かつ本来そのようなことが起こらないように磁気シー

ルドが施されており、50eV 程度以下の電子は通常定量分析に用いないことから、ここでは H(E) の影響はないものとして扱う。

次に、エネルギー分析器の特性(T(E))について検討する。T(E)はエネルギー分析器によって異なるが、 $\Delta E/E$  が一定のエネルギー掃引モード(FRR、CRR)の場合、エネルギーが増加するにつれて  $\Delta E$  が大きくなるので、Fig.7(a)に示す原理により T(E)は  $\Delta E$  に比例し、すなわち E に比例することになる。FRR モードでは、エネルギー掃引時に、すべてのエネルギーの電子が同じ軌道を通して検出器に入るので、エネルギー分析器の前段に電子の軌道を変化させるようなレンズが入っていない限り、CMA でも半球型アナライザーでも T(E)は E に比例する特性となる。この特性が正常に出ているかをチェックするには、励起電子源のエネルギーを変化させて弾性散乱ピークの半値幅を測定し、半値幅が弾性散乱ピークのエネルギー(=励起電子源のエネルギー)に比例するかどうかを見れば良い(Fig.7(b))。

検出器の特性(D(E))について考えると、電子は

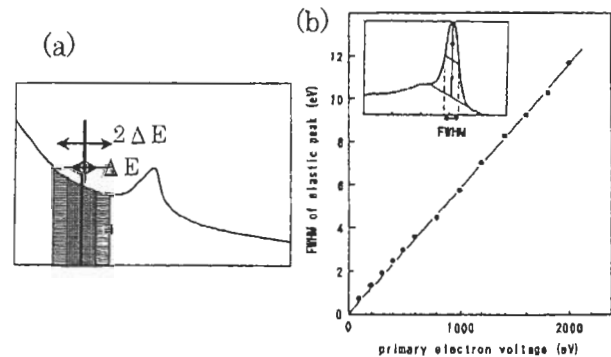


Fig.7 Check of T(E) in FRR(CRR) mode.

エネルギー分析されたエネルギーEで検出器に入り、壁面での衝突による二次電子増幅過程で増幅されて計測される(Fig.8)。

トータルの増幅率が最初に入ってきた電子のエ

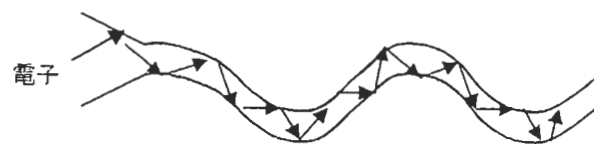


Fig.8 Electron multiplication process in a detector.

エネルギーEにどのように依存するかがD(E)であり、二次電子増倍管の増幅率のエネルギー依存性として研究、実測がされている。CMAによるFRRモード測定の場合、エネルギー分析された電子は試料から放出されたエネルギーEのままであるから、後で見るように、D(E)が装置によるスペクトルの違いの主な原因となっている。

最後に電氣的信号カウントシステムの特性(F(E))についてであるが、パルスカウント法を用いると、多くのパルスを入れ過ぎるとカウントの飽和という現象がある。本来オージェ電子強度は励起電子線の強度に比例するが、カウントの飽和(数え落し)により比例関係が成立しなくなる様子をFig.9に示した。どのぐらいのカウント数でこのような現象が起こるかは、それぞれの装置のパルス計測システムによって異なっているので、それぞれの系での不感時間 $\tau$ をマニュアルで調べ、数え落しの無いカウント範囲を計算して[7]、比例関係が成立するカウント範囲で計測するようにした方がよい。このようにすれば、 $F(E)=1$ とみなすことができ、装置特性としてF(E)の影響を考えなくて良くなる。

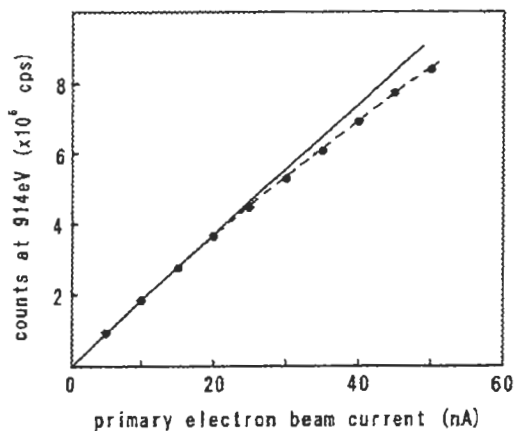


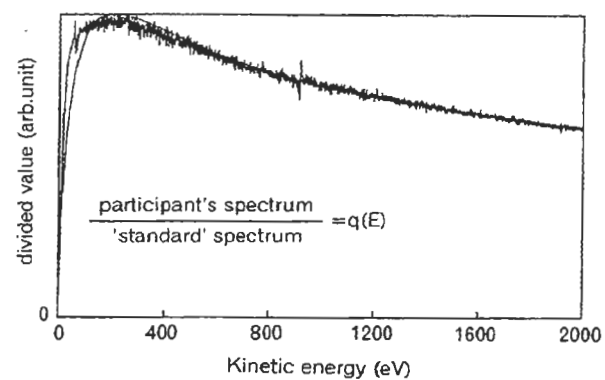
Fig.9 Counting saturation behavior.

##### 5. 装置関数フィッティング

以上の検討結果より、装置関数を決定づける要因の内、H(E)とF(E)は定数とみなし、FRRモードでの測定では $T(E)=E$ とできることがわかったので、FRRモードで測定されたAESスペクトル同士を比較する時に重要な要因はD(E)である。そこで、Fig.4のスペクトルの割り算結果を、検

出器すなわち二次電子増倍管の特性でフィッティングすることを試みた結果がFig.10である。200eV以下の低エネルギー側ではずれがあるが、通常定量に用いるエネルギー範囲の特性はだいたい良く合っている。フィッティングパラメータの $E_m$ は検出感度が最大になるエネルギー値、 $\delta_m$ はエネルギー $E_m$ の電子が検出器に入射した時の二次電子放出率、 $\delta_a$ は検出器の壁面に入射した電子により放出された二次電子のそれ以後の過程における平均二次電子放出率である。

同様なフィッティングを、Fig.5の各割り算ス



$q(E)$  is fitted with

$$E_m=210\text{eV} : \delta_m=1.4 : \delta_a=1.2$$

Fig.10 The fitting result of divided spectrum with parameters of a detector.

ペクトルに適用して求めたパラメータをTable1に示す。装置モデルが同じ場合には、 $E_m$ の値は同様な値を取る傾向があることがわかる。 $E_m$ は使われている二次電子増倍管の種類により決定され、二次電子増倍管のメーカーと型式に大きく依存する。一方、 $\delta_m$ や $\delta_a$ は検出器の使用に伴う劣化により経時変化し、値は徐々に小さくなる。したがって、装置関数は経時変化するので、定期的にモニターする必要がある。

Fig.5のCTは他のものと異なり割り算結果がエネルギーに依存しないフラットな形になっている。この装置は半球型エネルギー分析器を備えており、CMAの装置とは異なり、FRRモードでもリターディング比を1より大きくすることができる。例えば、測定エネルギー範囲が0~2000eVの時、CMAでは検出器に入射する電子のエネル

ギーは 0~2000eV であるが、リターディング比を 10 とすると、検出器に入射する電子のエネルギーは 0~200eV となる。この電子に一定のバイアス電圧をかけて検出器に引き込むようにすると、検出器に入射する電子のエネルギーを 250~450eV とすることができ、検出感度が高くかつそのエネルギー依存性が少ない装置とすることができる。この考え方をより進めて、検出器に入射する電子に、検出器に入る電子のエネルギーが一定になるよう、エネルギー分析器のエネルギー掃引と同期した引き込みバイアス電圧がかかるようにすると、検出器に入射する電子のエネルギーは常に一定になり、検出感度のエネルギー依存性をなくすことができる。CT の装置はこのような設計になっていると推測される。

6.XPS 装置の装置関数

Table1 The fitting result of divided spectrum with parameters of a detector.

symbol	instrument	Counting system	$\epsilon_m$	$\phi_m$	$\phi_s$
AB	PHI 568	Pulse	200	1.6	1.3
BT	PHI 660	Pulse	240	1.1	1.0
BY	PHI 600	Pulse	420	0.5	0.3
CB	PHI 600	Pulse	450	1.0	0.8
BF	PHI 610	Pulse	380	0.7	0.66
CD	PHI 650	Pulse	60	1.8	1.6
CH	PHI 660	Analog	280		
CJ	PHI 650	Pulse	300	0.6	0.6
AC	PHI 660	Pulse	—	—	—
AS	PHI 660	Pulse	400	0.7	0.6
BB	PHI 660	Pulse	430	1.1	1.0
AT	PHI 670XI	Pulse	470	1.1	1.0
BE	PHI 4300	Pulse	300	1.2	1.1
BJ	PHI 4300	Analog	300		
AN	JEOL 10S	Analog	270		
BM	JEOL 10S	Analog	—	—	—
AJ	JEOL 30	Analog	360		
AU	JEOL 30	Analog	380		
Bi	JEOL 30	Analog	420		
SU	JEOL 30	Analog	—	—	—
BP	JEOL 7100	Analog	300		
CF	JEOL 7100E	Analog	360		
CI	JEOL 7100E	Analog	370		
CT	VGMicrolab 310D	Pulse	Flat		

電子のエネルギーを計測するという意味では、AES 装置も XPS 装置も同じであり、装置関数の考え方は同じである。違いは、XPS ではエネルギー分解能一定のモード( $\Delta E = \text{一定}$ , FAT, CAT モード)で測定するということである。このモードでは、測定運動エネルギー範囲 50~1400eV の場合、すべてのエネルギーの電子はエネルギー分光器の直前でパスエネルギー  $E_p$  になるように減速(場合によっては加速)され、検出器には要る電子のエ

ネルギーは  $E_p$  に揃っている。したがって、パスエネルギーを固定した場合には、 $D(E)$  は  $D(E_p)$  でエネルギー掃引に関わらず一定の値となる。一方、電子をパスエネルギー  $E_p$  に減速する過程で、減速のための電極がレンズの働きを持ち、測定運動エネルギーの値により電子の軌跡が異なる。このため FAT モードでは  $T(E)$  が装置に依存する。

XPS についても AES 装置と同様に、基準のスペクトルと比較して各装置の装置関数を求めれば良いが、XPS の場合は励起 X 線の光スペクトル形状が直接光電子スペクトルの形状に影響を与えるため、基準になるスペクトルを厳密に規定することが難しい。表面分析研究会のデータベースでは、AES も XPS も FRR モードおよび FAT モードで測定のできる 2 段 CMA を装備した装置を用いて、Fig.11 に示す原理に基づき特性を求め、その装置による XPS スペクトルを便宜的基準として供給している[8]。

Fig.11 の原理は FRR 及び FAT の両モードで AES・XPS スペクトルが取得できる装置であれば、2 段 CMA でなくても適応でき、その装置の FAT

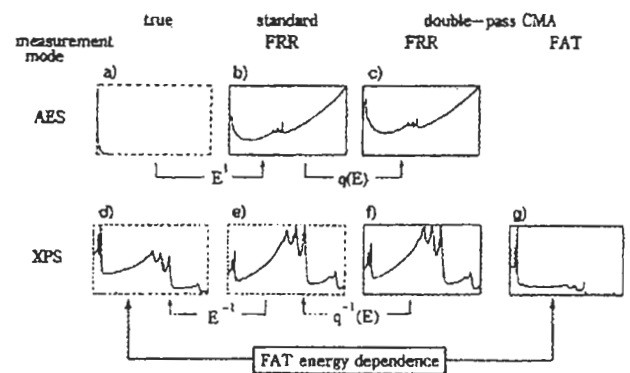


Fig.11 The principle of obtaining FAT spectrometer function of double-pass CMA.

モードでの装置関数を求めることができる。

また、光電子ピーク面積がパスエネルギーの値に比例することを利用して、横軸をリターディング比(光電子ピーク位置の電子の運動エネルギーをパスエネルギーで割ったもの)、縦軸を光電子ピーク面積をパスエネルギーの値で割ったものとし、多くの光電子ピークを用いてプロットを作成すると、リターディング比によって特性が変化するような複雑な場合でも装置関数を得ることができる。

先に述べた 2 段 CMA を装備した装置では、装置の構造から、リターディング比に依らず装置特性は  $E^{-1}$  であるべきで、測定結果からほぼそのようになっていることがわかっている (Fig.12)[9]。

7.XPS の予備的ラウンドロビン結果

Fig.13 に、2 段 CMA を装備した装置で取得さ

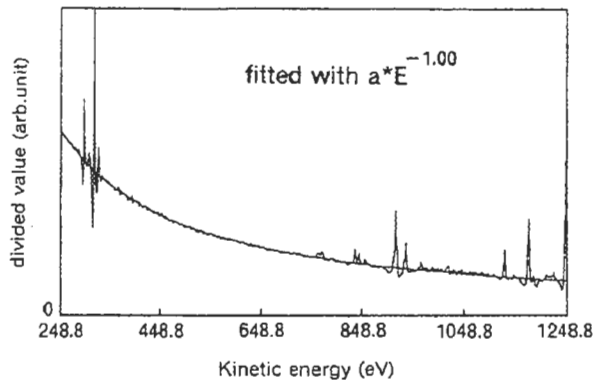
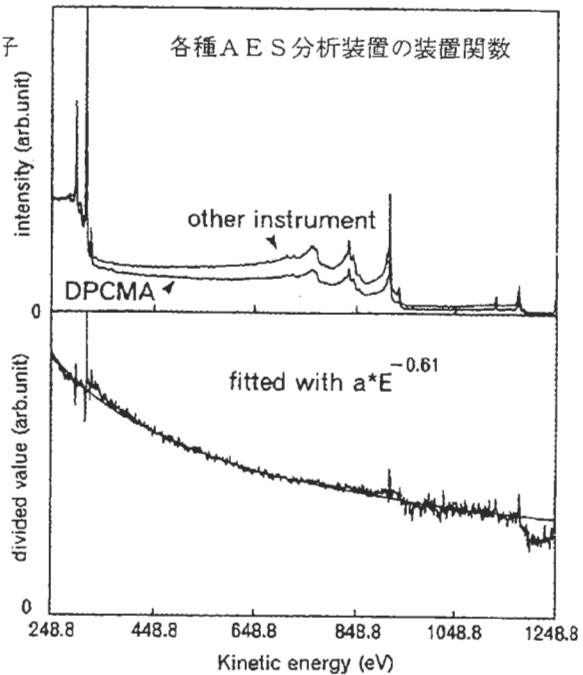


Fig.12 The result of division (g) / (d) in Fig.11

れたスペクトルを基準として、別の市販装置の装置特性を求めた例を示す。この場合、X 線源が似たタイプであったため、一つの特性値  $E^{-0.61}$  で比較的良くフィットしている。

同様にして行った、予備的ラウンドロビンの結果を Fig.14 に示した。比較的うまくフィットしている場合と、大きな段差ができていている場合とがある。基準となる装置が標準を目指して設計されたものでないこと、照射している X 線の性質がそれぞれの線源によって異なっていることなどが、XPS 装置特性を求める上ではまだ問題点として残っている。



[7]吉武道子、吉原一紘、VAMAS-SCA-JAPAN、表面科学, 15, 376(1994).

Fig.13 The example of fitting for a commercial XPS spectrometer.

[8]SASJ Database #107-110.

[9]吉武道子、吉原一紘、表面科学, 16, 434(1995).

[1]SASJ Database # 2091.

[2]SASJ Database # 2901.

[3]表面化学分析作業部会報告「オージェ電子分光法の定量化」(1989).

[4]K.Goto, N.Sakakibara and Y.Sakai, Microbeam Anal., 2, 123(1993).

[5]SASJ Database #2001-2090.

[6]M.Yoshitake and K.Yoshihara, Surf.Interface Anal., 25, 209(1997).

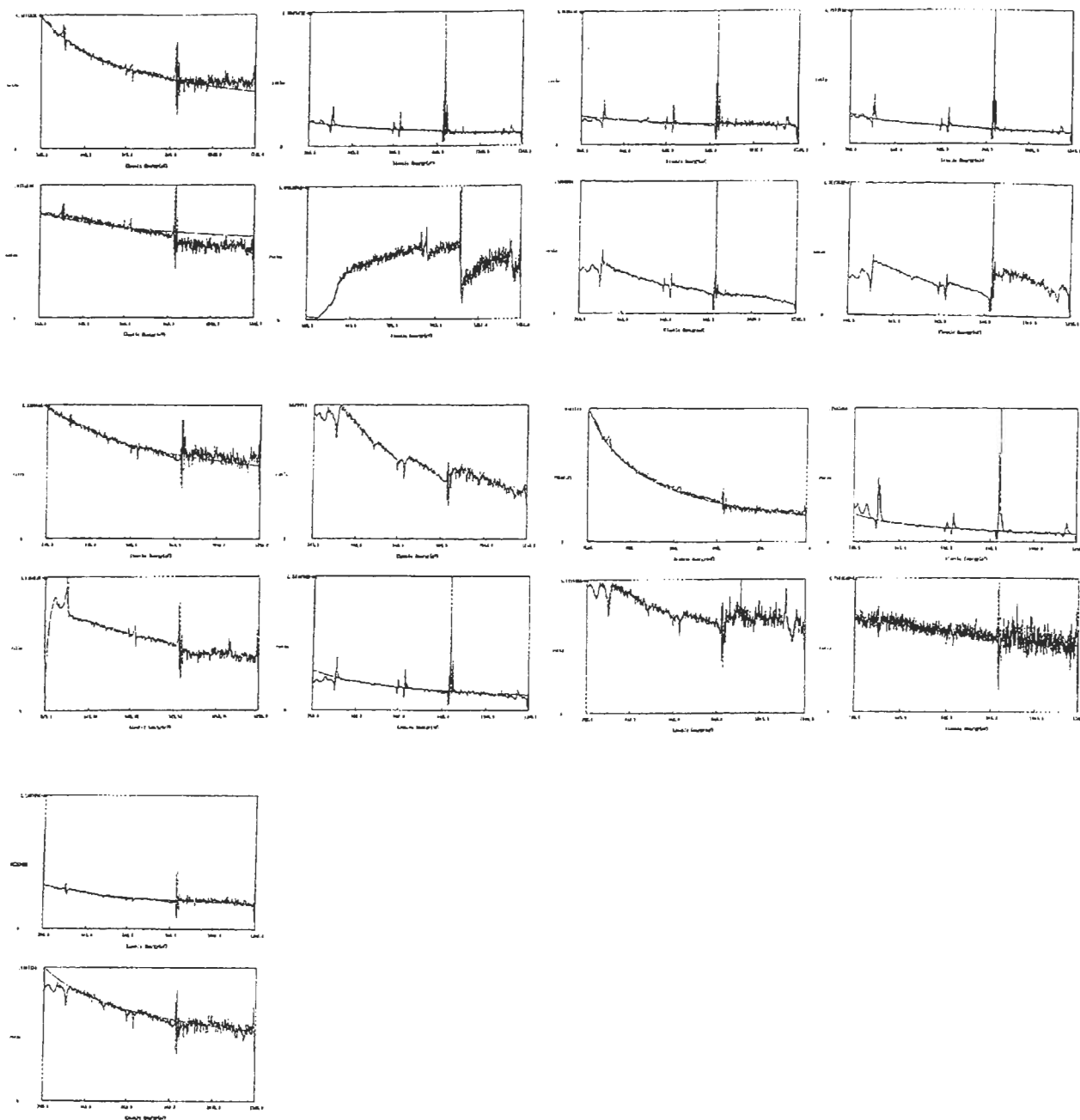


Fig.14 The results of preliminary round robin on XPS spectrometer function.