

実用表面分析セミナー '10

— ISO 規格を基礎とした表面分析の実際 —

◆大阪地区

日時： 7月23日（金）10:00—17:00

場所： 大阪大学中ノ島センター 2階 講義室1

◆東京地区

日時： 7月28日（水）10:00—17:00

場所： 物質・材料研究機構 目黒地区
材料データベース棟（51棟） 302会議室

【主催】 一般社団法人表面分析研究会



【共催】 VAMAS TWA-2（表面化学分析）国内対応委員会

— 実用表面分析セミナー '10 —
ISO 規格を基礎とした表面分析の実際

◆大阪地区プログラム

日時：7月23日（金）10:00—17:00

場所：大阪大学中ノ島センター 2階 講義室1

〒530-0005 大阪市北区中之島4-3-53 TEL: 06-6444-2100

<http://www.onc.osaka-u.ac.jp/>

1. 10:00—10:50
AES, XPS 分析における空間分解能と分析領域の決定法 (ISO/TR19319)
井上 雅彦 (摂南大学) 1-1~1-24
2. 10:50—11:40
XPS と AES の強度軸の繰り返し性と恒常性の評価法 (ISO21270, 24236, 24237)
— 正しい計測のために —
荒井 正浩 (住友金属工業株式会社) 2-1~2-26

(昼食：11:40—13:00 各自でお取りください)
3. 13:00—13:50
XPS と AES の強度軸の直線性の評価法 (ISO21270)
— 正しい計測のために —
吉原 一紘 (オキナフクノゾーシヤパン株式会社) 3-1~3-18
4. 13:50—14:40
オージェ電子分光装置におけるエネルギー軸校正法 (ISO17973, 17974)
— 元素分析と状態分析のために —
永富 隆清 (大阪大学) 4-1~4-23

(休憩：14:40—15:00)
5. 15:00—15:50
AES, XPS における感度係数法による定量 (ISO18118)
— 定量性を高めるために —
田沼 繁夫 (独立行政法人 物質・材料研究機構) 5-1~5-30
6. 15:50—16:40
ISO 規格における代表的な表面分析用語解説 (ISO18115)
後藤 敬典 (産業技術総合研究所) 6-1~6-10
7. 16:40—17:00
総合討論

◆東京地区プログラム

日時： 7月28日（水）10:00-17:00

場所：NIMS 目黒 データベース棟（51 棟） 302 会議室

〒153-0061 東京都目黒区中目黒 2-2-54 TEL: 03-3719-2727（代表）

http://www.nims.go.jp/nims/office/tokyo_meguro.html

1. 10:00-10:50
AES, XPS の装置性能パラメータの記述法 (ISO15470, 15471)
ー 装置比較のために ー
鈴木 峰晴 (アルバック・ファイ株式会社) 7-1~7-19
2. 10:50-11:40
分析試料の前処理・取付け方法と帯電補償・補正に関する記述方法
(ISO 18116, 19318)
當麻 肇 (株式会社 日産アーク) 8-1~8-18

(昼食：11:40-13:00 各自でお取りください)
3. 13:00-13:50
XPS のバックグラウンド処理法 (ISO/TR18392)
福島 整 (独立行政法人物質・材料研究機構) 9-1~9-29
4. 13:50-14:40
XPS と AES の強度軸の直線性の評価法 (ISO21270)
ー 正しい計測のために ー
吉原 一紘 (株式会社 ナノテクノロジー) 3-1~3-18

(休憩：14:40-15:00)
5. 15:00-15:50
XPS のエネルギー軸の校正法 (ISO15472)
ー 状態分析のために ー
橋本 哲 (JFE テクノリサーチ株式会社) 10-1~10-19
6. 15:50-16:40
AES, XPS における感度係数法による定量 (ISO18118)
ー 定量性を高めるために ー
田沼 繁夫 (独立行政法人物質・材料研究機構) 5-1~5-30
7. 16:40-17:00
総合討論

AES, XPS 分析における空間分解能と分析領域の決定法
(ISO/TR19319)

摂南大学

井上 雅彦

AES, XPS分析における 空間分解能と分析領域の決定法

— ISO/TR 19319:2003(E)の紹介 —

- 摂南大学 理工学部 電気電子工学科
- 井上 雅彦

AES, XPSによる元素マッピング

使用する装置において把握しておくべきこと

試料表面上の

- どのくらい小さな構造を識別できるか
空間分解能 (*lateral resolution*)
- どのくらいの領域に渡って分析しているか
分析領域 (*analysis area*)
- どのくらいの領域から信号を集めているか
アナライザから見える試料領域
(*sample area viewed by analyser*)

アウトライン

- ◆ AES, XPS装置の色々な実験配置
- ◆ 空間分解能, 分析領域, 試料領域を決める要因
- ◆ 空間分解能, 分析領域, 試料領域の測定
- ◆ まとめ

AES: 収束電子ビーム (3 - 35 keV, 5 - 50 nm FWHM)
XPS: 収束X線 (100 nm - 10 μ m FWHM)

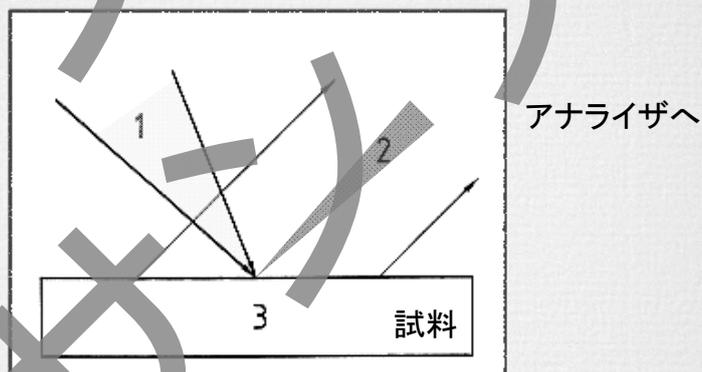
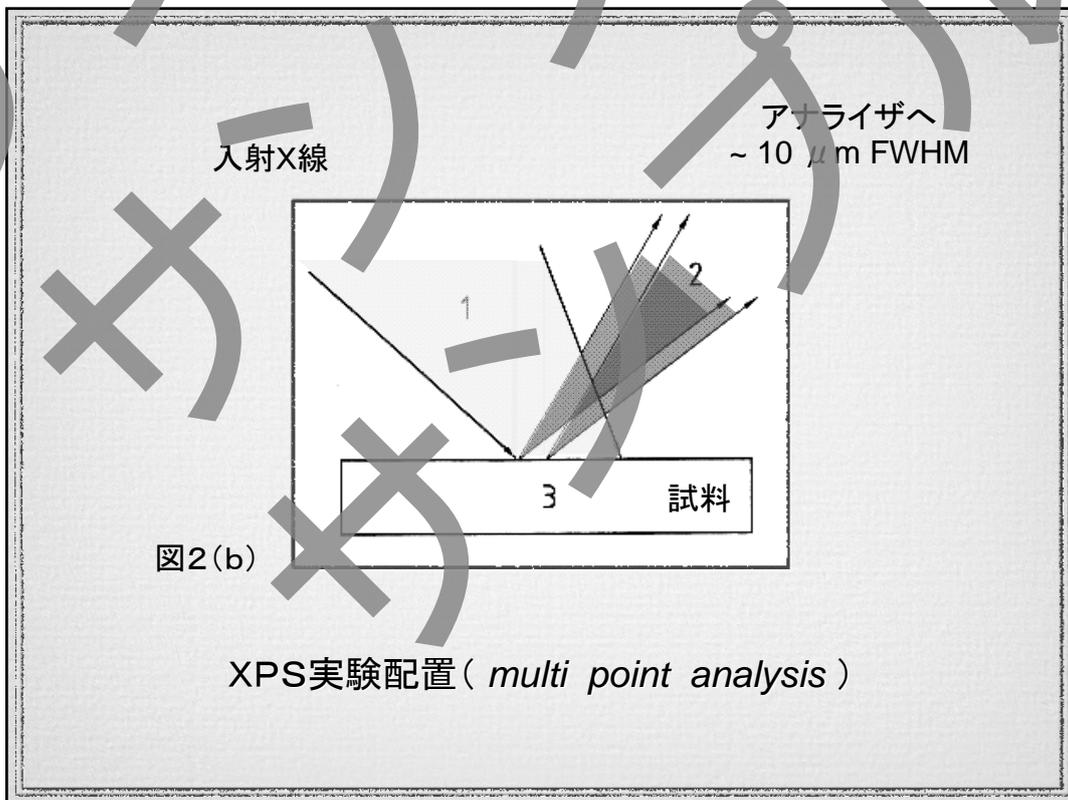
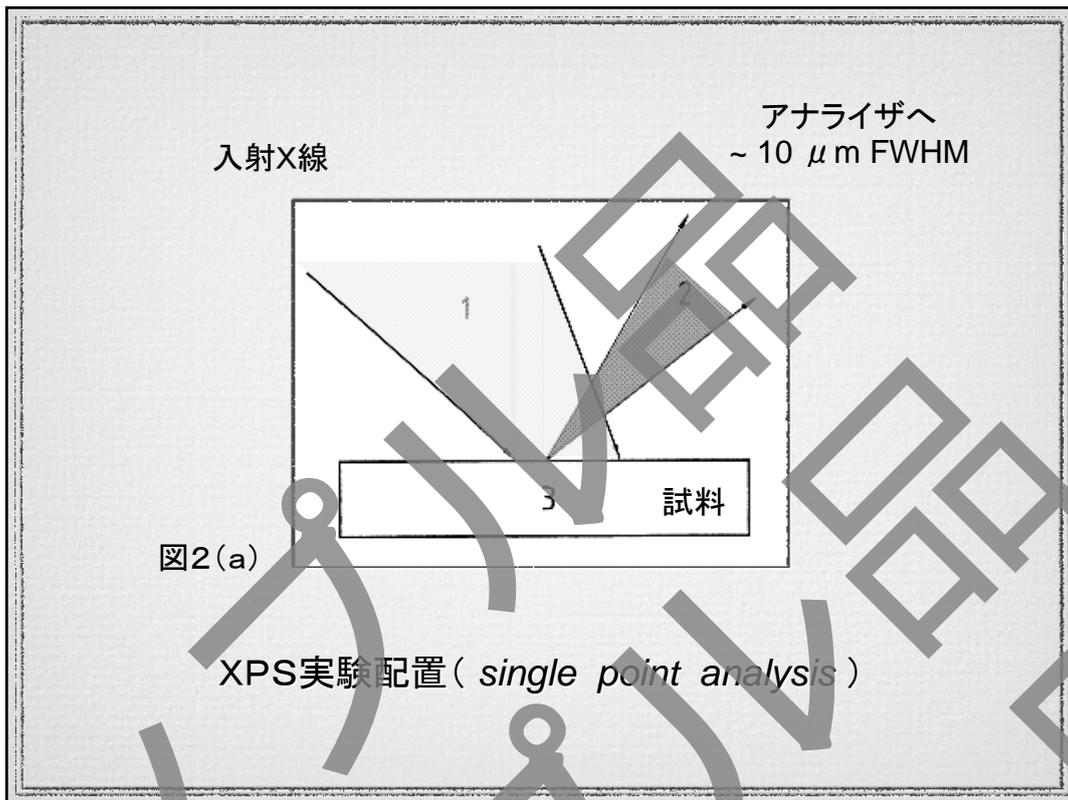


図1

収束入射ビームを用いる場合のAES/XPS実験配置



XPS と AES の強度軸の直線性の評価法 (ISO21270)

— 正しい計測のために —

オミクロンナノテクノロジージャパン株式会社

吉原 一紘

XPSとAESの強度軸の直線性の評価法

-正しい計測のために-

ISO 21270

Surface Chemical Analysis - X-ray photoelectron and Auger electron spectrometers – Linearity of intensity scale

オミクロンナノテクノロジージャパン株式会社 吉原一紘

XPS, AESで正しい定量結果を求めるためには、スペクトル強度を正しく測定しなければならぬ。そのためには、

観測されるスペクトル強度が、入射電子数に比例する「直線性」
ISO 21270

同じ試料を測定したときに同一のスペクトル強度を与える「繰り返し性」
ISO 24236, 24237

時間とともに検出特性が変化しない「恒常性」
ISO 24236, 24237

が重要となる

ISO 21270

Surface Chemical Analysis – X-ray photoelectron and Auger electron spectrometers
– Linearity of intensity scale

1. はじめに

AESやXPSの定量分析にはスペクトル強度を測定するが、スペクトル強度の直線性は直接、定量結果に影響する重要な性質である

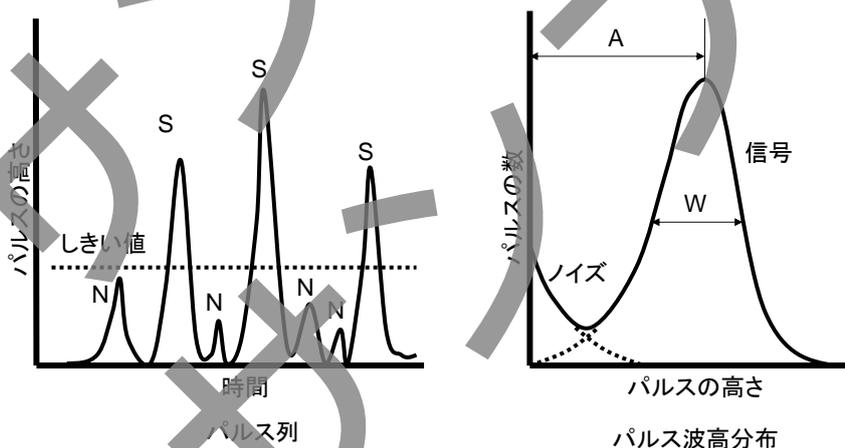
エネルギー分析した電子の数を計数するための検出器は二次電子放出を利用した電子増倍管であり、真空中に設置し、入射した電子を $10^4 \sim 10^7$ 倍程度に増幅して、電流出力またはパルス出力させる。増幅率は電子増倍管にかかる電圧によって可変

電子信号は電子増倍管に入射して増幅された電子のパルス列を順次カウントするパルスカウント法で記録される。この方法で正確な電子数が計測できるためには、

①信号パルスは雑音パルスよりもピーク値(波高値)が高く、両者の弁別に「しきい値」設定が容易であること

②相次いで電子増倍管に入った二つの電子が、おのおの十分な電荷増幅を受け、信号パルスとして識別できることが必要となる

電子増倍管の出力パルス列と、そのパルス波高分布



波高弁別の容易さは、パルス波高幅(半値幅:FWHM)を W 、ピーク高さを A として、両者の比($D = W/A$)で見積もることができる。一般には電子増倍管の増幅利得が大きいほど D の値が小さく(ピークが鋭く)なる。パルスカウント用の電子増倍管では、最適な条件下で $D = 20\%$ 程度である

相次いで入射する二つの信号の分離がどこまで可能かは、二次電子の放出によって正に帯電した電子増倍管の内壁が、電流の補給を受けて元の電位に回復するまでの時間で推定できる。回復時間は電子増倍管の抵抗値が $100\text{M}\Omega$ のとき、 10^{-4} 秒程度である。これは 10^4 カウント/秒(cps)程度の入射頻度から増幅率の低下が始まることを意味している

正確なパルス計数では、パルス検出器の不感時間(T)に由来する数え落としも考慮しなければならない。検出器に入射するパルス数が平均として α cps (カウント/秒)のとき、一つのパルスが入射した後の T 秒間にパルスが入らない(即ち数え落とししない)確率 p は

$$p = \exp(-\alpha T)$$

したがって、数え落とし確率(計数誤差)を x とすると

$$1 - x = \exp(-\alpha T)$$

これから、仮に 200ns の不感時間のパルス検出器で計数誤差を1%以内で測定をするときには、パルスの量を 5×10^4 cps以下に押さえる必要があることが推定できる



相次いで入射する二つの信号の分離がどこまで可能かは、二次電子の放出によって正に帯電した電子増倍管の内壁が、電子の補給を受けて元の電位に回復するまでの時間で推定できる。回復時間は電子増倍管の抵抗値が100M Ω のとき、10⁻⁴秒程度である。これは10⁴カウント/秒(cps)程度の入射頻度から増幅率の低下が始まることを意味している

正確なパルス計数では、パルス検出器の不感時間(T)に由来する数え落としも考慮しなければならない。検出器に入射するパルスの数が平均として α cps(カウント/秒)のとき、一つのパルスが入射した後の T 秒間にパルスが入らない(即ち数え落とししない)確率 p は

$$p = \exp(-\alpha T)$$

したがって、数え落とし確率(計数誤差)を x とすると

$$1 - x = \exp(-\alpha T)$$

これから、仮に200nsの不感時間のパルス検出器で計数誤差を1%以内で測定をするときには、パルスの量を 5×10^4 cps以下に押さえる必要があることが推定できる

2. 規格の概要

カウントレートの直線性からのずれが1%以下の場合には、問題になることはない。通常、許容最大カウントレートの5%を越えるとずれが1%を越える可能性がある。多くの装置で、検出器を正しく使用していれば、直線性からのずれは月間ではそれほど変化しない

適切な補正を行えば、最大カウントレートのかなり近くまで直線性が保たれるようになる

この規格は、AESとXPSの強度軸の直線性からのずれが許容範囲に収まる最大カウントレートを決定する方法を与えるものである。さらに、強度の直線性を補正する方法を与えることにより、大きいカウントレートでも使用できるようにする

直線性を評価するには、線源強度変化法とスペクトル比法の2法がある

この規格は、

- ①新しい分光装置の特性を求めるとき、
 - ②検出回路に重大な変更を施したとき、
 - ③あるいは増倍管の電圧を前回の校正時から指定電圧レンジの1/3以上上昇させたとき、
 - ④増倍管を交換したとき、
 - ⑤校正間隔が約12ヶ月たったとき
- に使用する

XPS のエネルギー軸の校正法 (ISO15472)

— 状態分析のために —

JFE テクノリサーチ株式会社

橋本 哲

ISO規格を基礎とした表面分析の実際

XPSのエネルギー軸の校正法

- 状態分析のために -

橋本 哲、JFEテクノリサーチ（株）

1. はじめに

2. 規格の実際

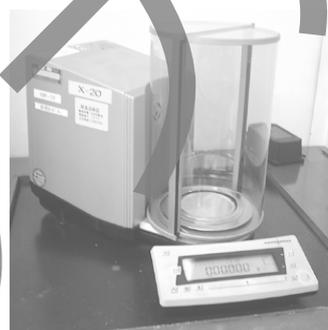
XPSエネルギー軸の校正法：ISO15472

3. まとめ

我が家の台所



実験室



VS

校正

- ・ いつも同じ値：繰り返し性？
- ・ どこも同じ値：直線性？
- ・ どのように保証？

検定された分銅
(標準原器で)



正しい定規と比較により校正



ラボの電子分光器

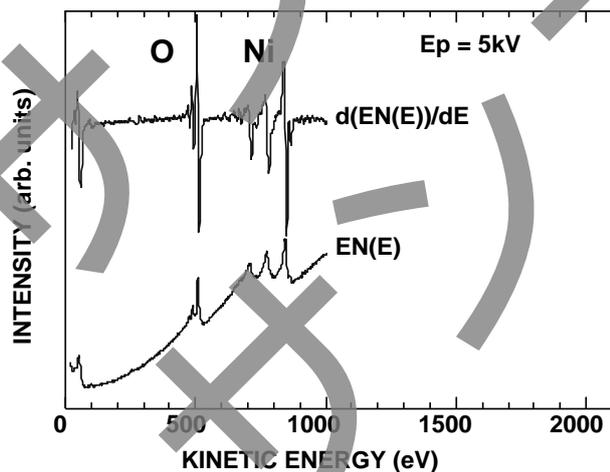
参照試料

検定



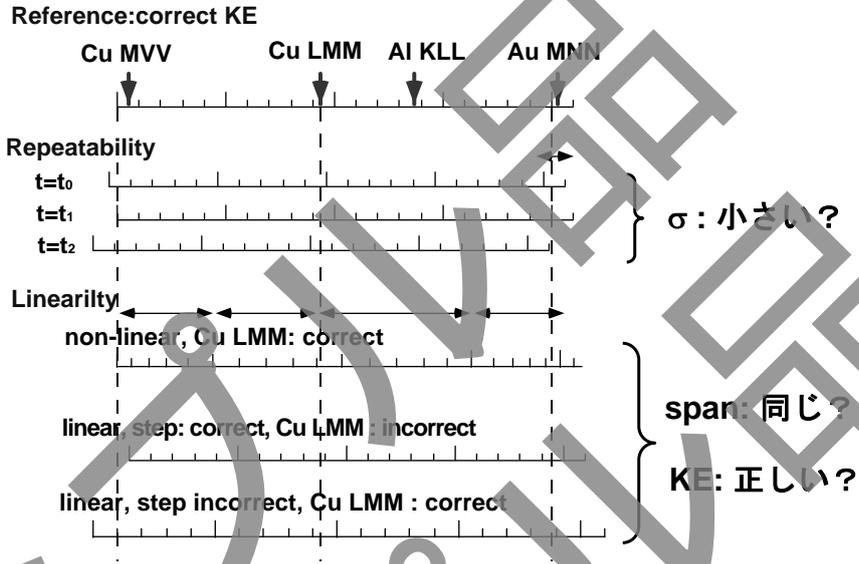
標準分光器
参照エネルギー

私の解釈：“この試料はNiOです。”は正しい？



Cu MVV Cu LMM Al KLL Au MNN Reference (correct KE)

繰り返し性と直線性



XPSエネルギー軸目盛の校正 ISO15472 (JIS K0145)

エネルギー軸の精度 = ラボ毎に必要な値
(例 $\delta = 0.1 \text{ eV}$)

<エネルギー軸の校正 : 95%の信頼性>

- (1) 最初の校正 : 繰り返し性、直線性 (n=7)
- (2) 通常の校正 : 補正 (n=1 or 2以上)
- (3) 校正間隔 : 0.7x δ を越えない期間 or 4ヶ月