

## 講義

## エネルギー軸・強度軸をそろえる

吉武道子

金属材料技術研究所

〒305-0047 つくば市千現 1-2-1 e-mail: michystk@nrim.go.jp

(2000年1月7日受理)

同じ材料のスペクトルが測定装置によって異なる原因となっている、スペクトルのエネルギー軸・強度軸の特性について、装置による違いの様子と違いが生じる理由、スペクトル相互比較を可能にする「校正」の考え方とその具体的方法について述べる。

## 1. はじめに

ある試料のスペクトルをA機関とB機関で測定して2つのスペクトルを見比べたとき、測定試料が同じかどうか判定できることは重要である。が、電子分光法では試料が同じだからといって2つのスペクトルが同じになるとは限らず、むしろ装置が異なればスペクトルは異なっているのが通常である。これは、装置がそれぞれ特性を持っていて、試料から放出された電子のスペクトルは同じでも、測定の過程で装置の特性が反映され、測定スペクトルは異なったものになるためである。ある基準に対して装置の特性を求めておき、測定スペクトルを装置の特性で校正することにより、測定装置が異なっても相互比較ができるようにしようというのが本原稿のテーマである。

図1に示したのは、異なる機関で異なる装置を用いて測定された Au50at%-Cu50at%合金

の AlK $\alpha$  励起 XPS スペクトルである。Cu2p $_{3/2}$  と Au4f $_{7/2}$  の強度比を比べてみると、B のスペクトルではほぼ同じ強度だが、C のスペクトルでは Cu2p $_{3/2}$  の強度は Au4f $_{7/2}$  の 1.5 倍程度である。また、詳しく見るとピークの結合エネルギーの値も少し異なっている。ピークエネルギーの値は状態分析に、ピーク強度は定量分析に用いるので、このように装置によって異なっていると、得られた値の信頼性を評価することが難しい。また、文献やデータベースの値やスペクトルを利用する場合に問題が生じる。

そこで、電子分光法による測定において、試料から放出された電子がスペクトルとして測定されるまでの過程がどのようなになっているかを考え、分析にとって重要なピークエネルギー値や強度をより正確で、他のデータと相互比較できるものにするための方法について述べる。

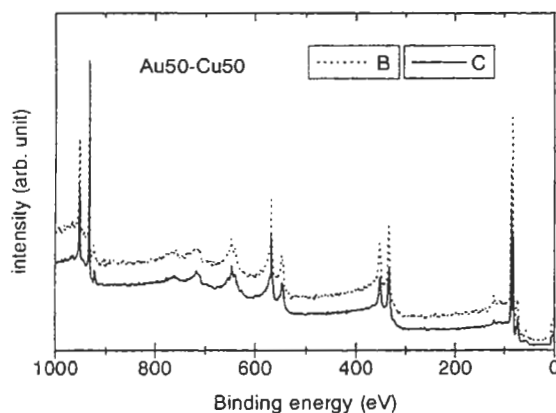


図1 2つの異なる装置で測定した金銅合金の XPS スペクトル

## 2. 電子分光法でスペクトルが測定されるまで

まず、電子線か X 線で電子が励起されて真空中に飛び出す。この時の電子数のエネルギー依存性を「真」のスペクトルと呼ぶことにする。「真」のスペクトルは、励起に用いた線源の性質、励起線源-試料-エネルギー分析器の配置 (図2) によ

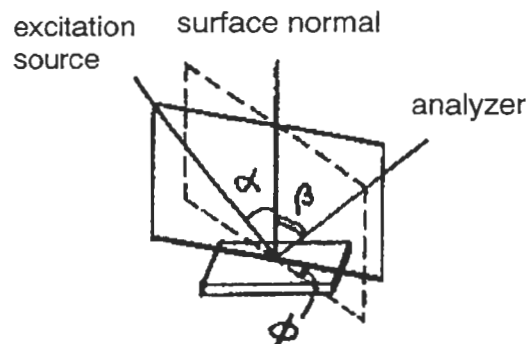


図2 励起線源-試料-分析器の間の配置

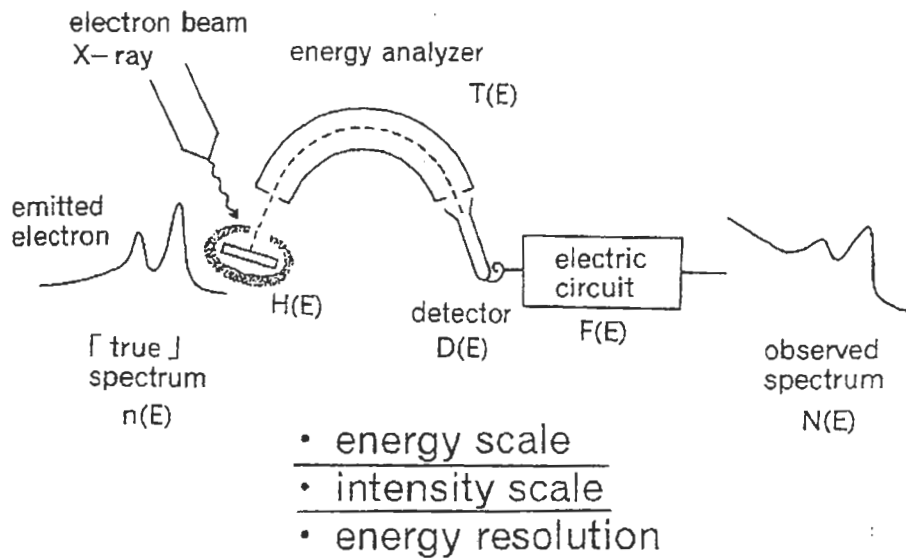


図3 試料から放出された電子が分析器・検出器により測定されるまで

り異なっている。励起線源の性質とは、電子線であれば、入射電子線のエネルギー、X線であれば、X線の種類(Mg、Al、単色化Al)、非単色化X線の場合はX線発生のために当てる電子線の加速エネルギー、単色化X線の場合はモノクロメータの特性などのことである。

次に、「真」のスペクトルは、計測されるまでにさまざまな過程を経る。その様子を模式的に示したのが図3である。試料から真空中に放出された電子のうち、アナライザーの見込角の内に有るものはエネルギー分析器に入るが、試料とアナライザーとの間に電場や磁場が存在すると電子の軌道が影響を受け、本来はエネルギー分析器に入るはずの電子が入らなくなったりする。試料、エネルギー分析器の外側、チャンバーのすべてがアース電位になっている場合は、電場の影響の除去は比較的容易であるが、地磁気やイオンポンプの磁石からの磁場など、磁場の影響を除去するのは難しい。電子線を絞るためのレンズ系からの漏れ磁場による影響などもある。低エネルギーの電子は特に弱い磁場でも曲げられる距離が大きく、装置による強度の違いが大きい。このような効果をH(E)と記述することにする。エネルギー分析器に入った電子は、エネルギーによって異なる透過率で分析器を通り(T(E))、検出器に到達する。検出器では電子を増幅して信号とするが、電子の増幅率は検出器に入る電子のエネルギーに依存する(D(E))。検出器で増幅された信号は、ケーブルを介して電

気回路により(F(E))「観測される」スペクトルとして出力される。このように、たとえ「真」のスペクトルが同一でも、装置の種類やパスエネルギーの設定などの違いにより「観測される」スペクトルは同一にはならない。

### 3. エネルギー軸・強度軸の特性とは

上で述べた「真」のスペクトルが「観測される」スペクトルになる過程で、スペクトルの構成要素であるエネルギー軸・強度軸・エネルギー分解能は相互に関連しながら複雑な変形を受けるが、それぞれの要素は近似的に独立として扱うことができる[1]。エネルギー分解能に関しては、基準についての議論がまだ成熟していないのでここでは述べない。また、電磁シールドが十分でH(E)の影響は無いとし、電気回路による信号の変形F(E)も無いものとして以下話を進める。

まずエネルギー軸について考えると、AESでもXPSでも測定しているのは電子の運動エネルギーで、ある特定の運動エネルギーをもった電子が検出器に入るようエネルギー分析器内の電極電位を調整している。すなわち、エネルギー軸は、電極電位の調整をしている電源に依存している。

強度軸は、エネルギー分析器の透過効率などを含めたトータルでの電子数計測効率のエネルギー依存性のことで、エネルギー分析のモー

ドにより主な要因が異なる。減速比一定モード (CRR; Constant Retarding Ratio)では図3の  $T(E)$ は  $E$  に比例し、 $D(E)$ がエネルギーに対して複雑な依存性を示す。パスエネルギー一定モード (CAT; Constant Analyzer Transmission)では、電子の減速過程における電子透過率のエネルギー依存性、図3の  $T(E)$ の一部、がエネルギー依存性の主な要因となり、試料から放出されたすべての電子が同じエネルギー (=パスエネルギー) になって検出器に入るので  $D(E)$ のエネルギー依存性は無い。

4. エネルギー軸の校正と分析上の利点

図4は、AESにより測定したNiのM3VVピークとL3VVピークのエネルギー値の測定機関によるばらつきを示したものである[2]。どちらのピークについても±2eV程度のばらつきがある。しかしながら、このばらつきは45°の直線上に沿ってほぼ分布しており、適当な校正を行えばばらつきが小さくなることを示唆している。図5は、いくつかの測定機関においてXPSにより測定された金銅合金のAu4f7/2とCu2p3/2の結合エネルギー値の合金組成依存性を示したものである[3]。値そのものは、どちらのピークについてもまたどの組成においても±0.4eV程度のばらつきがあるが、合金組成の違いによる結合エネルギーのシフト量はAu4f7/2とCu2p3/2の両方のピークに対してそれぞれどの機関でもほぼ同じ値を示しており、純金のAu4f7/2、純銅のCu2p3/2の結合エネルギーを基準にすればばらつきは非常に少ない

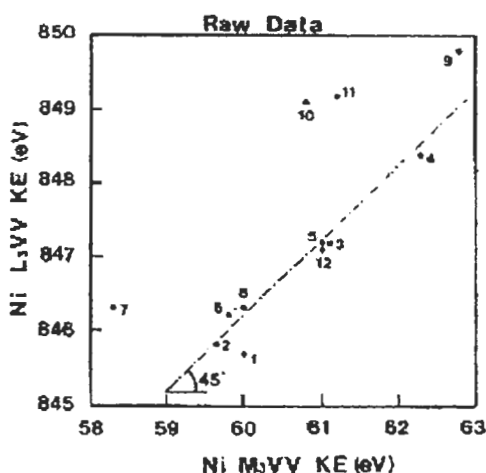


図4 Ni オーজেピークエネルギーの測定機関によるばらつき

ことを示唆している。

AES、XPS いずれの結果もエネルギーの基準を合わせれば、機関間のピークエネルギー値のばらつきは小さいことを示しており、以下、どのようにエネルギーを基準にあわせるかについて述べる。

まず、エネルギーのゼロ点について検討する。図6に示したのが、試料側と分析器側でのエネルギー目盛の取り方の模式図である。試料と分析器をとともにアースして測定するのが通常なので、試料と分析器のフェルミ面のエネルギー、 $E_{F,s}$ と  $E_{F,a}$ が同じエネルギーレベルになっている。試料から電子が真空中に放出されるには試料の仕事関数 $\phi_s$ よりも大きいエネルギーをもっていなければならないから、試料から放出された電子の運動エネルギーは  $E_{k,s}$ となる。一方、

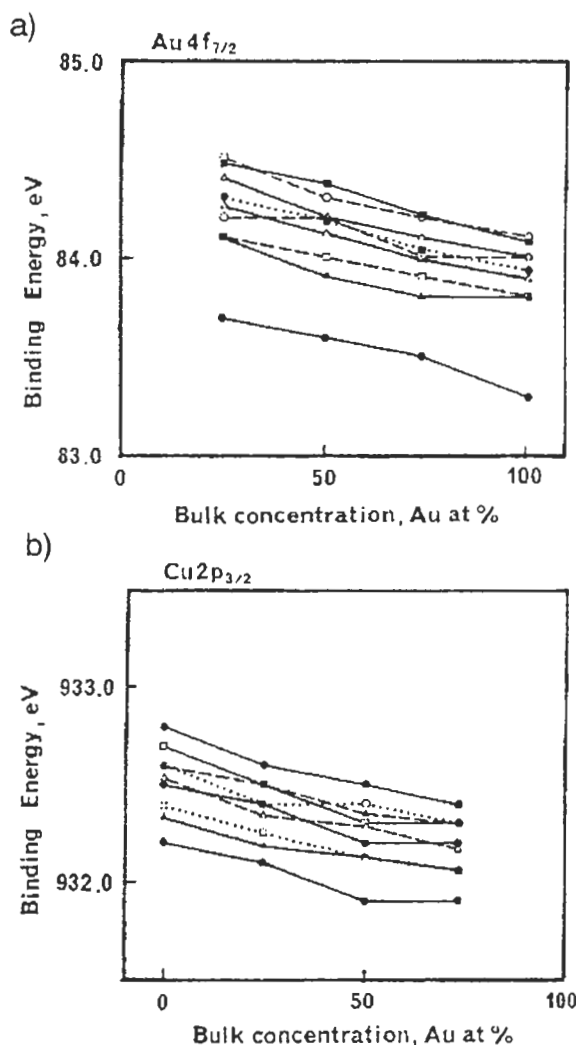


図5 XPSにおける金銅合金のAu4f7/2及びCu2p3/2の結合エネルギーの測定機関によるばらつきを各種合金組成において示したものの

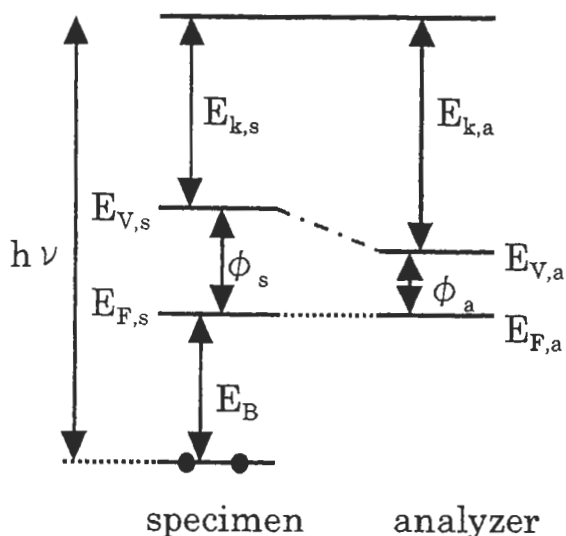


図6 エネルギー基準の取り方と、試料・分析器で測定されるエネルギーの比較

分析器側では、試料のフェルミ面の電位と分析器のエネルギー分析用の電極との電位差を利用してエネルギー分析するが、試料と分析器を同一電位にしたときにも、試料の仕事関数と分析器の仕事関数が異なっているため、 $E_{k,s}$  のエネルギーで真空中に放出された電子は、分析器では  $E_{k,a}$  として測定される。分析器の仕事関数  $\phi_a$  は、分析器の表面処理や使用による汚染の付着などにより変化するので、同一の試料から放出された電子が、装置により、あるいは同一装置でも時間が経つと異なるエネルギーとして測定される。したがって、エネルギーのゼロ点を試料と分析器の等電位面であるフェルミレベルに合わせ、標準試料からの特性の遷移が同じエネルギー値になるようにエネルギー校正することにより、装置の種類や状態を問わず同一のエネルギー値が得られる。フェルミエネルギーをゼロ点とする、現在広く用いられているエネルギーの基準値を表1~3に示した[4, 5]。

各自の測定値とこれらの基準値との差をエネルギーの関数としてプロットし、エネルギー軸校正関数とする。このようにして図4のエネルギーを校正した結果を図7に示した[2]。±2eV だったばらつきは±0.2~0.5eV まで減少した。この方法では、エネルギーの全てにわたってそれぞれのエネルギーに応じてどれだけエネルギー値を校正すれば良いかが記述され、エネルギー軸のスケールそのものを校正してい

表1 AESのエネルギー校正用基準値

| 遷移    | エネルギー値、eV<br>(フェルミ基準) |
|-------|-----------------------|
| CuMVV | 61.16                 |
| CuMVV | 63.44                 |
| AuNVV | 70.10                 |
| AuNVV | 72.21                 |
| AgMNN | 357.81                |
| CuLVV | 918.62                |
| AuMNN | 2015.57               |

表2 Al励起XPSのエネルギー校正用基準値

| 遷移      | 結合エネルギー値、eV |
|---------|-------------|
| AgM4NN  | 1128.78     |
| Cu2p3/2 | 932.67      |
| CuL3MM  | 567.96      |
| Ag3d5/2 | 368.26      |
| Au4f7/2 | 83.98       |
| Cu3p    | 75.14       |

表3 Mg励起XPSのエネルギー校正用基準値

| 遷移      | 結合エネルギー値、eV |
|---------|-------------|
| Cu2p3/2 | 932.66      |
| AgM4NN  | 895.75      |
| Ag3d5/2 | 368.27      |
| CuL3MM  | 334.94      |
| Au4f7/2 | 84.00       |
| Cu3p    | 75.13       |

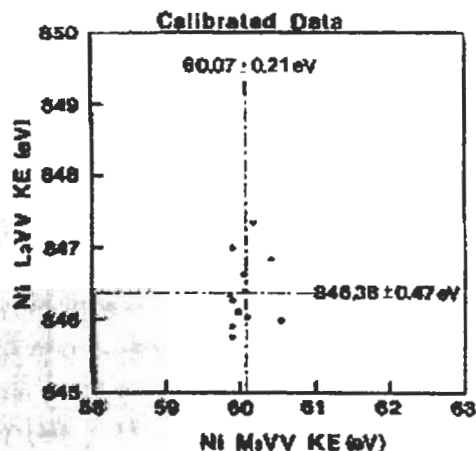


図7 Ni オージェピークエネルギーの測定機関によるばらつきをエネルギー校正関数により補正したもの

るので、試料を交換しても同じ校正関数を使える。XPS についても Au、Ag、Cu を用いたエネルギー軸校正に関するラウンドロビン実験が行われている[6]。装置や測定によるエネルギー値のばらつきが少なくなれば、参照するときの値の信頼性が高まるとともに、化学シフトの議論などが容易になる。

5. 強度軸の校正と分析上の利点

図 8 に示したのは、XPS により同じ組成の AuCu 合金の定量を、いくつかの機関で行ったときのばらつきを示している[3]。各機関で純金属の XPS も測定し、その強度を基準に合金を定量したときの金濃度を横軸、合金の XPS のみ測定し装置付属の相対感度係数を用いて定量したときの金濃度を縦軸にとってある。明らかに縦軸の方がばらつきが大きい。これは、用いた相対感度係数が装置や測定条件に合った正しい値になっていないことを示している。したがって、エネルギーによる感度の違いを校正 (=強度軸の校正) すればより信頼性の高い定量が行える。

また、非破壊の深さ方向分析法として、ピークの低運動エネルギー側のスペクトル形状から、元素の存在している深さの情報を得る方法がある。このバックグラウンド解析の原理を図 9 に、この原理を用いて Ni 上に Au を蒸着したときの Au 膜厚をスペクトル形状解析により求め、それを蒸着時の水晶振動子膜厚計による膜厚測定結果と比較したものを図 10 に示す[7]。このようなスペクトル形状解析では、解析前に強度軸を正しく校正することが重要である。

オージェ電子分光法では、減速比一定モード (CRR; Constant Retarding Ratio, あるいは FRR; Fixed Retard Ratio) で測定するのが一般的で、図 3 の  $T(E)$  は  $E$  に比例し、 $D(E)$  がエネルギーに対して複雑な依存性を示す。校正に用いることを目的に、強度軸の特性が機械的に一義に決定され、 $D(E)$  が 1 になるように電子増倍管を用いずオージェ電子電流そのものを測定するよう設計された CMA があり(図 11)[8]、この装置により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[9]。強度軸を校正するには、強度軸の特性をこのスペクトルと比較して各装置・各測定条件におけ

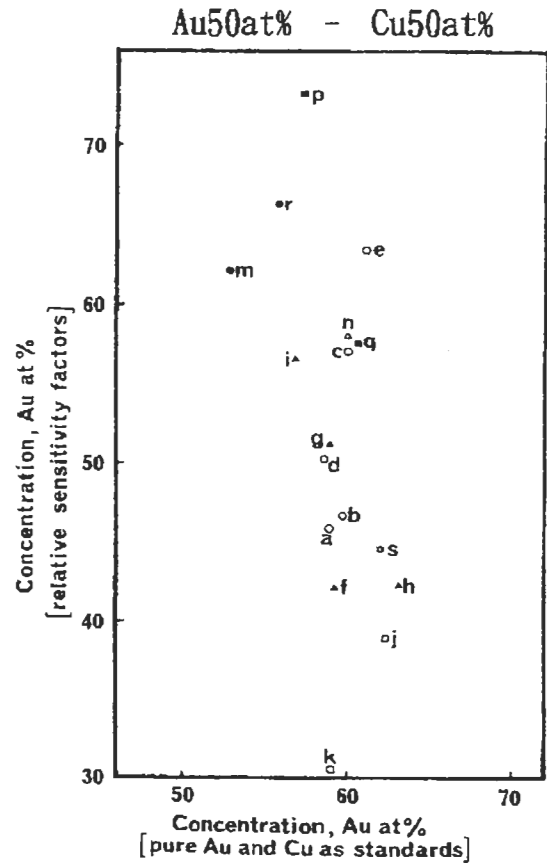


図 8 XPS により同じ組成の AuCu 合金の定量を複数の機関で行ったときのばらつき。各機関で純金属の XPS も測定し、その強度を基準に合金を定量したときの金濃度を横軸、合金の XPS のみ測定し装置付属の相対感度係数を用いて定量したときの金濃度を縦軸

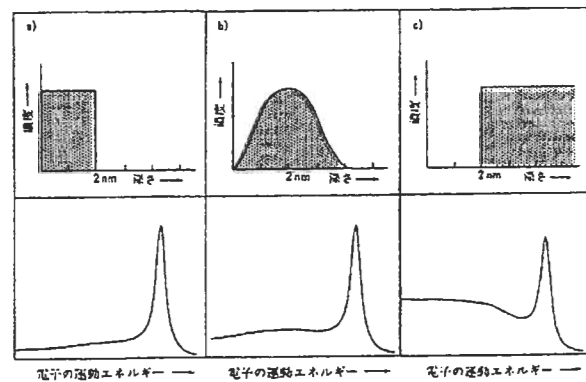


図 9 元素の表面からの存在深さによるピークの低運動エネルギー側のスペクトル形状の違い。

る強度特性を求めるのが簡便である。  
 この装置の主な特徴は、試料をミューメタルシールドの中にすっぽり入れ電場や磁場による攪乱を非常に低く押さえていること、CMA 内壁およびメッシュに二次電子放出率を低くする表面処理を施していること、電子増倍管を用いずファラデーカップでオージェ電流そのものを測定していること、電線ケーブルを使わずに直接微小電流計を接続していること、であり理想的な装置からのずれも定量的に評価されている。この装置により測定された Cu のスペクトルを用いて、一般の装置の強度軸を校正する方法を図 12 に示した[10]。このように一般の

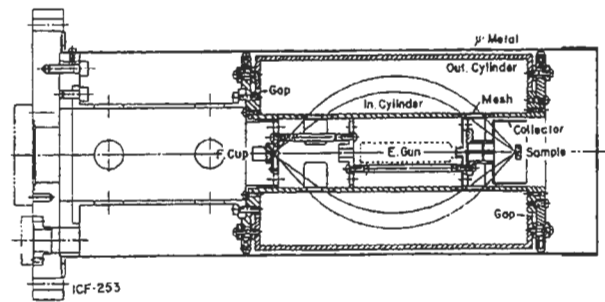


図 11 強度軸の校正に利用されるスペクトルが測定されたオージェ電子分光器

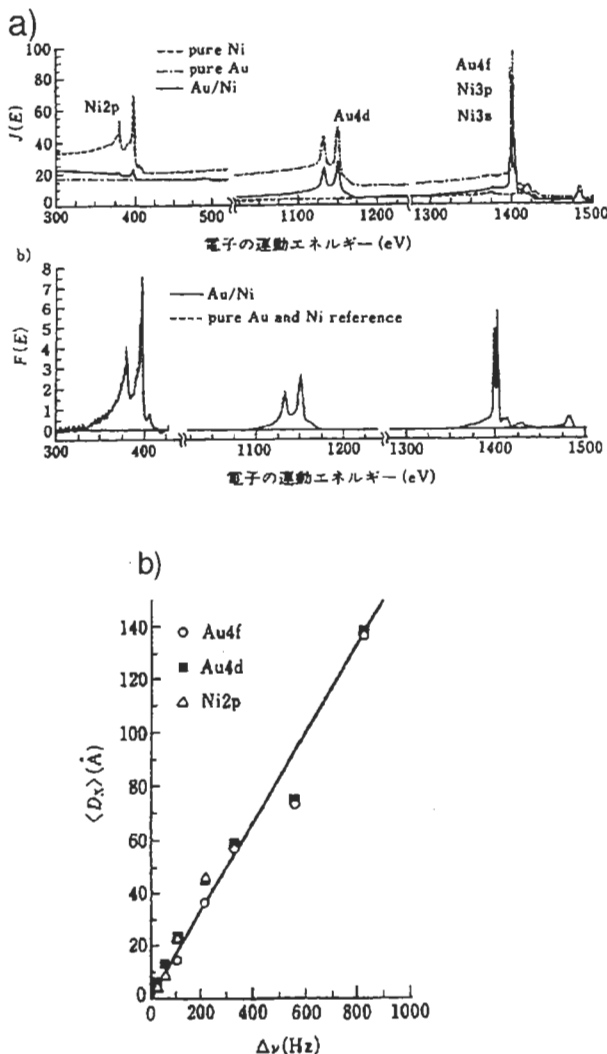


図 10 Ni 上に Au を蒸着したときの Au 膜厚をスペクトル形状解析により求め、それを蒸着時の水晶振動子膜厚計による膜厚測定結果と比較したもの

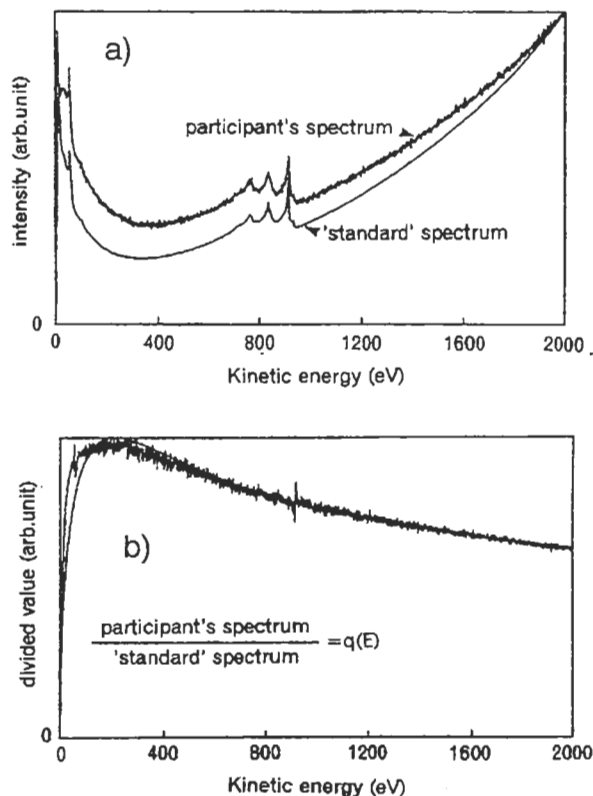


図 12 a)校正用基準 Cu スペクトルと一般の装置で取得された Cu スペクトル; b) 後者を基準スペクトルで割り算して強度軸の特性  $q(E)$  を求める

装置で取得したスペクトルと基準スペクトルの違いを  $q(E)$  という関数で記述することにより、すべてのスペクトルを校正用装置で取得したスペクトルと同じ強度軸特性を持つスペクトルに変換することができる。校正用装置のスペクトルは、CMA 特有の、強度が  $E$  に比例するという関係をもっているため、一般のスペクトルを  $[q(E) \cdot E]$  で割り算すると図 3 における「真」のスペクトルの強度軸特性になる。

上の  $q(E)$  をいろいろな装置で求めるラウンドロビン実験の結果を図 13 に示した[10]。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、図 12 の b) と似た形の  $q(E)$  が得られている。詳しくは参考文献に譲るが、CMA では  $q(E)$  は主に図 3 の  $D(E)$  を表しており、電子増倍管の電子増幅効率のエネルギー依存性を表す式で  $q(E)$  をフィッティングすることができる。電子増倍管は経時劣化により増幅率やそのエネルギー

依存性が変化するので、強度軸特性は経時変化する。CHA を用いた装置でも、減速比を 1 とした測定では強度軸の特性は CMA と同様の依存性を示すが、減速比を  $n$  とすると検出器に入射する電子のエネルギーは  $1/n$  になり、エネルギー依存性は緩やかになる。また、検出器の直前に電子を加速する機構がついていて、検出器に入射する電子のエネルギーを一定にする装置では、図 13 の CH のように、強度軸のエネルギー特性がフラットになる。

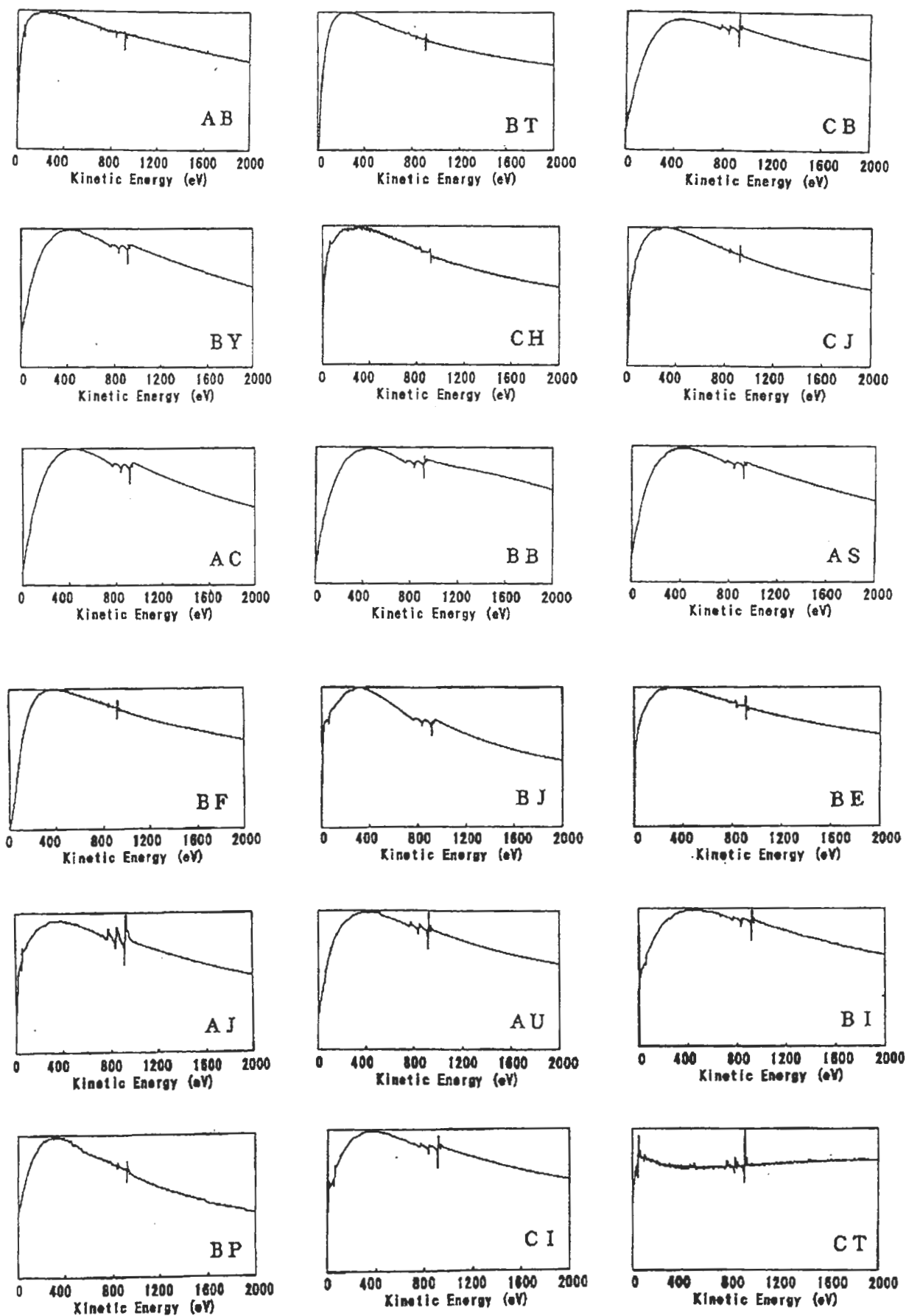


図 13 AES 電子分光法における強度軸のエネルギー特性に関するラウンドロビン実験結果。各装置で測定した Cu のスペクトルを基準の Cu スペクトルで割り算した結果



XPS では通常、パスエネルギー一定モード (CAT; Constant Analyzer Transmission, または FAT; Fixed Analyzer Transmission) で測定する。半球型エネルギー分析器を用いるのが通常であるが、このタイプの分析器で強度軸の特性が機械的に一義に決定されるものを設計するのは困難で、現在のところそのような分析器は存在しない。そこで、CMA タイプでかつ FAT モードで XPS スペクトルを測定できる 2 段型 CMA を用いて 2 次標準的なスペクトルが取得されている [9]。これは、図 14 に示すように、電極に印可する電圧を切り替えるだけで測定モードを FRR から FAT へ変えることができるものである。FRR モードでは通常の CMA と同様に動作し、FAT モードでは 1 段目の CMA の

直前に置かれた同心球状の 2 重メッシュにより電子の減速を行う。

この装置で、FRR モード AES、FRR モード XPS、FAT モード XPS を測定して、二次標準とするスペクトルの特性を求める手順を図 15 に示した。図中、破線で囲まれたスペクトルは実測できない仮想的スペクトルを示す。AES スペクトルを基準スペクトルと比較することによりこの装置の FRR モード特性  $q(E)$  を求めておく。XPS スペクトルを FRR と FAT モードの両方で測定し、FRR モードのスペクトルを、先に求めた  $q(E)$  と FRR モードに必ず付帯する  $E^{-1}$  特性で校正して、仮想的「真」の XPS スペクトル (図 15 の d)) を求める。FAT モードで測定した XPS スペクトルをこの仮想的「真」の XPS スペクトルと比較して、二次標準の FAT モードの強度軸特性を求める。

2 段型 CMA の FAT モードにおける強度軸のエネルギー特性は、理想的には  $E^{-1}$  となる。図 16 に示したのは、上のようにして求めた二次標準装置の FAT モードの特性である。図から、理想的とみなして良い特性が得られていることがわかる。したがって、校正用に設計された装置が存在しない現状では、2 段型 CMA の FAT モードで取得された XPS スペクトルを XPS の強度軸特性を校正するときの参照スペクトルとしている [11]。

市販の装置の特性を、この 2 次標準 XPS スペクトルを用いて求めた例を図 17 に示した。方法は AES の場合と同じで、市販の半球型エネルギー分析器をもつ装置で取得した XPS スペクトルを 2 次標準 XPS スペクトルで割り算

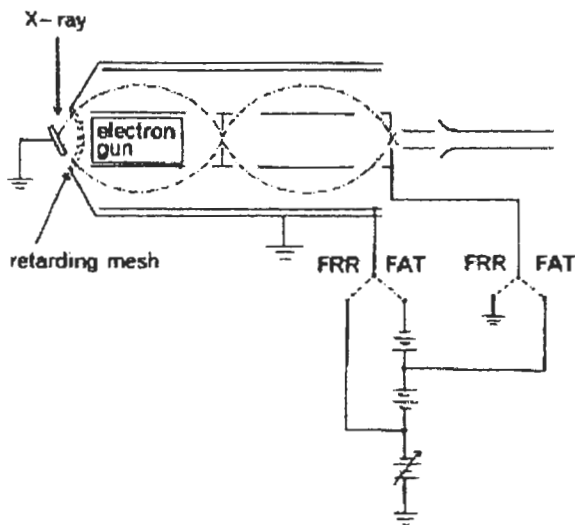


図 14 XPS の 2 次標準として用いられた 2 段型 CMA の動作モード

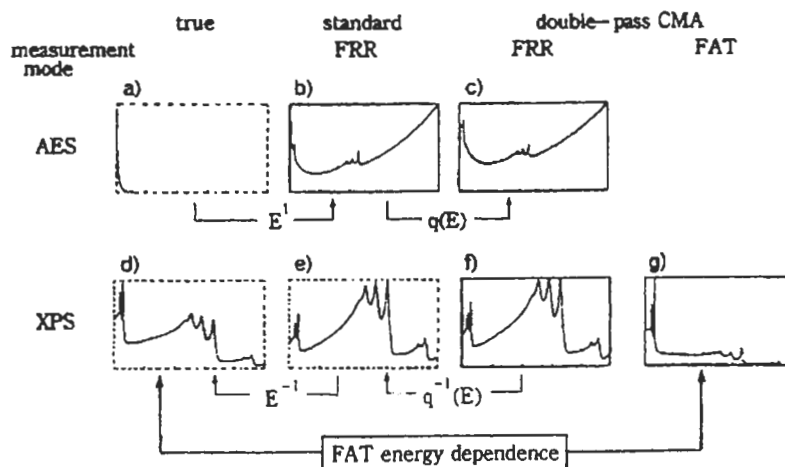


図 15 二段型 CMA を用いて、その XPS 測定時 (FAT モード) の強度軸特性を評価する手順の模式図

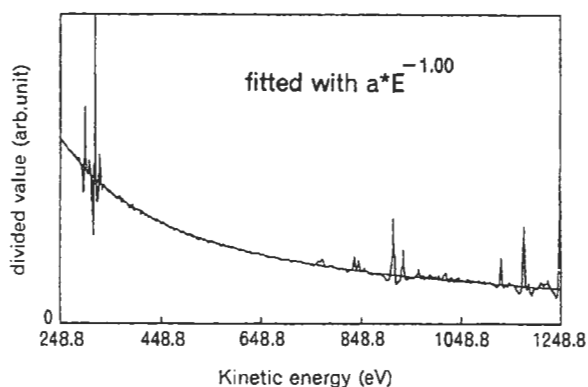


図 16 図 15 の手順で評価された、2 次標準 XPS 装置の FAT モードの強度軸特性

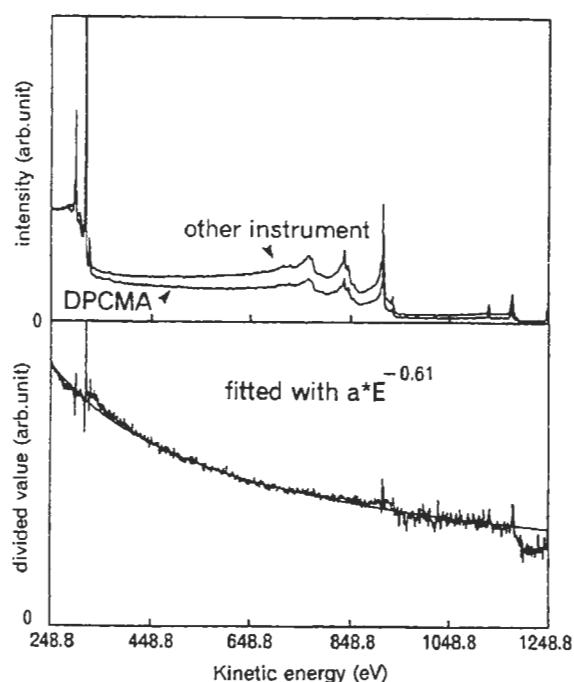


図 17 半球型エネルギー分析器をもつ市販装置で測定した Cu の XPS スペクトルを 2 次標準 Cu スペクトルにより割り算し、市販装置の強度軸のエネルギー特性を求めた例

して求める。半球型分析器では、この特性はインプットレンズ部分の設計に依存し、 $E$  の 0 乗から -1 乗までの間であることが多いが、パスエネルギーの値によりこの特性が変化することも多い。

2 段型 CMA で取得された XPS スペクトルは特定の Mg、Al の単色化されていない X 線を励起源として測定されたものであり、励起 X 線の性質が異なる装置で測定した XPS スペクトル

と割り算すると、図 17 のように滑らかな  $E^{-n}$  特性を示さない[12]。そのような場合には、多少手間がかかるが、2 次標準 XPS スペクトルを用いずに個々の装置の強度軸のエネルギー特性を求める方法がある。一つの方法は、FRR と FAT の 2 つのモードでの測定が可能な装置であれば、図 15 の Double-Pass-CMA の代わりに個々の装置として、この図の原理を用いることができる。この方法では、パスエネルギーにより強度軸特性が変化しても、それぞれのパスエネルギーに対して強度軸特性を求めることができる。もう一つの方法は、いくつかの光電子ピークをパスエネルギーを変化させて測定し、横軸に減速比 (= [光電子ピークの電子の運動エネルギー] / [パスエネルギー])、縦軸に [光電子ピーク面積] / [パスエネルギー] をとってプロットし、減速比に対する縦軸の傾きを求めるものである。この傾きが、上で述べた  $E^{-n}$  の  $-n$  の値に相当する。利用する光電子ピークの数が多いほど強度軸特性の誤差は小さくなるが、その分多くの測定が必要になる。

#### 文献

- [1] M.P.Seah and G.C.Smith, Surf.Interface Anal. 15, 751(1990).
- [2] 藤田大介、吉原一紘、表面科学、14, 429(1993).
- [3] M.Yoshitake, K.Yoshihara, et.al., Surf.Interface Anal. 17, 711(1991).
- [4] M.P.Seah, G.C.Smith and M.T.Anthony, Surf.Interface Anal. 15, 293(1990).
- [5] M.T.Anthony and M.P.Seah, Surf.Interface Anal. 6, 95(1984).
- [6] 堂前和彦、三浦薫、笹川薫、中村誠、丸山達哉、志智雄之、関根哲、J.Surf.Anal., 3, 565(1997).
- [7] H.S.Hansen, C.Jansson and S.Tougaard, J.Vac.Sci.Tech., A10, 2938(1992).
- [8] K.Goto, N.Sakakibara and Y.Sakai, Microbeam Analysis, 2, 123(1993).
- [9] Common Data Processing System 中 (<http://sekimori.nrim.go.jp> からダウンロード可能)の Database→Spectra→SASJ Database →Standard
- [10] 吉武道子、吉原一紘、VAMAS-SCA-JAPAN, 表面科学、15, 376(1994).
- [11] 吉武道子、吉原一紘、表面科学、16, 434(1995).
- [12] 名越正泰、志智雄之、丸山達哉、笹川薫、中村誠、堂前和彦、三浦薫、田中彰博、J.Surf.Anal., 3, 573(1997).