電子分光法による表面定量分析法の進歩

吉 原 一 紘

金属材料技術研究所 ☎305 つくば市千現 1-2-1

(1994年 8 月 2 日受理)

The Progress in Quantitative Surface Analysis with Electron Spectroscopy

Kazuhiro YOSHIHARA

National Research Institute for Metals
1-2-1, Sengen, Tsukuba 305

(Received August 2, 1994)

電子分光を用いる表面分析法が実用化されて、広く市場に出回りはじめてからすでに20年以上が経過している。その間に、電子分光法に対するユーザーの認識は「定性分析法」から「定量分析法」へと厳しいものになってきた。1982年に VAMAS プロジェクトが発足して以来、ハードウェアの面では、強度軸、エネルギー軸の較正法に関して、いくつかの提案がなされ、またソフトウェアの面でも、バックグラウンド差し引き法や脱出深さ計算法などに関して精力的な研究がなされた。さらに、スペクトルデータの記録方式の統一基準が提案され、各メーカーのスペクトルデータをこの方式に変換し、データ処理法を共通で評価するためのソフトウェアも開発され、スペクトルデータベースを構築する目的が立つようになった。これらを受けて、1991年より表面分析の国際規格化を図るために ISO/TC201 委員会がわが国の提案を基にして設立された。このように、電子分光法による表面組成の定量精度の向上を目指した研究はこの15年で大きく進歩した。

1. は じ め に

表面分析に関しては、日本表面科学会はこれまでに「表面科学基礎講座」のテーマとして創立当時から積極的に取り組み、この分野において大きな貢献をしてきた。小生もごく初期からこの講座の企画に携わる機会が与えられたため、自分自身がこの講座によって育てられたという思いがある。また、表面科学誌にも、表面分析関連の論文や解説は数多く掲載されている。いま手元にある第10巻10号（日本表面科学会創立10周年記念特集号）を読むと、表面界面分析は9人の先生方が執筆されており、特に小生がここで取り上げようという電子分光の分野では東工大宮崎先生がXPSとUPS¹⁾、鳥取大徳高先生がAES²⁾についてその進歩と展望を詳しくまとめている。

表面分析の分野では、「よりミクロに」と「より正確に」を目標にして、これまでにハードウェアとソフトウェアの両面で大きく進歩してきた。ここでは、微小領域分析に関する進歩に関して述べることは別な機会にゆずるとして、電子分光を用いた表面組成定量法の向上を

目指した研究を紹介してみたい。

電子分光を用いる表面分析法が実用化されて、広く市場に出回りはじめてからすでに20年以上が経過している。その間に、電子分光法に対するユーザーの認識は「定性分析法」から「定量分析法」へと厳しいものになってきた。このようなユーザーの要求に対して、メーカーも装置の性能の向上、ソフトウェアの進歩などにより対応し、現在ではユーザーがコンピュータのキーボードを叩けば定量値が求められるようになってきた。しかし、電子分光法は光や電子と固体の複雑な相互作用の基に発生した電子のエネルギーと数を複雑なエネルギー透過率をもつエネルギー分光器で分光して、複雑な計数特性をもつ電子増倍管や計数器で数えるという過程を経てスペクトルを取得し、複雑なデータ処理によりピーク部分を抽出して解析する方法であり、ユーザーも正確な定量分析を行うためにはハードウェアおよびソフトウェアに関する知識が要求されることになる。もちろんどのような分析法でも専門知識なしに分析すれば誤った情報を得る可能性が生じるのは当然である。しかし、表面分析法がさらに広く使われていくためには、複雑な

知識を駆使して分析しなくても、一定精度の分析ができるようにする必要がある。このために現在、VAMAS や ISO/TC201 という、表面分析の標準化に関する国際共同プロジェクトが実行されている。

2. VAMAS プロジェクト

1982年6月のヴェルサイユサミットにおいて、先端材料に関する標準的試験評価法の確立に関して国際共同研究を行うことが決められた。VAMAS とは Versailles Project on Advanced Materials and Standards の略語である。VAMAS プロジェクトは15の技術委員会に分かれており、その中の一つが表面化学分析 (Surface Chemical Analysis) で、議長は英国 NPL の Seah 博士が務めている。オージェ電子分光法 (AES)、X 線光電子分光法 (XPS) などの電子分光法や2次イオン質量分析法 (SIMS) などの表面化学分析法に関しては、これまで、得られたデータに互換性がなく、データの信頼性に対して不満があったため、このプロジェクトが発足した際に、技術委員会の一つとして、当初から組み入れられた。

VAMAS プロジェクトで提唱された表面化学分析に関する活動を行うために、わが国では約90の研究機関からなる研究会が組織された。この研究会は、VAMAS プロジェクトとして提案されている表面分析法の信頼性の向上に関する国際共同研究に協力すると同時に、わが国がリーダーシップをとった共同研究を推進することを目的として活動しており、これまでに、Au-Cu 合金、Co-Ni 合金をラウンドロビン試料とした、AES、XPS の定量精度の把握に関する国際共同研究を実行してきた^{3~5)}。また、このような共同研究以外にも、表面化学分析法の精度向上のために、名工大後藤敬典教授らによる標準 CMA 分光器の試作^{6,7)}、標準チャンネルトロンの試作⁸⁾ などを行うと共に、バックグラウンドの差し引き方法、固体内での電子の挙動などに関しての勉強会⁹⁾を開催し、分光器特性をどのように把握し、補正するか、正しいスペクトルとはどのようなものか、異なった機種間で取得されたスペクトルデータをどのように統一的に評価するか、また、スペクトルのデータベースをどのように作っていくかということに関して、研究活動が行われてきた。

3. 分光器の特性

定量分析精度を向上させるための基本は、試料から放出されたスペクトルをいかに正しく観測し、評価するかということである。しかし、実際に装置から得られるスペクトルは、装置の特性により歪み、エネルギー値、強度、分解能が影響を受ける。したがって、その歪みをどのように補正するかということが、実際の測定上では重

要なこととなる。

3.1 エネルギー軸の較正

われわれが観測する電子のエネルギーは分光器の真空準位から測定した運動エネルギーを観測することになる。しかし、分光器の真空準位は装置ごとに異なるために、較正用のエネルギー基準としては、Fermi 基準をとる必要がある。

AES の場合は、電子の運動エネルギーをそのまま報告することになるため、報告された値は分光器の work function の影響を受けたものとなる。したがって、各自がそれぞれ分光器の work function を求めない限り、ピークの位置データの相互比較は困難となるが、分光器の work function を正確に求めることは容易ではない。

これまでに、AES ピークの基準値としては、Seah, Smith and Anthony から報告された Fermi 準位を基準とした値¹⁰⁾が一応の基準として参照されている。この基準値を使用して、各自の分光器の work function の補正値を簡便に計算する方法が最近提案された¹¹⁾。この方法は、各自が測定した Cu, Ag, Au のピーク位置 (真空準位を基準にして) と基準値との差を offset function と定義し、補正に使用する方法である。本来はこの補正値は分光器の work function と一致するはずであるが、実際にはこの関数はデジタルボルトメーターの誤差なども加わって、エネルギー依存性をもち、work function とは必ずしも一致しない。

求めた offset function を電子の運動エネルギーの1次式で記録しておく、各自のデータを Fermi レベルを基準とした値に変換できる。この関数の有効性をラウンドロビンにより調べてみると、ラウンドロビンに参加した研究機関のエネルギー値のばらつきは offset function を用いることにより 1/6~1/3 程度に縮小されることがわかった¹¹⁾。

しかし、基準値として Seah らが提案した値が真に正しいかどうかは検証されていない。2節で述べた後藤敬典教授の分光器は機械的に検証された分光器であるため、この分光器から得られたエネルギー値も今後基準値としての候補となろう。

XPS の場合、観測した運動エネルギーは束縛エネルギーに変換して報告する。この場合、分光器のエネルギー軸の“0”を Fermi 基準にとることが通常であるために、Fermi エッジをはっきり出る物質 (たとえば Ni) の Fermi エッジを“0”として原点を決め、つぎに、Cu, Ag, Au の束縛エネルギーの基準データ¹²⁾を参照し、AES と同様に offset function としてエネルギー軸を補正し、記録しておけばよい。

3.2 強度の較正

分光器を経たスペクトル強度は、次式で与えられる測定信号度 $I(E)$ として観測される¹³⁾。

$$I(E) = H(E) T(E) D(E) F(E) n(E) \quad (1)$$

ここに、 E はエネルギー、 $H(E)$ は残留磁界や分光器内部で発生した電子がスペクトルに及ぼす擾乱の効果、 $T(E)$ は分光器の透過関数、 $D(E)$ は検出器（2次電子増倍管）の効率、 $F(E)$ は信号検出システムにおけるエネルギーに依存した伝達効率を表わしている。 $n(E)$ が測定すべき試料から放出される信号電子のスペクトルである。表面分析法を標準化するためには、これらスペクトル強度に影響を与える因子を正確に定義し、 $I(E)$ から $n(E)$ を推定することから始めていかななくてはならない。ただし、 $n(E)$ は、検出角、1次電子の入射角にも依存することに注意しなければならない。これまでに、装置特性をどのように記述するかということについてはいくつかの報告が出されてきた¹⁴⁻¹⁶⁾。それぞれの影響を簡単に解説する。

(1) 磁場 ($H(E)$) の影響

スペクトル形状のばらつきの一つの原因は磁場の影響である。特に、スペクトルの低エネルギー側は大きな影響を受ける。図1に1次電子ビームを絞る方式が、静電レンズ方式と電磁レンズ方式の場合とで、Ag から得られるスペクトルが数十eV以下の領域では大きく変わる例を示す。

(2) 分光器の透過関数 ($T(E)$) の影響

分光器の透過特性は同じタイプの分光器であってもそれぞれ大きく異なっている。特に XPS の場合に用いられる半球型の分光器にはインプットレンズが付け加わっているために、複雑な透過特性を示す。図2に Ag の XPS スペクトルを異なるメーカーの半球型の分光器で取得したものを示す。

図1 1次電子ビームを絞る方式を、静電レンズ方式 (1) と電磁レンズ方式 (2) としたときに得られた、Ag の AES スペクトルの例

図2 異なるメーカーの分光器で Ag の XPS スペクトルを測定したときに、インプットレンズの特性によりスペクトル形状が異なる例

(3) 検出器の効率 ($D(E)$) の影響

図3は市販の電子増倍管 (EM) のもつ電流増幅特性を、EM に対する電子の入射エネルギーの関数として示したものである¹⁷⁾。電子分光では一般に 2000eV 程度以下の運動エネルギーの電子を検出対象とするため、図3の左半分の特性が実際には意味がある。低エネルギー側の効率の低下とともに、タイプによっては高エネルギー側でも効率の低下が著しいことに注意すべきである。

(4) 伝達効率 ($F(E)$) の影響

検出にパルスカウンタ法を使う場合には、パルス検出システムの数え落としがデータの伝達効率に影響を及ぼす。伝達効率は装置によって異なっており、各自の装置の不感時間を正確に調べて、全スペクトル領域において、計数値の飽和がおきないようにしなければならない。

したがって、各自のスペクトルデータを互いに比較す

図3 各種メーカーの分析装置の電子増倍管のもつ電流増幅特性と電子の入射エネルギーの関係¹⁷⁾

図4 市販の装置(Double-Pass CMA)で取得されたCuのスペクトルを後藤教授のスペクトルで割り算した結果

るためには分光器の強度のエネルギー依存性を求めておく必要がある。しかし通常、(1)式で述べた各因子を正確に求めることは容易ではない。そこで、AESとXPSの“標準”スペクトルを決めておき、各自が取得したスペクトルをその“標準”スペクトルで割り算し、その結果を強度補正関数として登録しておくという方法が提案された¹⁷⁾。わが国としては、AESについては、“標準”スペクトルとして、名工大後藤敬典教授の分光装置⁷⁾により取得したAu, Ag, Cuスペクトルが、また、XPS“標準”スペクトルとしては、金材技研でDouble-Pass CMAにより取得したAu, Cuスペクトルを“標準”スペクトルとしている。これは、Double-Pass CMAにはインプットレンズがないために、透過特性が単純であり、“標準”スペクトルを取得するには適した装置であると思われるからである。これらのスペクトルを基準として強度補正関数を求めようという試みがラウンドロビン試験を通じて行われた¹⁸⁾。

図4に市販の装置(Double-Pass CMA)で取得されたCuのスペクトルを後藤教授のスペクトルで割り算した結果を表示する。この曲線の形状はどの分光器から得られたものもほぼ同一の形をしており¹⁸⁾、この曲線はチャンネルトロンエネルギー特性を示している。

3.3 分解能の較正

エネルギー軸と強度軸を較正すると、つぎに考慮しなければならないことは、ピークの分解能である。

分解能はGaussian型の分解能関数を仮定すると(2)式のように表わすことができる。

$$\Delta E^2 = \Delta E_o^2 + \Delta E_l^2 + \Delta E_a^2 \quad (2)$$

ここで、

ΔE : 観測されたピークの分解能

ΔE_o : ピークの固有幅

ΔE_l : 励起線源の幅(XPSの場合のみ問題となる)

ΔE_a : 分光器の分解能

いま、分解能関数が $h(\tau)$ として定義されると、観測されるスペクトル($I(E)$)は分解能関数と真のスペクトル($n(E)$)とのコンボリューション積分により、(3)式のように表わすことができる。

$$I(E) = \int h(\tau) n(E - \tau) d\tau \quad (3)$$

となる。

ただし、観測されたピークにはこのほかに、バックグラウンドや分光器のノイズが乗ってくる。真のピークを得るためには、さらにそれらを除去する手続きが必要である。

4. スペクトル強度の評価

4.1 バックグラウンドの評価

3節で述べたように、われわれは分光器のハードウェアとしての特性を評価するための研究を進めてきた。しかし、たとえ、正確に試料から発生したスペクトル強度を測定したとしても、そのスペクトルが定量分析に有効な情報だけを有しているわけではない。すなわち、ある特定の内殻から発生した光電子やオージェ電子の量をすべて計測できれば定性分析という観点からは問題はないが、実際にはそれらの電子の一部分は固体内で非弾性散乱を受けてエネルギーを失い、どの内殻から発生した電子であるかは区別できなくなってしまう。そこで、それらの非弾性散乱電子の寄与をスペクトルから差し引くことにより、エネルギーを失っていない電子のスペクトルを推定し、エネルギー値やカウント数を求めて定性分析や定量分析を実行する。この作業をわれわれはバックグラウンド差し引きと称している。

これまでに、いくつかのバックグラウンドを差し引く方法が提案されてきた¹⁹⁾。これらの中で、現在最もバックグラウンドを広い範囲で差し引くのに適しているとされているのはTougaardが提案した方法である^{20,21)}。この方法は、電子が固体内でどれだけエネルギーを失うかを表わす汎用関数を仮定してバックグラウンドを差し引くもので、比較的容易に短時間(コンピューター上で)でバックグラウンドを差し引くことができる。なお、この方法をさらに改良した方法も提案されている²²⁾。

4.2 脱出深さの評価

定量精度を上げるために考慮すべき重要な点のもうひとつは、電子の固体からの脱出深さに関する情報を決定することである。これまでに減衰長さについては、経験式としてSeah-Denchの式²³⁾、Tokutaka-Nishimori-Hayashiの式²⁴⁾などがある。一方理論計算を基にして導いているのがTanuma-Powell-Pennの式^{25,26)}で、Tanumらは実験的に求められた光学データを用いてそれらの物

図5 異なるメーカーの分光器から取得された、NiのAESとXPSスペクトルのCommon Data Processing System Version 3.1の同時表示画面

質のエネルギー損失関数を決定し、これにより非弾性平均自由行程を求めた。これらの式のどれが、脱出深さをよりよく評価をしているかを定めることは難しい²⁷⁾。しかし、現実には信頼性のおける実測値が少ないということから、Tanumaらの非弾性平均自由行程の計算式から求めるのが妥当であろう。

5. 共通データ処理環境

最近の分析装置はすべてコンピューターが付置されており、独自のスペクトル解析ができるようになっていく。しかし、登録されたスペクトル解析法は、その妥当性までは保証されているわけではない。また、必ずしも市販の分析装置は標準的なスペクトルデータを取得するようには考えられていない。

したがって、スペクトルデータの記録方式を統一し、異なった装置から得られたスペクトルでも同一のパーソナルコンピューターで取り扱えるようなシステムを構築することができれば、スペクトル解析法の標準化や、スペクトルデータベースの構築が可能となる。

VAMAS-SCA研究会では、統一したデータ構造で、スペクトルを記録し、それを互いに転送しようということを目指して、データ転送用統一フォーマットを作成した²⁸⁾。これを受けて、異なった表面化学分析機種から得られたスペクトルデータでも共通でデータ処理できるソフトウェア(Common Data Processing System)を作製することを目的としたプロジェクトが1990年より開始された²⁹⁾。このプロジェクトの目的は、①各メーカーの装置から出力されるスペクトルデータを自動的にVAMAS Surface Chemical Analysis Standard Data

Transfer Format²⁸⁾に変換すること、②今まで多くの研究者から提案されたデータ処理法を検証するための共通のコンピューター環境を提供すること、③各人が使用している分光器の特性を決定する指針を与えること、および④スペクトルのデータベースを作成すること、を目的としたソフトウェアを作成することである。

Common Data Processing Systemは、IBM-PCまたはNEC-PCを対象とし、OSはWindows 3.1を用いている³⁰⁾。現在、各社の装置からのデータを共通のデータ構造に変換し、IBM-PCまたはNEC-PC上でデータ処理や装置の較正ができるようになっている。さらに、Common Data Processing Systemには、スペクトルデータベースが組込まれており、現在、VAMAS-SCA研究会の有志の方々の約70元素、450本のスペクトルが登録されている。また、2章で述べた後藤教授が試作した標準分光器で得られたスペクトルやDouble-Pass CMAで取得されたスペクトルも組込まれており、各自の分光器特性の把握のために使用できるようになっている。図5に、異なった機関から得られたXPSのスペクトルとAESのスペクトルを同時表示させた画面を示す。このように異なった装置から得られたスペクトルデータも比較することができるようになり、今後スペクトルのデータベースを構築することが可能となった。

6. 表面化学分析法の国際標準化の動き

1982年以降のこのような表面化学組成定量分析精度の向上を目指した研究活動を通して、表面分析手法も共通で規格化できるという認識が醸成され、国際的な標準規格をこの分野でも作ろうではないかという気運が高ま

り、わが国が提唱して、1991年10月に ISO に表面化学分析の技術委員会 (ISO/TC201) が設置された。ISO/TC201 委員会の幹事国は日本、議長は米国 NIST の Powell 博士という体制でスタートした。この委員会の中には、AES、XPS、SIMS、GDOS、TXRF などの代表的な表面化学分析法別に小委員会が設けられているほか、共通の話題である、用語の定義、データ処理法、などに関する小委員会も併せて設けられている。現在、各国からいくつかの規格案が提案され、それらを審議するための WG が設置された。これらの WG のメンバーとして、わが国からも多くの方々の参加が要請されており、わが国への期待は大きい。

分析手順に関するドキュメンテーションの作成というようなことは、一見、研究活動とは縁が遠いように思われるかもしれないが、特に表面化学分析の分野では、たとえば、空間での電子の軌跡とか、固体と電子の相互作用といったような基礎的な分野の理解なしには、進みえない分野なので、できるだけ多くの方々がこの分野に参加していただくことを期待している。

7. お わ り に

本論文では、電子分光法による表面組成の定量精度の向上を目指したこの15年間の研究の進展状況を簡単に解説した。電子分光により表面分析を行うときには、ハードウェアおよびソフトウェアに関する詳しい知識が要求されるというのが現状である。しかし、はじめに述べたように、実際の材料分析を行うユーザーにとっては、複雑な知識を駆使して分析しなくても、一定精度の分析ができるという状態になってもらいたいものである。このために現在、VAMAS や ISO/TC201 という、表面分析の標準化に関する国際共同プロジェクトが実行され、できるだけ手法を標準化していく方向に向かいつつある。筆者のような怠け者は、いつの日にか、自動車はまったく「メカ」を知らなくても運転できるように、表面分析も難しい知識なしに正しいデータが取得できるようになってもらいたいと思っている。

なお、本論文では Common Data Processing System Version 3.1 のスペクトルデータベースの中で、以下のスペクトルを使用した。No 00000104 by Iwai, No 00001016 by Fujiwara, No 00001032 by Ikeo, No 00001193 by Yoshitake, No 00001030 by Ikeo, AES_NI (sample data), Cu_AES_1 by Goto.

文 献

1) 宮崎栄三：表面科学 **10**, 693 (1989).

2) 徳高平蔵：ibid. **10**, 703 (1989).
 3) K. Yoshihara and R. Shimizu : Surf. Interface Anal. **12**, 125 (1988).
 4) K. Yoshihara and R. Shimizu : Surf. Interface Anal. **16**, 140 (1990).
 5) M. Yoshitake and K. Yoshihara : Surf. Interface Anal. **17**, 711 (1991).
 6) 後藤敬典, 榊原伸義, 磯兼雄一郎, 境 悠治 : 真空 **35**, 165 (1992).
 7) K. Goto, N. Sakakibara and Y. Sakai : Microbeam Anal. **2**, 123 (1993).
 8) 藤田大介, 吉原一紘, 塩川善郎 : 表面科学 **15**, 282 (1994).
 9) 表面化学分析作業部会報告「実用電子分光法講座」(1994).
 10) M.P. Seah, G. C. Smith and M.T. Anthony : Surf. Interface Anal. **15**, 293 (1990).
 11) 藤田大介, 吉原一紘 : 表面科学 **14**, 429 (1993).
 12) M.T. Anthony and M.P. Seah : Surf. Interface Anal. **6**, 95 (1984).
 13) C.J. Powell and M.P. Seah : J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 735 (1990).
 14) M.P. Seah and G.C. Smith : Surf. Interface Anal. **15**, 751 (1990).
 15) M.P. Seah and G.C. Smith : Surf. Interface Anal. **17**, 855 (1990).
 16) M.P. Seah : Surf. Interface Anal. **20**, 243 (1990).
 17) K. Yoshihara, M. Yoshitake and VAMAS-SCA Community : Surf. Interface Anal. **18**, 724 (1992).
 18) 吉武道子, 吉原一紘, VAMAS-SCA-JAPAN : 表面科学 **15**, 376 (1994).
 19) たとえば, D. Briggs and M.P. Seah : "Practical Surface Analysis"(Wiley, 1990).
 20) S. Tougaard : Surf. Sci. **216**, 343 (1989).
 21) S. Tougaard and C. Jansson : Surf. Interface Anal. **20**, 1013 (1993).
 22) H. Tokutaka, N. Ishihara, K. Nishimori, A. Kishida and K. Isomoto : Surf. Interface Anal. **18**, 697 (1992).
 23) M.P. Seah and W.A. Dench : Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).
 24) H. Tokutaka, K. Nishimori and H. Hayashi : Surf. Sci. **149**, 349 (1985).
 25) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn : Surf. Interface Anal. **11**, 577 (1988).
 26) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn : Surf. Interface Anal. **21**, 165 (1994).
 27) S. Tanuma, T. Sekine and K. Yoshihara : Surf. Interface Anal. **15**, 446 (1990).
 28) W. A. Dench, L.B. Hazel and M.P. Seah : Surf. Interface Anal. **13**, 63 (1988).
 29) K. Yoshihara and M. Yoshitake : Surf. Interface Anal. **18**, 724 (1992).
 30) K. Yoshihara and M. Yoshitake : J. Vacuum Sci. Technol. **A12**, 2342 (1994).