

オージェ電子分光法における背面散乱補正

I. 広い分析条件で使用可能な電子の背面散乱補正式の開発

田沼 繁夫*

物質・材料研究機構 分析支援ステーションおよびナノ計測センター

〒 305-0047 つくば市千現 1-2-1

*tanuma.shigeo@nims.go.jp

(2007年4月6日受理; 2007年5月22日掲載決定)

AESによる表面定量分析において重要な電子の背面散乱について検討した。電子の背面散乱係数の入射角度依存性、およびそのエネルギーの平均値および中央値について、モンテカルロ(MC)法を用いてBe, B, C, Al, Si, Cu, Zr, Ag, La, Auの10種類の元素について検討し、電子の背面散乱係数の入射角度依存性を明らかにした。また、計算した10-30 keVの範囲では入射電子のエネルギーで規格化した背面散乱電子のエネルギーの平均値および中央値は背面散乱係数に強く依存し、その一次関数でよく近似できることが判明した。このときの係数は5 keV以下における実測値にもよく一致した。この電子の背面散乱係数を持ちいて、加速電圧3-30 keV、電子線入射角度0-60°で使用可能な背面散乱補正係数の一般式を開発した。10-30 keVの範囲ではMC法による背面散乱補正係数とのRMS誤差は、先に述べた10種類の元素、over-voltage ratio $U=1.5-100$ 、入射角度 $\alpha=0^\circ-60^\circ$ では3%以下であり、十分に実用的であった。10 keV以下の入射電子エネルギー領域ではIchimura-Shimizu [*Surf. Sci.* **112**, 386 (1981)]のMC法による計算値と比較し、両者はよく一致することを確認した。したがって、ここで提案した背面散乱補正係数の一般式は広いエネルギー範囲、広い電子線入射角度で使用することができる考えられる。

Backscattering Correction for Auger Electron Spectroscopy

I. Development of an Improved Backscattering Correction Equation for Wide Analytical Conditions

S. Tanuma*

Material analysis station & Advanced nano characterization center, National Institute for Material Science,
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

*Tanuma.Shigeo@nims.go.jp

(Received: April 6, 2007; Accepted: May 22, 2007)

This paper describes the backscattering correction for Auger quantitative surface analysis. The energy and electron incident angle dependence of backscattering coefficient for 10 elemental solids (Be, B, C, Al, Si, Cu, Zr, Ag, La, Au) were investigated using Monte Carlo (MC) simulations. In conclusions, the backscattering coefficient η_α at incident angle α could be described as

$$\eta_\alpha = (0.01\eta_0^{-1.1} + 0.84) \left[\eta_0 / (0.01\eta_0^{-1.1} + 0.84) \right]^{\cos \alpha}$$

where η_0 is the backscattering coefficient at incident angle 0° . The Love-Scott equation [*J. Phys. D* **11**, 106

(1978)] for η_0 was superior to the others in wide incident energy range. Using these backscattering coefficient equations, we have proposed an improved equation for backscattering correction in Auger electron spectroscopy, which can be used for wide incident energy range (3-30 keV) and incident angles (0-60°). The parameters in the equation were determined from the curve fit to the backscattering factors at normal incident angle in the 3, 5, 7.5 and 10 keV electron incident energy calculated by Ichimura-Shizimu [*Surf. Sci.* **112**, 386 (1981)] with MC method. The root mean square (RMS) differences for backscattering factors for 10 elemental solids calculated by Monte Carlo method using continuous slowing down approximation and those from proposed equation were less 3% in the 10-30 keV (over-voltage ratio $U=1.5-100$ and incident angle $\alpha=0-60^\circ$). In the 3-10 keV energy range, we have also compared the proposed equation to the calculated values at incident angle 30 and 45° by Ichimura-Shimizu with MC method. We found that they coincide well each other. Then, the proposed equation for backscattering correction could be applied to the quantitative Auger analysis in wide analytical conditions.

1. 序論

オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy) における電子の背面散乱は表面定量分析で重要なファクターであるばかりでなく、オージェ電子像の空間分解能の理解のためにも不可欠である。この背面散乱補正では、Ichimura-Shimizu の式[1]が広く使われており、ISO18118 [2]においても採用されている。しかし、この式は加速電圧が3から10 keVに限定されていること、電子線入射角度が表面法線から0, 30, 45°に限定されており、実際の分析ではより高エネルギー領域および電子線入射角度の拡張が望まれている。

近年、電子デバイスの高集積化が進み、高分解能測定がオージェ分析においても要求されている。このために20-25 keV程度の高加速電圧を用いて、ビームを絞ることが一般化している[3]。そこで、本報告 I では、10 keV 以上の高いエネルギー領域における電子線の背面散乱における後方散乱係数 η の入射角依存性をあきらかにすると共に、その平均エネルギーと背面散乱係数との関係を明らかにする。

さらに、ここで求めた背面散乱係数を用いて0°から60°の広い電子線入射角、3 keV から30 keV に渡る広い加速電圧領域で使用できる背面散乱補正式をモンテカルロ法による背面散乱補正係数の計算値および Ichimura-Shimizu の計算値[4]を基にして提案する。報告 II では、実際の分析に適用した例について報告する。

2. 電子の背面散乱係数 η および背面散乱補正係数 R の計算

電子の背面散乱係数 η は入射した電子線電流に対する試料から背面散乱した電子線の全量の比で表される[5]。この値は電子線マイクロアナライザー (EPMA) における原子番号補正において重要な量

であり、EPMA で常用される10-30 keV の加速電圧の間では多くの研究がなされている[5]。しかし、EPMA では基本的に入射角度は0°に固定されている。そこで、 η の入射角度依存性をモンテカルロシミュレーション (MC) により決定した。

2.1. 元素および計算条件

元素は原子番号の広い範囲をカバーするように Be, B, C, Al, Si, Cu, Zr, Ag, La, Au の10種類とし、一次電子の加速電圧は、モンテカルロシミュレーションに用いる種々の式の有効性を考慮し、30, 20, 10 kV とした。入射角度は0°から10°間隔で70°までとした。電子の散乱モデルは、単一散乱モデル[6,7]を用いた。入射電子数は4000個である。

弾性散乱角度分布には、高エネルギー領域であるので次式[8]を用いた。

$$\frac{d\sigma_j}{d\Omega} = \frac{e^4 Z_j (Z_j + 1)}{p^2 v^2 (1 - \cos\omega + 2\beta_j)^2} \quad (1)$$

ここで、 p, v, e はそれぞれ電子の運動量、速度、電荷であり Z_j は元素 j の原子番号である。 ω は衝突による入射方向からの散乱角度、しゃへいパラメータ β_j は Thomas-Fermi Potential に基づく Nigam の式[9]を用いた。

1個の原子のもつ全断面積 σ_j は(1)式より

$$\sigma_j = \frac{\pi e^4 Z_j (Z_j + 1)}{\beta_j (1 + \beta_j) p^2 v^2} \quad (2)$$

電子飛程のステップ長さは、弾性散乱の平均距離とした。この時のエネルギー損失量は、平均量を与える Bethe の式[10]を用いた。

$$-\frac{dE}{d\rho s} = \frac{7.85 \times 10^4}{E} \sum_j \frac{c_j Z_j}{A_j} \ln \frac{1.166 E}{J_j} \left(\frac{\text{keV cm}^2}{\text{g}} \right) \quad (3)$$

J_j は平均励起エネルギーであり, $Z \geq 12$ では Berger の式[11], $Z < 10$ では Reed の表[12]の値を用いた. ここで, c_j は元素 j の濃度, A_j は原子量である. (3)式は, $E < J_j / 1.166$ では使用できないから, この条件下では以下に示す Rao-Sahib-Wittry の式[13]を用いた.

$$-\frac{dE}{d\rho s} = \frac{7.85 \times 10^4}{1.26\sqrt{E}} \sum \frac{c_j Z_j}{A_j} \frac{1}{J_j} \quad (4)$$

2.2. 背面散乱係数と背面散乱補正係数 R

上記に示した MC 法を用いて背面散乱係数 η は次式により求められる.

$$\eta = \frac{1}{n_0} \int_{0.1}^0 \left[\frac{d\eta}{d(E/E_0)} \right] d(E/E_0) = \frac{n}{n_0} \quad (5)$$

ここで, E, E_0, n_0, n はそれぞれ背面散乱した電子のエネルギー, 入射電子のエネルギー, 入射した電子の数, および後方に散乱した電子の数である. $d\eta/d(E/E_0)$ は背面散乱電子の入射電子のエネルギーで規格化した背面散乱電子数のエネルギー分布である.

一方, 背面散乱補正係数 R は次式により計算される.

$$R = 1 + \frac{I_B}{I_P} = 1 + \frac{\sum Q(U_i) \sec \theta_i}{n_0 Q(U_i) \sec \alpha} \quad (6)$$

ここで, $I_P, I_B, \theta_i, \alpha$ は, それぞれ入射電子により生成したオージェ電子信号強度, i 番目の背面散乱電子により生成したオージェ電子の信号強度, 電子の脱出角, 入射角である. イオン化断面積 Q には以下に示す Grezinsky の式[14]を用いた.

$$Q_{nl} E_{nl}^2 = 6.51 \times 10^{-14} Z_{nl} g(U_{nl}) \quad (\text{cm}^2 \text{ eV}^2) \quad (7a)$$

$$g(U_{nl}) = 1/U \left(\frac{U-1}{U+1} \right)^{\frac{3}{2}} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{1}{2U} \right) \ln \left[2.7 + (U-1)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (7b)$$

ここで, $U_{nl} = E/E_{nl}$, E は電子線のエネルギー, E_{nl} は対象とする殻 nl の電子の結合エネルギーである. また Z_{nl} は殻 nl における電子の数である.

3. 結果および考察

3.1. 背面散乱係数 η の計算値と実測値の比較

本研究で用いたプログラムの確かさを評価するために, 電子線加速電圧 11 keV から 25 keV における Drescher ら[15]の背面散乱係数の実測値と比較した. 結果を Table 1 に示す. Al, Cu の両元素とも, モンテカルロ法による値と実験値の差は Al で 2.7%, Cu で 4.3% であり, よく一致している. 用いた計算方法はこのエネルギー領域では問題はないと考えられる.

3.2. 電子の背面散乱係数 η の入射角度依存性

モンテカルロシミュレーションにより電子の入射電圧を 10, 20, 30 keV とし, 入射角を $0^\circ \sim 70^\circ$ まで 10° 刻みで変えて計算した η の値を原子番号の関数として Fig. 1 から Fig. 3 に示す. これらの図から, いずれの加速電圧, すべての元素において η の値は入射角度に依存して増加する傾向が見られる.

Darlington [16]によれば入射角 α の時の背面散乱係数 η_α は次式で 0° の時 (垂直入射) の値 η_0 と関係づけられる.

$$\eta_\alpha = A(\eta_0/A)^{\cos \alpha} \quad (8)$$

この式中の A を Fig. 1-3 に示したデータを用いて, 最小二乗法により決定した. 計算結果を η_0 の関数として Fig. 4 に示す. Darlington は A に 0.891 を与え, η_0 に依存しないとしている. Fig. 4 においては, $\eta_0 > 0.25$ では, ほぼ一定であるが, $\eta_0 < 0.2$ では明らかに A の値は η_0 に依存していることが分かる. そこで, $A = a\eta_0^b + c$ と仮定し, パラメータ a, b, c を最小二乗法により決定し, 次式を得た.

$$A = 0.01\eta_0^{-1.1} + 0.84 \quad (9)$$

Table 1 Comparison of backscattering coefficient.

Incident energy(keV)	25.2		17.3		11	
	MC*	EXP**	MC*	EXP**	MC*	EXP**
Al	0.15 ₈	0.151	0.16 ₀	0.159	0.17 ₆	0.171
Cu	0.31 ₀	0.307	0.32 ₆	0.310	0.33 ₁	0.310

*Monte Carlo method

**Experimental value [15]

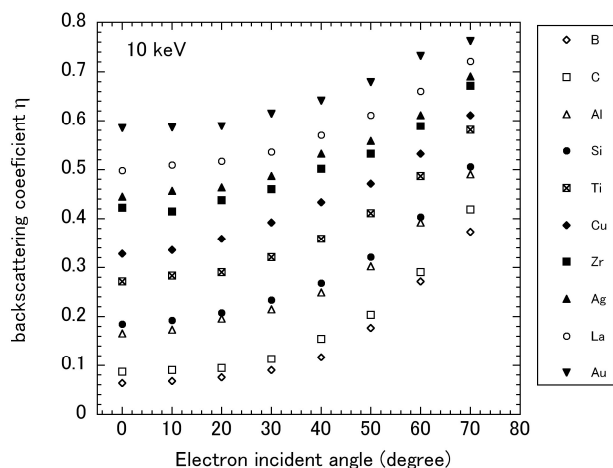


Fig. 1. Electron backscattering coefficient η at 10 keV electrons for 10 elemental solids (B, C, Al, Si, Ti, Cu, Zr, Ag, La, and Au) as functions of electron incident angle. The η values were calculated from Monte Carlo simulation using continuous slowing down approximation.

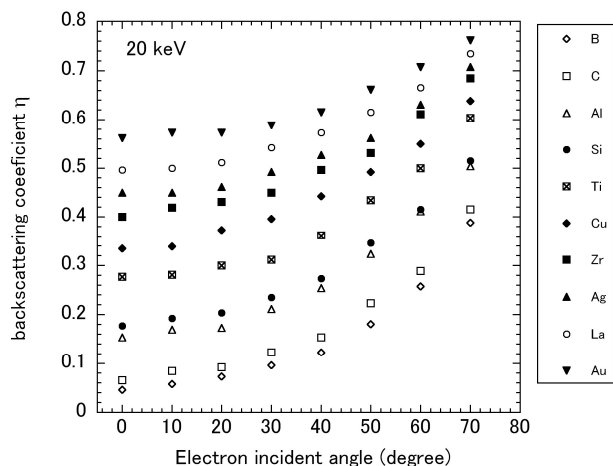


Fig. 2. Electron backscattering coefficient η at 20 keV electrons for 10 elemental solids as functions of electron incident angle. See caption to Fig. 1.

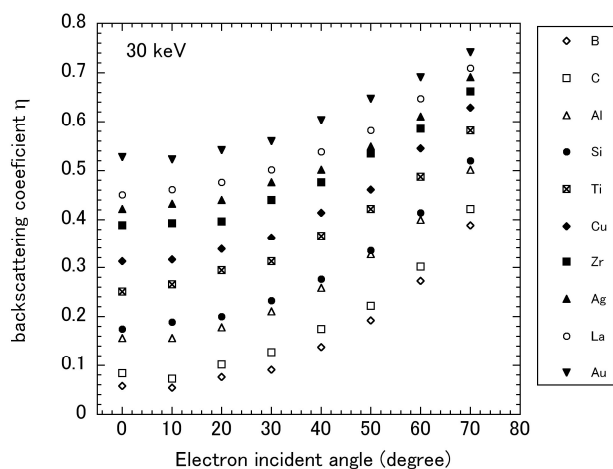


Fig. 3. Electron backscattering coefficient η at 30 keV electrons for 10 elemental solids as functions of electron incident angle. See caption to Fig. 1.

この式による値はすでに Fig. 4 に実線で示した. この図から, (9)式はシミュレーションの値をよく再現している. また, $\eta_0 \geq 0.3$ では $A = 0.86 \sim 0.88$ であり, Darlington の結果によく一致している.

入射角 α のときの η_0 の値は入射角 0° のときの値 η_0 を用いて以下の式で表すことができる.

$$\eta_\alpha = (0.01\eta_0^{-1.1} + 0.84) \left[\eta_0 / (0.01\eta_0^{-1.1} + 0.84) \right]^{\cos \alpha} \quad (10)$$

電子線の加速電圧 10 keV 以上では, この研究で用いたモンテカルロ法により計算した後方散乱係数 η は, 先に述べたように実験値によく一致している. しかし, オージェ電子分光法で用いられる電子線加速電圧領域 3 keV から 30 keV で一般式化するのは多大な計算とプログラムの変更が必要となる. そこで, EPMA において 10 keV 以上で実際の定量計算によく用いられている Reuter [17], Love-Scott [18], Tomlin の式[19]を η_0 の計算に用いることが有効であろう. しかし, 10 keV 以下での使用は一般的ではない. そこで, このエネルギー領域での有効性を確認するために, Fitting [20], Reimer ら[21]の実験値および Murata ら[22,23] のモンテカルロシミュレーションの値 (元素は Au, Cu, Al. 加速電圧は 1-10 keV) と比較検討した. その結果, Love-Scott の式が他の式よりもよい一致を示した. ただし, 1-10 keV の領域では実験値は少なく, シミュレーションの値にも問題が多いので, より正確な η_0 の式を求めるためにさらに詳しい検討が必要であろう.

Love-Scott の式は次のように表される.

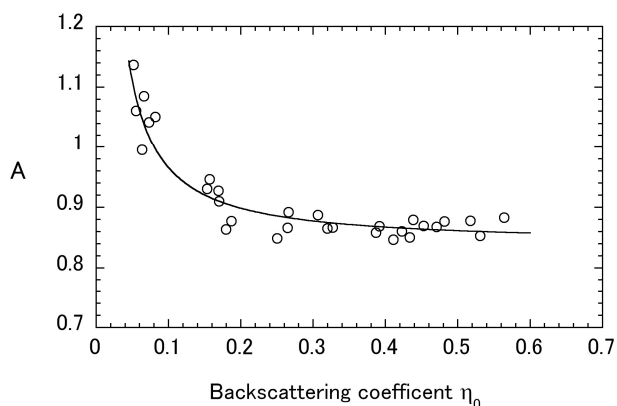


Fig. 4. Curve fit results of A values in $\eta_\alpha = A(\eta_0/A)^{\cos \alpha}$ [equation (8)] from the data in Figs. 1-3 as a function of backscattering coefficient η_0 at normal incident angle. α means the incident angle from surface normal. Solid line shows $A = 0.01\eta_0^{-1.1} + 0.84$ [equation (9)].

$$\eta_0 = \eta_{20} \left[1 + \frac{G(Z)}{\eta_{20}} \ln \left(\frac{E_0}{20} \right) \right] \quad (11)$$

$$\bar{E}/E_0 = 0.53(1 + \eta_0) \quad (12)$$

$$\eta_{20} = (-52.3791 + 150.48371Z - 1.67373Z^2 + 0.00716Z^3) \times 10^{-4} \quad (11a)$$

$$E_m/E_0 = 0.52(1 + 1.27\eta_0) \quad (13)$$

$$G(Z)/\eta_{20} = (-1112.8 + 30.289Z - 0.15498Z^2) \times 10^{-4} \quad (11b)$$

ここで Z は原子番号である。

3.3. 背面散乱電子の平均エネルギー \bar{E} , および中央値 E_m の背面散乱係数依存性

背面散乱電子の平均エネルギー \bar{E} や中央値 E_m は、背面散乱補正係数を定式化するうえで、重要なものである。そこで、モンテカルロシミュレーションを用いて 10, 20, 30 keV における背面散乱電子エネルギーの平均および中央値を決定した。結果を Fig. 5 に背面散乱係数 η_0 の関数として示す。この図より、 \bar{E}/E_0 , E_m/E_0 は η が 0.1 以下では、ばらつきが大きい、それ以上では共に η に関して単調増加している。したがって、両者とも η_0 の一次関数と考え、最小二乗法により次式を得た。

このときの相関係数は、それぞれ 0.994, 0.992 であった。また得られた式の係数 0.53 は、エネルギーの低い 0.5-4 keV 領域における Fitting [20] の薄膜透過電子の実験から求められた係数 0.5 によく一致していた。したがって、この 2 つの式は 1 keV から 30 keV の広い範囲で成り立つと期待される。

3.4. 背面散乱補正係数 R

オージェ電子分光における電子の背面散乱補正係数 R は電子線マイクロアナライザーの定量補正で使われる表面発生関数 $\phi(0)$ と同等で、次式で与えられる[24]。

$$R = 1 + \frac{I_B}{I_p} = 1 + \eta \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_p} \quad (14)$$

ここで、 ε はオージェ電子の発生効率であり、 $\varepsilon \propto Q\lambda$ である。 λ は最表面層の電子の平均通過距離、 Q はイオン化断面積である。

イオン化断面積 Q には、色々な式が提案されているが、最も簡単な Green-Cosslett の式 [24] では

$$QE_{nl}^2 \propto \ln U/U \quad (15)$$

と表される。ここで E_{nl} は対象とする殻 nl の結合エネルギーである。背面散乱電子の平均エネルギー(あるいは中央値)の E_{nl} に対する over-voltage ratio U_B は入射電子のそれを U_0 とすれば、(12), (13)式より

$$U_B = kU_0(1 + \gamma\eta) \quad (16)$$

となる。 k は定数。従って、 ε_p , ε_B は以下のように表される。

$$\varepsilon_p \cong \lambda_B \frac{\ln(U_B)}{U_B} = \left(\frac{\lambda_B}{k} \right) \frac{1}{1 + \gamma\eta} \frac{\ln[kU_0(1 + \gamma\eta)]}{U_0}$$

$$\varepsilon_B \cong \lambda_p \frac{\ln(U_0)}{U_0}$$

ここで、 λ_p , λ_B はそれぞれ入射電子の平均通過距離、背面散乱電子の平均通過距離である。したがって、(14)式は次のように表現することができる。

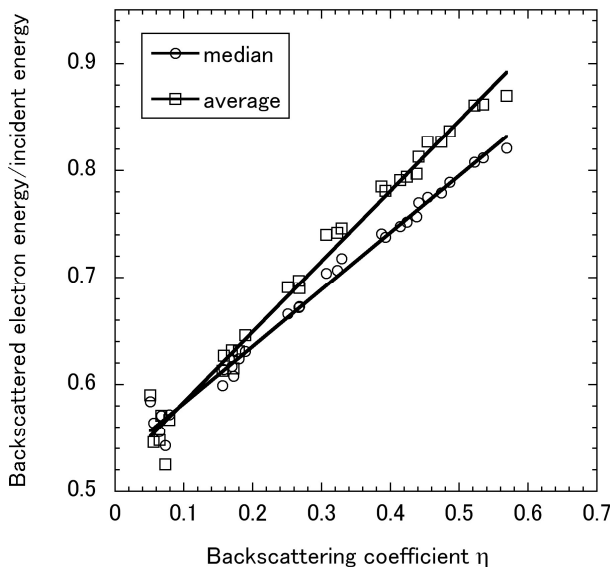


Fig. 5. Mean and median values of backscattered electron for 10 elemental solids at 10, 20, and 30 keV incident electron energy versus backscattering coefficient η . Open squares and circles show the ratios of mean value of backscattered electron to incident energy and the ratios of median value of backscattered electron to incident energy E_m/E_0 , respectively. The solid line shows the curve fit results [eqs. (12) and (13)].

$$R = 1 + \eta \frac{\epsilon_B}{\epsilon_p} = 1 + \left(\frac{\lambda_B}{k\lambda_p} \right) \frac{\eta}{1 + \gamma\eta} \frac{\ln[kU_0(1 + \gamma\eta)]}{\ln U_0} \quad (17)$$

$$\cong 1 + \frac{\eta}{1 + \gamma_1\eta} [a(U_0) + b(U_0)\ln(1 + \gamma_2\eta)]$$

ここで、 $a(U_0)$, $b(U_0)$ はパラメータであり、 U_0 の関数である。また、 $\gamma_{1,2}$ は、 U_B を平均値で表すか、中央値を用いるかで変わる定数である。

オージェ電子分光法では、定量分析では一般的に入射電子の加速電圧を3-10 keV位にすることが多い[2]。また、この加速電圧領域において、 R を本研究で用いたモンテカルロシミュレーションによって決定することは、このプログラムで用いている弾性散乱断面積やエネルギー損失量をあたえる Bethe の式の制約上、正確な計算は難しい。そこで、Ichimura-Shimizu [4]が微分散乱断面積の計算に、

Thomas-Fermi-Dirac ポテンシャルを用い、非弾性衝突に離散過程と連続減速近似を併用して行ったモンテカルロシミュレーションの結果（入射角 0° ）を用いて R 式中のパラメータ a, b を決定した。このとき、背面散乱電子の代表エネルギーに平均値を用いる場合と、中央値を用いる場合で差があり、 γ_1 に平均値の値 (=1)、 γ_2 に中央値の値 (=1.27) を用いたときの残差が最も小さかった。結果を Fig. 6 に示す。このように電子線の入射電圧 3, 5, 7.5, 10 keV のすべてにおいて、良いフィットが得られている。

このとき得られた一連の a, b の値から、先に述べたように、これらのパラメータは over-voltage ratio U の関数であるから、 $1/U$, $1/\ln U$, $\ln(1/U)$ を変数とする 1 次から 4 次の多項式により、定式化を行った。その結果、以下の式が最も良い一致を示した。

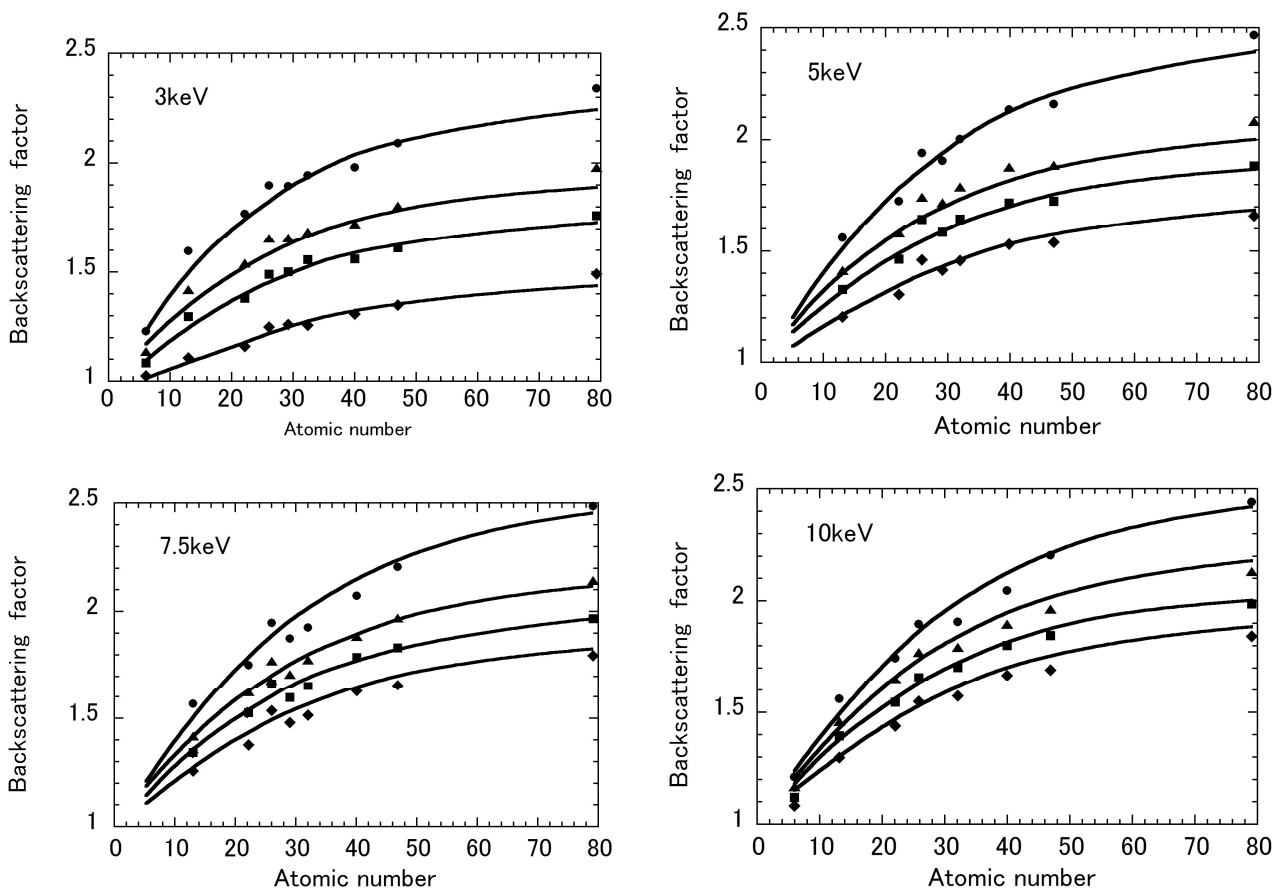


Fig. 6. Curve fit results of equations (17), (18a), and (18b) to the backscattering factors at normal incident angle calculated from MC method by Ichimura-Shimizu [4]. The parameter a and b are described by

$$a(U_0) = 2.727 - 6.028(1/U_0) + 2.606(1/U_0)^2,$$

$$b(U_0) = 2.933 - 1.816\ln(1/U_0) - 2.688[\ln(1/U_0)]^2 - 1.007[\ln(1/U_0)]^3 - 0.109[\ln(1/U_0)]^4$$

where U is the over-voltage ratio. The constants in the above equations were determined from the curve fits. The solid line shows the curve fit results. Solid marks were cited from Ichimura-Shimizu [4]; ●: $E_b=0.1$ keV, ▲: $E_b=0.5$ keV, ■: $E_b=1.0$ keV, ◆: $E_b=2.0$ keV.

$$a(U_0) = 2.727 - 6.028(1/U_0) + 2.606(1/U_0)^2 \quad (18a)$$

$$b(U_0) = 2.933 - 1.816 \ln(1/U_0) - 2.688 [\ln(1/U_0)]^2 - 1.007 [\ln(1/U_0)]^3 - 0.109 [\ln(1/U_0)]^4 \quad (18b)$$

3.5. 背面散乱補正係数 R の一般式

電子線の入射角度 α における入射電子の平均通過距離 λ_α は垂直入射のときの距離 λ_0 に対して、 $\lambda_\alpha = \lambda_0 / \cos \alpha$ と近似できるから、背面散乱補正係数 $R(\alpha)$ は(14)式より、

$$R(\alpha) = 1 + \eta_\alpha \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_P} = 1 + \eta_\alpha \frac{Q(U_B)\lambda_B}{Q(U_P)\lambda_0} \cos \alpha \quad (19)$$

ここで、 η_α は入射角度 α における背面散乱係数である。同様に、この入射角度 α に対しても背面散乱電子の平均エネルギーは(12)、(13)式のように背面散乱係数 η_α の 1 次関数とすれば、 $U_B = kU_0(1 + \gamma\eta_\alpha)$

となる。このとき、(17)式は以下のように拡張できる。

$$R(\alpha) = 1 + \frac{\eta_\alpha \cos \alpha}{1 + \eta_\alpha} [a(U_0) + b(U_0) \ln(1 + 1.27\eta_\alpha)] \quad (20)$$

ここで、

$$a(U_0) = 2.727 - 6.028(1/U_0) + 2.606(1/U_0)^2 \quad (20a)$$

$$b(U_0) = 2.933 - 1.816 \ln(1/U_0) - 2.688 [\ln(1/U_0)]^2 - 1.007 [\ln(1/U_0)]^3 - 0.109 [\ln(1/U_0)]^4 \quad (20b)$$

$$\eta_\alpha = (0.01\eta_0^{-1.1} + 0.84) [\eta_0 / (0.01\eta_0^{-1.1} + 0.84)]^{\cos \alpha} \quad (20c)$$

$$\eta_0 = \eta_{20} \left[1 + \frac{G(Z)}{\eta_{20}} \ln \left(\frac{E_0}{20} \right) \right] \quad (20d)$$

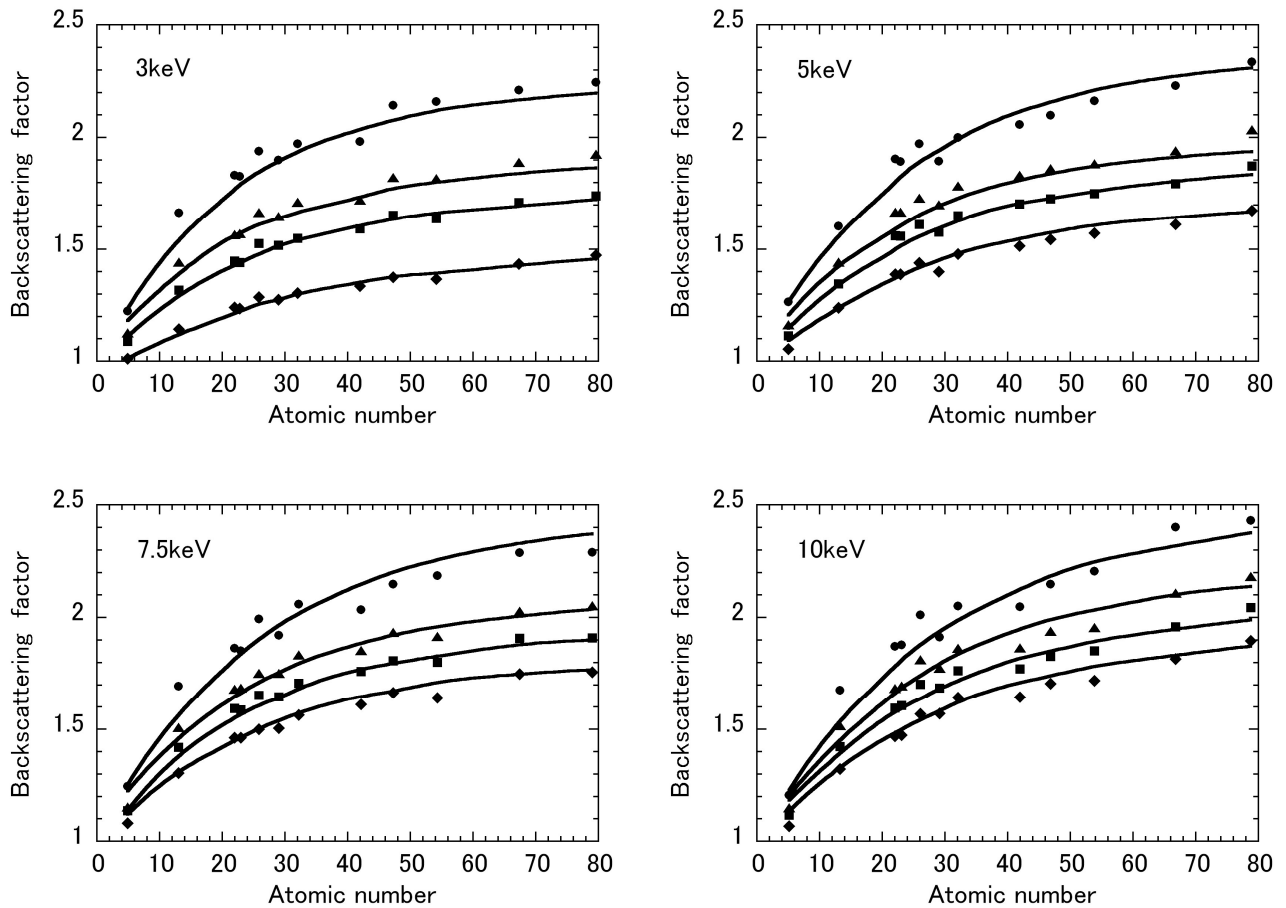


Fig. 7. Comparison of calculated backscattering factors at 30° incident angle with MC method by Ichimura-Shimizu [4] and those from the proposed equations for R [Eqs. (20)-(20g)]. The data of \bullet : $E_b=0.1$ keV, \blacktriangle : $E_b=0.5$ keV, \blacksquare : $E_b=1.0$ keV, and \blacklozenge : $E_b=2.0$ keV are cited from Ichimura-Shimizu [4]. Solid line shows the calculated values from equations (20) and (20a-g).

$$\eta_{20} = (-52.3791 + 150.48371Z - 1.67373Z^2 + 0.00716Z^3) \times 10^{-4} \quad (20e)$$

$$G(Z)/\eta_{20} = (-1112.8 + 30.289Z - 0.15498Z^2) \times 10^{-4} \quad (20f)$$

$$U_0 = \frac{E_0}{E_{nl}} \quad (20g)$$

である。ここで、 E_{nl} は対象とする殻 nl の結合エネルギー、 E_0 は電子の入射エネルギー、 Z は対象原子の原子番号（化合物系では平均原子番号）である。

(20)式の導出にあたっては、電子線の入射角度を変えたときの背面散乱電子の平均値に関して仮定をおいているので、入射角を変えた実験値と比較検討することが必要である。そこで、この(20)-(20g)式の有効性を確かめるために、10, 20, 30 keVにおけるBe, B, C, Al, Si, Cu, Zr, Ag, La, Auの背面散乱補正係数の計算値を用いて RMS 誤差を求めた。入射角 0-60°, over-voltage ratio $U=1.5-100$ の範囲において、

RMS 誤差は 3%以下であった。したがって、(20)式は、0-60°の電子線入射角度、電子線加速電圧 10-30 keV では実用的に全く問題ないことが判明した。

加速電圧 3-10 keV の範囲における実用性を確認するために、Ichimura らの入射角 30°, 45°における背面散乱係数の MC 法による計算値[4]と比較した。その結果を Fig. 7 (入射角 30°), Fig. 8 (入射角 45°) に示す。図が示すように、(20)式は Ichimura らの計算値にもよく一致しており、広い over-voltage ratio でも、10 keV 以下の電子線加速電圧領域でも、入射角度が 30°, 45°でも問題なく使用できるといえる。実際の AES 分析への適用による式の評価は次報[25]で報告する。

4. まとめ

AESによる表面定量分析において重要な電子の背面散乱補正について検討した。電子の背面散乱係数の入射角度依存性、およびそのエネルギーの平均値および中央値について、モンテカルロ法を用いて Be, B, C, Al, Si, Cu, Zr, Ag, La, Au の 10 種類の元素について

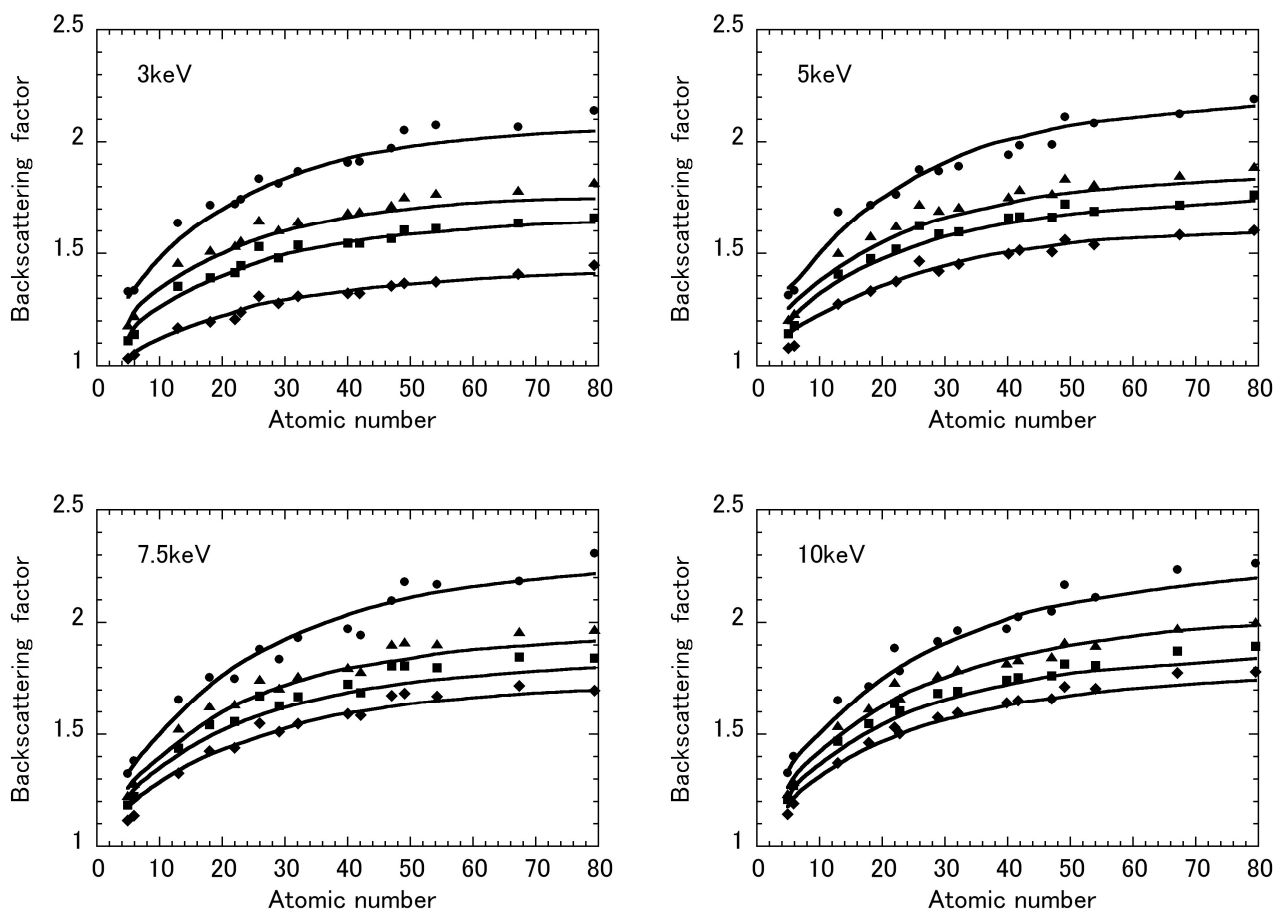


Fig. 8. Comparison of calculated backscattering factors at 45° incident angle with MC method by Ichimura-Shimizu [4] and those from the proposed equations for R [Eqs. (20)-(20g)]. The data of \bullet : $E_b=0.1$ keV, \blacktriangle : $E_b=0.5$ keV, \blacksquare : $E_b=1.0$ keV, and \blacklozenge : $E_b=2.0$ keV are cited from Ichimura-Shimizu [4]. Solid line shows the calculated values from equations (20) and (20a-g).

て検討した。その結果、電子の背面散乱係数の入射角度依存性は、入射角度 0° の背面散乱係数を η_0 、角度 α における係数を η_α とすると、次式で表されることが分かった。

$$\eta_\alpha = (0.01\eta_0^{-1.1} + 0.84) \left[\eta_0 / (0.01\eta_0^{-1.1} + 0.84) \right]^{\cos \alpha}$$

また、 η_0 には Love-Scott の式が広いエネルギー範囲で有効であることが示唆された。さらに、計算した 10-30 keV の範囲では入射電子のエネルギーで規格化した背面散乱電子の平均値および中央値は η_0 に強く依存し、(12), (13)式で表されるように、その一次関数でよく近似できることが判明した。このときの係数は 5 keV 以下における実測値とよく一致した。

この電子の背面散乱係数をもちいて、加速電圧 3-30 keV、電子線入射角度 $0-60^\circ$ で使用可能な背面散乱補正係数 R の一般式を開発した。10-30 keV の範囲では MC 法による背面散乱係数との RMS 誤差は、先に述べた 10 種類の元素、over-voltage ratio $U=1.5-100$ 、入射角度 $0-60^\circ$ では 3%以下であり、十分に実用的である。10 keV 以下の入射電子エネルギー領域では Ichimura-Shimizu の MC 法による計算値と比較し、両者はよく一致することを確認した。したがって、ここで提案した R の一般式(20)式は広いエネルギー範囲、広い電子線入射角度で使用することができる考えられる。

5. 謝辞

本報告書はおよそ 25 年前に行われた研究を基にしています。MC 計算を行った入射電子数は 4000 個です。現在とは隔世の感があります。本来ならば日の目を見ないものでしたが、AES が 20 keV 以上の高加速電圧で使われる様になって来たことにより開発した式が再度意味を持つようになりました。この実用的な側面を指摘し、書き直すことを強く勧めてくださいました鈴木峰晴博士(アルバックファイ)に深く感謝いたします。また、古い TIF ファイルから再度タイプしてくださいました斉藤典子氏(NIMS)、図を書き直して下さいました岡本直樹氏(NIMS)に篤く御礼申し上げます。また、査読において式の誘導やミス等に多くの指摘をいただきました査読者の方々(永富隆清博士、鈴木峰晴博士)に深く感謝いたします。

6. 参考文献

- [1] S. Ichimura, R. Shimizu, and J. P. Langeron, *Surf. Sci.* **124**, L49 (1983).
- [2] ISO 18118:2004 -Surface chemical analysis - Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy - Guide to the use of experimentally determined relative sensitivity factors for the quantitative analysis of homogeneous materials.
- [3] たとえば *Scanning Auger Electron Microscopy*, ed. by M. Prutton and M. El Gomati, pp. 329-330, John Wiley & Sons, Chichester (2006).
- [4] S. Ichimura and R. Shimizu, *Surf. Sci.* **112**, 386 (1981).
- [5] S. J. B. Reed, in *Electron Microprobe Analysis*, p. 205, Cambridge University Press (1975).
- [6] A. Jablonski, *Prog. Surf. Sci.* **79**, 3 (2005).
- [7] L. Reimer, H. Gilde, and K. H. Sommer, *Optik* **27**, 86 (1968).
- [8] 村田顕二, *ぶんせき* 87 (1981) .
- [9] B. P. Nigam, M. K. Sandaresan, and Ta-You Wu, *Phys. Rev.* **115**, 491 (1959).
- [10] H. E. Bishop, *NBS Special Publication* **460**, 5 (1976).
- [11] M. J. Berger and S. M. Seltzer, *Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council Pub.* **113**, 205 (1964).
- [12] S. J. B. Reed, in *Electron Microprobe Analysis*, p. 221, Cambridge Univ. Press (1975).
- [13] T. Rao-Sahib and D. B. Wittry, *J. Appl. Phys.* **45**, 5060 (1974).
- [14] M. Gryzinski, *Phys. Rev. A* **138**, 336 (1965).
- [15] H. Drescher, L. Reimer, and H. Seidel, *Z. Angew. Phys.* **29**, 331 (1970).
- [16] E. H. Darlington, *J. Phys. D* **8**, 85 (1975).
- [17] W. Reuter, in *Proc. 6th Intern Cnf. on X-ray Optics and Microanalysis*, ed. by G. Shinoda, K. Kohra and T. Ichikawa, p. 121, Univ. of Tokyo Press, Tokyo (1972).
- [18] G. Love and V. E. Scott, *J. Phys. D* **11**, 106 (1978).
- [19] S. G. Tomlin, *Proc. Phys. Soc. London* **92**, 465 (1963).
- [20] H. J. Fitting, *J. Phys. D* **8**, 1480 (1975).
- [21] L. Reimer, in *Scanning Electron Microscopy: Systems and Applications*, p. 120, The Institute of Physics, London (1973).
- [22] M. Kotera, K. Murata, and K. Nagami, *J. Appl. Phys.* **52**, 997 (1981).

- [23] M. Kotera, K. Murata, and K. Nagami, *J. Appl. Phys.* **52**, 7403 (1981).
- [24] M. Green and V. E. Cosslett, *Proc. Phys. Soc. London* **78**, 1206 (1961).
- [25] 田沼繁夫, *J. Surf. Anal. (to be submitted)*.

査読コメント

査読者 1. 鈴木峰晴 (アルバック・ファイ)

実用面では 30 kV 程度まで加速電圧を上げて使用している最近のオージェ分析法では、種々の計算パラメータの適用範囲がカバーする範囲が狭いという問題があります。特に、背面散乱係数は、材料・形状に関わる重要な量であり、本パラメータを高エネルギー側に拡張することは、定量化の観点で実用的に大きな価値があります。JSA として是非掲載していただきたい。

[査読者 1-1]

確認ですが、 α と θ_i は独立変数ですから、式(17)から式(19)を考慮して一般的な角度 α を含む式(20)を導く際に、 α を変化させても $\{\theta_i\}$ の分布は変化しないと考えてよろしいですか。

[著者]

一般的にはオージェ電子の生成は等方的ですから、角度を変えたときは背面散乱係数のみが変わることに対応できると考えられます。

査読者 2. 永富隆清 (大阪大学)

本論文では、AES における背面散乱因子について高エネルギー領域での電子の入射角度依存性について調べ、新しい一般式が提案されています。得られた結果は興味深く、実用表面分析において大変重要であり、本論文は JSA 誌へ掲載すべき論文であると考えられます。以下、コメント等を述べますので御検討ください。

[査読者 2-1]

(16), (17) 数式中の後方散乱係数が、(12), (13) 式では入射角度 0 度での値「 η_0 」であったものが、「 η 」に変わっています。後ろの(20)式でも任意の角度 (0 ~ 60°) での「 η_α 」になっています。もともと「 η_0 」の一次関数で表されていたものを最終的に「 η_α 」で表すと、結果的に RMS が ~3% ですので実用という点では問題ないと思われませんが、物理的妥当性あるいは数学的にはどうなのでしょう。可能であればコ

メントをお願いします。

[著者]

ご指摘のように(12), (13)式を「 η_α 」で表すときに、「 η_0 」と同様な関係になるかは厳密にはここでは不明です。推測の域をでませんが、背面散乱電子のエネルギー分布の形状は弾性散乱断面積が強い角度依存性を持つこと、さらに走行長に対応して非弾性散乱の割合が増えることから入射角度で変わることが予想されます。したがって、平均値は変化する可能性があります。一方、中央値は分布に対してロバストですので、変化は小さいと予想されます。

実際には平均値をとっても、中央値をとっても(17)式におけるパラメータ a , b が後方散乱係数の違いで吸収できるほどのものであり、問題になりませんでした。すなわち(12), (13)の関係は角度を変えても η_α に対して 1 次関数であることは保存されるようです。ただし、厳密にはやはりきちんとした計算をするべきであると思います。

[査読者 2-2]

(17)式の導出を試みましたが、論文中の記述と若干合わないところがみられます。以下を参考に、(17)式と共に a , b を数式で表記していただけると読者の理解の助けになるかと思えます。

[査読者 2-2-1]

(14)式の下に示されているを用いると、入射電子と後方散乱電子では入射・放出角度が異なるため λ (平均通過距離) が異なりますが、(17)式の導出では近い値としてキャンセルされているのか、あるいは a , b に含まれているのでしょうか？

[著者]

平均通過距離はご指摘の通りです。誤解がないように式を変更しました。

[査読者 2-2-2]

a , b が $1/\ln U$ の関数になるとありますが、(16)式を用いるとキャンセルされ、 $1/\ln U$ の関数ではなくなると思われます。もし $1/\ln U$ の関数になる場合は、 a , b の近似式に $1/\ln U$ が含まれなければ近似がうまくいかないように思われますが、いかがでしょうか？あるいは、 a , b が $(1/U)^n$ の関数で展開されていますので、 $\ln U$ の Taylor 展開のように展開されているのでしょうか？

[著者]

誤解がないように式の導出を詳しく記しました。

(17)式から a, b は以下のように表現できます.

$$a = \left(\frac{\lambda_B}{k\lambda_p} \right) \left(1 - \frac{k}{\ln U_0} \right)$$
$$b = \left(\frac{\lambda_B}{k\lambda_p} \right) \left(\frac{1}{\ln U_0} \right)$$

となりますが、このままではフィティングがうまく行きません。そこで、 a, b を $1/U, \ln(1/U), 1/\ln U$ の 1 次から 4 次の関数としフィティングをおこない、赤池の情報基準値 AIC を用いて次数を決定しました。実際には 4 次関数を用いれば変数にどの形を選んでも差はほとんどありませんでした。式の決定は煩雑なので、この部分は省き結果のみを示しましたが、関数の情報と概要を加えました。

[査読者 2-3]

14 ページ, 右カラム 4-7 行目, 「このとき, 背面

散乱電子の代表エネルギーに... 最も小さかった。」と記述がありますが、 U_B に後方散乱電子のエネルギーの平均値を用いるか中央値を用いるかで(17)式に含まれる γ の値が変わりますが、一般式を求めるときに、(12), (13)式の「 η_0 」の係数を 2 種類用いることは正しいのでしょうか?むしろ(18)式の a, b の係数のように、 γ もフィッティングによって決める方がよいように思われますが、いかがでしょうか?

[著者]

ご指摘の通りです。本来は γ は平均値か中央値のどちらかをいれるか、もしくはフィッティングで決めるべきであると思います。精度を上げることを優先すればフィッティングで決めるのが良いともいます。(今なら簡単にできますが、25 年前これをやるとすれば大変なことでした...)