

正しいスペクトルを得るために；標準化のめざすもの

吉原一紘

金属材料技術研究所 〒305 つくば市千現 1-2-1

(1995年2月10日 受理)

電子分光を用いる表面分析法が実用化されて、広く市場に出回り始めてから既に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たし、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等に関して精力的な研究がなされた。これらの研究は全て、いかにして正しいスペクトルを得て、それを正しく解釈していくかということに帰着される。ここでは、スペクトルを取得する際に考慮すべき問題点について解説する。

1. はじめに

電子分光法の基本的な考え方は、試料から放出されたスペクトルをいかに正しく観測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んでくる。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。

補正を行わなくてはならない箇所は以下の通りである。

- ①エネルギー軸の較正
- ②強度軸の較正
- ③分解能の較正
- ④S/N比の改善

表面分析研究会ではこれらを較正できるソフトウェア（Common Data Processing System）を開発して会員メンバーに配布している。ここでは、この補正の意味を考えてみる。

2. エネルギー軸の較正

我々が観測することのできる電子のエネルギーは分光器を通過してくる電子の持つ運動エネルギーである。しかし、図1に示されるように、分光器の真

空準位からこの運動エネルギーを測定すると、分光器の仕事関数が装置毎に異なる影響を受けてしまう。このため、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。

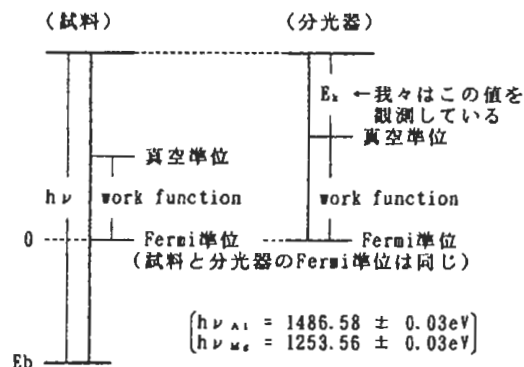


図1 試料から放出される電子のエネルギー

AESの場合は、電子の運動エネルギー（図1の E_k ）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。

表面分析研究会では、表1に示す Seah、Smith

and Anthony から報告された Fermi 準位を基準とした値¹⁾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を提案して²⁾。すなわち、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）と表 1 の値との差を 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持ち、work function とは必ずしも一致しない。

表 1 Fermi 基準で測定した A E S "標準" ピーク位置¹⁾

遷移	Fermi 基準のピーク位置 (eV)
Cu M V V	61.16
	63.44
Au N V V	70.10
	72.21
Ag M N N	357.81
Cu L V V	918.62
Au M N N	2015.57

表 1 の値は Common Data Processing System に登録されている。図 2 に実際に Common Data Processing System 上で、offset function を求めた例を示す。

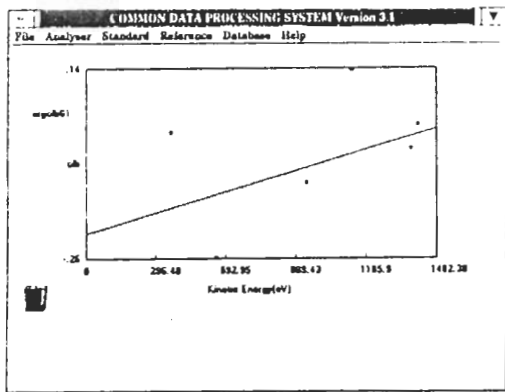


図 2 Common Data Processing System 上で offset function を求めた例

求めた offset function は (1) 式に示すような電子の運動エネルギー (E_k) の一次式で記述され、Common Data Processing System 内に保存されるので、この式を使用すれば各自のデータを Fermi レベ

ルを基準とした値に変換できる。

$$\text{offset function} = A \cdot E_k + B \quad (1)$$

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バラツキは 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分かった²⁾。

しかし、Seah らが提案した基準値が真に正しいかどうかは検証されていない。名工大・後藤教授らが試作した分光器は理想的な分光器特性が得られているため、エネルギー軸を標準電源、標準抵抗器を使用して精密測定した値は基準値となり得る。

X P S の場合は、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 エッジがはっきり出る物質（例えば Ni）の Fermi エッジを "0" として原点を決め、次に、Cu,Ag,Au の束縛エネルギーの基準データを参照し、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。Common Data Processing System に登録されている X P S のエネルギー軸較正のための "標準" データを表 2 に示す³⁾。

表 2 X P S "標準" ピーク位置 (eV) ³⁾

遷移	AlK α	MgK α
Cu 3p	75.14	75.13
Au 4f _{7/2}}	83.98	84.00
Ag 3d _{5/2}}	368.26	368.27
Cu LMM	567.96	334.94
Cu 2p _{3/2}}	932.67	932.66
Ag MNN	1128.78	895.75

3. 強度軸の補正

試料から放出されたスペクトルは観測されるまでに、図 3 に示す要因により歪む。

したがって良く知られているように、観測されるスペクトルは (2) 式のように記述できる⁴⁾。

$$I(E) = I_0 \cdot H(E) \cdot T(E) \cdot D(E) \cdot F(E) \cdot n(E) \quad (2)$$

ここで、

- I_0 : 一次ビームフラックス
- $H(E)$: 磁場等による影響
- $T(E)$: 分光器の透過特性
- $D(E)$: 検出器の増倍特性
- $F(E)$: 計数器の検出特性
- $n(E)$: 試料から放出されたスペクトル

である。

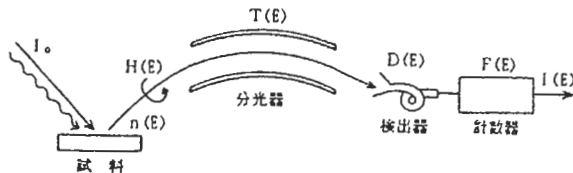


図3 試料から放出されたスペクトルが観測されるまでに受ける影響因子

いま、仮にエネルギー依存性のない全くフラットなオージェスペクトルをCMAで観測したときには、(2)式に示すような因子の影響を受けて、以下に示すように歪んでくる。

まずCMAの透過特性 ($T(E)$) により高エネルギー側の強度が大きくなる。次に、磁場等の影響 ($H(E)$) は低エネルギー側で強く出するため、低エネルギー側の強度は小さくなる。また、検出器の検出効率 ($D(E)$) はチャンネルトロンを使用すると、低エネルギー側と高エネルギー側で検出効率が低下する。最後に、計数器の検出特性 ($F(E)$) は、カウント数が多くなると計数器の数え落としが無視できなくなるため、特に高エネルギー側で問題となる。

一方、XPSの場合には、分光器を通るエネルギー (pass energy) は、通常の場合、一定にして計測するため、試料から出た電子はインプットレンズを通過する際の透過特性に大きく影響を受ける。

したがって、各自のスペクトルデータを互いに比較するためには分光器の透過特性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、(2)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⁶⁾。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⁶⁾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無いために、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⁷⁾。

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。どの分光器から得られたものも同様の処理を行うと、その曲線の形状はほぼ同一の形をしており⁷⁾、この曲線はチャンネルトロンのエネルギー特性を示している。

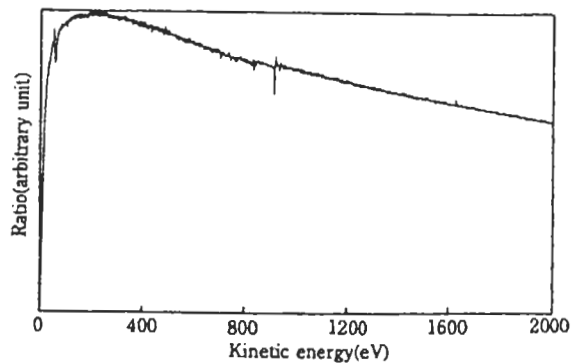


図4 市販の装置 (Double-Pass CMA) で取得されたCuのスペクトルを後藤教授のスペクトルで割り算した結果

そこで、Common Data Processing SystemではAESとXPSの"標準"スペクトルを登録し、(3)式に示すように、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 ($R(E)$) を強度補正関数として登録しておくという方法を現在のところは登録している。ただし、まだ分光器内で発生するいわゆる「stray」電子を考慮した処理はされていない。

$$R(E) = \frac{\text{自分のスペクトル}(E)}{\text{標準スペクトル}(E)} \quad (3)$$

現在、Common Data Processing Systemの中には前述した“標準”スペクトルが記録されている。

4. 分解能の較正

エネルギー軸と強度軸を較正すると、次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(4)式のように表すことができる。

$$\Delta E^2 = \Delta E_0^2 + \Delta E_1^2 + \Delta E_a^2 \quad (4)$$

ここで、

ΔE : 観測されたピークの分解能

ΔE_0 : ピークの固有幅

ΔE_1 : 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 ($I(E)$) は分解能関数と試料から放出されたスペクトル ($n(E)$) とのコンボリューション積分により、(5)式のように表すことができる。

$$I(E) = \int h(\tau) n(E - \tau) d\tau \quad (5)$$

となる。したがって、分光器の分解能関数を求めることができれば、真のスペクトルはその分解能関数で得られたスペクトルをディコンボリューションすることにより求めることができる。ただし現在のところ研究会では、分解能関数をどのように定義するかに関しては、まだ議論が開始されていない。

さらに、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、それらを除去する手続きも必要である。

5. おわりに

1994年より、表面分析スペクトルデータベースを作成するプロジェクトを科学技術庁が開始し、表面分析研究会も全面的にこの作業に参加することとなった。異なった機種で取ったスペクトルでも互いに

比較しうるものにしようということが、VAMASプロジェクトの主な研究テーマの一つである。この解説により、スペクトルを共有化することは、正しいスペクトルを抽出することと不可分であるということが理解いただければ幸いである。残念ながら、我々は、この正しいスペクトルを抽出するという作業に関してまだ合意を得るところにはいたっていない。しかし、試料の記述方式、データの記録方式を含めて、この抽出手続きが決定すれば、表面分析の標準化に大きな寄与ができると共に、現在構築しつつあるスペクトルデータベースも表面分析研究者・技術者の真の共有財産となるであろう。

文献

- 1) M.P.Seah, G.C.Smith and M.T.Anthony, *Surf. Interface Anal.*, **15**, 293(1990)
- 2) 藤田大介, 吉原一紘, 表面科学, **14**, 429(1993)
- 3) M.T.Anthony and M.P.Seah, *Surf. Interface Anal.*, **6**, 95(1984)
- 4) C.J.Powell and M.P.Seah, *J. Vac. Sci. & Technol.*, **A8**, 735(1990).
- 5) K.Yoshihara, M.Yoshitake and VAMAS-SCA Community, *Surf. Interface Anal.* **18**, 724(1992)
- 6) K.Goto, N.Sakakibara and Y.Sakai, *Microbeam Anal.* **2**, 123(1993).
- 7) 吉武道子, 吉原一紘, VAMAS-SCA-Japan, 表面科学, **15**, 376(1994)

査読者との質疑応答

一村：エネルギー軸の校正に関する第2節の冒頭の表現は、「我々が観測することのできる電子のエネルギーは、分光器を通過してくる電子の持つ運動エネルギーである。しかし、図1に示されるように、分光器の真空準位からこの運動エネルギーを測定すると、分光器の仕事関数が装置毎に異なる影響を受けてしまう。このため、――」と変えた方が誤解を生みにくいと考えますがいかがでしょうか。

(もとの表現だと、分光器の真空準位が装置ごとに異なると書かれていますが、真空準位の定義を、原子内電子をそのクーロン力の影響をうけない所まで離れた場所の電位と捉えている人は、奇異に感じるでしょう。もっとも、この表現に変えても、要は同じことを言っているのですが。)

著者：分光器ごとに、仕事関数が違うということを書いたのは、ご指摘の通りに修正しました。

一村：後藤教授らが試作した分光器が機械的に検証されたものであることは、これまでの議論が分光器の仕事関数を考えているので、基準値として利用できる論拠にはならないと考えます。むしろ、真に正しい基準値が得られることは原理的に無理なので、そこで理想的な分光器透過特性が得られているもので、エネルギー軸を標準電源、標準抵抗器を使って精密校正して測定した値（これが後藤教授の測定値になる）を使うという立場を主張される方がいいのではないのでしょうか。

著者：後藤教授の分光器は器械的に検証されたものであるということで、言えるのは、強度軸に関してであり、エネルギー軸に関してではありません。したがって、ご指摘の通り修正しました。

田中：本文3ページ目左カラム、図4の横

「最後に、検出器の数え落とし(F(E))は. . .」の部分ですが、先に書かれた定義の部分では「計数器の検出特性」となっており、この部分では「検出器の数え落とし」となっています。言葉を統一して頂きたいと思いました。この関数記述は、元々のSeah

et al.の論文にあるものですが、この関数に関する記述は、元々の論文が間違っておりますから、訂正していただく方がよと思います。

この方程式部分の正確な記述は $F\{H(E)@T(E)@D(E)\}@n(E)$ [@はコンボリューション]であって、関数Fが作用するように記述せねばなりません。Fのコンボリューションまたは $F(E)$ の積として記述することは間違っております。

ここで、Fという関数は、エネルギーに関して一置に定まる関数ではなく、その時々計数率に依存して決まる関数となっています。本来、Eに対しては関数となっております。確かに、「測定結果の一つに対して、各データ点に対応した数え落とし率」という意味では一見Eの関数になっているように見えます。しかし、本来の(2)式は、装置の応答を示したものですから、エネルギーに関して決まった関数を用いているわけでは決してありません。特定のスペクトルに対してのみ一意に決まるような関数の決め方をすることは、手法としての一貫性を欠くことになると思いますので、おこなうべきではない記述法であると思います。Eの関数としての記述をしなければ良いことなので、(E)を取り去るのは一つの方法であろうかと想います。

個人的には、「各測定点の計数時に決まる数え落とし率」のような定義をして置き、文中では単に「数え落とし率」とする様な記述が好みます。

著者：計数器の検出効率F(E)がエネルギーの関数ではないというご指摘ですが、確かにこれはカウント数によって決まるものであり、そのカウント数は他のパラメータによって決まるということは分かります。しかし、一本のスペクトルを考えた場合、カウント数とエネルギー値は1対1に対応しています。また、ご指摘のようにF(E)をFと記述すると、かえって定数のような印象を与えかねません。いずれにしろ、完全に正確な記述はできないとは思いますが、著者としては、現状のF(E)という記述にしておきたいと考えます。