

研究論文

AES スペクトルのエネルギー軸較正方法の検討

鈴木峰晴* 丸山達哉¹⁾ 大塚芳郎²⁾ 小泉光生³⁾ 名越正泰⁴⁾ 関根哲⁵⁾

NTTアドバンステクノロジー(株) 243-01 神奈川県厚木市森の里若宮3-1, 1) 富士ゼロックス(株) 250-01 神奈川県南足柄市竹松1600, 2) 日本真空技術(株) 300-26 茨城県つくば市東光台5-9-7, 3) 三菱マテリアル(株) 330 埼玉県大宮市北袋町1-297, 4) 鋼管計測(株) 210 神奈川県川崎市川崎区南渡田町1-1, 5) 日本電子(株) 196 東京都昭島市武蔵野3-1-2

*E-MAIL: msuzuki@atsugi.ntt-at.co.jp

(1997年8月8日受付; 1997年9月1日掲載決定)

オージェ電子分光法におけるスペクトルを他機関, 他装置, またはデータベースの値と比較することを可能とすべく, 測定されたスペクトルのエネルギー較正方法をAu, Ag, Cuを用いたラウンド・ロビン測定を行うことで検討した。その結果, (1)標準試料としては, Au, Cuを用いればよく, (2)表面形態, 種類(バルクか蒸着膜かというような)は問題とならないことがわかった。また, (3)Au MNN以外は通常の位置合わせ方法でピーク位置の再現性はほぼ0.1 eV以下に抑えられているとともに, (4)主に電子線照射に起因する表面汚染もピーク位置には影響を及ぼさないことが明らかとなった。本報告では, 測定されたAuおよびCuのピーク位置を一次関数で近似して較正した場合は1 eV程度の, 二次関数で較正した場合は0.5 eV以下の誤差で校正できることを示す。

Round-Robin Test on Energy Scale Correction for AES Spectra

Mineharu Suzuki*, Tatsuya Maruyama¹⁾, Yoshiro Ohtsuka²⁾, Mitsuo Koizumi³⁾, Masayasu Nagoshi⁴⁾, and Tetsu Sekine⁵⁾

NTT Advanced Technology Corporation, Morinosato-Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-01, 1) FUJI XEROX, Takematsu, Minami-Ashigara, Kanagawa 250-01, 2) ULVAC JAPAN, Ltd., Tokodai, Tsukuba, Ibaraki 300-26, 3) Mitsubishi Materials Corporation, Kitabukuro, Omiya, Saitama 330, 4) Kokan Keisoku K.K., Minamiwatarida, Kawasaki-ku, Kawasaki, Kanagawa 210, 5) JEOL LTD, Musashino, Akishima, Tokyo 196

*E-MAIL: msuzuki@atsugi.ntt-at.co.jp

(Received August 8 1997; accepted September 1 1997)

The correction procedure of the energy axis for AES (Auger electron spectroscopy) spectra is needed when the spectra are analyzed in an interlaboratory comparison, or in a verification between a database. We have investigated the procedure using the standard samples, Au, Ag, and Cu in a small working group in the Surface Analysis Society of Japan. The following results are summarized by the round-robin test. (1) Au and Cu materials are used as standard samples for the energy correction. (2) It does not need to pay special attention to the surface morphology and fabrication methods (such like a bulk material or a deposited film) for the standard-samples. (3) The repeatability of the peak energies except Au MNN peak is within the range of almost 0.1 eV for the usual experimental procedure of the sample positioning. (4) Contamination caused by the irradiation and an adsorption of the residual gases during measurements does not affect the peak positions. The energy correction of the energy axis can be carried out with an error within ± 1 eV using a linear correction function and with an error below ± 0.5 eV using a quadratic correction function.

1. はじめに

オージェ電子分光 (AES: Auger electron spectroscopy) 分析による定性分析では、ピークのエネルギー値の信頼性が重要となる。同一機関で同じ装置を使っている場合、多少のエネルギーのずれは、測定者の経験的な解釈で問題とならない場合が殆どである。しかし、他機関・異種装置のスペクトルを比較する際は、同じ材料・同じ遷移に対応するピークでも一般的にはエネルギー値はそろわない。その原因が、装置の設定条件の異なるのか、試料固有の表面状態が異なるためか、また一方の装置の故障なのかの判断が難しい場合がある。またX線光電子分光法 (XPS: x-ray photoelectron spectroscopy) の一部のデータベースのように、AESでも特定のピークのエネルギー位置のみが記述されたデータベースが将来用いられたり、論文等でピークのエネルギー位置のみが記述されることも予想される。そのような場合にはエネルギー値の較正方法が明記されている必要もある。

AESにおける電子分光器のハード的な校正方法[1]やVAMAS-SCAによる40台強の装置 (機関数は39)の比較[2]がSeah等により報告されている。また、分光器のエネルギー分解能に依存してピーク位置がシフトすることも報告されている[3]。また、関根[4]はそれらを簡略に解説している。文献[1]では厳密な校正方法としてX線励起のFermi準位からの測定が、文献[2]ではXPSスペクトルとの比較による検討がされている。また、遷移間の相関や相対論効果も考慮されている。しかし、実際にはオージェ電子励起用に電子銃しか有しない単機能装置が数多くあり、同一装置内でX線励起のピークと比較することは容易で

はない。また、オペレータ自身が電気回路系まで調整することは一般的には難しい。多くの装置が市販品であることを考慮すると、装置の調整はできるだけ装置メーカーにまかせた方がよいと考えられる。言い換えれば、装置のハード的な統一の校正は各種標準化手順が明確に示されてから行われ、それまではユーザーとしては装置メーカーに頼らざるをえないのが現実であろう。

我々ユーザーにとっては、通常の測定条件で得られたスペクトルを他機関 (他装置) やデータベースと同一の土俵で比較できることが望ましい。測定対象の材料系によりピークエネルギー値は異なるから、特定元素の特定遷移の値で補正するよりは、一般的に使用するエネルギー範囲 (例えば、0-2200 eV) の使用装置の特性が関数としてわかっているのがよい。またその際に、装置のハード的な調整 (校正) は装置メーカーに委ねるという立場に立つならば、我々にできることは測定されたスペクトルをある適当な条件でエネルギー軸を変換することになる。特性関数は特定の装置に対して得られたものを一般化するよりは、複数の機種でえられたものを統一的に表現した方がより汎用的である。

Fujita, YoshiharaはVAMAS-SCA-Japanでの12台のAES装置を用いたラウンドロビン試験により、簡易エネルギー軸較正方法としてスペクトロメータオフセット関数を提案している[5,6]。99.9%の純度のAu, Ag, Cuを用いて1次のオフセット関数 (測定器指示運動エネルギーとFermi準位基準のエネルギーとの差) を求めた。求められたオフセット関数をNiのLVVおよびMVVピークのエネルギー位置に適用することで、ピークエネルギー値の分散が20-30%に

Table 1

Comparison of kinetic energies of AES standard peaks. The three kinds of standard values are cited from the reference [1]. Vacuum, Fermi, and std. Vac. are abbreviated from Vacuum Level, Fermi Level, and Standard Vacuum Level, respectively in the reference [1]. Ave. and S. D. are the averaged values and the standard deviations of the differences, i.e., A-B, C-B, and D-B.

transition	A				B			C			D			Difference		
	Seah (Vacuum)	Seah (Fermi)	Seah (Std. Vac.)	Goto	A-B	C-B	D-B									
Cu MVV-LOW	56.73 ±0.04	61.16 ±0.04	56.66 ±0.04	56.68 ±0.03	-4.43	-4.5	-4.48									
Cu MVV-HIGH	59.01 ±0.04	63.44 ±0.04	58.94 ±0.04	58.95 ±0.02	-4.43	-4.5	-4.49									
Au NVV-LOW	65.67 ±0.04	70.1 ±0.04	65.6 ±0.04	65.78 ±0.04	-4.43	-4.5	-4.32									
Au NVV-HIGH	67.78 ±0.04	72.21 ±0.04	67.71 ±0.04	67.87 ±0.02	-4.43	-4.5	-4.34									
Ag MNN	353.38 ±0.01	357.81 ±0.01	353.31 ±0.01	353.44 ±0.01	-4.43	-4.5	-4.37									
Cu LVV	914.19 ±0.01	918.62 ±0.01	914.12 ±0.01	914.12 ±0.02	-4.43	-4.5	-4.5									
Au MNN	2011.1 ±0.05	2015.6 ±0.05	2011.1 ±0.05	2011.5 ±0.09	-4.43	-4.5	-4.09									
				Ave.	-4.43	-4.5	-4.37									
				S. D.	0	0	0.14									

Table 2

AES measurement conditions adopted in this investigation. Organizations and the instruments are also shown in the table. Ep, Ei, Area are the primary electron beam energy, current at the sample, and measured area, respectively. ΔE is the full width at the half maximum for the elastic peak at the energy of @E, and corresponding energy resolution in % is E. Resol.

Organization	Instrument	Ep (kV)	Ei (nA)	Area (μm ²)	ΔE (eV)	@E (eV)	E. Resol.
BK	VG-310D	5	30	50	4.6	2000	0.23
CV	PHI-650	5	100	50	11.6	2000	0.58
BB	PHI-670xi	5	4.5 - 8.9	50	4.96	1000	0.5
CB	PHI-600	5	300	50	16.5	3000	0.55
AT	PHI-660	5	200	50	20	3000	0.67

減少することを Youden プロットを用いて示した。また、吉原は1次のオフセット関数を Common Data Processing System に導入してよりエネルギー値をより真値に近づける手順を示している[6]。しかし、1次のオフセット関数により2点を校正した結果で実際に用いるエネルギー全領域を議論することの不十分さを残している。

文献[5]の Fig. 4 (装置 No. 5) の測定値と1次オフ

セット関数を見ると、500 から 1000 eV の中エネルギー領域では測定値はオフセット関数より小さく、2000 eV 付近では逆になっている。この傾向を文献中にも述べられているように、より高次の多項式を用いて、詳細に調べることはオフセット関数の精度をより高めることになる。また、校正用標準試料に99.9%の純度が要求されるか、ピーク位置の再現性はどうかについては報告に含まれていない。

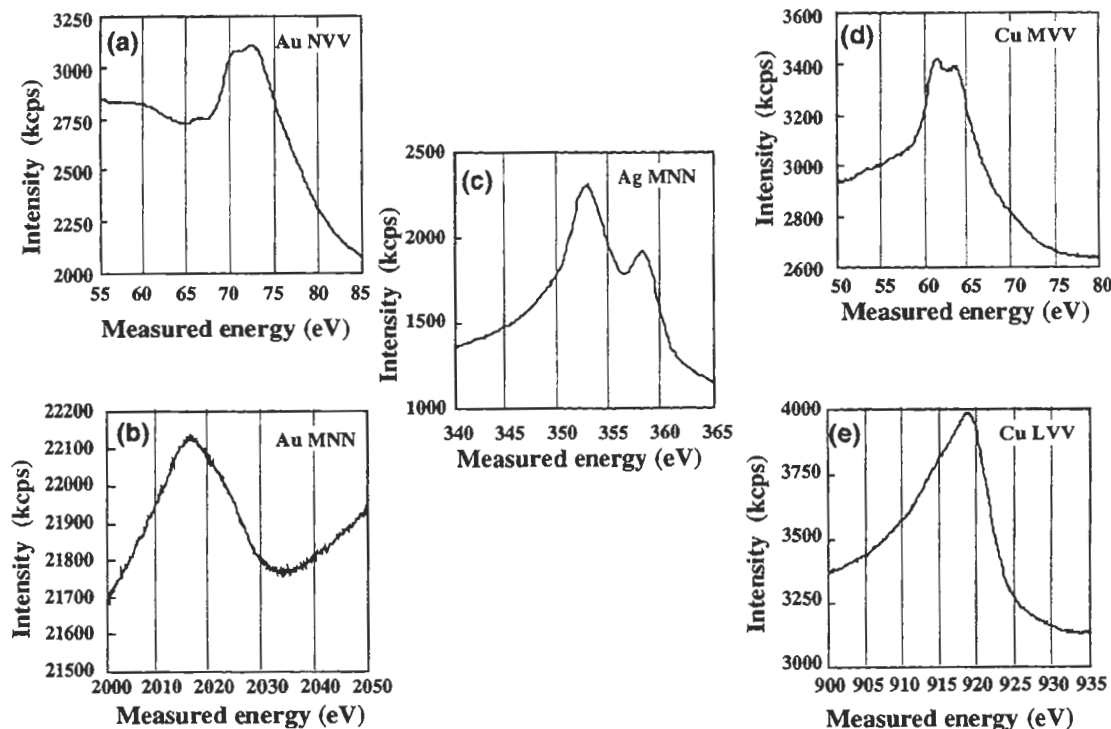


Fig. 1

Typical AES peaks for Au NVV (a), Au MNN (b), Ag MNN (c), Cu MVV (d), and Cu LVV (e). The five spectra were obtained at one of the organizations.

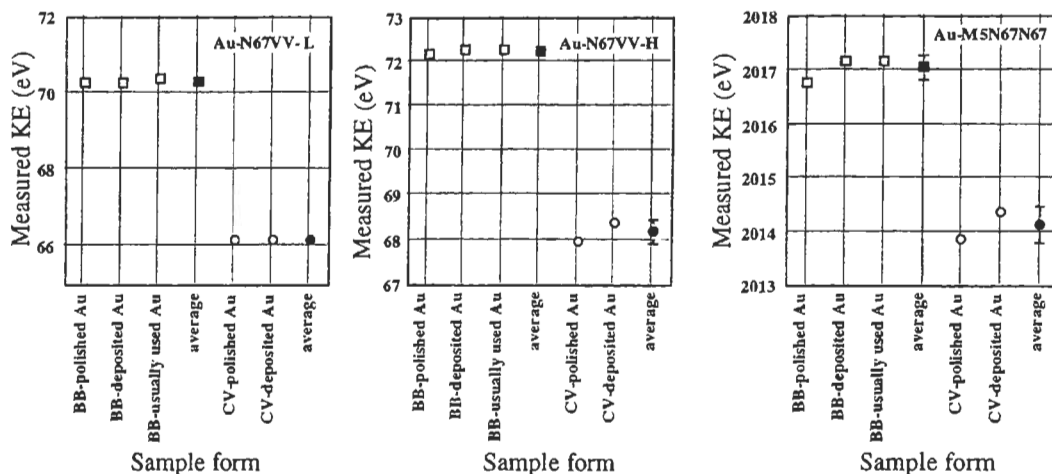


Fig. 2 Measured kinetic energies for Au NVV lower peak (LEFT), Au NVV higher peak (CENTER), and Au MNN (RIGHT). The organization BB measured the mirror-polished bulk plate, the deposited film on a silicon substrate, and the usually used sample at BB. The organization CV measured the mirror-polished bulk plate and the deposited film on a silicon substrate.

そこで我々は既報[5,6]を補うことも目的に含め、複数機関で同一手順の測定を行い、エネルギー値の較正方法を検討した。標準試料としては、入手のしやすさ・表面の安定性・ピークの感度の観点から参考文献[1,2,5,6]と同様にAu, Ag, Cuとした。具体的な検討項目としては、(1)標準試料の種類・表面状態は問題となるか、(2)測定中の表面汚染はピーク位置に影響をおよぼすか、(3)試料をマニピュレータから取り外すことでの再現性はどうか、(4)較正曲線を得るためにAu, Ag, Cuの3試料のスペクトルが必要か、(5)較正曲線はどのような関数が適当か、という点に考察を絞ることとした。なお、本報告では装置関数で測定後のスペクトルを補正するという事で、「校正」「calibration」という用語ではなく、ここでは「校正」「correction」という用語を用いることとした。

2. 較正のために何を基準値とするか

エネルギー値の較正を行うためには、材料の特定遷移のピーク位置を基準としなければならない。しかし、唯一の値(絶対標準)を決定するには多くの問題があるのが現状である。標準材料として定義が比較的容易なAu, Ag, Cuの主ピークのエネルギー位置を Seah が報告している真空準位基準, Fermi 準位基準, 標準真空基準の3種[1], Goto による相対論補正された値[8]を較べてみると, Table 1から明らかのように各々のピーク位置はほぼ定数としてシフト

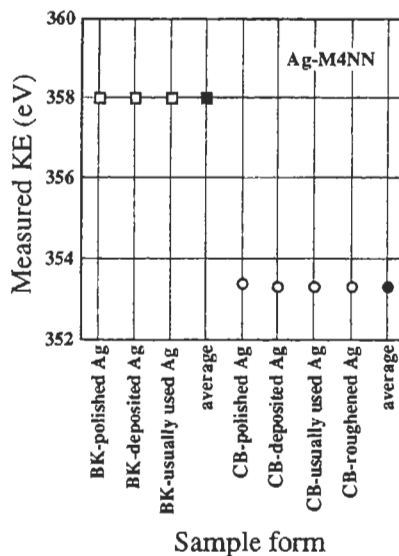


Fig. 3 Measured kinetic energies for Ag MNN. The organization BK measured the mirror-polished bulk plate, the deposited film on a silicon substrate, and the usually using sample at BK. The organization CB measured the mirror-polished bulk plate, the deposited film on a silicon substrate, the usually used sample at CB, and the roughened Ag plate by an emery paper. The symbols of the solid show the averaged values for each organization.

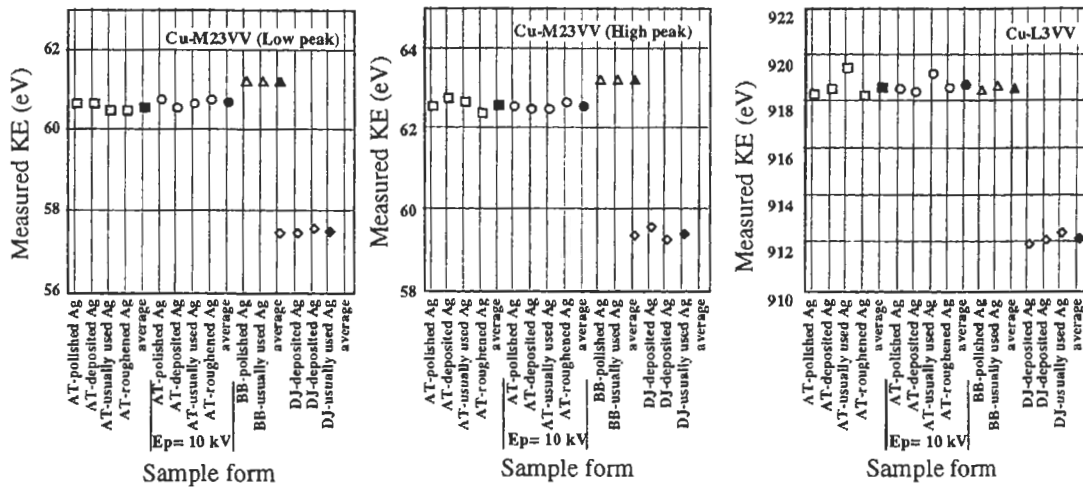


Fig. 4 Measured kinetic energies for Cu MVV lower peak (LEFT), Cu MVV higher peak (CENTER), and Cu LVV (RIGHT). The organization AT measured the mirror-polished bulk plate, the deposited film on a silicon substrate, the conventionally used sample at AT, and the roughened Cu plate by an emery paper. AT measured by the primary electron beam of 5 kV as well as 10 kV. The organization BB measured the mirror-polished bulk plate and the conventionally used Cu sample at BB. The organization DJ measured the mirror-polished bulk plate, the deposited film on a silicon substrate, and the usually used Cu sample at DJ, however, the measurement conditions are not listed in Table 2 for the organization DJ.

している。従って、いずれの基準値を標準として用いるとしても、ソフト的には定数項，ハード的には掃引エネルギーのオフセットの調整で十分であることになる。そこで、本検討では暫定的に Seah の報告している Fermi 準位基準の値を標準値として用いることとした。

3. 実験手順

本検討には 5 機関が参加し、使用した装置は 5 機種であり、測定の前には各々の装置がメーカーの機種対応のサポート手順にしたがって調整されている。各装置の機種、測定時の入射電子線のエネルギー値、電流、測定面積、指定エネルギーでのエネルギー分解能を Table 2 に示す。4-1 項で述べるように試料の純度等はそれほど問題とならないことがわかっているため、各機関所有の Au, Ag, Cu のバルク材料を用いた。入射電子線のエネルギーは 5 keV、測定面積は 50x50 μm² 領域というようにできるだけ条件は規定した。各試料に対して、【イオンスバッタリング→ WIDE SPECTRUM 測定→ NARROW SPECTRA 測定 (0.1 eV/step) → WIDE SPECTRUM 測定→ 試料ホルダ取り外し】のサイクルを 3 回繰り返す、各サイクル

中 2 回の WIDE SPECTRUM から表面汚染も評価した。Fig. 1 に示すように、対象としたピークは Au NVV, Au MVV-LOW, Au MVV-HIGH (Fig. 1(b)), Ag MNN (Fig. 1(c)), Cu MVV-LOW, Cu MVV-HIGH (Fig. 1(d)), Cu LVV (Fig. 1(e)) であり、direct mode でのピーク極大値を直接読みとった。

4. 結果と考察

4-1. 標準試料の種類・表面状態の問題

この項で比較検討した試料は、いずれも各装置内で酸素および炭素ピークがノイズレベルに下がるまでスバタクリーニングされている。Fig.2 には Au NVV (double peak) および Au MNN のエネルギー値を図示する。機関 BB では鏡面研磨したバルク材、蒸着膜、普段使用している試料を測定した結果、機関 CV では鏡面研磨したバルク材、蒸着膜を測定した結果を示す。同一機関中で比較的差異が大きいのは Au NVV 高エネルギーピークに対する CV の測定値であるが、それでも 0.4 eV 程度である。Au MNN はいずれの機関も 0.5 eV 程度の差が生じているが、このエネルギー領域ではスペクトルのノイズレベルおよびバックグラウンドが高いためにピーク位置の決定に

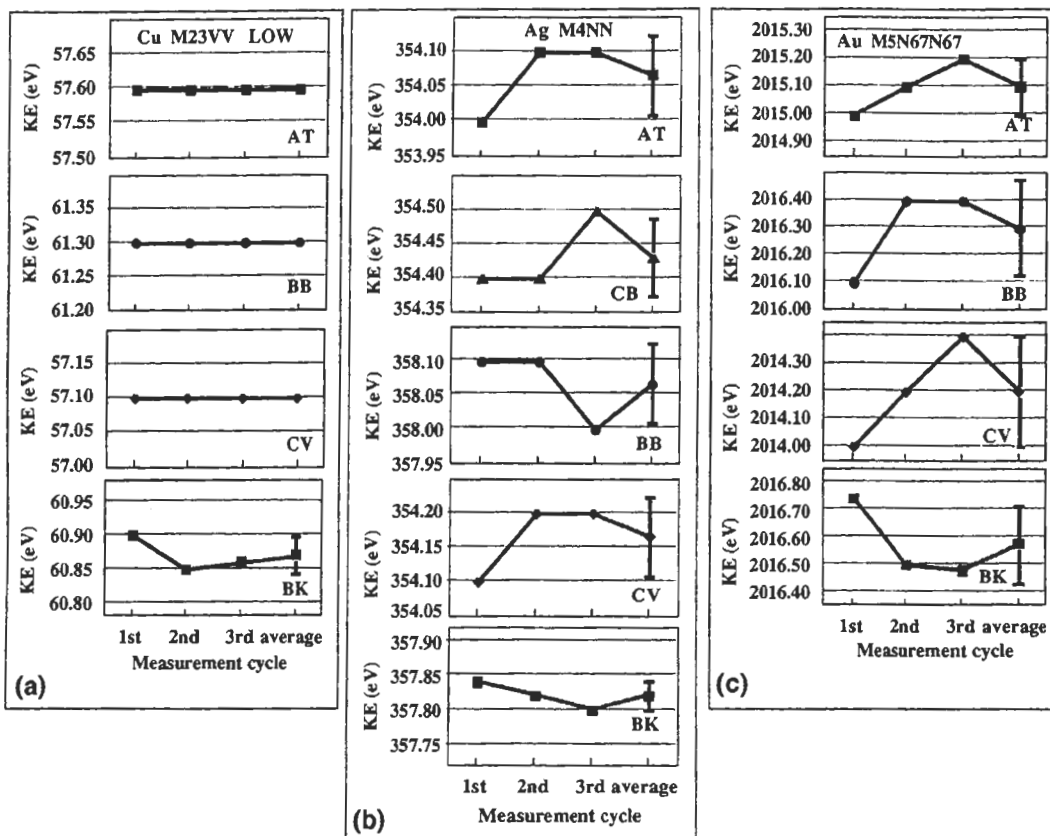


Fig. 5

The measured kinetic energies for Cu MVV (Low) (a), Ag MNN, and Au MNN depending sample positioning procedure. The correlation between the different transition peaks for the same sample was not observed, then it is considered that the peak energies randomly change when the sample is mounted/dismounted onto/from the manipulator. The large error bars for the Au MNN are not caused by the sample positioning procedure, but it occurs due to a high background and a high noise level in the energy region at around 2000 eV.

誤差が生じているものと考えられる。

Fig. 3にはAg MNNの機関BK, CBの測定値を示す。いずれの機関の測定も試料によらずに非常によい一致を示している。注目すべきはCBでは故意に表面を荒らしたAg板の測定も行っているが、他の試料とピーク位置は同じであった。Fig. 4にはCu MVV (double peak), Cu LVVを機関AT, BB, DJが測定した結果を示す。機関ATではエメリー紙で故意に荒らしたCu板の測定とともに、入射電子線の加速電圧を10 kVとした場合も測定している。Cu MVVではどちらのピーク位置もいずれの機関、加速電圧でも0.1 eVから0.2 eVの誤差内には入っている。Cu LVVの機関ATの測定では、通常使用の試料が特異的に0.7 eV程度エネルギー値が大きくなっている。しかし、

MVV遷移に関しては他の試料と差があるとは言えない。この原因は明らかではないが、測定終了後に試料を確認すると表面が金属色ではなく若干黒ずんでいた。AESスペクトルではCuに由来するピークしか観察されなかったこと、MVV遷移では問題ないことから、理由は特定できないが、何らかの表面状態が他と異なっていたと考えるのが妥当であろう。

以上のことから、ピークのエネルギー位置はバルク材か蒸着膜かというような「種類」には依存せず、また表面荒れを起こした試料でも特段問題はないといえる。しかし、特異的な試料(表面状態)もあるようであり、問題が危惧されるような時には他の試料と比較することも必要である。また、標準試料として用いる場合、スパッタリングにより表面が削ら

れていくこと、基板と膜の密着性が経年的に弱まる可能性があることを考慮するとバルク材の方が適するといえる。さらに同じ試料を強度軸補正のために用いたり、XPSの標準試料としても用いることを考えると表面は鏡面に近い方が問題が少ないであろう。

4-2. 測定中の表面汚染のピーク位置におよぼす影響

ピーク位置の測定は、wide spectrum 測定後の narrow spectra 測定から行い、その後再度 wide spectrum を測定し、最初と最後の wide spectrum の酸素、炭素ピークの強度から測定中の汚染を評価した。汚染量は各装置で通常使用している感度係数から評価した。始めの wide spectrum 中では最大でも1%以下、測定終了時の wide spectrum 中では最大で3%であった。また1機関のみ、装置の排気系の不良のためにCu測定開始時に酸素、炭素ともに1.6%、終了時に酸素で5.6%という値を示した。

しかし、いずれの機関（装置）においても narrow spectra 測定中に有意差をもってピーク位置が変化する結果はえられなかったし、先に述べた排気系が不良だった装置に対しても例外ではなかった。したがって、測定中の汚染はピークのエネルギー位置を変化させるような影響を及ぼさないものと考えられ

る。

4-3. 試料取り外しによる再現性

電子分光法による測定では分光器に対する試料の位置がスペクトルに影響を及ぼす。本検討では、イオンバックリングからスペクトル測定というサイクルが終了する毎に、試料ホルダをマニピュレータから一旦はずし再度装着して次のサイクルを開始することにした。このことから、試料の測定系における位置合わせの再現性が評価できるはずである。

ここでは運動エネルギーの低い領域、中間の領域、高い領域の代表として、Cu MVVの低エネルギーピーク、Ag MNN、Au MNNのピーク位置の変化をFig. 5に示す。Cu MVVでは4機関中3機関は全くピーク位置は変化しなかった。残り1機関は0.05 eVの中で変化した。Ag MNNはどの機関も変化を示しているが、全て0.1 eV以下の変化量である。Au MNNでは最大0.4 eV内で変化を示した。Au MNNで変化量が大きいのは前述したように、この領域でのノイズレベルおよびバックグラウンドが高いためピーク位置の決定の際の誤差を大きくしているためだと考えられる。すなわち、試料の位置合わせの問題が本質ではなく分光器（特にCMA; cylindrical mirror

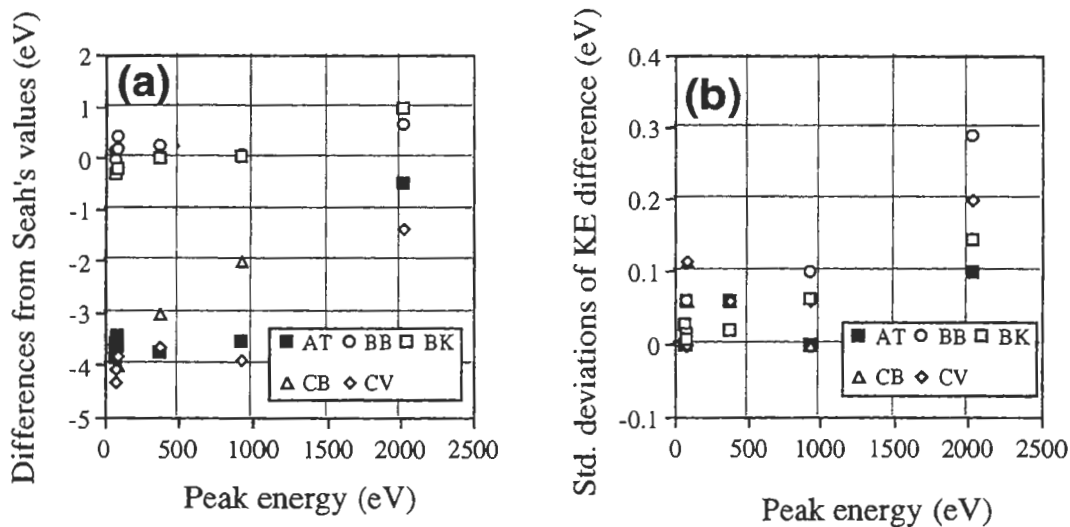


Fig. 6

(a) The difference between measured kinetic energies and the Seah's reported values vs the Seah's values on the basis of the Fermi level. Here are two groups; the energy differences are around zero below 1000 eV in one group (BB and BK) and they are around -4 eV in the other group (AT and CV). (b) The standard deviation of the energy differences between the measured values and the Seah's values vs the Seah's values on the basis of the Fermi level. The deviation is within the energy of 0.1 eV in the region below 1000 eV, however, it is distributed from 0.1 to 0.3 eV for Au MNN (about 2000 eV).

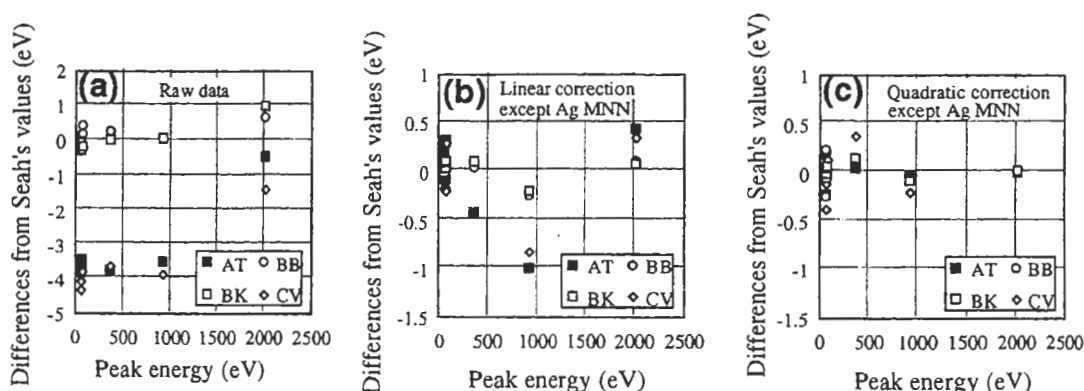


Fig. 7

(a) The difference between measured kinetic energies and the Seah's reported values against the Seah's values on the basis of the Fermi level. The data from the four organizations are plotted except CB. (b) The kinetic energies are corrected using the linear function obtained by least square fitting from the Au and Cu peak energy differences from the Seah's reported values for each organization. The peak energy of Ag MNN is not utilized for calculation of the fitting function. The energy of Ag MNN is corrected by the linear function. (c) The kinetic energies are corrected using the quadratic function obtained by least square fitting from the Au and Cu peak energy differences from the Seah's values for each organization. The peak energy of Ag MNN is not utilized for calculation of the fitting function. The energy of Ag MNN is corrected by the quadratic function. The coefficients of the adopted correction functions are shown in Table. 3.

analyzer) の特性に起因するものであろう。

また、各機関での試料・遷移に依存したピーク位置の変化に系統性はなくランダムな変化と考えるのが妥当なようである。CMAが主流であるAESにおいて0.1 eV程度の変化は問題にはならないし、変化の大きかったAu MNNでも0.4 eVの差に抑えられていることは、試料取り外しに関わる再現性は非常に高いものだと見える。

4-4. 較正曲線の関数と必要な試料

Fig. 6(a)にTable 1に対応する各々の装置によるピーク位置の測定値を示す。横軸はSeahの報告している値、縦軸は測定値とSeahの報告値の差(「前者」-「後者」;文献[5,6]ではスペクトロメータオフセット関数と定義されている)である。2000 eVまでの様子を概観すると全体に標準値との差がゼロ付近で平坦なグループ(BB, BK)と運動エネルギーの小さい領域では-4 eV程度、2000 eV付近で-1 eV程度に変化するグループ(AT, CV)に分類されることがわかる。機関CBに関してはAu試料の測定を行わなかったため、データとしては示すがこの後の考察からは除外する。この理由としては、装置校正が真空準位基準で行われているか、Fermi準位基準で行われているか、また掃引電圧の1次項(傾き)の設定方

法の違いによるものが考えられる。言い換えれば、装置の設計思想、メンテナンス手順による違いと考えられる。文献[5]に示された結果は、全体に標準値との差がゼロ付近で平坦なグループに属するものと考えられるが、今回の結果は別の分類をすべき装置群があることを示している。またFig. 6(b)に各機関で3サイクル測定した各々のピーク位置の標準偏差を示す。910 eV (Cu LVV) 付近以下までは0.1 eV程度の範囲にばらつきはいるのに対して、2010 eV (Au MNN) では0.3 eV程度まで分散が大きくなる。これは前述したように、この領域でのバックグラウンドが高く、かつノイズレベルが大きいためピーク位置の決定に誤差が大きくなるためと考えられる。

次に測定値と標準値の差を表す関数形を考えてみる。Fig. 7(a)にFig. 6(a)から機関CBのデータを除いたものを示す。直感的には各機関の標準値との差は直線または二次関数にのっているものとみえる。Table 3に各機関の標準値との差を一次関数($\Delta E = a_1 + b_1 KE$)および二次関数($\Delta E = a_2 + b_2 KE + c_2 KE^2$)で最小二乗近似した各項の計数を示す。Fig. 7(a)から明らかのように定数項は0 eV程度と-4 eV程度の2つのグループに分類される。一次関数であれば、二次関数であれば1次項は 10^{-3} から 10^{-4} 台の値となっている。2次項は 10^{-6} から 10^{-7} 台の値であり、1次項の0.1%程度

Table 3

Coefficients of the correction curves. The coefficients were calculated by least square fitting for the differences between the measured peak energies and Seah's reported values except Ag MNN data. The difference was defined as $\Delta E = a_1 + b_1 KE$ and $\Delta E = a_2 + b_2 KE + c_2 KE^2$, where KE is Seah's reported value.

Organization	a_1	b_1	a_2	b_2	c_2	$ c_2/b_2 $
BK	-0.3183	6.10×10^{-4}	-0.2462	2.40×10^{-4}	1.87×10^{-7}	7.8×10^{-4}
CV	-4.1925	1.22×10^{-3}	-3.9079	-6.10×10^{-4}	9.21×10^{-7}	1.5×10^{-3}
BB	0.1259	2.40×10^{-4}	0.2087	-4.70×10^{-4}	3.59×10^{-7}	7.6×10^{-4}
AT	-3.8568	1.46×10^{-3}	-3.5382	-1.18×10^{-3}	1.34×10^{-6}	1.1×10^{-3}
CB	-4.1679	2.36×10^{-3}	****	****	****	****

の寄与を与えている。2次項の値が 10^{-6} 台である場合、1000 eV 台の値に適用すると1 eV オーダでの補正を行うことに相当する。Fig. 7(a)に一次関数による補正を行ったものをFig. 7(b)に示す。ただし、Ag MNNのデータは除外して最小二乗近似し、得られた近似関数をAg MNNに適用した結果が358 eVの位置にプロットされている。補正前には-4 eVから1 eVの範囲にひろがっていた値が、-1 eVから0.5 eVの範囲におさまっている。しかし、0 - 2000 eVの範囲を一次関数補正したために、中間値である1000 eV付近での誤差が大きくなり、Fig. 7(b)ではCu LVV (914 eV)の誤差を大きくしている。そこで、Table 3に示した係数を用いて二次関数近似した結果をFig. 7(c)に示す。ここでは誤差が-0.4 eVから0.4 eVの範囲に収束している。低エネルギー側で分散が大きいのは、Cu MVV, Au NVVがいずれも doubletとして存在することにより、各機関4点がこの部分に集まってい

るため統計誤差を大きくしているためである。Fig. 7に示した結果では、関数を近似する際にAg MNNのデータを用いていないが、Ag MNNのデータを用いても結果に大差なかった。また、標準値として他の値 (Table 1のA, C, D)を用いたとしても定数項 a_1 , a_2 が変化するだけで1次および2次の係数は変わらない。

以上のことから、測定されたスペクトルのエネルギー軸を較正するためにはAuおよびCuの規定ピークを測定し、ピーク位置を求めればよいことが分かる。さらに、較正許容範囲が ± 1 eVであれば既報[5,6]のように一次関数で近似すればよく、許容範囲を ± 0.5 eVとするためには二次関数近似することが必要となる。ただし、二次関数で近似する場合は較正前には等間隔であった測定エネルギー間隔が、較正後には非線形になることに注意を要する。

ここで、実際にエネルギー較正を適用した例を示

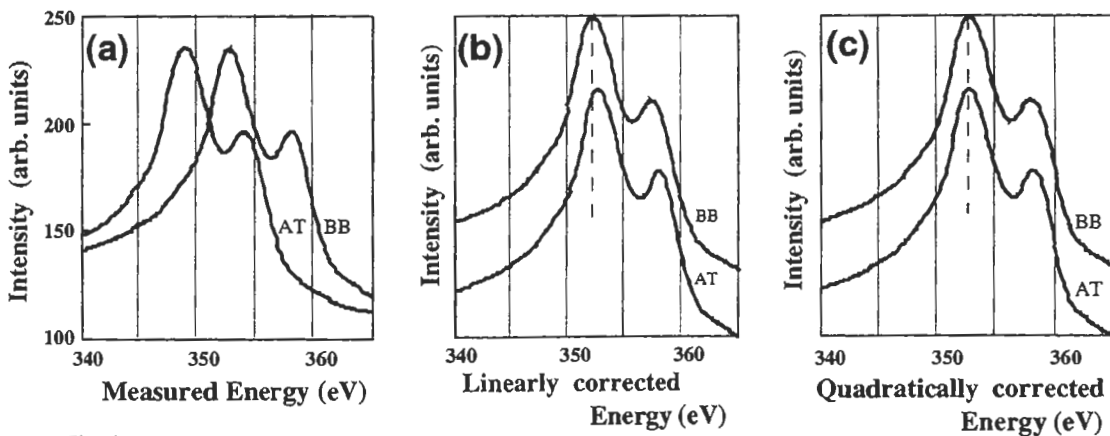


Fig. 8

The peak profiles of Ag MNN. (a) As measured at the organizations, AT and BB. The peak energy is different by about 5 eV. (b) Each peak is corrected by the linear function. The peak energies are almost the same. (c) Each peaks is corrected by the quadratic function. The peak energies coincide at the same value.

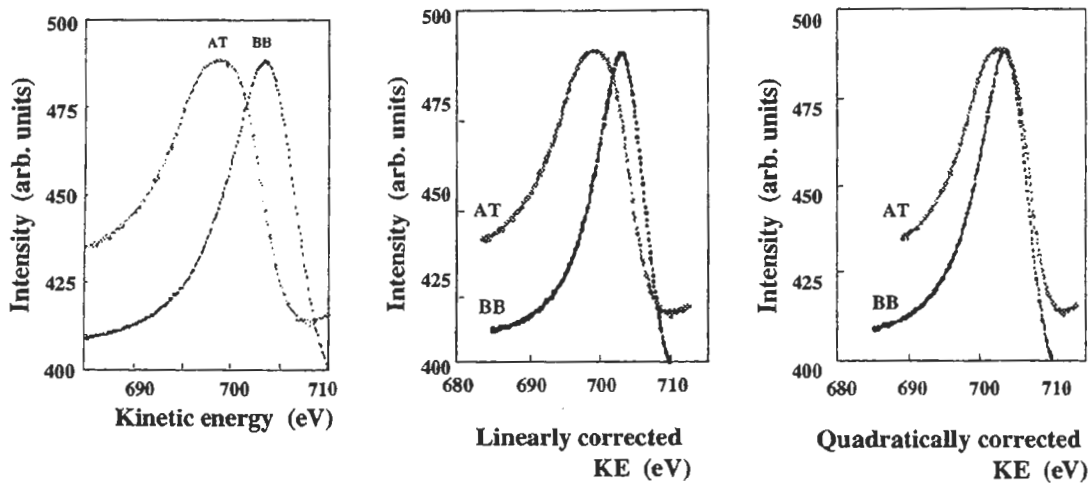


Fig. 9

The peak profile of one of the Fe LMM spectrum. The peak widths are different depending on the energy resolution of the electron analyzers. (a) As measured at the organizations, AT and BB. The peak energy is different by about 4 eV. (b) Each peak is corrected by the linear function obtained 9 to 11 months before. The energy difference decreases by about 50 % from the as-measured value. (c) Each peak is corrected by the quadratic function obtained before 9 to 11 months. The energy difference decreases by about 80 % from the as-measured value.

す。Fig. 8には機関AT, およびBBで測定されたAg MNNピークの様子を示す。Fig. 8(a)は測定値でプロットしたスペクトル, Fig. 8(b), (c)は各々一次関数, 二次関数で較正した結果である。生データでは4 eV程度のずれが生じていたものが, AuおよびCuで得た較正関数を適用することで一次関数では約0.5 eVの差に, 二次関数ではピーク位置がほぼ一致するまでに較正できている。またFig. 7でみたように一次関数較正では1000 eV付近の誤差が大きくなることから, より1000 eVに近い材料としてFeバルクの測定を同じ機関で行った。Fig. 9にその結果を示す。スペクトルの線幅が異なるのは分光器のエネルギー分解能の違いによるためである。測定値 (Fig. 9(a)) では約5 eVの差があったものが, 一次関数による較正では約50 %ピーク位置が近くなる (Fig. 9(b))。二次関数による較正では約1 eVの誤差まで小さくなっている。ただし, 実際にFe試料の測定はTable 3の較正関数を用いてから9カ月から11カ月後に行っている。したがって, 較正関数の経時変化も考慮しなければならない。また, エネルギー分解能の違いによるピーク位置の変化[4]も含まれている可能性がある。とは言え, 他機関 (他装置) との結果を較べるには, 測定されたままの結果を較べるよりは較正曲 (直) 線による較正を施した方がよいことが分かる。

5. まとめにかえて

オージェ電子分光法におけるスペクトルを他機関, 他装置, またはデータベースの値と比較することを可能とすべく, 測定されたスペクトルのエネルギー較正方法をラウンド・ロビン測定を行うことで検討した。その結果, (1)標準試料としては, Au, Cuを用いればよく, (2)表面形態, 種類 (バルクか蒸着膜かというような) は問題とならないことがわかった。また, (3)通常の位置合わせ方法でピーク位置の再現性は0.1 eV以下に抑えられているとともに, (4)主に電子線照射に起因する表面汚染もピーク位置には影響を及ぼさないことが明らかとなった。本検討結果では, 測定されたAuおよびCuのピーク位置を一次関数で近似して較正した場合は1 eV程度の, 二次関数で較正した場合は0.5 eV以下の誤差で校正できることを示した。

今後検討すべき項目としては, 本検討が5機関の結果であることであり, より多くの機関により本検討結果の妥当性を考察すべき点があげられる。また, 較正のための関数の経時変化を調べることにより, どの程度の頻度で装置の較正を行うべきかを統計的に示す必要もある。さらにデータベースや論文へのスペクトルもしくはピーク位置の提示に際しては, Au, Cuの特性遷移のスペクトルを添付する, または

一次(二次)較正関数の係数を明記して、データベース利用者や論文の読者に真の意味での比較を可能にすることが必要である。較正のためのデータの記述方法に関しては、早急に標準化手順を整備しなければならない。

謝 辞

本検討は表面分析研究会の材料別分科会幹事を中心としたワーキンググループ(CPR-WG)で行ったものであり、連名著者以外に多くの方が関係している。志智雄之氏(日産アーク)にはCPR-WG全体の推進で、堂前和彦氏(豊田中研)にはXPSのエネルギー軸補正との整合性で貴重な議論をしていただいた。また田中彰博氏(アルバックファイ)には幅広い経験に基づく知識で議論していただいた。表面分析研究会の会員諸氏にはいろいろな場での議論をしていただいた。この場をかりて感謝したい。

参考文献

- [1] M. P. Seah, G. C. Smith, and M. T. Anthony, Surf. and Interface Anal. 15, 293 (1990).
- [2] M. P. Seah and G. C. Smith, Surf. and Interface Anal. 15, 309 (1990).
- [3] Ed. by D. Biggs and M. P. Seah, Practical Surface Analysis 2nd Edn., Vol. 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Appendix 1.4, p. 535, JOHN WILEY & SONS (1994).
- [4] 関根 哲, J. Surf. Anal. 1, 358 (1995).
- [5] 藤田大介, 吉原一紘, 表面科学 14, 429 (1993).
- [6] D. Fujita and K. Yoshihara, Surf. Interface Anal. 21, 226 (1994).
- [7] 吉原一紘, J. Surf. Anal. 1, 5 (1995).
- [8] K. Goto, Private communications.

査読者との議論

吉原一紘氏(金材技研)
後藤敬典氏(名工大)

吉原

本論文で得られた結果は、オージェ電子分光法のエネルギー軸較正を実用的に行うための指針を与えるものですので掲載を薦めます。エネルギー軸較正にはAu,Cuを用いれば良く、その表面状態や測定中の汚染等は較正結果に影響を与えないという事実は

実用的には大きな意味を持つものといえましょう。なお、以下の2点について検討を加えられることを希望します。

吉原

1) エネルギー軸較正に関しては、既にラウンドロビンを行っております。(藤田他、表面科学、14, 429 (1993)、およびD.Fujita他、SIA 21, 226(1994))。これらの論文ではエネルギー軸をオフセット関数を用いて較正した結果、Niのピーク位置の報告精度が向上したことを報告しています。本論文ではこの論文を引用すべきであると思います。

著者

上記を取り込んだ形で書き直しました。申し訳ありませんでした。

吉原

2) 一次関数を用いて補正をする方法はオフセット関数ということで会員には紹介されております。(吉原、JSA 5, 1(1995))。しかしながら、本論文ではそれを引用する記述が見あたりませんし、さらに2次関数を用いて補正する方法を提案しているようにも見受けられます。混乱を与えないためにも、従来のオフセット関数に関する議論をふまえた上で、2次関数補正法を提案すべきであると思います。

著者

上記を取り込んだ形で書き直しました。実用的なAES分析で、どの程度の絶対的なエネルギー精度が必要かは、議論をしてもなかなかコンセンサスが得られませんでした。統計的にみて、1eVの誤差範囲内なら1次オフセット関数、0.5eVが要求される場合は2次に拡張する必要があることを述べようと思いました。ただし、本文中にも述べましたが、2次関数を用いる際には横軸の非線形性が生じますので、解析等で問題が発生することが危惧されます。吉原さんたちの報告[5,6]では較正対象としてNiを扱っていますが、Ni MVVはCu MVV, Au NVVのエネルギー領域内にあり、Ni LVVはCu LVVに比較的近いエネルギーを有しています。Au, Ag, Cuの特性遷移でカバーしていない領域(例えば、200 eV前後、400 - 800 eV, 1000 - 2000 eV)にピークを有する元素に対してオフセット関数の有効性を調べ、誤差範囲の観点も考察にいれ、補正法を検討することが必要かもしれません。

後藤

1)要旨にAgもやった旨を入れておくべきでしょう。Agは何と言っても絶大な大きさと鋭さをもっており、S/Nは抜群ですし、バックグラウンドの平らなところに位置しておくことから、エネルギー位置も決め易くやはり標準の1つに加えたいですね。

著者

そのように変更しました。Agの扱いに関しては今後の標準化手順の中で議論していきたいと思います。

後藤

2)各データは何回測定していますか？そのstdは？と申すのもAuのMNNの0.1eVはあまりにも驚異的です。このあたりはSeah氏も値を修正しつつあり、当方にて念入りにやってもなかなか0.1 eVまで言うことはできません。

著者

試料ホルダのマニピュレータからの取り外しを3回行いました。Fig. 5に示したように、標準偏差の大きさは、4機関で0.2 eV, 0.5 eV, 0.4 eV, 0.3 eV程度でした。誤解を生じないように要旨の文章を変更しました。たしかにSeah氏も修正値を報告しており、J. Vac. Sci. Technol. A 15, 485 (May/Jun 1997)では、Cu MVV: 62.30 eV (doubletの平均値), Au NVV: 71.16 eV (doubletの平均値), Ag MNN: 357.81 eV, Cu LVV: 918.62 eV, Au MNN: 2015.73 eV (5 keV, n(E)) を推奨しています。私たちが一般的に使用している装置は市販品であり、装置更改の点からも最新の装置を常備することは不可能です。したがって、信頼できる標準値がコンセンサスを得られる状況に応じて、標準とすべき値を変更する必要があると考えております。

後藤

3)エネルギー位置は“計量学的: metrological”という手法で得られている値を信用して使うのが最もまともな校正法で0.1 eVが保証できます。関数近似やいくつかの処理法が考えられますが、それは特定の例ということで一般性に欠けると思います。当方では必要あって全ての計測器・素子を調べて使いますが、特にPCをコントロールに使ったシステムではPCから出した“エネルギー”はD/Aでアナログに変換されさらにDC/DCにて高圧に変換されますが、ここで大きな歪みが入ってきます。前

者のD/Aは抵抗の切替でアナログ信号を出力しますのでこの精度で性能が決まってきます。これは系統的に配置されていませんので、数値には乗せられません。当方のシステムではエネルギーの位置にはあまり依らずに0.6 eVの最大誤差が周期的に(ビットの切替により)発生します。また全体でこの程度のうねりをもっています。後者のDC/DC(HV)はアナログ的な非直線性が主ですが、特に入力“0”時に出力されるoffsetに注意しなければなりません。“0 eV”から掃引しようとするこのoffset分を電池でcancelしておかなければなりません。その他温度も効きます。

後藤

4)分析器は固有の歪みをもっており、これ又一般的に論じられず、又、従って関数近似も難しいと思います。これを関数に乗せることができるかどうか、私は疑問をもっております。

著者

経時変化の問題等がありますが、厳密な精度を要求しなければ、可能ではないでしょうか。というより、ある程度の誤差を許して関数化しない限り、データベースで提供されるスペクトルとの比較が可能となる範囲が非常に限定されてしまいます。Au, Ag, Cuで較正したなら、そのエネルギー付近にピークをもつ元素の比較しかできないということになってしまいますから。

後藤

5)エメリー紙のデータはたいへん重要と思われるます。?eVの範囲で影響がない!ということを強調しておくべきでしょう。

著者

実際に表面荒れを故意に起こした試料での測定結果が少ないので詳細な議論は避けました。可能であれば、研究会に分野別のワーキンググループをつくり、AESに興味をもつ機関で重要性を議論した後に共同実験を行い、統計的な議論ができればと思います。試料の純度、蒸着膜の可否についても同様に考えております。

後藤

6)汚染や吸着でエネルギー位置に差が出ないのはValenceが関与しない遷移のはずですから、遷移を

特定して発表して戴ければ以後たいへん役に立つこと信ずるにカタイ！

著者

測定対象の遷移は Table 1 に示してありますが、7 ピーク中5つが Valence が関与しています。そのいずれもが汚染による有為な変化はありませんでした。表面汚染によるピーク位置の変化も今後の検討課題となりうるのでしょうか？

後藤

7) 位置の再現性については温度の影響がたいへん大きく、0.1 eV の精度を維持するには $DT < 1^\circ\text{C}$ にはしておかなければならないと思いますが如何？

著者

先生の標準器の精度を維持するにはこの環境が必須かと思えます。しかし、一般的に分析装置の設置された部屋を定常的に 1°C の変化に抑えこむことは現実的ではありません。また、6) 項でも述べましたが、ユーザーがどの程度のエネルギー精度（再現性）を必要としているのかにもよります。今回報告したワーキンググループ内では、1 eV から 0.5 eV 内に誤差が収まれば十分ではないかとの意見が大勢でした。その程度の誤差に収めるためには、機械的・電気的な観点からはどの程度の環境維持が必要となるのでしょうか。機会があったらお教えいただければ、今後の装置設置環境の目安になると考えられます。

後藤

8) ピークの裾が重なる場合は文章中にあるようにエネルギーの位置が変わります。また分解能によっても変わりますが、これはピーク形状が非対称のときになるはずで、バックグラウンドの形状によっても見かけのピーク位置は変わってきます。特にバックグラウンドが急な場合はピークとならず“こぶ”か“うねり”のようになりますが、全て重要な信号につきシミュレーションでピーク分離をして報告して戴きたく思います。当方のマニュアル的なピーク検出では、例えエネルギーを 10 ppm で決めることができても、このようなピーク（見かけ）を示さないものについては全く無力です。このようなピークについては PC の記録より、おおざっぱなバックグラウンドを PC で描いてこれを差し引き、ピークの形にして（コブやウネリを）PC のエネルギーデータより位置を決めるが、

前述の如く 0.6 eV p.p の誤差が必然的に含まれてしまいます。

著者

ピーク分離の問題はそう簡単には片づかないと考えます。少なくとも、今回のワーキンググループのメンバーで議論させて下さい。