

## 話題

話題「感度係数の背景」(JSA Vol.3, No.3 p699-703, 田中彰博、鈴木昇) についてのコメント

Comment on "Background of the Sensitivity Factors of Auger Electron and X-ray Photoelectron Spectroscopies" (JSA Vol.3, No.3 p699-703 by A. Tanaka and N. Suzuki)

一村信吾  
Shingo ICHIMURA

電子技術総合研究所; 〒305 つくば市梅園1-1-4  
E-mail; shingo@etl.go.jp

(1998年1月8日受理)

上記は、「表面分析の定量評価と理論の役割」に関する田中の予稿の中での感度係数に関する議論<sup>1)</sup>を踏まえて、JSA Vol.3において話題提供されたものである。電子分光法で定量分析を行う際に利用される感度係数に関して、様々な観点から議論が進められている。そのためその要点を抽出することがいささか困難ではあるが、ここでは、次の様に田中の論点をまとめる。

上記においては、まず参考文献1)での

①化合物の評価を行うためには、化合物を標準試料として使用した感度係数を使う方が、純物質を標準試料として選んだ感度係数を使うよりも、定量評価の精度を上げやすい。

という指摘を踏まえて、

②純物質を標準として定めた相対感度係数を使う定量評価と、化合物を標準物質として定めた相対感度係数を使う定量評価に関して比較検討を行うとの問題提起がなされ。その上で、

③感度係数には、減衰距離(非弾性平均自由行程)など、マトリックスに依存する物理パラメータが含まれているため、1つの元素に対して1つの感度係数を使っている現状に対する問題点。

④純物質に対して求めた相対感度係数を用いて定量評価を行う現状に対する問題点と、適切な標準試料をもとに感度係数を求めて定量分析を行うことの重要性。

などが議論されている(様に思われる)。

これらに対する著者のコメントを述べたい。

議論に当たって、まず、感度係数を使う定量方法に対する著者の考えを明らかにしておきたい。

ここでは、AESやXPSのハンドブックに与えられている様な(相対)感度係数を用いて、主に組成未知の試料を定量評価する方法を、感度係数を使った定量方法と考える。ハンドブックでは、通常、1組の標準試料のセットを選び、その試料を用いて各元素のピークの(相対)感度係数が実験的に求められている。

このため、著者としては、測定したい試料の種類に応じて、同じ元素、同じピークでも異なる感度係数の値を選択して使う方法(例えば、シリコン基板の定量分析を行う際には純Siから求めたSiの感度係数を使い、SiO<sub>2</sub>薄膜の定量分析を行う場合にはSiO<sub>2</sub>から求めたSiの感度係数を使い、シリサイドの定量分析の際には組成既知のシリサイドから求めたSiの感度係数を使うなどという方法)は、ここで考える感度係数を使う定量方法からは区別して考えたい。

確かに、良く測定対象となる試料系に対しては、その試料系に適した標準試料の感度係数を実測して、それを常用する事も多いと思われる。上記③で田中等も指摘しているように、感度係数にはマトリックスに依存する物理パラメータが含まれているので、そのような感度係数を使う方が確かに定量精度は改善される。

しかし、このような例は、むしろ、Reference Standardsを用いた定量法(即ち、測定対象に近い組成既知の物質を準備して、それとの比較から組成

を推定する定量方法)と類似のものとして、ここでは区別して考えたい。このような方法は、測定対象となる試料の組成がほぼ判っている場合のみ適用できる。それに対して、ここで議論すべき感度係数を使う方法とは、組成未知の試料に対して適用される方法と位置づけるからである。

ハンドブックに与えられた相対感度係数を使う方法では、通常、十分な定量精度は得られない。高い定量精度を望むには、適切なReference Standardsを使って測定する以外の方法は無いであろう。それでも感度係数を使う定量方法が行われ、現在、その手順の国際規格化 (ISO化) が進められている背景には、その簡便さ故のメリットがあるからと考える。

感度係数を使う定量方法が簡単である背景には、1つの元素xに対して1つの相対感度係数 ( $R_x$ ) が定義され、その値を用いれば、

$$C_x^m = \frac{I_x^m / R_x}{\sum_j I_j^m / R_j} \quad (1)$$

で一義的に元素xに対する濃度  $C_x$  を算出できることにあると思われる。ここに、 $I_x^m$  は、組成未知の試料に対して測定された元素xの信号強度を表す。

このため、上記③に指摘された問題点から生まれてくる次の様な考え方、即ち、あらかじめ一つの元素に対して複数の感度係数を測定しテーブルにしておくという考え方には、著者としてはメリットを感じない。むしろ、感度係数の選択に迷う (どちらの感度係数を使った値が正しいかの確信がない) ことのデメリットの方が大きくなるのではないかとも思う。

例えば、Siについては純Siと純SiO<sub>2</sub>を準備し、そのそれぞれに対して相対感度係数を実測してテーブル化されていたとしよう。このような場合でも、ほとんどの未知試料に対しては純Siから求めたSiの感度係数が使われ、純SiO<sub>2</sub>でもとめたSiの感度係数を用いようとするのは、定量分析の対象がSiO<sub>2</sub>関連の試料だけに限られると想像する。更に、SiO<sub>2</sub>/Siの層構造試料があり、これを深さ方向分析してその不純物組成を求めようとする。このとき、SiO<sub>2</sub>領域、及びSi基板領域は問題無い。しかしその中間 (境界) 領域では、SiとSiO<sub>2</sub>のどちらの試料から求めた感度係数を適用すべきか判断できないのではない

か。

このような観点から、著者は、“1元素に対して1種類の感度係数を準備し、近似ではあるにせよ、曖昧性の無い手順に従って定量組成を出すこと”を、感度係数を使った定量補正法の目的及び役割として許容すべきものと考えている。

次の問題は、このように1元素に一つの感度係数を与えるとき、その感度係数を測定する試料として、純物質がよいか、化合物が良いかである。この問題が、上記②と関連している。例えば純Siを使ってSiの強度を測定すべきか、それともSiO<sub>2</sub>を使ってSiの強度を測定すべきか、そのどちらが定量評価に有利か、ということになる。

このため、まず、プローブビームと励起される信号強度との一般的な関係を記述する。信号強度の測定に当たっては、特定の信号だけを選別するためのフィルター (分光器) やS/Nを高めるために特定の検出器が使われている。これらの透過・検出効率を、それぞれF, Dで表わす。ある標準物質について、その物質中でのX元素の濃度を  $C_x$ 、検出する信号強度を  $I_x$ 、で表す。このとき、プローブビームの強度を  $I_p$  とすれば、

$$I_x = I_p \cdot C_x \cdot n \sigma_x \Delta Z_x \cdot FD \quad (2)$$

と記述できる。ここに、nは測定対象物質の原子密度 (単位体積あたりの原子数)、 $\sigma_x$  は対象物質中の元素xの原子1個から注目する信号を励起する際の励起断面積である。また  $\Delta Z_x$  は信号の検出深さ (田中らの議論では減衰距離) である。

AESやXPSのハンドブックで使われている相対感度係数は、(2)式の強度と、特定の信号 (例えばAg-MNNやF-1sなどの) 強度との比から定義される感度係数である。即ち、

$$R_x = \frac{I_x}{C_x} = \frac{n_x \sigma_x \Delta Z_x}{n_s \sigma_s \Delta Z_s} \quad (3)$$

で与えられる係数である。ここで添字sは、特定の信号強度を測定するために用いた標準物質 (例えば純AgやLiF) に関する量であることを示す指標として用いた。

(2) 式と同様に、未知試料（指標mで識別する）に対するx元素の測定信号強度を

$$I_x^m = I_p \cdot C_x^m n^m \sigma_x^m \Delta Z_x^m \cdot FD \quad (4)$$

と表すと、(1) 式は、(2)、(3) 式を使って

$$C_x^m = \frac{I_x^m / R_x}{\sum_j I_j^m / R_j} = \frac{\frac{C_x^m \sigma_x^m \Delta Z_x^m}{n_x \sigma_x \Delta Z_x}}{\sum_j \frac{C_j^m \sigma_j^m \Delta Z_j^m}{n_j \sigma_j \Delta Z_j}} = \frac{C_x^m K_x^m}{\sum_j C_j^m K_j^m} \quad (5)$$

ただし、

$$K_x^m = \frac{1}{n_x} \frac{\sigma_x^m \Delta Z_x^m}{\sigma_x \Delta Z_x} \quad (6)$$

となる。

これから、正しい定量組成は(6) 式の値が選択したすべての標準物質に対して同じ値を持つ場合に与えられることが判る。これは、どの様な標準試料のセットを選択しようとも、当然期待できない。同様に、(6) 式を見る限り、化合物を標準物質としてあらかじめ選択しておく方が、より近い値を与えるという根拠は得られない。従って、著者の考えは、どちらを利用しても優位性は主張できないとするものである。

逆に、実験的な立場からは、純物質を中心に標準試料のセットを選択し、感度係数を求める方法に利点がある。化合物や合金試料を標準試料とする場合、その表面の清浄化手段によって表面組成が変わってしまい、(3) 式を使って正しい相対感度係数が求められない恐れがあるからである。

最後に、感度係数を使ってより正しい組成を見積もる方法に関して述べたい。(5)、(6) 式から明らか様な様に、マトリックスに依存する補正項を考慮に入れることで精度が改善される。これは、(1) 式に対して(6) 式の逆数をかけて見積もる事になる。即ち、

$$C_x = \frac{\frac{I_x^m}{R_x} \frac{n_x \sigma_x \Delta Z_x}{\sigma_x^m \Delta Z_x^m}}{\sum_j \frac{I_j^m}{R_j} \frac{n_j \sigma_j \Delta Z_j}{\sigma_j^m \Delta Z_j^m}} \quad (5)$$

で求めれば良い。ここで、補正項のなかに入っている原子密度を見積もる上で、純物質標準の場合の方が簡単に数値が求められる利点も指摘できよう。 $\sigma_x$ ,  $\Delta Z_x$  などの他の補正項は、背面散乱係数補正やTPP式による非弾性散乱補正などの計算に頼るしか手が無い。この観点でも、現時点では、純物質標準の方がデータとして充実している。

#### 参考文献

- 1) 田中彰博、Proc. of the Practical Surface Analysis 1997 (Tokyo, June 18-20, 1997) p166-171