

話題

一村による「感度係数の背景」についてのコメントを巡っての議論

Replies and Discussions to the "Comments on 'Background of the Sensitivity Factors of Auger Electron and X-ray Photoelectron Spectroscopies'"

田中 彰博
Akihiro TANAKA

アルバック・ファイ株式会社；〒253-0084 茅ヶ崎市円蔵 370
E-mail: atanaka@pp.iij4u.or.jp

(1998年1月13日受理)

雑談的導入

最近SiO₂は、どの学会誌を見ても激しい議論は見かけなくなりました。Surface and Interface Analysisに、時折はあるのですが、それにしてもきわめて手短なものばかりのようです。恐らくは過去の日本では有ったのかもしれないが最近ほとんど見かけないと思います。このような形(激しいがどうかは分かりませんが思い切り考え方をぶつけ合う)の議論を、レポートを巡って出来ることが何よりも幸福に思います。SASJ自身の活力もこのような点にあるのではないのでしょうか。

議論は、問題点を明らかにしあうために、一村の議論にせよ小生の議論にせよ、いずれも隙だらけとも言える記述をしています。それに対して、揚げ足を取るような不毛な議論は出来る限り避け、本質をえぐり出すような議論にしたいと思います。

問題提起?に対して、ふ〜んと聞き過ごしてしまわない反応性を、私も保ちたいと思います。雑談はこれぐらいにして、以下本論です。

一村コメントの順に従って筆者の考えを述べるが、その前に、以下の議論はすべて透過関数補正が行われた後であることを前提に進めることをお断りする。さもなければ、例えば共通の感度係数を考慮すべき根拠は失われるためである。

区別されるべき二つの方法か?

一村は、話題「感度係数の背景」についてのコメントにおいて二つのタイプの感度係数法を挙げた。一方をAESやXPSのハンドブックに与えられているような(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とし、もう一方をReference Standardsを用いた定量法とした。そうした上で、「ここでは区別して考えたい」とする。

この点に対して筆者は次のように考える。

本来AESやXPSのハンドブックに掲載されている感度係数は、「Reference Standardを用いた定量法の一部として「簡便化」するため便宜的に利用される」と位置づけられるべきである。従って、「定量値を求める作業」を行う上では、「XXパーセントを超えるかもしれないが、大体その程度までの誤差があるかもしれないことを受容するならば利用しても良い」という方法であろう。その意味で、実用という観点からはXXという数値を小さくして行くことには大いに意義がある。簡便な方法であって、かつ正確さを高めることが出来るならばこの点も多大な意義があると言える。

二つの方法として区別することが可能か?

一村が「区別して考えたい」とした二つの方法は、「適切な参照試料を測定して定量のための係数を定める」という手続きこそ異なるが、同じ方程式を用いて定量計算を行うものである。

「(不適切かもしれないが、)適当に選んだ試料を測定して先験的に求めた感度係数を用いる」という操作は、「テーブルを作成するために用いた装置」と同じ特性を持った装置を使う限り、その試料を「参照試料として測定する」という操作を行ったことと、本質的に同じである。従って、計測を行う時刻が異なることを無視するならば、これら二つの方法の間には全く差がない。

こうした点は、「感度係数法を用いて組成を算出した」という記述ではなく「どの試料に対して、どのような物質を参照試料として選択し、どのような方法で組成を算出したか」というプロセスの記述が必要なのだとすることを意味している。通常行っている、装置に付属の感度係数を用いて組成を算出した場合を挙げれば、「マニュアルやハンドブックに記載されている物質を参照試料として、予め類似の装置で測定しておき、そのデータを基準として今日の測定を行った結果から組成を算出した」ということを意味している。従って、今日の試料に対して、参照試料として用いられた物質がどの程度適切であるかということに対しては、予め判断をして測定を行うわけではなく、後から参照試料としての適否を判断することになる。(現実には、これを省いてしまう人が多いかもしれない) さすれば、ここで必要なことは、「利用した感度係数の適否が、ユーザーによって判断されること」だと筆者は考える。

従って、より正しい解析結果を得る、あるいは結果を得た人間が自分の判断で組成値を算出することができるようにするためには、「どのような参照試料を選択することがより適切か」、「どのような解析手続きを利用することがより適切か」という基準が、現在の時点ではまだまだ不十分かもしれないが、今後情報として整備されて行かねばならないと考える。このように考える理由は「感度係数法とあり得る誤差」の項で述べる。

「一つの感度係数」「複数の感度係数」のメリット・デメリット

一村は、一つの元素に対して複数の感度係数が存在することに対して、「選択に迷う」というデメリ

ットを挙げ、一つの感度係数に対して簡便さというメリットを挙げる。

筆者は、複数の感度係数がテーブル化されているときでさえも「簡便さを失う」ことは全くなく、例え誤ったと考えられる係数を報告者が用いた場合でさえも、過程が明確になるメリットが上回ると考えている。

報告を記述する人間にとって、引用すべき数値が一つしかないということは、「簡便である」というメリットを生むかもしれないが、その係数をどのようにして求めたかと云うことに対する配慮を欠くという、より大きなデメリットを生じせしめると考える。複数の係数があるならば、そのうちのいずれを選ぶかという時点で、Reference Material(s)についての記述が必要であることに必ず思い至る。即ち、どのReference Materialによる感度係数を用いたかと云うことが報告には必ず記述される。しかも報告者は、一つしかない場合のように、その値が単元素から得られたものであるのか化合物から得られたものであるのかということをおぼろげに忘れることはない。すなわち、報告書を記述する過程の中で、測定試料における組成を記述するために、それに近いと考える物質を選択することになる。どの選択であるのかということが明確であるならば、他の感度係数に変更して値の変更を後から行うことも難しくはない。

感度係数一つしかないということは、必然的に大きな誤差を伴っていることも予想させる。しかし、「規格に合致している」ことが免罪符になるようにして、大きな誤差をともなっている値が大手を振って報告される様な事態は避けねばならないと考える。どの程度の誤差を予想しておくかと云うことについて、次の「感度係数法とあり得る誤差」の項で述べる。

感度係数法とあり得る誤差

ここで、純Siと純SiO₂を用いて感度係数を決定し、それに基づきSiO₂を定量評価した際にあり得る誤差について検討し、その誤差が許容しうるものであるか否かということを検討する。

オージェ電子分光法(AES)の場合を例に考えてみる。AESの場合には、純銀を基準とする純Siの感度係数は、純銀と純Siを並べておき、二つの試料が許容誤差の範囲で同じ測定位置に取り付けられた時の銀に対する信号強度比によって定められる。こうして、Si LMMオージェ電子ピークを測定し感度係数を定める。

標準状態における酸素は気体であるために、酸素の感度係数は化合物を用いて定めるしかない。感度係数を定めるためには、例えばMgO[1]が利用されている。ここでは、SiO₂を用いて定義する。方法は、SiO₂とAgを同じ位置に置き、SiO₂におけるO KLLオージェ電子ピークの強度を測定する。この強度を3/2倍して、酸素の感度係数とする。この測定中には、損傷によって酸素が脱離するような現象は起こらないように制御されていたものとする。

これで、純物質を用いたSiの感度係数と、化合物を用いたOの感度係数が得られた。この感度係数を用いたときにSiO₂はどのように測定されるかということが、一つの感度係数という場合の誤差の例を与える。

現時点で利用頻度が高いので、スペクトル形状は微分形を用いる。すると、SiO₂を計測したときと、純Siを測定したときのSi LMMオージェ電子ピーク強度は、SiがSiO₂の8倍程度ある。

従って、Siについて一つの感度係数を、純Siを元にして定めるならば、SiO₂を測定したとき、「Siは1/8存在し、Oは2/3存在する」という結果が得られる。すなわち、このようにして評価される結果は、SiO₂である。この場合には、33%となるべきSiが16%と評価されたのであるから、誤差は<20%と云うわけである。通常20%以内の誤差と評価している場合は、どのような値に対して定義を明らかにすることはせず、この誤差のことを指している場合が多い。しかしながら、果たして許容できる誤差であろうか？

この系の場合、本来評価したい値は、Siに対してのOの比率であることも多いであろう。その意味で考えれば、2となるべき数値が16/3となったのであるから、誤差は167%である。誤差として示された値を見

ると、現実的な感覚としてはこちらの値の方が適切と考えられる場合も多々ある。まさかとは思いますが、こちらで20%以内と考えたり、説明したりしている場合は無いだろうか？

定量式の考察から得られる知見

一村は、「 $I_x = I_p \cdot C_x \cdot n \cdot \sigma_x \cdot \Delta Z_x \cdot F \cdot D$ という基本式を元に物理的な展開を行い、 K_{mx} という値が標準として選ばれるすべての標準物質に対して同じ値を持つ場合に正しい定量組成が与えられる。このすべての標準物質に対して同じ値ということがあり得ないので、どちらを利用しても優位性は主張できない」と主張する。

この意味を、筆者は次のように考えた。すなわち「化合物から決めた感度係数といえども、化合物の種類が異なれば感度係数の値が異なっている。これは先に筆者が主張した基本思想でもある。化合物の種類が分かっているわけではないので、もし異なった化合物から決めた感度係数を用いたならば、多かれ少なかれ、定量計算して求めた値は異なることになる。それならば、純物質から求めた感度係数を用いる場合と本質的に異なることは無いのであるから、取り立てて化合物標準の感度係数にこだわるべきではない」。

次の部分は、この理解に基づいて述べる。

筆者は、この手順に基づく推論は、本質的に欠けた部分を持っているように思う。それは、物理的・数式的には合理的ではあっても、物質の化学状態に対する配慮をあまりに欠いていると考えるからである。もちろん、まったく未知の物質に当たって、それを測定する可能性を否定するものではない。しかし、例えばオージェ電子スペクトルの形状がまったく同じであるにもかかわらず、化学状態が異なるということはあるものなのであろうか？ 物理的に一筋道に乗っている推論の方法は、確かに推論の手順としては、異なった値を求める可能性を減らすであろう。しかし、スペクトルを解析し、他の分析手段を組み合わせ、といった「分析」の定法からはあまりにもかけ離れるのではないだろうか？

スペクトル形状の解析を行うならば、可能性のある状態の数はきわめて限られるであろう。ワイドスキャンスペクトルを見るならば、存在する元素から可能性のある化学状態は数に限りがあると思われる。そこへ、測定に伴う損傷が、可能性のある状態の数を更に少なくするであろう。

一村の解析では、組成を求める手順の一つについて検討している。実際の試料を見て採用される解析手順の中には、少しでも正確で精度の高い結果を求めるならば、組成を求めるという判断の他に、化学状態を推定しながら組成を求める手順が加わる。また、化学状態を知ることの出来るスペクトルは十分頻繁に観察されるであろう。従って、解析は、それが将来のものではなく今すぐのものであっても、一つの感度係数の値で満足できるものでは決してない。

マトリックスに依存する補正項と取り扱い

一村の挙げる方程式の(5)(6)から導かれる結論として、「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」としている。この議論は、再び重要な前提を暗黙の内に認めることによって成立している。それは、「周囲に存在している元素成分が異なっても、目的元素の化学状態は解析に用いようとしたReference Materialsと同じ化学状態にあって、スペクトルの形状が同じだ」ということである。この仮定を受け入れない限り、どのようにマトリックス補正を行っても、先のSiとSiO₂から生じてくるような大きな問題を解決することは出来ないと考える。

純物質標準の感度係数を用い、マトリックス補正を実施することについての筆者の位置づけは次のようなものである。まず、これは組成を算出するための方法の一つではある。しかし、この方法が適切に利用できる範囲は、合金のように化学状態が金属状態として受け入れられるような範囲である。すなわち、ただ一つの係数でしかなくとも、Reference Materialsとしてどのような物質を利用したかということが明示されていないならば、適切な利用を望むことは出来ない。すなわち、一つの元素に対して多く

の感度係数を持っている状態と一つしかない状態との間には、情報量が多いか少ないかという違いしかない。とすれば、我々が欲しいデータベースを将来にわたって作成することが定量の正確さと精度を向上させるために必要なことだと考える。

標準的に行うべき解析の手順

透過関数補正が終了した後のスペクトルを検討するとき、影響の大きさを順に挙げるならば、まず「化学状態」があり、化学状態についての推定が終わった後に「マトリックス補正」が意味を持つてくると考える。即ち、

- (1) 表面に存在する元素とスペクトルの形状からあり得る化学状態を推定する。
- (2) マトリックス補正が必要ならば施すという手順であろう。この中で(2)については、計算に頼るしか手がないのであろうか？

SASJの中には、薄膜作成など非常に良く制御された実験を行える環境にある方々もいる。その様な能力を生かした、ラウンドロビンのような形で、データベースを積み上げるということは、従来の材料別委員会と同じような意味があると考えられる。また、表面分析の正確さと精度を向上させるための基礎になるであろう。

まとめ：感度係数は、化合物基準なのかそれとも純物質基準なのか？

以上の議論から明らかになったことは、

- (1) 下地シリコンの上の酸化膜(SiO₂)を解析するような場合、化合物(SiO₂)標準の感度係数を用いているならば、酸化膜の測定中はSiO₂が存在し、下地の測定に移ったときには100%-Siという結果を得ることができる。これに対して、純物質標準の感度係数では、どのように補正してみてもSiO₂という解析結果を得ることが困難である可能性も存在している。

すなわち、化合物標準の感度係数が不可欠である。多くの化合物に対して、データ収集することが望まれる。

- (2) Fe-Cr-Ni-Moの様な合金を測定する場合、純金属標準の感度係数は有効に利用できると思われる。このような場合には、マトリクス補正も意味がある。
- (3) 標準物質として多くの化合物を適切な基準の元を選択し、そのようなセットを設定することには意義がある。標準試料セットとして販売する意義は大きいと考える。
- (4) 透過関数補正の方法を確立したならば、ある標準透過関数に向けて各装置の補正を行うことによっ

て、標準試料セットではなく、丁寧に測定された標準データを元にして組成を求めることも可能になる。

References

- [1] L.E.Davis, N.C.MacDonald, P.W.Palmberg, G.E.Riach and R.E.Weber: Handbook of Auger Electron Spectroscopy 2nd ed., Perkin-Elmer, Physical Electronics Div., Eden Prairie Minnesota (1976).