

## 講義

# AES における高エネルギー分解能測定時のエネルギー軸校正

阿部 芳巳

シーエーシーズ(株) 横浜分析センター 〒227-0033 横浜市青葉区鴨志田町 1000

e-mail: yosimi@rc.m-kagaku.co.jp

(2002年5月20日 受理)

最近のオージェ電子分光(AES)装置では、同心半球型エネルギー分析器(CHA)を搭載した機種が登場によって、X線励起スペクトルと同等の高エネルギー分解能測定が可能になっている。このためAESのエネルギー軸校正法に関するISOの標準化規格案でも、低エネルギー分解能用と高エネルギー分解能用に分けて2つの手順が検討されている。本稿では、高エネルギー分解能測定に焦点を当てて、AESエネルギー軸校正の問題を採り上げる。

## Calibration of Energy Scale for High Energy Resolution AES

Yoshimi ABE

Yokohama Laboratory, Center for Analytical Chemistry and Science, Inc.  
1000, Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama 227-0033

(Received: May 20, 2002)

Improvement of modern system in Auger electron spectroscopy (AES) can provide spectra with high-energy resolution as high as X-ray excited spectra, using concentric hemispherical analyzer (CHA). ISO standardization procedure for calibration of the kinetic energy scale in AES has been progressing as two plans for the medium-energy resolution and high-energy resolution. In this article some problems in the calibration of the energy scale for high-energy resolution AES are briefly described.

### 1. 緒言

オージェ電子分光法(AES)やX線光電子分光法(XPS)をはじめとする電子分光法で得られるエネルギースペクトルでは、「横軸=エネルギー軸」と「縦軸=強度軸」の精度や確かさが重要であり、そのために軸の校正に関する標準的な手続きが検討されている。

今から20年前に、アメリカのASTM E-42委員会が行った28機関参加のAESエネルギー軸に関するラウンドロビンテストでは、Cu-M<sub>2,3</sub>VVピーク位置で~7eV, Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub>ピーク位置で~32eV(!)もの機関間のエネルギー差が報告されている[1]。その後、SeahらによってAESエネルギー軸校正の基準となるエネルギー値が提案される[2]など、国際的な標準化の進展に伴い、例えば、VAMAS-SCA-Japanの11機関

が参加したAESラウンドロビンテストでは、藤田らによって簡易較正方法として一次関数型のスペクトロメーターオフセット関数が提案され、Ni-M<sub>3</sub>VV, Ni-L<sub>3</sub>VVについて、機関間のエネルギー値の分散を1/6~1/3に減少できることが報告されている[3]。

表面分析研究会(SASJ)においても、AESエネルギー軸校正の標準化に向けて、鈴木による問題提起[4]から、関根による解説[5]、名越、小泉によるTASSAレポート案の提案[6]、鈴木らによるラウンドロビンテスト報告[7]などの活動が鋭意進んできている。

こうした活動の成果を踏まえて、最近になって、XPSエネルギー軸校正法に関するISO規格(ISO15472)と、AESエネルギー軸校正法に関するISO規格案が橋本らによって紹介されて

いる[8,9]。それによると、AES については元素分析用の“低エネルギー分解能測定用”と、化学状態分析用の“高エネルギー分解能測定用”に、2通りの較正手順が検討されている。高分解能測定用の規格案では、「相対エネルギー分解能が一定となる減速比一定モード (CRR; Constant Retarding Ratio) では  $\Delta E/E \leq 0.2\%$ 、絶対エネルギー分解能が一定となるパスエネルギー一定モード (CAE; Constant Analyzer Energy) では分解能  $\leq 1.5\text{eV}$ 」が適応基準とされている[9]。

しかしながら、従来の標準化を目指した活動では、通常の低分解能 ( $\Delta E/E \sim 0.5\%$  前後) 測定を前提にした取り組みがほとんどで、高分解能測定まで含めた検討は、Seah らの報告例[10]の他、多くはなされていない。そのため、エネルギー軸の較正手順を高分解能測定まで含めて標準化していく上では、まだ幾つかの課題が残っているように思われる。

例えば、規格案[9]では Cu と Au または Al の 2 つの純物質を試料に用いて、Cu-M<sub>2,3</sub>VV, Cu-L<sub>3</sub>VV, Al-KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub>, Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub> などの AES ピークを基準とすることになるが、特に Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub> ピークは、エネルギー分解能の差によってピーク位置のシフトが大きい[2,5,10]という問題がある。観測される AES ピーク位置がエネルギー分解能次第で刻々と動いてしまうようでは、基準エネルギー値への補正関数が一義的には決まらないことになってしまう。

そこで、本稿では、AES 高エネルギー分解能測定を行う機会の多い[11]同心半球型アナライザー (CHA) 搭載機種を用いて、標準試料のピーク位置の分解能依存性を実測し、AES 高分解能測定時のエネルギー軸較正に関する問題点を採り上げたい。

## 2. 実験

### 2-1. 試料とその調製

#### (1) Au, Ag, Cu 板

手元にあった 99% 以上の純度を有する金属板 (正確な出所は不明) を適当な大きさに裁断して利用した。紙ヤスリで粗研磨した後、ラッピングフィルム (粒度 1 $\mu\text{m}$ ) で最終研磨した。研磨後に、エタノール脱脂洗浄、純水洗浄を行って AES 装置に導入し、Ar イオンスパッタにより表面汚染や自然酸化皮膜を除去した。

研磨表面には研磨傷が残った状態で、鏡面仕上げまでには加工されていないが、鈴木らによれば故意に表面を荒らした試料でもエネルギー値に大差ないという報告がある[7]。

#### (2) Au 蒸着膜

金属板を鏡面仕上げまで研磨するには或る程度の装備と労力が必要になる。労力をかけずに表面平滑な標準試料を得る方法としては、元々平滑加工された Si ウェハなど Au を蒸着して使用する方法が考えられる。鈴木らによるラウンドロビンテストでも、バルク材か蒸着膜かという試料の種類は問題にならないことが報告されている[7]。

本稿では、Au のマトリクスバックグラウンドを低減させる目的から、軽元素の C で構成される高配向性グラファイト (HOPG) を利用して、その表面にイオンコーター (日立製 E101) で 3 分間 Au を蒸着した試料も用意した。蒸着後、そのまま AES 装置に導入し、Ar イオンスパッタはせずに測定に供した。

#### (3) Al 箔

市販の Al フォイル (三菱アルミ製) を使用し、そのまま AES 装置に導入した後、Ar イオンスパッタにより表面汚染や自然酸化皮膜を除去した。

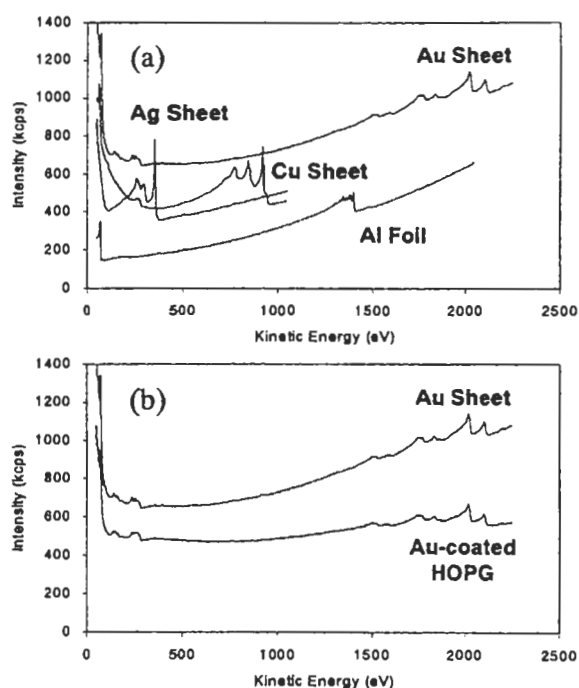


Figure 1. Wide-scan AES spectra from Al, Cu, Ag, Au and Au-coated HOPG.

装置内でのスパッタクリーニングに使用した Ar イオン銃の条件は、イオンエネルギー1.5keV、イオン電流 250-300nA、照射面積 $\sim 1\text{mm}^2$ であった。スパッタクリーニング後に測定したワイドスキャン AES スペクトル(Fig.1)では、僅かながら C, O 等の残存が認められた。また、Ag, Au 板表面には研磨を同時に行った Cu の汚染が微量ながら認められた。

## 2-2. AES スペクトル測定

測定はすべて VG 社製 FE-AES 装置(機種名 Microlab 310-F)で行った。装置内に常備している純 Cu のファラデーカップで 1000eV 位置のバックグラウンド強度をモニタリングし、強度が最大となる試料面の高さを分析位置に決定した。決定した分析位置に電子銃のフォーカス位置を固定し、試料交換の都度、試料面がフォーカス位置に一致するように高さ調節を行って、試料面の高さを一定に保った。AES スペクトルは以下の条件で収集した。

### (1) 電子銃

フィールドエミッション(FE)を電子源に用い、ビームエネルギーは常用の 10keV とし、ビーム電流は 8.7nA に設定したが、数日間の測定期間中には 8.5-8.8nA の範囲で変動がみられた(使用した FE 銃は既に 2 年半連続使用しており、ライフ末期で電流の長時間安定性が悪化)。

電子ビームは走査させずに試料表面に静止照射したが、測定の前後で試料ドリフトによる測定点の位置ズレはみられなかった。尚、電子線照射に起因する表面汚染はピーク位置に影響しないことが鈴木らによって報告されている[7]。

### (2) 分光器

インプットレンズを前段に配した CHA をアナライザーに用いた。相対エネルギー分解能が一定となる CRR モードと、絶対エネルギー分解能が一定となる CAE モードを併用して、CRR = 2, 4, 5, 8, 10, 20, 40; CAE = 200eV, 100eV, 50eV, 20eV, 15eV, 10eV などの条件に装置分解能を展開しながらデータ収集した。\*

この装置で得られるエネルギー分解能モー

\* 本稿では、装置分解能の設定条件として CRR モードではその減速比を、CAE モードではそのパスエネルギーを用いて記述する。

ドと 1keV ビームの弾性散乱ピーク半値全幅(FWHM)との関係を Fig.A に示す(1996 年取得データ)。図からこのときの入射ビームのエネルギー幅は $\sim 0.5\text{eV}$ 程度と見積もられ、CRR モードでは、 $\Delta E = 20/\text{CRR} (\text{eV}) @1000\text{eV}$  すなわち  $\Delta E/E = 2/\text{CRR} (\%)$ となるように設計されている。

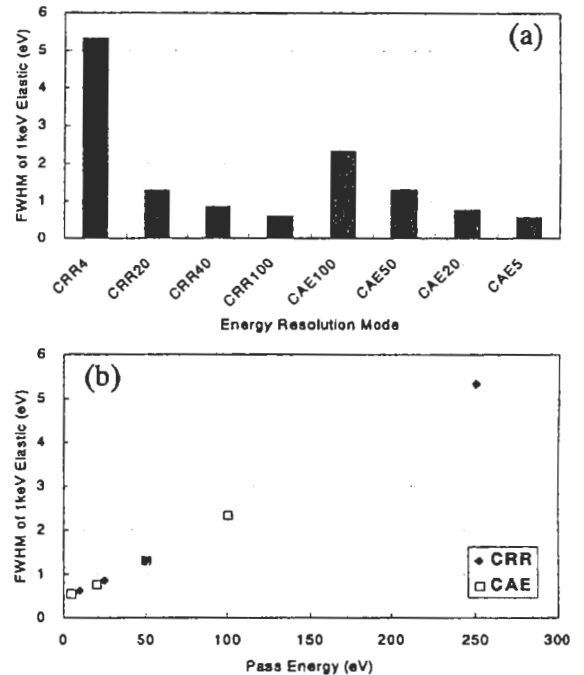


Figure A. FWHM of 1keV elastic peak as a function of (a) energy resolution mode and (b) pass energy.

### (3) ジオメトリー

試料は水平面から $30^\circ$ 傾斜させた。このとき、電子線の入射角は表面垂線から $30^\circ$ で、分光器への出射角も $30^\circ$ となる。

### (4) 収集条件

注目ピークを含む 30-120eV のエネルギー範囲を、エネルギーステップ 0.2eV、取り込み時間 100ms、掃引回数は適宜(5-100 回)、でデータ収集した。本来、エネルギーステップは 0.1eV 以下が望ましい(TASSA レポート案[6])と考えられるが、本稿では、エネルギー分解能を種々展開してデータ収集を行ったことと、高エネルギー分解能測定時には感度低下を補うために積算時間が長時間に及ぶ(例えば、100eV のエネルギー範囲を 0.2eV ステップ、取り込み時間 100ms、掃引回数 50 回、でデータ収集すると、42min を要する)ことを考慮して、0.2eV ステップ収集とした。

### 2-3. データ処理

スムージングやバックグラウンド差引、数値微分などのデータ処理などは全く行わず、測定ままの  $E \cdot N(E)$  または  $N(E)$  スペクトルから直接ピークエネルギー値を読みとった。この際、Cu-M<sub>2,3</sub>VV のダブルレットピークについては、接線を引いて接線との交点をピーク位置とした[2]。

本稿に掲載した AES スペクトルのエネルギー軸は観測ままの未校正であり、仕事関数を 4.0eV と設定したフェルミ準位基準の運動エネルギー表示となっている。

## 3. 結果と考察

### 3-1. エネルギー分解能とピーク位置シフト

Al-KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub>, Cu-M<sub>2,3</sub>VV, Cu-L<sub>3</sub>VV, Ag-M<sub>4</sub>NN, Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub> の 5 つの AES ピークについて、まず、CRR( $\Delta E/E$ ) = 4 (0.5%), 10 (0.2%), 20 (0.1%) の 3 条件で装置分解能を展開しながらデータ収集した。得られたスペクトルを Fig.2 に示す。Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub> については、Au 板と HOPG 上 Au 蒸着膜の 2 試料のデータを示してある (Fig.2-3)。

さらに、高エネルギー分解能測定用のエネルギー軸校正の基準ピーク[9]となっている Al-KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub>, Cu-L<sub>3</sub>VV については、CRR( $\Delta E/E$ ) =

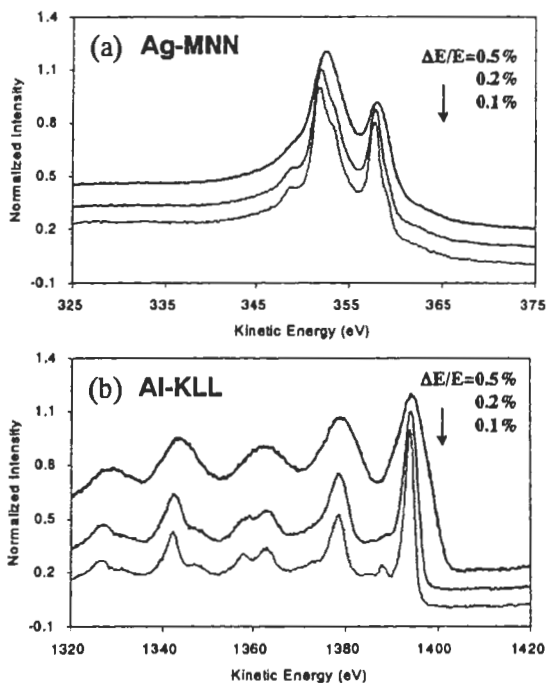


Figure 2-1. Narrow-scan AES Spectra for (a) Ag-MNN of Ag sheet and (b) Al-KLL of Al foil.

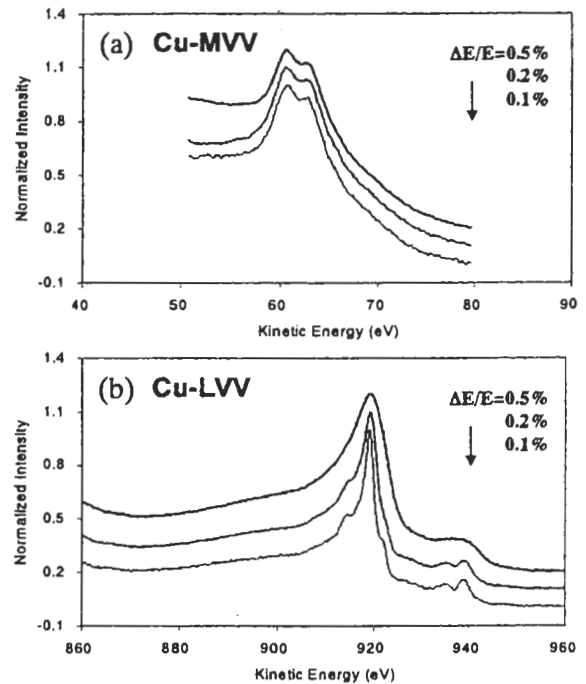


Figure 2-2. Narrow-scan AES Spectra for (a) Cu-MVV and (b) Cu-LVV of Cu sheet.

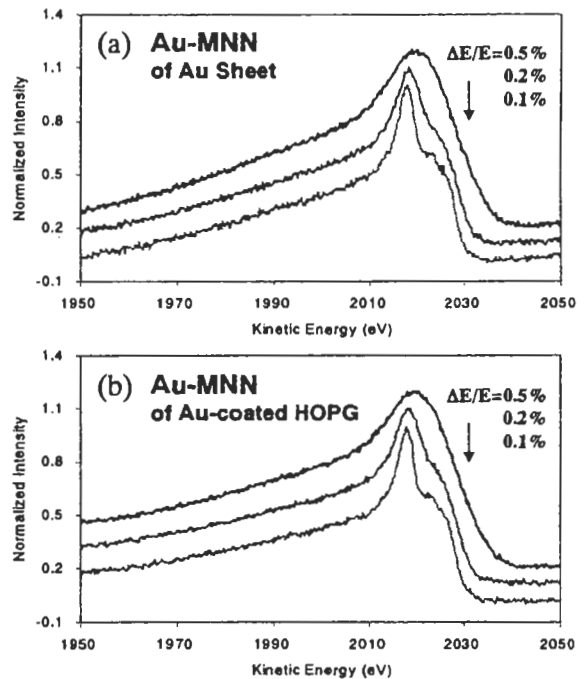


Figure 2-3. Narrow-scan AES Spectra for Au-MNN of (a) Au sheet and (b) Au-coated HOPG.

2 (1%), 4 (0.5%), 5 (0.4%), 8 (0.25%), 10 (0.2%), 20 (0.1%), 40 (0.05%); CAE=10eV の 8 条件、Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub> については、CRR( $\Delta E/E$ ) = 2 (1%), 4 (0.5%), 5 (0.4%), 8 (0.25%), 10 (0.2%), 20 (0.1%), 40 (0.05%); CAE=200eV, 100eV,

50eV, 20eV, 15eV の 12 条件、に展開してデータ収集を追加した。得られたスペクトルを Fig.3 に示す。Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub> については、Au 板で得られたデータを示し、CRR モードの場合を Fig.3-2(a)に、CAE モードの場合を Fig.3-2(b)に示す。

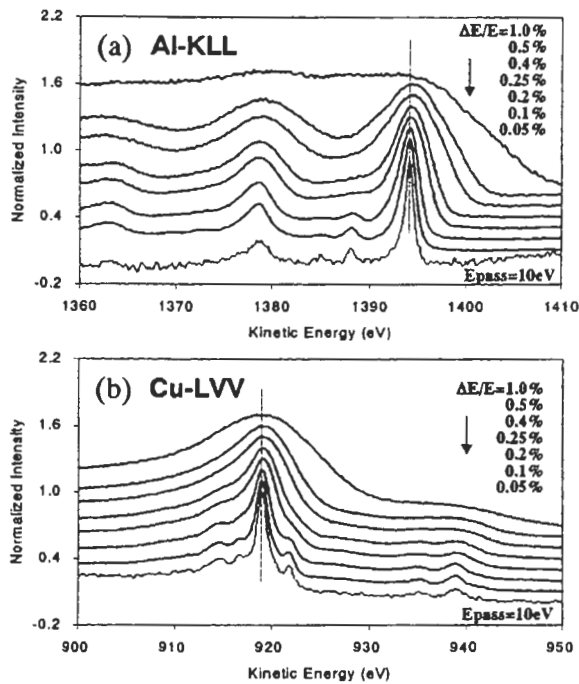


Figure 3-1. Narrow-scan AES Spectra for (a) Al-KLL and (b) Cu-LVV with various energy resolution.

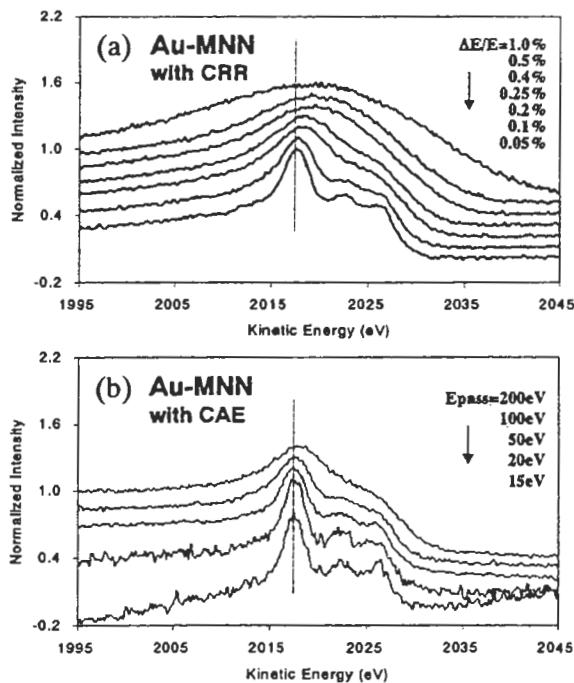


Figure 3-2. Narrow-scan AES Spectra for Au-MNN with various energy resolution of (a) CRR and (b) CAE.

エネルギー軸校正のための基準値として、本稿では Table 1[2,9]の値を使用し、Fig.2, 3 の観測値と基準値との差を Fig.4 に示す。分解能を変えたときの分散幅は Al-KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub>, Ag-M<sub>4</sub>NN で 0.3eV 以下, Cu-M<sub>2,3</sub>VV, Cu-L<sub>3</sub>VV で 0.2eV 以下に収まっており、分解能の差がピーク位置に及ぼす影響は顕著でない。これに対して Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub> では、分解能が低いほど高エネルギー側にシフトする傾向が明らかで、その分散幅は~2eV に及んでいる。

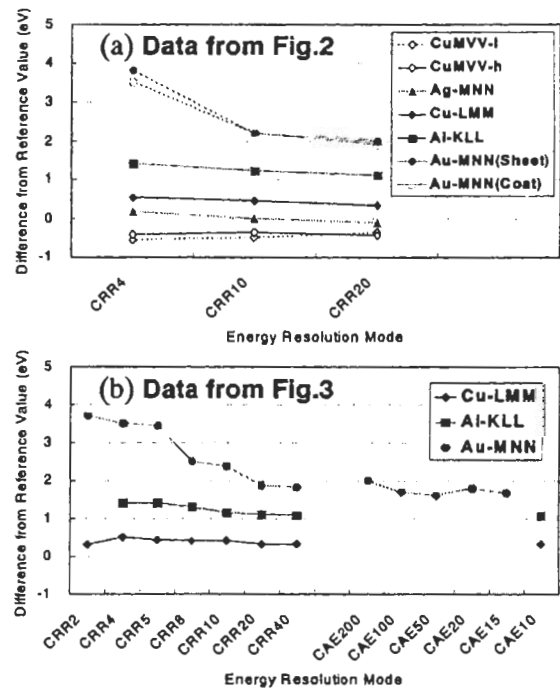


Figure 4. Differences from reference values[2,9] as a function of energy resolution mode.

Table 1. The reference values for the peak positions on the kinetic energy scale in high-energy resolution AES [2,9]. The kinetic energy is referred to the Fermi level.

	KE(eV)	Ref.
Al-KL <sub>2,3</sub> L <sub>2,3</sub>	1393.09	[9]
Cu-M <sub>2,3</sub> VV-low	61.16	[2]
Cu-M <sub>2,3</sub> VV-high	63.44	[2]
Cu-L <sub>3</sub> VV	918.69	[9]
Ag-M <sub>4</sub> NN	357.81	[2]
Au-M <sub>5</sub> N <sub>6,7</sub> N <sub>6,7</sub>	2015.80	[9]

観測値と基準値との差を、観測された運動エネルギーに対してプロットすると、Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub>

の分散の大きさは特異的である (Fig.5(a))。Au の分散は特に CRR モードで顕著に現れている。CRR モードと CAE モードを比較するための便宜上、Au ピーク位置におけるパスエネルギーとピークシフトの関係を Fig.5(b)に示す。

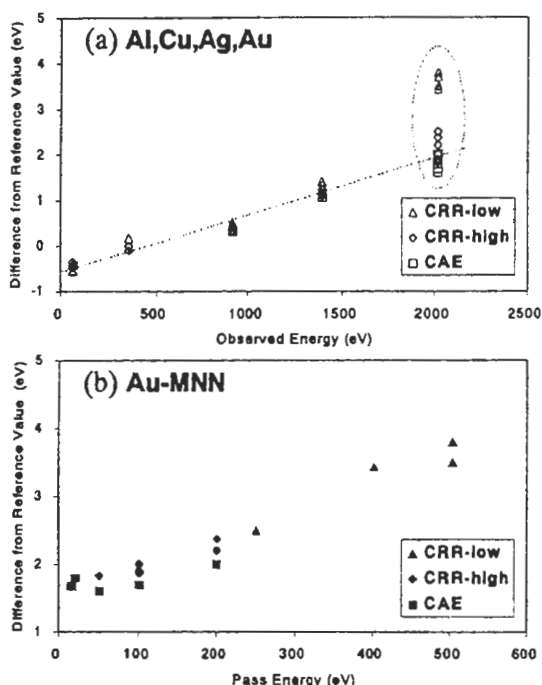


Figure 5. Differences from reference values[2,9] as a function of (a) observed energy and (b) pass energy.

### 3-2. Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub>ピークシフトに関する考察

Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub>ピークに顕著にみられるピーク位置シフトの起源を調べる目的で、以下の要因について考察した。

#### (1) マトリクスバックグラウンド

2000eVを超える高い運動エネルギー値を持つ Au-MNNピークは、傾斜のきついマトリクスバックグラウンド上に出現する。Au 板の代わりに HOPG 上の Au 蒸着膜を利用すると、Fig.1(b), Fig.6 に示した通り、マトリクスバックグラウンドの傾斜を広いエネルギー範囲で直線的に緩和することができる。バックグラウンドの傾斜がピーク位置の読み取り値に与える影響を調べる目的で、バルク材の Au 板と HOPG 上の Au 蒸着膜を比較した結果、CRR = 4 の低分解能データではシフト量が僅かに減少しているものの、その効果は軽微であった (Fig.4(a))。

#### (2) パスエネルギー

Au ピーク位置のエネルギーシフトをパスエ

ネルギーに対してプロットすると、パスエネルギーが 100eV (CRR では  $\Delta E/E = 0.1\%$  に相当) を超える範囲で大きくなる傾向がある (Fig.5(b))。パスエネルギーが大きくなると、相対論効果によって観測値は低エネルギー側にずれる[5]が、それを大きく上回る高エネルギーシフト傾向は、パスエネルギーの増加に伴ってエネルギー分解能が低下したことに原因すると考えられる。

#### (3) ピーク波形

具体的に、エネルギー分解能の変化に伴う Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub> ピークの波形変化 (Fig.3-2(a)) をみると、低エネルギー分解能条件では、主ピークと高エネルギー側に近接するショルダーピークとのエネルギー分離が難しくなり、両者は一体化している。その結果、観測ピークの重心位置は高エネルギー側に移動し、見掛け上、観測値が高エネルギーシフトしていると考えられる。同様の結果が Ni-L<sub>3</sub>VV ピークについても藤田らから報告されている[3]。

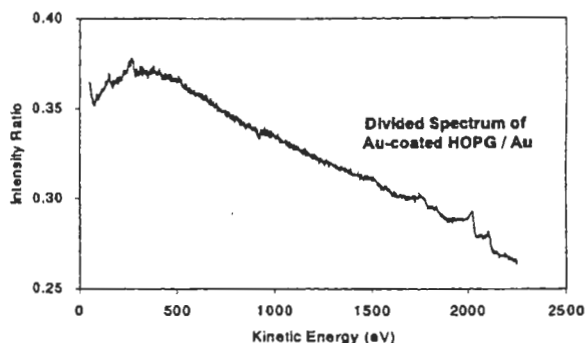


Figure 6. Divided spectrum of Au-coated HOPG / Au, shown in Fig.1.

### 3-3. エネルギー軸補正の実際

参考までに、本稿で得られた高エネルギー分解能測定データを基にして、Cu と Au または Al を用いた場合のエネルギー軸目盛りの補正を紹介する。ただし、正規に軸校正を行う際には、軸目盛り補正の前に、再現性と直線性の評価を行っておく必要がある[9]。

CRR モードでの観測値と基準値との差を観測エネルギーに対してプロットし、最小二乗法で求めた一次関数型のスペクトロメーターオフセット関数[3]を Fig.7 に示す。Cu と Al を用いた場合は、基準ピークとなる Cu-M<sub>2,3</sub>VV, Cu-L<sub>3</sub>VV, Al-KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub> の位置シフトが顕著でないことから、CRR = 8-40 ( $\Delta E/E = 0.05-0.25\%$ ) の範囲のデータを使用してオフセット関数 A を求めた。これに

対して Cu と Au を用いた場合には、基準ピークのうち Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub> の位置シフトが顕著であることから、CRR = 8-10 ( $\Delta E/E = 0.2-0.25\%$ ) と CRR = 20-40 ( $\Delta E/E = 0.05-0.1\%$ ) の 2 水準に分けて、それぞれオフセット関数 B, C を求めた。

Cu と Au を用いた場合、CRR = 8-10 ( $\Delta E/E = 0.2-0.25\%$ ) のデータから求めたオフセット関数 B では、Au ピークの高エネルギーシフトに引きずられて傾きが大きくなり、Cu と Al から求めたオフセット関数 A との乖離が生じている。一方、CRR = 20-40 ( $\Delta E/E = 0.05-0.1\%$ ) のデータを使用したオフセット関数 C は、オフセット関数 A と良く一致している。Au ピークの高エネルギーシフトはエネルギー分解能の低下に原因する見掛け上の問題と考えられ、Au ピークを利用する場合には、 $\Delta E/E \leq 0.1\%$  のなるべく高い分解能条件で測定することが望ましいと結論される。

かなり高い分解能で Au ピークを測定しない限り、Seah らによって与えられた基準エネルギー値 [2,10] との一致が改善されないことから、高分解能測定に限らず低分解能測定においても、エネルギー軸校正に Au-MNN ピークを使用することには注意を喚起したい。

最終的に、オフセット関数 B, C を用いてそれぞれの分解能範囲で得られた Al-KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub>, Cu-M<sub>2,3</sub>VV, Cu-L<sub>3</sub>VV, Ag-M<sub>4</sub>NN, Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub> の 5 つの AES ピーク観測値を補正すると、補正值と基準値との差は、標準偏差でそれぞれ 0.2eV, 0.1eV の分散幅に収まった。化学状態分析を目的とした高分解能測定においては、0.1eV 程度の測定精度が要求される [8] ことを考えると、その実現のためには、エネルギー軸校正時に設定する装置分解能条件をよく吟味しておく必要がある。

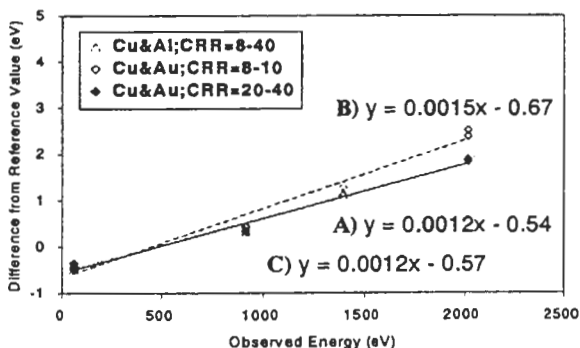


Figure 7. Spectrometer offset functions [3] obtained from three data set.

#### 4. 結言

AES 高エネルギー分解能測定用のエネルギー軸校正に関して、基準となるピーク位置のエネルギー分解能依存性に関する検討を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub> のピーク位置は、エネルギー分解能が低いと高エネルギー側に近接するショルダーピークとのエネルギー分離が困難となる結果、見掛け上、高エネルギー側に最大  $\sim 2\text{eV}$  シフトする。したがって Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub> ピークを軸校正に使用する場合は、なるべく高いエネルギー分解能で観測することが望ましく、私案では  $\Delta E/E \leq 0.1\%$  を推奨する。
- (2) Al-KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub>, Cu-M<sub>2,3</sub>VV, Cu-L<sub>3</sub>VV, Ag-M<sub>4</sub>NN については、エネルギー分解能を  $\Delta E/E = 0.05-0.5\%$  の範囲に展開したときの分散幅は 0.3eV 以下に収まっており、エネルギー分解能の差がピーク位置に及ぼす影響は Au-M<sub>5</sub>N<sub>6,7</sub>N<sub>6,7</sub> ほど顕著でない。Au ピークを (1) の推奨条件で測定することが難しい機種では、Au 以外のピークで軸校正することを推奨したい。

#### 参考文献

- [1] C. J. Powell, N. E. Erickson and T. E. Madey, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **25**, 87 (1982).
- [2] M. P. Seah, G. C. Smith and M. T. Anthony, *Surf. Interface Anal.*, **15**, 293 (1990).
- [3] 藤田大介, 吉原一紘, *表面科学*, **14**, 429 (1993).
- [4] 鈴木峰晴, *J. Surf. Anal.*, **1**, 296 (1995).
- [5] 関根哲, *J. Surf. Anal.*, **1**, 358 (1995).
- [6] 名越正泰, 小泉光生, *J. Surf. Anal.*, **1**, 419 (1995).
- [7] 鈴木峰晴, 丸山達哉, 大塚芳郎, 小泉光生, 名越正泰, 関根哲, *J. Surf. Anal.*, **3**, 589 (1997).
- [8] 橋本哲, 田沼繁夫, *J. Surf. Anal.*, **8**, 166 (2001).
- [9] 橋本哲, 田沼繁夫, *J. Surf. Anal.*, **9**, 69 (2002).
- [10] M. P. Seah, I. S. Gilmore, *J. Electron Spectrosc.*, **83**, 197 (1997).
- [11] 阿部芳巳, *J. Surf. Anal.*, **8**, 139 (2001).