

オージェ電子分光法定量分析における 装置補正因子

© 1992 ISIJ

 ///////////////
 論文
 ///////////////

源内規夫*・広川吉之助*²・福田安生*³・鈴木堅市*⁴・橋本 哲*⁵
 鈴木敏子*⁶・薄木智亮*⁷・吉田鎮男*⁸・甲田 満*⁹・瀬崎博史*¹⁰
 堀江 浩*¹¹・田中彰博*¹²・大坪孝至*¹³

Correction of the Instrumental Factor in Quantitative Analysis of Auger Electron Spectroscopy

Norio GENNAI, Kichinosuke HIROKAWA, Yasuo FUKUDA, Ken-ichi SUZUKI, Satoshi HASHIMOTO
 Toshiko SUZUKI, Noriaki USUKI, Shizuo YOSHIDA, Mitsuru KODA, Hiroshi SEZAKI,
 Hiroshi HORIE, Akihiro TANAKA and Takashi OHTSUBO

Synopsis:

This report is the result of a joint experiment on the quantitative analysis in Auger electron spectroscopy. The Auger intensity ratios of a high energy to a low energy for Al, Ni and Au varied by a factor of 2-3 among instruments, and as these ratios did not show a linear behavior with electron energy it was difficult to provide a universal expression for this behavior. Also, the variation of these ratios by the movement of an electron beam or the misplacement of a sample was not large enough to prove the spread among instruments. On the other hand, the voltage supply to a sample had a large influence on the low energy Auger intensity, and it was possible to reduce the spread of the data among instruments by selecting suitable voltages. But we could not obtain good results in the application of this method to the Fe-B-P alloy measurements.

Next, we discussed the method for correcting Auger peak intensity by utilizing the background intensity obtained from N(E) spectrum, and it was clarified that this method was effective for reducing the spread of the data among instruments and measuring conditions. We could obtain good results in the Fe-B-P alloy measurements by this method.

Key words: Auger electron spectroscopy; quantitative analysis; relative sensitivity factor; Fe-B-P alloy; N(E) spectrum; P/B ratio.

1. 緒 言

日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会表面分析小委員会は、その研究成果を「金属の表面分析の現状と課題」¹⁾²⁾としてすでに報告した。本論文は同委員会の第

二期の一連の共同研究(イオンスパッタリング、オージェ電子分光(AES)定量分析、AES状態分析、X線光電子分光(XPS)状態分析、XPS定量分析、二次イオン質量分析(SIMS)による極表面分析)のうち、AES定量分析に関する研究成果を報告するものである。

平成3年3月15日受付(Received Mar. 15, 1991)

- * (株)コベルコ科研 工博(KOBELCO Research Institute, INC., 1-2-8 Wakinohama-cho Chuo-ku Kobe 651)
- *² 東北大学金属材料研究所 工博(Institute for Materials Research, Tohoku University)
- *³ 静岡大学電子工学研究所 理博(Research Institute of Electronics, Shizuoka University)
- *⁴ 新日本製鉄(株)先端技術研究所(Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)
- *⁵ NKK 鉄鋼研究所(Steel Research Center, NKK Corporation)
- *⁶ 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター(Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp.)
- *⁷ 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所(Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
- *⁸ 大同特殊鋼(株)中央研究所(Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)
- *⁹ 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 工博(Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)
- *¹⁰ 日立金属(株)冶金研究所(Metallurgical Research Laboratory, Hitachi Metals Ltd.)
- *¹¹ 九州電子金属(株)半導体研究センター(Semiconductor Research Lab., Kyushu Electronic Metal Co., Ltd.)
- *¹² アルバックファイ(株) 工博(ULVAC-PHI Incorporated)
- *¹³ (社)日本鉄鋼連盟 工博(The Japan Iron & Steel Federation)

本件に関する共同実験には、東北大学金属材料研究所、新日鉄第一技研、NKK 鉄鋼研、川崎製鉄技研、住友金属鉄鋼技研、コベルコ科研、大同特殊鋼中研、アルバックファイの8分析所が参加した。

オージェ電子分光法における定量分析では、一連の標準試料群を用いて測定されたスペクトルから求めた相対感度係数を用いてスペクトルのピーク強度を元素濃度に変換する方法³⁾が広く採用されている。厳密な定量を行うには、さらに後方散乱電子に対する補正⁴⁾、オージェ電子の脱出深さに対する補正⁵⁾等が必要となるが、定量精度を論ずる場合、現状ではこの相対感度係数の正確さあるいは測定されるオージェピーク強度の所間再現性そのものを検討することが重要である。その背景には、測定されるオージェピーク強度あるいは相対感度係数を用いて変換した後の定量値の装置間でのばらつきが比較的大きく¹⁾⁶⁾⁷⁾、それぞれ機種の違いや装置状態の変動を反映していると考えられ、一方、相対感度係数はそれらに応じてきまかく用意されたものではないことなどが問題点として挙げられる。

この共同研究の第一期の共同実験においては、Fe-Ni合金、Fe-Cr合金及びFe-B-Pアモルファス合金を用いて各装置間での定量値の比較を行った¹⁾。その結果、装置間の定量値のばらつきは、検出する複数元素のオージェピーク間のエネルギー差が小さい場合は比較的小さいが、それが大きくなるにつれて大きくなる傾向を示した。この原因を詳しく調べてみると、低エネルギーのオージェピークと高エネルギーのオージェピークの強度の比が各装置ごとに異なっており、このような装置の特性の違いがばらつきの最も大きな要因であることが判明した。

そこで第二期の共同実験においては、このような装置特性の違いに関係している因子を明らかにし、それに対してどのような補正法を採用すればよいかという観点から一連の実験を行い、標準化の方向を探ることとした。

具体的な実験としては、まずアルミニウム、ニッケル、金の純金属試料を用いて低エネルギーと高エネルギーのオージェピーク強度の比が装置ごとにどのように異なるかを調査し、さらに検出器に対する試料測定位置の変動がオージェピーク強度にどの程度影響を及ぼすか、また試料に電圧を印加してオージェ電子の運動エネルギーを変えたとき、どのような強度変化をもたらすかなどの測定を行った。これら一連の実験から、電圧印加が比較的大きな効果をもたらすことが確認されたので、電圧印加により各装置の特性をできるだけ揃えた状態でFe-B-Pアモルファス合金を再測定した。さらに銅試料のN(E)

スペクトルを測定し、その強度のエネルギー依存性と装置特性との関連を考察した。以下にそれらの結果を述べる。

2. 実 験

この共同研究では下記の4種類の共同実験を実施した。各実験における試料、測定条件、用いたオージェスペクトルなどについて以下に述べる。なお実験に際してはArイオンスパッタリングにより試料表面の酸化皮膜、汚れを除去してから測定を行った。これについてはC、Oのオージェピークがほとんど認められなくなることで確認した。

2.1 装置特性の違いに関する調査実験

低エネルギーのオージェピーク強度に対する高エネルギーのオージェピーク強度の比が装置間でどのようにばらつき、またそれらのエネルギーが変わるとそれがどのように変化するかなどを調べるために、60~70 eVの低エネルギー領域にピークをもち、かつ高エネルギー領域でエネルギーの異なるいくつかのピークが利用できる試料としてアルミニウム、ニッケル、金を用いた。主な測定条件と用いたオージェスペクトルは次のとおりである。

1次ビーム加速電圧: 3, 5 kV

1次ビーム電流: 1~10 μ A

1次ビーム入射角: 30° (試料法線に対して)

分析管変調エネルギー: 3 eV[†]

時定数: 0.3 s

エネルギー掃引速度: 3 eV/s

測定スペクトル: AlL_{2,3}VV (68 eV), AlKLL (1396 eV), NiM_{2,3}VV (61 eV), NiL₃VV (848 eV), AuN_{6,7}VV (69 eV), AuN₅O₃O₃ (239 eV), AuM₅N_{6,7}N_{6,7} (2024 eV)

2.2 測定位置の変動、試料電圧印加によるオージェピーク強度変化に関する実験

装置間でのばらつきの原因として試料測定位置の変動が考えられる。そこでニッケルを試料として、Fig. 1のように定義したXYZ方向で測定位置を変えたときに、低エネルギーピークと高エネルギーピークの強度比がどのような変化を示すかを調べた。X、Yについてはディフレクターにより入射電子ビームを曲げることによって、またZ方向については試料位置を移動することによって変化させた。なおX、Yの零点はビームがCRTの中央位置にきたときとし、Zの零点は2 keVの入射電子のもとで弾性散乱ピークを最大にするように調

[†] この値は分析管(CMA)で分光される電子のエネルギーに対応しており通常CMAの外円筒にかかる電圧の1.6~1.7倍程度の値である。

所 B, F の装置ではある電圧の所でオージェピーク強度比が最小値を示し, その後負電圧の増加と共に再び増加する傾向を示す. これに対して分析所 C, D, E の装置では電圧と共にオージェピーク強度比が一様に減少する. 分析所 B, F の強度比の最小値は 0.7~0.8 の所にあるので, 各装置で強度比がこの範囲にくるように電圧を適当に印加すれば装置のオージェ電子測定特性を揃えることができる可能性があるように思われる.

3.4 Fe-B-P 合金の定量

前項で述べたように電圧を印加することにより装置のオージェ電子測定特性をある程度揃える可能性ができたので, このような条件下で Fe-B-P アモルファス合金を試料として定量実験を行った. Fig. 5 は P に対する測定結果であり, P LMM の Fe LVV(703 eV) に対する相対強度を P の Fe に対する濃度比でプロットしたものである. また図において, (a) 図は電圧を印加していない場合の, (b) 図は電圧を印加した場合の結果である. 印加電圧は分析所 B は -24 V, C は -30 V, D は -60 V, E は -30 V, F は -13.5 V である. これをみると分析所 C, D, F の結果は電圧印加によってかなり良く一致してくるが, その他の結果はあまり一致していない. この原因は明らかではない.

3.5 N(E)スペクトル

Fig. 6 に銅試料で測定した N(E)スペクトルを示す. 全体の形状は分析所 B, C, D, E では非常に良く似ており, 分析所 F のみが低エネルギー側でかなり異なっている. これは F のみが検出器の型式の異なった装置であることによると考えられる. エネルギー 1000 eV と 2000 eV での強度の比をとってみると, 分析所 B, C, D, E, F でそれぞれ 0.395, 0.386, 0.407, 0.413, 0.422 となり, 高エネルギー域でのばらつきは比較的小さい. 一方 120 eV と 2000 eV での強度比は, それぞれ 0.207, 0.233, 0.233, 0.183, 0.438 となり, 分析所 B, C, D, E 間でも値が若干ばらついてくると共に F は他の 2 倍前後の値を示した.

この N(E)スペクトルのバックグラウンドは後方散乱電子と二次電子の合わさったものであり, 加速電圧, ビーム入射角, 試料が同一であれば同じエネルギー分布をもって試料から放出されるべきものである. それが装置によって異なってくるのは円筒型分析管の電子透過率, 検出効率などが装置ごとに異なるエネルギー依存性をもつためと考えられる.

ここでオージェ信号強度及びこれと同じエネルギーをもつバックグラウンド強度との関係を考えてみる. 試料から放出された両者の電子は基本的に同じ増幅率あるい

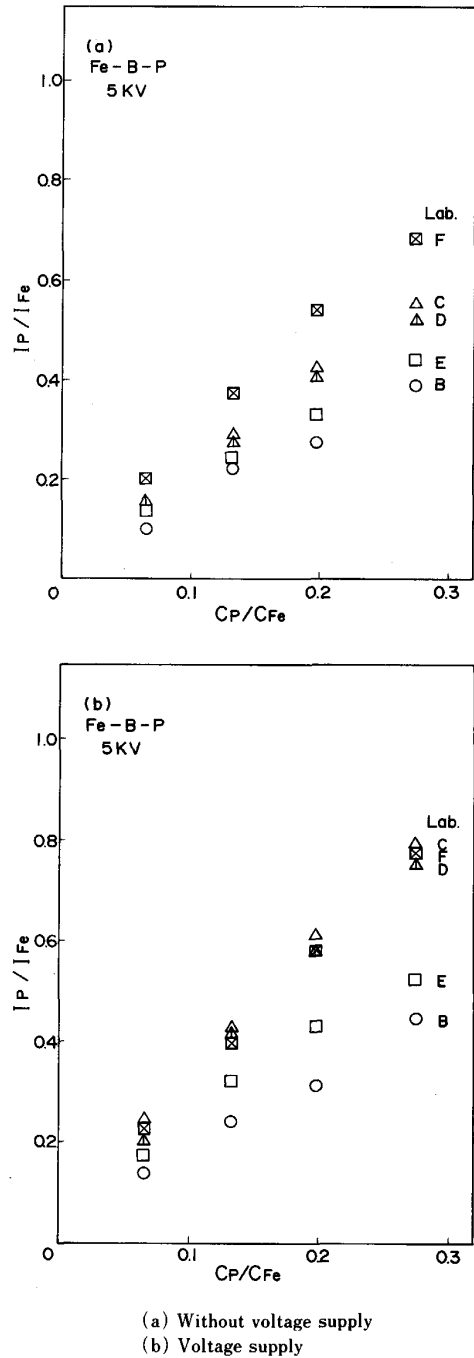


Fig. 5. Plot of the ratio of Auger peak heights for P LMM peak to Fe L₃VV peak versus the ratio of the concentrations of P to Fe in Fe-B-P alloys.

は減衰率を受けて検出されるので, 検出される N(E) スペクトルのエネルギー分布が何らかの原因で変化しても, 信号とバックグラウンドの強度比は変化しないと考えられる. Fig. 7 は金を試料とし, AuN_{6,7}VV(69 eV) の微分 peak-to-peak 強度を N(E) 曲線から求めたバックグラウンド強度に対してプロットしたものである. このとき試料に種々の大きさの電圧を印加することによって信号及びバックグラウンドの強度を変化させている.

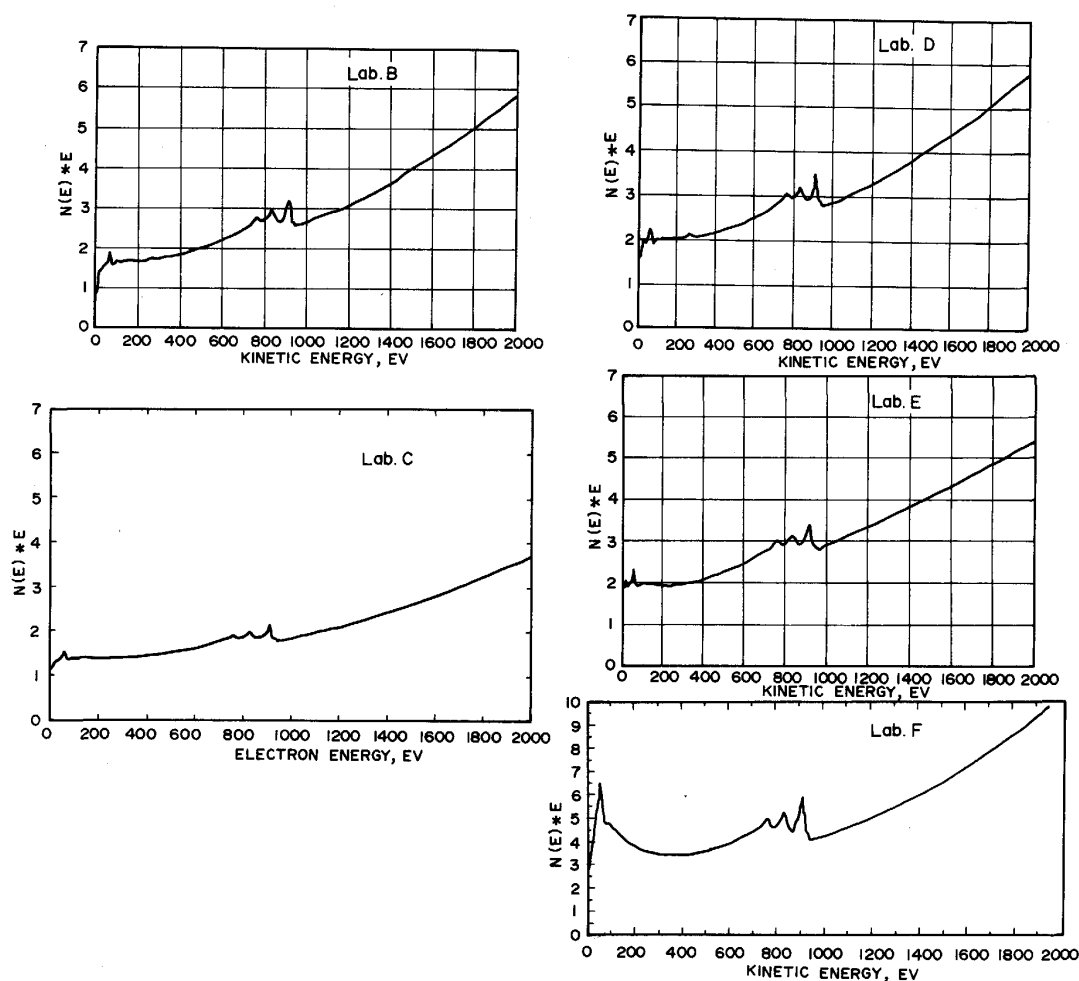
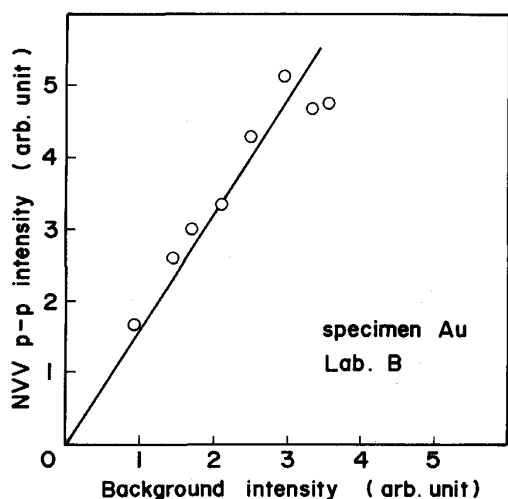
Fig. 6. $N(E)$ spectra of pure copper.

Fig. 7. Plot of Au $N_{6,7}VV$ peak-to-peak height versus the background intensity at the peak energy measured from $N(E)$ spectrum in pure gold. Peak and background intensities were changed by varying the voltage supply to the specimen.

両者の間にはほぼ直線関係があり、信号強度がバックグラウンド強度に比例して変化することがわかる。このことからバックグラウンド強度を用いてピーク強度を補正する方法が考えられる。そこで Fig. 6 の $N(E)$ スペクトルおよびここには示していないが、試料に -30 V を印加した場合の $N(E)$ スペクトルを数値微分し (5点微分, 変調エネルギー 4 eV に相当), $\text{CuMVV}(60\text{ eV})$ と $\text{LVV}(920\text{ eV})$ の peak-to-peak 強度比を 60 eV と 920 eV でのバックグラウンドの強度比に対してプロットした結果を Fig. 8 に示す。一部やや外れた点もあるが各点はほぼ直線上に乗っており、バックグラウンド強度で補正すればばらつきがかなり改善されるのではないかと期待される。事実 CuMVV と LVV の peak-to-peak 強度比は $0.6\sim 2.2$ の間にばらついているが、バックグラウンド強度で補正するとほぼ $0.8\sim 1.2$ の範囲に入ってくる。

つぎに二次電子増倍管の印加電圧の違いによる装置の特性変化をこの方法で補正した結果について述べる。

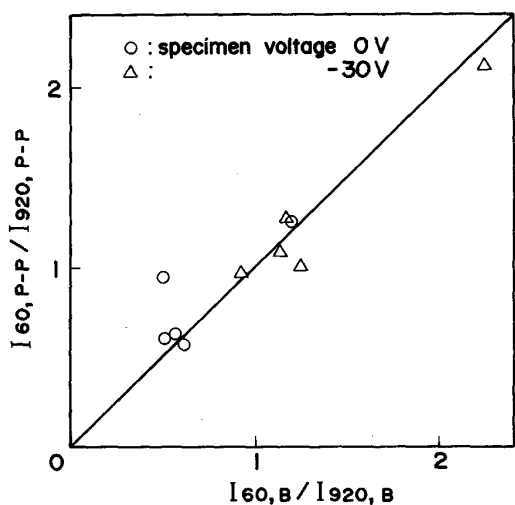


Fig. 8. Plot of the ratio of I_{60p-p}/I_{920p-p} of Auger peak-to-peak heights for $M_{2,3}VV$ peak to L_3VV peak of pure copper versus the ratio I_{60B}/I_{920B} of the background intensities at the energy of $M_{2,3}VV$ peak to L_3VV peak.

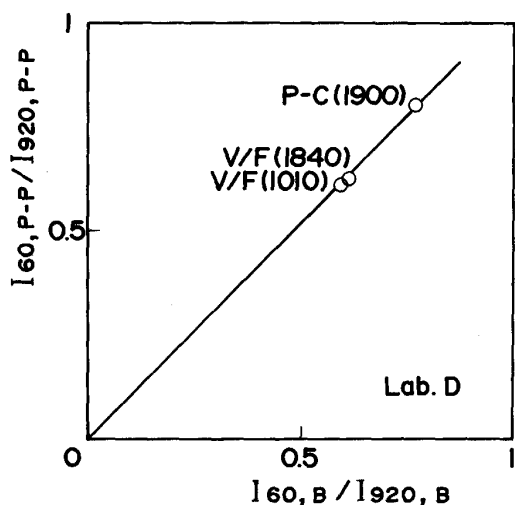


Fig. 9. Plot of the ratio of I_{60p-p}/I_{920p-p} versus the ratio of I_{60B}/I_{920B} at multiplier voltages of 1010V and 1840V in V/F detection mode and of 1900V in pulse counting mode.

Fig. 9 は銅を試料として分析所 D で測定したもので、V/F モード（二次電子増倍管の出力電流を抵抗により電圧にし、これを周波数に変換して計数する）で増倍管の電圧が 1010 V, 1840 V, パルス計測モードで 1900 V の場合について CuMVV と LVV の peak-to-peak 強度比をそれぞれのバックグラウンドの強度比に対してプロットしたもので、一本の直線上に乗ってくるのが認められる。CuMVV と LVV の peak-to-peak 強度比はパルス計測, V/F 1010 V, V/F 1840 V でそれぞれ 0.806, 0.628, 0.611 の値であるが、バックグラウンド強度で

補正をすることによりそれぞれ 1.047, 1.028, 1.033 とほとんど一致した値となる。

なお分析管の分解能を変えた場合は注意を要する。この場合には検出するエネルギーの幅を変えて電子を検出しているため、試料から放出されて検出器に到達するまでに、バックグラウンド電子はエネルギー幅の変化に対応した一定の強度変化を受けるのに対し、信号電子はピークのシャープさに応じて異なった強度変化を受ける。分析所 K で行った実験によれば分析管の分解能 0.6%, 0.25% の場合について、検出を V/F モード（増倍管電圧 1300 V）、パルス計測モード（同 1700 V）で測定した銅の $N(E)$ スペクトルから CuMVV (60 eV) と CuLVV (920 eV) の強度比を求めると、分解能 0.6% (V/F), 0.6% (パルス計測), 0.25% (V/F), 0.25% (パルス計測) に対しバックグラウンド強度による補正のない場合はそれぞれ 1.01, 1.42, 0.82, 1.17 であった。これにバックグラウンド強度による補正を行うとそれぞれ、0.71, 0.73, 0.59, 0.62 となり、検出モードの違いは良く補正されるが、分解能の違いに起因する差はほとんどそのまま残っている。

これらのことから $N(E)$ 曲線のバックグラウンド強度を用いてピーク強度を補正する方法は、測定条件や装置特性の変動を消去する方法として有用ではないかと考えられる。そこで Fe-B-P アモルファス合金の結果をこの方法を用いて再度解析してみた。分析所 B, C の結果と分析所 F で新たに測定した結果を Fig. 10 に示す。Fig. 5 であまり一致していなかった分析所 B, C の結果がかなり良く一致しており、また型式の異なる分析所 F の結果も比較的良く一致していることがわかる。

4. 標準化への提案

オージェ電子分光法による定量分析においては peak-to-peak 強度を相対感度係数を用いて補正する方法が最も簡便と考えられるが、この場合には存在する元素のオージェスペクトルのピーク強度比が重要な量となる。この強度比は測定条件や装置特性の変動によってばらついた値を示しているが、3.5 節で述べたように $N(E)$ スペクトルから得られるバックグラウンドの強度比で補正することにより小さくすることができる。

最近の装置はマイクロアナリシスが志向されたことにより電流が微弱となり、 $N(E)$ スペクトルを直接測定することが一般的となった。 $N(E)$ スペクトルを用いると試料のトポグラフィによる変動等が補正できるという報告がなされているが⁸⁾、本報告で述べたように装置特性の補正にも有効であると考えられる。この場合相対感

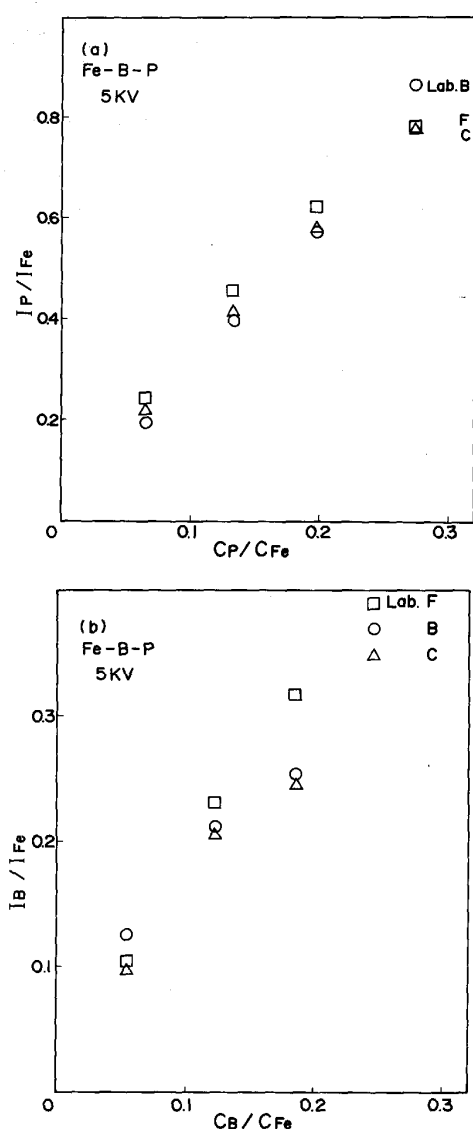


Fig. 10. Plot of the ratio of Auger peak heights versus the ratio of concentration in Fe-B-P alloy.

度係数が現状と異なった値となるため新たにこれを求める必要が生じてくる。なおこの共同研究ではたまたま同一メーカーの装置だけとなったが、異なるメーカーの装置に対しても本法の適応性を確認する必要がある。

以上の結果から AES 定量分析における装置因子を補正する標準化法として次の手順を提案したい。

1) 分析に用いるすべてのオージェスペクトルを含む $N(E)$ 曲線を測定する。

2) 各ピークに対し数値微分による peak-to-peak 強度を求める。

3) 各ピークのバックグラウンド強度を $N(E)$ 曲線から求める。

4) peak-to-peak 強度をバックグラウンド強度で除した値をオージェ強度とし、相対感度係数を用いて定量値

を算出する。

5. 結 言

オージェ電子分光法による定量分析では、測定条件がある程度統一したとしても装置間での定量値のばらつきは比較的大きい。この原因を解明し、ばらつきを改善することを目的として相対感度係数法で重要となるオージェピーク強度比を測定対象として一連の共同実験を実施した。得られた結果は次のとおりである。

1) アルミニウム、ニッケル、金を用いて求めた低エネルギーのオージェピーク強度に対する高エネルギーのオージェピーク強度の比は、装置間で Factor 2~3 のばらつきを示す。また各装置の強度比はエネルギーに対して単純な挙動を示さないため、このような装置特性をエネルギーの関数として記述することは困難である。

2) 測定位置や試料位置の不適正によるオージェピーク強度比の変動は、装置間のばらつきを説明できるほど大きくない。

3) 試料に電圧を印加することにより、装置特性がある程度揃えることができる。ただし、Fe-B-P 合金への適用した結果は必ずしも満足できるものではなかった。

4) $N(E)$ スペクトルから求めたバックグラウンド強度でオージェピーク強度を除した値を用いることにより、装置間あるいは測定条件（例えばマルチプライヤー電圧の変化など）によるばらつきを小さくでき、この方法が定量精度の改善に有効であると考えられる。

文 献

- 1) 大坪孝至, 広川吉之助, 福田安生, 大橋善治, 薄木智亮, 源内規夫, 石田英明, 吉田鎮雄, 関本靖裕, 鈴木堅市: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 259
- 2) 大坪孝至, 広川吉之助, 福田安生, 大橋善治, 薄木智亮, 源内規夫, 石田英明, 吉田鎮雄, 関本靖裕, 鈴木堅市: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 437
- 3) L. E. DAVIS, N. C. MACDONALD, P. W. PALMBERG, G. E. RIACH and R. E. WEBER: Handbook of Auger Electron Spectroscopy (1976) [Physical Electronics Industries Inc.]
- 4) S. ICHIMURA and R. SHIMIZU: Surf. Sci., **112** (1981), p. 386
- 5) M. P. SEAH and W. A. DENCH: Surf. Interface Anal., **1** (1979), p. 2
- 6) C. J. POWELL, N. E. ERICKSON and T. E. MADEY: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **25** (1982), p. 87
- 7) 大村卓一, 黒川 明, 本間禎一, 藤田大介, 後藤敬典, 上村政雄, 徳高平蔵, 吉原一紘, 倉橋正保, 一村信吾, 大島忠平, 添田房美, 福田安生, 橋口栄弘, 田中浩三, 工藤正博, 林 孝好, 塩川善郎, 関根 哲, 志水隆一: 真空, **31** (1988), p. 744
- 8) A. P. JANSSEN, C. J. HARLAND and J. A. VENABLES: Surf. Sci., **62** (1977), p. 277