

# 用語解説(46)

## 『電子分光法 (AES, XPS) を用いた 表面の定量 (1)』

田中彰博

アルバック・ファイ(株)  
〒253 茅ヶ崎市萩園 2500

### 前置き

近年電子分光手法 (特にオージェ電子分光法 [AES], X線光電子分光法 [XPS または ESCA]) において, 元素分析や化学状態の評価ばかりでなく, その量を出来る限り正確に評価したいという要請が強くなってきた。これに伴い, 多くの手続きや補正手法などが試みられている。ここでは, こうした中で用いられている用語のいくつかについて述べる。用法として完全に確立されたとは言えないものも多く, 同じ用語について複数の異なる意味があったり, 逆に同じ意味を示す用語がいくつも存在したりしている。そのような用語について述べる。(用語法を統一する一助になれば幸いである。)

関数または函数は, 通常まったく同じ意味に使われる。現在の学校教育の数学では主として関数が利用されている。この用語解説において用いる内容は, そのほとんどが入力と出力の関係としての表現である。そこで, ここでは純粋に数式としての表現として関数を用い, 数式としての意味も持っていないが, 入出力という内容を主に扱うものとして, 数式という内容とは区別するための用語として, 古くに用いられていた函数を特に用いる。

透過函数, 伝達函数 (Transmission Function)

応答函数 ((Instrumental) Response Function)

分光装置函数 (Spectrometer Function)

これらの函数は同じ意味に用いられることが多い。その中で利用される頻度の差を挙げれば, 応答函数と分光装置函数の2つの用語が, 感度を含んでいる装置函数の意味にはほぼ限定して利用されることが多い。

これに対して透過函数 (transmission function) という用語は, エネルギー感度特性の意味に利用されることが多い。

これらの総合的な特性は, 測定検出の順を追っての函数列として扱われることがある<sup>1)</sup>。それらの函数列は

- ① 前段応答函数  $H(E)$
- ② 分光応答函数 (分光器函数)  $A(E)$
- ③ 検出応答函数 (検出器函数)  $D(E)$
- ④ 変換応答函数  $E(E)$

の4つである。それぞれの内容は次に示す通りである。

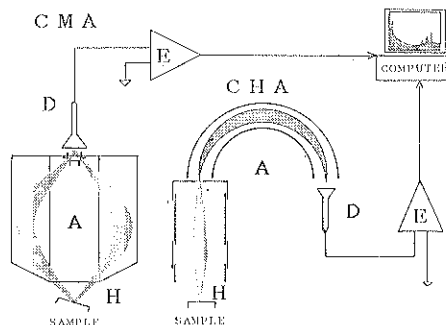


図1 AES, XPS における測定系の模式図。

H: 前段応答函数を適用する空間, A: 分光器の内部空間, D: 検出器, E: 変換回路, CMA: Cylindrical Mirror Analyzer, CHA: Concentric Hemispherical Analyzer

またそれぞれの関係を図1に示す。

### ① 前段応答函数 $H(E)$

理想的な前段応答函数は, 試料上の点光源に対する分光器の取り込み立体角または luminosity (試料上の測定領域全体にわたる取り込み立体角の積分: 照度, 明度などともいう) である。しかし試料で発生してから分光器に入るまでの電子の軌道は直線とは限らない。すなわち前段応答函数  $H(E)$  は試料が励起されて発生した信号が分光器 (analyzer) に入るまでの間に受ける色々な影響が含まれる。電子分光測定の場合, 外乱の影響は一般にエネルギーの低い電子ほど大きい。この函数は定数であることが望ましいが, 実際には測定空間に残留する浮遊磁場や浮遊電場が問題となる。

現在最も影響が大きいとされているのは, オージェ電子分光法の場合には, 試料の励起に用いる一次電子を絞り込むために利用されるレンズからの漏れ磁場である。漏れ磁場の影響が特に大きい半球型の分光器では, 磁場補正のためにヘルムホルツコイルを用いる場合もある。地磁気などの影響も懸念されるところであり, 真空チャンバーの内外に磁気遮蔽を施すことが多い。

イオン銃の種類によっては, エッチングを行いながら測定を行う際に, イオン銃からの静電場の影響が報告されたこともある<sup>2)</sup>。丁寧に作製された差動式のイオン銃ではこのような影響が少ないので, 余り問題にはされなくなっている。

絶縁物を多くスパッタエッチングした系では, 絶縁物が分光器先端などに付着して二次帯電を起こし影響を与え実効的に分解能が劣化するような場合がある。このような場合には, 前段応答函数に異常が起こったと考えることができる。

### ② 分光応答函数 $A(E)$ (Analyzer Function)

分光器を通り抜ける間の特性を示す函数で, 検出器に入る直前までのものを示す。分解能, 分光器変調などの特性がこの函数で表現される。

変調微分を行っている場合の特性には, これを検出す

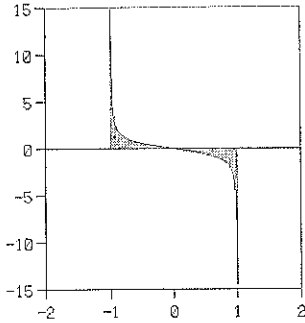


図 2 横軸を変調振幅で規格化した正弦波による変調微分の装置函数。

る電気系の特性も反映されているが、変調形式に伴う変調微分の装置函数も考慮されねばならない。正弦波を用いた変調微分の応答函数<sup>9)</sup>を図2に示す。正弦波による変調を用いた場合の分光器函数は、変調を用いない場合の函数と正弦波を用いた変調の応答函数による畳込み(コンボリューション)である。

試料から放出されている信号を関数として表現した発生関数に対して、他の3つの函数はどちらかといえばゆっくりとした変化を示し、主として信号強度のバランスに影響を与える。これに対して分光器函数は測定結果の局所的な形状にも大きな影響を与える。すなわち、他の要素は畳込みではあっても多くの場合に函数の積として扱うことが可能である。これに対して分光器函数は、可能ならばその分解能の値が発生関数が要求する値よりも小さいことが要求される。すなわち、分解能が十分に小さな値を持っているときには、局所的な測定結果はほぼ発生関数に比例していると考えられることができるという点である。

しかし例えばオージェ電子分光法の場合には、発生時の運動エネルギーに対する検出時のエネルギーの比率を一定にして行う測定を行うことが多い。すなわち single pass CMA を用いた測定や、半球型の分光器を用いた場合の Fixed Retarding Ratio (FRR) mode の測定がこれに当たる。この場合には、十分に小さな値の分解能を持っているとは言えないことがある。そのような場合の測定結果の形状は、運動エネルギーの値に従って、発生関数の形状を主として反映する領域から、発生関数の形状も分光器函数の形状も反映する領域を経て、分光器函数の形状が大きな影響を与える領域にいたる。この測定モードでの分光器のエネルギー感度特性 (transmission function と呼ばれることが多い) はエネルギー  $E$  に比例するので、測定結果の函数表現を  $E \cdot N(E)$  と記述することが多い。

オージェ電子分光法で FRR mode の測定が多く用いられるのに対して、X線光電子分光法では Double Pass Cylindrical Mirror Analyzer (DPCMA: 二重集束型 CMA) や半球型の分光器を Fixed Pass Energy (FPE: Fixed Analyzer Transmission [FAT], Constant An-

alyzer Transmission [CAT], Constant Analyzer Resolution [CAR] などとも記述される) mode で動作させることが多い。このとき半球型分光器では、多くの場合に半球の直前に取り付けられているインプットレンズによって感度特性が左右される。

DPCMA の場合の transmission function は、 $E^{-1}$  に比例するという評価が得られている<sup>4)</sup>。従って DPCMA を利用して測定されたハンドブック<sup>5)</sup>では縦軸の表記として  $N(E)/E$  を採用している。

### ③ 検出器函数 $D(E)$ (Detector Function)

信号検出器としては、二次電子増倍管が利用されることが多い。二次電子増倍管はその動作条件に依存する入射電子エネルギーに対する増倍特性を持っている。そこで測定された結果のエネルギースペクトルは、この増倍特性を反映したものとなる。

この増倍特性を実際の動作条件で知るために、二次電子増倍管をファラデーカップと入れ換えた測定を行い、スペクトル強度の比として検出器函数を求める試みも行われた<sup>1)</sup>。同じ意味で、二次電子増倍管として利用されているチャンネルトロンをファラデーカップとして利用し、入射電流を直接に V/F 変換してチャンネルトロンの特性を比較する試みも行われたことがある<sup>6)</sup>。

二次電子増倍管入り口の辺縁付近に電子が入射する場合には、二次電子が十分に増倍管の内部に引き込まれず、相対的には飛び出す二次電子の割合がエネルギー特性を持つことがある。これを防ぐために、二次電子増倍管の入り口付近が正の電位となるように増倍電圧をかけたり、直接的に二次電子増倍管の入り口に正の電圧をかけることも行われる。さらに進んで、ファラデーカップとしても動作するような工夫を行い、二次電子の損失を防ぐような試みも始まっている<sup>7)</sup>。

### ④ 変換応答函数 $E(E)$ (Electronics Response)

検出器でパルスまたは電流として取り込まれた信号は、最後の電気系を経てデータとして保存される。このときの計数能力や増幅系の直線性などが変換応答函数として考慮されている事柄である。

例えば、パルス計測方式の場合には、ディスクリミネーター(波高弁別器)の速度によって計数速度が制限されていることが多い。このような場合の数え落とし率などが変換応答函数を定数もしくは直線から変位させる原因となる。

この計数速度は、市販の装置の場合、低速の装置では 100 kcps 程度の値である。反対に高速の例としては XPS 装置で、多チャンネル検出によって 100 Mcps 程度までの値が実現されている例もある。

ロックインアンプと A/D 変換を用いているような場合には、ロックインアンプの増幅の直線性や、A/D 変換器の直線性を評価する必要がある。特に時定数と掃引速度との関係は重要で、小さすぎる時定数は雑音を軽減できず、大きすぎる時定数は測定結果に時定数歪をもたらす。この関係は追従因子として整理されている<sup>8)</sup>。

直線性という意味ではデジタル電圧計でさえも、広い電圧範囲にわたって直線的であるとは言えず、直線性の評価が必要な場合もある<sup>9)</sup>。

TECHNICAL TERMS (46)

- 1) M. P. Seah and G. C. Smith: Surf. Interface Anal. **15**, 751 (1990).
- 2) M. P. Hooker and J. T. Grant : Surf. Sci. **51**, 328 (1975).
- 3) L. E. Houston and R. L. Park: Rev. Sci. Instrum. **43**, 1437 (1972).
- 4) C. D. Wagner: Surf. Interface Anal. **3**, 211 (1981).
- 5) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg (ed.): "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, A Reference Book of Standard Data for Use in X-Ray Photoelectron Spectroscopy", (Perkin-Elmer Corp. Physical Electronics Division, 1979).
- 6) 岩井秀夫: Internal Communication in VAMAS-SCA, Japan comittee.
- 7) 塩川善郎, 黒河明, 藤田大介, 岩井秀夫, 後藤敬典: Internal Communication in VAMAS-SCA, Japan comittee.
- 8) 田中彰博, 本間禎一: 真空 **26**, 846 (1983).
- 9) E. N. Erickson, S. Tanuma and C. J. Powell: at Quantitative Surface Analysis Workshop (1986, at NBS).

第12巻 第4号 特集 “機能性表面処理” 予告 1991年6月1日 発行予定

巻頭言 地球の表面処理 馬場宣良(都立大工)

解説

1. テンプレート法による機能性薄膜の作成 益田秀樹, 馬場宣良(都立大工)
2. 平板上にサイズの揃った金属超微粒子を設計する方法 西村勝憲, 高須芳雄(信州大)
3. 熱反応析出・拡散 (TRD) によるセラミックコーティング 新井透, 太田幸夫(豊田中研)
4. DLC 皮膜の形成と固体潤滑特性 日置辰視, 野田正治, 磯谷彰男(豊田中研)
5. 連続ドライコーティングによるステンレスコイルの表面改質技術 高橋常利(新日鉄)
6. AlN<sub>x</sub> 薄膜へのイオン注入による AlN の結晶成長 小林健三, 岩木正哉(理研), 藤花隆宣(新技術研)

ポピュラーサイエンス

気相からのダイヤモンドおよびダイヤモンドライクカーボンの生成  
戸嶋博昭, 古滝敏郎, 矢口洋一, 天田裕治, 松本 修(並木精密宝石)

談話室

デジタル・エッチング 目黒多加志, 青柳克信(理 研)

用語解説

表面技術 村川享男(テクノディスプレイナリーオフィス)