

共通データ処理環境用XPS 2次基準スペクトルの エネルギー特性評価[†]

吉 武 道 子・吉 原 一 紘

金属材料技術研究所 305 つくば市千現 1-2-1

(1995年3月3日受付, 1995年4月12日掲載決定)

Characterization of XPS 'Secondary-Standard' Spectra for the COMMON DATA PROCESSING SYSTEM

Michiko YOSHITAKE and Kazuhiro YOSHIHARA

National Research Institute for Metals
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received March 3, 1995 : Accepted April 12, 1995)

To take the first step toward sharing the X-ray photoelectron spectra obtained by using different types of instruments, characterization of the energy dependence of the intensity scale of the XPS apparatus with the double-pass CMA as an energy analyzer has been made. For the characterization of the apparatus two independent methods were utilized. One is to use the relation between a peak area intensity and a retarding ratio, and the other is to use the 'standard' Auger spectrum in the COMMON DATA PROCESSING SYSTEM as a reference spectrum. In each of the methods, the energy dependence of $E^{-1.0}$, which corresponds to the calculated value from the principle, was obtained. Therefore, in order to get the energy dependence of the intensity scale of many different instruments, we propose to use the spectra obtained by the apparatus as the 'secondary-standard' XPS spectra in the COMMON DATA PROCESSING SYSTEM.

1. は じ め に

X線光電子分光装置では、コンピュータ制御によって積分形のスペクトルをデジタルデータとして積算して取り込み、スペクトル取得後にいろいろなデータ処理を行っている。最近、ピーク位置から化学シフトを求め状態分析したりピーク面積から定量を行ったりするだけでなく、スペクトル形状全体を用いてより多くの情報を引き出す試みが盛んになっている。また、スペクトルデータをデータベース化して、別の装置で取得されたスペクトルを参照できるようにしようという動きもある。

スペクトル形状を解析したり、異なる装置で取得されたスペクトルを参照したりするには、それぞれの装置の

特性がわかっていなくてはならない。1982年のヴェルサイユサミットにより「先端材料の評価に関する国際共同研究」、通称VAMASプロジェクトが発足した。このプロジェクトの表面化学分析部門では、装置の特性を調べる方法や装置の特性を調べるための1次基準となるスペクトルの取得¹⁻³⁾、異なる装置で取得されたスペクトルを共通でデータ処理するための環境^{4, 5)}など、装置の特性に関係するさまざまな検討が行われてきた。個々の装置の特性を求める方法に関しては、多くのさまざまな報告がある⁶⁻¹⁰⁾が、VAMASプロジェクトでは異なる装置を共通で評価することに重点を置いている。

共通でスペクトルを利用するには基準となるスペクトルがデジタルベースで供給されなければならないが、そのための環境が最近整備されるようになった^{11, 12)}。この1次基準スペクトルを用いると、個々のオージェ電子

[†] 第14回表面科学講演大会(1994年11月30日~12月2日)にて発表

分光(AES)装置における感度のエネルギー特性を知ることができる。オージェ電子分光法については、ラウンドロビンによりさまざまな装置の特性を調べ、感度特性補正法をすでに提案した¹³⁾。ここでは、XPSスペクトルについても同様に装置特性を知るために、基準となるスペクトルをどう評価するかについて検討した結果を述べる。

2. 装置特性の記述

試料から発生する電子のエネルギー分布を「真」のスペクトルと呼ぶことにする。この電子が、エネルギー分析器・電子検出器・電気回路を介して「観測される」スペクトルとなるまでには、スペクトルは種々の変形を受け、「真」のスペクトルと「観測される」スペクトルの形状は一般的には一致しない。スペクトルの変形の受け方は装置ごとに異なっている。簡単のために端的な表現をすれば、スペクトルが受けた変形は、エネルギー軸・強度軸・エネルギー分解能の三要素に分解できる。物理的には、要素の一つが独立して寄与するようなスペクトル変形は存在しないが、近似としてそれぞれの要素を独立に扱うこととする。すなわち、「真」のスペクトルにおけるエネルギー軸と「観測される」スペクトルにおけるエネルギー軸との間に変換係数が存在すると考え、強度軸・エネルギー分解能に対してもそれぞれ同様な変換係数を考えたうえで、三つの変換係数を独立であるとして扱う。「真」のスペクトルが「観測される」スペクトルに変形される過程を模式的にFig. 1に示した。

エネルギー軸については、エネルギーの基準値が提案されている¹⁴⁾。エネルギー分解能については、VAMAS-SCAの日本グループで検討を始めたところである。ここでは強度軸の変換係数、特にそのエネルギー依存性について検討を行う。

「真」のスペクトルを $n(E)$ 、「観測される」スペクトルを $N(E)$ とし、スペクトルを変形させる要因として磁場の影響 $H(E)$ 、エネルギー分析器の影響 $T(E)$ 、電子検出器の影響 $D(E)$ 、電気回路の影響 $F(E)$ を考える。 $N(E)$ は

$n(E)$ に $H(E)$ 、 $T(E)$ 、 $D(E)$ 、 $F(E)$ をコンボリユーション演算したものとして表わされるが、各要因が独立して扱えると近似すると次式のように表わされる¹⁵⁾。

$$N(E) = H(E) \cdot T(E) \cdot D(E) \cdot F(E) \cdot n(E) \quad (1)$$

$H(E)$ は、励起源として磁場収束型の電子銃を用いている場合には、電子銃からの漏洩磁場として影響を与えるが、ここでは励起源がX線なので無視する。

$T(E)$ は取り込み立体角や分析面積などの項が入ったものになる。XPSでは通常、FATモード(Fixed Analyzer Transmission; $\Delta E = \text{一定}$)で測定し、エネルギー分析器前段のインプットレンズでパスエネルギーまで電子を減速するが(場合によっては加速する)、そのとき入射電子のエネルギーによって取り込み立体角や分析面積が変化し $T(E)$ に大きな影響を与える。出射スリット幅が固定されている場合、電子検出系に入る電子の数はエネルギー分解能 ΔE に比例し、 ΔE はパスエネルギーに比例する。

$D(E)$ は電子検出系すなわち電子増倍管のエネルギー特性を表わすが、FATモードでは電子増倍管に入る電子のエネルギーはパスエネルギーであり、スペクトル取得時にエネルギー掃引を行っても一定のエネルギーで入ってくるので、エネルギー依存性はないと考えられる。

$F(E)$ はパルスカウンタ計測での数え落としや同軸ケーブルでの電磁ノイズなどを表わす項である。パルスカウンタ計測での数え落としは、数え落としのない領域を調べたうえで実験を行っているので影響は無視することができ、また、ケーブルでの電磁ノイズのエネルギー依存性などはその影響を無視できるとして扱った。

(1)式は、いくつかの点で正しいコンボリユーション演算の式とはなっていない。たとえば、 $F(E)$ は電子計測器系の出力の関数で直接的にはエネルギーの関数ではないし、コンボリユーションの演算順序を交換すると成立しない。したがって、実際にコンボリユーション演算を行って $N(E)$ から $n(E)$ を導き出す場合には注意を要す

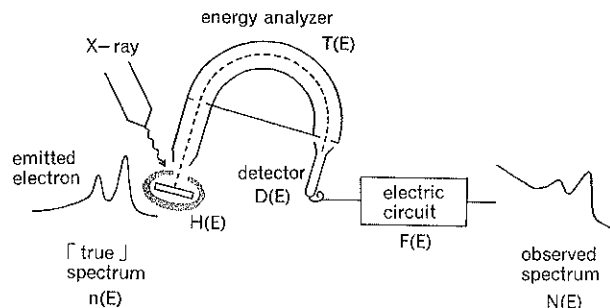


Fig. 1 The transformation process of 'true' spectrum.

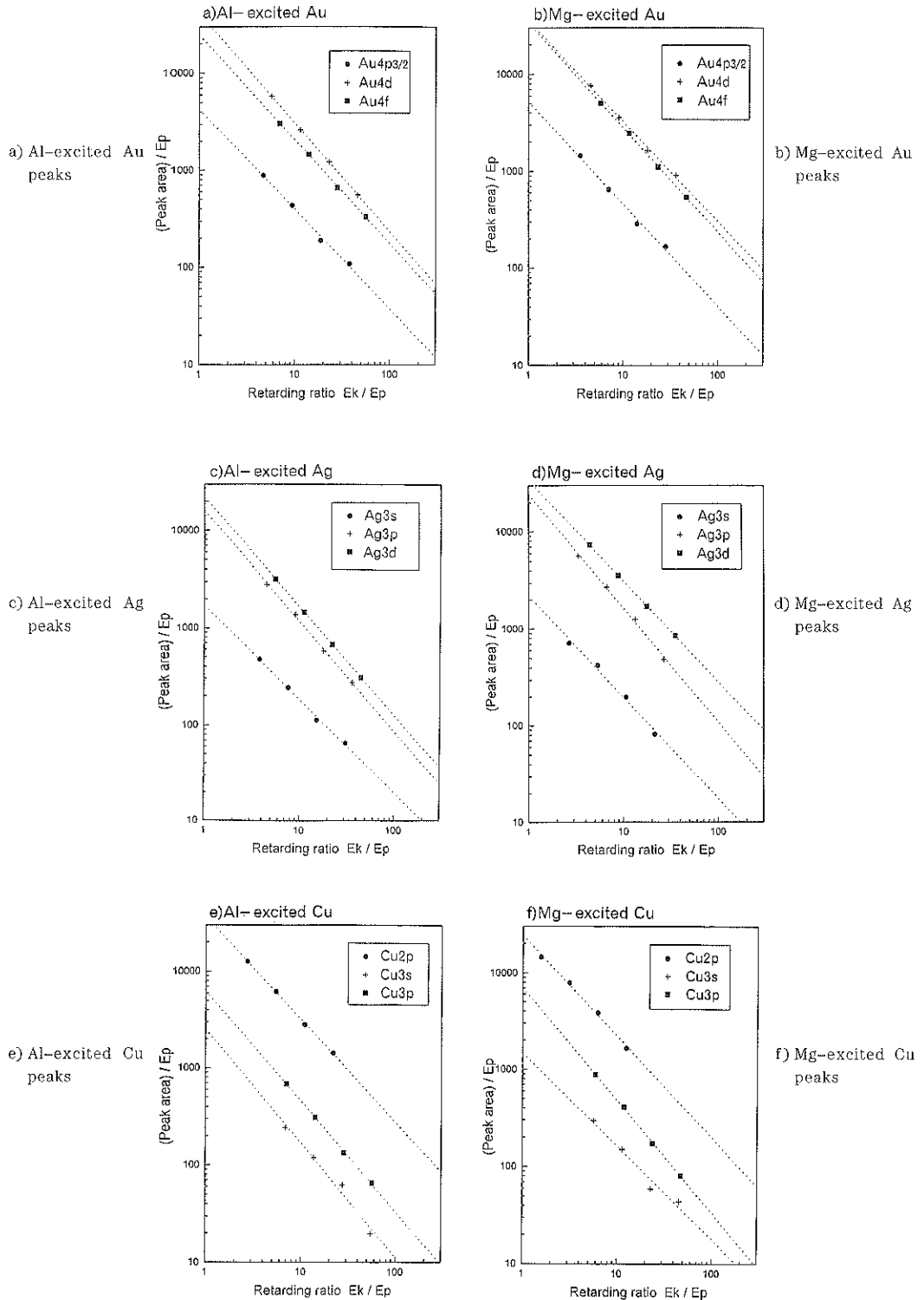


Fig. 4 The relation between peak area intensities and retarding ratios.

Table 1 Energy dependence obtained from Fig. 4

		Al-excited	Mg-excited
Au	4p3/2	-1.03	-1.05
	4d	-1.13	-1.03
	4f	-1.07	-1.08
Ag	3s	-0.97	-1.05
	3p	-1.14	-1.18
	3d	-1.12	-1.04
Cu	2p	-1.06	-1.05
	3s	-1.18	-0.96
	3p	-1.14	-1.16

の点線は測定点の最小2乗回帰直線である。パスエネルギーは200eV, 100eV, 50eV, 25eVの4通りとし、a)はAl励起のAuの光電子ピーク、b)はMg励起のAuの光電子ピーク、c)はAl励起のAgの光電子ピーク、d)はMg励起のAgの光電子ピーク、e)はAl励起のCuの光電子ピーク、f)はMg励起のCuの光電子ピークを用いて測定したものである。回帰直線はいずれもほぼ同じ傾きを示している。回帰直線の傾きをいろいろなピークについてまとめたのが**Table 1**である。Table 1に示されている E^{-n} の n の平均は1.08、標準偏差は0.07であり、理論値 $E^{-1.00}$ にほぼ等しい。

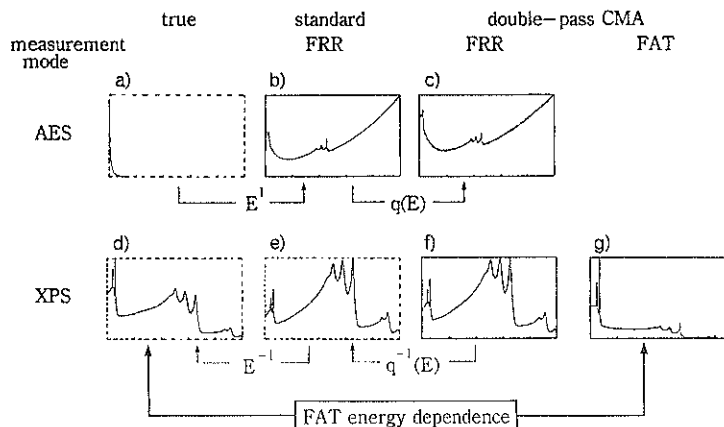
5. 1次基準オージェスペクトルを用いた検討

ここで用いている二段型CMAをもつ分光装置は内円筒の内側に電子銃を備えており、FRRモードでオージェスペクトルを測定することができる。この装置のFRRモードのエネルギー依存性は、文献¹³⁾の方法により求めることができる。また、この装置はXPSスペクトルを、FRRモードとFATモードの両モードで測定す

ることができる。測定モードにより強度のエネルギー依存性は異なり観測されるスペクトルの形 $N(E)$ は異なっているが、「真」のスペクトル $n(E)$ は同じはずである。そこで、エネルギー依存性が既知のFRRモードのスペクトルを基に、以下のようにFATモードの特性を検討した。

Fig. 5に示したのが、1次基準オージェスペクトルに基づいて二段型CMAで取得したXPSスペクトル(FATモード)の強度軸のエネルギー依存性を求める手順である。まず、二段型CMAのFRRモードでオージェスペクトルを取得し(c)、1次基準オージェスペクトル(b)と比較することにより二段型CMAのFRRモードで取得した場合のエネルギー依存性 $q(E)$ を求める。なおFig. 5の(a)は、1次基準オージェスペクトルの E^1 特性を考慮して(b)から推定される「真」のスペクトルである。つぎに二段型CMAのFRRモードでXPSスペクトルを取得する(f)。このスペクトルを先に求めた $q(E)$ で補正後(e)、1次基準スペクトルのエネルギー依存性 E^1 を考慮して「真」のスペクトル(d)を推定し、FATモードの測定XPSスペクトル(g)と比較することによりFATモードで取得した場合のエネルギー依存性を求める。なお、1次基準オージェスペクトルはCOMMON DATA PROCESSING SYSTEMというさまざまな装置で取得したスペクトルを共通でデータ処理できるソフトウェア⁵⁾に収められており、上に述べたスペクトル同士の割り算なども同ソフトウェア上でできるようになっている。

Fig. 6に示したのが、FRRモードでのオージェスペクトルを1次基準スペクトルで割り算して、FRRモードの1次基準スペクトルに対する強度のエネルギー依存性を求めたものである。この依存性を $q(E)$ とする。**Fig. 7**の、a)はFRRモードで測定したCuのXPSスペクトル、b)はa)のスペクトルを $q(E)$ および E^1 で補正して推定

**Fig. 5** The process of characterizing the FAT mode of the double-pass CMA.

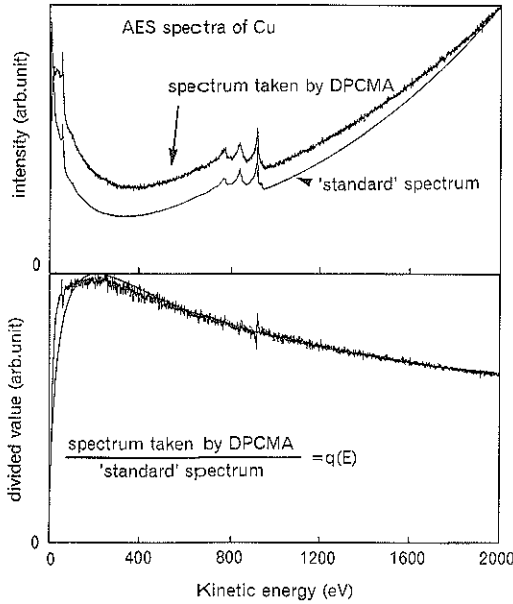


Fig. 6 a) Auger spectra of copper. One is taken by the double-pass (DP) CMA, the other is 'standard' spectrum.
b) The divided values which reveals the character of the FRR mode of the double-pass CMA.

した「真」のスペクトル, c) はFATモードで測定したもので、である。**Fig. 8** がFATモードでの強度のエネルギー依存性を求めたもので、ほぼ E^{-1} の関数でフィッティングできる。なお、ここで推定した「真」のスペクトルは強度のエネルギー依存性のみを考慮して推定したもので、分解能に関しては考慮されていない。

以上の手順を、Al および Mg 励起の、Au および Cu のスペクトルについて、パスエネルギーを 200eV, 100eV, 50eV, 25eV と変えて行い、 E^{-n} でフィッティングしたときの n をまとめた結果を **Table 2** に示した。25eV では **Fig. 8** に相当する割り算結果はなめらかな曲線とならずフィッティングできなかった。これは、分析器内部や出射スリットなどで散乱された電子が混じっているためと考えられる。**Table 2** の n の値を平均すると 1.01 で、標準偏差は 0.01 で理論的値 $E^{-1.00}$ にほぼ等しい。

6. ま と め

X線光電子分光装置の装置特性を評価するための基準となるスペクトルの特性を、ピーク面積強度と減速比との関係から求める方法と、1次基準オーグեսペクトルに基づく方法の2通りの方法で評価した。その結果いずれの方法によっても、半球型減速用メッシュによる減速時の分析面積の変化から原理的に計算される特性であ

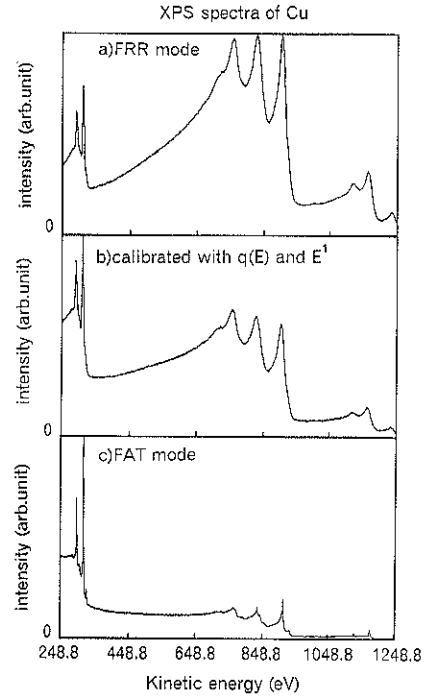


Fig. 7 a) XPS spectrum of Cu with FRR mode.
b) The calibrated XPS spectrum of Cu with the function obtained in **Fig. 6** and E^1 .
c) XPS spectrum of Cu with FAT mode.

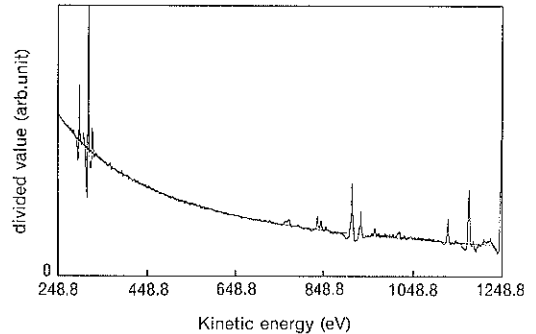


Fig. 8 The divided spectrum of Cu XPS spectrum in FAT mode of the double-pass CMA (c) in **Fig. 7**) with the estimated 'true' spectrum of that (obtained from b) in **Fig. 7**). The divided values are fitted with a function $a \cdot E^{-n}$ where $n = 1.00$.

る、 $E^{-1.00}$ にほぼ等しいエネルギー特性が得られた。したがって、現時点ではこの装置のスペクトルを $E^{-1.00}$ 特性をもつ2次基準スペクトルとして用いることを提案する。ここで「2次基準」という言葉には以下の意味がある。まず、いろいろな装置の強度のエネルギー依存性を調べるための基準となるという意味で「基準」である。

Table 2 Energy dependenced obtained on the basis of 'standard' spectra

Pass energy		200eV	100eV	50eV	25eV
Au	Mg-excited	-1.00	-1.02	-1.01	-
	Al-excited	-1.00	-1.02	-1.00	-
Cu	Mg-excited	-1.00	-1.02	-1.00	-
	Al-excited	-1.00	-1.00	-1.02	-

しかし1次基準オージェスペクトルと異なり、基準たるべく設計制作された装置で取得されたスペクトルではなく、1次基準オージェスペクトルを用いて特性評価されたものということで、基準は基準でも'2次'の基準である。今後は、この2次基準スペクトルを用いてさまざまなXPS装置の装置特性ラウンドロビンを実施することにより、装置特性の評価方法の確立を目指すとともに、この2次基準スペクトルが装置特性を評価するのに有用であるかどうかを検証することによって、スペクトルデータをデータベースとして共有化し、各自のスペクトル解析に別の装置で取得されたスペクトルを参照できるような環境が整うことが期待される。

文 献

- 1) M. P. Seah and G. C. Smith : Surf. Interface Anal. **15**, 751 (1990).
- 2) G. C. Smith and M. P. Seah : Surf. Interface Anal. **16**, 144 (1990).
- 3) M. P. Seah : Surf. Interface Anal. **20**, 243 (1993).
- 4) K. Yoshihara, M. Yoshitake and VAMAS-SCA Community : Surf. Interface Anal. **18**, 724 (1992).
- 5) K. Yoshihara and M. Yoshitake : J. Vac. Sci. Technol. **A12**, 2342 (1994).
- 6) C. S. Hemminger, T. A. Land, A. Christie and J. C. Hemminger : Surf. Interface Anal. **15**, 323 (1990).
- 7) J. Carrazza and V. Leon : Surf. Interface Anal. **17**, 225 (1991).
- 8) J. C. Greenwood, M. Prutton, R. H. Roberts and Z. Liu : Surf. Interface Anal. **20**, 891 (1993).
- 9) L. T. Weng, G. Vereecke, M. J. Genet, P. Bertrand and W. E. E. Stone : Surf. Interface Anal. **20**, 179 (1993).
- 10) L. T. Weng, G. Vereecke, M. J. Genet, P. G. Rouxhet, J. H. Stone-Masui, P. Bertrand and W. E. E. Stone : Surf. Interface Anal. **20**, 193 (1993).
- 11) 後藤敬典, 岩田弘, 境悠治 : 真空 **31**, 906 (1988).
- 12) K. Goto, N. Sakakibara and Y. Sakai : Microbeam Anal. **2**, 123 (1993).
- 13) 吉武道子, 吉原一紘, VAMAS-SCA-JAPAN : 表面科学 **15**, 376 (1994).
- 14) M. T. Anthony and M. P. Seah : Surf. Interface Anal. **6**, 95 (1984).
- 15) M. P. Seah and G. C. Smith : Surf. Interface Anal. **12**, 105 (1989).
- 16) P. W. Palmberg : J. Vac. Sci. Technol. **12**, 379 (1975).