

# 電子分光法における表面定量分析の 標準化の歩み

田沼繁夫

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

1. はじめに
  - : 標準のイメージ
  - : 標準・標準化・互換性 : その歴史的展開
2. 分析値におけるトレーサビリティと同等性
3. 表面定量分析における標準化の進展
  - 1) 相対感度係数法による表面定量分析の標準化
    - : 私見 ISO18118 : [RSFによる表面定量](#)
  - 2) 電子の信号強度の減衰は如何に記述するか？
    - : 標準化はなされたか : [IMFP, EAL, MED, ID](#) etc.

# 1.はじめに

- 標準化のイメージ

- 「没個性的」、「画一化」、「非独創的」、「選択の余地がない」

- イケアの家具売り場: ウォールストリートジャーナル

- ✓ \* 多すぎて選べない! (選択の余地 膨大は 良いことなのか?)

- \* 食品;ジャムの実験 :米コロンビア大学

- (24種類, 6種類) -> 購入率 3%, 30%

- \* 選択の多様性の利益の最大点は過ぎた(バリー・シュワルツ)

- 標準はだれのものか?

- > 生産者(販売), ユーザー, [現場の技術者, 管理者?]

- > ユーザー利益を最大化? 公共の利益を最大化?

- 思考の節約(マツハ) -> 自らの価値を高める選択に集中  
(アイエンガー)

標準とは: 現状における標準の分類 (P. David)

1. 標準的計測の標準 2. 安全性確保(最低限)の標準 3. 互換性の標準

	技術設計の標準	行動能力の標準
参照・定義の標準	通貨 度量衡 化学的性質 材料・製品の特質と寸法	専門職のライセンス 学位 法律の先例
最低限の標準	安全基準 製品の品質	法律 就職の条件 能力の証明
境界の互換性の標準	境界の物理的設計 コード ネジ 信号周波数	契約の形式 外交の手順 世俗言語 商取引手続きの標準

表5 ポール・デヴィッドによる標準の分類表

### プロセスによる分類

- デファクト スタンダード; 1) 長期で成立(利益団体なし) 2) 利害ある企業・団体が後押し
- デジュレ スタンダード; 1) 団体による標準化(JIS, ISO, ASTM...) 推奨 2) 法令 強制的 (安全基準)

# 標準・標準化・互換性の歴史的経緯

- 文献の紹介「ものづくり」の科学史 世界を変えた《標準革命》  
橋本毅彦 2013年08月08日 講談社学術文庫

プロローグ—水晶宮の鍵と銃

第1章 ジェファソンを驚かせた技術—標準化技術の起源

第2章 工場長殺人事件を越えて—「アメリカ式製造方式」の誕生

第3章 工場から巣立った技術者たち—大量生産への道

第4章 ネジの規格を決める—互換性から標準化へ

第5章 旋盤とレンガ積みの科学—テイラー主義の出現

第6章 標準化の十字軍—国家による標準化とその限界

第7章 技術システムの構築と標準—20世紀の交通輸送革命

第8章 標準化の経済学—デファクト・スタンダードの功罪

エピローグ—スタンダードの行方

# 標準・標準化・互換性の歴史的経緯

- 技術における標準化の発展:まとめ

1) 発祥 18世紀フランス ← プロシアからの圧力

: 砲車の修繕(互換性による効率化), 銃(互換性有)製造

当時の状況: 技術レベル 英国 (サブミクロンレベルの研磨) 圧倒的なレベル

2) 標準化による大量生産(兵器の生産): 必要性 米国(国家の関与)

✓ 米国: 部品の互換性; 標準化 -> 工作機器の発展

① 科学的管理法Taylor ; 職人の工場労働者化

② 第1次大戦による国家の関与

3) 民政レベルへの普及

: 日本(第2次大戦後)

## 標準化の歴史的発展

形状の標準化 → 加工の標準化 → 材料(材質・強度)の標準化 → ... (データの標準化?)

## 2. 分析値におけるトレーサビリティと同等性

: 市場・生活圏のグローバル化・ボーダレス化による要求

・経済活動の観点から

- 原材料の売買, 製品の保証(対内部・外部; ユーザー)

・科学的／計測の観点から

: 相互認証 ISO17025, ISO Guide 34,35

- SI単位系にトレーサブルか, (絶対計測は可能か)

- 不確かさの評価が重要 (GUM)

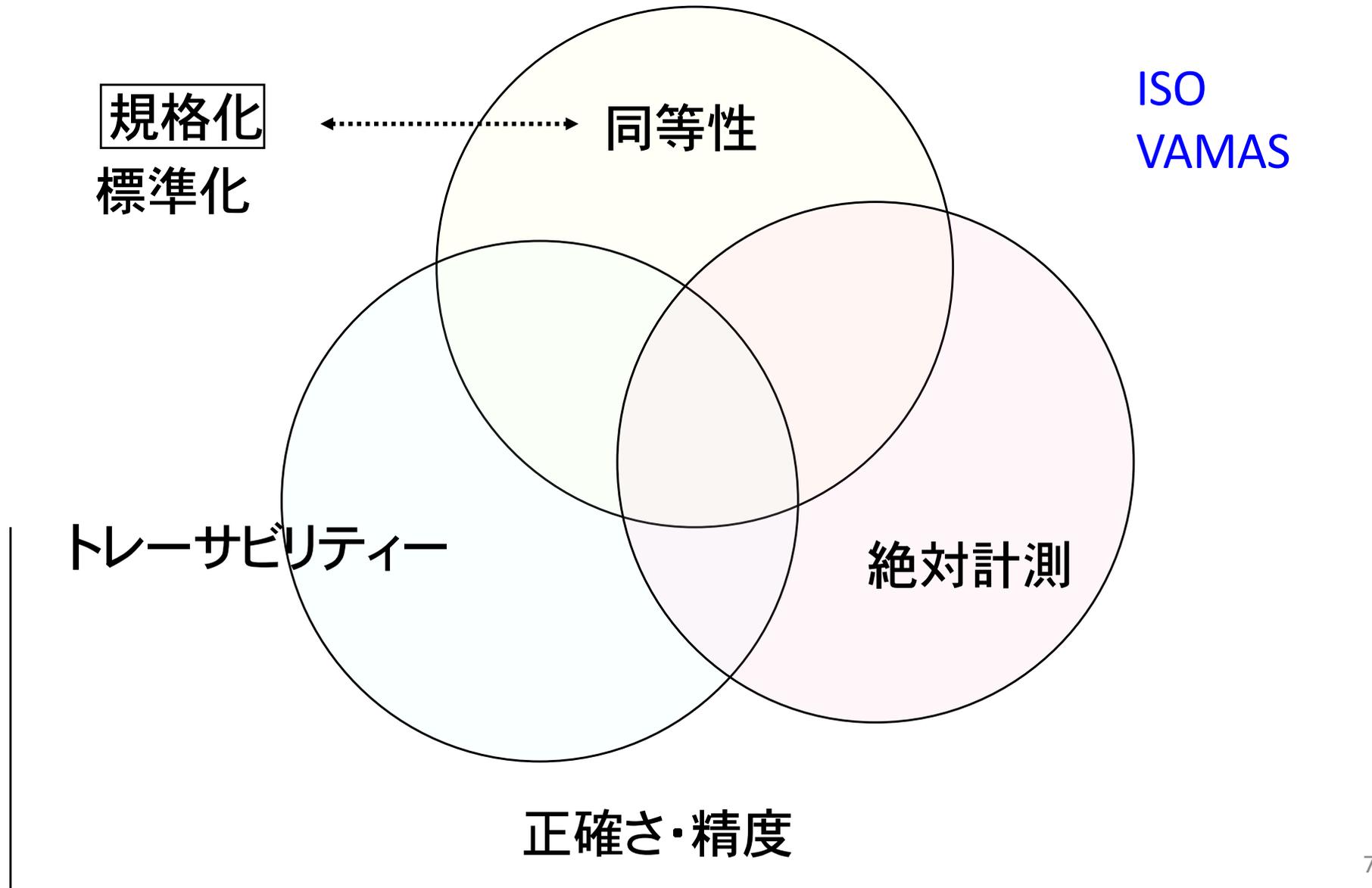
・化学分析

- 絶対量分析 重量法, 容量法(滴定)...

- 相対分析 標準試料を用いた 検量線法(対象元素の単離, 分離)

## 2. 分析値におけるトレーサビリティと同等性

- ・表面分析における標準化の立ち位置は？



# 3. 表面定量分析における標準化の進展 - 前標準化から標準化へ

▪ VAMAS-Japan(TWA2) ; 1986 → ISO TC201 SCA ; 1991

## 1) VAMASにおける表面定量分析の前標準化

1989 報告書:「新材料の試験評価技術に関する国際協同研究」

科学技術庁振興調整費  
「新材料の試験評価技術に関する国際協同研究」

表面化学分析作業部会報告

### オージェ電子分光法の定量化

Technical Report on  
Surface Composition Analysis  
by Auger Electron Spectroscopy

1989年

VAMAS-SCA Technical Working Party in Japan

#### 目 次

1. はじめに.....	1
2. 共同研究【I】—純金属スペクトルを用いた最適測定条件設定.....	7
2-1 装置最適条件の把握.....	7
2-2 測定条件の設定.....	14
2-3 純金属スペクトルの比較.....	16
2-4 測定精度について.....	20
2-5 結 論.....	32
3. 共同研究【II】—Au-Cu合金のオージェ定量分析.....	34
3-1 標準試料としてのAu-Cu合金.....	34
3-2 使用したAu-Cu合金標準試料について.....	36
3-3 角度分解XPSによる分析.....	37
3-4 オージェ分析結果について.....	41
3-5 K-値について.....	50
3-6 定量補正について.....	51
3-7 結 論.....	56
4. 共同研究【III】—Co-Niに関する予備検討.....	58
4-1 Co-Ni合金について.....	58
4-2 アトムプローブFIMによる分析.....	63
4-3 角度分解XPSによる分析.....	66
4-4 オージェ分析結果について.....	68
4-5 ISS分析結果について.....	72
5. 共同研究【IV】—Pt-Ir合金に関する予備調査.....	75
6. 絶対測定用のAES装置の試作.....	79
7. 付 録.....	84
A. Backscattering Factor.....	84
B. Mean Free Path.....	87
8. 発表論文一覧.....	90

# 共同研究[1]—純金属スペクトルを用いた最適測定条件設定

2-1	装置最適条件の把握 .....	7
2-2	測定条件の設定 .....	14
2-3	純金属スペクトルの比較 .....	16
2-4	測定精度について .....	20
2-5	結 論 .....	32

## 2-1-2. CMA アライメントの実際

2-1-1. の結果より CMA のアライメントが完全である時、次の 3 条件が満たされる。

- 1) ピークのエネルギー位置は基準位置に出現する。
- 2) ピーク強度は最大になる。
- 3) エネルギー分解能は最大になる。

逆に分光器はこれらの条件がいずれも満たされる様に設計さる。しかし乱電磁界、収差などの影響でこのような条件は満たされない。

CMA のアライメント法については Le Gressus<sup>1)</sup>, Sickafus<sup>2)</sup>, Geller<sup>3)</sup>らの報告があるが確立された手法とはいいい難く、使用者がそれぞれに便宜的な手法を取っているにすぎないのが現状である。

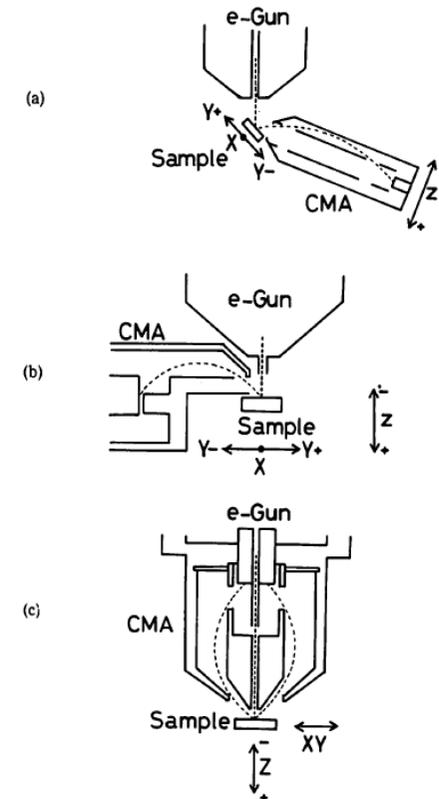


Fig.2-5 Schematic illustration of experimental arrangements for apparatus used in experiments.

# 共同研究[II]—Au-Cu合金のオージェ定量分析

3-1	標準試料としての Au-Cu 合金 .....	34
3-2	使用した Au-Cu 合金標準試料について .....	36
3-3	角度分解 XPS による分析 .....	37
3-4	オージェ分析結果について .....	41
3-5	K-値について .....	50
3-6	定量補正について .....	51
3-7	結論 .....	56

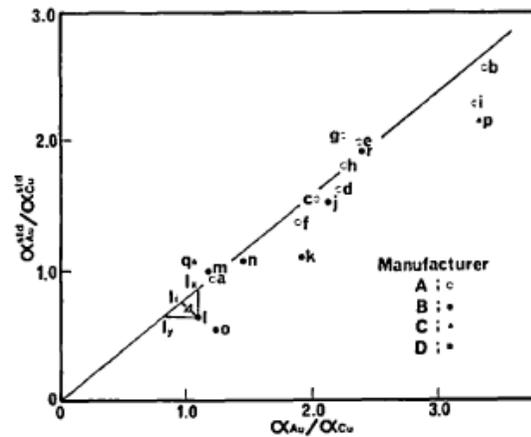
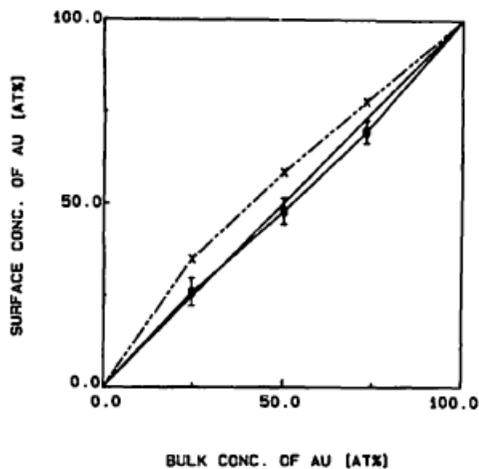


Fig.3-8 Plot of the relative sensitivity factor ratio for Au-Cu(50at%) versus that for pure elements in the case of Au(69eV)/Cu(920eV)

Table 3-1 Chemical composition of Au-Cu alloys prepared as reference material for quantitative Auger analysis.

	Au75-Cu25	Au50-Cu50	Au25-Cu75
(unit: mass%)			
Au	89.34 (73.22)*	75.67 (50.15)*	50.19 (24.65)*
Cu	10.54 (26.78)*	24.26 (49.85)*	49.49 (75.35)*
*:atomic %			
(unit: ppm)			
Li	0.3	0.2	0.2
B	0.05	0.02	-
C	<10	<10	10
F	0.09	0.1	0.2
Na	3	1	2
M	8	2	140
Al	29	23	56
Si	3	3	8
P	0.1	0.2	3
S	9	12	27
Cl	0.4	0.4	0.7
K	5	3	3
Ca	4	3	3
Ti	2	2	2
V	0.02	0.03	0.04
Cr	7	8	8
Mn	2	2	5
Fe	43	37	50
Ni	11	12	19
Co	12	5	-
Zn	100	9	220
Ga	0.4	0.5	0.4
Sr	0.07	-	-
Zr	0.8	0.3	0.6
Nb	0.4	0.5	0.6
Mo	-	0.4	-
Rh	0.2	0.1	-
Pd	4	4	2
Ag	540	680	270
In	-	0.07	-
Sn	4	13	110
Sb	0.05	0.6	0.9
Ta	10	21	9
Pt	19	22	19
Bi	0.4	0.4	-
Pb	10	34	47

Table 3-2 Concentration of Cu in the prepared Au-Cu alloys (wt.%) assessed by X-ray fluorescence analysis.

No*	Au75-Cu25	Au50-Cu50	Au25-Cu75
1	9.99	-	49.4
6	9.95	23.6	49.4
11	9.94	23.3	48.6
16	9.96	23.3	49.4
21	9.92	23.3	49.3
25	9.83	-	48.8
28	9.98	23.1	49.1
mean value	9.94	23.3	49.1
C.V.	0.50	0.69	0.61

Coefficient of variation(C.V.) is defined as follows:(standard deviation/mean value)x100  
\*: "No" means the sampling position of the slab

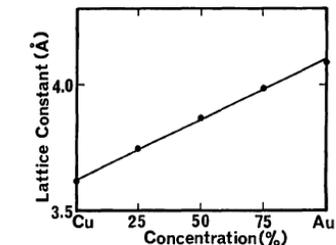


Fig.3-2 Relation between lattice constant and concentration of Au in the prepared Au-Cu alloys.

# VAMAS: Au-Cu合金のAES分析報告書

SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, VOL. 15, 466-472 (1990)

---

## Evaluation of Correction Accuracy of Several Schemes for AES Matrix Effect Corrections\*

---

S. Tanuma†, T. Sekine, K. Yoshihara, R. Shimizu, T. Homma, H. Tokutaka, K. Goto, M. Uemura, D. Fujita, A. Kurokawa, S. Ichimura, C. Oshima, M. Kurahashi, M. Kudo, Y. Hashiguchi, T. Suzuki, T. Ohmura, F. Soeda, K. Tanaka, A. Tanaka, Y. Shiokawa and T. Hayashi, Members of Japanese VAMAS-SCA working group (Chairman: R. Shimizu)

Central Research Laboratories, Nippon Mining Co., Ltd., 3-17-35 Niizo-Minami, Toda, Saitama 335, Japan

---

A matrix effect correction is required to improve the accuracy of quantitative AES analysis. The correction includes terms involving the atomic density ( $n$ ), electron back-scattering factor ( $R$ ) and electron escape depth ( $L$ ). Many schemes have been proposed by various people for corrections of the  $R$  and  $L$  terms. However, up to now, there have been no systematic investigations of the correction accuracy of the proposed schemes. We have evaluated the correction accuracy, based on measured intensity data for Au-Cu alloys of different compositions. Comparison was made between the observed intensity ratio  $K$  ( $=I^{\text{unk}}/I^{\text{std}}$ ) and the calculated intensity ratio  $K'$  ( $=C(n^{\text{unk}}/n^{\text{std}})(R^{\text{unk}}/R^{\text{std}})(L^{\text{unk}}/L^{\text{std}})$ ), where  $C$  and  $I$  represent the concentration and intensity, respectively. The superscripts 'unk' and 'std' denote that the parameters are for unknown and standard specimens, here the pure elements. If the correction works well, the error  $Er$  ( $=K' - K)/K$ ) will become smaller. Evaluations were carried out on three schemes for the  $R$  correction and on seven schemes for the  $L$  correction using the Au 239 eV, Au 2024 eV and Cu 920 eV transitions. The root mean square (RMS) of the calculated errors showed several per cent for the best case and 20-30% for the worst case. The RMS error varied a few per cent between schemes for the  $R$  correction but it varied ~30% for the  $L$  correction.

**Table 2. The equation for correction of the electron back-scattering factor and for correction of the electron escape depth**

Electron back-scattering factor

A. Reuter (Ref. 16)  $R = 1 + 2.8(1 - 0.9/U)\eta$   
 $\eta = -0.0254 + 0.016Z - 0.000186Z^2 + 8.3 \times 10^{-7}Z^3$

B. LSC (Refs 17 and 18)  $R = 1 + \frac{\eta}{1 + \eta} [I(U) + G(U)\ln(1 + \eta)]$   
 $\eta = \eta_{20} \left[ 1 + \frac{G}{\eta_{20}} \ln\left(\frac{E}{20}\right) \right]$   
 $\eta_{20} = (-52.3791 + 150.48371Z - 1.67373Z^2 + 0.00716Z^3) \times 10^{-4}$   
 $G/\eta_{20} = (1112.8 + 30.289Z - 0.15498Z^2) \times 10^{-4}$   
 $I(U) = 3.43378 - \frac{10.78720}{U} + \frac{10.97628}{U^2} - \frac{3.62286}{U^3}$   
 $G(U) = -0.59299 + \frac{21.55329}{U} - \frac{30.55248}{U^2} + \frac{9.59218}{U^3}$

C. ISL (Refs 19 and 20)  $R = 1 + (2.34 - 2.10Z^{0.14})U^{-0.35} + (2.58Z^{0.14} - 2.98)$  for  $0^\circ$   
 $R = 1 + (0.462 - 0.777Z^{0.20})U^{-0.32} + (1.15Z^{0.20} - 1.05)$  for  $30^\circ$   
 $R = 1 + (1.21 - 1.39Z^{0.13})U^{-0.33} + (1.94Z^{0.13} - 1.88)$  for  $45^\circ$

Electron attenuation length ( $l$ ) and inelastic mean free path ( $\lambda$ )

1. Seah Dench (Ref. 9)

Elements

$$l = \frac{538}{E^2} + 0.41(aE)^{1/2} \text{ (monolayers)}$$

Inorganic materials

$$l = \frac{2170}{E^2} + 0.72(aE)^{1/2} \text{ (monolayers)}$$

Organic materials

$$l = \frac{42}{E^2} + 0.11E^{1/2} \text{ (mg m}^{-2}\text{)}$$

where  $a$ : the monolayer thickness given by  $\rho N n_a a^3 = 10^{24}$   
 $n_a$ : the number of atoms in the molecule

2. TNH (Ref. 10)

$Z < 24, Z > 74$

$$\ln l = \frac{\ln[Q(Z)/3.32]}{\ln(7.74/3.32)} (1.6551 - 0.2890 \ln E) + (-3.2563 + 0.9395 \ln E)$$

$24 \leq Z \leq 42$

$$\ln l = \frac{\ln[Q(Z)/3.32]}{\ln(4.50/3.32)} (0.6847 - 0.1169 \ln E) + (-3.2563 + 0.9395 \ln E)$$

$42 \leq Z \leq 74$

$$\ln l = \frac{\ln[Q(Z)/4.50]}{\ln(7.74/4.50)} (0.9704 - 0.1721 \ln E) + (-2.5716 + 0.8226 \ln E)$$

$E < 350$  eV for any  $Z$

$$\ln l = \frac{\ln[Q(Z)/4.50]}{\ln(7.74/4.50)} (0.0107 - 0.0083 \ln E) + (0.7271 + 0.2595 \ln E)$$

where  $Q(Z) = Z\rho/A$

3. Ashley (Ref. 12)

Direct calculation

$$\lambda = kE^p$$

$k, p$ : constants depending on materials

4. Ashley-Tung (Ref. 11)

5. Penn (Ref. 14)

$$\lambda = \frac{E}{a_0(\ln E + b_0)} a_0, b_0: \text{ constants depending on materials}$$

6. SLJL (Ref. 13)

$$\lambda = 1.8\bar{E}E^{3/4}/E_{p1}^2 \text{ where } \bar{E} = E_{p1} + E_{op}$$

7. TPP

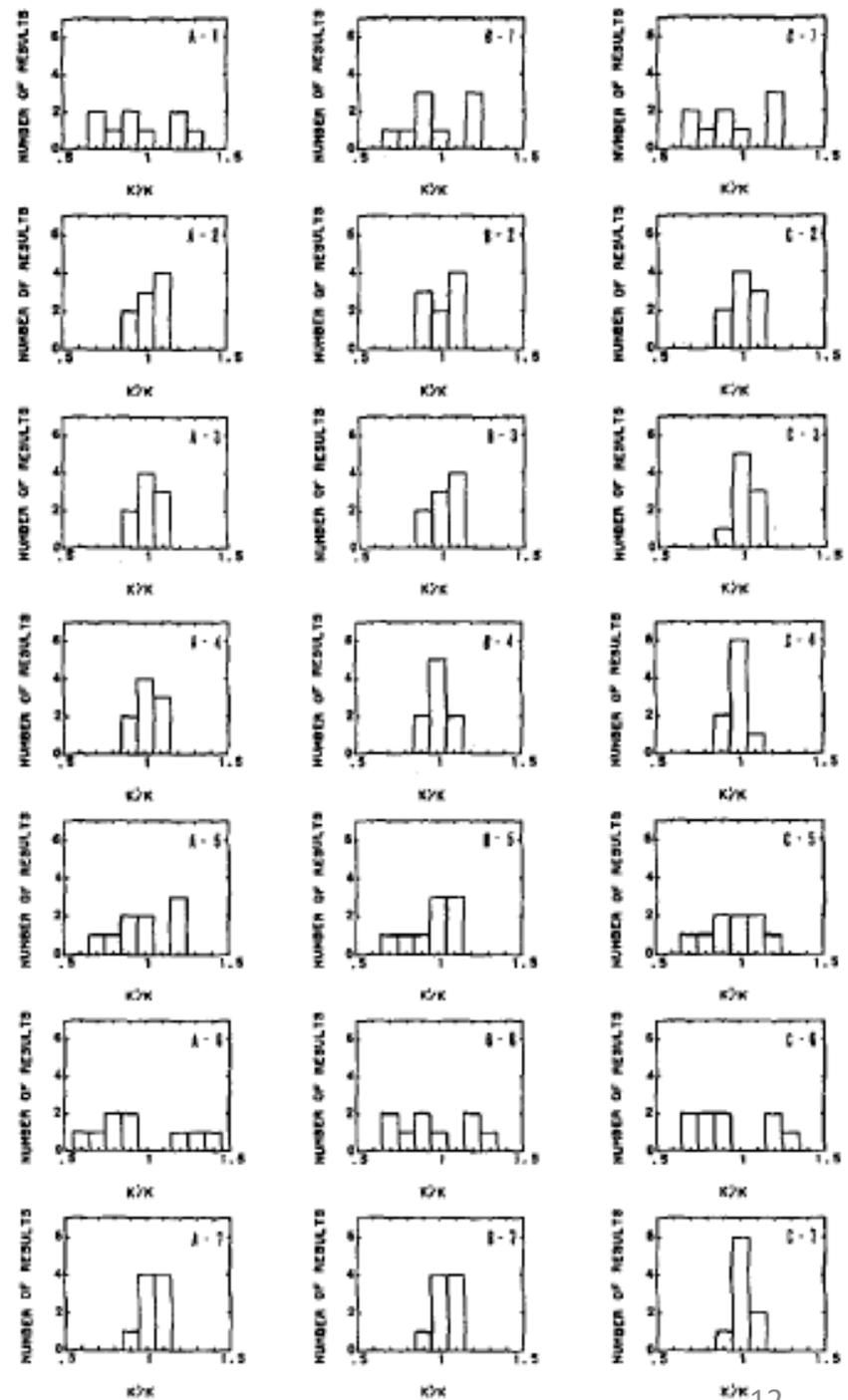
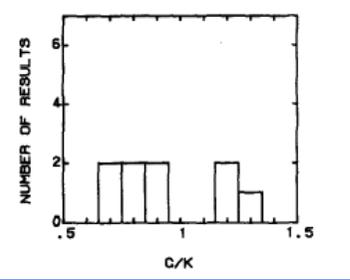
$$\lambda = \frac{E}{E_{p1}^2 \beta \ln(\gamma E)}; \text{ Au: } \gamma = 0.0332, \beta = 0.0248, \text{ Cu: } \gamma = 0.0358, \beta = 0.0134$$

(Ref. 15)

$$\beta = -2.52 \times 10^{-2} + 1.05/(E_{p1}^2 + E_{op}^2)^{1/2} + 8.10 \times 10^{-4} \rho$$

$$\gamma = 0.151 \rho^{-0.49}$$

$$E_{p1} = 28.8(\rho N_A/A)^{1/2}$$



# 1) 相対感度係数法による表面定量分析の標準化

: 私見 ISO18118の攻防 - RSFによる表面定量

- VAMAS (SCA-Japan) 活動の成果
  - Au-Cu合金の定量(AES, XPS)
  - 計測法, パラメータの評価 → 十分な検討・成果
- 規格案提出
  - 1995年 ISO TC201-SC5 横浜会議
    - PL: 関根(JEOL), 座長: Seah氏
  - 1996年 PL → 米国へ
  - 1999年 PL → 日本へ ; 田沼
  - 2004年 ISO 18118 成立

**SCA-AES & XPS — Guide to the use of experimentally determined relative sensitivity factors for the quantitative analysis of homogeneous materials**

## : 規格制定時の裏側

- 感度係数の測定法の意味とメーカーによる違いをクリアにしたい (関根氏, JEOL)
- 感度係数の定量の勉強にいいだろう (筆者)
  - 規格を作れと要請されている (Y先生 . . . )
  - VAMASの成果を基につくれる (だろう)

- 
- 日本: 各パラメータ式も含めて日本で独占 (S先生からのアドバイス)
  - Seah氏 (英国) - 平均マトリックス感度係数法を普及
  - Powell氏 (米国) - 全面的に協力

# 1.ISO 18118:2004の開発

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_{j=1}^n \frac{I_j}{S_j}}$$

定量法

- :感度係数法 メーカーのハンドブックかWagnerの値で十分 と思っていた。）
- :草案(v.1) - 感度係数の計測法と使用法の注意点と解説-

Seahさんから 20年前の方法なら協力する気はない。。。。(酷評)

→: 現代的(当時では)な相対感度係数を取り入れた規格案を作成

6	Measurement conditions.....
6.1	General.....
6.2	Excitation source.....
6.3	Energy resolution.....
6.4	Energy step and scan rate.....
6.5	Signal intensity.....
6.6	Gain and time constant (for AES instruments.....
6.7	Modulation to generate a derivative spectrum.....

Annex B (informative) Information on uncertainty of the analytical results	
B.1	Symbols and abbreviated terms.....
B.2	Introduction.....
B.3	Matrix effects.....
B.4	Sample morphology.....
B.5	Surface topography.....
B.6	Radiation damage.....
B.7	Ion-sputtering effects.....
B.8	Surface contamination.....

## ISO規格の概要:相対感度係数法の概要

- 相対感度係数(RSF)は3種類
- ERSF elemental relative sensitivity factors  
元素相対感度係数(純元素相対感度係数)
- ARSF atomic relative sensitivity factors  
原子相対感度係数
- AMRSF average matrix relative sensitivity factors  
平均マトリックス相対感度係数

\* 意味,使い方,計測法,換算法 →ISO18118

# ISO 18118 "SCA— AES & XPS— Guide to the use of experimentally determined relative sensitivity factors for the quantitative analysis of homogeneous materials"

**ERSF**  $S^E$  elemental relative sensitivity factors

- the simplest but **the least accurate** (no matrix correction)
- correction factor : AES 0.1 - 8, XPS 0.3 – 3

$$S_i^E = I_i^{ref} / I_{key}$$

**ARSF**  $S^{At}$  atomic relative sensitivity factors

- **more accurate than ERSFs**

(include the correction for differences in atomic densities)

$$S_i^{At} = S_i^E \left( N^{key} / N_i \right) \propto S_i^E / N_i$$

**AMRSF**  $S^{Av}$  average matrix relative sensitivity factors

- **most reliable RSFs**

( include almost complete correction of matrix effects)

$$S_i^{Av} = \left( \frac{N_{av} Q_{av} (1+r_{av}) \lambda_{av}}{N_i Q_i (1+r_i) \lambda_i} \right) S_i^E$$

# Quantitative analysis of a homogeneous sample by AES and XPS

$$\frac{I_i^{unk}}{I_i^{ref}} = \frac{X_i^{unk} N^{unk} Q_i^{unk} (1 + r_i^{unk}) \lambda_i^{unk}}{X_i^{ref} N_i^{ref} Q_i^{ref} (1 + r_i^{ref}) \lambda_i^{ref}}$$

$$X_i^{unk} = \left( \frac{I_i^{unk}}{I_i^{ref}} \right) \frac{X_i^{ref} N_i^{ref} Q_i^{ref} (1 + r_i^{ref}) \lambda_i^{ref}}{N_i^{unk} Q_i^{unk} (1 + r_i^{unk}) \lambda_i^{unk}} = \left( \frac{I_i^{unk}}{I_i^{ref}} \right) F_i$$

$$X_i^{unk} = \frac{\left( \frac{I_i^{unk}}{I_i^{ref}} \right) F_i}{\sum_{j=1}^n \left( \frac{I_j^{unk}}{I_j^{ref}} \right) F_j} \xrightarrow{\text{to remove } N^{unk}} X_i^{unk} = \frac{\left( \frac{I_i^{unk}}{S_i^{ref}} \right)}{\sum_{j=1}^n \left( \frac{I_j^{unk}}{S_j^{ref}} \right)}$$

$S_i = I_i^{ref} / F_i$

$I_i$  : peak intensity of  $i$

$X$  : atomic fraction

$N$  : atomic density

$Q$  : elastic-scattering  
correction factor

$r$  : back scattering  
correction factor

$\lambda$  : IMFP

$F$  : matrix correction  
factor

# Matrix correction factor

$$\frac{N_i^{ref} Q_i^{ref} (1+r_i^{ref}) \lambda_i^{ref}}{N_i^{unk} Q_i^{unk} (1+r_i^{unk}) \lambda_i^{unk}} \rightarrow F_i$$

ERSF  $S^E$

$$F_i = 1$$

ARSF  $S^{At}$

$$F_i = N_i^{ref}$$

$N^{unk}$ は不要!

これらの効果は無視

$$\frac{N_i^{ref}}{N_i^{unk}} = \frac{Q_i^{ref}}{Q_i^{unk}} = \frac{(1+r_i^{ref})}{(1+r_i^{unk})} = \frac{\lambda_i^{ref}}{\lambda_i^{unk}} = 1$$

$$\frac{Q_i^{ref}}{Q_i^{unk}} = \frac{(1+r_i^{ref})}{(1+r_i^{unk})} = \frac{\lambda_i^{ref}}{\lambda_i^{unk}} = 1$$

AMRSF  $S^{Av}$

$$F_i = \frac{N_i^{ref} Q_i^{ref} (1+r_i^{ref}) \lambda_i^{ref}}{N_{av} Q_{av} (1+r_{av}) \lambda_{av}}$$

$$F_i = \frac{Q_{av} (1+r_{av}) \lambda_{av}}{Q_i^{unk} (1+r_i^{unk}) \lambda_i^{unk}} \left( \frac{N_i^{ref} Q_i^{ref} (1+r_i^{ref}) \lambda_i^{ref}}{N_{av} Q_{av} (1+r_{av}) \lambda_{av}} \right) \approx P_i \left( \frac{N_i^{ref} Q_i^{ref} (1+r_i^{ref}) \lambda_i^{ref}}{N_{av} Q_{av} (1+r_{av}) \lambda_{av}} \right)$$

既知

$$P_i = \frac{Q_{av} (1+r_{av}) \lambda_{av}}{Q_i^{unk} (1+r_i^{unk}) \lambda_i^{unk}} \approx 1$$

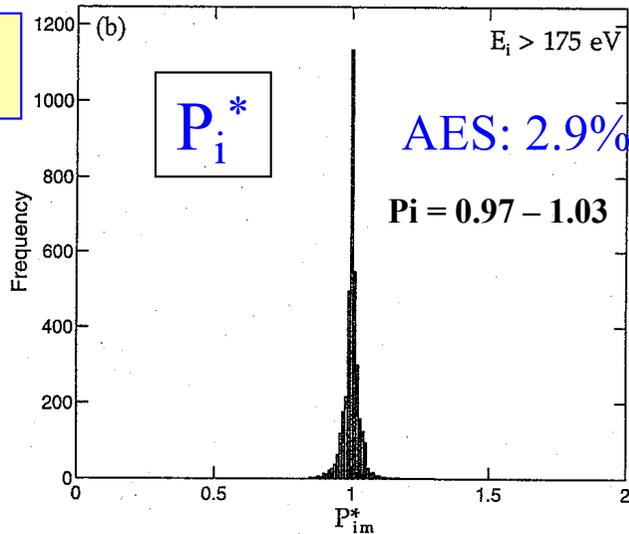
$$P_i^* = \left( \frac{Q_{av}(E_i)(1+r_{av}(E_i))\lambda_{av}(E_i)}{Q_i^{unk}(E_i)(1+r_i^{unk}(E_i))\lambda_i^{unk}(E_i)} \right) / \langle P_i \rangle$$

Average matrix:

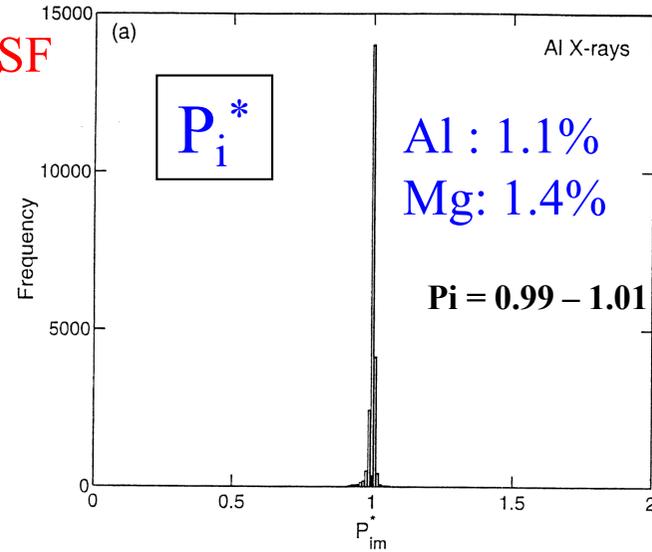
$$Z_{av} = 40.57, \quad N_{av} = 4.648, \\ \rho_{av} = 6.767 \text{ gcm}^{-3}, \quad A_{av} = 137.51$$

# AMRSFとマトリックス補正係数

AES

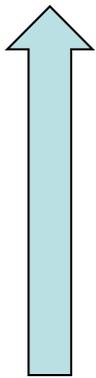


AMRSF



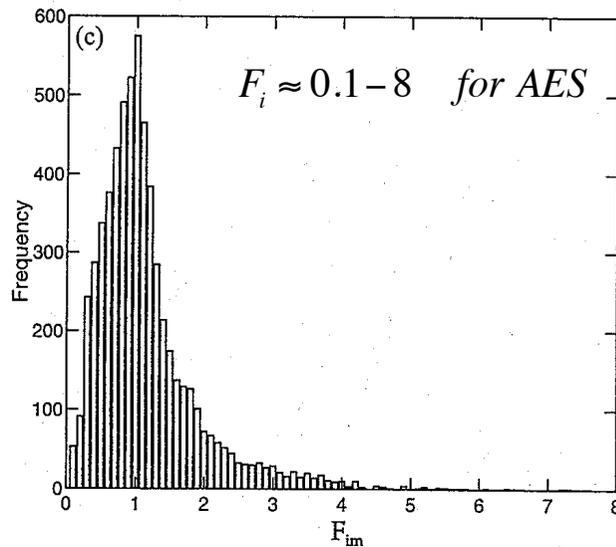
XPS

$P_i$

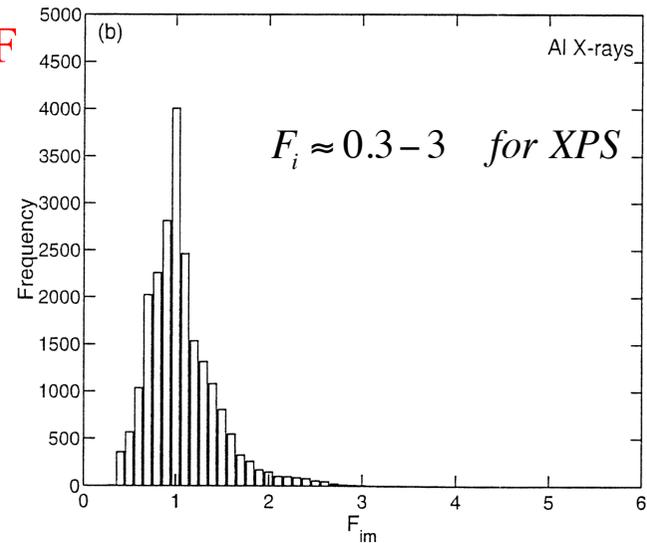


オリジナル  $F_i$

補正量



ERSF



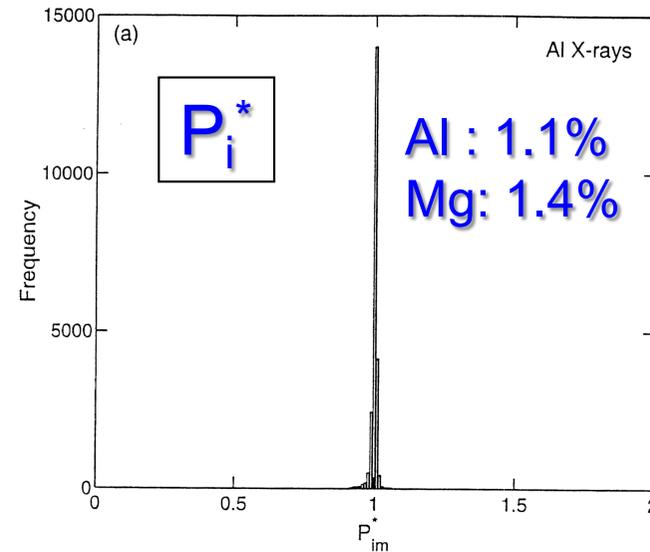
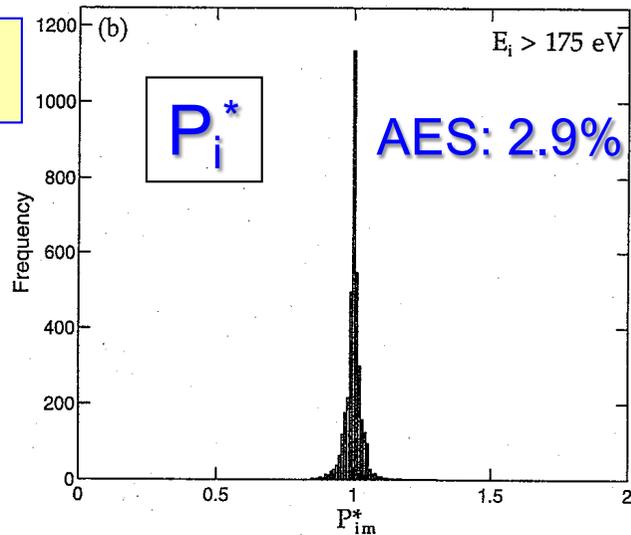
:補正量は絶対的に小さくなるが,定量値が正とは言っていない!

$$\frac{Q_{av}(1+r_{av})\lambda_{av}}{Q_i^{unk}(1+r_i^{unk})\lambda_i^{unk}} \approx P_i$$



$$P_i^* = \left( \frac{Q_{av}(E_i)(1+r_{av}(E_i))\lambda_{av}(E_i)}{Q_i^{unk}(E_i)(1+r_i^{unk}(E_i))\lambda_i^{unk}(E_i)} \right) / \langle P_i \rangle$$

**AES**



**XPS**

*Average matrix:*

$$S_i^{Av} = \left( \frac{N_{av}Q_{av}(1+r_{av})\lambda_{av}}{N_iQ_i(1+r_i)\lambda_i} \right) S_i^E$$

$Z_{av} = 40.57$  ,  $N_{V_{av}} = 4.648$  ,  
 $\rho_{av} = 6.767 \text{ gcm}^{-3}$  ,  $A_{av} = 137.51$

# Examples of AES and XPS analysis

Au - Cu alloy : Au 25, 50, 75 at% 3 specimens

## 1) XPS

: Au 4f, Cu 2p<sub>3/2</sub> (Au 554 eV, Cu 1403 eV)  
: peak intensities (from RRT)  
- background sub.: Shirley method

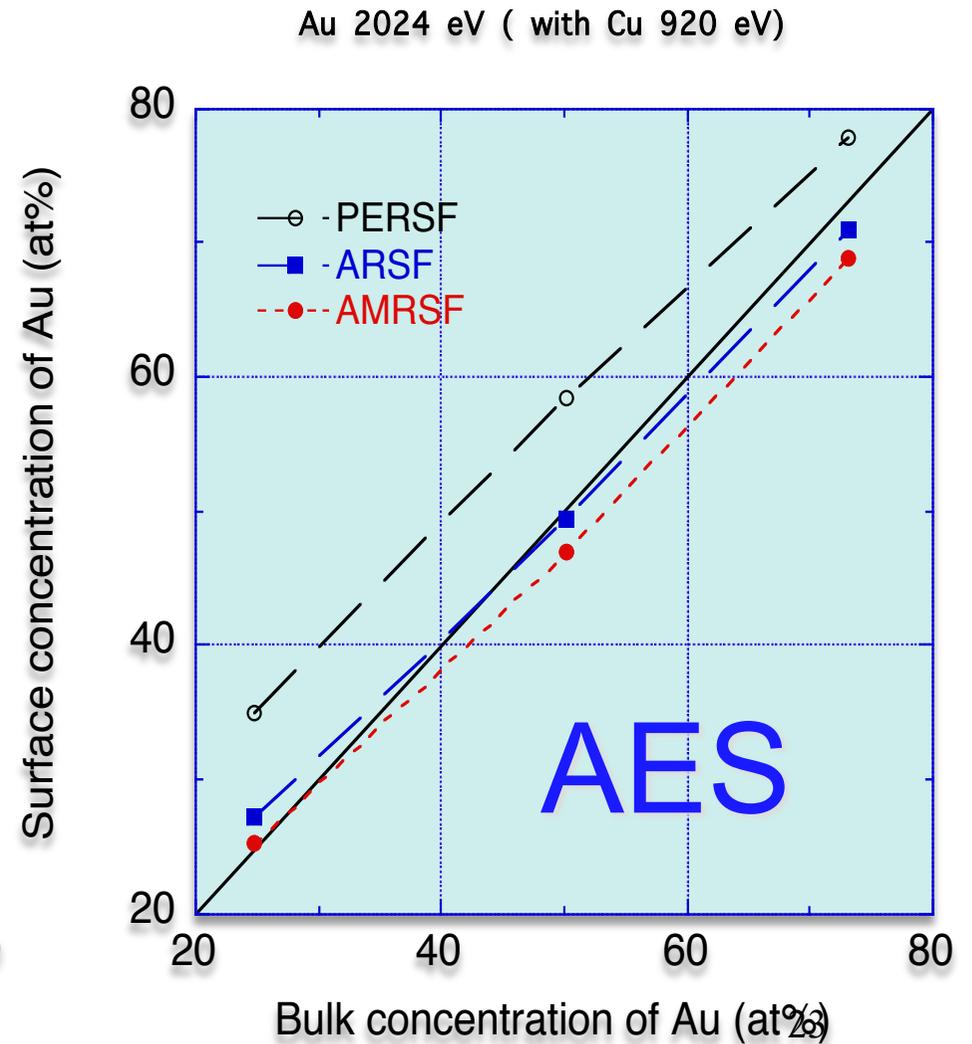
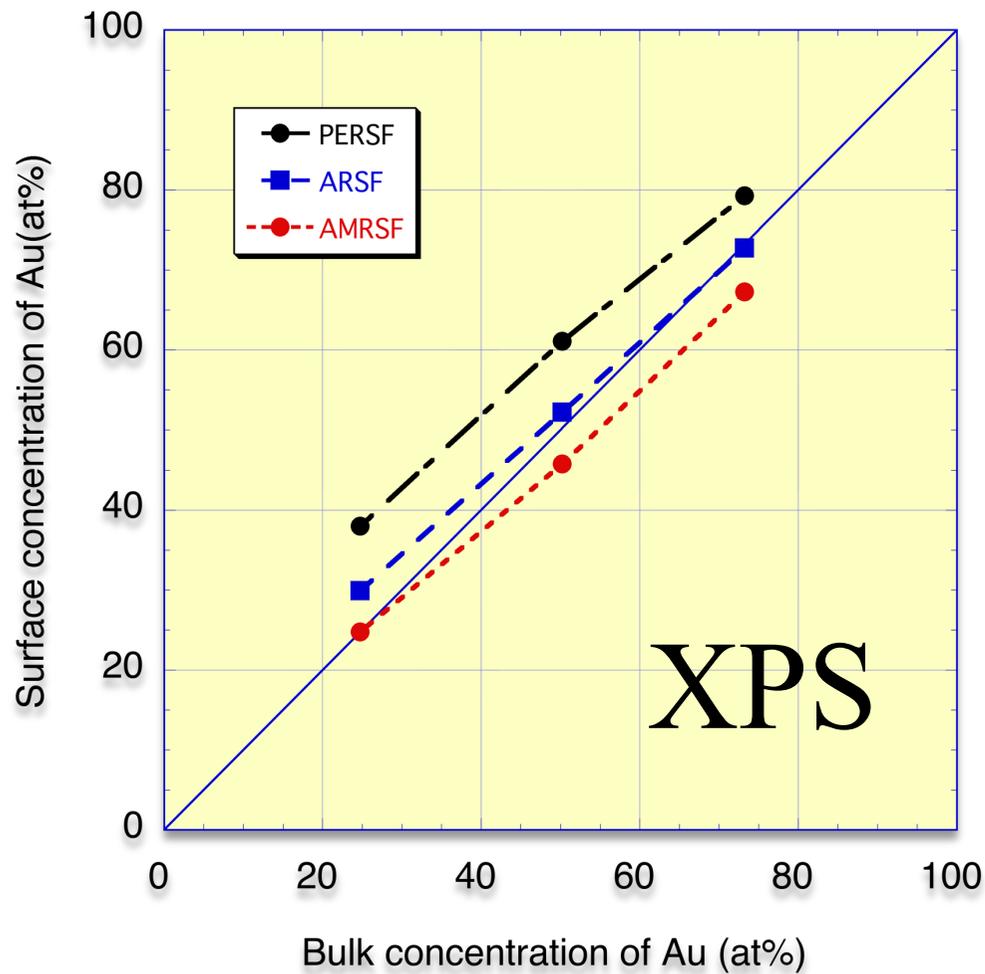
## 2) AES

: Au 239 eV, 2024 eV  
: Cu 920 eV  
- peak intensities : P-P (from RRT)

Measured RSF for materials : Pure Au and Cu

# Au-Cu合金の定量分析

感度係数法の有効性



# ISO1811:マトリックス補正の概要

- 使用する主な式

- 背面散乱補正 Ichimura-Shimizuの式  $(1+r)$

:適用できるエネルギー範囲が狭い,入射角度が限定

- IMFP補正 TPP-2M 式, S1 式  $(\lambda)$

:一般式としての正確さの向上が必要(極端な値の出現がある。)

- 弾性散乱補正 Seahの式, Jablonski-Powellの式  $(Q)$

:適用範囲が狭い(エネルギー,検出角度),単一散乱アルベドの計算が面倒

# マトリックス補正の改良点

- 改良点(今後早急に改良すべき点)
- 各種補正式の見直し(最近の進歩に合わせて)
  - IMFP, 弾性散乱補正(ESC)
    - セクション 2) 信号強度の減衰は如何に記述するか? 参照
    - ・背面散乱補正 BSC: Jablonski らの一連の研究を参照
  - - 表面励起補正 (検討が必要)
  - - 密度補正の感度係数からの分離
    - (ARSF を基準感度係数(密度補正のみ), 他は補正項とする)
    - これは実用的な提案; 測定値 (I/ARSF), Matrix補正計算を分離
    - : 再現性の保証を可能に
    - 測定値, 定量値, 補正パラメータの記述

# 密度補正の補正計算からの分離: 提案

➤ ARSF を基準感度係数 (密度補正のみ) , 他は補正項とする

従来法:

$$X_i^{unk} = \left( \frac{I_i^{unk}}{I_i^{ref}} \right) \frac{N^{ref} Q_i^{ref} (1+r_i^{ref}) \lambda_i^{ref}}{N^{unk} Q_i^{unk} (1+r_i^{unk}) \lambda_i^{unk}} = \left( \frac{I_i^{unk}}{I_i^{ref}} \right) F_i \xrightarrow{S_i = I_i^{ref} / F_i} X_i^{unk} = \frac{\left( \frac{I_i^{unk}}{S_i^{ref}} \right)}{\sum_{j=1}^n \left( \frac{I_j^{unk}}{S_j^{ref}} \right)}$$

to remove  $N^{unk}$

提案:

$$X_i^{unk} = \left( \frac{I_i^{unk} / N^{unk}}{I_i^{ref} / N_i^{ref}} \right) \frac{X_i^{ref} Q_i^{ref} (1+r_i^{ref}) \lambda_i^{ref}}{Q_i^{unk} (1+r_i^{unk}) \lambda_i^{unk}} = R_i \cdot F_i(X_i^{unk})$$

$$X_i^{*unk} = \frac{X_i^{unk}}{\sum_{i=1}^n X_i^{unk}}$$

: $F_i$  イタレーションで決める  
 $R_i, X_i^*$  は常にペアで報告

# さらなる感度係数法の改良点

: 絶対感度係数 表面における元素存在量の計測

- 理論強度と実測強度 (絶対計測: Goto *et al.*)
- 装置関数 (透過関数, 検出効率, X線フラックス etc.)
- + Background推定の正確さの向上

: 相対感度係数

- 課題: 従来は無視してきた項目の検討

1) 微分イオン化断面積 (XPS)の非対称性項  
(解決されつつある)

2) Shake-up 寄与の定量的評価 (spectroscopic factor)

3) 表面励起効果

: 実用的観点から  $\Rightarrow$  AMRSF感度係数の全元素測定・計算は  
非現実的 (測定条件毎に)

$\rightarrow$  感度係数 (透過関数と密度補正) と補正の分離

## 2) 電子信号強度の減衰は如何に記述するか?

### : 表面感度を記述する物理量の標準化

- 固体中における電子信号強度の減衰-

・標準化はなされたか: IMFP, EAL, MED, ID

用語の定義: ISO18115-1(2010), JIS K0147-1

- IMFP (非弾性平均自由行程)

- MED (平均脱出深さ)

- EAL (有効減衰長さ)

: 長い間混乱(弾性散乱効果の取り扱い)

$$\text{IMFP} = \text{EAL} = \text{MED}/\cos \theta$$

$$\rightarrow \underline{\text{IMFP} \neq \text{EAL} \neq \text{MED}/\cos \theta}$$

# IMFP inelastic mean free path

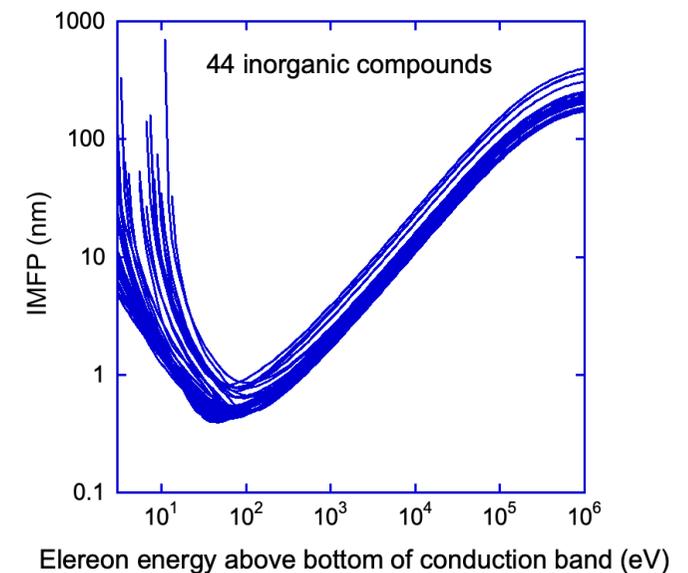
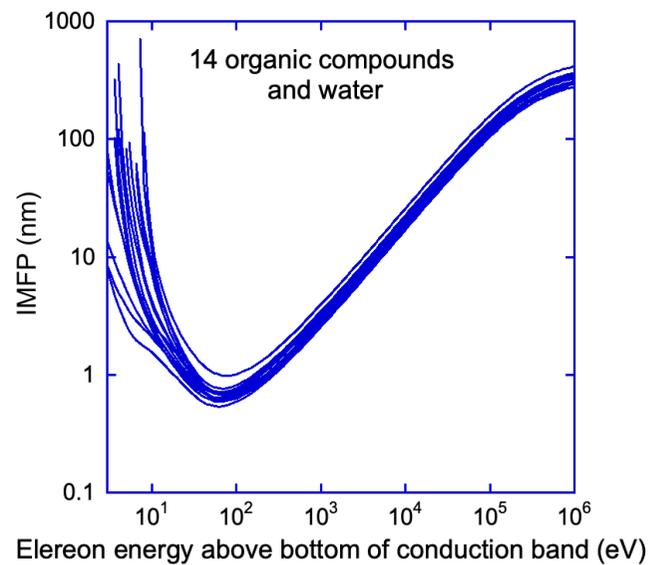
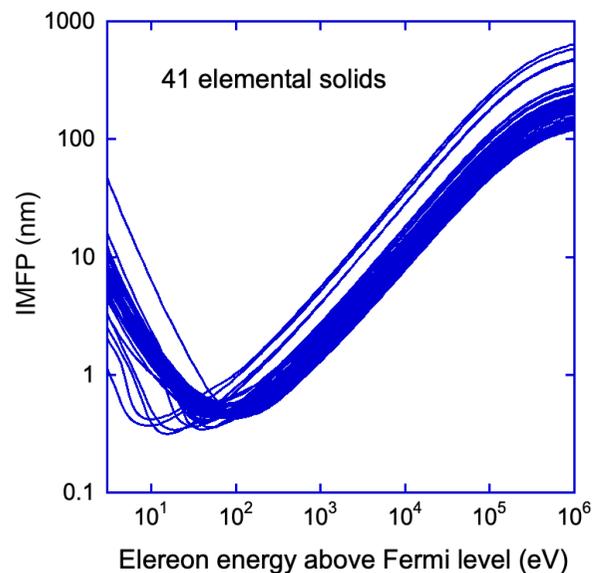
*Definition of IMFP:* average distance that an electron with a given energy travels between successive inelastic collisions.

用途: 定量分析(マトリックス補正), 電子輸送の基礎量  
- EAL, MEDなどの計算の基礎量

最近の進歩: 100種類の物質における IMFP データ (FPA), 50 eV – 200 keV

$$\lambda(E) = \frac{\alpha(E)E}{E_p^2 \{ \beta [\ln(\gamma\alpha(E)E)] - (C/E) + (D/E^2) \}}$$

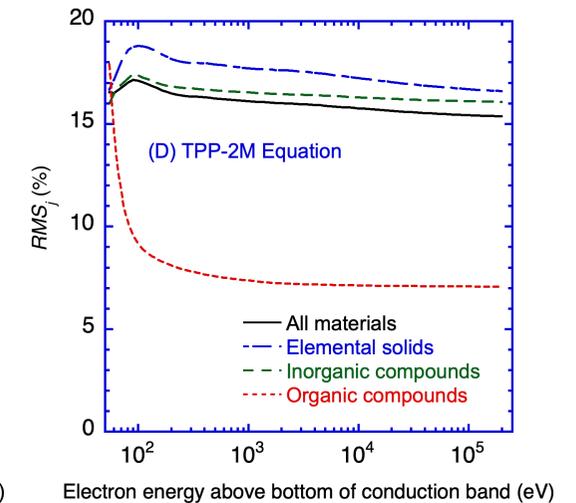
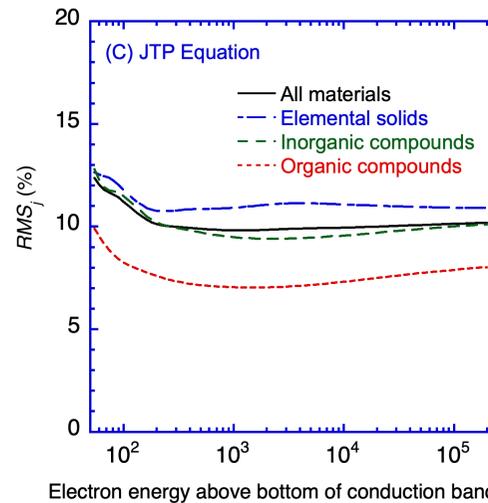
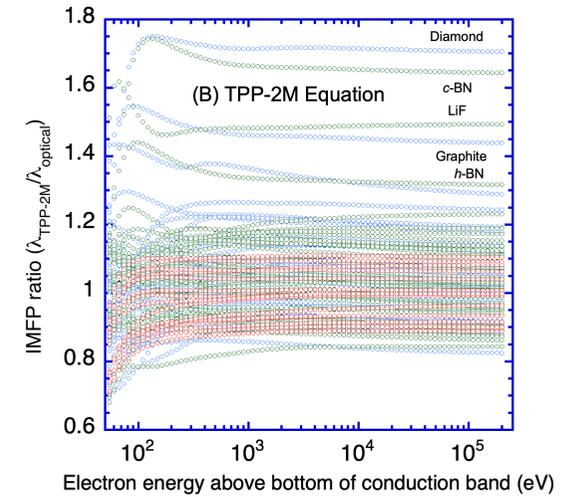
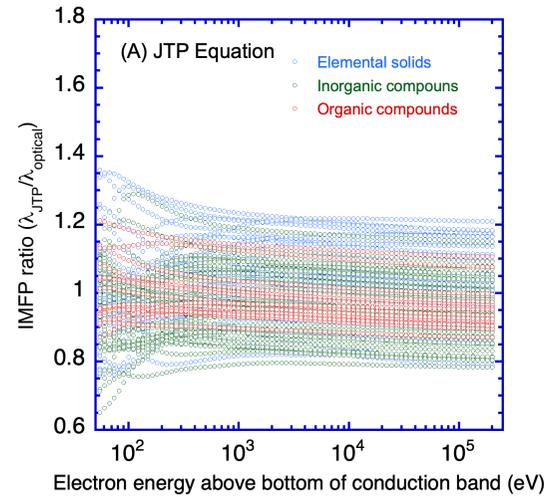
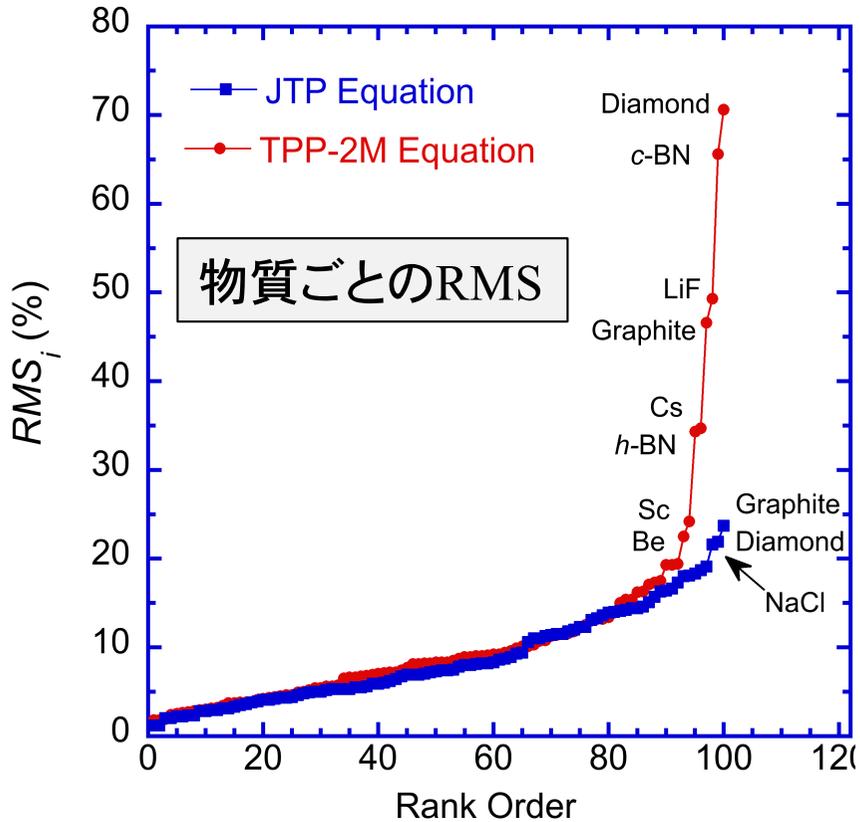
相対論的拡張Betheの式



# IMFP inelastic mean free path

IMFP XIVから

IMFP比のエネルギー依存性



IMFP: TPP-2M  $\rightarrow$  JTP

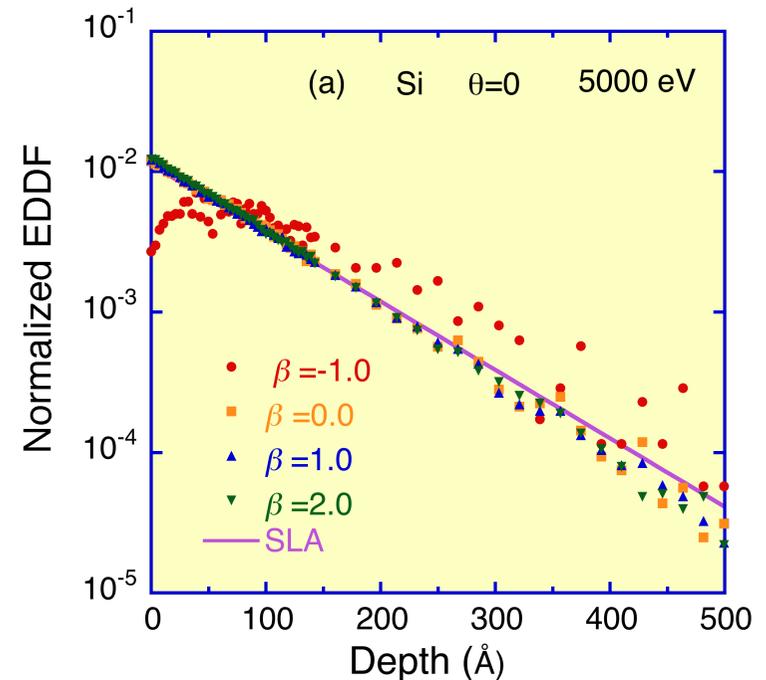
JTP: Jablonski-Tanuma-Powell

エネルギーごとのRMS

# MED mean escape depth

*Definition of MED:* average depth normal to the surface from which the specified particles or radiation escape as defined by .

$$D = \frac{\int_0^{\infty} z\phi(z,\theta) dz}{\int_0^{\infty} \phi(z,\theta) dz}$$



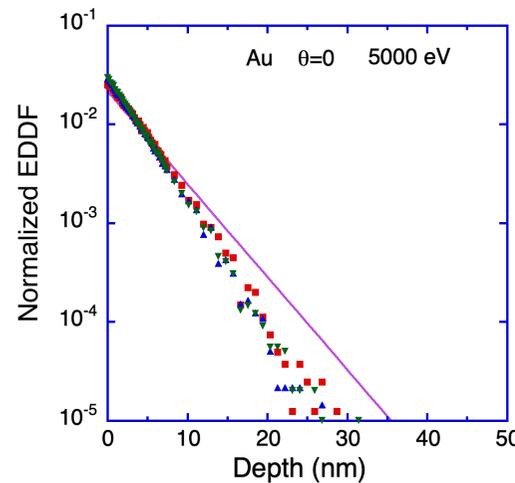
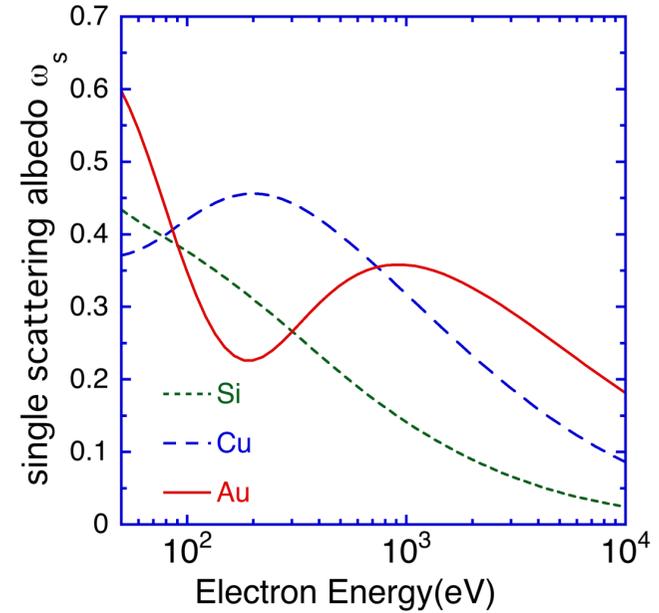
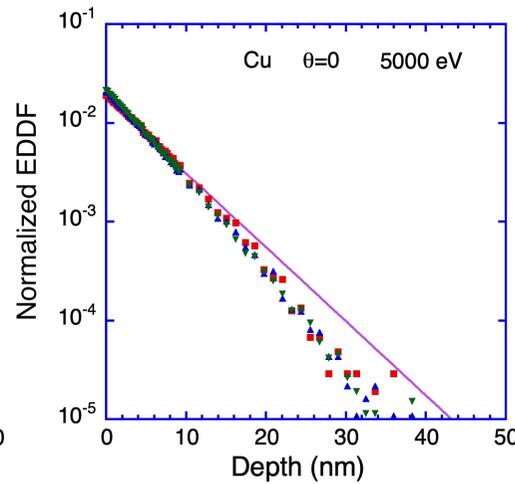
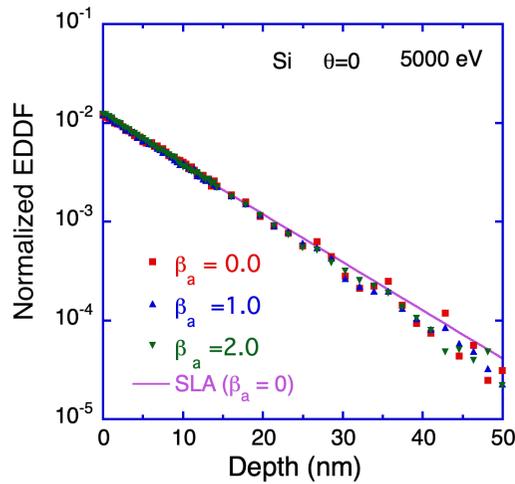
$\phi$  : EDDF (検出した信号の検出深さの分布)

用途: 検出深さの見積もり (AR-XPS)

ISO18115-1

# MED : 一般式

EDDF :  $\phi_{SLA}(z, \theta) = W(\beta_a, \psi) \exp(-z/\lambda \cos \theta)$



$$\frac{D(E, \theta, \beta)}{\lambda \cos \theta} = k_1 (1 - k_2 \omega_s)$$

$k_1, k_2 = 0.736$  : 定数項

# MED mean escape depth

Jablonski-Powell

$$D_s = \lambda \cos \theta (1 - 0.736\omega_s)$$

エネルギー範囲：61 eV - 2016 eV, 検出角度  $q = 0 \sim 60$ 度

Tanuma-Yoshikawa-Shinotsuka-Ueda

$$D_{mp} = g(\beta_a) \times 0.981 \lambda \cos \theta (1 - 0.736\omega_s)$$

$$g(\beta_a) = 1.00 - 0.102\beta_a + 0.577\beta_a^2 - 0.133\beta_a^3$$

エネルギー範囲：50 eV - 10 keV, 検出角度  $q = 0 \sim (40) 60^\circ$  at  $\beta_a = 0$

# EAL effective attenuation length

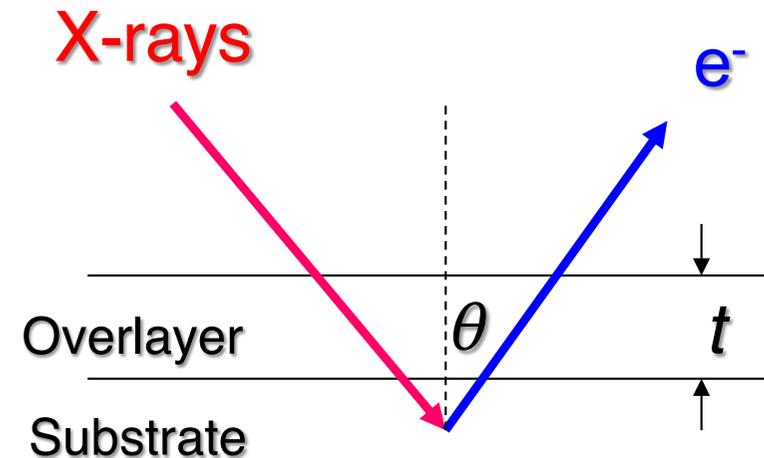
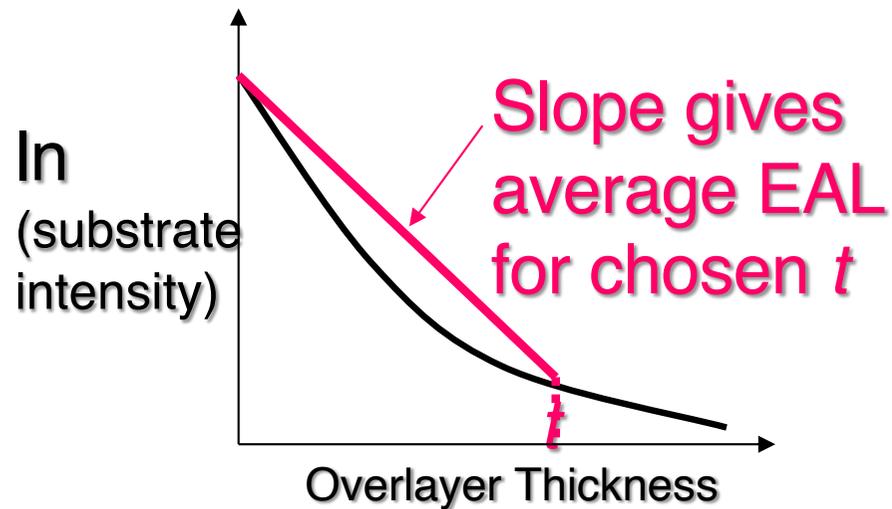
*Definition of EAL:* ある定量的なアプリケーションにおいて、弾性散乱の影響が無視できるという前提でAESやXPSのために導かれた式にIMFPの代わりに導入すると、弾性散乱の影響を補正するパラメータ (ISO 18115)。

Note 1. EALは、AESやXPSの定量的なアプリケーションによって異なる値を持つことがある。しかし、最も一般的な用途は、成膜後の基板オージェ電子または光電子信号強度の変化、あるいは検出角の関数として測定し、上層の膜厚を決定することである。

検出角が60°程度までは、このパラメータを1つの値として使用することで十分な効果が得られる場合が多い。 それ以上の角度では、EALはこの角度に依存することがあります。

Note 2. EALには様々な用途があるため、ユーザーは特定の用途とその用途のためのパラメータの定義を明確に指定することを推奨する (例えば、式を明示、特定のソースへの参照を等を明確に示す。)

# EAL effective attenuation length



EAL: 測定条件により変化 ( 定義は依然として不明確だが )  
膜厚測定に限定(と考えていい)

$$L = k_1 \lambda (1 - k_2 \omega_s)$$

# IMFP-EAL-MED (標準化案)

IMFP : 基本的物理量 (定量, マトリックス補正)  
 TPP-2M, S1 → JTP 50 eV – 200 keV

検出角度 60° 以下

MED: 分析深さ, 表面感度の指標 (IMFPの関数)

$$\frac{D(E, \theta, \beta)}{\lambda \cos \theta} = k(1 - 0.736\omega)$$

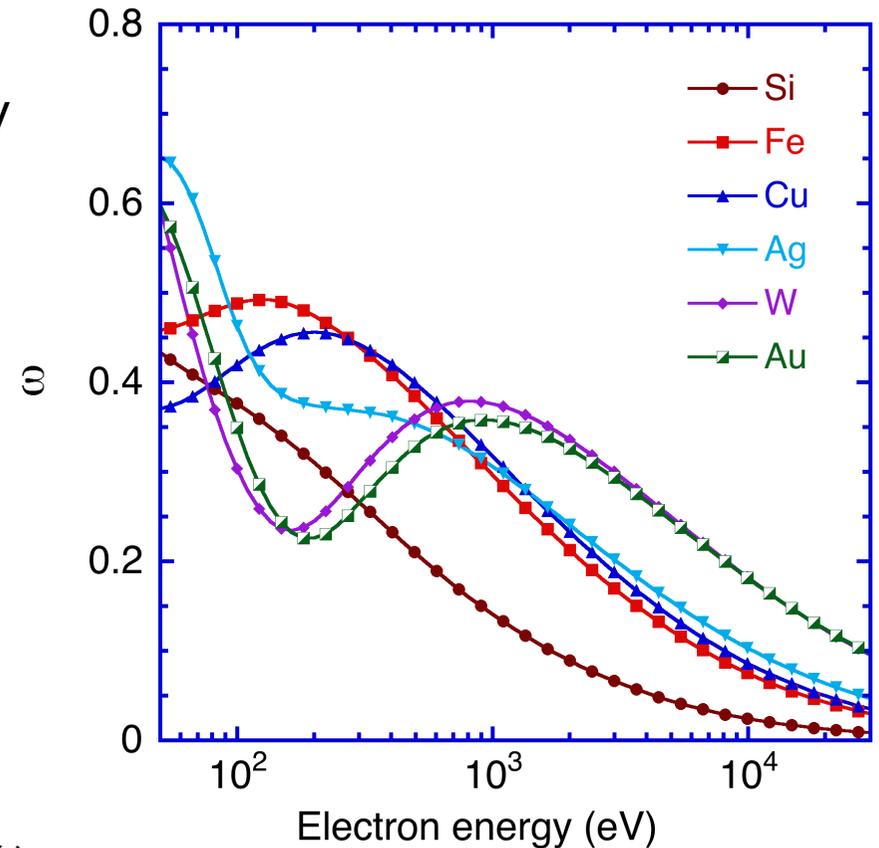
$$k = g(\beta) \times 0.981 \quad \text{Tanuma et al.}$$

$$k = 1 \quad \text{Powell- Jablonski}$$

EAL: 薄膜の計測の指標 (厚さの測定) (IMFPの関数)

$$L = k_1 \lambda (1 - k_2 \omega_s)$$

k :  $k_1 = 1$  Powell- Jablonski, = 0.95 Seah et al. = 0.98 Tanuma et al.  
 $k_2 = 0.739$  Powell- Jablonski, = 0.735 Seah et al. = 0.735 Tanuma et al.



$$\omega = \frac{\lambda_{in}}{\lambda_{in} + \lambda_{tr}}$$