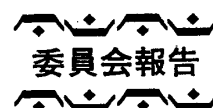


© 1987 ISIJ

共同研究会鉄鋼分析部会表面分析小委員会

金属の表面分析の現状と課題 (1)



大坪 孝至*・広川吉之助*²・福田 安生*³・大橋 善治*⁴
 薄木 智亮*⁵・源内 規夫*⁶・石田 英明*⁷・吉田 鎮雄*⁸
 関本 靖裕*⁹・鈴木 堅市*¹⁰

Activity Report of Surface Analysis Subcommittee of the Iron and Steel Analysis
 Committee, the Joint Research Society of ISIJ
 Surface Analysis of Metals (1)

Takashi OHTSUBO, Kichinosuke HIROKAWA, Yasuo Fukuda, Yoshiharu OH-HASHI,
 Noriaki USUKI, Norio GENNAI, Hideaki ISHIDA, Shizuo YOSHIDA,
 Yasuhiro SEKIMOTO and Ken-ichi SUZUKI

I. 緒言

本報告は、昭和 57 年に発足し昨昭和 60 年に第一期活動を終了した共同研究会鉄鋼分析部会表面分析小委員会の共同研究成果をまとめたものである。

本委員会は、昭和 57 年 6 月、当時の共同研究会鉄鋼分析部会長 川村和郎博士の示唆により設立準備委員会が設けられ、約 3 か月の検討を経て作成された答申を受けて同年 9 月に正式に設立された。準備委員会での検討段階においては、鉄鋼業界において表面解析情報が単に材料開発のための研究データとしてだけでなく、鉄鋼メーカーとユーザーとの間で商品の界面（広い意味の表面）特性に関する品質保証的なデータ、あるいは、これに準じる鉄鋼メーカーの生産管理的データとしての役割が非常に大きくなっていることが強く指摘され、これを踏まえた鉄鋼各社の表面分析技術に関する研究ニーズに対して、既存の表面分析技術研究組織の活動は必ずしも満足すべきものではないことが指摘され、このギャップ

をうめるため、本委員会では、1) 現行技術の精度の現状把握（異種測定法間および同一測定法の装置間あるいは分析所間精度）、2) 表面分析法の標準化（試料調製、測定条件、定量化など）を目的として研究活動を行うのが適当と結論された。

設立にあたり、部会メンバーのうち研究所メンバーに限定して参加希望者をつのつた結果、東北大金研、新日鉄第一技研、日本鋼管中研、川崎製鉄技研、住友金属中研、神戸製鋼中研（組織変更により現在はコベルコ科研）、日新製鋼市川研、大同特殊鋼中研、日立金属磁性材料研をメンバーとして発足した。

委員会の第一期活動テーマとして下記の四つを設定した。

- 1) スパッタリングの精度
- 2) オージェ電子分光(AES)による定量分析の精度
- 3) X線光電子分光(XPS)による定量分析の精度
- 4) X線光電子分光(XPS)による化学シフト測定
の精度

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 3 月 24 日受付 (Received Mar. 24, 1986)

- * 新日本製鉄(株) 分析研究センター部長研究員 工博 (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)
- *² 東北大学 金属材料研究所教授 工博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University)
- *³ 日本鋼管(株) 中央研究所第三材料研究部界面解析研究室課長 理博 (Technical Research Center, Nippon Kokan K.K.)
- *⁴ 川崎製鉄(株) 鉄鋼研究所分析物性研究部主任研究員 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)
- *⁵ 住友金属工業(株) 総合技術研究所 鉄鋼研究センター評価試験部分析研究室副主任研究員 (Iron & Steel Research Center, Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
- *⁶ (株) コベルコ科研 物理解析室長 工博 (KOBELCO Research Institute, INC.)
- *⁷ 日新製鋼(株) 市川研究所研究員 (Ichikawa R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)
- *⁸ 大同特殊鋼(株) 中央研究所研究第一部第 1 研究室主任研究員 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)
- *⁹ 日立金属(株) 磁性材料研究所 主管研究員 工博 (Magnetic & Electronic Materials Research Laboratory, Hitachi Metals Ltd.)
- *¹⁰ 新日本製鉄(株) 分析研究センター研究員 (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp.)

Table I・1 Working Group and Apparatus.

Lab.	Apparatus		Working Group			
	AES	XPS	Sputtering	AES Quantitative Analysis	XPS Quantitative Analysis	XPS Chemical Shift
A	PHI-590	AEI-ES 200	—	○	—	○
B	PHI-590	VG-ESCA 3-II	○	○	○	○
C	PHI-540, JAMP-3	KRATOS-ES 300	○	○	○	○
D	PHI-595	VG-ESCA LAB 5	○	○	○	○
E	VG-ESCA 3-II	VG-ESCA 3-II	○	○	○	○
F	PHI-590	PHI-550 E	○	○	○	○
G	PHI-590	PHI-550 E	○	○	○	○
H	PHI-590	PHI-555 E	○	○	○	○
I	EMAS-II	DuPont-650 B	○	○	—	—

◎ : WG leader ○ : WG member

これら各テーマにおいて、各メンバーの分析所間や所内の精度を把握すると共に、それぞれの測定法の問題点を摘出してできる限り測定法の標準化を図ることとした。実行にあたって、各テーマごとにワーキンググループ (WG) を設け、スパッタリングについては、川崎製鉄技研大橋善治氏、AES については、神鋼中研 源内規夫氏、XPS 定量分析については、住友金属中研 藤野允克氏 (および薄木智亮氏)、XPS 化学シフトについては、日本鋼管中研 福田安生氏にそれぞれ WG リーダーをお願いした。また、各 WG で使用する実験用試料の作成企画、管理は大同特殊鋼中研 吉田鎮夫氏にお願いした。各 WG のメンバー構成と使用装置の一覧を Table I・1 に示す。

委員会発足後、今日まで約3年を経過したが、この間十数回の会合と数多くの実験を重ねてようやく第一期活動を終了し、その成果の一部を鉄鋼協会昭和61年春季討論会において発表し、さらにその詳細を本報告として発表できる段階にこぎつけることができたのは誠に喜ばしい限りである。当初の目標であつた標準化の提案までには至らず、現状の把握と問題点の摘出までに止まっているが、国内で表面分析の所間データ比較のための基礎的資料として貴重な役割を果たすことは間違いのないことと考える。この成果は、ひとえに各 WG リーダーおよびメンバー各位の御協力によるチームワークのたまものである。厚く御礼を申し上げるしだいである。また、同時に、この研究成果は、表面分析の重要さをいち早く認識され、表面分析小委員会の設立を積極的に推進された前部会長 川村和郎氏の先見性なくしては生まれなかつたものであり、誌上を借りて厚く御礼を申し上げます。

II. 金属のスパッタリングイールド

1. 緒 言

鉄鋼各社で広く利用されている表面分析装置であるオージェ電子分光法 (AES) や光電子分光法 (XPS または ESCA) では、深さ方向の分析を行うために Ar

イオンスパッタリングが用いられる。スパッタリングとは、固体表面に入射した数十 eV~数十 keV のイオンによつて発生した衝突カスケードの結果、周囲の原子との結合エネルギー以上の運動エネルギーを獲得した最表面の原子が、試料表面から放出される現象である。スパッタリングの詳細については、優れた解説がある¹⁾。

ところで、実際の試料をスパッタリングで深さ方向に分析した場合、実用的な見地からスパッタ時間を深さあるいはスパッタ量で表示することを求められる場合が多い。スパッタ条件や分析所が異なつても、スパッタ時間の深さあるいはスパッタ量への変換値に正当性を得るためには、スパッタリング収率または速度の正確な値が必要になる。したがつてスパッタリング収率の検討を本 WG でとり上げることとした。

2. 分 析 試 料

スパッタリング収率またはスパッタ速度は、厚さが既知の試料を深さ方向分析し、その結果を解析することにより求めることができる。そこで同一試料の測定結果を持ち寄ることで、各分析所の測定手法の特徴を確認し、あわせて測定法の擦り合わせを行うこととした。厚さが既知の試料としては、付着量の調整が比較的容易なめつき材および蒸着材を用いた。

2・1 めつき材

原板として表面が最も平滑な錫めつき用工程材を 100×300 mm に切り出したものを利用した。表面を No.1200 のエメリー紙で一方方向研磨した後、Ni, Zn, Sn の各めつきに供した。Fe めつきには銅板を使用した。めつき後 Fig. II・1 のとおり試料を採取した。めつき付着量は、図の A, B, C の各部分を採取しそのめつき層を酸で溶解し原子吸光分析で求めた。さらにめつきの均一性を確かめるために、均一なめつきが容易に得られるものおよび比較的難しいものとして、それぞれ Ni および Sn めつき材について、SIMS で図の 1, 2, 5, 6, 7 の位置でめつき付着量を測定した。SIMS 分析の結果を Fig. II・2 に示した。これから配布試料間の付着量の均一性は保証されていると推定した。

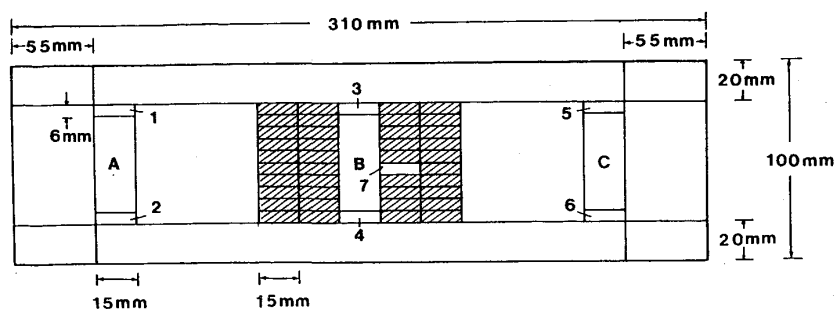


Fig. II・1 Sampling position of coated sheet.

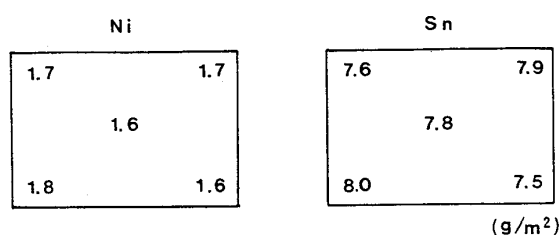


Fig. II・2 Uniformity of the coated weight measured by SIMS for electrodeposited Sn and Ni.

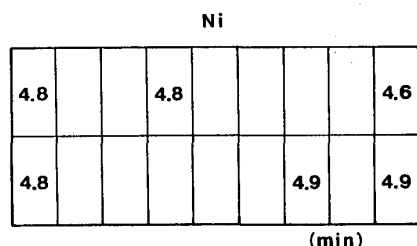


Fig. II・3 Uniformity of the evaporation deposited amount of Ni on Ta measured by SIMS under the same sputtering condition (Ni amount is shown by the time required to sputter off the Ni layer).

2・2 蒸着材

Ta の上に Fe, Ni, Sn, Zn を真空蒸着した。Fe と Ni は常温および 350℃ で蒸着した。Zn と Sn の蒸着温度はそれぞれ常温と 30℃, 常温と 60℃ とした。膜厚の均一性の確認は SIMS で Ni についてのみ行つた (Fig. II・3)。めつき材と同様に試料間での蒸着量は均一であると推定した。

めつき材および蒸着材の付着量を Table II・1 に示した。

3. 測定

3・1 スパッタ条件

一般にスパッタリングを行う場合には、実験の目的に合わせてイオン種、加速電圧、入射角度等の条件を選択する。スパッタリング収率は、これらの条件によって異なることが知られている。オージェ電子分光法においては、Ar イオンが最も一般的であることから、今回の一連の共同実験においても、用いるイオン種は Ar イオン

Table II・1 The coated weight of plated layers by chemical analysis (g/m^2).

Element	Electrodeposit	Evaporation deposit	
		R. T.	T
Fe	1.28	0.271	0.269
Ni	1.66	0.191	0.21
Sn	7.09	1.75	1.29
Zn	6.47	1.69	1.80

$T=350^\circ\text{C}$ (Fe, Ni), $T=60^\circ\text{C}$ (Sn), $T=30^\circ\text{C}$ (Zn)

Table II・2 Sputtering conditions of each laboratory.

Lab.	Apparatus	Accel volt (keV)	Incident angle (deg)	Ion current density (A/cm^2)	Scanning or point mode
B	PHI-590	3	33	$\sim 2.5 \times 10^{-4}$	Scanning
C	PHI-540	5	63	$\sim 2.4 \times 10^{-5}$	Point
D	JAMP-3	4	53	$\sim 2.0 \times 10^{-5}$	Scanning
F	PHI-595	5	53	$\sim 8.9 \times 10^{-5}$	Scanning
G	PHI-590	3	33	$\sim 1.7 \times 10^{-4}$	Scanning
H	PHI-590	5	73.2	$\sim 2.1 \times 10^{-5}$	Scanning
I	EMAS-II	5	60	$\sim 2.0 \times 10^{-5}$	Point

(Typical value)

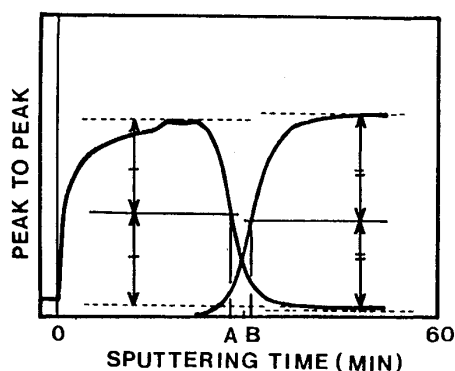
に統一した。加速電圧や入射角は各分析所で常用の条件を用いることとした。その結果加速電圧は 3, 4, 5 keV のいずれか、また入射角は試料の法線方向から 33 ~ 73.2 度の間に分布していた。Ar イオンのスパッタリングは、静止または走査 (ラスター) モードで行つた。各分析所の実験条件を Table II・2 にまとめて示した。

3・2 イオン電流密度

深さ方向分析の結果からスパッタリング収率を求めるためには、入射イオン電流密度の正確な把握と、深さ方向分析時における測定時間内の安定性および測定領域内でのイオン電流密度の均一性が必要である。イオン電流密度 (A/cm^2) の求め方、測定面積内での均一性および測定時間内での安定性の保証については、それぞれ各分析所で検討した。その結果、Ar イオンのスパッタリングを走査モードで行つた分析所では、スパッタ面の平坦部のみから測定を行うことにより、また静止モードによるスパッタリングを行つた分析所では、Ar イオンビーム径に比べて十分小さい測定面積を設定することにより、いずれの分析所においても、測定面積内でのイオン電流密度の均一性は保証された。さらに Ar ガスの流量あるいは圧力を測定中一定に保つことにより、測定時間

Table II・3 Measuring method of the ion current density.

B	I_S/S	I_S : Sample current ($V_S > 0$) S : Sputtered area
C	$I_S/(V/d)$	I_S : Sample current ($V_S = 0$) V : Sputtered volume, d : Average sputtered crater
D	I_{FS}/S_F	I_{FS} : Ion current measured in the Faraday cup under scanning mode S_F : Area of the Faraday cup
F	I_F/S	I_F : Ion current measured in the Faraday cup S : Sputtered area
G	I_{SH}/S	I_{SH} : Sample current at the sample holder S : Sputtered area
H	I_{FS}/S	I_{FS} : Ion current measured in the Faraday cup under scanning mode S_F : Area of the Faraday cup
I	$I(V/d)$	I_F : Ion current measured in the Faraday cup V : Sputtered volume, d : Average sputtered crater

 V_S : Sample voltage

$$\text{Sputtering time} = \frac{A+B}{2}$$

Fig. II・4 Definition of the sputtering time in depth profile.

内での電流密度の安定性も保証された。イオン電流密度の求め方は分析所ごとに異なっており、入射イオン電流とスパッタ領域の面積から求める方法、スパッタ体積と平均スパッタ深さから平均面積を求め、この値と入射イオン電流とから求める方法、ファラデーカップ上を走査し直接電流密度として求める方法等であった (Table II・3)。各所のイオン電流密度は $2 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ A/cm² の範囲であった (Table II・2)。

3.3 スパッタ時間

単位面積当たりの入射総イオン量は、イオン電流密度を素電荷で割った値にめつきまたは蒸着膜をスパッタするのに要した時間を乗じて得られる。ここでスパッタ時間 T を算出する方法は以下のように統一した。すなわち Ar イオンのスパッタリングによつて得られたデプスプロファイルにおいて、目的元素の強度が半分になる時間を A 、下地元素の強度が最高値の半分になる時間を B とし、その平均値をスパッタ時間 T とした。Fig. II・4 に実際のプロファイルとこれらの値の関係を示した。

Table II・4 The sputtering yield of electrodeposited layer. (atoms/ion)

Lab.	Fe	Ni	Sn	Zn
B	3.10	3.08	1.7	3.26
C	5.1	3.2	3.3	7.6
D	3.3	5.3	4.9	13.3
F	1.59	2.15	2.28	11.3
G	1.35	1.75	2.05	4.9
H	9.3	10.3	9.02	43.0
I	7.4	5.6	4.0	30.0

4. 実験結果と考察

4.1 スパッタリング収率

スパッタリング収率 γ は、スパッタされた全原子数を N_{atoms} 、入射全イオン数を N_{ions} とすると、

$$\gamma = N_{atoms} / N_{ions}$$

で与えられる。今回の実験では、めつきおよび蒸着試料の付着量 Dg/m^2 が既知であることから、単位面積 (m²) 当たりのめつきまたは蒸着原子数 n_{atoms} は次式で与えられる。

$$n_{atoms} = D / (W \times 1.66 \times 10^{-24})$$

ここで W はめつきまたは蒸着元素の原子量である。また前述のイオン電流密度 I (A/cm²) から、単位時間 (s)、単位面積 (m²) 当たりに入射するイオンの数 n_{ions} は

$$n_{ions} = I \times 10^4 / 1.60 \times 10^{-19}$$

となる。従つてスパッタリング収率 γ は、次式のようにになる。

$$\gamma = 9.64 \times D / (W \cdot I \cdot T)$$

各分析所で得られたスパッタリング収率を Table II・4 に示した。各所で 2～3 点測定したばらつきは比較的小さく再現性が良い。所間のばらつきは大きい、これは Ar イオンの入射角と加速電圧が分析所間で異なっており、これらの影響を補正していないことが原因の一つと推定された。そこで、それらの補正をおこなうこととした。まず入射角度とスパッタリング収率の関係についてまとめた。Ni と Zn の結果を Fig. II・5 に示した。図から明らかなように、スパッタリング収率は $(\cos \theta)^f$ に比例している (ただし $f < 0$)。これは SIGMUND²⁾ による報告と一致している。入射角 θ におけるスパッタリング収率 $\gamma(\theta)$ と $\cos \theta$ の相関を最小二乗法で求めた結果、 $\gamma(\theta) = K \cdot (\cos \theta)^f$ とした場合に、 K および f の値は Fe, Ni, Sn, Zn に対して、それぞれ 1.4, -1.6; 1.8, -1.3; 1.5, -1.4; 3.3, -2.1 を得た。この補正式を用いて各所のスパッタリング収率を補正した。補正後のデータを Fig. II・6 に示した。補正前の値 (Table II・4) と比較すると、分析所間の差が小さくなっている。更にスパッタリング収率の加速電圧依存性について検討するために、入射角補正後の各分析所のデータを、加速電圧ごとにまとめた (Fig. II・7)。Fe, Ni, Sn と、今回の実験の範囲 (3～5 keV) では加速電

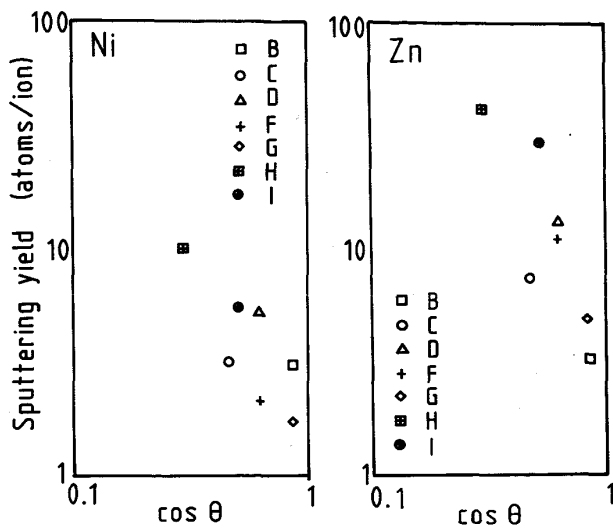


Fig. II-5 Relation between the sputtering yield and incident angle of Ar ion for Ni and Zn electrodeposited layer.

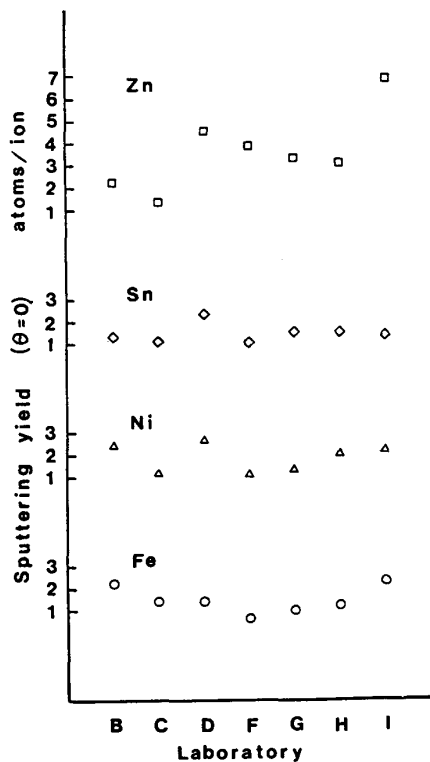


Fig. II-6 The sputtering yield corrected to normal incident for coated materials.

圧依存性はほとんど認められなかった。Zn の場合は、同一加速電圧におけるスパッタリング収率のばらつきが大きく、加速電圧依存性の有無の判定は困難であるが、ここでは一応無いものとした。そこで入射角度についてのみ補正した結果で、分析所間の相互比較を行ったが、入射角の補正後においても、分析所間で約4倍の違いがあった。評価方法および $\cos \theta$ 則が正しいとすれば、

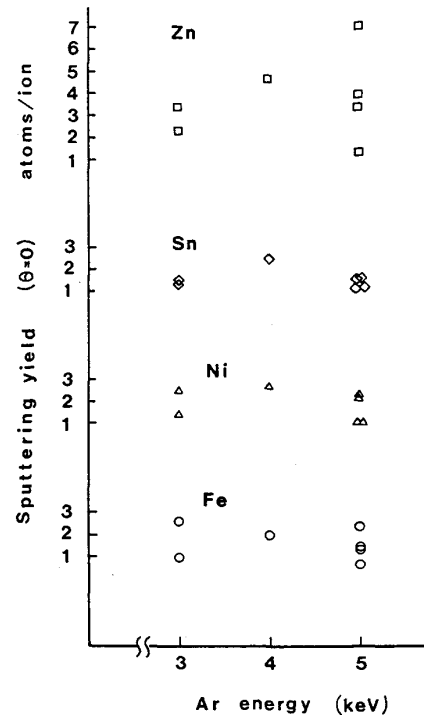


Fig. II-7 Relation between the sputtering yield ($\theta = 0$) and Ar ion energy.

本来これらの値は一致するはずである。従つてこのばらつきは主としてイオンの入射量とスパッタ原子数、すなわちイオン電流密度の求め方に起因するものと思われる。

4-2 蒸着試料による再現性の検討

前述のとおり各分析所のスパッタリング収率は大きく異なっていた。しかし厚さの既知な標準試料と未知試料を全く同一条件でスパッタするか、またはスパッタ条件が異なる場合でも、任意のスパッタ条件におけるスパッタ速度が相対的に求められ、各測定間で一次イオン電流密度の比較が正確であれば、同じ未知試料を分析した場合に得られる膜厚は、分析所間でほぼ同一の値を示すはずである。そこで、各分析所のスパッタ条件の再現性を検討する目的で、めつき材で求めたスパッタリング収率を用いて蒸着膜の膜厚を求めた。測定条件は各分析所とも前述のめつき材の場合と同様であつた。いずれの蒸着試料においても、分析所によるデプスプロファイルの違いは認められなかった。また Sn を除き蒸着温度によるプロファイルの差は無く、いずれもめつき材のプロファイルと良く似た結果が得られた。常温で蒸着した Sn のプロファイルは、ほぼめつき材と同じであつたが、60 °C の加熱蒸着材では Sn と下地との界面が明確ではなかった。これは蒸着時に Sn の拡散層が形成されたためと考えられる。従つて加熱蒸着 Sn 材は以下の検討から除外することとした。めつき材で得られたスパッタリング収率を用いて求めた蒸着膜厚と化学分析値から求めた

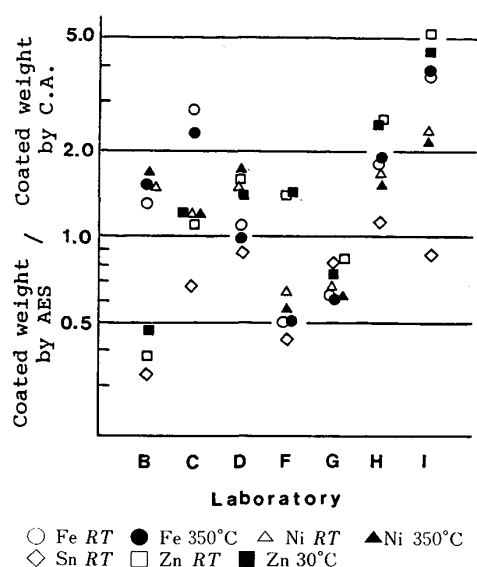


Fig. II-8 Ratio of the coated weight by AES to that by chemical analysis for evaporated Fe, Ni, Sn and Zn on Ta.

膜厚との比を、すべての蒸着試料についてまとめた結果を Fig. II-8 に示す。蒸着膜とめつき層は、いずれも付着量を重量で表せば、スパッタリング収率はほぼ同じである³⁾。従つて図の結果はすべてほぼ1となるはずである。実際の結果が1から程遠いのは、めつき材測定時と蒸着材測定時の両者で、一次イオン電流密度を求める際の計算誤差が大きいことが原因であろう。また、分析所間で結果が異なるのは、誤差の生じ方がそれぞれの分析所でまちまちであることを示している。程度の差はあるが、各分析所とも一次イオン電流密度の求め方に大きな誤差要因を抱えていることを示している。

4.3 再現性の再検討

上記の実験ではイオン電流密度の測定法は、各分析所の自由とした。一般に、オージェ電子分光法や光電子分光法においては、一定のスパッタ条件のもとでのスパッタ速度を求めておき、この値をもとにスパッタ時間の深さへの変換が行われることが多い。したがって日常作業では、真のイオン電流密度を測定していない分析所が多い。このことが上記実験の誤差要因の一つであると考えられたので、再度共通試料を用いて実験した。今回もイオン電流密度の測定法は各所の自由としたが、細心の注意を払つてイオン電流密度を測定することを条件にした。試料は目付量既知の Ni めつき材 (1.7 g/m^2) を用い、イオン電流密度を3段階変化させてスパッタリング収率を求めた。その後、日を変えて Ni 目付量が未知のめつき材および蒸着材を測定し、前に求めたスパッタリング収率を用いて目付量を算出した。既知試料で電流密度を変えて得られたスパッタ時間とイオン電流密度との関係を Fig. II-9 に示す。また未知試料の測定結果は Table II-5 に示した。今回の実験では厚さが一定である

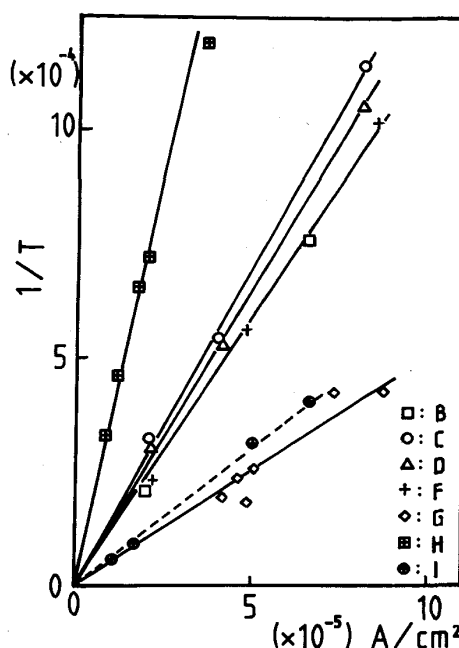


Fig. II-9 Relation between the current density of Ar ion beam and the sputtering time T (Ni: 1.7 g/m^2).

Table II-5 Analytical value of unknown samples by AES (Ni: g/m^2).

Sample number (Coated weight)	B	C	D	F	I
1 (0.92)	0.93	0.78	0.93	0.92	0.88
2 (3.05)	3.51	3.3	4.2	—	2.7
3 (0.19)	0.24	0.27	0.22	0.28	0.23

Sample No. 1, 2: Electrodeposit Sample No. 3: Evaporation deposit

ことから、スパッタ時間の逆数はイオン電流密度に比例するはずである。図は、各分析所ともイオン電流密度を変化させても原点を通る直線に良く乗っており、イオン電流密度の測定誤差が非常に小さくなったことを示している。また表から未知試料の測定結果が化学分析値と良く一致していることがわかるが、これは測定日を変えた場合もイオン電流密度の測定誤差が、実用上問題のない程度に小さいことを示している。しかし Fig. II-9 の結果は、前述のような入射角依存性で補正しても、なお分析所間のばらつきが大きく、スパッタリング収率が正確には求められていないことを示している。これらのことは、スパッタ条件を変えた場合のイオン電流密度が、相対的には求められても、絶対値の把握が不十分であることを意味するものである。

5. 結 論

オージェ電子分光法や光電子分光法において、スパッタリングで深さ方向に分析した場合に、スパッタ時間を深さあるいはスパッタ量で表示することが要求されている。スパッタ量は、本質的にはスパッタリング収率から求める。スパッタリング収率は、スパッタリングにおけ

る最も基本的な値であるとともに、普遍量であることから、スパッタ条件（加速エネルギー、入射角度）との関係が明らかであれば、各分析所がどのような条件でスパッタしてもその関係を用いることにより、スパッタ量を一意的に求めることが可能となる。このようなことからスパッタリング収率を正確に求めることを最初の目的として共同実験を行つたが、今回の一連の共同実験では、スパッタリング収率を正確に求めることができなかった。これはイオン電流密度の絶対値の正確な把握が十分であることが原因であると考えられた。

しかし厚さの既知な試料を用いて相対的なスパッタ速度を算出することにより、スパッタ時間から未知試料のスパッタ量を求めることが可能であることが明らかとなった。この方法を用いて求まるスパッタ量の精度は、相対的なスパッタ速度を求める際のイオン電流密度の測定精度によつて決まるが、各分析所とも細心の注意を払つて測定することにより、実用上問題がない程度の精度（±30%）で所間相互のデータを比較することが可能になった。

従来の深さ方向分析では、深さのオーダーがわかる程度であり、同じような試料を分析した場合でも、異なる分析所間のデータの相互比較が困難であつたことを考えれば、スパッタリング収率が正確に求まらなかつたにせよ、所間相互のデータの比較が上述の精度で可能になったことは、今回の共同実験の大きな成果と考えることができよう。

ただ今回の共同実験では、スパッタ量の算出や測定精度の保証には、常に厚さの既知な標準試料が必要であるとともに、標準試料による測定を繰り返し行うことが必要であつた。このような複雑さを減らすとともに、スパッタ条件によらず、精度の良い測定を可能にするためには、スパッタリング収率の正確な把握が重要であると考えられる。そのためには、各分析所が常に自分のスパッタリング条件を検定できるような、イオン電流密度の測定精度の保証手段が必要である。引き続きこれらを検討するとともに、スパッタリングの標準化を進めることによつて、各分析所でスパッタリング収率を正確に求める手法を確立していくことが重要であると思われる。

文 献

- 1) 志水隆一, 山村泰道, 松波紀明, 森田健治, 西堂雅博, 伊東憲昭: 応用物理, **50** (1981), p. 470
- 2) P. SIGMUND: Phys. Rev., **184** (1969), p. 333
- 3) 馬場葉子, 角山浩三: 鉄と鋼, **70** (1984), S1047

III. オージェ電子分光法による定量分析

1. 緒 言

オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy: AES) の定量分析では測定されたオージェ強度を相対感度係数で補正する方法が広く用いられているが¹⁾, これがどの程度の信頼性をもっているかを系統的に調べた例は少ない。AES の定量性を論ずるにはまず第一歩として、測定されるオージェ強度の相対値について厳密に調査されねばならない。

この点に関しては米国の ASTM の表面分析に関する E-42 委員会で標準化のための調査を行い、その結果が報告されている²⁾。4 メーカーの 28 の装置を用い、Cu および Au のエネルギーおよび相対強度を求めた結果を見ると、強度に関しては CuM_{23}VV (60eV) と CuL_3VV (920eV) の強度比および AuN_{67}VV (70eV) と $\text{AuM}_5\text{N}_{67}\text{N}_{67}$ (2025eV) の強度比の装置間でのばらつきの範囲を最大値と最小値の比で表すと、前者で 38 倍、後者で 120 倍もあると報告されている。しかし大部分のデータは前者で約 2 倍、後者では 5 倍の範囲に入っており、現状の AES のばらつきの目安を与えるものと考えられる。

本 WG は AES の定量性の現状を把握することを主目的として、2 元および 3 元合金の共通試料を用いて共同実験を行い、標準化の指針を得るために相対強度や定量値が機種間、測定条件間のばらつきの原因について検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

用いた試料は Fe-Ni 合金 (Fe-4.72 at% Ni, Fe-9.57 at% Ni, Fe-18.9 at% Ni), Fe-Cr 合金 (Fe-10.67 at% Cr, Fe-21.4 at% Cr, Fe-31.8 at% Cr) および Fe-B-P アモルファス合金 (Fe-4.4 at% B-15.8 at% P, Fe-9.8 at% B-10.6 at% P, Fe-14.8 at% B-5.3 at% P, Fe-19.7 at% B, Fe-21.5 at% P) である。Fe-Ni および Fe-Cr 合金では板材の研磨面を用いたが、スパッタリングの有無の効果を調べるために、Fe-Cr 合金では研磨面に加えて AES 装置内で破断したへき開面も用いた。板材では配布された試料を各分析所でバフ研磨により鏡面に仕上げ、アセトン脱脂後乾燥させたものを試料とした。測定は Ar イオンスパッタリングによつて表面の汚れや酸化皮膜を除去した後に行つた。

Fe-B-P 合金ではアモルファスリボン作製時ロールに接しないフリーとなつている面をそのまま測定面とした。測定に際しては構成元素, C, O のデプスプロファイルをとり、定常状態に達した後測定を行つた。

Table III·1 Experimental conditions.

Laboratory	Apparatus	Specimen	Beam current (μA)	Beam diameter ($\mu\text{m}\phi$)	Modulation voltage (V)	Energy sweep rate (eV/s)	Time constant (s)	Pressure (torr)
A	PHI 590	Fe-Ni	0.05	5	6	3	0.3	$0.8\sim 1\times 10^{-10}$
		Fe-Cr(c)	0.1	5	6	3	0.3	$7\sim 7.6\times 10^{-11}$
		Fe-Cr(p)	0.1	5	6	3	0.3	9×10^{-11}
		Fe-B-P	0.1	5	3.6	20	0	2.7×10^{-9}
B	PHI 590	Fe-Ni	1		6	3	0.3	$0.8\sim 1.4\times 10^{-9}$
		Fe-Cr(c)	1	2	6	3	0.3	$2.5\sim 3\times 10^{-10}$
		Fe-Cr(p)	1	2	6	6	0.1	$0.9\sim 1.1\times 10^{-7}$
		Fe-B-P	1	3	3	3	0.1	5×10^{-10}
C	PHI 595	Fe-Ni	1	~ 100	6	3	0.3	1×10^{-9}
	JAMP 3	Fe-Cr(c)	0.2			2	0.3, 1	$5\sim 5.2\times 10^{-9}$
	PHI 540	Fe-Cr(p)	1		6	3	0.3	
	PHI 540	Fe-B-P	10		4	5	0.03	9×10^{-9}
D	PHI 595	Fe-Ni	$0.011\sim 4.31$	12×8	$\Delta E/E=0.43\%$	*	—	$1.3\sim 4.5\times 10^{-9}$
		Fe-Cr(c)	$0.077\sim 0.258$	12×8				$4.8\sim 9\times 10^{-10}$
		Fe-Cr(p)	$0.07\sim 0.46$	12×8				$1.6\sim 4.5\times 10^{-9}$
		Fe-B-P	$0.038\sim 0.20$	12×8				$0.9\sim 1.5\times 10^{-9}$
E	VG ESCA3-MARK II	Fe-Ni	50	$5\sim 10$	5	3	0.33	2×10^{-9}
F	PHI 590	Fe-Ni	$0.43\sim 0.65$	10	6	3	0.3	2×10^{-9}
		Fe-Cr(c)	$0.22\sim 0.33$	10	6	3	0.3	$1.3\sim 3.5\times 10^{-9}$
		Fe-Cr(p)	$0.22\sim 0.31$	10	6	3	0.3	2×10^{-9}
		Fe-B-P	$1.27\sim 2.0$	10	6	3	0.3	$3\sim 5.3\times 10^{-9}$
G	PHI 590	Fe-Ni	0.7	3	6	3	0.3	$1.7\sim 2.1\times 10^{-10}$
		Fe-Cr(c)	0.7	3	6	3	0.3	2×10^{-10}
		Fe-Cr(p)		3	6	3	0.3	1.1×10^{-10}
		Fe-B-P	$2.1\sim 3.5$	3	6	4	0.1	3×10^{-10}
H	PHI 555	Fe-Ni	$2.1\sim 3.5$	$150\sim 250$	6	3	0.3	5×10^{-9}
	PHI 590	Fe-Cr(c)	0.07	3	6	3	0.3	3×10^{-10}
	PHI 590	Fe-Cr(p)	0.07	3	6	3	0.3	5×10^{-9}
	PHI 555	Fe-B-P	14	$150\sim 250$	6	3	0	5×10^{-9}
I	EMAS-II	Fe-Ni	1	10	5	3.3	0.3	1×10^{-9}
		Fe-Cr(c)	3	10	5	3.3	0.3	1×10^{-9}
		Fe-Cr(p)	3	10	5	3.3	0.3	1×10^{-9}
		Fe-B-P	1	10	5	3.3	0.3	4×10^{-10}

(c) : Cleavage (p) : Polished * Point measurement

Table III·2 Relative sensitivity factors used in each laboratory.

Laboratory	Accel. voltage (kV)	Relative sensitivity factor					
		FeL ₃ M ₂₃ M ₄₅	FeL ₃ M ₄₅ M ₄₅	NiL ₃ M ₄₅ M ₄₅	CrL ₃ M ₂₃ M ₄₅	B KLL	P LMM
A	3	0.21	0.21	0.27	0.32	0.14	0.47
	5	0.21	0.22	0.26	0.31	0.15	0.50
	10	0.15	—	0.225	—	—	—
B	3	0.199	0.228	0.255	0.305	0.15	0.53
	5	0.200	0.225	0.273	0.342	0.12	0.47
C	3	0.18	0.21	0.26	0.32	0.15	0.53
	5	0.17	0.21	0.27	0.31	—	—
	10	—	0.15	—	0.29	—	—
D	3	0.182	0.21	0.27	0.32	0.15	0.53
	5	0.191	0.22	0.27	0.31	0.12	0.47
	10	0.13	0.15	0.22	0.28	—	—
F	3	0.182	0.21	0.27	0.32	0.15	0.53
	5	0.191	0.22	0.27	0.31	0.12	0.47
	10	0.13	—	0.22	—	—	—
G	3	0.182	0.21	0.27	0.32	0.15	0.53
	5	0.191	0.22	0.27	0.31	0.12	0.47
	10	0.13	0.15	0.22	0.28	—	—
H	3	0.20	0.20	0.27	0.32	0.15	0.53
	5	0.19	0.19	0.27	0.32	0.12	0.47
I	3	1	1	0.93	1.60	1.05	3.60
	5	1	1	1.10	1.60	0.86	2.80
	10	1	1	1.43	1.60	—	—

2.2 測定条件

測定条件は分析所間でできる限り統一しているが、ビーム電流やビーム径、真空度などは装置間でかなり差がある。Table III・1 に使用装置と測定条件を示す。加速電圧の影響をみるために、Fe-Ni 合金では 3, 5, 10 kV, Fe-Cr 合金および Fe-B-P 合金では 3, 5 kV と加速電圧を変えて測定を行った。またビーム入射角（1 次ビームと試料面法線のなす角）の影響を調べるために、Fe-Ni 合金では 0°, 30°, 60° で測定を行った。他の試料ではビーム入射角は 30° とした。

測定スペクトルは Fe-Ni 合金の場合 $\text{FeL}_{3\text{M}_{45}\text{M}_{45}}$ (703 eV) $\text{NiL}_{3\text{M}_{23}\text{M}_{23}}$ (715 eV) とが干渉する可能性

があるため $\text{FeL}_{3\text{M}_{23}\text{M}_{45}}$ (651 eV) と $\text{NiL}_{3\text{M}_{45}\text{M}_{45}}$ (848 eV) とし、Fe-Cr 合金では $\text{FeL}_{3\text{M}_{45}\text{M}_{45}}$ と $\text{CrL}_{3\text{M}_{23}\text{M}_{45}}$ (529 eV) とした。また Fe-B-P 合金では $\text{FeL}_{3\text{M}_{45}\text{M}_{45}}$ と BKLL (179 eV), PLMM (120 eV) とした。

測定は試料面上の位置を変えて 3 回行い、上記スペクトルのピークからピークの強度を読み取って強度比および定量値を算出し、その平均値を求めた。

定量値は次式により計算した。

$$C_A = \frac{I_A / S_A}{\sum I_i / S_i} \times 100 \quad (\text{at}\%) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで C_A は A 元素の原子濃度, I, S はそれぞれ測

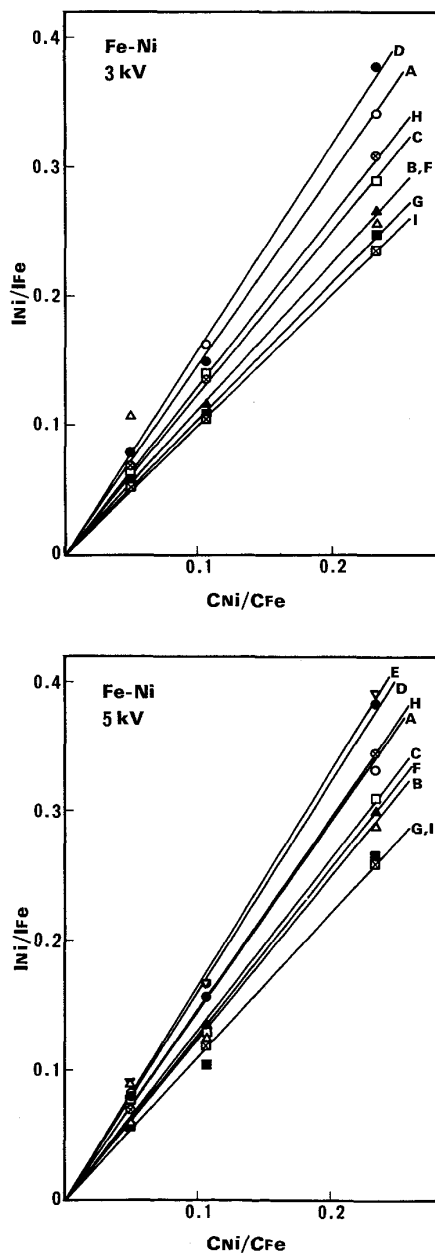


Fig. III・1 Relation between Auger intensity ratio and atomic concentration ratio in Fe-Ni alloy.

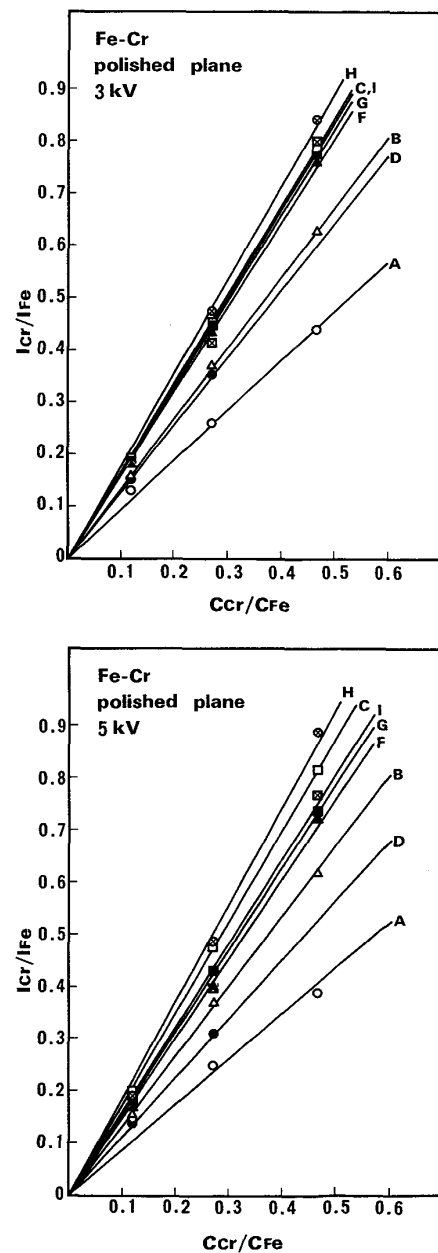


Fig. III・2 Relation between Auger intensity ratio and atomic concentration ratio in Fe-Cr alloy (polished plane).

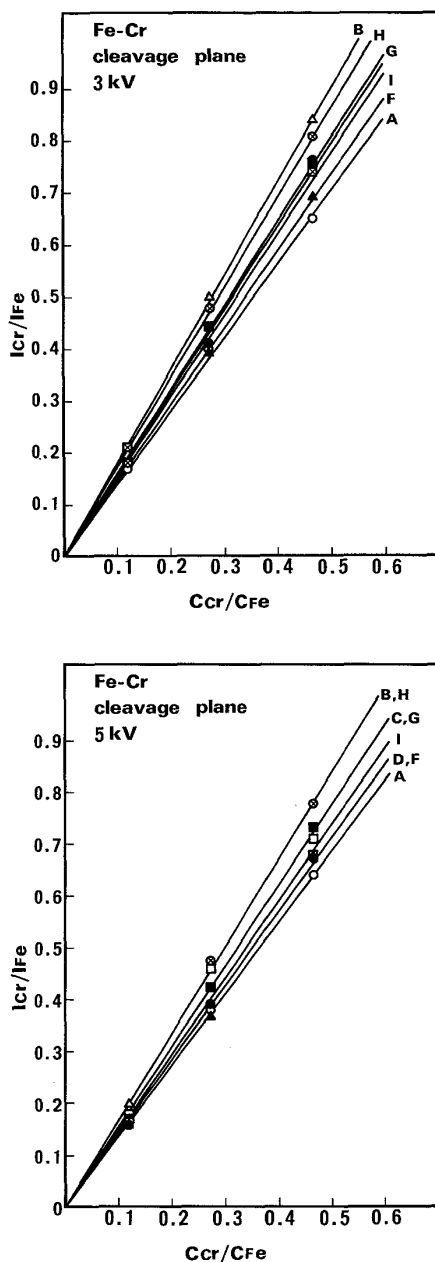


Fig. Ⅲ・3 Relation between Auger intensity ratio and atomic concentration ratio in Fe-Cr alloy (cleavage plane).

定されたオージェ強度、相対感度係数である。なお計算を統一するために、(1)式の分母は構成元素のみで合計をとり、C、Oなどは存在しても無視した。また相対感度係数については各分析所に一任した。TableⅢ・2に用いた相対感度係数を示す。

3. 実験結果

3・1 オージェ相対強度

測定されたオージェ強度の相対値（主成分の Fe の強度で規格化した値）が装置間でどの程度のばらつきを示すかをまず調べた。Fig.Ⅲ・1～Ⅲ・5 は各試料について

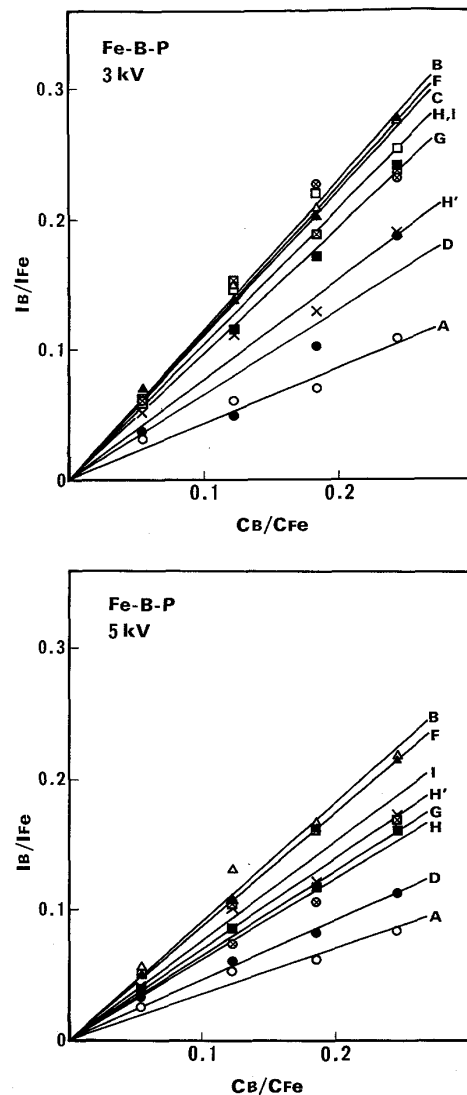


Fig. Ⅲ・4 Relation between Auger intensity ratio and atomic concentration ratio in Fe-B-P alloy (B).

各元素の Fe に対するオージェ相対強度をそれらの元素と Fe の原子濃度比に対してプロットしたものである。図から明らかなように分析所間のばらつきは試料により異なっており、Fe-Cr 合金のへき開面で最も小さく、Fe-B-P 合金の P のデータが最も大きい。ばらつきの状況をより明確にするために、各試料ごと、各加速電圧ごとの分析所間の最大値と最小値の比を求めてみると、Fe-Ni 合金では 1.3～2.0、Fe-Cr 合金の研磨面で 1.5～2.3、へき開面で 1.2～1.3 の範囲にある。一方 Fe-B-P 合金では B で 2.2～3.2、P で 3.3～5.7 の範囲にばらついている。この結果はスパッタリングを用いないクリーンな面での測定が良好な結果をもたらすこと、比較的エネルギー差のあるオージェスペクトルを用いた場合に大きなばらつきを与えることを示している。

つぎにオージェ相対強度と原子濃度比の関係をみると、若干の例外を除きほぼ比例関係にあることが認めら

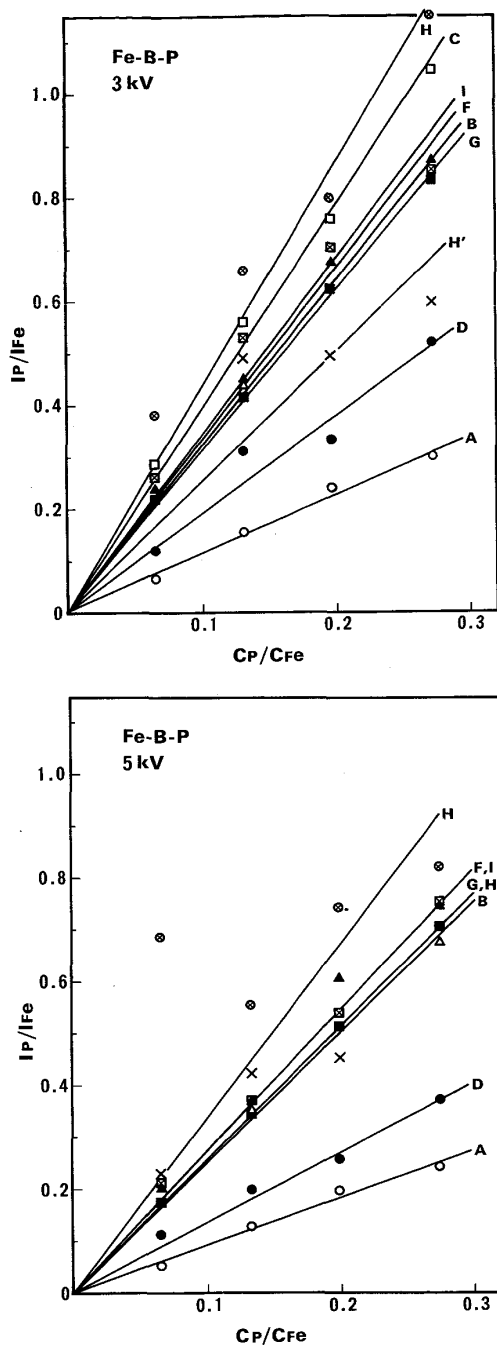


Fig. Ⅲ・5 Relation between Auger intensity ratio and atomic concentration ratio in Fe-B-P alloy (P).

れる。このことは検出されるオージェ強度が単位体積中の原子数に比例することから当然予想されるところであるが、逆に各装置ごとには信頼できる測定値が得られていることを示しているように思われる。

図中の直線は最小自乗法により求めたものである。この直線の勾配は Fe に対する相対的オージェ感度を示すものである。この値を用いてデータ整理を行つてみた。Fig. Ⅲ・6 はこの勾配の加速電圧依存性を示したものである。Fe-Ni 合金ではこの勾配は加速電圧の増加と共に大きくなる傾向を示すが、Fe-Cr 合金では逆に

小さくなる傾向を示す（ただし Fe-Ni 合金の Lab.A, Fe-Cr 合金研磨面の Lab.C,H はこれとは反対になっている）。一方、Fe-B-P 合金では B, P 共に加速電圧の増加と共にこの勾配の値は小さくなる。これらの結果と Table Ⅲ・2 の相対感度係数とを比較してみると、Fe-Ni 合金や Fe-Cr 合金では Ni および Cr の Fe に対する相対感度係数の比の加速電圧依存性と逆の傾向を示しているものもある（例えば Fe-Ni 合金の Lab.D,F,G, Fe-Cr 合金の Lab.B,C など）。しかしこの二つの合金系において得られた実験値は明確な加速電圧依存性を示しており、むしろ採用する相対感度係数について再考が必要と思われる。なお、分析所間のばらつき自体は加速電圧が変化してもほとんど一定である。

Fig. Ⅲ・7 は Ni の前記勾配の入射角依存性を示した結果である。全般的には入射角が大きくなるにつれて勾配が小さくなる傾向を示し、またその変化の様子は装置ごとに異なっている。なお、所間のばらつき自体は入射角によりそれほど変化しない。一方オージェエネルギーの近い二つの元素の相対強度を問題にする限り、入射角依存性は小さいと考える方が妥当であり、この差の原因は明らかでない。

3.2 定量分析結果

Table Ⅲ・3～Ⅲ・5 はそれぞれ Fe-Ni 合金、Fe-Cr 合金および Fe-B-P 合金について Table Ⅲ・2 に示す相対感度係数を用い（1）式にしたがつて定量値を算出した結果である。表中には全分析所での平均値と分析所間のばらつきを示す変動係数を示しているが、データ数の少ないもの（Fe-Ni 合金の加速電圧 10 kV, および入射角 0° , 60° の結果）はこれらの値を求めている。

変動係数でみると、Fe-Cr 合金のへき開面で 4.1～12%，同研磨面で 9.7～16.6%，Fe-Ni 合金で 11.9～28.5%，また Fe-B-P 合金で 22.9～34.8% となっている。この結果は相対強度のばらつきをほぼ反映したものとなっている。Fig. Ⅲ・8 は Fe-Ni 合金、Fe-Cr 合金および Fe-B-P 合金の定量値の相対誤差を 5% ステップでグループ分けしてとつたヒストグラムである。Fe-Cr 合金のへき開面では定量値の 90% 近くが $\pm 10\%$ の範囲内に入っているが、研磨面ではややマイナス側に誤差がかたよる傾向を示す。一方 Fe-Ni 合金では $-30\% \sim +20\%$ の範囲に比較的均等にばらついた結果を示す。また Fe-B-P 合金では $-60 \sim +80\%$ にわたって大きなばらつきを示し、全体としてはプラス側にかたよつた傾向を示す。

4. 考 察

4.1 研磨面とへき開面での比較

Fig. Ⅲ・2, Ⅲ・3 から明らかなように Fe-Cr 合金の結果はへき開面でのデータのばらつきは研磨面のそれよりかなり小さい。個々のデータを比較してみると Lab. F,

Table III・4 Quantitative analysis of Fe-Cr alloy.

(Cr. at%)

Lab.	Specimen	Fe-10.67 at% Cr			Fe-21.4 at% Cr			Fe-31.8 at% Cr		
		3	5	10	3	5	10	3	5	10
A	Cleavage Polished	9.8	9.9	—	20.8	21.3	—	29.8	31.4	—
		7.9	9.8	—	14.9	15.0	—	22.2	20.7	—
B	Cleavage Polished	13.7	11.7	—	27.1	23.6	—	38.7	33.9	—
		10.5	9.5	—	22.2	19.6	—	31.8	29.0	—
C	Cleavage Polished	—	—	—	—	23.6	—	29.8	32.4	—
		11.0	12.0	—	22.8	24.4	—	34.2	35.6	—
D	Cleavage Polished	10.9	10.7	—	21.3	21.6	—	33.3	33.0	—
		9.0	8.9	6.4	18.8	17.9	15.0	—	—	—
F	Cleavage Polished	10.7	10.3	—	20.6	20.8	—	31.2	32.6	—
		10.6	10.7	—	22.1	22.1	—	33.3	33.8	—
G	Cleavage Polished	10.6	10.8	8.1	22.7	23.0	17.5	33.2	33.8	26.6
		11.0	11.4	8.7	22.8	23.4	18.1	33.7	34.3	27.5
H	Cleavage Polished	—	—	—	23.0	22.0	—	33.5	31.6	—
		10.6	10.2	—	22.8	22.3	—	34.5	34.6	—
I	Cleavage Polished	11.6	10.0	10.0	20.0	20.8	21.0	31.6	29.9	29.8
		10.9	10.5	9.7	20.5	19.8	20.6	33.4	32.5	31.4
av.	Cleavage Polished	11.2	10.6	—	22.2	22.1	—	32.6	32.3	—
		10.2	10.4	—	20.9	20.6	—	31.9	31.5	—
C.V. (%)	Cleavage Polished	12.0	6.3	—	10.9	5.3	—	8.8	4.1	—
		11.1	9.7	—	13.4	15.1	—	13.7	16.6	—

Table III・5 Quantitative analysis of Fe-B-P alloy.

(at%)

Specimen		Fe-5B-15P			Fe-10B-10P			Fe-15B-5P			Fe-20B		Fe-20P	
Element		B	P	Fe	B	P	Fe	B	P	Fe	B	Fe	P	Fe
Chem. anal.		4.4	15.8	79.7	9.8	10.6	79.6	14.8	5.3	79.9	19.7	80.3	21.5	78.5
A	3 kV	3.9	9.2	86.9	7.7	5.9	86.3	9.3	2.5	88.2	13.8	86.2	11.7	88.3
	5 kV	3.4	7.8	88.8	6.9	5.0	88.0	8.2	2.2	89.6	11.2	88.8	9.8	90.2
B	3 kV	7.0	18.4	74.6	15.0	12.5	72.5	21.4	6.4	72.2	27.9	72.1	25.4	74.6
	5 kV	8.0	17.8	74.2	17.3	11.8	70.9	21.6	6.0	72.4	28.8	71.2	24.1	75.9
C	3 kV	6.4	21.5	71.9	14.4	15.5	70.0	21.5	8.0	70.3	26.1	73.8	29.3	70.6
	5 kV	5.7	10.4	83.9	11.1	7.6	81.3	11.9	4.0	84.1	19.9	80.1	14.9	85.1
D	3 kV	4.4	11.1	84.5	5.7	10.4	83.9	11.9	4.0	84.1	21.5	78.5	17.0	83.0
	5 kV	5.7	10.4	83.9	11.1	7.6	81.3	11.9	4.0	84.1	19.9	80.1	14.9	85.1
F	3 kV	7.3	19.5	73.2	14.0	12.9	72.9	20.5	6.8	72.5	27.8	72.1	25.6	74.3
	5 kV	7.0	18.8	74.2	14.5	12.7	72.6	21.6	6.7	71.6	28.5	71.4	25.9	74.0
G	3 kV	6.3	18.6	75.1	12.1	12.4	75.4	18.0	6.5	75.4	25.2	74.8	24.8	75.2
	5 kV	5.6	18.4	76.0	12.0	12.3	75.8	16.8	6.3	76.9	23.0	77.0	24.9	75.1
H	3 kV	6.2	22.5	71.3	11.3	18.4	70.3	21.6	10.3	68.1	24.3	75.6	31.3	68.7
	5 kV	4.1	24.8	71.1	9.8	18.6	71.6	13.0	(21.1)	65.8	23.4	76.6	27.8	72.2
I	3 kV	4.8	15.5	79.6	11.2	11.9	76.8	14.1	5.7	80.0	18.4	81.5	19.1	80.8
	5 kV	4.9	15.4	79.7	9.7	10.5	79.6	14.9	6.0	79.0	16.5	83.4	21.2	78.7
J	3 kV	6.9	16.9	76.2	14.1	15.9	70.1	17.5	8.3	74.2	25.3	74.6	21.4	78.5
	5 kV	6.1	15.8	77.7	13.2	14.2	72.6	16.8	7.9	75.1	23.7	76.2	24.4	75.6
av.		5.8	16.6	—	11.8	12.3	—	16.0	6.1	—	22.7	—	22.3	—
C. V. (%)		23.0	28.4	—	26.4	30.8	—	32.6	34.8	—	22.9	—	27.0	—

G, H, I は研磨面とへき開面でそれほど大きな違いはない。一方, Lab. A, B, D では研磨面での Cr 相対強度がへき開面での値よりかなり低くなっており, 研磨面でのばらつきが大きくなる要因となっている。この原因として $\text{CrL}_3\text{M}_{23}\text{M}_{45}$ (529 eV) と OKLL (513 eV) の干渉が考えられるので, Lab.A および D の生データから酸

素の定量値を算出し, Cr の Fe に対する相対強度との関係を調べてみた。結果を Fig. III・9 に示す。Lab.A の結果では酸素濃度の増加と Cr 相対強度の低下の間に相関が認められる。一方 Lab.D の結果も同様の傾向を示しはするが, Lab.A の場合に比べて酸素量も少なく, その割に Cr 相対強度の変化が大きいことから, 酸素

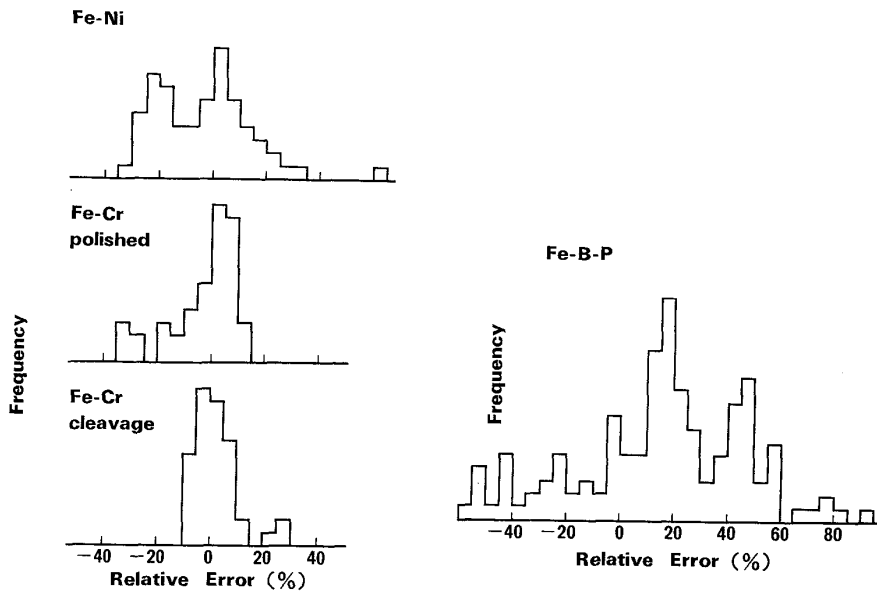


Fig. Ⅲ・8 Histogram of relative errors.

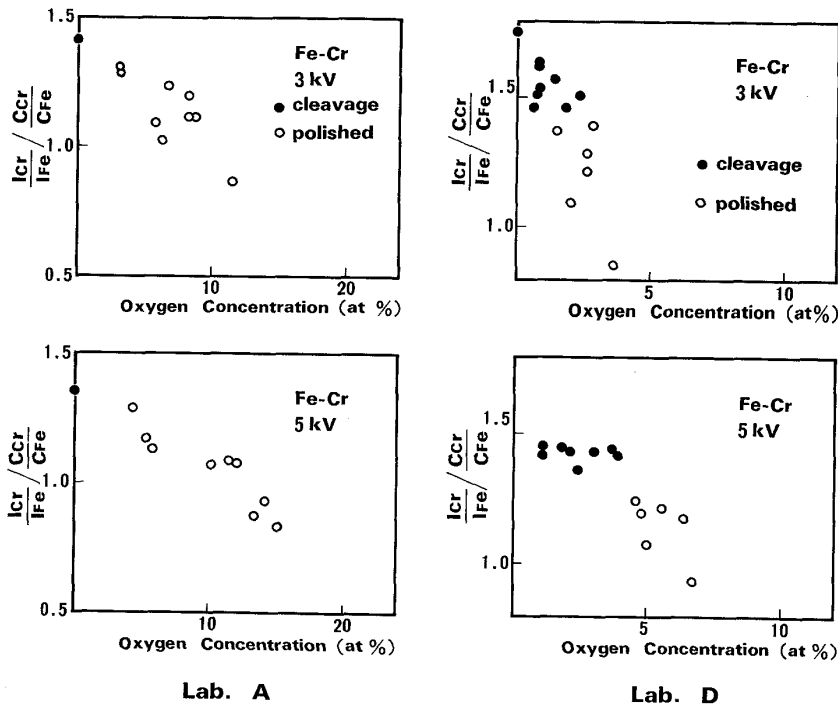


Fig. Ⅲ・9 Relation between Auger relative intensity of Cr and oxygen concentration in Fe-Cr alloy.

ピークの影響だけで説明することは問題があるように思われる。

4.2 オージェ相対強度

オージェ相対強度は分析所間である程度のばらつきを示しているが、これを詳細にみるとある傾向が認められる。それは相対強度の変化の状況が個々の装置に強く依存していることである。たとえば Lab.A, D のデータは Fe-Cr 合金および Fe-B-P 合金ではオージェ相対強度が低く逆に Fe-Ni 合金では高くでる傾向を示すのに対し、Lab.B では Fe-Cr 合金の研磨面を除きこれと逆の傾向を示すことなどである。もう一つの特徴的なことは相対強度のばらつきが、比較するオージェ電子のエネル

ギー差が大きくなるほど大きくなることである。これらのことは各装置のオージェ検出強度のエネルギー依存性に大きな差があることを示唆しているように思われる。

そこで分析器のエネルギー依存性に異なる特徴を示す Lab.A と Lab.B のオージェスペクトルを比較してみた。Fig.Ⅲ・10 は Fe-5B-15P の試料についての結果である。ここで FeMVV と $\text{FeL}_{3/45}\text{M}_{45}$ の強度比をみると両スペクトルで3倍もの差があり、両装置の特性が著しく異なることが分かる。Fig.Ⅲ・11 は Fe-B-P 合金において FeMVV と $\text{FeL}_{3/45}\text{M}_{45}$ の強度比を縦軸に、BおよびPの勾配 (Fig.Ⅲ・4, Ⅲ・5) を横軸にとつて、各装置の値をプロットしたものである。図から明らかなように

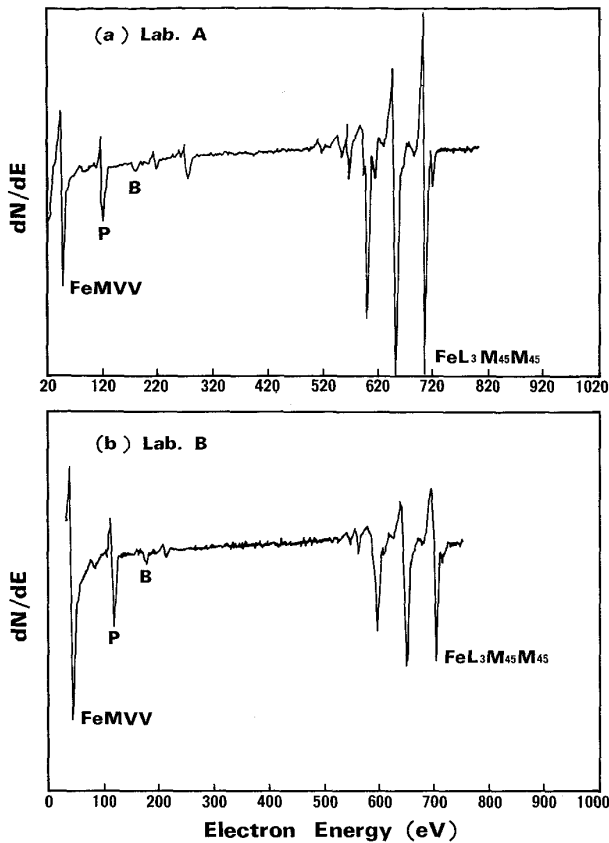


Fig. Ⅲ・10 Auger spectra of Fe-B-P alloy showing difference of energy dependence of intensity.

Fe の強度比と B あるいは P の相対強度の間には相関があり、分析所間のデータのばらつきが装置の特性と密接な関係があることを示している。この結果はたとえば Fe-Ni 合金の Lab. A, D の Ni 相対強度が他より高くなっていることもうまく説明しているように思われる。

以上の結果は通常定量分析に用いられている相対感度係数の意味について考え直す必要があることを示唆していると思われる。

Fig.Ⅲ・12 は B や P のように比較的エネルギーの小さいスペクトルの Fe に対する相対強度がモジュレーション電圧によってどのような影響を受けるかを調べた結果である。図から明らかなようにモジュレーション電圧が大きくなると B および P の相対強度が低くなる傾向を示すが、3 V と 6 V でそれほど顕著な差はなく、装置間の差に比べればかなり小さいといえる。

5. 結 言

AES 定量値の装置間、測定条件間での比較を行った結果、以下のことが明らかとなった。

1) 装置間でのばらつきは Fe-Cr 合金のへき開面では非常に小さく、定量値の大部分は相対誤差で $\pm 10\%$

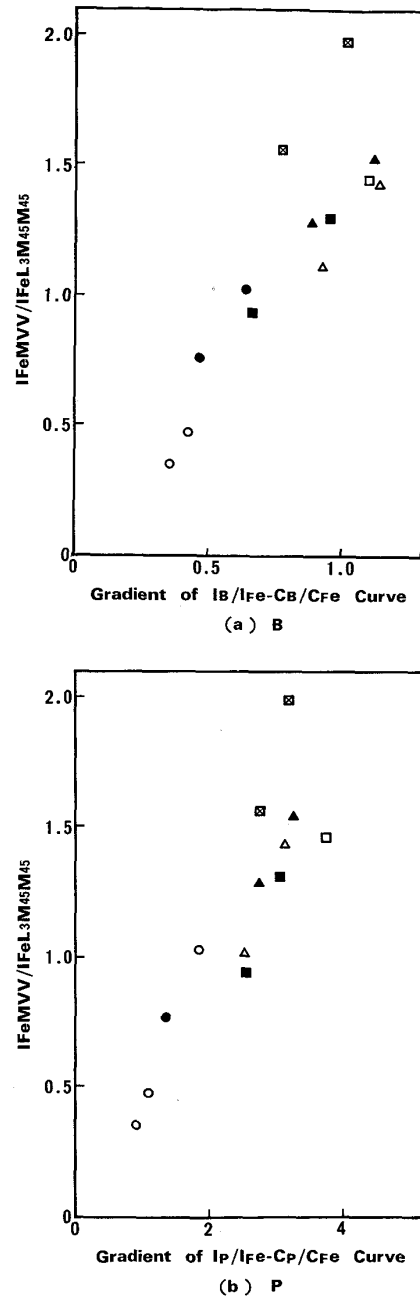


Fig. Ⅲ・11 Relation between Auger intensity ratio of Fe and B or P relative Auger intensity.

の範囲に入る。

2) 装置間でのばらつきは用いるオージェスペクトルのエネルギー差が大きくなるほど大きくなる。Fe-B-P 合金では定量値の相対誤差が $\pm 60\%$ 以上の範囲にばらつく。

3) 装置間のデータのばらつきは加速電圧、ビーム入射角などの測定条件によってそれほど大きな変化は示さない。

4) 装置間での定量値のばらつきは主として各装置の検出感度のエネルギー依存性に差異があることに起因し

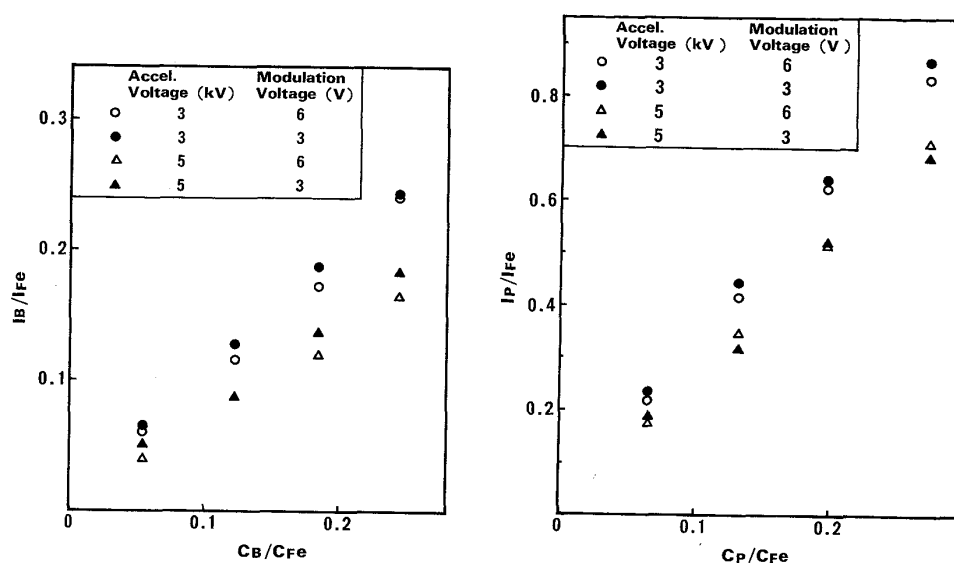


Fig. 12 Effect of modulation voltage on relative Auger intensity.

ている。このことは装置ごとに相対感度係数が異なっていることを意味するが、逆に相対感度係数は共通の値を用い、このエネルギー依存性を装置関数の形で評価する方法を検討することが必要と思われる。

文 献

- 1) 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.]
- 2) C. J. POWELL: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 25 (1982), p. 87

「共同研究会鉄鋼分析部会表面分析小委員会報告金属の表面分析の現状と課題 (2)」は、「鉄と銅」第 73 年第 3 号 (1987 年 3 月号) に掲載予定、目次は以下のとおりです。

- IV. X線光電子分光による定量分析
- V. X線光電子分光による状態分析