

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7586856号
(P7586856)

(45)発行日 令和6年11月19日(2024.11.19)

(24)登録日 令和6年11月11日(2024.11.11)

(51)国際特許分類

F I

G 0 1 N 23/2273(2018.01)

G 0 1 N 23/2273

G 0 1 N 23/2276(2018.01)

G 0 1 N 23/2276

請求項の数 5 (全30頁)

(21)出願番号	特願2022-97319(P2022-97319)	(73)特許権者	000004271
(22)出願日	令和4年6月16日(2022.6.16)		日本電子株式会社
(65)公開番号	特開2023-183677(P2023-183677 A)	(74)代理人	100090387
(43)公開日	令和5年12月28日(2023.12.28)		弁理士 布施 行夫
審査請求日	令和5年8月31日(2023.8.31)	(74)代理人	100090398
			弁理士 大淵 美千栄
		(74)代理人	100161540
			弁理士 吉田 良伸
		(72)発明者	内田 達也
			東京都昭島市武蔵野三丁目1番2号 日 本電子株式会社内
		(72)発明者	下島 輝高
			東京都昭島市武蔵野三丁目1番2号 日 本電子株式会社内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 電子分光装置および分析方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

試料から放出された電子をエネルギー分光する分光器と、
前記分光器でエネルギー分光された電子のエネルギー分散方向に並んで配置された複数の検出部を備えた検出器と、
処理部と、
を含み、
前記処理部は、
前記分光器において第1エネルギーステップでエネルギーを掃引し、前記分光器でエネルギー分光された電子を前記複数の検出部で検出して得られた、複数の第1スペクトルを取得する処理と、
前記複数の第1スペクトルの各々において、測定点を補完する処理と、
測定点が補完された前記複数の第1スペクトルを積算または平均して、前記第1エネルギーステップよりも小さい第2エネルギーステップの第2スペクトルを生成する処理と、
を行い、
前記処理部は、前記分光器において前記第1エネルギーステップでエネルギーを掃引して、前記検出部ごとに前記第1エネルギーステップの前記第1スペクトルを取得し、
前記処理部は、前記複数の第1スペクトルの各々の測定エネルギーが一致しないように、前記第1エネルギーステップを設定する、電子分光装置。

【請求項2】

請求項 1 において、
前記処理部は、
エネルギー分解能の指定を受け付ける処理と、
前記エネルギー分解能に基づいて、前記第 1 エネルギーステップを設定する処理と、
を行う、電子分光装置。

【請求項 3】

請求項 2 において、
前記処理部は、
前記エネルギー分解能に基づいて隣り合う前記検出部間の測定エネルギー差と前記第 1
エネルギーステップの比を設定し、
前記比に基づいて、前記第 1 エネルギーステップを設定する、電子分光装置。

10

【請求項 4】

請求項 3 において、
前記処理部は、前記比を 1 よりも小さい値に設定する、電子分光装置。

【請求項 5】

試料から放出された電子をエネルギー分光する分光器と、
前記分光器でエネルギー分光された電子のエネルギー分散方向に並んで配置された複数の
検出部を備えた検出器と、
を含む、電子分光装置を用いた分析方法であって、

20

前記分光器において第 1 エネルギーステップでエネルギーを掃引し、前記分光器でエネ
ルギー分光された電子を前記複数の検出部で検出して、複数の第 1 スペクトルを取得する
工程と、

前記複数の第 1 スペクトルの各々において、測定点を補完する工程と、
測定点が補完された前記複数の第 1 スペクトルを積算または平均して、前記第 1 エネ
ルギーステップよりも小さい第 2 エネルギーステップの第 2 スペクトルを生成する工程と、
を含む、

前記複数の第 1 スペクトルを取得する工程では、
前記分光器において前記第 1 エネルギーステップでエネルギーを掃引して、前記検出部
ごとに前記第 1 エネルギーステップの前記第 1 スペクトルを取得し、
前記複数の第 1 スペクトルの各々の測定エネルギーが一致しないように、前記第 1 エネ
ルギーステップを設定する、分析方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子分光装置および分析方法に関する。

【背景技術】

【0002】

X 線光電子分光装置やオージェ電子分光装置などの電子分光装置では、分光器で電子を
エネルギー分光することによって、特定のエネルギーを持つ電子のみを検出することがで
きる。測定エネルギーの選択は、分光器が備える電子レンズを制御することによって行わ
れる。測定エネルギーを掃引させながら測定を繰り返すことで、エネルギースペクトルを
収集できる。

40

【0003】

電子分光装置に搭載される検出器として、特許文献 1 には、分光器でエネルギー分光さ
れた電子のエネルギー分散方向に複数のチャンネルトロンが配列された検出器が開示され
ている。このような電子分光装置では、一般的に、スペクトルを収集する場合、分光器で
分光された電子を、特定の 1 つのチャンネルトロンで検出する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

50

【文献】特開 2 0 0 1 - 3 1 2 9 9 4 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

上記のように、特定の 1 つのチャンネルトロンで電子を検出する場合、スペクトルを収集するためには、測定エネルギーを掃引させながら繰り返し何度も測定を行わなければならないため、スペクトルの収集に時間がかかってしまう。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明に係る電子分光装置の一態様は、
試料から放出された電子をエネルギー分光する分光器と、
前記分光器でエネルギー分光された電子のエネルギー分散方向に並んで配置された複数の検出部を備えた検出器と、

処理部と、
を含み、

前記処理部は、
前記分光器において第 1 エネルギーステップでエネルギーを掃引し、前記分光器でエネルギー分光された電子を前記複数の検出部で検出して得られた、複数の第 1 スペクトルを取得する処理と、

前記複数の第 1 スペクトルの各々において、測定点を補完する処理と、
測定点が補完された前記複数の第 1 スペクトルを積算または平均して、前記第 1 エネルギーステップよりも小さい第 2 エネルギーステップの第 2 スペクトルを生成する処理と、
を行い、

前記処理部は、前記分光器において前記第 1 エネルギーステップでエネルギーを掃引して、前記検出部ごとに前記第 1 エネルギーステップの前記第 1 スペクトルを取得し、
前記処理部は、前記複数の第 1 スペクトルの各々の測定エネルギーが一致しないように、前記第 1 エネルギーステップを設定する。

【 0 0 0 7 】

このような電子分光装置では、例えば特定の 1 つの検出部で電子を検出する場合と比べて、測定回数を低減できる。したがって、このような電子分光装置では、スペクトルを収集するための測定時間を短くできる。

【 0 0 0 8 】

本発明に係る分析方法の一態様は、
試料から放出された電子をエネルギー分光する分光器と、
前記分光器でエネルギー分光された電子のエネルギー分散方向に並んで配置された複数の検出部を備えた検出器と、

を含む、電子分光装置を用いた分析方法であって、

前記分光器において第 1 エネルギーステップでエネルギーを掃引し、前記分光器でエネルギー分光された電子を前記複数の検出部で検出して、複数の第 1 スペクトルを取得する工程と、

前記複数の第 1 スペクトルの各々において、測定点を補完する工程と、
測定点が補完された前記複数の第 1 スペクトルを積算または平均して、前記第 1 エネルギーステップよりも小さい第 2 エネルギーステップの第 2 スペクトルを生成する工程と、
を含み、

前記複数の第 1 スペクトルを取得する工程では、
前記分光器において前記第 1 エネルギーステップでエネルギーを掃引して、前記検出部ごとに前記第 1 エネルギーステップの前記第 1 スペクトルを取得し、
前記複数の第 1 スペクトルの各々の測定エネルギーが一致しないように、前記第 1 エネルギーステップを設定する。

【 0 0 0 9 】

このような分析方法では、例えば特定の1つの検出部で電子を検出する場合と比べて、測定回数を低減できる。したがって、このような分析方法では、スペクトルを収集するための測定時間を短くできる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の一実施形態に係る電子分光装置の構成を示す図。

【図2】検出器を模式的に示す図。

【図3】検出器の機能を説明するための図。

【図4】エネルギーステップ ΔE_1 とエネルギー分解能の関係を説明するためのグラフ。

【図5】7個のチャンネルトロンの測定エネルギーを示すグラフ。

10

【図6】7個のチャンネルトロンの測定エネルギーを示すグラフ。

【図7】 $\Delta E_1 = f(E_m)$ 、ただし、 $f(E_m) = \alpha E_m$ の場合を示すグラフ。

【図8】 $\Delta E_1 = f(E_m)$ 、ただし、 $f(E_m) = \max(\alpha E_m, \beta)$ の場合を示すグラフ。

【図9】 β および d のテーブルの一例を示す図。

【図10】検出器の各チャンネルトロンの測定エネルギーを示す図。

【図11】7個のスペクトルを示す図。

【図12】7個のスペクトルの各々において、測定点を補完する処理を説明するための図。

【図13】測定点が線形補完された7個のスペクトルを積算した結果を示すグラフ。

【図14】各スペクトルの測定エネルギーが一致しない場合を示す図。

20

【図15】各スペクトルの測定エネルギーが一致している場合を示す図。

【図16】実際に測定された測定点のS/N比と補完された測定点のS/N比を説明するための図。

【図17】処理部の処理の一例を示すフローチャート。

【図18】測定ステップが微分ステップのM倍のときのノイズレベルの計算結果を表すグラフ。

【図19】 $M = 1$ での測定時間で規格化した $D_{\sigma m}$ を示すグラフ。

【図20】 $M = 1$ での測定時間で規格化した $D_{\sigma m}$ を示すグラフ。

【図21】微分時のエネルギーシフトがゼロ、および $(1/2) \cdot \Delta E$ の場合を比較したグラフ。

30

【図22】 $D_{\sigma m}$ を平均した結果を示すグラフ。

【図23】分解能関数を示すグラフ。

【図24】測定ステップを変化させたときの分解能関数を示す図。

【図25】測定ステップを変化させたときの分解能関数を7点微分した結果を示すグラフ。

【図26】測定開始エネルギーを $+2\text{ eV}$ ずらしたときの分解能関数およびその微分の結果を示すグラフ。

【図27】測定開始エネルギーを $+4\text{ eV}$ ずらしたときの分解能関数およびその微分の結果を示すグラフ

【図28】測定開始エネルギーを $+6\text{ eV}$ ずらしたときの分解能関数およびその微分の結果を示すグラフ

40

【図29】7個のスペクトルを積算した結果を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の好適な実施形態について図面を用いて詳細に説明する。なお、以下に説明する実施形態は、特許請求の範囲に記載された本発明の内容を不当に限定するものではない。また、以下で説明される構成の全てが本発明の必須構成要件であるとは限らない。

【0012】

また、以下では、本発明に係る電子分光装置として、オージェ電子分光装置を例に挙げて説明するが、本発明に係る電子分光装置はこれに限定されない。例えば、本発明に係る電子分光装置は、X線光電子分光装置であってもよい。

50

【0013】

1. 電子分光装置

まず、本発明の一実施形態に係る電子分光装置について図面を参照しながら説明する。図1は、本発明の一実施形態に係る電子分光装置100の構成を示す図である。

【0014】

電子分光装置100は、オージェ電子分光法により試料の分析を行う装置である。オージェ電子分光法とは、電子線等により励起されて試料から放出されるオージェ電子のエネルギーを測定することによって、元素分析を行う手法である。

【0015】

電子分光装置100は、図1に示すように、電子線照射装置10と、試料ステージ20と、分光器30と、検出器40と、照射制御装置50と、分光器制御装置52と、計数演算装置54と、処理部60と、を含む。

10

【0016】

電子線照射装置10は、電子線を試料Sに照射する。電子線照射装置10は、電子銃12と、電子レンズ14と、偏向器16と、を含む。

【0017】

電子銃12は、電子線を放出する。電子レンズ14は、電子銃12から放出された電子線を集束させる。偏向器16は、電子レンズ14で集束された電子線を偏向させる。偏向器16によって、所望の位置に電子線を照射できる。また、偏向器16によって、電子線で試料Sを走査できる。

20

【0018】

試料ステージ20は、試料Sを保持し、試料Sを移動させることができる。試料ステージ20は、例えば、試料Sを傾斜する機構（ゴニオメーター）を備えていてもよい。試料ステージ20によって試料Sを位置決めできる。

【0019】

分光器30は、電子線が試料Sに照射されることによって試料Sから発生するオージェ電子をエネルギー分光する。分光器30は、インプットレンズ32と、静電半球型アナライザー34と、を含む。

【0020】

インプットレンズ32は、入射した電子を集光して静電半球型アナライザー34に導く。インプットレンズ32は、電子を減速させることによってエネルギー分解能を可変にする。インプットレンズ32は、例えば、複数の静電レンズ33で構成されている。

30

【0021】

静電半球型アナライザー34は、内半球電極35aと、外半球電極35bと、を有している。静電半球型アナライザー34では、内半球電極35aと外半球電極35bとの間に電圧を印加することで、印加した電圧に応じたエネルギー範囲の電子を取り出すことができる。

【0022】

検出器40は、分光器30でエネルギー分光された電子を検出する。

【0023】

図2は、検出器40を模式的に示す図である。検出器40は、複数のチャンネルトロン42（検出部の一例）を有している。図2に示す例では、検出器40は、7個のチャンネルトロン42を有している。ここでは、検出器40が7個のチャンネルトロン42を有する場合について説明するが、チャンネルトロン42の数は、2以上であれば特に限定されない。チャンネルトロン42は、電子を検出し、増幅した信号を出力する検出器である。

40

【0024】

7個のチャンネルトロン42は、静電半球型アナライザー34の出射面、すなわち、エネルギー分散面において、エネルギー分散方向Aに並んでいる。そのため、7個のチャンネルトロン42は、互いに異なるエネルギーの電子を検出できる。したがって、検出器40では、異なるエネルギーの電子を同時に検出できる。

50

【 0 0 2 5 】

図 3 は、検出器 4 0 の機能を説明するための図である。

【 0 0 2 6 】

図 3 に示すように、7 個のチャンネルトロン 4 2 には、 $-3ch \sim +3ch$ のチャンネル番号が割り当てられている。具体的には、静電半球型アナライザー 3 4 の内半球電極 3 5 a と外半球電極 3 5 b 間の中心を通る電子を検出するチャンネルトロン 4 2 が、 $0ch$ である。また、 $0ch$ のチャンネルトロン 4 2 から、内半球電極 3 5 a 側に向かって順に、 $-1ch$ のチャンネルトロン 4 2、 $-2ch$ のチャンネルトロン 4 2、 $-3ch$ のチャンネルトロン 4 2 が配置されている。また、 $0ch$ のチャンネルトロン 4 2 から、外半球電極 3 5 b 側に向かって順に、 $+1ch$ のチャンネルトロン 4 2、 $+2ch$ のチャンネルトロン 4 2、 $+3ch$ のチャンネルトロン 4 2 が配置されている。

10

【 0 0 2 7 】

7 個のチャンネルトロン 4 2 は、隣り合うチャンネル間の測定エネルギー差 D が同じになるように配列されている。そのため、例えば、 $0ch$ のチャンネルトロン 4 2 における測定エネルギーを E_0 に設定した場合、 $-3ch$ の測定エネルギーは $E_0 - 3D$ であり、 $-2ch$ の測定エネルギーは $E_0 - 2D$ であり、 $-1ch$ の測定エネルギーは $E_0 - D$ であり、 $+1ch$ の測定エネルギーは $E_0 + D$ であり、 $+2ch$ の測定エネルギーは $E_0 + 2D$ であり、 $+3ch$ の測定エネルギーは $E_0 + 3D$ である。

【 0 0 2 8 】

なお、上記では、検出器 4 0 が 7 個のチャンネルトロン 4 2 からなる場合について説明したが、検出器 4 0 の構成はこれに限定されない。例えば、検出器 4 0 として、マイクロチャンネルプレート、マルチアノード、CMOS カメラなどを用いてもよい。これらを用いる場合には、複数の画素をまとめて 1 つの画素とすることで、疑似的に所望の数のチャンネルを設けてもよい。

20

【 0 0 2 9 】

照射制御装置 5 0 は、電子線照射装置 1 0 を制御する。照射制御装置 5 0 は、例えば、処理部 6 0 からの制御信号に基づいて、電子線が試料 S 上の所定の位置に照射されるように、電子線照射装置 1 0 を制御する。

【 0 0 3 0 】

分光器制御装置 5 2 は、分光器 3 0 を制御する。分光器制御装置 5 2 は、処理部 6 0 からの制御信号に基づいて、インプットレンズ 3 2 における電子の減速率や、内半球電極 3 5 a と外半球電極 3 5 b との間に印加される電圧を制御する。

30

【 0 0 3 1 】

計数演算装置 5 4 は、各チャンネルトロン 4 2 で検出された電子を計数する。計数演算装置 5 4 は、各チャンネルトロン 4 2 で検出された電子の計数結果、すなわち電子の検出結果を処理部 6 0 に送る。処理部 6 0 は、各チャンネルトロン 4 2 で計数された電子の数の情報を取得する。そのため、処理部 6 0 は、各チャンネルトロン 4 2 ごとにエネルギースペクトル（以下、単に「スペクトル」ともいう）を取得できる。すなわち、処理部 6 0 は、同時に、チャンネルトロン 4 2 の数に応じたスペクトルを取得できる。

【 0 0 3 2 】

処理部 6 0 は、計数演算装置 5 4 から送られた検出器 4 0 における電子の検出結果に基づいて、オージェ電子分光スペクトルを生成する処理や、照射制御装置 5 0 および分光器制御装置 5 2 を制御する処理等の処理を行う。なお、処理部 6 0 の処理の詳細については後述する。

40

【 0 0 3 3 】

処理部 6 0 は、例えば、CPU (Central Processing Unit) や FPGA (Field Programmable Gate Array) 等の処理回路と、半導体メモリ等の記憶回路と、を含む。処理部 6 0 では、処理回路で記憶回路に記憶されたプログラムを実行することにより、各種計算処理、各種制御処理を行う。

【 0 0 3 4 】

50

2. スペクトルの収集

2.1. エネルギー分解能の指定

電子分光装置 100 では、分光器 30 で測定エネルギーを掃引させながら測定を繰り返すことで、エネルギースペクトルを収集できる。以下、電子分光装置 100 におけるスペクトルの収集方法について説明する。

【0035】

まず、ユーザーが測定条件を設定する。ユーザーは、電子分光装置 100 の設定部（ユーザーインターフェイス等）を操作して、測定条件を設定する。処理部 60 は、設定された測定条件を受け付ける。設定された測定条件が処理部 60 の処理に反映される。

【0036】

測定条件は、モードの選択、開始エネルギー、終了エネルギー、およびエネルギー分解能を含む。モードは、CAE (Constant Analyzer Energy) モードとCRR (Constant Retarding Ratio) モードから選択される。モードの詳細については後述する。開始エネルギーは、測定を開始する測定エネルギーであり、終了エネルギーは、測定を終了する測定エネルギーである。すなわち、測定では、開始エネルギーから終了エネルギーまでの範囲のスペクトルを得ることができる。エネルギー分解能は、スペクトルの分解能であり、例えば、スペクトルに現れるピークの半値幅（半値全幅）で示される。例えば、試料を構成する元素を知るための元素分析であればエネルギー分解能を低く設定し、化学状態分析を行う場合にはエネルギー分解能を高く設定する。

【0037】

2.2. 測定時のエネルギーステップ ΔE_1 の設定

処理部 60 は、エネルギー分解能に基づいて、測定時のエネルギーステップ ΔE_1 を設定する。電子分光装置 100 では、エネルギーステップ ΔE_1 でエネルギーを掃引して測定を行う。例えば、図 3 に示す例では、1 回目の測定において 0 ch の測定エネルギーが E_0 の場合、2 回目の測定では 0 ch の測定エネルギーは $E_0 + \Delta E_1$ となり、3 回目の測定では 0 ch の測定エネルギーは $E_0 + 2\Delta E_1$ となる。したがって、各チャンネルトロン 42 ごとに得られるスペクトルの測定点の間隔は、エネルギーステップ ΔE_1 となる。

【0038】

図 4 は、エネルギーステップ ΔE_1 とエネルギー分解能の関係を説明するためのグラフである。

【0039】

エネルギー分解能は、例えば、半値全幅 FWHM で表すことができる。図 4 に示すグラフにおいて、2000 eV 付近でのエネルギー分解能は、FWHM = 12 eV である。図 4 に示す最大値 1.0 の波形に対して、エネルギーステップ ΔE_1 が十分に小さければ、測定結果として最大値 1.0 の波形が得られる。しかしながら、例えば、エネルギーステップ ΔE_1 が 6 eV の場合、測定結果として最大値 1.0 の波形が得られるとは限らない。

【0040】

例えば、エネルギーステップ $\Delta E_1 = 6$ eV の場合に、測定エネルギーとして以下の 2 つのパターンが得られたものとする。

【0041】

パターン 1 : 1970, 1976, 1982, 1988, 1994, 2000, 2006, 2012, 2018, 2024, 2030

パターン 2 : 1973, 1979, 1985, 1991, 1947, 2003, 2009, 2015, 2021, 2027, 2033

【0042】

パターン 1 の場合、測定結果として、最大値 1.0、FWHM = 12 eV の波形が得られる。また、パターン 2 の場合、測定結果として、最大値 0.8、FWHM = 12 eV の波形が得られる。なお、測定されていない点については、線形補完して、最大値および FWHM を求めた。

【0043】

10

20

30

40

50

このように、エネルギーステップ ΔE_1 が同じであっても、測定エネルギーと、ピーク位置の関係によって、スペクトルの歪み具合が変わる。上記のように、エネルギーステップ ΔE_1 が FWHM の半分では、最大値が 20 % も変わるため、エネルギーステップ ΔE_1 を小さくしなければならない。

【0044】

ここで、チャンネル間の測定エネルギー差 D は、エネルギー分解能に比例する。そのため、エネルギー分解能からエネルギーステップ ΔE_1 を算出することと、チャンネル間の測定エネルギー差 D からエネルギーステップ ΔE_1 を算出することは、本質的に同じである。したがって、ここでは、チャンネル間の測定エネルギー差 D からエネルギーステップ ΔE_1 を算出する場合について説明する。

10

【0045】

図5および図6は、7個のチャンネルトローンの測定エネルギーを示すグラフである。図5および図6において、低エネルギー側から高エネルギー側に向かって、 $-3ch$ 、 $-2ch$ 、 $-1ch$ 、 $0ch$ 、 $+1ch$ 、 $+2ch$ 、 $+3ch$ の順で並んでいる。

【0046】

なお、図5は、エネルギーステップ ΔE_1 がチャンネル間の測定エネルギー差 D に等しい場合 ($\Delta E_1 = D$) である。図6は、エネルギーステップ ΔE_1 がチャンネル間の測定エネルギー差 D の $1/2$ である場合 ($\Delta E_1 = D/2$) である。

【0047】

エネルギーステップ ΔE_1 は、チャンネル間の測定エネルギー差 D を用いて次式で表される。

20

【0048】

$$\Delta E_1 = \max(\beta, \alpha \cdot c \cdot (E_p + \gamma \cdot E_m))$$

$$\alpha = d \cdot (1 + 0.5 \cdot d \cdot c \cdot \gamma)$$

β : エネルギーステップ ΔE_1 の下限

α : エネルギーステップ ΔE_1 の比例係数

$c \cdot (E_p + \gamma \cdot E_m)$: チャンネル間の測定エネルギー差 D

c : 分光器を通過する電子のエネルギーとチャンネル間の測定エネルギー差 D の比

E_p : C A E モードでのパスエネルギー (分光器を通過する電子のエネルギー)

γ : C R R モードでのインプットレンズの減速率

E_m : 測定エネルギー

d : チャンネル間の測定エネルギー差 D とエネルギーステップ ΔE_1 の比

30

【0049】

なお、 γ は、C R R モードでのインプットレンズの減速率であり、例えば、インプットレンズ通過後に電子のエネルギーが $1/2$ になった場合、 $\gamma = 1/2$ となる。また、例えば、図5に示す $\Delta E_1 = D$ の場合、比 d は $d = 1$ となり、図6に示す $\Delta E_1 = D/2$ の場合、比 d は $d = 1/2$ となる。

【0050】

電子分光装置 100 では、C A E モードと C R R モードで測定可能である。

【0051】

C A E モードでは、試料 S から放出された電子のエネルギーに関わらず、電子が分光器 30 を通過するときのエネルギーが一定、すなわち、パスエネルギーが一定になる。C A E モードでは、内半球電極 35 a と外半球電極 35 b の間に印加する電位差を一定の値に保ち、インプットレンズ 32 の印加電圧を掃引する。C A E モードでは、エネルギー分解能はすべての測定エネルギー範囲で一定である。

40

【0052】

これに対して、C R R モードでは、測定する電子の運動エネルギーに応じて一定の比率で電子を減速する。C R R モードでは、内半球電極 35 a と外半球電極 35 b の間に印加する電位差をインプットレンズ 32 の印加電圧とともに掃引し、電子を一定の減速比で分光する。C R R モードでは、エネルギー分解能が測定エネルギーに比例する。

50

【 0 0 5 3 】

C A Eモードでは、 $\gamma = 0$ である。したがって、C A Eモードでは、エネルギーステップ ΔE_1 は次式(1)で表される。

【 0 0 5 4 】

$$\Delta E_1 = \max(\beta, \alpha \cdot c \cdot E_p) \cdots (1)$$

$$\alpha = d$$

【 0 0 5 5 】

C A Eモードでは、 β は固定値であり、 $\alpha \cdot c \cdot E_p$ も固定値である。そのため、エネルギーステップ ΔE_1 は固定される。

【 0 0 5 6 】

C R Rモードでは、 $E_p = 0$ である。したがって、C R Rモードでは、エネルギーステップ ΔE_1 は次式で表される。

【 0 0 5 7 】

$$\Delta E_1 = \max(\beta, \alpha \cdot c \cdot \gamma \cdot E_m) \cdots (2)$$

$$\alpha = d \cdot (1 + 0.5 \cdot d \cdot c \cdot \gamma)$$

【 0 0 5 8 】

C R Rモードでは、 β は固定値、 $\alpha \cdot c \cdot \gamma \cdot E_m$ は、測定エネルギーに比例する。そのため、エネルギーステップ ΔE_1 は次式(3)で表される。

【 0 0 5 9 】

$$\Delta E_1 = f(E_m) \cdots (3)$$

$$f(E_m) = \max(\alpha E_m, \beta) \cdots (4)$$

ただし、式(4)の α は $\alpha = \alpha \cdot c \cdot \gamma$ であり、この式の右辺の α は式(2)の α である。

【 0 0 6 0 】

図7は、 $\Delta E_1 = f(E_m)$ 、ただし、 $f(E_m) = \alpha E_m$ の場合を示すグラフである。図8は、 $\Delta E_1 = f(E_m)$ 、ただし、 $f(E_m) = \max(\alpha E_m, \beta)$ の場合を示すグラフである。

【 0 0 6 1 】

図7に示すように、 $f(E_m) = \alpha E_m$ とした場合、すなわち、エネルギーステップ ΔE_1 を α と E_m の積とした場合、測定エネルギー E_m が小さい場合にはエネルギーステップ ΔE_1 も小さくなり、測定エネルギー E_m が大きい場合にはエネルギーステップ ΔE_1 も大きくなる。したがって、測定エネルギー E_m がゼロに近い値のときに、エネルギーステップ ΔE_1 が非常に小さくなってしまう。

【 0 0 6 2 】

したがって、図8に示すように、 $f(E_m) = \max(\alpha E_m, \beta)$ とし、エネルギーステップ ΔE_1 は α と E_m の積であるが、 α と E_m の積が β よりも小さい場合には、 $\Delta E_1 = \beta$ とする。これにより、測定エネルギー E_m がゼロに近い値のときに、エネルギーステップ ΔE_1 が非常に小さくなってしまいう問題を解決できる。

【 0 0 6 3 】

C R Rモードでは、測定エネルギー E_m とエネルギー分解能が比例する。そのため、測定エネルギー E_m とチャンネル間の測定エネルギー差 D も比例する。したがって、比 d を設定したときに、チャンネル間の測定エネルギー差 D の補正項 $(1 + 0.5 \cdot d \cdot c \cdot \gamma)$ を用いて α を算出する。

【 0 0 6 4 】

2. 3. ΔE_1 を算出するためのテーブル

上記の ΔE_1 を示す式において、 c 、 E_p 、 γ 、 E_m は、値が決まっている。これに対して、 β 、 α 、 d については、値を設定しなければならない。ここで、 α は、式 $\alpha = d \cdot (1 + 0.5 \cdot d \cdot c \cdot \gamma)$ から算出できるため、 ΔE_1 を算出するために確定すべきパラメータは、 β 、 d となる。

【 0 0 6 5 】

10

20

30

40

50

例えば、テーブルを準備しておくことで、 β 、 d を決定する。図9は、 β および d のテーブルの一例を示す図である。図9では、CRRモードにて $\gamma = 0.2$ 、定性分析を行う場合のテーブルを示している。

【0066】

図9に示すテーブルでは、スペクトルのピーク強度の変化が5%程度になるように β の値および d の値を設定している。定量分析を行う場合には、 β と d を小さくしてピーク強度の変化がSN比と同程度以下になるように β の値および d の値を設定することが望ましい。このように、測定目的に応じて β の値および d の値を変えることで、測定目的に応じたエネルギーステップ ΔE_1 で測定ができる。

【0067】

β および d を設定するテーブルは、測定目的、エネルギー分解能、測定モード(CAEモード、CRRモード)に応じて、複数準備する。処理部60は、測定目的、エネルギー分解能、測定モードに応じてテーブルを参照し、 β および d の値を設定し、エネルギーステップ ΔE_1 を算出する。

【0068】

2.3. 測定

電子分光装置100では、電子銃12から放出された電子線は、電子レンズ14によって集束されて試料S上に照射される。電子線が照射された試料Sからは、オージェ電子、二次電子等が放出される。

【0069】

試料Sから放出されたオージェ電子は、インプットレンズ32に入射し、静電レンズ33により減速され、静電半球型アナライザー34に入射する。入射したオージェ電子は、静電半球型アナライザー34でエネルギー分光され、静電半球型アナライザー34のエネルギー分散面においてエネルギー分散方向Aにエネルギー(運動エネルギー)に応じて分散される。

【0070】

エネルギーに応じて分散されたオージェ電子は、エネルギー分散方向Aに並んだ7個のチャンネルトロン42で検出される。7個のチャンネルトロン42で検出された電子は、チャンネルトロン42ごとに計数演算装置54で計数され、その計数結果が処理部60に送られる。

【0071】

スペクトルを収集する場合には、分光器30においてエネルギーステップ ΔE_1 でエネルギーを掃引しながら、分光された電子を7個のチャンネルトロン42で検出することを繰り返す。

【0072】

図10は、検出器40の各チャンネルトロン42の測定エネルギーを示す図である。

【0073】

例えば、1回目の測定 $n = 1$ では、0chでエネルギー E_A の電子が検出され、-1chでエネルギー $E_A - D$ の電子が検出され、-2chでエネルギー $E_A - 2D$ の電子が検出され、-3chでエネルギー $E_A - 3D$ の電子が検出され、+1chでエネルギー $E_A + D$ の電子が検出され、+2chでエネルギー $E_A + 2D$ の電子が検出され、+3chでエネルギー $E_A + 3D$ の電子が検出される。2回目の測定 $n = 2$ では、0chでエネルギー E_B の電子が検出され、-1chでエネルギー $E_B - D$ の電子が検出され、-2chでエネルギー $E_B - 2D$ の電子が検出され、-3chでエネルギー $E_B - 3D$ の電子が検出され、+1chでエネルギー $E_B + D$ の電子が検出され、+2chでエネルギー $E_B + 2D$ の電子が検出され、+3chでエネルギー $E_B + 3D$ の電子が検出される。ここで、エネルギー E_B とエネルギー E_A の差は、エネルギーステップ ΔE_1 である。すなわち、 $E_B = E_A + \Delta E_1$ である。また、3回目の測定 $n = 3$ において0chで検出されるエネルギー E_C は、 $E_C = E_B + \Delta E_1 = E_A + \Delta 2 E_1$ である。また、4回目の測定 $n = 4$ において0chで検出されるエネルギー E_D は、 $E_D = E_C + \Delta E_1 = E_A + \Delta 3 E_1$ である。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

このようにして、分光器 3 0 においてエネルギーステップ ΔE_1 でエネルギーを掃引しながら繰り返し測定を行い、チャンネルごとにスペクトルを収集する。電子分光装置 1 0 0 では、7 個のチャンネルに対応して 7 個のスペクトルを得ることができる。

【 0 0 7 5 】

図 1 1 は、7 個のスペクトルを示す図である。図 1 1 は、チャンネルごとに、測定エネルギーと測定強度をプロットしたものである。

【 0 0 7 6 】

電子分光装置 1 0 0 では、エネルギーステップ ΔE_1 で測定エネルギーを掃引しているため、各スペクトルは、離散的なデータとなる。1 つのスペクトルのエネルギーステップ、すなわち、隣り合う測定点間の測定エネルギー差は、 ΔE_1 である。なお、ここでは、C A E モードの例について説明したが、C R R モードではチャンネル間の測定エネルギー差 D およびエネルギーステップ ΔE_1 は、測定エネルギーに依存する。

10

【 0 0 7 7 】

2 . 4 . エネルギーステップ ΔE_2 の設定

電子分光装置 1 0 0 では、測定時のエネルギーステップ ΔE_1 とは別に、スペクトル生成時のエネルギーステップ ΔE_2 を設定する。これにより、測定時およびスペクトル生成時のそれぞれにおいて、最適なエネルギーステップを設定できる。

【 0 0 7 8 】

電子分光装置 1 0 0 では、エネルギーステップ ΔE_2 は、エネルギーステップ ΔE_1 よりも小さく設定する ($\Delta E_2 < \Delta E_1$)。例えば、エネルギーステップ ΔE_2 は、エネルギーステップ ΔE_1 の $1 / 10$ 以上 $1 / 2$ 以下程度にする。すなわち、エネルギーステップ ΔE_2 は、 $(1 / 10) \times \Delta E_1$ ΔE_2 $(1 / 2) \times \Delta E_1$ を満たす値とする。エネルギーステップ ΔE_2 をこのような範囲に設定することで、補完誤差とデータ量のバランスをとることができる。

20

【 0 0 7 9 】

また、C R R モードでは、エネルギーステップ ΔE_1 は、測定エネルギーに応じて変化するが、C R R モードで測定された場合でも、エネルギーステップ ΔE_2 は、測定エネルギーによらず一定とすることもできる。

【 0 0 8 0 】

30

2 . 5 . 補完

図 1 2 は、7 個のスペクトルの各々において、測定点を補完する処理を説明するための図である。

【 0 0 8 1 】

7 個のスペクトルの各々において、実際に測定された測定点間の測定点を計算により補完する。図 1 2 に示す例では、実際に測定された測定点間を直線でつないで線形補完している。なお、測定点を補完する手法は特に限定されず、スプライン補完など線形補完以外の手法を用いて測定点を補完してもよい。線形補完することによって、各スペクトルのエネルギーステップを、エネルギーステップ ΔE_1 からエネルギーステップ ΔE_2 とすることができる。図 1 2 に示す各スペクトルは、線形補完により測定点間を連続させたため、エネルギーステップ $\Delta E_2 = 0$ である。

40

【 0 0 8 2 】

2 . 6 . 積算

図 1 3 は、測定点が線形補完された 7 個のスペクトルを積算した結果を示すグラフである。

【 0 0 8 3 】

図 1 3 に示すように、測定点が線形補完された 7 個のスペクトルを積算することで、1 つのスペクトル (マルチスペクトル) を生成できる。

【 0 0 8 4 】

図 1 1 に示すように、チャンネルトロン 4 2 には、検出感度のばらつきがある。図 1 3

50

に示すように、測定点が線形補完された7個のスペクトルを積算することによって、検出感度のばらつきの影響を低減できる。したがって、電子分光装置100では、各チャンネルトロン42の検出感度のばらつきを補正しなくてもよい。

【0085】

上記では、測定点間を線形補完して連続させて、エネルギーステップ $\Delta E_2 = 0$ とした場合について説明したが、エネルギーステップ $\Delta E_2 = 0$ が計算できれば、エネルギーステップ ΔE_2 がいかなる値であっても、同様の手法でマルチスペクトルを生成できる。例えば、図13に示すスペクトルからエネルギーステップ ΔE_2 に応じて測定点を抽出して、設定されたエネルギーステップ ΔE_2 のマルチスペクトルを生成してもよい。また、例えば、測定点が補完された7個のスペクトルの各々において、エネルギーステップ ΔE_2 となるように測定点を抽出した後に、測定点が抽出された7個のスペクトルを積算して、エネルギーステップ ΔE_2 のマルチスペクトルを生成してもよい。

10

【0086】

なお、ここでは、測定点が補完された7個のスペクトルを積算して1つのマルチスペクトルを生成する場合について説明したが、測定点が補完された7個のスペクトルを平均して1つのマルチスペクトルを生成してもよい。

【0087】

2.7. 補完計算と比d

図12に示す7個のスペクトルを積算する際に、各スペクトルの測定エネルギーが一致しないことが望ましい。

20

【0088】

図14は、7個のスペクトルの測定エネルギーが一致しない場合を示す図である。図15は、各スペクトルの測定エネルギーが一致している場合を示す図である。

【0089】

図15に示すように、各スペクトルの測定エネルギーが一致している場合、実際に測定された測定点がなく補完された測定点のみのエネルギー範囲Rが広い。

【0090】

これに対して、図14に示すように、各スペクトルの測定エネルギーが一致していない場合、実際に測定された測定点がばらけるため、補完された測定点のみのエネルギー範囲Rを狭くできる。

30

【0091】

ここで、補完された測定点の強度のSN比は、実際に測定された測定点のSN比とは異なる。図16は、実際に測定された測定点のSN比と補完された測定点のSN比を説明するための図である。

【0092】

実際に測定された測定点における強度 I_1 がポアソン分布に従う場合、強度 I_1 のSN比は $I_1^{1/2}$ である。同様に、強度 I_2 のSN比は $I_2^{1/2}$ である。線形補完により I_3 を計算すると、 $\alpha = (E_3 - E_1) / (E_2 - E_1)$ として、 $I_3 = (1 - \alpha) I_1 + \alpha I_2$ である。したがって、強度 I_3 のSN比は、以下のように表される。

【0093】

【数1】

$$\frac{(1 - \alpha) \cdot I_1 + \alpha \cdot I_2}{\sqrt{(1 - \alpha)^2 \cdot I_1 + \alpha^2 \cdot I_2}}$$

40

【0094】

内挿では、 $0 < \alpha < 1$ であり、補完された測定点の強度値のSN比は、ポアソン分布に従う場合の強度値のSN比以上となる。このように、補完することによってSN比が変わるため、この影響が特定の測定エネルギーに集中しないように、エネルギーステップ ΔE

50

ΔE_1 を設定する。

【0095】

ここで、比 d を変更すると、エネルギーステップ ΔE_1 が変わる。したがって、比 d を、各スペクトルの測定エネルギーができるだけ一致しないように設定する。例えば、比 d を 1 よりも小さい値とする。比 $d = 1$ の場合、すなわち、図 15 に示すように、エネルギーステップ ΔE_1 とチャンネル間の測定エネルギー差 D が等しい場合、各スペクトルの測定エネルギーが一致してしまう。これに対して、比 d を 1 よりも小さい値とすることによって、比 d が 1 の場合と比べて、一致する測定エネルギーの数を減らすことができ、補完された測定点のみのエネルギー範囲 R を狭くできる。

【0096】

また、例えば、チャンネルترون 42 の数を N_C とした場合、比 d を $d = N_C / (N_C + 1)$ と設定する。これにより、各スペクトルの測定エネルギーを一致させないことができる。なお、比 d は、上記に限定されず、比 d を、 $d = N_C / (N_C + N_N)$ などとしてもよい。ただし、 N_N は、 N_C の 1 以外の約数の倍数ではない自然数である。

【0097】

3. 処理

図 17 は、処理部 60 の処理の一例を示すフローチャートである。

【0098】

処理部 60 は、まず、測定条件を設定する (S100)。

【0099】

処理部 60 は、ユーザーによる、モードの選択、開始エネルギー、終了エネルギー、およびエネルギー分解能の指定を受け付ける。

【0100】

処理部 60 は、指定されたエネルギー分解能に基づいて、エネルギーステップ ΔE_1 を設定する。例えば、処理部 60 は、測定モードおよびエネルギー分解能ごとに準備された、 β と d のテーブルから、指定された測定モードおよびエネルギー分解能に対応する β と d の値を取得する。処理部 60 は、CAE モードでは、上述した式 (1) からエネルギーステップ ΔE_1 を算出し、CRR モードでは、上述した式 (3) からエネルギーステップ ΔE_1 を算出する。

【0101】

なお、上述したように、エネルギーステップ ΔE_1 は、各スペクトルの測定エネルギーが一致しないように設定されることが好ましい。

【0102】

次に、処理部 60 は、分光器 30 においてエネルギーステップ ΔE_1 でエネルギーを掃引し、分光器 30 でエネルギー分光された電子を 7 個のチャンネルترون 42 で検出して得られた 7 個のスペクトルを取得する (S102)。処理部 60 は、分光器制御装置 52 を介して分光器 30 に、処理 S100 で設定したエネルギーステップ ΔE_1 でエネルギーを掃引させ、チャンネルترون 42 ごとに計数された電子の計数結果を、計数演算装置 54 から取得する。これにより、図 11 に示すように、7 個のスペクトルを取得できる。

【0103】

次に、処理部 60 は、エネルギーステップ ΔE_2 を設定する (S104)。処理部 60 は、エネルギーステップ ΔE_2 をエネルギーステップ ΔE_1 よりも小さく設定する ($\Delta E_2 < \Delta E_1$)。処理部 60 は、例えば、生成されたスペクトルの表示や、スペクトルの解析に最適なエネルギーステップにエネルギーステップ ΔE_2 を設定する。

【0104】

次に、処理部 60 は、7 個のスペクトルの各々において、補完計算を行うことによって測定点を補完する (S106)。処理部 60 は、例えば、線形補完により測定点を補完する。これにより、図 12 に示すように、7 個のスペクトルの各々において、測定点を補完することができる。

【0105】

10

20

30

40

50

次に、処理部 60 は、測定点が補完された 7 個のスペクトルを積算して、1 つのスペクトル（マルチスペクトル）を生成する（S108）。これにより、図 13 に示すように、マルチスペクトルを生成できる。

【0106】

処理部 60 は、生成されたマルチスペクトルを表示部に表示させ、処理を終了する。なお、処理部 60 は、生成されたマルチスペクトルを微分して微分スペクトルを生成し、生成した微分スペクトルを表示部に表示させてもよい。

【0107】

4. エネルギーステップ ΔE_1 について

測定時のエネルギーステップ ΔE_1 が大きくなるほど、測定時間を短くでき、ノイズを小さくできる。しかしながら、測定時のエネルギーステップ ΔE_1 が大きくなるほど、スペクトルのピークが歪む。このように、ノイズとスペクトルのピークの歪みがトレードオフの関係にある。

10

【0108】

以下では、エネルギーステップ ΔE_1 とエネルギーステップ ΔE_2 の比を変化させたときの、ノイズおよびスペクトルのピークの歪みについて説明する。ここでは、チャンネルトロンの数を 7 として説明する。

【0109】

(1) エネルギーステップとノイズの関係について

オージェ電子分光法では、バックグラウンドの影響を低減するために、微分されたスペクトルが用いられる。

20

【0110】

n を自然数としたとき、 $(2n+1)$ 点による微分は次式で表される。

【0111】

【数 2】

$$D(E) = \frac{\sum_{i=-n}^n n \cdot N(E + n \cdot \Delta E)}{2 \cdot \Delta E \cdot \sum_{i=1}^n i^2}$$

30

【0112】

ただし、 $N(E)$ はエネルギー E での電子の強度、 $D(E)$ はエネルギー E での電子の強度の微分、 ΔE はエネルギーステップである。 $n=3$ とすると 7 点微分となり、次式が得られる。

【0113】

【数 3】

$$D(E) = \frac{\sum_{i=-3}^3 n \cdot N(E + n \cdot \Delta E)}{28 \cdot \Delta E}$$

40

【0114】

測定の開始エネルギーを E_0 とすると、電子の強度は、以下のようになる。

【0115】

【数 4】

$$N(E_0), N(E_0 + \Delta E), N(E_0 + 2 \cdot \Delta E), N(E_0 + 3 \cdot \Delta E), N(E_0 + 4 \cdot \Delta E), \dots$$

【0116】

これを、以下のように表す。

50

【 0 1 1 7 】

【数 5】

$$N_0 = N(E_0)$$

$$N_1 = N(E_0 + \Delta E)$$

$$N_2 = N(E_0 + 2 \cdot \Delta E)$$

$$N_3 = N(E_0 + 3 \cdot \Delta E)$$

$$N_4 = N(E_0 + 4 \cdot \Delta E)$$

...

10

【 0 1 1 8 】

微分も同様に表す。

【 0 1 1 9 】

【数 6】

$$D_0 = D(E_0)$$

$$D_1 = D(E_0 + \Delta E)$$

$$D_2 = D(E_0 + 2 \cdot \Delta E)$$

$$D_3 = D(E_0 + 3 \cdot \Delta E)$$

$$D_4 = D(E_0 + 4 \cdot \Delta E)$$

...

20

30

【 0 1 2 0 】

任意の整数 m にて、 N_m の 7 点微分は次式で表される。

【 0 1 2 1 】

【数 7】

$$D_m = \frac{-3 \cdot N_{m-3} - 2 \cdot N_{m-2} - N_{m-1} + N_{m+1} + 2 \cdot N_{m+2} + 3 \cdot N_{m+3}}{28 \cdot \Delta E}$$

40

【 0 1 2 2 】

スペクトル強度は、ポアソン分布に従うため、 N_m のノイズレベル σ_m は以下のように表される。

【 0 1 2 3 】

【数 8】

$$\sigma_m = \sqrt{N_m}$$

50

【 0 1 2 4 】

N_m は信号成分 S_m とノイズ成分 σ_m の和で表される。

【 0 1 2 5 】

【 数 9 】

$$N_m = S_m + \sigma_m$$

【 0 1 2 6 】

そのため、 N_m の 7 点微分は以下ようになる。

10

【 0 1 2 7 】

【 数 1 0 】

$$D_m = D_{S_m} + D_{\sigma_m}$$

$$D_{S_m} = \frac{-3 \cdot S_{m-3} - 2 \cdot S_{m-2} - S_{m-1} + S_{m+1} + 2 \cdot S_{m+2} + 3 \cdot S_{m+3}}{28 \cdot \Delta E}$$

$$D_{\sigma_m} = \frac{-3 \cdot \sigma_{m-3} - 2 \cdot \sigma_{m-2} - \sigma_{m-1} + \sigma_{m+1} + 2 \cdot \sigma_{m+2} + 3 \cdot \sigma_{m+3}}{28 \cdot \Delta E}$$

20

【 0 1 2 8 】

ただし、 D_{S_m} は D_m の信号成分、 D_{σ_m} は D_m のノイズ成分である。

【 0 1 2 9 】

以下では、 $S_{m-3} \sim S_{m+3}$ の強度はほぼ等しいと仮定する。 $\sigma_{m-3} \sim \sigma_{m+3}$ を確率変数としてみた場合、 $\sigma_{m-3} \sim \sigma_{m+3}$ の分散は、ほぼ等しいとみなすことができる。

【 0 1 3 0 】

以下では、スペクトル測定時のエネルギーステップ ΔE_1 を測定ステップと呼び、Savitzky-Golay 法による微分計算時のエネルギーステップ ΔE (ΔE_2) を微分ステップと呼ぶ。

30

【 0 1 3 1 】

まず、 $\Delta E_1 / \Delta E_2 = 1$ 、すなわち、測定ステップと微分ステップが等しい場合のノイズレベルを求める。

【 0 1 3 2 】

各測定エネルギーでのノイズ成分は独立（確率変数が独立）である。そのため、強度 N_m のノイズ成分 σ_m は以下ようになる。

【 0 1 3 3 】

【 数 1 1 】

$$D_{\sigma_m} = \frac{-3 \cdot \sigma_{m-3} - 2 \cdot \sigma_{m-2} - \sigma_{m-1} + \sigma_{m+1} + 2 \cdot \sigma_{m+2} + 3 \cdot \sigma_{m+3}}{28 \cdot \Delta E}$$

40

$$= \frac{\sqrt{(-3 \cdot \sigma_m)^2 + (-2 \cdot \sigma_m)^2 + (-\sigma_m)^2 + (\sigma_m)^2 + (2 \cdot \sigma_m)^2 + (3 \cdot \sigma_m)^2}}{28 \cdot \Delta E}$$

$$= \frac{\sqrt{7}}{14 \cdot \Delta E} \sigma_m$$

$$\cong 0.189 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$$

50

【 0 1 3 4 】

上記式からエネルギーステップ ΔE が大きいほどノイズレベルが小さくなることがわかる。ただし、微分計算するためのエネルギー幅は ΔE に比例するため、微分計算時のエネルギー幅とノイズレベルにはトレードオフの関係がある。

【 0 1 3 5 】

次に、 $\Delta E_1 / \Delta E_2 = 2$ 、すなわち、測定ステップが微分ステップの 2 倍のときのノイズレベルを求める。

【 0 1 3 6 】

測定ステップが微分ステップの 2 倍になる場合、測定ステップを $2 \cdot \Delta E$ とし、微分ステップを ΔE とすればよい。

10

【 0 1 3 7 】

S a v i t z k y - G o l a y 法による微分計算を行うため、測定ステップ $2 \cdot \Delta E$ のスペクトルを直線補完によりステップ変換を行う。

【 0 1 3 8 】

【数 1 2 】

$$N_0 = N(E_0)$$

$$N_2 = N(E_0 + 2 \cdot \Delta E)$$

$$N_4 = N(E_0 + 4 \cdot \Delta E)$$

20

...

【 0 1 3 9 】

これに対して、直線補完は以下ようになる。

【 0 1 4 0 】

【数 1 3 】

$$N_1 = \frac{1}{2} \cdot N(E_0) + \frac{1}{2} \cdot N(E_0 + 2 \cdot \Delta E)$$

30

$$N_3 = \frac{1}{2} \cdot N(E_0 + 2 \cdot \Delta E) + \frac{1}{2} \cdot N(E_0 + 4 \cdot \Delta E)$$

$$N_5 = \frac{1}{2} \cdot N(E_0 + 4 \cdot \Delta E) + \frac{1}{2} \cdot N(E_0 + 8 \cdot \Delta E)$$

...

40

【 0 1 4 1 】

このときの $D_{\sigma m}$ は m が偶数のときと奇数のときで異なる。

【 0 1 4 2 】

m が偶数 ($m \bmod 2 = 0$) のときは、 $D_{\sigma m}$ は次式のようにになる。

【 0 1 4 3 】

【数 1 4 】

$$\begin{aligned}
D_{\sigma_m} &= \frac{-3 \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \sigma_{m-4} + \frac{1}{2} \cdot \sigma_{m-2}\right) - 2 \cdot \sigma_{m-2} - \left(\frac{1}{2} \cdot \sigma_{m-2} + \frac{1}{2} \cdot \sigma_m\right)}{28 \cdot \Delta E} \\
&\quad + \frac{\left(\frac{1}{2} \cdot \sigma_m + \frac{1}{2} \cdot \sigma_{m+2}\right) + 2 \cdot \sigma_{m+2} + 3 \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \sigma_{m+2} + \frac{1}{2} \cdot \sigma_{m+4}\right)}{28 \cdot \Delta E} \\
&= \frac{-3\sigma_{m-4} - 8 \cdot \sigma_{m-2} + 8 \cdot \sigma_{m+2} + 3 \cdot \sigma_{m+4}}{2 \cdot 28 \cdot \Delta E} \\
&= \frac{\sqrt{(-3 \cdot \sigma_m)^2 + (-8 \cdot \sigma_m)^2 + (-\sigma_m)^2 + (\sigma_m)^2 + (8 \cdot \sigma_m)^2 + (3 \cdot \sigma_m)^2}}{2 \cdot 28 \cdot \Delta E} \\
&= \frac{\sqrt{146}}{56 \cdot \Delta E} \sigma_m \\
&\cong 0.216 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m
\end{aligned}$$

10

【 0 1 4 4 】

m が奇数 ($m \bmod 2 = 1$) のときは、 D_{σ_m} は次式のようにになる。

20

【 0 1 4 5 】

【 数 1 5 】

$$\begin{aligned}
D_{\sigma_m} &= \frac{-3 \cdot \sigma_{m-3} - 2 \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \sigma_{m-3} + \frac{1}{2} \cdot \sigma_{m-1}\right) - \sigma_{m-1}}{28 \cdot \Delta E} \\
&\quad + \frac{+\sigma_{m+1} + 2 \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \sigma_{m+1} + \frac{1}{2} \cdot \sigma_{m+3}\right) + 3 \cdot \sigma_{m+3}}{28 \cdot \Delta E} \\
&= \frac{-4\sigma_{m-3} - 2 \cdot \sigma_{m-1} + 2 \cdot \sigma_{m+1} + 4 \cdot \sigma_{m+3}}{28 \cdot \Delta E} \\
&= \frac{\sqrt{(-4 \cdot \sigma_m)^2 + (-2 \cdot \sigma_m)^2 + (2 \cdot \sigma_m)^2 + (4 \cdot \sigma_m)^2}}{28 \cdot \Delta E} \\
&= \frac{\sqrt{10}}{14 \cdot \Delta E} \sigma_m \\
&\cong 0.226 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m
\end{aligned}$$

30

40

【 0 1 4 6 】

自然数 M に対して $\Delta E_1 / \Delta E_2 = M$ 、すなわち、測定ステップが微分ステップの M 倍のとき、ノイズレベルの計算結果のみを以下に示す。

【 0 1 4 7 】

50

【表 1】

M	m modulo M	D_{σ_m}
1	0	$0.189 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
2	0	$0.216 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
2	1	$0.232 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
3	0	$0.236 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
3	1	$0.223 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
3	2	$0.223 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
4	0	$0.177 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
4	1	$0.220 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
4	2	$0.243 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
5	0	$0.141 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
5	1	$0.176 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
5	2	$0.239 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
6	0	$0.118 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
6	1	$0.147 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
6	2	$0.219 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
6	3	$0.236 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
7	0	$0.101 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
7	1	$0.126 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
7	2	$0.171 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
7	3	$0.202 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
8	0	$0.088 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
8	1	$0.110 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
8	2	$0.149 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
8	3	$0.177 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$
8	4	$0.177 \cdot \Delta E^{-1} \cdot \sigma_m$

10

20

30

【0148】

図18は、測定ステップが微分ステップのM倍のときのノイズレベルの計算結果を表すグラフである。なお、図18に示すグラフでは、ノイズレベルをM = 1での D_{σ_m} を1として規格化している。

【0149】

上記のノイズレベルの計算結果を示す表およびグラフでは、測定ステップが異なるため、測定時間も異なる。測定ステップが大きくなるほど、各測定エネルギーでの測定時間を長くすることで、M = 1での測定時間と同じ測定時間になるように規格化する。

【0150】

測定ステップがM倍のとき、測定時間もM倍となり、スペクトル強度もM倍となる。そのため、SN比は $M^{1/2}$ 倍向上する。

40

【0151】

図19は、M = 1での測定時間で規格化した D_{σ_m} を示すグラフである。図19に示すグラフから測定ステップを大きくするとノイズ成分が小さくなることがわかる。例えば、測定ステップを4倍にすると、ノイズ成分は約1/2になる。

【0152】

測定ステップと微分ステップが異なる場合、N(E)の内挿を行ってから微分計算を行った。ここでは、測定時のエネルギーと微分時のエネルギーを0以上 ΔE 以下でシフトさせる。

【0153】

50

測定時のエネルギー E_0 、 $E_0 + \Delta E$ 、 $E_0 + 2 \cdot \Delta E$ 、 $\dots$ における電子のカウン
ト数 N_0 、 N_1 、 N_2 、 $\dots$ は、以下のように表される。

【 0 1 5 4 】

【数 1 6 】

$$N_0 = N(E_0)$$

$$N_1 = N(E_0 + \Delta E)$$

$$N_2 = N(E_0 + 2 \cdot \Delta E)$$

10

$$N_3 = N(E_0 + 3 \cdot \Delta E)$$

$$N_4 = N(E_0 + 4 \cdot \Delta E)$$

...

【 0 1 5 5 】

微分時のエネルギーを $(1/2) \cdot \Delta E$ だけシフトした場合、以下のように内挿する。

【 0 1 5 6 】

20

【数 1 7 】

$$N_{1.5} = \frac{N(E_0)}{2} + \frac{N(E_0 + \Delta E)}{2}$$

$$N_{2.5} = \frac{N(E_0 + \Delta E)}{2} + \frac{N(E_0 + 2 \cdot \Delta E)}{2}$$

$$N_{3.5} = \frac{N(E_0 + 2 \cdot \Delta E)}{2} + \frac{N(E_0 + 3 \cdot \Delta E)}{2}$$

30

$$N_{4.5} = \frac{N(E_0 + 3 \cdot \Delta E)}{2} + \frac{N(E_0 + 4 \cdot \Delta E)}{2}$$

$$N_{5.5} = \frac{N(E_0 + 4 \cdot \Delta E)}{2} + \frac{N(E_0 + 5 \cdot \Delta E)}{2}$$

...

40

【 0 1 5 7 】

また、エネルギーを $(f_n / f_d) \cdot \Delta E$ だけシフトした場合、以下の計算式で内挿す
る。

【 0 1 5 8 】

【数 1 8 】

$$N_{m + \frac{f_n}{f_d}} = \frac{f_d - f_n}{f_d} \cdot N(E_0 + m \cdot \Delta E) + \frac{f_n}{f_d} \cdot N(E_0 + (m + 1) \cdot \Delta E)$$

50

【 0 1 5 9 】

測定時のエネルギーをシフトすると、隣り合ったエネルギーステップでノイズ成分の独立成分と従属成分が変化する。よって、微分時の $D_{\sigma m}$ も変化する。

【 0 1 6 0 】

図 2 0 は、 $M = 1$ での測定時間で規格化した $D_{\sigma m}$ である。ただし、微分時のエネルギーを $(1/2) \cdot \Delta E$ だけシフトしてから $D_{\sigma m}$ を計算した。

【 0 1 6 1 】

図 2 1 は、微分時のエネルギーシフトがゼロ、および $(1/2) \cdot \Delta E$ の場合を比較したグラフである。なお、各項目の左側の棒がシフトがゼロの場合であり、右側の棒がシフトが $(1/2) \cdot \Delta E$ の場合である。

10

【 0 1 6 2 】

微分時のエネルギーをシフトするか否かに関わらず、 M を大きくするほどノイズレベルが小さくなるのがわかる。また、微分時のエネルギーをシフトしてから内挿した場合であっても、ノイズレベルの変動量は数十パーセントであり、ノイズレベルが 2 倍以上変化しない。

【 0 1 6 3 】

この特徴はシフトがゼロの場合、およびシフトが $(1/2) \cdot \Delta E$ の場合だけでなく、0 以上 ΔE 以下のいかなるシフトでも同様と考えられる。

【 0 1 6 4 】

電子分光装置で取得したスペクトルは、多チャンネルの信号を積算して 1 つのスペクトルとする。ただし、多チャンネルの検出器で同時に取得できる電子のエネルギーは異なるため、各チャンネルの信号のエネルギー変換を行う。エネルギー変換後の信号強度は内挿によって計算する。

20

【 0 1 6 5 】

ここで、 $D_{\sigma m}$ に対して、 M ごとに剰計 ($m \bmod M$) の平均を計算する。さらに、 $D_{\sigma m}$ に対して、 M ごとにシフトがゼロの場合、および $(1/2) \cdot \Delta E$ の場合の平均を計算する。

【 0 1 6 6 】

図 2 2 は、 $D_{\sigma m}$ を平均した結果を示すグラフである。図 2 2 に示すグラフでは、測定ステップが微分ステップの整数倍のときのノイズレベルの概算を示している。図 2 2 に示すグラフから、測定ステップを大きくしたときのノイズレベルの変化を見積もることができる。

30

【 0 1 6 7 】

測定ステップと微分ステップが異なる場合であってもスペクトル生成時のノイズレベルの概算は見積り済みである。見積もった結果からは、測定ステップが大きくなるほど、ノイズレベルが小さくなるのがわかる。

【 0 1 6 8 】

(2) エネルギーステップとスペクトルの歪みについて

次に、測定ステップとスペクトルのピークの歪みの関係について説明する。

【 0 1 6 9 】

図 2 3 は、分解能関数を示す図である。図 2 3 に示す分解能関数は、 2000 eV にピークがあり、 ΔE (半値全幅) が 12 eV である。なお、ここでは、便宜上、分解能関数をガウス分布で図示している。

40

【 0 1 7 0 】

2000 eV 付近にてピークの最大強度の半分の強度を検知するためには、測定ステップを 12 eV (ΔE) 以下にする必要がある。ただし、オージェ電子ピークの定性分析では、ピーク形状の情報も利用するため、測定ステップは、 ΔE よりも極めて小さくする必要がある。

【 0 1 7 1 】

図 2 4 は、測定ステップを変化させたときの分解能関数を示す図である。測定していな

50

いエネルギーについては内挿している。図 2 4 では、測定ステップを $\Delta E = 1 \text{ eV}$ から 12 eV まで 1 eV ずつ変化させたときの分解能関数を図示している。図 2 5 は、測定ステップを変化させたときの分解能関数を 7 点微分した結果を示すグラフである。

【 0 1 7 2 】

図 2 6 は、図 2 4 に示す分解能関数の測定開始エネルギーを $+2 \text{ eV}$ ずらしたときの分解能関数およびその微分結果を示すグラフである。図 2 7 は、図 2 4 に示す分解能関数の測定開始エネルギーを $+4 \text{ eV}$ ずらしたときの分解能関数およびその微分結果を示すグラフである。図 2 8 は、図 2 4 に示す分解能関数の測定開始エネルギーを $+6 \text{ eV}$ ずらしたときの分解能関数およびその微分結果を示すグラフである。

【 0 1 7 3 】

図 2 5 ~ 図 2 8 に示すように、測定ステップが大きくなると、微分波形が歪んでいることがわかる。特に測定ステップが微分計算時のエネルギー幅を超えると、図示の例では 6 eV を超えると、微分波形の歪みが大きくなっている。測定開始エネルギーを変化させると、分解能関数の微分波形も変化する。

【 0 1 7 4 】

図 2 9 は、7 個のスペクトルを積算した結果を示している。図 2 9 に示すように、7 個のスペクトルを積算することで、波形がなめらかに連続する。ただし、測定ステップが大きくなるほど波形は歪む。

【 0 1 7 5 】

図 2 4 ~ 図 2 9 に示す結果から、図 2 3 に示す分解能関数に対しては、測定ステップが 4 eV 以下でピークの波形が歪まないことがわかる。

【 0 1 7 6 】

5. 効果

電子分光装置 100 では、処理部 60 は、分光器 30 において第 1 エネルギーステップ ΔE_1 (測定ステップ) でエネルギーを掃引し、分光器 30 でエネルギー分光された電子を複数のチャンネルトロン 42 で検出して得られた、複数の第 1 スペクトルを取得する処理と、複数の第 1 スペクトルの各々において測定点を補完する処理と、測定点が補完された複数の第 1 スペクトルに基づいて、第 1 エネルギーステップ ΔE_1 よりも小さい第 2 エネルギーステップ ΔE_2 の第 2 スペクトル (マルチスペクトル) を生成する処理と、を行う。そのため、電子分光装置 100 では、例えば、特定の 1 つのチャンネルトロンで電子を検出する場合と比べて、測定回数を低減できる。したがって、電子分光装置 100 では、スペクトルを収集するための測定時間を短くできる。

【 0 1 7 7 】

電子分光装置 100 では、スペクトル生成時のエネルギーステップ ΔE_2 は、測定時のエネルギーステップ ΔE_1 と異なる。そのため、電子分光装置 100 では、測定時およびスペクトル生成時のそれぞれにおいて、最適なエネルギーステップを設定できる。したがって、電子分光装置 100 では、スペクトルの測定に最適なエネルギーステップと、生成されたスペクトルを表示する際や、スペクトルの解析に最適なエネルギーステップが異なる場合であっても、それぞれに最適なエネルギーステップを設定できる。

【 0 1 7 8 】

電子分光装置 100 では、処理部 60 は、測定点が補完された複数の第 1 スペクトルを積算または平均して、第 2 スペクトルを生成する。このように、測定点が補完された第 1 スペクトルを積算または平均することによって、検出感度のばらつきの影響を低減できる。したがって、電子分光装置 100 では、各チャンネルトロン 42 の検出感度を補正しなくてもよい。

【 0 1 7 9 】

電子分光装置 100 では、処理部 60 は、エネルギー分解能の指定を受け付ける処理と、エネルギー分解能に基づいてエネルギーステップ ΔE_1 を設定する処理と、を行う。そのため、電子分光装置 100 では、ユーザーがエネルギーステップ ΔE_1 を設定しなくてもよい。

10

20

30

40

50

【0180】

電子分光装置100では、処理部60は、エネルギー分解能に基づいて隣り合うチャンネルトロン42間の測定エネルギー差とエネルギーステップ ΔE_1 の比 d を設定し、比 d に基づいてエネルギーステップ ΔE_1 を設定する。比 d に基づいてエネルギーステップ ΔE_1 を設定することによって、容易にエネルギーステップ ΔE_1 を設定できる。

【0181】

電子分光装置100では、処理部60は、複数の第1スペクトルの各々の測定エネルギーが一致しないようにエネルギーステップ ΔE_1 を設定する。これにより、図14および図15に示す補完された測定点のみのエネルギー範囲 R を狭くできる。

【0182】

例えば、電子分光装置100では、処理部60は、比 d を1よりも小さい値に設定する。比 d を1よりも小さい値とすることによって、比 d が1の場合と比べて、複数の第1スペクトルの各々において、一致する測定エネルギーの数を減らすことができる。これにより、図14および図15に示す補完された測定点のみのエネルギー範囲 R を狭くできる。

【0183】

電子分光装置100を用いた分析方法は、分光器30において第1エネルギーステップ ΔE_1 でエネルギーを掃引し、分光器30でエネルギー分光された電子を複数のチャンネルトロン42で検出して、複数の第1スペクトルを取得する工程と、複数の第1スペクトルの各々において測定点を補完する工程と、測定点が補完された複数の第1スペクトルに基づいて、エネルギーステップ ΔE_1 よりも小さい第2エネルギーステップ ΔE_2 の第2スペクトルを生成する工程と、を含む。このような分析方法では、例えば、特定の1つのチャンネルトロンで電子を検出する場合と比べて、測定回数を低減できる。したがって、電子分光装置100を用いた分析方法では、スペクトルを収集するための測定時間を短くできる。

【0184】

なお、上述した実施形態では、電子分光装置としてオージェ電子分光装置を説明したが、試料に照射する一次プローブは電子に限定されず、試料から電子を放出させるものであればよい。例えば、一次プローブをX線としてもよい。すなわち、本発明に係る電子分光装置は、X線光電子分光装置であってもよい。

【0185】

本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、さらに種々の変形が可能である。例えば、本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成を含む。実質的に同一の構成とは、例えば、機能、方法、及び結果が同一の構成、あるいは目的及び効果が同一の構成である。また、本発明は、実施形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成又は同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

【符号の説明】

【0186】

10...電子線照射装置、12...電子銃、14...電子レンズ、16...偏向器、20...試料ステージ、30...分光器、32...インプットレンズ、33...静電レンズ、34...静電半球型アナライザー、35a...内半球電極、35b...外半球電極、40...検出器、42...チャンネルトロン、50...照射制御装置、52...分光器制御装置、54...計数演算装置、60...処理部、100...電子分光装置

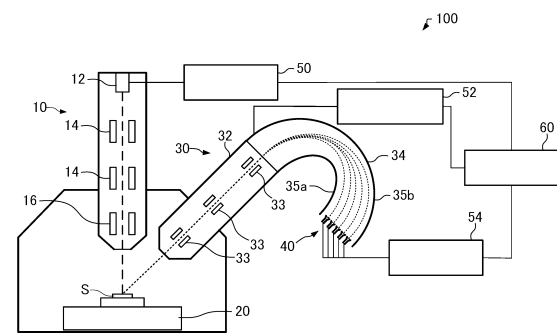
10

20

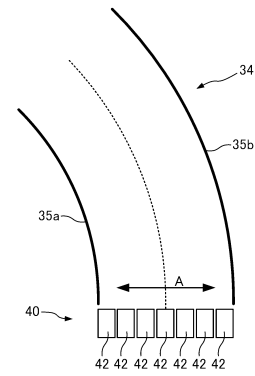
30

40

【図面】
【図 1】

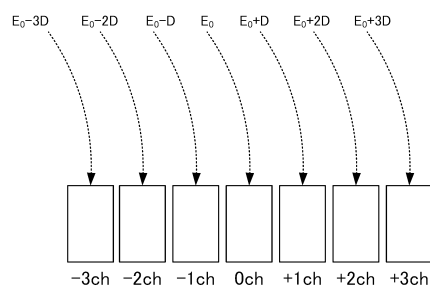


【図 2】

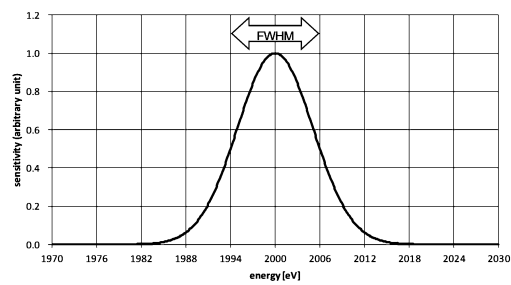


10

【図 3】

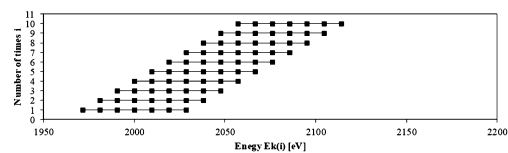


【図 4】

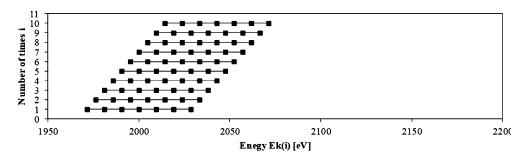


20

【図 5】



【図 6】

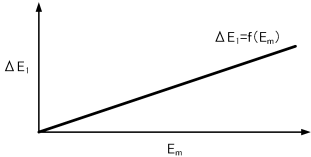


30

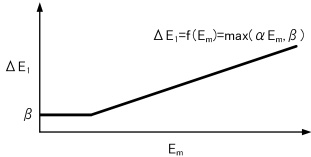
40

50

【図 7】



【図 8】



【図 9】

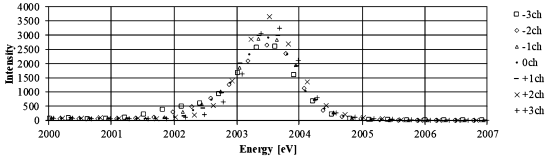
β	1.2
d	0.375

【図 10】

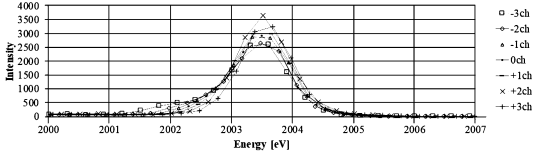
	-3ch	-2ch	-1ch	0ch	+1ch	+2ch	+3ch
n=1	E_A-3D	E_A-2D	E_A-D	E_A	E_A+D	E_A+2D	E_A+3D
n=2	E_B-3D	E_B-2D	E_B-D	E_B	E_B+D	E_B+2D	E_B+3D
n=3	E_C-3D	E_C-2D	E_C-D	E_C	E_C+D	E_C+2D	E_C+3D
n=4	E_D-3D	E_D-2D	E_D-D	E_D	E_D+D	E_D+2D	E_D+3D
	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

10

【図 11】

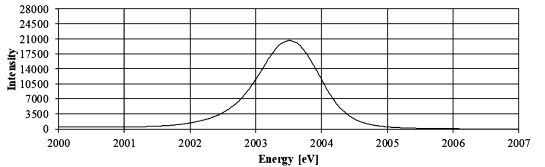


【図 12】

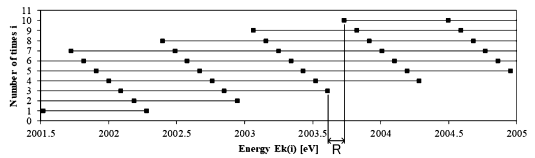


20

【図 13】



【図 14】

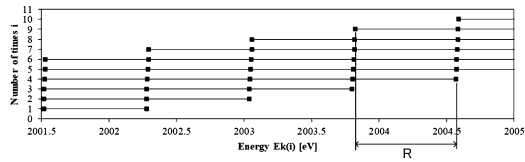


30

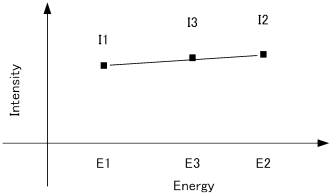
40

50

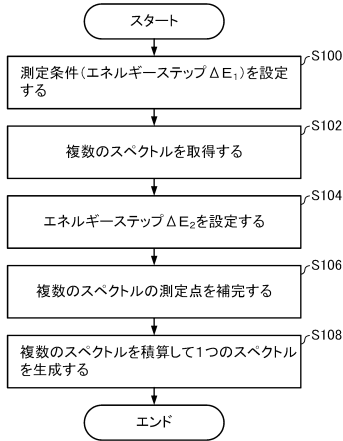
【図 15】



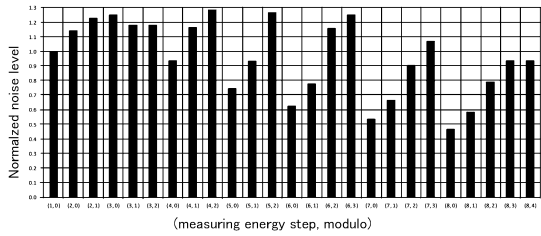
【図 16】



【図 17】

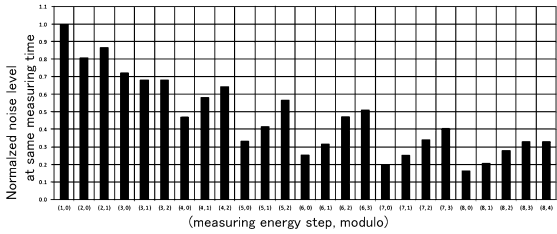


【図 18】

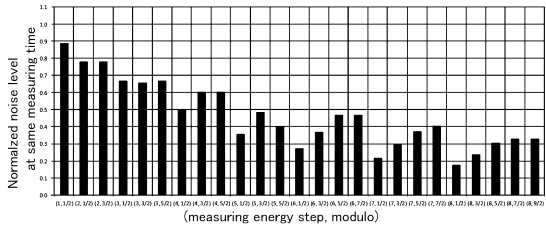


10

【図 19】



【図 20】



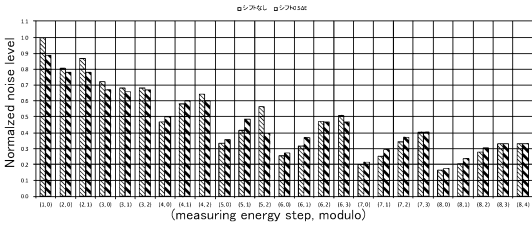
20

30

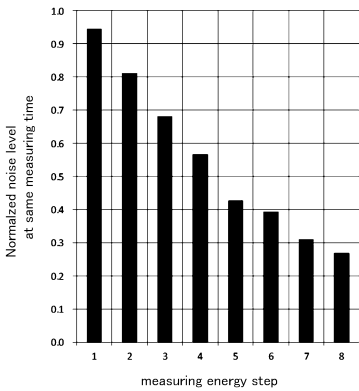
40

50

【図 2 1】

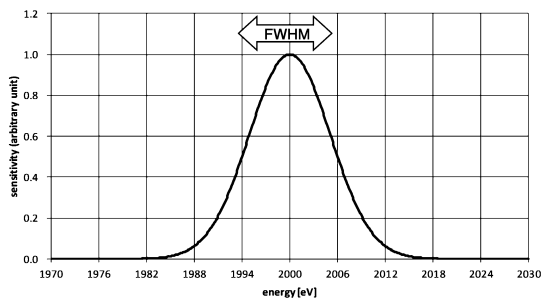


【図 2 2】

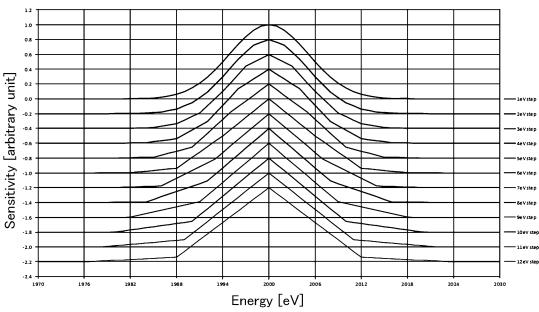


10

【図 2 3】



【図 2 4】



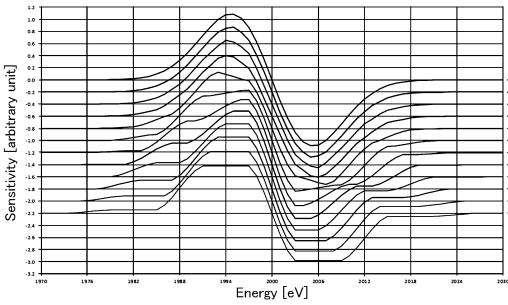
20

30

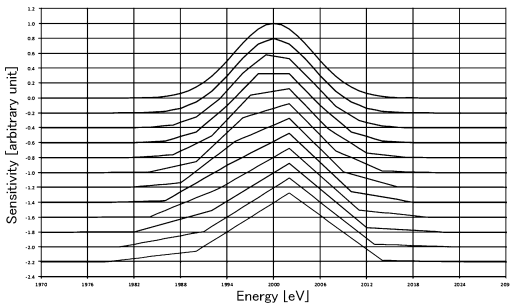
40

50

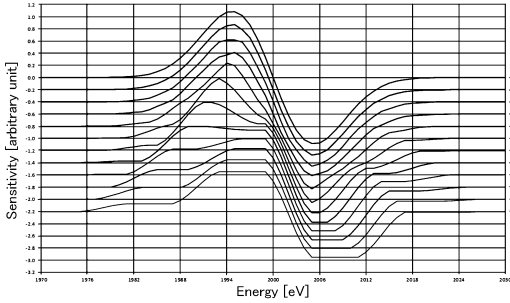
【図 2 5】



【図 2 6】

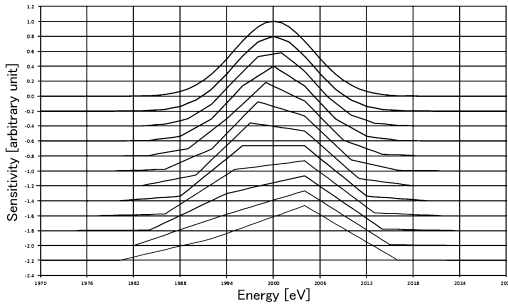


10

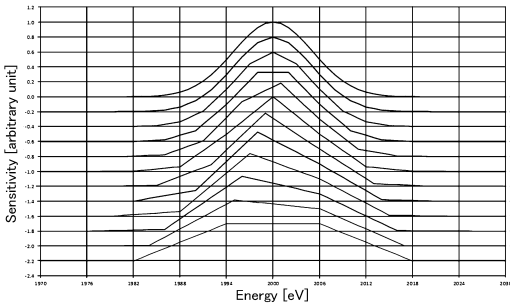


20

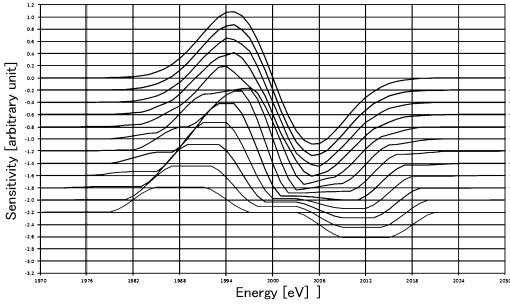
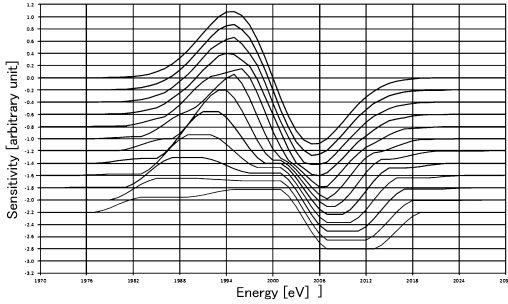
【図 2 7】



【図 2 8】



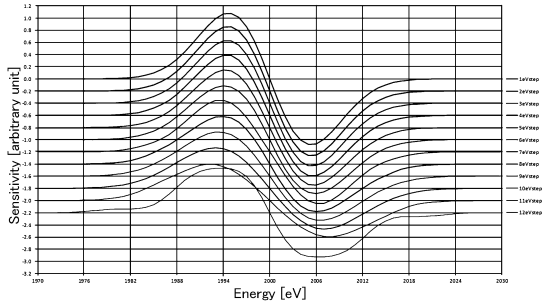
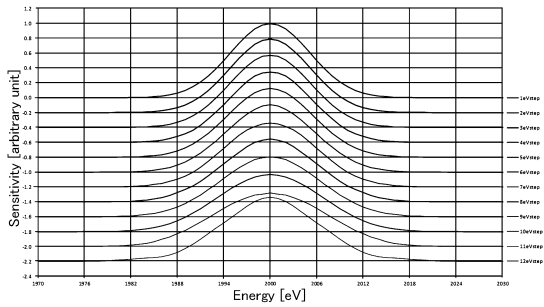
30



40

50

【図 29】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 吉田 将志
(56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 2 0 4 4 2 5 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 4 0 8 2 7 (J P , A)
特開平 0 7 - 0 7 2 1 0 2 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 2 3 4 6 3 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
G 0 1 N 2 3 / 0 0 - G 0 1 N 2 3 / 2 2 7 6