

エネルギー軸校正における問題提起 Problems in Energy-Axis Calibration

鈴木 峰晴

N T T境界領域研究所 材料分析センター

243-01 神奈川県厚木市森の里若宮3-1

(1995年4月21日受理)

異なる機関・装置で測定されたスペクトルを「同じ土俵」で比較検討するためには、スペクトルの横（エネルギー）軸および縦（強度）軸がある定められた条件で統一されていなければならない。本レポートでは横（エネルギー）軸を校正すべく標準試料（Au, Ag, Cu）のスペクトルを測定した結果を整理した。その結果、Seah等の報告値を基準としたエネルギーのズレは、CMAを用いたAESの場合に著しいことが明らかとなった。ここでは、現状で考えられる問題点を挙げ、今後の表面分析研究会での検討すべき課題としたい。

1.はじめに

一般にスペクトルは2つの変数から構成され、電子分光の場合はエネルギー値と強度がそれにあたる。両者は相互に関連しており一方のみを議論の対象にし難いが、概して言えば定性的な解析（例えばスペクトルの形状比較）を行う場合は各々のデータに対して同一の横軸（エネルギー値）が必要になる。一方、定量的な解析（例えば類似材料の組成比較）を行う場合は各々のデータに対して同一の縦軸（強度）が必要となる。

表面分析研究会でのデータベース構築のため、材料別分科会で各種材料のスペクトル収集を開始した。異なる機関・装置で測定されたデータを比較するためには、上記の観点から「同じ土俵」で比べられるように、横軸・縦軸が校正されていることが重要となる。したがって、可能な限りデータ収集の際、データの価値（精度）を高めるため横（エネルギー）軸、縦（強度）軸の校正するための付加測定をお願いしている。

本レポートでは横（エネルギー）軸の校正方法に関する問題点および当面の解決策を私案として提案することを趣旨としている。なお、使用したデータは94年12月以降95年4月13日までに提出されたデータ収集に添付された標準試料（Au, Ag, Cu）に対するものである。

2.現段階でのエネルギー軸特性の測定手順

パルスカウント・モードの場合、検出器系の数え落としがない条件（強度軸特性の測定手順を参照）を確認した上で、エネルギー軸についてはAu, Ag, Cu試料の特定のピーク値をSeah等の報告値で校正する。具体的な値はAES, XPSの場合で下記のようになっている。

(1) AES (M. P. Seah, G.C. Smith, and M. T. Anthony; Surface and Interface Analysis, 15, 293 (1990).)

Cu MVV	61.16	CuMVV	63.44
AuNVV	70.10	AuNVV	72.21
AgMNN	357.81	CuLVV	918.62
AuMNN	2015.57		

数値は運動エネルギー（eV単位）で、フェルミ準位から測定した値（測定値は真空準位からのエネルギーとして与えられるので、分光器系の仕事関数を加えた値）である。また、値は積分形で測定したピークのトップでの読みである。

(2) XPS (M. T. Anthony and M. P. Seah; Surface and Interface Analysis, 6, 95 (1984).)

(2-1)励起X源がAlの場合

Cu 2p _{2/3}	932.67	AgM4NN	1128.78
Ag3d _{5/2}	368.26	CuL3MM	567.96
Au4f _{7/2}	83.98	Cu3p _{3/2}	75.14

(2-2)励起X源がMgの場合

Cu 2p2/3 932.66 AgM4NN 895.75
 Ag3d5/2 368.27 CuL3MM 334.94
 Au4f7/2 84.00 Cu3p3/2 75.13
 数値はフェルミ準位から結合エネルギー
 (eV単位)である。

3.現状の結果

分科会に報告されたAu, Ag, Cuの測定値をまとめ報告する。XPSに関しては、Alの特性X線を用いたものが3機関, Mgの特性X線を用いたものが9機関ある。AESに関しては6機関からのデータを用いた。

XPSでは結合エネルギーとともに、運動エネルギー値の報告もあったが結合エネルギー値に関してのみ、また同一機関同一装置の経時変化を追ったデータも報告されたが最近のものだけを扱うことにさせてもらった。

Table.1には励起X線にAlを用いた場合の結合エネルギーの測定値を、Table.2には励起X線にMgを用いた場合の結合エネルギーの測定値をまとめた。Seahの報告値との差の平均値は0.02-0.29 eV, 標準偏差はAl, Mgの場合で各々0.07-0.16 eV, 0.02-0.27 eVの範囲である。Fig.1 (Al), Fig.2 (Mg)にSeahの報告値および測定値をプロットしたが、各機関の測定値はグラフ中の記号の1つの大きさの中にすべて含まれてしまう。

TABLE.1 Binding Energies using Al X-ray

Seah	X1	Diff	X2	Diff	X3	Diff
75.14			75.12		75.10	-0.04
83.98	83.83	-0.15	83.87	-0.11		
368.26	368.30	0.04	368.06	-0.20		
567.96	568.02	0.06	567.93	-0.03	568.23	0.27
932.67	932.52	-0.15	932.52	-0.15	932.70	0.03
1128.78						
AVERAGE		-0.05		-0.12		0.09
STD.DEV		0.12		0.07		0.16

TABLE.2 Binding Energies using Mg X-ray

Seah	X4	Diff	X5	Diff	X6	Diff	X7	Diff	X8	Diff	X9	Diff
75.13	74.63	-0.50	75.04	-0.09	75.17	0.04	75.20	0.07	74.90	-0.23	75.08	-0.05
84.00	83.77	-0.23	83.89	-0.11	84.03	0.03			83.80	-0.20	84.02	0.02
334.94	334.78	-0.16	335.01	0.07	334.98	0.04	334.50	-0.44	334.80	-0.14	334.98	0.04
368.27	368.10	-0.17			368.28	0.01			368.20	-0.07	368.28	0.01
895.75	895.41	-0.34			895.75	0.00			896.00	0.25	895.75	0.00
932.66	932.33	-0.33	932.63	-0.03	932.67	0.01	932.60	-0.06	932.90	0.24	932.76	0.10
AVERAGE		-0.29		-0.04		0.02		-0.14		-0.02		0.02
STD.DEV		0.13		0.08		0.02		0.27		0.22		0.05

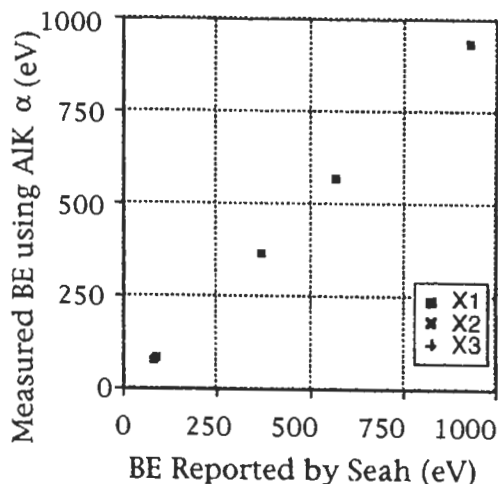


Fig.1 Measured BE's vs reported values by Seah. (X-ray: Al)

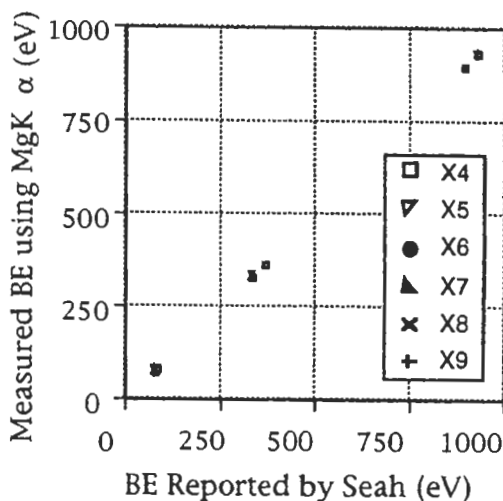


Fig.2 Measured BE's vs reported values by Seah. (X-ray: Mg)

Fig.3 (Al), Fig.4 (Mg)には、横軸にSeahの報告値、縦軸に各機関の測定値とSeahの報告値との差をプロットした。0から1000 eVの領域で、Fig.3では機関X1 (記号■),

TABLE.3 Kinetic Energies for AES

Seah	A1	Diff	A2	Diff	A3	Diff	A4	Diff	A5	Diff	A6	Diff	AVE RAGE	STD DEV
61.16	57.60	-3.56	57.40	-3.76	60.90	-0.26	57.00	-4.16	62.90	1.74	57.30	-3.86	-2.31	2.45
63.44	59.60	-3.84	59.70	-3.74	63.20	-0.24	59.50	-3.94	64.50	1.06	59.50	-3.94	-2.44	2.25
70.10	66.80	-3.30			69.90	-0.20	66.10	-4.00			66.20	-3.90	-2.85	1.79
72.21	68.80	-3.41			72.10	-0.11	68.20	-4.01			68.30	-3.91	-2.86	1.85
357.81	354.70	-3.11	354.20	-3.61	357.70	-0.11	352.30	-5.51	358.10	0.29	348.20	-9.61	-3.61	3.67
918.62	916.30	-2.32	914.10	-4.52	918.60	-0.02	909.80	-8.82	925.70	7.08	914.30	-4.32	-2.15	5.38
2015.57	2018.80	3.23	2044.40	28.83	2016.60	1.03	2004.60	-10.97	2038.30	22.73	2011.20	-4.37	6.75	15.66
AVERAGE		-2.33		2.64		0.01		-5.92		6.58		-4.84		
STD.DEV		2.50		14.65		0.46		2.84		9.41		2.11		
(<1000 eV)														
AVERAGE		-3.26		-3.91		-0.16		-5.07		2.54		-4.92		
STD.DEV		0.52		0.41		0.09		1.93		3.08		2.30		

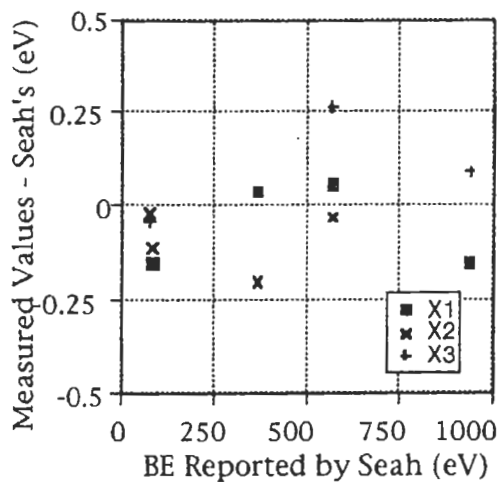


Fig.3 Difference between measured BE's and reported values by Seah.

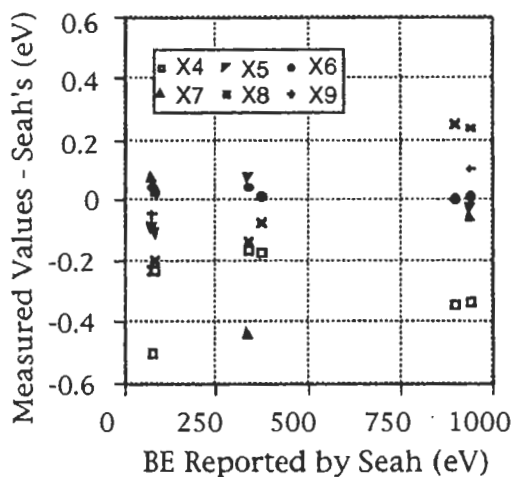


Fig.4 Difference between measured BE's and reported values by Seah.

X3 (記号+) は上に凸であるが機関X2 (記号x) は下に凸の傾向を示している。Fig.4では上に凸の機関はX4 (記号□), X5 (記号▽), 下に凸の機関はX7 (記号▲), X8 (記号x) は1次直線的に増加, X6 (記号●) はほぼ0の付近に分布している。

Table.3にはAESのデータをまとめた。各機関の測定値とSeahの報告値との差をみると、60から2015 eVの範囲の平均値で0.01-6.58 eV、標準偏差では0.46-14.65 eVのバラツキを示した。ただし、最低値0.46 eVを示したのはCHA分光器を有した装置であり、他のCMA型装置は最低でも2.1 eVの偏差を示した。一方、運動エネルギーに対するSeahの報告値との差の標準偏差の機関平均値をみると、60 eV台では2.2-2.5 eV、70 eV台では1.8 eV程度、358-918 eVでは3.7-5.4 eVとなっている。しかし、2015 eVについては16 eVもの偏差を示し、最大のずれは29 eVにも達している。2015 eVでのデータを除外して機関毎のずれをみると、CMAを用いたもの(機関A1, A2, A4, A5, A6)で0.4-2.3 eVとなる。

Fig.5には、各機関の測定値とSeahの報告値とをプロットしたが、XPSの場合と同様に6機関のデータは1つの記号の大きさに含まれてしまう。Fig.6には、75 eV以下のデータをプロットする。いずれの機関のデータも若干傾きは異なるがこのエネルギー領域では1次直線で近似できる。

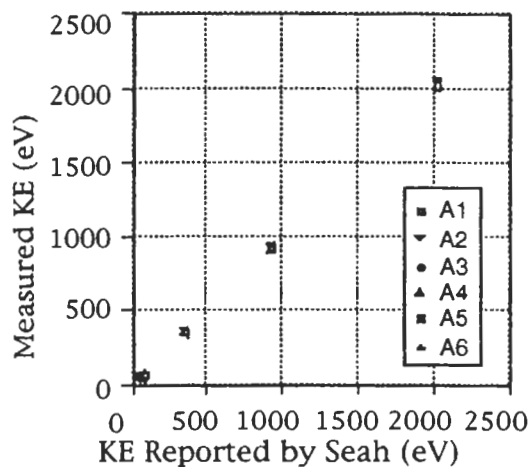


Fig.5 Measured KE's vs reported by Seah.

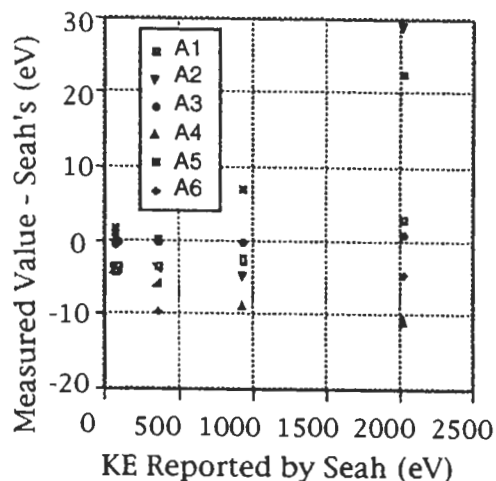


Fig.7 Difference between measured KE's and reported values by Seah.

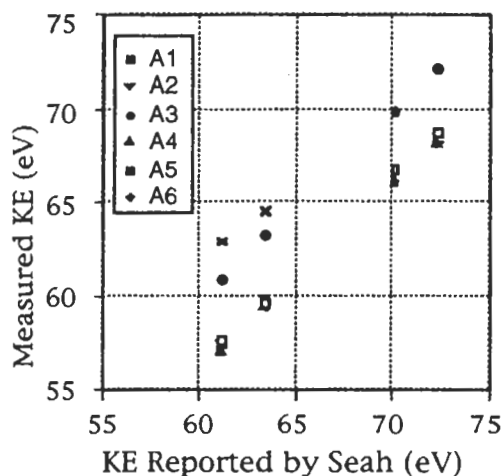


Fig.6 Measured KE's vs reported by Seah.
(KE: 55 - 75 eV)

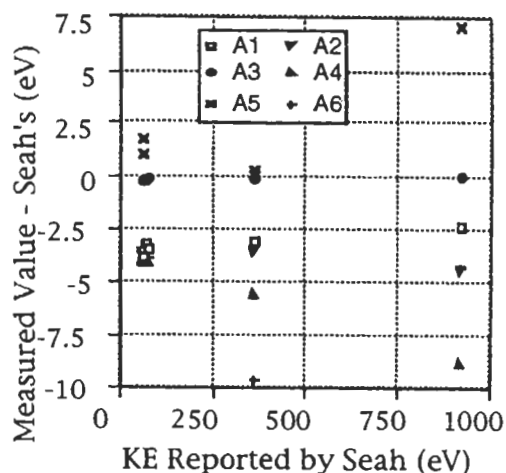


Fig.8 Difference between measured KE's and reported values by Seah. (KE: 55 - 1000 eV)

Fig.7, Fig.8には各々Seahの報告値と各機関の測定値との差を2500 eVまでの範囲, 1000 eVまでの範囲でプロットした。機関A3 (CHA分光器を有した装置)を除いて, 運動エネルギーが大きくなるにしたがって, 差が大きくなっている。変化の傾向は双曲線的といえるかもしれない。

4.まとめとエネルギー軸校正に関する扱い (私案を含めて)

以上の結果をまとめ, 今後の課題等を考えてみる。

XPSとAESを比べると明らかにAES装置のずれ, バラツキが大きい。したがって, エネルギー軸校正はXPSとAESとを分けて議論すべきこと, および共通に扱

うべきことに分けて考えていきたい。

1) X P S について

1-1) Seahの値からのずれが0.1 eV未満の機関が6機関、0.2 eV未満の機関が2機関、0.3 eV未満の機関が1機関であることから、平均でのずれを0.1 eV未満におさえることはそれほど困難ではなさそうである。

1-2) ピーク位置の0.1 eV未満のずれは、ピーク位置決定方法、S/N（もしくはP/N）次第で容易に変わりうる値なので、それらの推薦条件を明らかにする必要がある。

1-3) Fermi準位を基準としているが、Fermi準位を決定するための標準試料、決定方法について推奨方法を提案する必要がある。

1-4) 今回は検討項目として扱わなかったが、各装置の経時（経年）変化をおさえる必要がある。

1-5) 研究会内でどの程度のずれの許容範囲にするかについてコンセンサスをえる必要があり、データベースとしてのスペクトルの質の評価にフィードバックしなければならない。

2) A E S について

2-1) Seahの報告値は、検出器としてCHAを使っていることから、CMAの場合のエネルギーのズレをシミュレーションで評価できないだろうか。

2-2) その際、高運動エネルギー領域で問題とされる相対論効果をどう扱うか。

2-3) 通常A E Sの運動エネルギーは、真空準位を基準にして測定しているが、X P Sとの整合性等を考慮してFermi準位を基準にすることも考えられる。その際には、各装置の仕事関数の測定方法を確立することが必要であるし、Seahの提案しているStandard Vacuum Levelに関する検討も必要となる。

2-4) 微分モードで測定しているときには、Zero-Crossのエネルギー値、または極小値で考えるのか、という問題に関しても検討する必要がある。

3) X P S, A E S 共通事項

3-1) 現段階のマニュアルには触れられていない試料準備方法、測定エネルギー範囲、ピークの決定方法について詳細な手順書が必要である。

3-2) 材料別分科会の幹事機関を中心にして、試料の種類（蒸着膜、研磨表面、荒れ表面）によるスペクトルの比較検討を行う予定なので、その結果を上記にフィードバックする。

3-3) エネルギーのずれが1次（0次も含み）関数で近似される場合は、軸校正は比較的容易であるが、2次以上の関数の場合の扱い方の検討、また特にCMAの場合の相対論効果の校正手法への取り込み方の検討も必要である。

以上をふまえて材料別分科会でのデータ収集の際のエネルギー軸校正を当面下記のように扱うことを提案したい。

1) 検討すべき課題に対する解が不明であるので、データを提出して頂く際には、Au, Ag, Cuの対象ピーク領域のスペクトルを数値データ（FD）として添付する。その際、Au, Ag, Cu 3種類の測定結果を添付することをベストとするが、測定に余裕がない場合は次の優先順位とする。

X P Sの場合：(1)Cu, (2)Ag, (3)Au

A E Sの場合：(1)Au, (2)Cu, (3)Ag

試料の処理、測定エネルギー領域等の条件は別途提案される。

2) 軸校正のための装置調整はメーカー推奨の方法でされていることを前提としているが、ユーザもその方法を知り適当な間隔で装置チェックを行うことを薦める。

5. 使用したデータの機関と装置の対応表

結果を解釈するためには検出系の種類（CMA, CHA）等の情報が必要となるため、図表で使用したデータを測定した機関と使用した装置名を下記に示す。この場

を借りてデータ使用をお許し頂いたことを感謝します。なお、機関略号は表面分析研究会で各機関に割り振られたものである。

図表中 の記号	機関 略号	装置名
X1	BQ	VG ESCALab MkII
X2	CB	SSI SSX-100
X3	CP	Scienta ESCA-300
X4	AT	VG MicroLab MkII
X5	BW	Kratos XSAM-800
X6	CN	島津 AXIS-HSX
X7	CF	PHI 5400
X8	DG	JEOL JPS-90SX
X9	BG	PHI 550MC
A1	AT	PHI 660
A2	BU	JEOL JAMP30
A3	CT	VG MicroLab 310D
A4	DJ	JEOL JAMP 7100E
A5	CI	JEOL JAMP7100
A6	CH	PHI 650

査読者との質疑応答

査読者：田中彰博（アルバックファイ）
関根 哲（日本電子）

田中：利用上の問題となり得る点に対して行われた、研究会のRound Robinについて要領よくまとめられている。

田中：「校正」は比較する対照を持たない場合の用語であり、「較正」は標準との比較という意味をもっています。したがって、本テーマに関しては「較正」を用いる方がいいのではないかと。

著者：本レポートでは、「校正」のままにさせていただき、研究会の場で統一を図るべきかどうかを含めて提案したい。

田中：電子の速度を遅くしてから測定する阻止電位を利用する形の分光器と、CMAのように偏向のみによってエネルギー分析を行う分光器とでは、電子が走る速度の違いによって相対論効果の影響が異なることを、実験でも見出すようになり、説明がつくようになってきた。今回の実験は後藤先生の実験から始まるエネルギー較正法に関するRound Robinテストの出発点と位置づけられる。

この意味で、差が存在することは確かなのですが、補正可能な系統的な項のように思われます。こうした整理からもはずれて、系統的にならなかった分が見つかるならば、そちらは改めて誤差を検討する対象になると考える。

著者：CMAを用いた場合のAES測定で、Seahの値からのずれが相対論とは反対の性質を示すものもあります。ご指摘の通り相対論効果はある程度理論的に解決できそうですが、その寄与を除いた分の扱いも大きな問題となりそう。まだ、データの量が少ないので材料別分科会でのデータ収集の進捗と合わせてデータ点を増やして、統計的にみてみたいと思う。

田中：同じタイプのRound Robinとして、ASTEM-E42委員会から2つのレポートが出ています。

C. J. Powell, E. N. Erickson and T.E. Madey, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 17, 361 - 403 (1979).

C. J. Powell, E. N. Erickson and T.E. Madey, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 25, 87 - 118 (1982).

ただし、相対論効果による補正を含めた議論をしている報告例は無いと思う。今後、同型分光器によるエネルギー測定値がどんな分布を示すか検討するこ

とが必要だろう。

著者：同感です。研究会に参加されているできるだけ多くの方にデータを提供していただけるようお願いいたします。

田中：Standard Vacuum Levelの出典を紹介して下さい。

著者：M. P. Seah, G.C. Smith, and M. T. Anthony; Surface and Interface Analysis, 15, 293 (1990). 内容に関しては別の機会に紹介したい。

関根：AESでは0-3000 eVと分光範囲が広く、1000 eV以上になると相対論効果により観測エネルギー値は低い方へシフトする。Au-MNN (2016 eV) 辺りではCMAで観測すると約1.8 eVのズレを生じる。これを克服するためには、エネルギー軸を校正するときに、標準ピーク値にズレの分を加えた値で校正することが必要となる。

HSAで観測する場合は、パスエネルギーが小さい場合は相対論効果は小さいが、パスエネルギーが大きい場合はやはり無視できなくなる。従って、CMAと同様の校正が必要である。

著者：田中氏のコメントとともに重複するが、相対論効果はまだ定式化できるからいいと思う。相対論を考慮しても残るズレが何に起因しているかも検討しなければいけない。

関根：AESでばらつく原因としてエネルギー分解能の違いも考えられる。例えば、Au-MNNピークは0.15 %のエネルギー分解能で観察した場合に対して0.6 %では約4 eV高エネルギー側へ、Cu-LVVでは約1.4 eV低エネルギー側へシフトする。従って、バラツキを小さくするためには、始めにエネルギー分解能を評価し、エネルギー分解能の差によるシフトに対しても検討が必要である。

著者：エネルギー値校正のための標準試料の測定方法の手順書を作成する必要がある。ただし、その際、校正のために

厳しい条件をつけて、実際の測定とはかけ離れてしまわないように留意する必要があると思う。

関根：上記の2つの方法（相対論効果の取り込み、エネルギー分解能からの評価）により、バラツキを小さくできるのではないか。