

エネルギー軸の較正

関根 哲

日本電子株式会社

〒196 昭島市武蔵野3-1-2

電子分光において、エネルギー軸と強度軸の較正は最も重要なことのひとつである。現在、エネルギー軸較正の標準的な方法はない。それぞれの装置メーカーが指示している方法、あるいは経験的に導き出した独自の方法などに頼っているのが現状であろう。今まではそれでよかった。しかし、これからはデータベースが構築され、それを利用して高度なデータ処理が行われ、分析の水準が一段とステップアップすることであろう。そのためには標準化は大変重要な条件である。エネルギー軸較正についても同様である。ここではエネルギー軸較正の基礎知識について解説する。

1. はじめに

エネルギー軸の較正精度は分析結果の価値を左右する重要な因子である。現在、表面分析の国際標準化活動（ISO）に於いても、エネルギー軸較正の標準化が検討されている。標準較正法といっても現実には種々の型式装置が使用されており、具体的な手順まで指定することはできない。標準化が確立したとしてもそれはあくまでも基本的なことに関してであって、較正の具体的な手順はメーカーの指示する方法に従うことになるであろう。標準較正は、一定の精度を達成するための道筋（ガイドライン）を示すものであるが、それのみによって精度の保証をしてくれるものではない。保証はあくまで分析者自身によって行われるものである。

以上の背景から、分析者にはエネルギー軸較正の背景となる知識が求められる。ここでは、AESとXPSのエネルギー軸較正の基礎となる事柄について解説する。

2. 試料の位置合わせ

標準ピークを用いてエネルギー軸の較正が高い精度でなされてある装置で、未知試料の測定を行うとき、試料位置の設定によりエネルギー誤差が発生する可能性がある。信号発生源の位置に対するエネルギーずれの大きさは、アナライザーのタイプにより異なる。同心円筒鏡型アナライザー（CMA）と静電半球型アナライザー（HSA）について、検出中心からの信号源のシフト量を

ΔL とすると、エネルギーシフト量 ΔE がどの程度かを見積ってみる[1]。

CMA： 信号源のシフトに対するエネルギーのシフトは、次の式でおおよそ検討がつけられる。

$$\Delta E = (\Delta L / 5.6 r) E \quad (1)$$

ここで、 r はCMAの内円筒の半径、 E は分光している電子のエネルギーである。例えば、内円筒の半径が20mm、電子のエネルギーが1000eVの場合、1mmの信号源のシフトに対し、8.9eVのエネルギーシフトが生じる。もし、0.1mm以内の精度で位置調整ができれば、エネルギー誤差は0.89eV以下に抑えられる。

HSA： エネルギーシフト量は信号源のシフト方向によって異なる。エネルギー分散方向に対するエネルギーシフトは、

$$\Delta E = (\Delta L \times M / 2 \gamma r) E \quad (2)$$

で表せる。ここで、 M はインプットレンズの倍率、 γ は減速比、 r は半球の軌道半径である。例えば、 M が3倍、 γ が4、 r が150mm、 E が1000eVの場合、1mmの信号源のシフトに対し、2.5eVのエネルギーシフトが生じる。ただし、このシフトはエネルギー分散方向のみであって、エネルギー分散と直交方向およびインプットレンズの光軸方向にはエネルギーシフトは生じない。

以上の考察から、必要なエネルギー軸較正精度

を得るためには、どの程度試料位置合わせ精度の指針が解る。具体的な位置合わせの方法は、それぞれの装置のマニュアルに従っていただきたい。

3. エネルギー掃引電子回路

エネルギーの掃引装置の基本はFig.1に示すようなオペアンプ回路である。調整すべき基本的なパラメータは、ゲインとオフセットである。分光エネルギーを指定する基準電圧 V_{in} を入力することにより、アナライザーに供給される電圧 V_{out} は、

$$V_{out} = (R_f / R_{in}) V_{in} + V_b \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 (R_f / R_{in}) はゲイン、 V_b はオフセットである。ゲインを調整するためには、 R_f または R_{in} を、オフセットを調整するためには、 V_b を調整する。

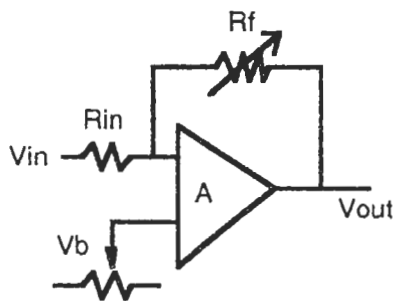


Fig.1 エネルギー掃引回路の基本

ゲインとオフセットが正確に調整されていれば、標準ピークを計測したときの値と標準ピーク値との差は最小になるはずである (Fig.2(a))。もし、ゲインがあていなければ、Fig.2(b)のような傾きが生じる。反対に、オフセットがあていなければ、Fig.2(c)のような並行移動が生じる。両者の誤差が同時にあるとき、Fig.2(d)のような現象として現れる。現象からどこの部分の調整が不足しているのかを判断する。具体的調整手順はメーカーのマニュアルに従う。

エネルギー掃引装置の直線性 (Linearity) が不十分であるとFig.2とは異なる様式のずれが現れる。Fig.3に示した様な非直線的な誤差が大きい場合は直線性不足であるから、メーカーの技術員を呼んで調整を行う必要がある。

電子回路は電源をオンしてから安定するまでにある程度の時間を必要とする。最低30分、場合によっては2時間くらいかかることもある。この点を考慮して装置を扱うことが必要である。また、年月の経過に伴って特性が変化する。精度を維持

するためには、ときどきチェックして、許容範囲内に入っているか否かを確認することが必要である。

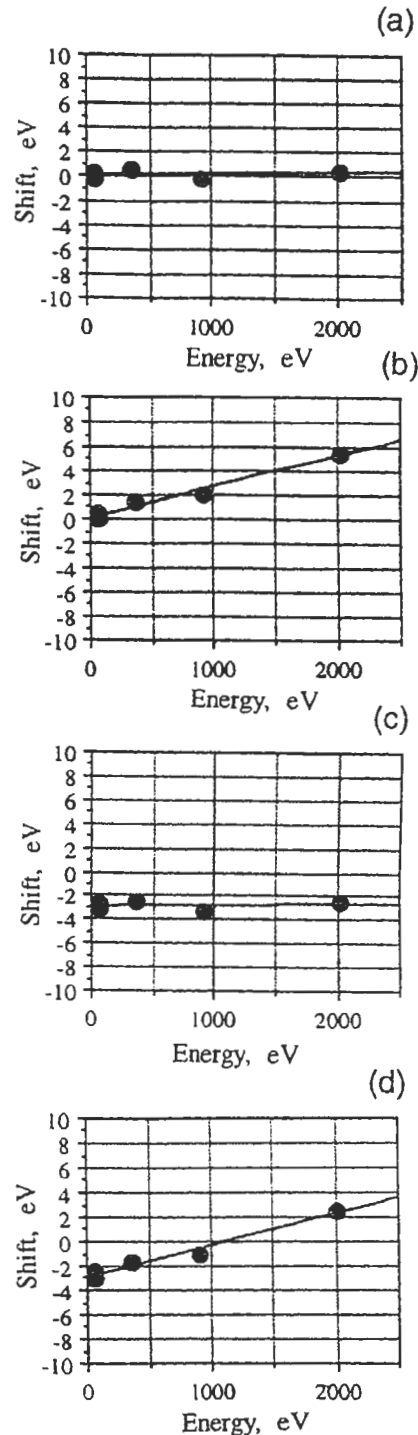


Fig.2 標準ピーク値と観測値ずれ
 (a) 良く調整されている場合
 (b) ゲインがずれている (低すぎる)
 (c) オフセットがずれている
 (d) ゲインとオフセットの両方がずれている

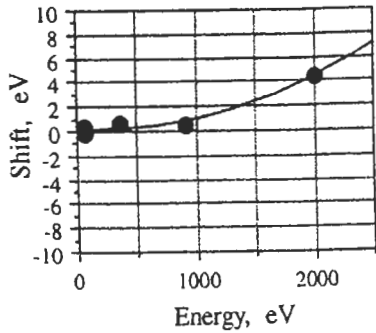


Fig. 3 標準ピーク値と観測値ずれ
(直線性が悪いとき)

4. フェルミ基準と真空基準

電導性試料を分析する場合を考えてみる。分析する試料とアナライザーの電極はオーミック接続しているから、電子の移動が生じ、フェルミレベルが同一ポテンシャルになる。真空レベルはそれぞれの仕事関数分だけ高いから、アナライザーに印加する分光電圧を0とするときでも、試料近傍の空間とアナライザー電極の空間には、両者の仕事関数の差に相当する分のポテンシャルの差、すなわち電位差が生じる。分光電圧を印加した場合でも状況は同じで、実際の分光能は、常にこの電位差分を上乗せしたものとなる。従って、計測される電子の運動エネルギーもその分だけシフトする。しかしシフトの量は、アナライザーを構成する電極材料の仕事関数およびアナライザーのタイプによって異なる。後者について、CMAとHSAの場合で考えてみる。CMAでは、仕事関数の差がFig.4(b)に示したような電位勾配を生じさせるが、電子はこれにより加速あるいは減速を受けると同時に、進行方向もわずかに変更を受けることになる。これらの両方の効果でエネルギーシフトを生ずる。一方、HSAでは試料とリターディング電極の間に上乗せされる電位差による加速あるいは減速のみの効果となる (Fig.4(c))。

以上の考察により、同一試料を測定しても、使用するアナライザーによって仕事関数によるエネルギーシフト現れ方が異なることが理解できる。同一アナライザーでも、分析室の真空があまり良くなく電極表面にガスが附着している場合などは、超高真空の場合に比べてアナライザーの仕事関数が変わるため、わずかではあるがエネルギーがシフトすることがある。極めて厳密な測定を行う場合は、気にする必要がある。

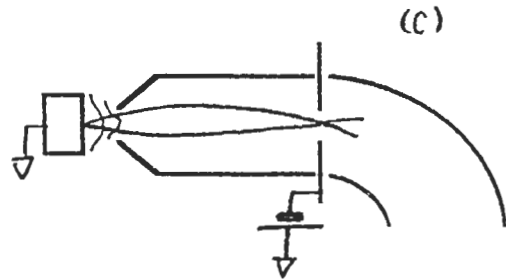
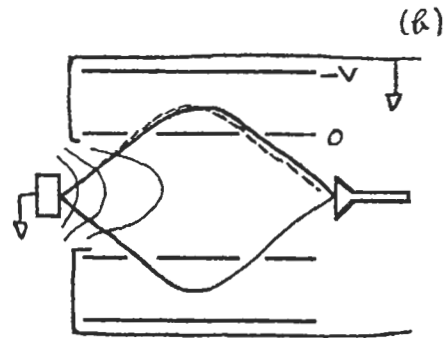
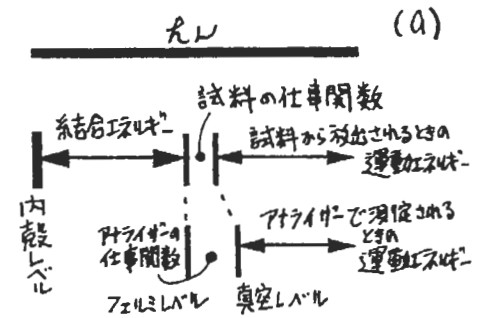


Fig. 4 仕事関数による観測エネルギーのシフト

- (a) 内部エネルギーと測定エネルギーの関係
- (b) CMAの場合
- (c) HSAの場合

ところで、AESでもXPSでも測定するのは電子の運動エネルギーであるが、ピーク値を報告するときは異なるスケールを用いている。AESでは横軸を運動エネルギーで表す。多くの場合、運動エネルギーゼロのところを「0」としてピークエネルギー値を決めている。一方、XPSではフェルミレベルを「0」とした結合エネルギースケールでピークエネルギー値を表している。XPS/AES複合装置で測定されるオージェスペクトルでは、フェルミレベルを「0」とした運動エネルギーで表すことが多い。将来を考えれば、AESでもフェルミ基準にした方が良く考えるが、現状はそれぞれのメーカーの基準に従うべきである。

5. 標準ピークエネルギー値

XPSではフェルミ基準だけなので問題は無いが[2]、AESではフェルミ基準または真空基準のどちらのスケールで合わせるかにより、参照する標準ピーク値セットが異なる。フェルミ基準の場合はTable 2のFermi levelの欄を、真空基準の場合

はVacuum levelの欄を使用する[3]。また、ここに上げた以外にも、標準ピーク候補としていくつかの値のセットが提案されている[4]。しかし、現在どれがベストかは評価がなされているわけではない。

Calibration energies, eV, for x-ray photoelectron spectrometers after 1 January 1990. The uncertainties represent the one standard deviation values		
	Al K α	Mg K α
Cu 3p	75.14 \pm 0.02	75.13 \pm 0.02
Au 4f _{7/2}	83.98 \pm 0.02	84.00 \pm 0.01
Ag 3d _{5/2}	368.26 \pm 0.02	368.27 \pm 0.01
Cu L ₃ MM	567.96 \pm 0.02	334.94 \pm 0.01
Cu 2p _{3/2}	932.67 \pm 0.02	932.66 \pm 0.02
Ag M ₄ NN	1128.78 \pm 0.02	895.75 \pm 0.02

Notes
 (a) Al K α - Mg K α = 233.02 eV.
 (b) Au 4f_{7/2} Al K α BE lowered by Au 4f_{5/2} tail.
 (c) Ag 3d_{5/2} Mg K α BE raised by Ag 3d_{3/2} x-ray satellite.

Table 1 XPSの標準ピークエネルギー値
Seah [2]

Calibration kinetic energies (eV) ^a of Auger electron peaks in the direct mode at high resolution			
	E _k (Vacuum level)	E _k (Fermi level)	E _k (Standard Vacuum Level)
Cu M _{2,3} VV ^b	56.73 \pm 0.04 \pm 0.03	61.16 \pm 0.04 \pm 0.03	56.66 \pm 0.04 \pm 0.03
Au N _{6,7} VV ^b	65.67 \pm 0.04 \pm 0.03	70.10 \pm 0.04 \pm 0.03	65.60 \pm 0.04 \pm 0.03
Ag M ₄ NN	353.38 \pm 0.01 \pm 0.02	357.81 \pm 0.01 \pm 0.02	353.31 \pm 0.01 \pm 0.02
Cu L ₃ VV	914.19 \pm 0.01 \pm 0.02	918.62 \pm 0.01 \pm 0.02	914.12 \pm 0.01 \pm 0.02
Au M ₅ N _{6,7} N _{8,7} ^c	2011.14 \pm 0.05 \pm 0.04	2015.57 \pm 0.05 \pm 0.04	2011.07 \pm 0.05 \pm 0.04

^a The first uncertainty shows the one-standard deviation value of the repeatability of the data and the second the accuracy of the measurement chain. For use as absolute values, a further \pm 0.03 eV arises from the uncertainties of the x-ray energies used to define the Fermi level.
^b For the Cu and Au low-energy doublets, a tangent intercept has been used.
^c This peak is on a very high background. If the slope of the background increases, so will the energy value of the peak position. The value given is for a 5 keV electron beam incident at 30° to the sample surface normal. The position of the peak with the background removed (i.e. the intrinsic position of the peak) is 0.07 eV lower than this value. The lower value will be found, for instance, in XPS, where the bremsstrahlung radiation has been used to ionize the M₅ core level.

Table 2 AESの標準ピークエネルギー値
(フェルミ基準と真空基準)
Seahら[3]

6. ピーク位置の決定法

ピーク位置の決定は個人に任されているので、個人差が入り込む余地がある。やはり、同じピークからは同じ値が報告できるように、標準的なピーク位置決めへの定義が必要であろう。一つには ASTMで報告された方法[5]で、ピークトップ付近で水平線がピークと交わる2点で切り取られる線分の中点に着目し、この線分の中点がピークトップに漸近する先をピーク位置とする方法である。これ以外にも関数を適合させその極大値で定義する方法も検討されている。後者の場合、使用する関数の種類、採用するデータ点数などで結果が変わることがあるので注意を要する。しかし、ソフトを組んでおけば簡単にピーク位置決定が個人差無く行えるので便利である。検討を行い標準化したいテーマである。

ところで、ピーク位置にはS/Nに対する配慮も必要である。ノイズがピーク位置決定に影響しないよう十分なS/Nをとっておくべきである。このためのガイドラインも必要となろう。

7. エネルギー分解能の効果

エネルギー分解能の差によって、ピーク位置がシフトすることがある[3]。特にAESでは、通常の分解能($\Delta E/E=0.5\%$ 程度)の時と高分解能の時とはでかなり差があるので注意を要する。バックグラウンドが水平で、ピーク形状が対称であれば、分解能が変わってもほとんどずれないであろうが、実際にはバックグラウンドは傾斜しており、ピークのところで段差を生じ、ピークは非対称なことが多い。また、アナライザーのエネルギー窓の形も非対称である。

Fig.5にAESピークの場合の例を示した。Table 1とTable 2の標準ピークエネルギー値は、 $\Delta E/E=0.15\%$ で測定されたものである。エネルギー分解能の低下とともにCuピークは低エネルギー側へ、Auピークは高エネルギー側へシフトする。この標準ピークを用いて0.5%のエネルギー分解能のアナライザーを較正するときは、このズレを見込んだ値で調整しなければならない。従って、エネルギー軸の較正の前に、エネルギー分解能の評価をしておかなければならない。

XPSではAESほどシフトは大きくないが、エネルギー分解能の変化にともなうピーク位置のシフトがあることは同じである。

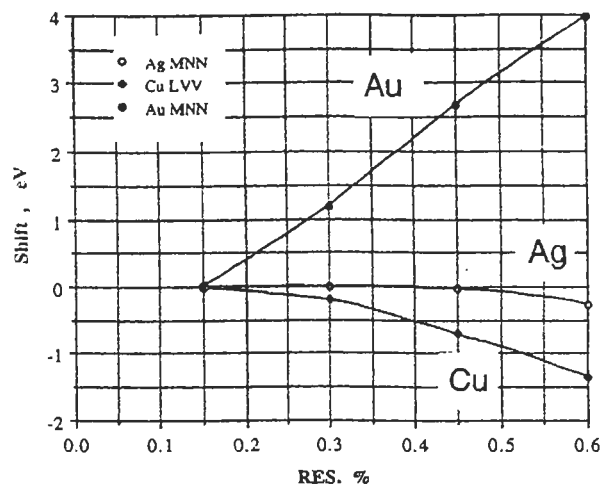


Fig.5 エネルギー分解能の変化にともなうピーク位置のシフト：Cu, Ag, Au
文献[3]のTable 6をグラフ化したものである。

8. 相対論効果

相対論効果によるエネルギーシフトも無視できない場合がある[6,7]。XPSの場合は、扱う運動エネルギーの範囲が比較的狭いこと、高いリターディング比(低いパスエネルギー)を使用するため、相対論による誤差は測定誤差以下に収まるので問題はない。しかし、AESでは逆に、扱う運動エネルギーの範囲が比較的広いこと、低いリターディング比(高いパスエネルギー)を使用するため、相対論による誤差は無視できないことがある。

相対論による効果は、電子のエネルギーが大きいき見かけの質量が増し、速度が減る。このため偏向感度が増大し、観測されるエネルギーは低い方にずれる。

Fig.5にそのズレ量を示した。Fig.6(a)はCMAに対するものであり、Fig.6(b)はHSAに対するものである。HSAの場合はリターディング比で異なる。CMAでは2000eVの電子を分光する場合、1.7eV程度のシフトが現れる。HSAでは、アナライザーの設計パラメータによって異なるが、0.5%のエネルギー分解能を得るのに、例えばリターディング比3~4とすると、0.5eV程度のシフトが現れる。

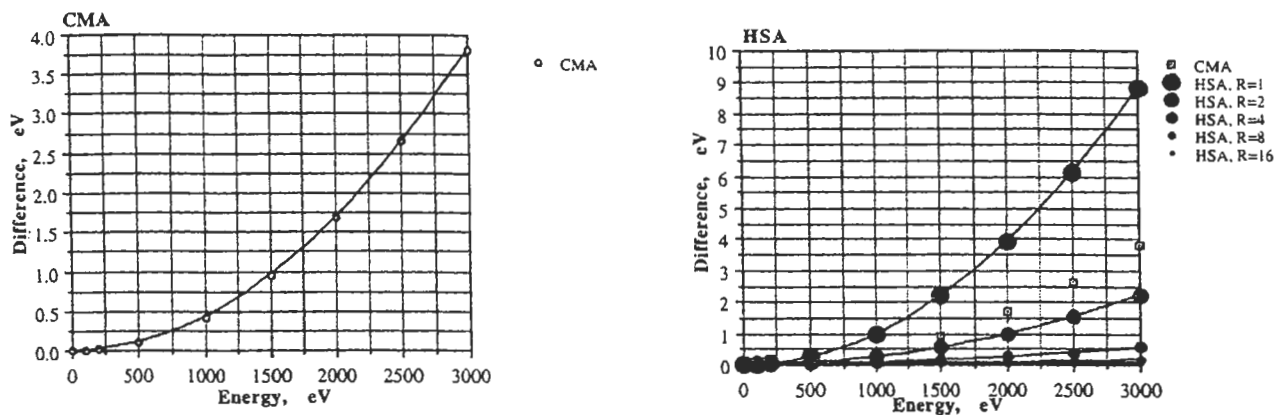


Fig.6 相対論効果によるエネルギーシフト
 (a)CMAに対するシフト
 (b)H S Aに対するシフト

9. 微分スペクトルの場合

AESにおいては微分スペクトルもよく用いられるが、微分形でエネルギー軸を正確扱うことはやっかいである。その理由は、微分条件によってピーク位置が変化するからである。微分条件を固定(例えば、 $2eVp-p$)すればこの問題は消える。しかし、やはりエネルギー分解能の変化の影響を受ける。エネルギー分解能を固定すればこの問題も消えるが、こっちの方は、エネルギー分解能を固定すること自体が用意ではない。微分スペクトルを扱う限りこの要因と共存しなければならないので、直接スペクトルよりは精度はその分低くなるのはやむを得ない。

10. オフセット関数による補正

以上述べた諸因子をすべてハード的な手段で較正および補正することは難しい。藤田、吉原によって提案されたソフトウェア的な手段でオフセット関数により補正する方法[8]は、現在のハードウェア的な較正精度の限界を超えるための良い現実的なアプローチであろう。そこでは、オフセット関数は直線であったが、相対論効果は二次関数的なので、これを含めて補正しようとしたらなおさらソフトウェアに頼らざるを得ない。これから

は、ソフトウェアによる二次較正が重要となるであろう。しかしその場合でもハードによる較正をぎりぎりまで詰めておかなければならない。ソフト的な手段での補正は、あくまでハード的手段の較正の詰め残し誤差を補正することである。

11. 最後に

以上の較正は、金属、半導体試料を対象に説明をしてきた。しかし、チャージアップする絶縁体試料では事情が異なる。試料に蓄積する電荷によって、電子の加速、減速、軌道の変更などが起こりエネルギーがシフトする。このような場合には、内部標準、すなわち試料上に存在するエネルギー既知のピークを用いて行う相対的な較正などに頼らざるを得ない。しかし、そこで用いられる「内部標準ピークの信頼性は？」となると十分とはいえない。この点は今後、XPSおよびAESについても検討が必要である。

冒頭でも述べたが、データベースが構築されると他の人の測定データを利用したデータの解析が広く行われるようになるであろう。そのためには標準化は極めて重要で、それはエネルギー軸につ

いても同じである。ISOでもテーマとして取り上げられ検討が行われている。今後さらに高い水準の解析を目指して、工夫と努力が望まれる。

参考文献

- [1] M. P. Seah, Chapter 3 in Method of surface analysis, Edited by J. M. Walls, Cambridge University Press, Cambridge
- [2] M. P. Seah, Surf. and Interface Anal., 14, 488 (1989)
- [3] M. P. Seah, G. C. Smith and M. T. Anthony, Surf. and Interface Anal., 15, 293 (1990)
- [4] M. T. Anthony and M. P. Seah, Surf. and Interface Anal., 6, 95 (1984)
- [5] Standard practice for checking the operating characteristics of X-ray photoelectron spectrometers(E902-88). 1992 Annual Book of ASTM standards Vol 03.06, Philadelphia: ASTM, 1992, p.520
- [6] M. P. Seah, J. Vac. Sci. and Technol., A3, 1330 (1984)
- [7] O. Keski-Rahkonen, J. Electron Spectrosc. Relat Phenom., 13, 107 (1978)
- [8] D. Fujita and K. Yoshihara, Surf. and Interface Anal., 21, 226 (1994)