

研究論文

XPS スペクトルのエネルギー軸較正方法の検討

堂前和彦* 三浦薫¹⁾ 笹川薫²⁾ 中村誠³⁾ 丸山達哉⁴⁾ 志智雄之⁵⁾ 関根哲⁶⁾

(株)豊田中央研究所 480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41-1, 1) (株)トクヤマ 745 山口県徳山市御影町 1-1, 2) (株)コベルコ科研 651-22 兵庫県神戸市西区高塚台 1-5-5, 3) 富士通(株) 211-88 神奈川県川崎市中原区上小田中 4-1-1, 4) 富士ゼロックス(株) 250-01 神奈川県南足柄市竹松 1600, 5) 日産アーク(株) 237 横須賀市夏島町 1, 6) 日本電子(株) 196 東京都昭島市武蔵野 3-1-2

(1997年8月8日受付; 1997年8月26日掲載決定)

Results of Round-Robin Test on Energy Scale Correction for XPS Spectra

Kazuhiko Dohmae*, Kaoru Miura¹⁾, Kaoru Sasakawa²⁾, Makoto Nakamura³⁾, Tatsuya Maruyama⁴⁾, Yushi Shichi⁵⁾ and Tetsu Sekine⁶⁾

TOYOTA CRDL, INC., Nagakute-Yokomichi, Nagakute, Aichi 480-11, 1) Tokuyama Corporation, Mikage, Tokuyama, Yamaguchi 745, 2) Kobelco Res. Inst. Inc., Takatukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyougo 651-22, 3) FUJITSU LTD., Kamikodanaka, Nakahara-ku, Kawasaki, Kanagawa 211-88, 4) FUJI XEROX CO. LTD., Takematu, Minamiashikaga, Kanagawa 250-01, 5) NISSAN ARC CO. Natushima-cho, Yokosuka, Kanagawa 237, 6) JEOL LTD, Musashino, Akishima, Tokyo 196

* e-mail: kdohmae@mosk.tytlabs.co.jp

(Received August 8 1997; accepted August 26 1997)

abstract

Results are reported of an interlaboratory comparison conducted to evaluate a procedure for correction of the energy scales on X-ray photoelectron spectroscopy. We have investigated on 1) the repeatability of the measurement of binding energy of lines, 2) the effect of contamination to peak positions caused by irradiation during measurements, 3) the most suitable number of peaks fitted to the correction. Au, Ag and Cu are used for the standard samples, and a linear correction was applied for the correction procedure. It is found that 1) the standard deviations of binding energy of lines among three spectra measured were less than 0.05eV, 2) the correlation between the contamination such as C, O and binding energy was not found when the relative intensities of C 1s and O 1s to the mainline of materials are less than 2%, and 3) the energy correction of the energy scale with Au 4f_{7/2} and Cu 2p_{3/2} peaks can be performed with an error below $\pm 0.2\text{eV}$ using a linear correction.

1 はじめに

X線光電子分光(XPS)分析を用いた状態分析は、ピークのケミカルシフトの値を利用することが多い。このような場合に、標準試料の測定を自分で行わないかぎり、既存のハンドブックやデータベースに記載されているケミカルシフト値を基に物質を推定することが一般的である。しかしながら、これらのケミカルシフトのテーブルを見ると、同一物質においてもそのケミカルシフトの値が 1eV 以上に広がっている場合が見受けられる。また、自分の装置で測定し

た標準試料のデータと一致しないこともある。このようなエネルギー値の広がりやずれの原因が、試料の表面状態の違いによるものであるのか、測定条件の差異によるものか、装置の調整不良・故障によるものであるかを見極めることは、一般のユーザーには困難である。我々ユーザーとしては、このように異なる装置で測定されたスペクトルの情報を利用する際に、標準的な手順でスペクトルの補正または変換を行うことで、装置の違いや測定条件の差異の影響を受けることなく、同一の土俵で比較できることが望まれる。

現在、表面分析研究会ではXPSおよびAESを中心としたスペクトルデータベースの構築を進めている[1]。このような異なる機関で測定されたスペクトルのデータベースを有効に利用するためには、各スペクトル測定時における装置の特性が十分に把握できるように装置特性に関する情報もデータベースに記録される必要がある。スペクトルの比較では、少なくともピークの位置と強度に対応するエネルギー軸と強度軸に関しての特性が重要である。このことから、我々はスペクトルデータに添付すべき適切なエネルギー軸および強度軸の補正情報、およびスペクトルの補正または変換手続きを明確にするためのラウンドロビン分析を行ってきた[2]。ここでは、その中の XPS スペクトルのエネルギー軸に関する較正方法の検討結果を報告する。

2 検討内容

XPS のエネルギー軸較正に関するラウンドロビン測定はこれまでもいくつか報告されており[3,4]、いずれもその方法は、金、銀、銅等の安定な金属の結合エネルギーを測定し、そのエネルギー測定値を基に補正式のパラメーターを決定して測定値を補正するものとしている。我々の補正方法も基本的な点においては同様で、試料には材料として安定で入手が容易な Au, Ag, Cu のピークを採用し、現状では最も信用できると考えられる Seah の報告している結合エネルギー値[5]を標準値として用いることとした (Table 1)。これまでの検討から、これらの金属

Table 1. Reference values on the binding energy scale ⁵⁾

X-ray Line	Mg Ka	Al Ka
Au 4f7/2	84.00	83.98
Ag 3d5/2	368.27	368.26
Ag M4VV	895.75	128.78
Cu 2p3/2	932.66	932.67
Cu L3VV	334.94	567.96

の作製方法 (バルク材と蒸着膜の比較) や表面のミクロな形状 (シリコンウェハー上の蒸着膜、研磨面、エメリ紙によって荒らした面の比較) は結合エネルギー値に有意な差を与えないことを確認している[2]、試料は各機関で普段に用いているものを用いて測定することとした。

エネルギー軸の較正には、装置のハードウェアの較正と測定したスペクトルの補正または変換という2つの内容がある。ハードウェアの校正により装置が完全に調整された状態で測定の行われることが理想であるが、現実的には装置を常に完全な状態に維持しておくことは不可能であり、また一般的なユーザーには装置の校正自体が困難な作業である。そのため、実際の較正作業には測定されたスペクトルの補正または変換作業が不可欠である。そこで我々は、装置の校正に関しては装置メーカーの一般的な調整が成されている程度に留め、スペクトル

Table 2. Instruments participating in this investigation and conditions of measurement. All X-ray sources used in this work are non-monochromatized. Detection angle is measured from sample surface normal.

Organization	Instrument	X-ray	Detection Angle	Pass Energy (eV)
BO	PHI 5400	Mg	45	35.75
BG	PHI5500	Mg	45	11.75
CJ	PHI 5400	Al	45	17.9
BE	PHI 5600	Al	45	23.5
BR	JEOL JPS-80	Mg	0	30
BK	VG ESCALAB220iXL	Mg	0	20

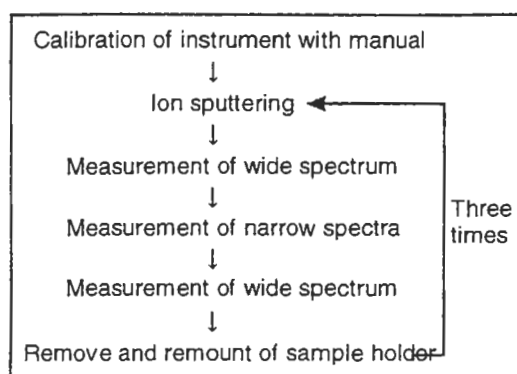


Fig 1. Procedure of measurement.

の補正に注目して以下の点について検討した。

- 1) エネルギー測定値の再現性
- 2) コンタミネーションのピーク位置への影響
- 3) 補正に必要な金属の種類とピークの数

ここで、1)のピーク位置の再現性や 2)の汚染がピーク位置へ及ぼす影響の有無を検討する際の目安としてのエネルギー精度を $\pm 0.1\text{eV}$ とした。3)の補正方法において、装置のエネルギー測定値は十分な直線性を有していると仮定し、補正は1次式によるものとした。

3測定手順

本検討には Table 2 に示す6機関が参加し、使用した装置は5機種であった。測定の前にメーカーのサポート手順に従って調整した。試料は各機関所有の Au, Ag, Cu のバルク材料を用いた。測定の手順は、再現性の確認も同時に行うため、試料ホルダーの取り外し・再装着を含め 3 回ずつ行い(Fig 1)、その際に試料位置の再設定を必ず実施するようにした。Narrow スペクトルでは Table 1 に示す5ピークを測定した。各ピークの測定値は、バックグラウンド処理をしないスペクトルの極大値の結合エネルギーとし、その読み取り方法は各機関に一任した。測定条件は、 $\text{MgK}\alpha$ または単色化していない $\text{AlK}\alpha$ を用いること、および光電子の取り出し角は 45° 以上であることとした。

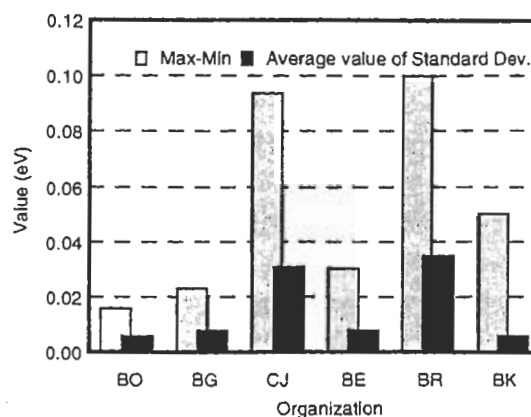


Fig 2. Differences of maximum value and minimum value in three times, standard deviation of three data.

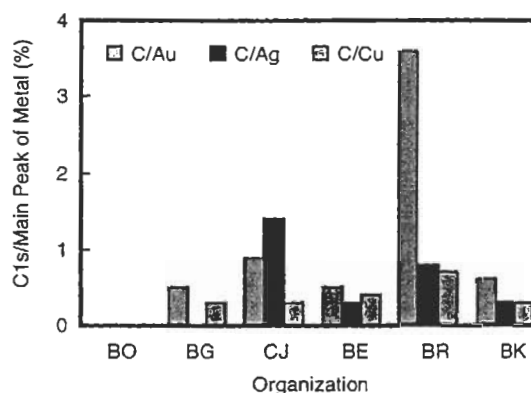


Fig 3. Maximum intensity ratios of C1s to main peak of metals

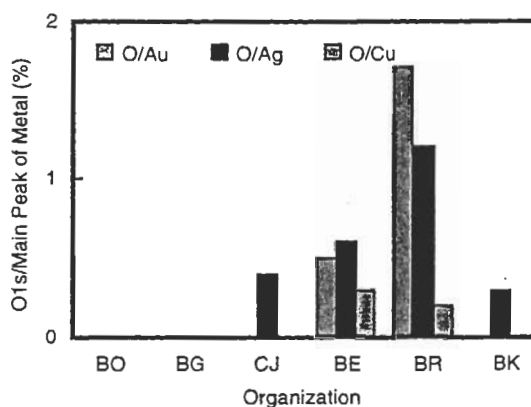


Fig 4. Maximum intensity ratios of O1s to main peak of metals

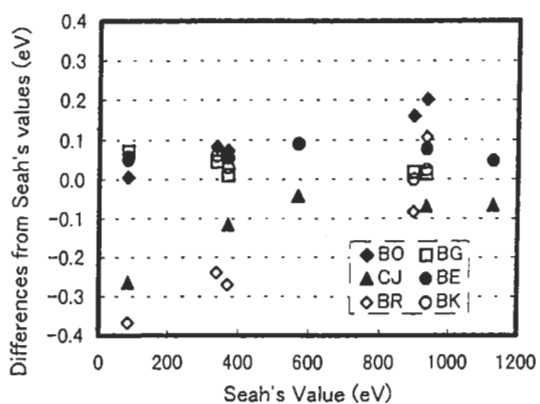


Fig 5. Difference between measured B.E. values and Seah's values.

4 結果と考察

4-1 再現性

3回の測定値の最大値と最小値の差および標準偏差の最大値を Fig 2 に示した。最大値と最小値の差で機関 CJ と BR の値が 0.1eV 程の大きな値を示した。機関 BR に関してはピーク位置の読み取り単位が 0.1eV であったため、最小桁が変わるだけで 0.1eV の変化になってしまうために大きなずれが生じてしまったと考えられる。測定値の標準偏差の最大値は、いずれの機関においても 0.05eV 以下に収まった。以上から、十分に細かいエネルギーステップでピークエネルギー値を読み取れば、0.1eV のエネルギー再現性は得られるものと考えられる。

4-2 コンタミネーションの影響

コンタミネーションの強度は、C 1s または O 1s ピークの各金属元素のメインピークに対する Wide スペクトルのピーク高さの比で評価した。Fig 3, 4 に各金属別のコンタミネーションの最大値をそれぞれ示した。ほとんどの機関・金属においてこれらの強度比は 2% 以下であった。強度比の表示が無いところは、C 1s または O 1s の強度が S/N 比以下であることを意味している。

今回の測定では、意識的に汚染物質の量をコントロールしていないため、3 回の測定では大きな違いは認められなかった。そのため、これらの量が

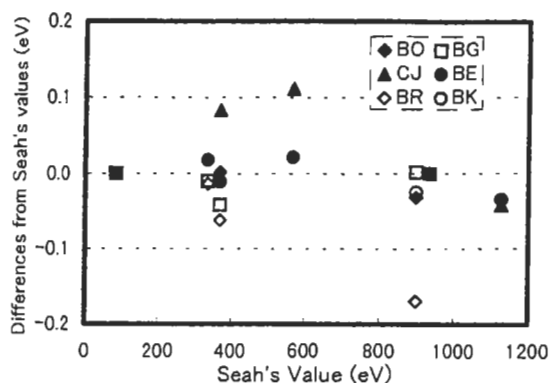


Fig 6. Differences between linear-corrected (with Au 4f7/2, Cu 2p3/2) B.E. values and Seah's values.

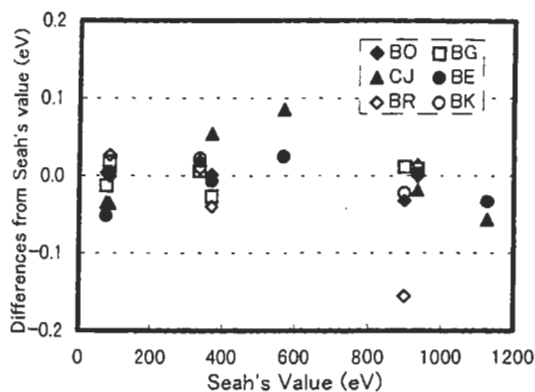


Fig 7. Differences between linear-corrected (with Au 4f7/2, Cu 2p3/2, Ag 3d5/2) B.E. values and Seah's values.

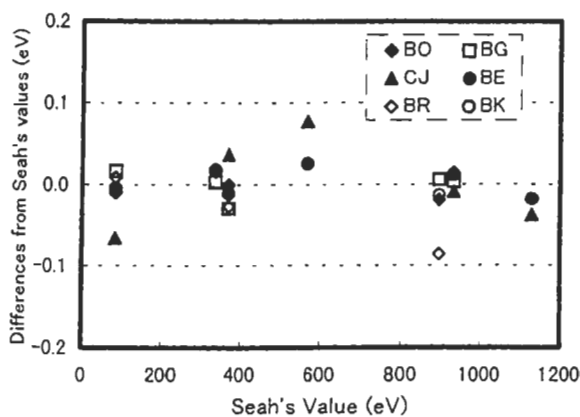


Fig 8. Differences between linear-corrected (with all measured lines) B.E. values and Seah's values.

ピーク位置に及ぼす影響は明確ではないが、4-1の結果からすると、この程度の汚染がピーク位置に及ぼす影響は 0.1eV よりも小さいものとみなすことができる。

4-3 補正に用いるピーク数の影響

Fig 5 に測定値 (3回の平均値) と標準値のずれを示す。図中の記号はそれぞれの機関のデータを示している。いずれのデータも $\pm 0.4\text{eV}$ の範囲に分布しているが、明らかに1次の傾きを持つ機関のデータもあった (機関 BR)。

1次補正に用いるデータとして Au 4f7/2 と Cu 2p3/2 の2ピークを用いた場合、それに Ag 3d5/2 を加えた全光電子ピークを用いた場合、さらに Ag MNN と Cu LMM オーজেピークを加えた5ピークを用いた場合を検討した。最初の2点を用いる補正では、Au 4f7/2 と Cu 2p3/2 の2点を通る直線を、他の場合は最小自乗法により補正直線を求めた。Fig 6, 7, 8 にそれぞれの補正式を用いて補正した後の標準値との差を示した。

2ピークまたは3ピークのデータを用いた補正ではほとんどのデータ点が、すべてのピークのデータを用いた補正ではすべての点が標準値から $\pm 0.1\text{eV}$ の範囲に入った。補正に用いたピーク数の影響を見るため、Fig 9 に機関別の補正值と標準値のずれの標準偏差を示す。いずれの機関において

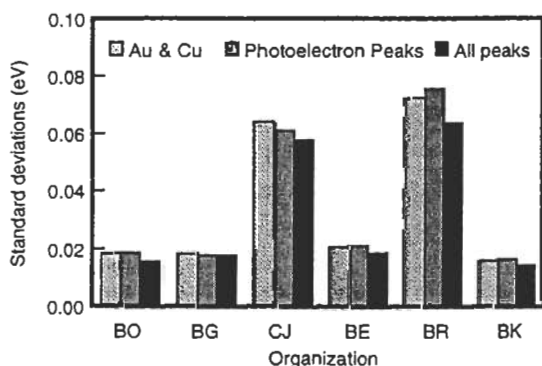


Fig 9. Standard deviations of difference of linear-corrected B.E. values and Seah's values.

も、すべてのピークを用いた場合の値が最も小さくなってはいるが、その差は僅かであった。すべてのピークを用いた場合は、オーজেピークのデータも補正に利用されている。今回のラウンド-ロビン測定では、単色化されたX線源を用いていないが、最近の XPS 装置では励起源に単色化X線源しか付いていないものもある。単色化X線源はアライメントの調整によって照射されるX線のエネルギーが若干ではあるが変化するため、光電子ピークに対するオーজেピークの相対エネルギー値が変わってしまう可能性がある。そのため、非単色化X線源を有さない装置まで考慮すると、エネルギー軸の較正にオーজেピークも用いることは適切でないと考えらる。

Au 4f7/2 と Cu 2p3/2 の2ピークと Ag 3d5/2 を加えた3ピークの比較では、図 6,7 のプロットを見ると2ピークでの補正の方が ± 0.1 以上の誤差となった点が多かったが、標準偏差の値からは3ピークを用いた場合の優位性は認められない (図9)。これは、2ピークによる補正では、Au 4f7/2 と Cu 2p3/2 の2点は必ず標準値に一致するように補正されるために、標準偏差が小さくなるためと考えられる。しかし、上記の2ピークは結合エネルギー軸において比較的高エネルギーと低エネルギーの両端に位置するので、装置のエネルギーに対する直線性が十分であれば、この2点による補正でも問題は生じないはずである。また、ずれの大きな点はいずれもオーজেピークの点であることから、エネルギー分解能がピークの測定値に影響している可能性もあり得る。

以上より、補正に用いるピーク数と補正後の誤差の関係を見ると、ピークの数の増加に対しての誤差の減少量は僅かであり、エネルギー軸較正のために測定するピークには上記の2つのピークより多くのピークを用いる必要性はないことが判明した。今回の測定では、2つのピークを用いた補正で $\pm 0.2\text{eV}$ 以下の誤差に較正できることが示された。

5 まとめ

XPS スペクトルのエネルギー軸較正方法を検討するためにラウンド-ロビン測定を行った。その結果、装置に適切な調整が施されていれば、以下のことが成り立つことが判明した。

1) 試料ホルダーの取り外し・再装着に伴うエネルギー測定値の再現性は 0.1eV 以下である。

2) ピーク位置に対するコンタミネーションの影響は明らかにできなかったが、金属のメインピークに対する C 1s および O 1s ピークの強度が 2% 以下であれば、0.1eV 程度のエネルギー精度の測定には影響しない。

3) Au 4f_{7/2} と Cu 2p_{3/2} の 2 ピークを用いた 1 次のエネルギー軸較正により、±0.2eV 以下の誤差で補正できることを示した。

今後検討すべき課題としては、本検討が 6 機関の 1 回だけの測定結果であることから、より多くの機関の参加による本結果の妥当性の検証、および経時変化の調査がある。今回の測定では非単色化 X 線源の測定のみであったため、単色化 X 線源を用いた場合の結果が注目される。また、エネルギー分解能と結合エネルギーの関係も明確にしておく必要がある。さらに、エネルギー軸較正のための標準測定手順およびデータベース等への較正データの記述方法を早急に整備する必要がある。

謝辞

本検討は表面分析研究会の材料別分科会幹事を中心としたワーキンググループ (CPR-WG) で行ったものである。連名者以外にも、鈴木峰晴氏 (NTT-AT) と名越正泰氏 (鋼管計測) は較正に関してのまとめをする立場から貴重な議論をしていただくと共に多くの助言をいただいた。また田中彰博氏 (アルバックファイ) には幅広い知識と経験に基づく助言をいただいた。表面分析研究会の会員の方々には機会に応じていろいろ議論をしていただいた。

参考文献

[1] K. Yoshihara et al., *J. Surf. Anal.*, 1, 369 (1995).

[2] 鈴木峰晴, *J. Surface Anal.*, 1, 296 (1995).

[3] M. T. Anthony and M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.*, 6, 107 (1984).

[4] C. J. Powell, *Surf. Interface Anal.*, 23, 121 (1995).

[5] M. P. Seah, G. C. Smith, and M. T. Anthony, *Surf. Interface Anal.*, 15, 293 (1990).

査読者との質疑

査読者: 吉武 (金材技研)
岸田 (鳥取大)

吉武: みんなが使える方法の手順化に向けて、試料ホルダーの取り外しやコンタミネーションなど、実用的に気になる要因を丁寧におさえられたと思います。

岸田: 内容としては実用表面分析に必要であり、興味深く読ませていただきました。

吉武: 英文表題について、「較正」に対する英文として、ここでは 'correction' が使われていますが、参考文献に挙げられている他のエネルギー軸較正方法の論文では 'calibration' が使われています。特に 'correction' を使われた理由があるのでしょうか。

筆者: 本号に掲載されている「AES スペクトルのエネルギー軸較正方法の検討」にも述べてあるように、'calibration' は装置のハードウェアの調整のニュアンスが含まれており、今回の検討では測定後のソフト的な補正方法に主眼を置いているため 'correction' という表現に変えました。それに合わせて、日本語の表現もハードウェアの調整には「校正」を、ソフト的な補正に対しては「較正」を用いています。

吉武: ご執筆後に編集委員長からの「英文アブストラクトを長めに」という要請があったのだと思いますが、日本語が読めない人向けにもう少し内容をいれてはいかがでしょうか。特に、'1)....., 2)....., 3).....' について検討したという後に、その検討結果がどうであったかを入れると親切かと思います。

筆者: ご指摘のように、英文アブストラクトに加筆しました。

岸田: 各機関の各機種で測定した実験ですが、分析領域の違いがあるのでしょうか。

筆者: 今回の実験では分析領域の違いについての検討はしていませんが、適切に調整されている装置であれば、分析領域の違いはエネルギー分解能には影響してもエネルギーには影響しないと考えています。以下は予想ですが、パスエネルギーの変化の方がエネルギー値には大きく影響すると考えられ、今後の検討課題であると思っています。

岸田: バックグラウンドの処理をしないデータを用いていますが、なるべく機種の影響を除くには処理したデータで比較した方がよいのではないのでしょうか。(3ページ目の左下)

筆者: 今回のようにピークの最大カウント位置をピーク位置とする場合、バックグラウンド処理を行うとピーク位置が変化します。今回標準値として用いたのはバックグラウンド処理をせずに求められたものであるため、同様の方法でピーク位置を決定するようにしました。また、ピーク位置を求める作業のように比較的狭いエネルギー領域を扱う場合は、機種による透過関数の違いはほとんど影響しないのでX線源が同じであるかぎり機種による違いは小さいと考えられます。むしろ、バックグラウンド処理を行う場合は、そのアルゴリズムによってピーク的位置が変わってしまい、機種(アルゴリズム)による違いが問題になると考えられます(文献[4])。

吉武: コンタミネーションの影響について、強度をC 1s及びO 1sピークと金属元素のメインピークの wide スペクトルのピーク高さ比で評価されていますが、この wide スペクトルの取得条件(パスエネルギー、測定エネルギー間隔)はどのくらいでしょうか。wide スペクトルのピーク高さ比はちょっとしたエネルギーのずれなど取得条件でかなり変わることを経験していますが、ちなみに私の経験では、1 eV/step でのったスペクトルでも面積比は結構再現します。

筆者: wide スペクトルの測定条件は、narrow スペクトル測定の前での測定ではnarrow スペクトルの条件と同じで(エネルギーステップは 0.1eV 以下)、後の測定では各機関に一任しました。ピーク強度の評価方法は、ご指摘のとおり面積から求めた方が適切と考えられますが、今回のラウンドロビンでは簡便である高さによる評価で行うことにしました。

岸田: O-1S や C-1S が観測される機関とそうでない機関があるが、理由は機種別の性能か試料の表面処理かわかれば記述してください。

筆者: O, C が観測されていないとは、wide スペクトルで O 1s, C 1s の強度がノイズレベル以下であったことを意味しています。今回の実験では wide スペクトルの測定条件に S/N を設定していなかったことから、機関によっては S/N の良くない場合もあり、O, C が未検出であることが必ずしも微量であるというわけではありません。機関による O, C 量の違いの原因は不明ですが、narrow スペクトルの測定前後で O, C 量が明らかに増加していたのは1機関(BR は 2~3 倍に増加していた)だけで、他の機関では真空度は十分良好であったと考えられます。

吉武: 補正に用いるピーク数の影響について、Au 4f_{7/2} と Cu 2p_{3/2} の2ピークだけでほぼ補正できるという結果は、手間が少なく済むという実用上のメリットが大きいと思います。ただ、X線励起のオーজেピークのエネルギー値を分析に利用することは無いでしょうか。ご指摘のように、X線のエネルギーが少しずれた場合に光電子ピークに対するオーজেピークの相対エネルギー値が変わってしまう可能性があります。この相対エネルギー値はオーজেパラメータとして同定に用いることのできる情報でもあります。本論文で述べられている、光電子ピークのエネルギー値に対して一次の補正をかけるという趣旨では、エネルギーがずれる要因として光電子ピークとは異なるものを含むオーজেピークは用いない方がよいと思います。が、「エネルギー軸の較正にオーজেピークも用いることは適切でない」という表現は誤解を与えないでしょうか。オーজেピークのエネルギー値にこのエネルギー軸較正の一次式を用いようとする場合を考慮していただけるとありがたいと思います。X線のエネルギーのずれで、オーজেピークは光電子ピークによる校正直線に載らないということであれば、逆にオーজেピークはモノクロメータの調整に利用すると良いと考えられます。

筆者: 現在のところピーク位置の標準値として正確な結合エネルギー値が求められているのは非単色化X線源によるものだけです。(単色化X線源は最適に調整されている場合でも非単色化X線源のエネルギーに一致するとは限らず、機種毎にその値が異なっている可能性も

あることから、単色化X線用の標準値を設定することは困難と考えられる) そのため、今回のような方法によるエネルギー軸較正は単色化されていないX線源を用いて行うべきものであり、この場合はオージェピークを光電子ピークと区別して扱う必要はありません。しかし、単色化されたX線源しか有しない装置でのエネルギー軸較正を考えた場合、これまでに蓄積されたデータを考慮すると光電子ピークを優先して較正した方が妥当であると考え、エネルギー軸較正においてはオージェピークを除外した方法が汎用的であると思いました。単色化X線により今回の較正を行った装置において、オージェピークの位置を他の装置のデータと比較する場合は、補正後のCu LMMまたはAg MNNピークの位置と標準値とのずれをX線のエネルギーのずれとしてオフセットを加えればよいと考えます。

岸田: 共同で行った実験であっても、本来のエネルギー軸及び強度軸較正の目的から除外すべきデータ(例えばBR)は除いて議論した方がよいのではないのでしょうか(4ページ目の左上)。

筆者: 確かにBRのデータは今回の参加機関の中では最大のばらつきを示しましたが(Fig 9)、ワーストケースの一つと考えると、その場合でも $\pm 0.2\text{eV}$ の範囲に補正できることを示せれたと考えています。ただし、今回は測定を3回行い、その平均値を用いたことで大きな影響がなかったと思いますが、測定が1回のみであった場合はばらつきの増大につながると思います。今後、エネルギー構成方法を標準化していく上で、エネルギー値の読み取り精度も明記するようにします。

岸田: CJ がずれている理由について理由を加えた方がよい。

筆者: CJ のデータは確かに上に凸の分布を持っています。このような傾向はアナライザーに電圧を供給するリニアアンプが劣化した場合に生じることがあるとのことですが(田中氏からの private communication)、今回のずれの値は約 0.1eV であり、何らかの不良によって生じたずれと判断するには微妙なところであると思います。

岸田: Au 4fとCu 2pでのピーク補正で十分であることは明らかにされたが、ピークの位置の較正が $\pm 0.2\text{eV}$ であることはXPS法を用いた化学

シフトによる状態分析において妥当な値でしょうか? コメントをいただければありがたい。また、ピーク位置の較正誤差をより減少させるにはどうすべきかについても考えがあれば記述してほしい。

筆者: 本文中にも述べたように実験の計画段階からエネルギー精度として $\pm 0.1\text{eV}$ を目安としていたが、結果としては残念ながら $\pm 0.1\text{eV}$ には収まりませんでした。今回の実験の目的の一つに、データベースにおけるエネルギー軸の精度をどの程度の値で保証できるかを見極めることがあり、その点においては、 $\pm 0.2\text{eV}$ の精度でエネルギー軸を保証できる目安が付いたことは有意義な結果であると考えられます。しかし、XPSのケミカルシフトを考えると $\pm 0.1\text{eV}$ であることが望まれます。今回の実験では、なるべく簡便な較正方法を目指して実施したので、測定条件にかなりの任意性がありましたので、これらの測定条件を統一することである程度の精度向上は可能であると考えています。

吉武: 細かいことですが、Fig.5-8について中の記号の説明部分を囲むことができるならば、その方がデータの記号との区別がつきやすく見やすいように思います。

筆者: ご指摘のとおり凡例の部分を鎖線で囲みました。