

研究論文

XPS スペクトルの強度軸較正方法の検討

名越正泰\* 志智雄之<sup>1)</sup> 丸山達哉<sup>2)</sup> 笹川薫<sup>3)</sup> 中村誠<sup>4)</sup> 堂前和彦<sup>5)</sup> 三浦薫<sup>6)</sup> 田中彰博<sup>7)</sup>

鋼管計測(株) 210 川崎市川崎区南渡田町 1-1, 1) (株)日産アーク 237 横須賀市夏島町 1 番地,  
2) 富士ゼロックス(株) 250-01 南足柄市竹松 1600, 3) (株)コベルコ科研 651-22 神戸市西区高塚台 1-5-5,  
4) 富士通(株) 211-88 川崎市中原区上小田中 4-1-1, 5) (株)豊田中央研究所 480-11 愛知県愛知郡長久手大字  
長秋横道 41-1, 6) (株)トクヤマ 745 徳山市御影町 1-1, 7) アルバック・ファイ(株) 253 茅ヶ崎市萩園 2500

(1997 年 8 月 13 日受付; 1997 年 8 月 29 日掲載決定)

XPS スペクトルの強度軸較正方法を検討するために、Au、Ag、Cu を用いてラウンドロビンテストを実施した。XPS スペクトルの強度軸は、試料表面の種類(研磨、蒸着、通常品)に大きな影響を受けず、試料ホルダーをマニピュレーターからいったんはずして3回測定した際の変動は5%以下であった。メインピークに対するC、Oのシグナル強度が2%を越えない範囲で、測定中の表面汚染増加が上記の再現性を越えて現われることはなかった。強度軸の二次標準として提案されているダブルパスCMAのスペクトルに対する割算スペクトルには、高運動エネルギー側のピーク付近で分光器内の散乱電子による段差が存在する。一方、割算スペクトルの低運動エネルギー領域は、比較的スムーズで、Au、Ag、Cu間で近い曲線を有している。Auの割算スペクトルの低運動エネルギー領域を用いた較正関数により、異なる機関間で測定されたスペクトルの強度軸を較正することが可能である。

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

Masayasu Nagoshi\*, Yushi Shichi<sup>1)</sup>, Tatsuya Maruyama<sup>2)</sup>, Kaoru Sasakawa<sup>3)</sup>,  
Makoto Nakamura<sup>4)</sup>, Kazuhiko Dohmae<sup>5)</sup>, Kaoru Miura<sup>6)</sup>, and Akihiro Tanaka<sup>7)</sup>

Kokan Keisoku K.K., 1-1Minamiwatarida, Kawasaki-ku, Kawasaki, Kanagawa 210, 1) NISSAN ARC CO., 1Natsushima, Yokosuka, Kanagawa 237, 2) FUJI XEROX Co.LTD., Takematsu, Minami-Ashigara, Kanagawa 250-01, 3) KOBELCO RES.INST., Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-22, 4) Fujitsu LTD, 4-1-1, Kamikodanaka, Nakahara-ku, Kawasaki, Kanagawa 211-88, 5) TOYOTA CRDL, INC., Nagakute-Yokomichi, Nagakute, Aichi 480-11, 6) Tokuyama Corporation, 1-1Mikage, Tokuyama, Yamaguchi 745, 7) ULVAC-PHI INC., 2500Hagisono, Chigasaki, Kanagawa 253,

\*E-mail: 67767020@people.or.jp

We have carried out a Round Robin Test for Au, Ag, and Cu to study the intensity scale correction method for x-ray photoelectron spectra. It is found that intensity scale of the spectra almost does not depend on the specimen type (mirror-polished, deposited, and usually used) and shows a reproducibility with a deviation less than 5% among 3 spectra measured after sample-holder repositioning. Increase of contamination during measurements does not affect the intensity scale when the relative intensities of C 1s and O 1s to the main line of materials are less than 2%. The measured spectra were divided by ones measured using double-pass CMA which has been proposed as a secondary standard analyzer for the intensity scale. There are step-like shapes around the photoelectron and Auger lines on the higher-kinetic-energy region of thus obtained curves. On the other hand, the lower-kinetic-energy region of the curves are relatively smooth and similar to each other among those for Au, Ag, and Cu. We show that intensity scale of the spectra can be corrected using calibration function derived from lower-kinetic-energy region (typically, less than 1100 eV) of the divided spectra for clean gold surface, which enables us to do quantitative inter-laboratory comparison of x-ray photoelectron spectra.

1. 強度軸較正の必要性

X線光電子分光法(XPS)は、試料表面に軟X線を照射したときに放出される電子のエネルギー分布を測定する。XPSにより得られるスペクトル(XPSスペクトル)  $N(E)$ は、放出された電子の真のエネルギー分布  $N_0(E)$ が装置の感度特性  $Q(E)$ により変調を受けたものである(XPSの場合、 $Q(E)$ は分光器の透過特性  $T(E)$ と見なしてよい)。

$$N(E) = N_0(E) \cdot Q(E) \quad (1)$$

従って、XPS スペクトルの強度のエネルギー依存性(以下、強度軸と記す)は、使用された装置や測定条件に依存することになる。XPS スペクトルの強度軸の違いは、例えばCu 2p<sub>3/2</sub>(結合エネルギー~932 eV)に対するCu 3p(結合エネルギー~74 eV)積分強度比を機関・装置間で比較することにより調べることができる[1,2]。Fig. 1(a)は、表面分析研究会金属材料分科会のメンバーにより測定された積分強度比を、使用したX線源の種類別に示した結果である。データを示す印は、測定機関ごとに違えてある。MgK $\alpha$ の結果を見ると、積分強度比は測定機関間で約4倍の差があることがわかる。図中の領域Aは、同一機関・装置で測定条件(検出角度)を変化させて測定した結果であるが、同一装置であるにもかかわらず、強度比には約2倍の変動がある。Fig. 1(b)は、Fig. 1(a)の各データに対して各機関が通常用いている相対感度因子の補正を行ったものである。MgK $\alpha$ 線源における補正されたCu 3p/Cu 2p<sub>3/2</sub>強度比は1の近くに集中しており、測定機関間の差は減少している。このことは、XPS スペクトルの強度軸の違いが、相対感度因子

によりある程度補正されることを示している。しかしながらCu 3p/Cu 2p<sub>3/2</sub>強度比に2倍弱の機関間のばらつきが残っているため、既存の相対感度因子による補正は定量分析結果を機関間・装置間で比較するためには不十分と言える(例えば[3])。多くの場合、相対感度因子は各X線源に対してそれぞれの内殻レベルに1つの値しか与えられていない。そのため、測定条件を変化させたスペクトルのCu 3p/Cu 2p<sub>3/2</sub>強度比の違いは、相対感度因子補正を施してもそのまま残ってしまうことがある(Fig. 1(b),Bの領域)。スペクトルの強度軸は、1装置の1測定条件ごとに異なっていることがわかる。以上のことを鑑みて、異なる機関あるいは装置により得られたXPSの定量分析結果を比較する場合、スペクトルの強度軸の違いを考慮しなければならない。特にスペクトル全体を一つのデータ処理環境下で定量的に取り扱う場合[4]、強度軸をそろえることは重要である。

2. 割算スペクトルによる強度軸の較正法

XPS装置の感度特性は分光器の設計、加工、あるいは使用条件などに依存するため、それをハードウェア的に統一することは不可能である。我々ができることは、装置の感度特性を知った上で、測定されたスペクトルの強度軸に補正を加える(較正すること)であろう。Seahら[5]は、58機関の装置(モデル数25)で測定されたAu、Ag、およびCuのワイドスキャンスペクトルを感度特性のわかっているとされる装置で得られたそれらで除することにより、装置の感度特性を調査した。

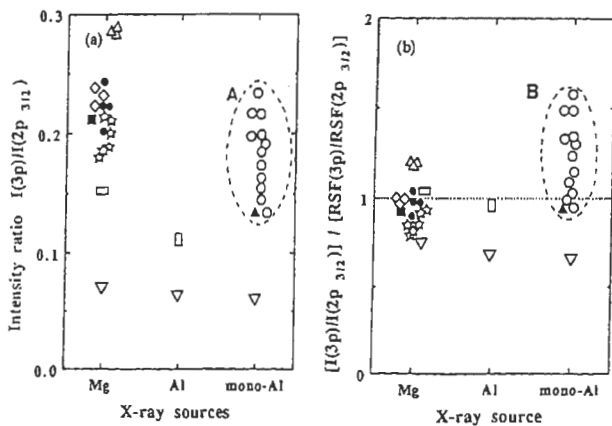


Fig.1  
 (a): Intensity ratios Cu 3p/Cu 2p<sub>3/2</sub> measured by several institutes (instruments) are shown for 3 x-ray sources. Each kind of mark shows a set of data from one institute. (b): Intensity ratios after correction by relative sensitivity factors. Areas A and B denote data sets obtained by one instrument with different experimental conditions (a detection angle was changed)

$$Q(E) = N(E) / N_0(E) \quad (2)$$

その結果、(1)非単色の AlK $\alpha$  と MgK $\alpha$  により得られた Q(E)はよく一致する、(2) 同一測定条件下で Au、Ag、および Cu により得られた Q(E)は良い場合は数%程度で一致する、(3) 同一装置でも、スリット幅やパスエネルギーを変化させると Q(E)は2倍以上異なることがある、などが明らかにされた。これらの知見は我々に、Au、Ag、あるいは Cu の割算スペクトルを用いて XPS スペクトルの強度軸較正を行うことができるという期待を抱かせるに十分である。もしそうであるならば、真の感度特性が既知の装置がなくても、比較する2つの機関・装置 A、B 間での割算スペクトルを求めておくと、それを較正関数 Q<sub>AB</sub>(E)として強度軸の較正に使える可能性がある[6]。すなわち、機関 A、B で測定された試料 X の XPS スペクトルをそれぞれ N<sup>X</sup><sub>A</sub>(E)、N<sup>X</sup><sub>B</sub>(E)とすると、試料 X による較正関数 Q<sup>X</sup><sub>AB</sub>(E)が、

$$Q^{X_{AB}}(E) = N^{X_{B}}(E) / N^{X_{A}}(E) \quad (3)$$

と求まる。機関 A で測定された試料 Y の XPS スペクトル N<sup>Y</sup><sub>A</sub>(E)は、

$$N^{Y_{B}}(E) = N^{Y_{A}}(E) \cdot Q^{X_{AB}}(E) \quad (4)$$

により、機関 B で測定された試料 Y の XPS スペクトル N<sup>Y</sup><sub>B</sub>(E)に変換できるであろう。ところが、このような割算スペクトルを用いて実用的なスペクトルの強度軸較正方法を詳しく検討した例はない。特に、較正関数 Q<sup>X</sup><sub>AB</sub>(E)をどのような標準試料のスペクトルからどのようにして求めるのか?、どの程度の再現性(許容誤差)を考えれば良いか?、そして(4)式を用いた強度軸の較正方法がどの程度有効であるか?、に対して明確な解答がない。そこで我々は複数の機関でラウンドロビンテストを行

い、これらの点に注目して Au、Ag、および Cu のワイドスキンスペクトルの割算結果を用いた強度軸の補正方法を検討した。

### 3. 測定手順および検討方法

#### 3. 1 測定手順

ラウンドロビンテストに参加した5機関の使用装置、X線源、検出角度、パスエネルギー、および測定実施日を Table 1 にまとめた。メーカー数は2、機種数は4である。4機関が同一メーカーの類似機種を使用しているが、測定条件(X線源とパスエネルギー)は異なるようにした。なお、今回の測定は以下の理由により非単色 X 線源に限定した。(1) 強度軸の当面の基準と考えているダブルパス CMA[7]と単色化 Al 線源により測定されたスペクトルが存在しない。(2) 単色化 Al 線源に比べて、非単色 X 線源は測定および強度軸の評価が容易である[5]。

ラウンドロビンテストで使用した試料は市販されている純度レベル(99.9%以上)の Au、Ag、および Cu である。表面状態が強度軸に与える影響を調べるために、ダイヤモンドバフ仕上げ鏡面研磨面、蒸着面(Si 基板)、および、通常各機関が使用している板またはフォイルの表面(圧延ままと考えられる)を準備した。それぞれの試料をホルダーにオーミックに接続するように固定し、イオンスパッタリングによるクリーニングを実施した。クリーニングの目安は、C 1s と O 1s の高さ強度が金属のメインピークのその2%以下となることとした。

メーカー指定の方法で装置が正しく動作することを確認した後、Table 1 に示した条件を用いて、Au、Ag、および Cu の XPS スペクトルを

Table 1  
Participants in the round-robin test. Instruments, experimental conditions, and date are also shown.

Institute	Instrument	X-ray source	Detection angle (deg.)	Pass energy (eV)	Date
BE	PHI 5600	AlK $\alpha$	45	23.5	8/4-5/96
BG	PHI 5500	MgK $\alpha$	45	11.75	6/22/96
BK	VG ESCALAB 220iXL	MgK $\alpha$	0	20	2/13-14/97
BO	PHI 5400	MgK $\alpha$	45	35.75	6/13-21/96
CJ	PHI 5400	AlK $\alpha$	45	17.9	7/14-15/96

[イオンスパッタリング → ワイドスキャンスペクトル測定 → ナロースキャンスペクトル測定 → ワイドスキャンスペクトル測定 → 装置ホルダー取り外し]の順序で測定した。再現性を調べるためにこのサイクルを3回繰り返した。試料ホルダー取り外しは、ホルダーをマニピュレーターから一旦完全にはずれた状態にしてから、再びセットするようにした。なお、1サイクルの途中でスパッタリングは行っていない。各スペクトルの取得条件は以下の通りである。

- a) ワイドスキャンスペクトル
- ・測定する結合エネルギー範囲は、0 eV~1100 eV より広いこと。
  - ・測定するエネルギー間隔は 2 eV 以下であること。
  - ・少なくとも最初のスペクトルはナロースキャンスペクトルと同じパスエネルギーとジオメトリーを使用すること。
- b) ナロースキャンスペクトル
- ・Au: 4f (84 eV), Ag: 3d<sub>5/2</sub> (368 eV), Cu: 3p (74 eV), 2p<sub>3/2</sub> (932 eV)を測定する。
  - ・測定するエネルギー範囲は、ピーク位置-5 eV~ピーク位置 + 10 eV より広いこと。
  - ・測定するエネルギー間隔は 0.1 eV 以下であること。

### 3. 2 評価方法

ナロースキャンスペクトルから直線バックグラウンドを引き積分強度を求め、強度あるいは強度比の再現性を調べた。ワイドスキャンスペクトルのいくつかの組合せで割算を実施し、強度軸の再現性や表面汚染の影響などを調査した。また、スペクトルを強度軸の二次標準として提案されている金属材料技術研究所のダブルパス CMA[7]で測定された

もので割り、較正関数を求める方法を検討した。検討した方法を用いて、いくつかの機関間のスペクトルについて強度軸較正を実行した。

## 4. 結果および考察

### 4. 1 標準試料の表面状態

較正曲線を求めるためにどのような表面状態の標準試料を用いればよいかを知るために、表面状態が強度軸に及ぼす効果をまず調べた。Table 2に、異なる処理を施したCu表面間のCu 2p<sub>3/2</sub>に対するCu 3p 積分強度比を、鏡面研磨したCu板表面を基準として比較した結果を示した。2つの機関は粗いヤスリにより研磨したCu板表面について測定した。蒸着面と通常使用のCu板表面の積分強度比は、鏡面研磨面のそれに対して5%以内、多くのデータは3%以内の差におさまっている(これらの値は4.2で述べる強度軸の再現性と同程度である)。一方、粗いヤスリを用いて大気中で研磨した表面の積分強度比は鏡面研磨面のものに比べて約8%高い(機関BG)。この表面からはスパッタリング後も酸素が検出された。真空中でヤスリ研磨した表面(機関CB、酸素はほとんど検出されていなかった)では、積分強度比は鏡面研磨のものに3%程度しか変わらない。したがって、前者では取り除けなかった酸素が低運動エネルギー側の光電子強度を相対的に弱めているものと推定される。以上の結果より、これ以降の測定では、Au、Ag、およびCuの表面は、清浄であれば鏡面研磨面、蒸着面、あるいは通常使用板面のいずれを使用しても良いとした。

### 4. 2 強度軸の再現性

#### (1) 試料ホルダー取り外しによる再現性

Table 3に、ナロースキャンスペクトルより得られたCu 3p/Cu 2p<sub>3/2</sub>積分強度比のばらつき幅を、

Table 2

Differences (%) of Cu 3p/Cu 2p<sub>3/2</sub> intensity ratio measured for deposited, usually-used, and roughly polished Cu surfaces compared from that for mirror-polished. Before each measurement, sample surfaces were cleaned by ion-sputtering.

Institute	Deposited	Usually-used	Roughly-polished
AU	2.7	2.2	
BO	3.0	1.3	
CJ	1.1	1.8	
BG			8.1( <i>ex-situ</i> )
CB			2.4( <i>in-situ</i> )

Cu 2p<sub>3/2</sub>, Ag 3d<sub>5/2</sub>, Au 4f, および Cu 3p の積分強度のばらつき幅とともに示す。機関 BG と機関 CJ における積分強度のばらつき幅は他の機関の結果よりもかなり大きい。これは、試料ホルダーを出し入れする毎に動かす X 線源の位置がサイクル間で異なっているためである。X 線源の位置の再現性を確認している機関 BE と機関 BO では、積分強度のばらつき幅は 4 % 以内におさまっている。一方、Cu 3p/Cu 2p<sub>3/2</sub> 積分強度比のばらつき幅はすべての機関で 4 % 以下である。積分強度の再現性にあまり注意を払っていない場合でも、強度軸の再現性は 4 % 以内のばらつきであることを確認できた。積分強度の再現性も測定ジオメトリーの再現性を高めることにより、4 % 以内のばらつきにまで高めることが可能であると考えられる。

次に、スペクトルの割算により強度軸の再現性を評価した。まず、各サイクルの最初に測定した 3 本のワイドスキャンスペクトル同士で割算を実施する。たとえば、Au の 1 サイクル目の最初のスペクトルを 2 サイクル目の最初のもので割る。両スペクトルが完全に一致した場合、割算スペクトルの縦軸はすべて 1 となる。割算スペクトルのすべてのデータの標準偏差 ( $\sigma$ ) を全データの平均値で規格化した値(以下、相対標準偏差と記す)により相対的な強度軸の再現性を評価した。また、全データの平均値によりスペクトル強度の再現性を評価した。割算スペクトルの一例として、Au、Ag、および Cu の 2 つの異なるサイクル間のスペクトルの割算結果を Fig. 2 に示した。機関 BO や機関 BK の割算スペクトルの中心は 1 に近い直線であることから、強度軸の高い再現性が得られていることがわかる。一方、機関 BE、BG、あるいは CJ の結果の一部のように、割算スペクトルが構造を有している

例も見られた。データのばらつきは Ag と Cu の高運動エネルギー側で特に大きくなっている。これは、このエネルギー領域でスペクトル強度が低いいため、割算データの統計的な変動が相対的に大きいことによる。

各サイクルの最初に測定したワイドスキャンスペクトル間の再現性(割算スペクトルデータの相対標準偏差)と平均値を Table 4 に示した。相対標準偏差は、すべての組み合わせで 5 % 以下であり、多くは 3 % 以内におさまっている。この結果は、Cu 3p/Cu 2p<sub>3/2</sub> 積分強度比により評価した結果と整合する。相対標準偏差を、Au、Ag、および Cu のそれぞれで平均すると、それぞれ 2.1、2.6、および 2.6 であった。Au で値が小さいのは、Au の XPS スペクトルに強度の低い部分が少ないことによると考えられる(Fig. 2 参照)。割算スペクトルの平均値は 1 に近いものが多いが、機関 BG と機関 CJ では 1 からの差が大きい。これらの 2 機関の結果は Table 3 に示した積分強度の結果とよく対応している。

Fig. 3 は、割算スペクトルの平均値に対して相対標準偏差をプロットしたものであるが、平均値が 1 に近いほど後者は小さくなる傾向がある。このことは、強度の再現性が高いほど強度軸の再現性も高いことを示している。機関 BG と機関 CJ で絶対強度の再現性が低いのは X 線源の位置の違いであることは既に述べた。割算スペクトルの形状は測定条件の違いに非常に敏感であることがわかった。

## (2) 測定前後の再現性

ワイドスキャンスペクトルは 1 サイクル内で最初と最後の 2 度測定している。機関 BO と機関 CJ について、最後のスペクトルを最初のもので割ったスペクトルを Fig. 4 に示した。また、割算スペク

Table 3  
Scattering (%) of Cu 3p/Cu 2p<sub>3/2</sub> intensity ratio and integral intensities of Cu 2p<sub>3/2</sub>, Ag 3d<sub>5/2</sub>, Au 4f, and of Cu 3p among 3 spectra measured after sample-holder re-positioning.

Institutes(sources)	Cu 3p/Cu 2p <sub>3/2</sub>	Cu 2p <sub>3/2</sub>	Ag 3d <sub>5/2</sub>	Au 4f	Cu 3p
BE (AlK $\alpha$ )	3.5	1.0	1.4	1.6	3.0
BG (MgK $\alpha$ )	1.4	11.0	10.9	7.2	9.7
BK (MgK $\alpha$ )	---	1.6	1.7	0.9	---
BO (MgK $\alpha$ )	1.1	2.6	0.4	1.0	3.3
CJ (AlK $\alpha$ )	1.7	9.7	24.9	9.2	11.0

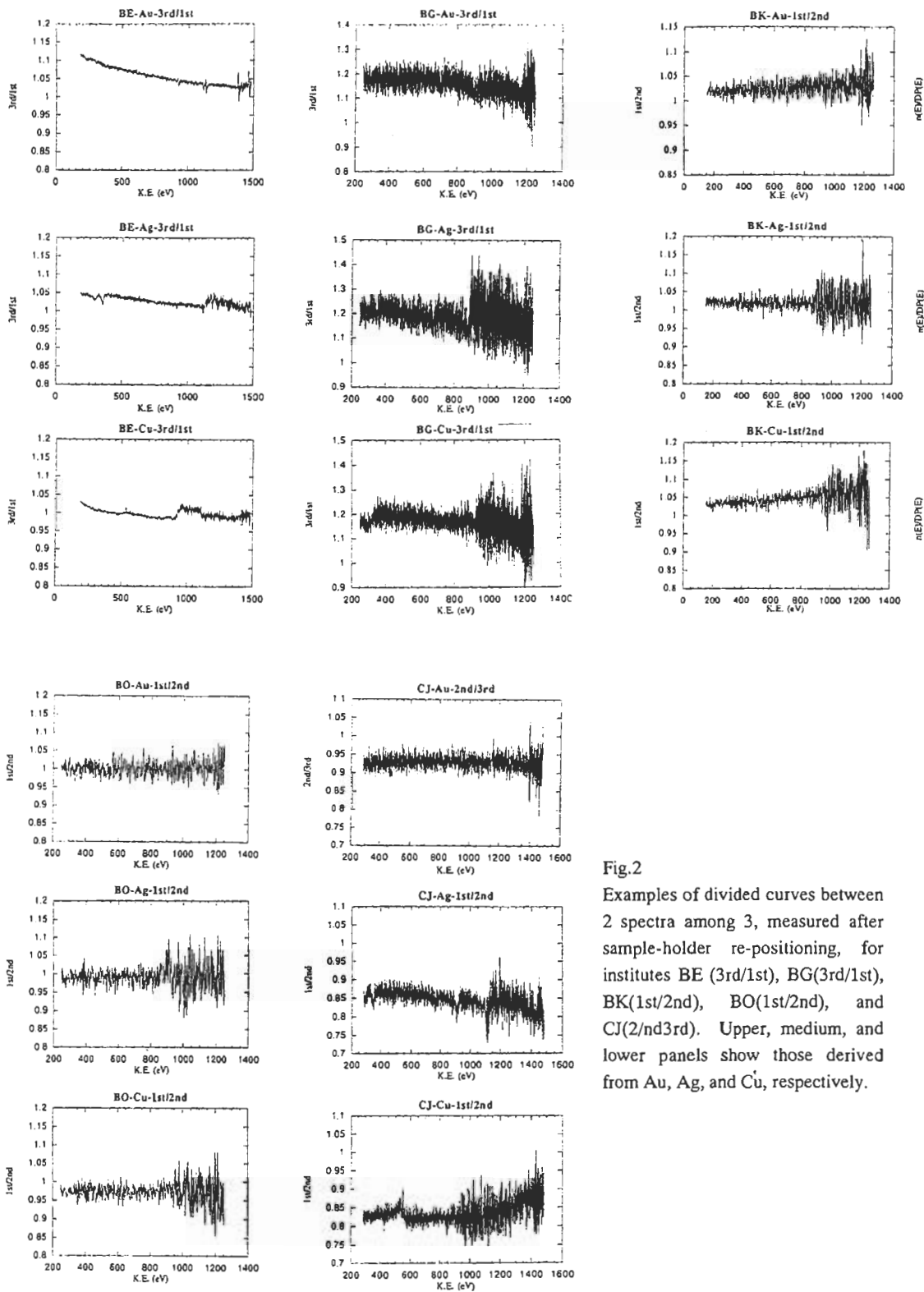


Fig.2  
Examples of divided curves between 2 spectra among 3, measured after sample-holder re-positioning, for institutes BE (3rd/1st), BG(3rd/1st), BK(1st/2nd), BO(1st/2nd), and CJ(2/nd3rd). Upper, medium, and lower panels show those derived from Au, Ag, and Cu, respectively.

Table 4

Relative deviations ( $\sigma$ /average; %) and average of all data for each divided curve between 2 spectra among 3 spectra measured after sample-holder re-positioning.

Institutes(sources)		1st/2nd(ave.)	2nd/3rd(ave.)	3rd/1st(ave.)
Au	BE (AlK $\alpha$ )	1.5 (0.96)	1.0 (1.00)	2.4 (1.04)
	BG (MgK $\alpha$ )	3.0 (0.88)	3.6 (1.09)	3.4 (1.05)
	BK (MgK $\alpha$ )	1.6 (1.03)	1.5 (1.00)	1.7 (0.98)
	BO (MgK $\alpha$ )	1.9 (0.97)	1.8 (0.99)	1.9 (1.01)
	CJ (AlK $\alpha$ )	1.6 (1.03)	2.0 (0.93)	2.2 (1.01)
Ag	BE (AlK $\alpha$ )			1.1 (1.03)
	BG (MgK $\alpha$ )	4.2 (0.94)	4.3 (0.89)	4.5 (1.22)
	BK (MgK $\alpha$ )	2.3 (1.02)	2.3 (1.01)	2.3 (0.97)
	BO (MgK $\alpha$ )	2.7 (0.99)	2.8 (0.99)	2.8 (1.02)
	CJ (AlK $\alpha$ )	3.0 (0.85)	2.5 (1.20)	2.6 (0.99)
Cu	BE (AlK $\alpha$ )	0.9 (1.03)	0.8 (0.98)	1.1 (0.99)
	BG (MgK $\alpha$ )	3.8 (0.95)	4.3 (0.90)	4.1 (1.17)
	BK (MgK $\alpha$ )	2.3 (1.05)	2.0 (1.01)	2.2 (0.95)
	BO (MgK $\alpha$ )	2.5 (0.97)	2.5 (1.02)	2.5 (1.01)
	CJ (AlK $\alpha$ )	3.4 (0.84)	3.5 (1.11)	2.8 (1.08)

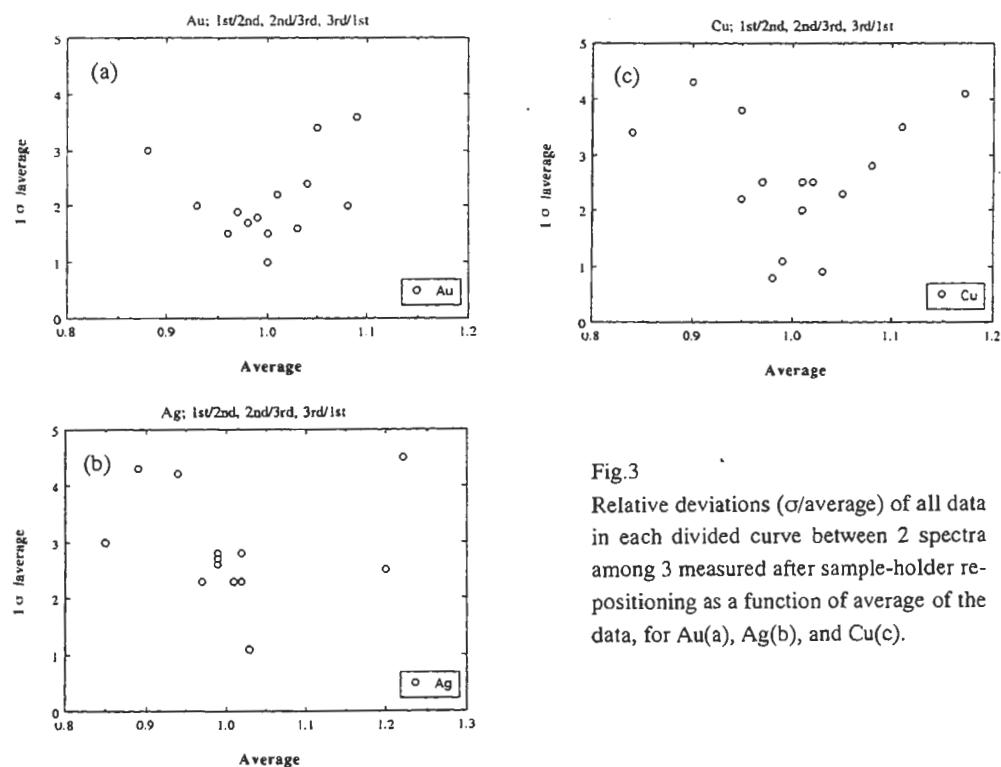


Fig.3  
Relative deviations ( $\sigma$ /average) of all data in each divided curve between 2 spectra among 3 measured after sample-holder re-positioning as a function of average of the data, for Au(a), Ag(b), and Cu(c).

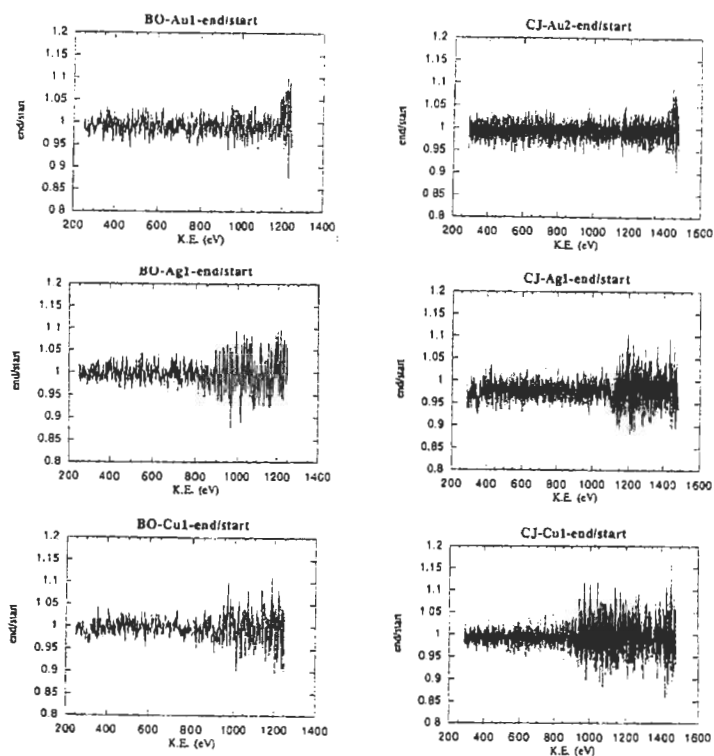


Fig.4  
Examples of divided curves of 2nd spectrum by 1st one in a measurement cycle for institutes BO and CJ. Upper, medium, and lower panels show those derived from Au, Ag, and Cu, respectively.

Table 5

Relative deviations ( $\sigma$ /average; %) and average of all data for each divided curve of 2nd spectrum by 1st one in each measurement cycle

Institutes(sources)		1st (ave.)	2nd (ave.)	3rd (ave.)
Au	BO (MgK $\alpha$ )	2.1 (0.99)	2.0 (0.99)	1.9 (1.00)
	CJ (AlK $\alpha$ )	1.8 (0.99)	1.8 (1.00)	1.8 (0.99)*
Ag	BO (MgK $\alpha$ )	2.6 (1.00)	2.6 (1.00)	2.9 (1.00)
	CJ (AlK $\alpha$ )	2.4 (0.98)*	2.1 (0.97)	2.3 (0.99)*
Cu	BO (MgK $\alpha$ )	2.5 (1.00)	2.7 (0.99)	2.6 (0.99)
	CJ (AlK $\alpha$ )	2.8 (0.99)	2.5 (0.99)*	2.7 (0.99)

\* C 1s/main peak or O 1s/main peak were increased during measurement.



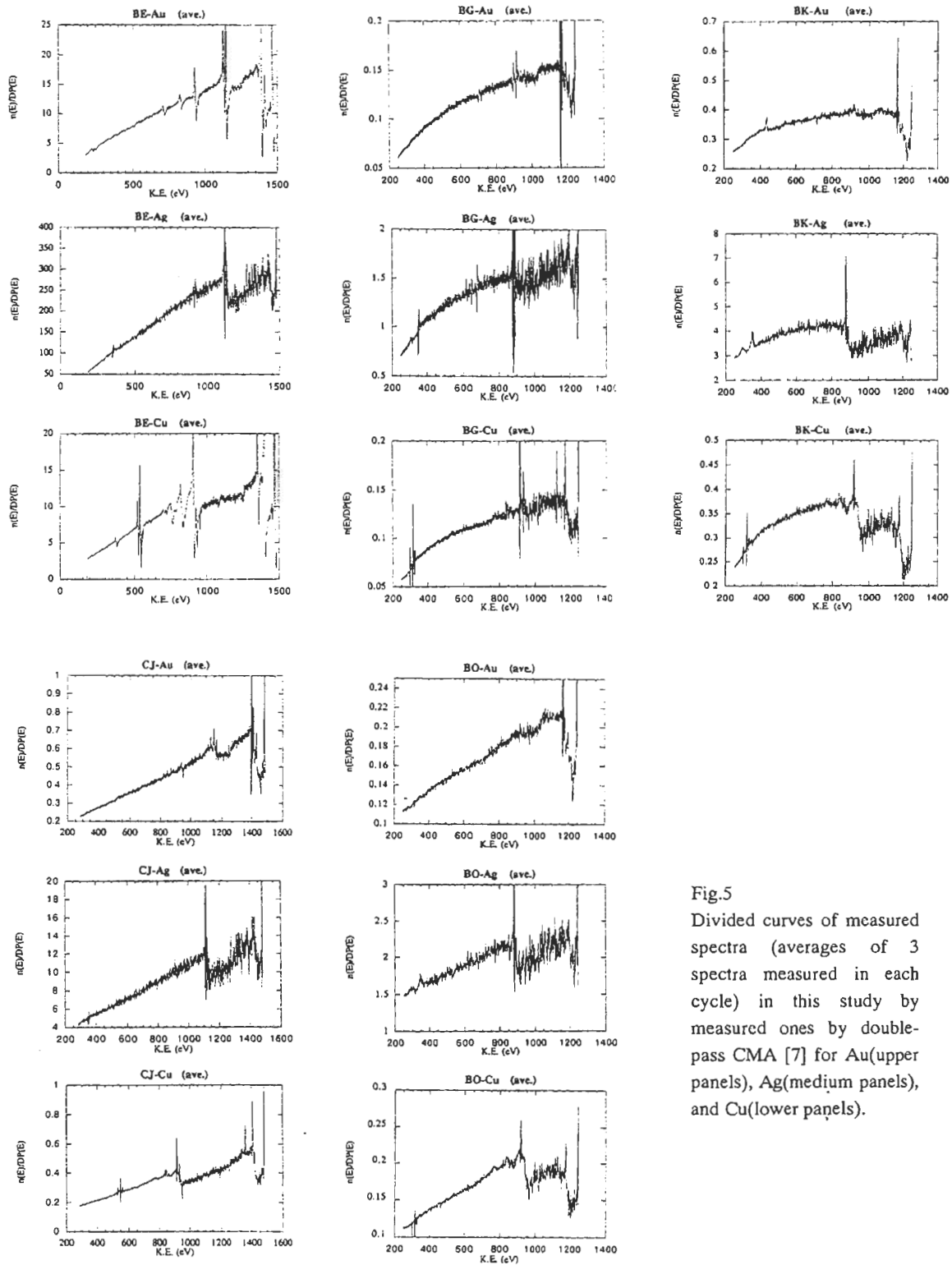


Fig.5  
Divided curves of measured spectra (averages of 3 spectra measured in each cycle) in this study by measured ones by double-pass CMA [7] for Au(upper panels), Ag(medium panels), and Cu(lower panels).

トルの相対標準偏差と平均値を Table 5 に示した。どちらの機関についても相対標準偏差は 3% 以下で、全データの平均値はほぼ 1 となっている。機関 CJ では、サンプルホルダーをいったんはずしたときの結果よりも高い強度軸の再現性が得られており (Fig. 2 と Table 4 との比較)、X 線源の位置の違いが再現性に与える影響があからさまに示されている。Au、Ag、および Cu ごとに相対標準偏差を平均すると、それぞれ 1.9、3.0、および 2.7 であった。前節と同様に Au の値がもっとも低くなっている。表中で \* 印を付けたスペクトルの組み合わせでは、測定中に酸素あるいは炭素の光電子ピーク強度の増加が見られた。ただし、それらの強度は金属のメインピークに対する高さ強度比で 2% 以下である。表面汚染があってもこの程度の量であれば、強度軸にはほとんど影響しないと考えられる。

#### 4. 3 割算スペクトルを用いた強度軸補正手順の検討

##### (1) 割算スペクトルの形状

ラウンドロビンテストで測定されたスペクトル (3 回測定の平均) を、XPS スペクトル強度軸の二次標準として提案されているダブルパス CMA [7] で測定されたもので除して得られた割算スペクトルを Fig. 5 に示す。割算スペクトルには、特に高運動エネルギー側の光電子とオージェ電子ピークの前後で急峻な段差が存在している。一方、割算スペクトルの低運動エネルギー側は、比較的スムーズで、Au、Ag、および Cu 間で類似している。ただし、その形状は機関により異なっており、直線的なものや湾曲しているものが存在する。高運動エネルギー側に段差が存在することにより、割算スペクトル全体を単純な関数でフィッティングすることはできない。さらに段差の位置が試料により異なるため、ここで得られた割算スペクトルを較正関数  $Q_{AB}(E)$  とみなすことはできない。

Fig. 5 の割算スペクトルに現れた段差の高さを、高運動エネルギー側を基準とした段差の変化率で評価した [(段差の高さ/高運動エネルギー側の強度)  $\times 100$ ; %]。その結果を Fig. 6 に示す。運動エネルギーの高いピークの前後で段差の相対強度が高いことがわかる。また、同程度の運動エネルギーを有するピーク、Ag 4p、Cu 3p、および Au 4f を比較すると、強度が高いピークの前後ほど段差が相対的に高いことがわかる。これらの結果は、割算スペクトルの段差は分光器内の散乱電子が主な原因

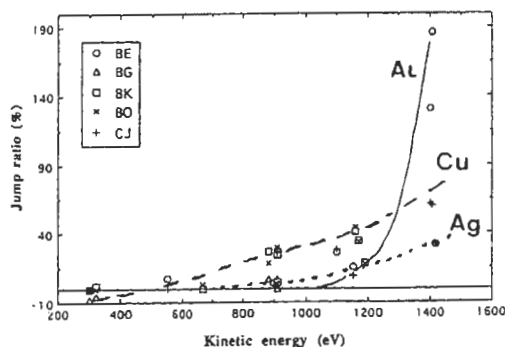


Fig.6 Relative height of step-like shapes in the divided curves of measured spectra by measured ones by double-pass CMA [7] for Au, Ag, and Cu as a function of kinetic energy.

であることを強く示唆している。したがって、段差は真の較正関数を反映したものではないと言える。

##### (2) 低運動エネルギー領域を用いた較正関数

上記の議論から逆に、高強度のピークが少なく試料から発生している信号量の多い低運動エネルギー領域では、スペクトル強度に占める散乱電子の割合が少ないと考えられる。そのため、割算スペクトルが較正関数  $Q_{AB}(E)$  をより良く反映したものであると期待できる。割算スペクトルがこのエネルギー領域でスムーズであり、その形状が Au、Ag、Cu 間でお互いに良く似ていることもこの考えを支持している。このような割算スペクトルが得られるのは、Au、Ag、および Cu についておおよそ以下の運動エネルギー範囲である。

Au: < 880 eV for MgK $\alpha$ , < 1100 eV for AlK $\alpha$

Ag: < 800 eV for MgK $\alpha$ , < 850 eV for AlK $\alpha$  (5)

Cu: < 800 eV for MgK $\alpha$ , < 900 eV for AlK $\alpha$

機関・装置によりさらに高運動エネルギー側でもなめらかな割算スペクトルが得られる場合もある。Au、Ag、および Cu の割算スペクトルの (5) 式の領域エネルギー領域を、相対感度曲線の評価によく用いられている [6]  $aE^n$  ( $a$  は定数) 型の関数でフィッティングした結果を Table 6 に示す。指数  $n$  は、機関によって異なっているが、Au、Ag、および Cu についての  $n$  は一部を除いて数%程度の範囲内に収まっている。後者の結果は、割算スペクトルの低運動エネルギー領域の形状が Au、Ag、Cu によら

Table 6

The values of  $n$  in  $AE^n$  which reproduce the lower-kinetic-energy regions of each divided curve of measured spectrum in this study by measured one by double-pass CMA [7] for Au, Ag, and Cu. It is noted that an  $AE^n$  - type function does not always provide best fitting.

Institutes(sources)	Au	Ag	Cu	Average
BE (AlK $\alpha$ )	0.85	0.89	0.86	0.87
BG (MgK $\alpha$ )	0.61	0.59	0.60	0.60
BK (MgK $\alpha$ )	0.30	0.30	0.35	0.32
BO (MgK $\alpha$ )	0.42	0.31	0.48	0.41
CJ (AlK $\alpha$ )	0.67	0.72	0.73	0.71

ないことを支持している。なお、 $aE^n$  が常に適した関数とは限らず、機関 CJ のように直線のほうがより良い結果が得られる例もあった。物理的に明確な意味はないが、なめらかで適当な関数、例えば 3 次関数を用いて割算スペクトルの低エネルギー領域をフィッティングし、それを較正関数として用いることも考えられる。

Au, Ag, および Cu の割算スペクトルを比較すると以下の点で Au が有利である。(1) なめらかな低エネルギー領域の範囲が最も広い。これは XPS スペクトルにおいて強度の高い領域、すなわち散乱電子の影響が小さい領域が最も広いためである。このことはまた、割算スペクトルのばらつきが小さいことにもつながっている (4.2 参照)。(2) 化学的に最も安定である。従って、較正関数を求めるための標準試料を Au, Ag, Cu のなかに限れば、Au が最も適していると考えられる。

#### 4. 4 強度軸較正法の検証

##### (1) XPS スペクトルの再現

上記の方法で Au について得られた較正関数を用いて、2つの機関間の Cu のスペクトルを較正することを試みる。Fig. 7 (a)は機関 CJ の Cu のワイドスキンスペクトルをダブルパス CMA のものと比較している。Au の割算スペクトルの低運動エネルギー側 (300 eV~1100 eV の範囲) をこの場合は直線でフィッティングして較正関数  $Q^{Au,CJ,DP-CMA}(E)$  を得た (Fig. 7 (b))。これを用いて強度軸を補正した機関 CJ の Cu のスペクトルは、全エネルギー領域にわたってダブルパス CMA のものと良く一致した (Fig. 7 (c))。ただし、割算スペクトルに段差があった高運動エネルギー側では、一部にスペクトルの不一致が顕著な領域が見られる (Fig.

7 (d))。この差分は、分光器内で発生する散乱電子の寄与と考えられる。

次に、機関 CJ と機関 BE 間の XPS スペクトルの較正を試みる。Au の割算スペクトルの低運動エネルギー側を 3 次関数でフィッティングして決定した較正関数  $Q^{Au,CJ,BE}(E)$  (Fig.8(a)) を用いて、機関 BE のスペクトルから機関 CJ の Au, Ag, および Cu のスペクトルを再現した (それぞれ Fig.8(b), (c), (d))。再現されたスペクトルは、どちらの金属でも、全エネルギー領域にわたって機関 CJ のものと良く一致している。これらの結果は 4.3 で述べた手順が XPS スペクトルの強度軸較正方法として有効に利用できることを示している。

##### (2) ピーク強度比による検証

強度軸の較正手順が定量分析結果の補正に有効かどうかを調べるために、較正関数を用いて Cu 3p/Cu 2p<sub>3/2</sub> 積分強度比の補正を行った。Table 7 は、機関 BG と機関 BO (MgK $\alpha$  線源) および機関 BE と機関 CJ (AlK $\alpha$  線源) の組で、較正関数による補正前後の Cu 3p/Cu 2p<sub>3/2</sub> 積分強度比を比較している。なお、較正関数には Au の割算スペクトルの低運動エネルギー側を 3 次関数でフィッティングしたものを用いた。機関 BG と機関 BO 間の積分強度比の差は、補正前が約 19%であったのが感度特性の補正により約 2%にまで減少している。一方、補正前で差が 1%以下であった機関 BE と機関 CJ では、補正を行ってもその差はほとんど変化していない。較正関数により補正された Cu 3p/Cu 2p<sub>3/2</sub> 積分強度比の機関間の差は、4. 2 で述べた強度軸の再現性と同程度である。したがって、割算スペクトルを用いた強度軸の較正結果は、XPS の定量分析にとって有効であると言える。

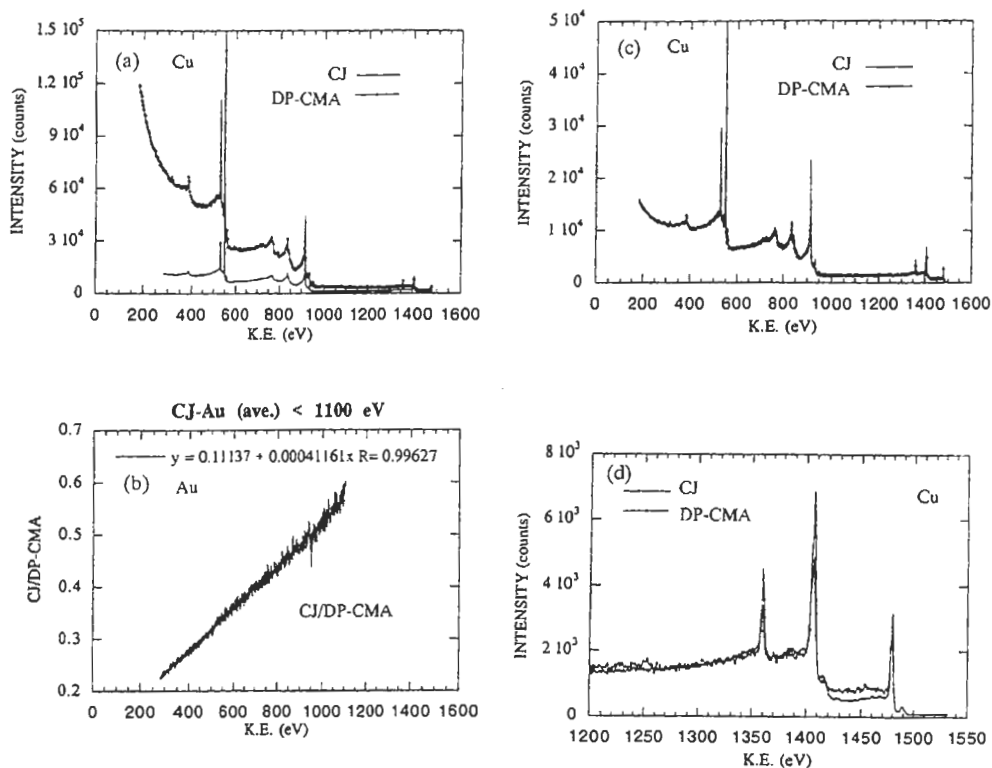


Fig.7  
 (a): XPS spectra for Cu measured by institute CJ and double-pass CMA [7]. (b): The lower-kinetic-energy region of divided curve between spectra measured by institute CJ and double-pass CMA for Au, which was well reproduced by a linear function. (c) and (d): Intensity scale of the spectrum for institute CJ was corrected to that for double-pass CMA by a calibration curve (b).

Table 7  
 Cu 3p/Cu 2p<sub>3/2</sub> intensity ratios before and after intensity-scale correction by using calibration functions derived from lower-kinetic-energy region of divided spectra for Au

X-ray source	Institute	As-measured	After correction
MgK $\alpha$	BG	0.214	→ 0.180
	BO	0.177	→ 0.177
	(difference)	18.6 %	→ 1.7 %)
AlK $\alpha$	BE	0.199	→ 0.200
	CJ	0.198	→ 0.198
	(difference)	0.5 %	→ 1.0 %)

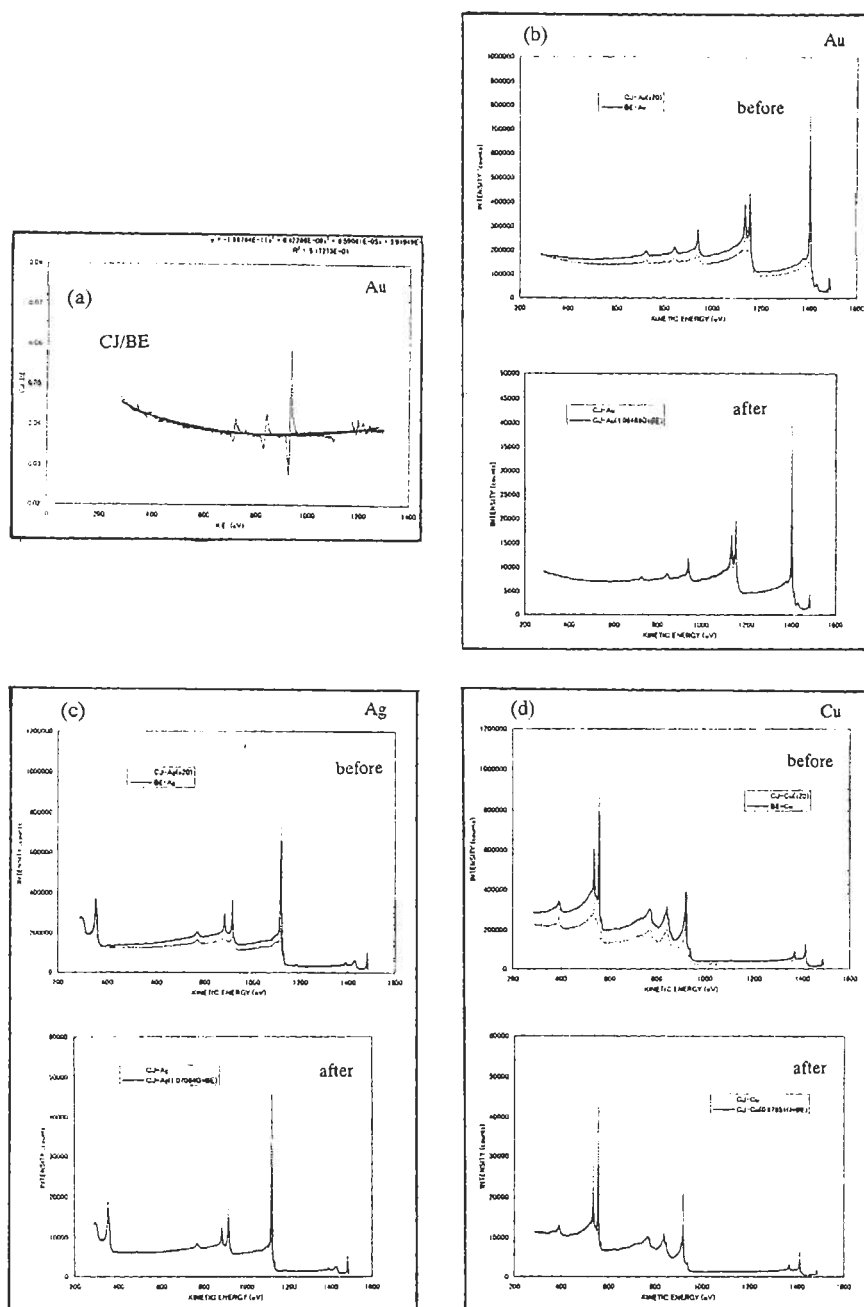


Fig.8  
 (a): Calibration function between institutes BE and CJ derived from the lower-kinetic-energy region of a divided spectrum for Au. Intensity scale of the XPS spectra measured by institute BE for Au (b), Ag (c), and Cu(d) was corrected to that of the spectra measured by institute CJ. Spectra before and after correction are shown in upper and lower panels, respectively.

## 5. まとめ

ラウンドロビンを試行し、割算スペクトルを用いた XPS スペクトルの強度軸較正方法を検討して、以下の結果を得た。

- (1) 強度軸は試料表面の種類(研磨、蒸着、通常品)に大きな影響を受けない。
- (2) 試料ホルダーをいったんはずして測定した場合の強度軸の変動は5%以下である。測定条件の再現性を良くするほど、強度軸の再現性も向上する。
- (3) 通常の測定でメインピークに対するC, Oのシグナル強度が2%を越えることはなかった。測定中の表面汚染の増加が、上記の再現性を越えて現われることはない。
- (4) ダブルパス CMA のスペクトルに対する割算スペクトルには、高運動エネルギー側のピーク付近で分光器内の散乱電子による段差が生じる。一方、低運動エネルギー領域は比較的スムーズで、Au, Ag, Cu 間でも近い曲線を有している。
- (5) 割算スペクトルの低運動エネルギー領域を用いた較正関数により、少なくともくり返し測定での再現性と同程度まで、XPS スペクトルの強度軸を較正することが可能である。
- (6) 以上の結果より、強度軸較正用のスペクトル取得条件を以下のように提案する。
  - ・ X線源: 非単色 MgK $\alpha$  または AlK $\alpha$
  - ・ 試料: Au(研磨品, 蒸着品, 通常品のいずれでもよい)
  - ・ 測定表面: スパッタ清浄面 (メインピークに対する C 1s, O 1s の相対強度 2% 以下)
  - ・ 測定条件: 較正の対象となるスペクトルと同一の条件
  - ・ スペクトル: ワイドスキャンスペクトル
  - ・ 測定回数: 1回

## 6. 今後の検討課題

- (1) 今回は5機関のスペクトルを検討した。割算スペクトルによる強度軸較正方法の実用性を確かなものとするには、さらに多くの参加機関によるラウンドロビンを試行を実施することが有効である。
- (2) 今回は非単色のX線源により取得されたスペクトルを対象にした。モノクロX線源による

スペクトルの強度軸較正のためには別途検討が必要である。

- (3) 今回は強度軸の二次標準として提案されているダブルパス CMA のスペクトルに対する割算を主に実施した。今後、真の XPS スペクトルに変換することを検討しなければならない。XPS による放出電子強度は X 線と検出器のなす角度や取り込立体角などによって異なる。これらを考慮した標準スペクトルを何らかの方法で求める必要がある。
- (4) 今回は、Au, Ag, Cu を検討した。割算スペクトルに段差が生じないという観点から、これらよりも適当な試料があるかどうか検討する余地があろう。
- (5) 割算スペクトルを用いない強度軸の較正方法も検討する必要がある。たとえば、バスエネルギーを変化させて光電子ピーク強度を測定する方法は[8]、自己完結的に透過関数を求めることができる可能性があるため注目される。

## 謝辞

本研究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。連名者以外にも多くの方が関係しており、この場を借りて感謝したい。小泉光生氏(三菱マテリアル)にはオージェ電子スペクトルの強度軸較正との関わりから多くの有益な議論をしていただいた。鈴木峰晴氏(NTT-AT)および関根哲氏(日本電子)には、結果をまとめるにあたって貴重なご意見をいただいた。また、麻生昭弘氏・荻原俊弥氏(ジャパンエナジー分析センター)には大変貴重なデータをご紹介いただいた。その他、表面分析研究会の会員の方々には折りに触れていろいろな議論をしていただいた。

## 参考文献

- [1] C.J.Powell et.al, J.Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 17, 361 (1979).
- [2] 名越正泰 小泉光生, 田中彰博, 表面分析研究会, 第15回表面科学講演大会講演要旨集, 22 (1995).
- [3] M.Yoshitake, K.Yoshihara, and VAMAS-SCA Japan, Surf.Interf.Anal. 17, 711(1991).
- [4] K.Yoshihara and M.Yoshitake, J.Vac.Sci. Technol. A12, 2342(1994).

- [5] M.P.Seah, Surf.Interf.Anal.20, 243 (1993).  
[6] M.P.Seah, M.E.Jones, and M.T.Anthony, Surf.Interf.Anal.6, 242(1984).  
[7] 吉武道子, 吉原一紘, 表面科学 16, 434(1995).  
[8] K.Berresheim, M.Mattern-Klosson, and M.Willmers, Fresenius J.Anal.Chem. 341, 121(1991).

質疑応答： 査読者 吉武道子（金材研）  
福本夏生（物質研）

1. (吉武)：「校正」に対する英文として「correction」を用いていらっしゃるが、強度軸のエネルギー依存性を調べた文献として引用されているものには「calibration」という言葉が使われていると思います。この区別には意味があるのでしょうか。

(著者)：“calibration”は「測定に先立って測定器の目盛りの補正を決定すること、あるいは測定器の表わす値とその真の値の関係を決定すること」と、装置に対して行う操作です。一方、“correction”は「読み取った値、計算値などに数値や因子を加えること」と、得られたデータに対する操作です。（「」内は理化学辞典第4版、岩波より抜粋した）。今回の検討が測定されたスペクトルに補正を加えて強度軸を校正する方法であることを意識して“correction”を用いました。一方ご指摘の文献の著者は、割算スペクトルを利用して分光器の応答関数のエネルギー依存性を知った上での強度軸校正を考えているために“calibration”を用いているのではないのでしょうか。例えば、文献[5]の題名は、“Intensity Calibration of Electron Spectrometers”，となっています。スペクトルの割算という同じ操作を行っているのですが、分光器の特性に注目するかスペクトルの補正に注目するかで用いる言葉が違っているのだと思います。

2. (吉武)： abstract で、「二次標準」に対する英文は、「secondary standard」ではないかと思えます。

(著者)：ご指摘の通りで修正致しました。

3. (吉武)：(4)式の下8行目、「そして(4)を用いたエネルギー軸の校正方法・・・」は、「そして

(4)を用いた強度軸の校正方法・・・」だと思えます。

(著者)：ご指摘の通りで修正致しました。

4. (吉武)：3.1 測定手順。6.(2)には、今回の検討が単色化A1線源を光源としていないことが記述されていますが、測定手順のところにもこの記述を入れていただいで単色化A1による検討が除外されている理由を記述していただいたらどうでしょうか。

(著者)：本ラウンドロビンをテストを計画した際に、XPS スペクトルの強度軸補正の評価は、二次標準として提案されているダブルパス CMA を基準として行うことを考えました。このダブルパス CMA と単色化A1線源の組み合わせで測定されたスペクトルが存在しないことが、単色化A1線源を加えなかった第一の理由です。文献[5]で述べられているように単色化A1線源で求めた分光器の感度曲線が、非単色線源で求めたものと異なる場合があります。これは、単色化A1線源を使用すると、線源が試料表面上である程度絞られていることが多いため、(1)分光器のフォーカスサイズ変化に対して信号強度が複雑に変化すること、(2)試料の位置あわせに敏感なことなどが原因のようです。広い試料表面を照射する非単色線源は、測定と強度軸の評価が比較的容易であることもご質問に対する理由の一つです。測定手順の項に以上のことを簡単に記述しました。

5. (吉武)：4.2(1)の2段落目(強度軸の再現性の記述)。左段15行目からの「次に、各サイクルの最初に測定した3本のワイドスキャンスペクトル同士で割算を実施した・・・。割算スペクトルのすべてのデータの $\sigma$ を全データの平均値で規格化した値・・・」の部分、すこしわかりにくいように感じました。p3で一サイクルの測定手順を説明されているところでワイドスキャンa、ワイドスキャンbとか何とか名付けて、例として、(Auの3サイクル目のワイドスキャンa)割る(Auの1サイクル目のワイドスキャンa)で完全に再現する場合は1になることの説明を加えとか少し説明を補っていただいたらいかかと思えます。

(著者)：ご指摘を参考にして修正致しました。

6. (吉武)：今後の検討課題(5)。割算スペク

トルを用いない強度軸の較正方法について触れておられますが、割り算を用いる方法は一つの試料で1つのスペクトルを取得するだけで済むというのが利点かと思えます。割り算を用いる方法とピーク強度比を用いる方法の使い分けについてどのようにお考えで、どういう観点からピーク強度比法にも注目する必要があるとお考えか、記述していただければと思います。

(著者)：Berresheim 氏[8]が提案している方法は、減速比を変化させてピーク強度の変化をモニターするもので、原理的には自己完結的に透過関数を求めることができます。従って、標準分光器がなくても真の強度軸を有するスペクトルを求めることができる可能性があります。ただし測定に時間がかかると思えます。使い分けの可能性の一つとして、真の強度軸補正が必要なときにこの方法を、それを求めておいた上で装置間の比較など日常的には割り算を用いる方法を使うことが考えられます。前者の方法もまだ確立されているわけではなく、どの程度正確な強度軸較正ができ、割り算スペクトルを用いる方法と比較して結果がどうであるか、また実用性はどうかなどの検討が必要かと思えます。Berresheim 氏の方法を追試した日本語の文献として、次の2つをあげておきます。

田中彰博, J.Surf.Anal.1, 166(1995).

堂前和彦, 田中彰博, 表面分析研究会, 第16回表面科学講演大会講演要旨集, (1996年11月18日 - 11月29日, 東京), pp.65.

(福本)：異なる装置で測定したスペクトル間の定量的比較は「標準化」の実現にきわめて重要な課題である。その点からラウンドロビン・テストを行いその結果を定量的に考察した本研究は意義深いものであり、実験の方法、議論の展開も大筋において妥当と判断される。従って本論文はJSA誌上に掲載する価値の有るものと判断される。

7. (福本)：4.2(1)の最初の段落の最後。測定間の強度軸の再現性と一測定内の2p/3p比が同じレベルであることに言及しているが定量分析において両者は重要性が異なるので、同列で論じることは不適当ではないか？

(著者)：ご質問の意味は、測定間の積分強度の再現性とCu 2p/Cu 3p強度比の再現性とが同じレベルである必然性はあるのか？だと思います。ご指摘の

通り必ずしもその必然性はありませんので誤解を受けないように、「強度比のそれと同じレベルまで」を「4%以下のばらつき幅まで」に変更致しました。定量分析における両者は重要性は確かに異なります。積分強度の再現性は例えば、合金の組成を構成する純金属のスペクトルを利用する場合に不可欠ですが、相対感度因子を用いる方法では必ずしも要求されません。一方強度比(すなわち強度軸)の再現性はすべてのXPSによる定量評価において問題になると思えます。

8. (福本)：近年単色X線源の利用が盛んになっているので、単色の場合の結果についても何らかの考察ができないか？ Fig1を見ると単色での測定も行っているが、これらについての考察を行わなかったのは、なにか特段の理由があるのか？

(著者)：ラウンドロビンテストで単色Al X線源を用いなかった理由は4番目の質問のところで述べました。Fig1は表面分析研究会 金属材料分科会でCuを測定して得られたデータなどを借りて作成したものです。このことを本文中に記述しました。

9. (福本)：割り算スペクトルのフィッティングに $aE^n$ 型を用い、定数項を導入しなかった理由は？

(Table 6の説明) Fig5からは機関CJ, BOなどはオフセットを入れた方がよくフィットすると思われる。 $aE^n$ に何らかの「物理的意味」を想定しているならそれに言及した方が良いと思われる。

(著者)：Table 6で割り算スペクトルのフィッティングを行ったのは、Au, Ag, Cu間でどの程度同じ割り算スペクトルが得られているかを定量的に評価するためです。 $aE^n$ 型関数は[6]をはじめ多くの文献で、割り算スペクトルを記述できることが多いと報告されています。また、その指数nは割り算スペクトルの再現性評価によく利用されています。本研究でも上記の目的に $aE^n$ 型関数のnを指標として用いました。このことを本文中に記述しました。ちなみにXPS強度軸の二次標準として提案されているダブルパスCMAの透過特性は $E^{-1.0}$ とされていますので[7]、Table 6のnから1を引くことにより各装置の透過特性の概略をつかむこともできると思えます。