

話題

XPSにおけるエネルギー校正の標準化の現状

薄木 智亮、

住友金属工業（株）総合技術研究所 〒660 尼崎市扶桑町1-8

1. はじめに

X線光電子分光法（XPS）を用いた元素の状態分析には、主に光電子ピークのケミカルシフト、シェイクアップ等を含めたピーク形状などを利用する。測定したピークのエネルギー値から、文献値を参照して結合状態を推定する際には、自分の装置と文献の装置の間で、少なくとも両者共通試料からのピークの束縛エネルギーが一致しているか、それらの差がわかっており、補正により一致させることができる必要がある。しかしながら、補正するための情報が掌握できないのが現状である。

ISO/TC201 表面化学分析では、これらを統一して標準化する努力がなされており、この一環として、SC5&7 (AES&XPS) において、エネルギー軸の校正法が、検討されている。

ここでは、英国より提案されているXPSのエネルギー校正法の概要について述べる。

2. エネルギー基準の考え方

Seahらは、精度の高いエネルギー校正をおこなうために、結合エネルギーの原点を再現性よく求めることと、エネルギー軸の目盛りを正確に決定することに注力し、下記のようにエネルギー標準を定めた[1]。

結合エネルギーの原点は、MgK α を用いたときのNiのフェルミ端がよく、これを基準に分光器のエネルギー値を標準電池により校正し、Au、Ag、Cuの結合エネルギーを求めた。

これらの値を、エネルギー軸校正の基準とする(表1)。

3. XPS装置の校正された状態とは

XPS装置が、結合エネルギーの測定に対して、許容誤差 $\pm \delta$ eVで校正されている状態とは、ISO案では、表1に示した値からのズレと校正法およびエネルギー軸の直線性の95%信頼限界、経時的な装置のドリフトの和が $\pm \delta$ eVを越えないこととする。

ドラフトでは、 δ 値は、分析技術者がその目的に応じて決定することになっている。この δ を保証する方法が、本ドラフトで提示されている。

4. ドラフト概要

校正は、装置がインストールされる時や分光器の修理改善された後におこなうべきFirst Calibrationとそれが確定しているとき定期的におこなうRegular Calibration、補正法、校正スケジュールの決定に分かれる。

(1) First Calibration---繰り返し再現精度(標準偏差)とエネルギー軸の直線性の決定

表面清浄化した純金、純銅のAu4f7/2、Cu2p3/2、CuL3VV(モノクロX線源の場合は、純銀Ag3d5/2)をこの順番に、測定ごとに試料の①あわせをやり直して測定を7回くりかえす。Au4f7/2、Cu2p3/2の標準偏差の大きい方を、装置の繰り返し再現標準偏差(σ_R)とする。 σ_R が、0.05eV以上の場合、再チェックが必要である。 $\sigma_R > \delta/3$ であれば、 δ を多くとるか、 σ_R を下げるようにしなければならない。

直線性は、Au4f7/2、Cu2p3/2の測定値と表1の参照値との差(Δ)から推定されるCuL3VV(モノクロX線源の場合は、Ag3d5/2)のその差と実測値の差 ϵ の絶対値が、直線性テストの不確かさ(U_{95})の数値未満、もしくは0.25 δ 未満の必要がある。

$$U_{95} = [\{1.2 \sigma R\}^2 + (0.026)^2]^{1/2}$$

(2) Regular Calibration

上記と同様の方法で Au4f7/2、Cu2p3/2 を 2 回測定する。このときの Δ と校正法 95% 信頼限界の不確かさを見込んだ和が許容誤差 δ eV 内にあることを確認する。

$$\Delta + U_{95} < \delta$$

$$\{U_{95}\}^2 = \{U_{95}^{cl}\}^2 + \{1.2 | \epsilon | \}^2$$

$$U_{95}^{cl} = 2.6 \sigma R (2 \text{ 回測定}), 3.7 \sigma R (1 \text{ 回測定})$$

(3) 補正法

(2) において、許容誤差を超える場合、補正をする必要がある。補正量 E_{corr} は、エネルギー軸の誤差 a とオフセットの誤差 b を求めておこなう。

(4) 校正スケジュールの決定

Au4f7/2、Cu2p3/2 を時間単位、日間、月間でその結合エネルギーの変動を測定し、(2) で述べた

$$\Delta + U_{95}$$

が、0.7 δ 未満の期間が、有効な最大のキャリブレーション間隔となる。

5. 日本側の意見

上記のように Seah から提出された ISO ドラフトは、かなり完成度が高い。現在、日本の WG 委員の間で議論している点の主なものをあげる。

(1) 校正のうち Calibration (目盛り付け) Correction (補正) を分ける。後者は、分析者に任せるべき。

(2) ピークエネルギーの決定法として、中点法、最小二乗法によるフィット等が規定されているが、日常業務で使用している方法 (ピークトップ) をも採用すべき。

(3) First Calibration や校正スケジュールの決定を装置メーカーに要求されると不可能。等

表 1 結合エネルギーの参照値

Assignment	Binding energy E_{refn} , eV		
	Al K α	Mg K α	Monochromatic Al K α
Au 4f _{7/2}	83,96	83,96	83,96
Ag 3d _{5/2}	(368,23)	(368,23)	368,21
Cu L _{3VV}	567,93	334,91	-
Cu 2p _{3/2}	932,64	932,63	932,63

参考文献

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