

講義

XPS 定量分析におよぼす透過関数の影響

福本 夏生

産業技術総合研究所 物質工学工業技術研究所

〒305-8565 つくば市東1-1

E-Mail: fukumoto@nimc.go.jp

(2001年1月26日 受理)

X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy =XPS)による測定に際しては、必要とするエネルギー分解能と分析感度のトレード・オフでアナライザーの透過エネルギーが選択される。通常使用される透過エネルギーは数 eV から数十 eV の範囲であるが、この範囲で分析装置の透過関数(検出感度の運動エネルギーに対する依存性)は電子光学系の構造の差異や動作モードなどによって異なる挙動を示す。そのため、精度の高い定量分析を行うためには、使用する装置の透過関数の特徴を理解し、適正な透過エネルギー値の選択またはその影響の補正を考慮する必要がある。

Effect of Transmission Function on XPS Quantitative Analysis

Natsuo FUKUMOTO

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,

Higashi 1-1, Tsukuba 305-8565, Japan

(Received: January 26, 2001)

In order to improve the precision of XPS quantitative analysis, the effect of transmission function has to be considered. This consideration can conveniently be done using Berresheim's method. The property of transmission functions of two different types (made by different manufacturers) of XPS spectrometers were investigated and the result showed the importance of transmission correction.

1. はじめに

現在市販されているXPS分析装置では、希望する分解能を得るためにアナライザーの透過エネルギー(Transmission Energy or Pass Energy)を一定の範囲で選択できるようになっている。理想的な分光器を使用した場合には、分光器の感度は検出する光電子の結合エネルギーに関わらず透過エネルギーに比例することになる。(分析法としてのXPSにおいては結合

エネルギーが議論の対象となるので本稿でも結合エネルギーという表現を用いるが、物理現象としてアナライザーの透過特性に関わるのは当然ながら電子の運動エネルギーである。)しかしながら実際の装置では、この比例関係が成り立つ範囲は限定されており、その範囲及びそれをはずれた場合の挙動は電子光学系の構成によって大きく異なる。一方、試料に含まれる複数の元素の組成比を求める際、その存在量

や使用できるピークの相対感度が大きく異なっていたりする場合や共存物の影響を避けるために高いエネルギー分解能が必要な場合など実用的な分析時間で出来る限り精度良く定量結果を得るためピーク毎に異なる透過エネルギーを選定する必要がある。また透過エネルギー一定ではなく減速比一定モード定量分析を行う場合もある。その様なケースでは透過エネルギーの大きく異なるピークの強度比を用いた定量分析が行われることになり、高精度な定量結果を得るには、透過エネルギー値がアナライザーの透過関数に及ぼす効果を十分考慮する必要がある。

2. 相対感度法による定量分析

XPSによって元素組成比を求める場合、通常使用されるのは相対感度因子と呼ばれる係数を用いて測定されたピークの面積強度を規格化して計算する方法である。式で表せば

$$Ca/Cb=(Ia/Sa) / (Ib/Sb) \quad (1)$$

となる。ここで Ca,Cb は各元素 A,B の濃度、Ia,Ib は A,B のピーク面積、Sa,Sb は A,B の相対感度因子である。

この(1)式自体が多くのか(かなり非現実的な)仮定を含んでおり、高い精度で定量が行えるものではない。しかも前段でも述べたように分光器の透過エネルギーや電子光学系の動作モード(例:静電レンズを使用するか電磁レンズを使用するか、分析領域をX線の照射領域全体とするか視野制限を行うか)などによってこの相対感度因子は変動する。表面分析研究会でもこの問題が再三議論されており、最近では2000年第1回の研究会において吉武が機関間の共同実験の結果を用いて、強度軸の校正における透過関数補正の必要性を指摘している。[1]

実際に目的元素のIを測定した場合と全く同じ条件で測定した相対感度因子Sの値を使用すれば、この影響による定量精度の低下は防止できるが、現実には全ての動作条

件でのSを準備することは困難である。それに代わる方法として現実的なのは、使用される可能性のある全ての動作条件について装置の透過関数を予め測定しておくという方法である。その様な情報が得られていれば、実測スペクトルをもとにして、相対感度因子算出に用いたときと同じ条件でその試料を測定した場合のスペクトルを計算で推定することが出来る。分析装置付属のデータ処理ソフトウェアにその様な補正の仕組みを実装した例もある。

3. 透過関数を考慮した定量分析

定量分析の精度向上のためには装置の透過関数に注意を払うべきである、ということはかなり以前から指摘されている。Berresheimらは、透過エネルギーで規格化したXPSピークの積分強度を、光電子の運動エネルギーと透過エネルギーの比(減速比=Bf)に対してプロットしたグラフを用いた透過関数の評価方法を提案している。[2] 便宜上本稿ではこのグラフをBerresheimプロットと呼ぶことにする。本プロットがピークの結合エネルギーに依存せずに同一の形状となるような装置を「透過関数が自己完結的」な装置と呼び、その場合は一つのピークについてBfを変化させたときの強度の変化を測定することで、任意のピークに対する透過関数の形を知ることが可能になる。特に理想的な装置においては、減速比Bf=3を境として、それ以下ではBerresheimプロットが一定値を、またそれ以上ではBfに反比例することになる。堂前らは実際に市販の装置を使用して、様々な結合エネルギーのピークについてBerresheimプロットを求め、1つの装置について透過関数が自己完結的であることを確認している。[3]

4. 透過関数の挙動の実測例

Fig.1は著者が実際に市販の装置2機種について、Cu2p_{3/2}およびCu3pピークを用いてBerresheimプロットを求めたものである。光源はAl単色光を使用しているのでピークの運動エネルギーはそれぞれ

553eV,1410eVとなる。上段の「装置A」は透過関数が自己完結的な例で、Berresheim プロットがなだらかな曲線となり両ピークについてほとんど重なり合っている。それに対して下段の「装置B」では Berresheim プロットは急峻に変化している上に、低エネルギーと高エネルギーのピークで重なり合う領域は限られている。このことは、装置Bは装置Aより精度が劣っている、という事を意味するものではない。しかしながら、Aの装置では透過関数の自己完結性を利用して、より広い範囲で透過関数を計算のみで補正することが出来るのに対し、Bの装置では実際に使用する減速比での透過関数をきちんと実験などで把握しておかないと定量精度が低下することを意味している。 Fig.2 は Fig.1 に示した 2 機種種の装置でアナライザーの透過エネルギーを変化させて測定し

た際の Cu2p3/2 と Cu3p ピークの強度比をプロットしたものである。装置Bでは特に低透過エネルギー（高分解能）で測定した場合に Cu2p3/2 の相対強度が、装置Aの場合に比べ大きくなっているのが特徴的である。

5. 過関数補正の実例

前出の「装置B」を用いて様々な透過エネルギー値で Au+Cu(50at. %-50at. %) 合金の定量分析を行った結果を Fig.3 に示した。実線は透過関数の補正を行わず既知の相対感度のみで校正したもの、破線は実際に各透過エネルギーで純金及び純銅試料を測定して相対感度係数を求めたもの(A法)、そして2点鎖線は Fig.1B の、減速比 20 ~ 100 程度の領域の傾きを使用して透過関数を推定して補正を行ったもの(B法)である。

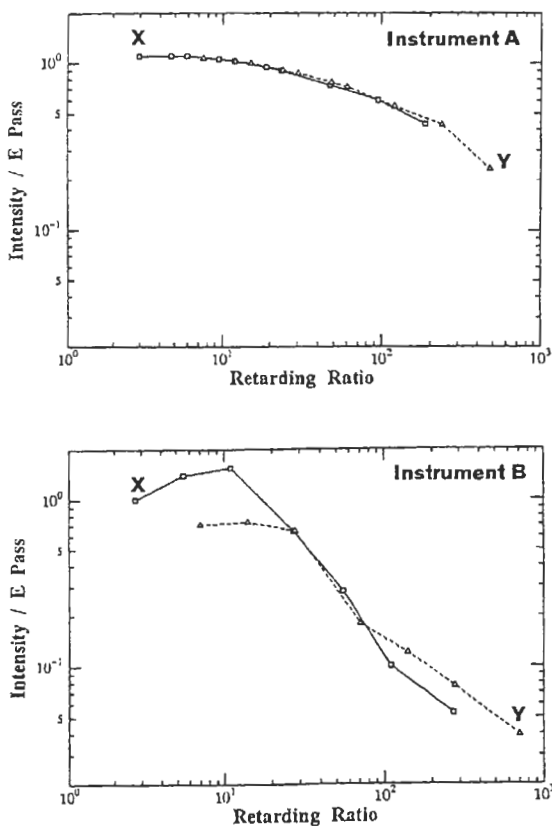


Fig. 1 Berresheim plots for two types of XPS spectrometers for Cu2p3/2(Ek=553eV; X) and Cu3p(Ek=1410eV; Y) photoelectron peaks.

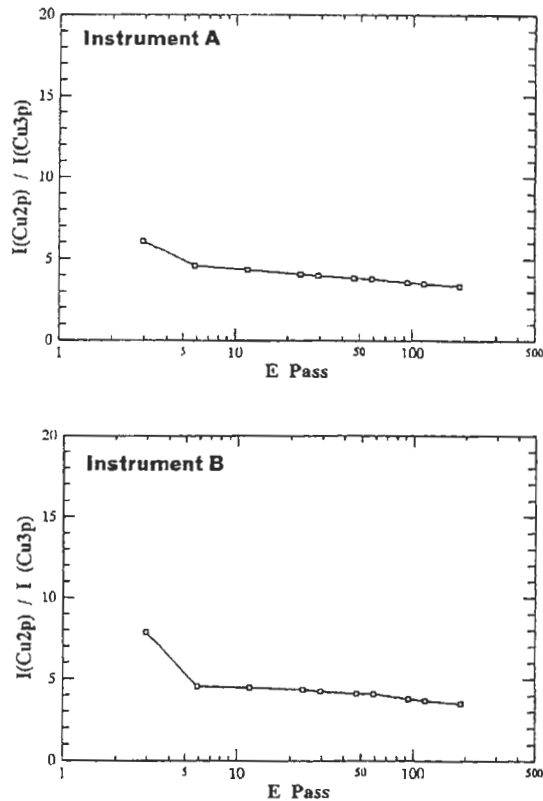


Fig.2 The XPS intensity ratio of two peaks from a copper sample (Cu2p3/2 and Cu3p) for different pass energies. The two instruments A and B are the same ones for Fig.1.

本実験結果より、特に高分解能で測定した際に、透過関数の補正を行わないと金濃度が低値を示す結果が得られた。透過エネルギー30eV,50eVにおいてA法で金濃度が低値を示した理由については明確に判明していない。

6. 結言

XPSによる定量について、現場の多くの分析者が本稿に述べたような問題の存在することは承知していても、実際の分析にその補正を行っている事例はあまり多くない。透過エネルギーが10eV以下といった極端に低い、あるいは100eV以上といった極端に高い値でない場合は、透過関数の補正を無視しても最終的な定量値の誤差への寄与は他の誤差要因と比べて相対的にそう大きくない場合が多い。しかし、定

量分析の高精度化を目指すならば、実現可能な範囲で一つ一つの誤差要因を最小化する必要があるので、透過関数の寄与も十分考察するべきである。

謝辞：本稿で使用したデータの取得に際しアルバック・ファイ、田中彰博氏に助力いただいたことに謝意を表す。

REFERENCES

- [1] 吉武道子, Journal of Surface Analysis, 7, 17-26 (200).
- [2] K.Berresheim, M.Mattern-Klosson and M.Willmers, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 341, 121-124 (1991).
- [3] 堂前和彦、田中彰博, Journal of Surface Analysis, 2, 316 (1996).

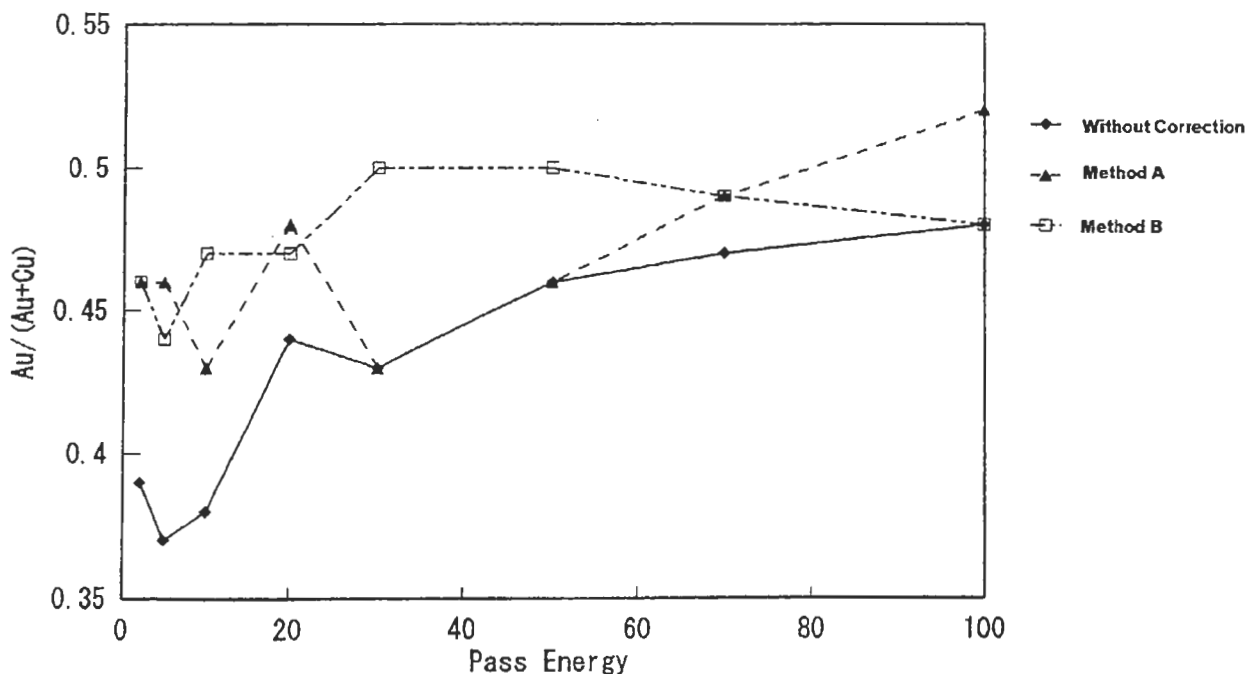


Fig.3 The effect of transmission energy correction for quantitative analysis of an Au-Cu alloy sample by XPS spectra obtained by the Instrument B for Figs. 1 and 2. Correction method A is normalized by the intensities of XPS peaks obtained by pure Au and Cu samples for each pass energy. Method B is corrected with estimated transmission function calculated by the result shown in Fig.1B.