

話題

ISO における AES のエネルギー軸校正法

橋本哲¹、田沼繁夫²

¹ 鋼管計測 (株) 〒210-0855 川崎市川崎区南渡田町 1-1

² 物質・材料研究機構、材料研究所 〒305-00475 つくば市千現 1-2-1

e-mail : sahasimo@kks.keihin.nkk.co.jp

(2002 年 2 月 20 日 受理)

ISO 規格化が進んでいる、化学状態分析用の高エネルギー分解能モードおよび元素分析用の低エネルギー分解能でのオージェ電子分光装置のエネルギー軸の校正法に関して紹介した。低エネルギー分解能の規格では、運動エネルギー軸の補正法を規定されており、高エネルギー分解能の規格では、運動エネルギー軸の不確かさおよびその補正法、および校正の日程が規定される。

Calibration of energy scale for AES in ISO standards

Satoshi Hashimoto¹ and Shigeo Tanuma²

¹ Kokan Keisoku K.K., 1-1 Minamiwatarida, Kawasaki 210-0855, Japan

² National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, 305-0047, Japan

e-mail : sahasimo@kks.keihin.nkk.co.jp

(Received: Feb 20, 2002)

Calibration methods of kinetic energy scale for Auger electron spectrometer, which ISO standardization procedure have been progressing, was reviewed. The standards are for chemical state analysis and medium energy resolution for elemental analysis. The standard plans for the medium energy resolution specifies the method for the correction of the energy scale. The standard for the high energy resolution specifies the method for the calibration to estimate uncertainty, to correct the kinetic energy scale and to establish the calibration schedule.

1. はじめに

ISO TC201/SC7 では、AES の国際標準化を目指して、AES のエネルギー軸の校正法や強度軸の校正法の標準化を行っている。今回は、現在進んでいるエネルギー軸の校正法の概要を示す。すでに ISO 化されている XPS のエネルギー軸の校正法[1, 2]と同様の方法であり、この XPS の規格が AES におけるエネルギー軸の校正法を理解する上で参考になる。

本 AES のエネルギー軸校正の標準では、校正をする時期、エネルギー軸の直線性をテストする方法、エネルギー軸の不確かさの確認法、エネルギー軸の校正法、95%の信頼性でエネルギー軸の校正の不確かさを決める方法が記述されている。AES のエネルギー軸の校正に関する規格として、化学状態分析用の高エネルギー分解能のもの、元素の定性分析や定量分析用の低エネルギー分解能のものの2つの規格が検討されている。

本稿では、この規格の概要を述べるとともに、この規格の実用性について述べる。

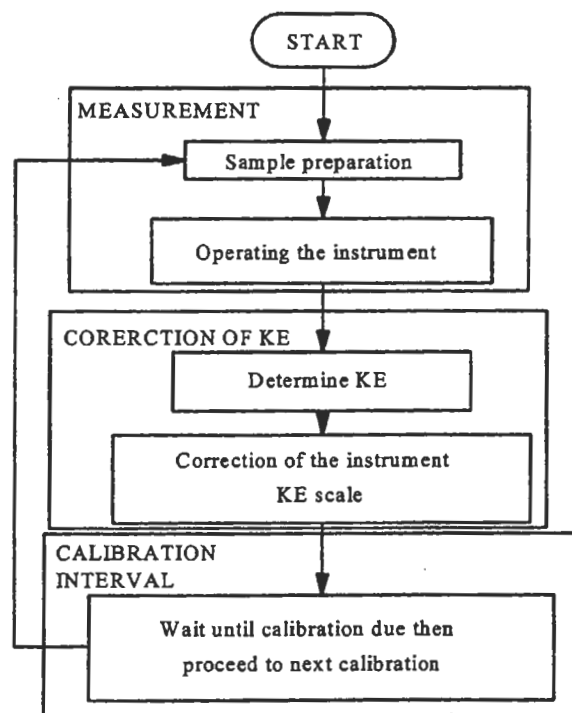


Fig. 1 Calibration procedure of kinetic energy scale of AES spectrometer with medium energy resolution.

Table 1 The reference values for the kinetic energies referenced to the vacuum level [3-5]. The vales in brackets are referenced to the Fermi level.

Peak Number	Assignment	Kinetic Energy (eV)	
		Direct spectra	Differential Spectra
1	Cu M _{2,3} VV	58 (62)	60 (64)
2	Cu L ₃ VV	914 (919)	915 (920)
3	Al KL _{2,3} L _{2,3}	1388 (1393)	1390 (1395)
4	Au M ₅ N _{6,7} N _{6,7}	2011 (2016)	2021 (2026)

2. 低エネルギー分解能測定用の校正

3eV 以下の低エネルギー分解能で測定する場合、AES 分光器を校正するのは、高エネルギー分解能

測定用の校正に比べて単純である。測定モードは、積分型スペクトルあるいは微分型スペクトルのいずれの場合にも適応できる。校正には、Cu と Au または Al の 2 つの純物質を用いる。

3 章で示すような高エネルギー分解能測定用の校正で行うエネルギー軸の再現性と直線性の評価はする必要が無く、Table1 に示したように与えられている参照運動エネルギー値[3-5]とのズレを評価し、これに合うようにエネルギー軸を補正する。なお、例えば、積分型で測定する場合 Cu LVV が 914eV (真空準位基準で) となるように補正するように、エネルギー値を整数一桁まで補正するだけでよい。さらに、校正時期も、2eV を越えない時期、あるいは、3ヶ月に 1 回の校正間隔で充分である。

3. 高エネルギー分解能測定用の校正

Cu と Au または Al の 2 つの純物質を試料として、AES 分光器の校正を行う。この場合、積分モードで測定した AES スペクトルを用いる。校正の基本は、Seah らが示している Cu MVV, Cu LVV, Al KLL, Au MNN などの AES スペクトルのピークの運動エネルギー値[4-6]を基準にして、それぞれのラボの AES 分光器を校正する。そのエネルギーを Table1 に示した。ここで、エネルギーはフェルミ準位を基準としている。なお、この基準は、エネルギー分解能が、 $\Delta E/E$ 一定モードの時 0.2% 以下、あるいは ΔE 一定モードの時 1.5eV 以下の分解能で、一次電子のエネルギーが 5~10kV の場合に適応される。

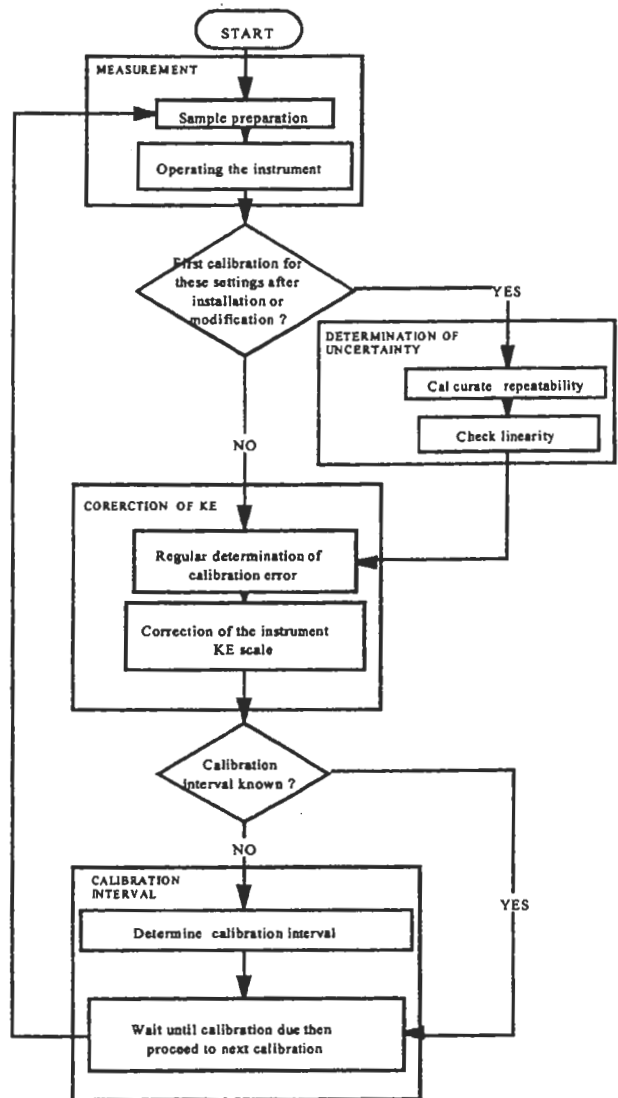


Fig. 2 Calibration procedure of kinetic energy scale of AES spectrometer with high energy resolution.

まず、制御系の安定性や試料の位置、スペクトルの統計ノイズなどを含んだ分光器のエネルギー軸の再現性を、2つの試料から得られる異なる

Table 2 The reference values for the peak positions on the kinetic energies scale [4-6]. The kinetic energy is referenced to the Fermi level.

Peak Number	Assignment	Kinetic Energy (eV)
1	Cu M _{2,3} VV	62.37
2	Cu L ₃ VV	918.69
3	Al KL _{2,3} L _{2,3}	1393.09
4	Au M ₅ N _{6,7} N _{6,7}	2015.80

3つのピーク位置を繰り返し測定することで得られる標準偏差を用いて、評価する。

次に、2つの離れた運動エネルギー (Cu LVV の 918.69 eV と Al KLL の 393.09 eV あるいは Au MNN の 2015.80 eV : いずれもフェルミ準位基準) の測定値と基準値との比較から、分光器の直線性を評価する。この両者を合わせて、校正の95%での不確かさと校正のズレを評価できる。この再現性と直線性の評価は、分光器の改造など大きな変更が加えられていなければ、一度評価されていれば十分である。すなわち、これらのパラメータが分かっている場合は、以下のエネルギー軸の校正だけを適当な間隔で行うだけでよい。

以上の、校正を行い、分光器の再現性と直線性が、分析者が必要とするエネルギーの許容限界内にあることを確認した上で、エネルギー軸を運動エネルギーの基準値に補正する。

一般には、分光器のエネルギー軸は、時間とともに変化して、いつかは許容値を越える。そこで、一定期間、少なくとも1月に1回は、ズレ量を評価し、エネルギー軸がずれていないことを確認する事が必要である。分光器の基準値からのズレ量の経時変化を管理図に記録しておき、校正の時期の間隔を評価する。一度、間隔がわかれば、その間隔で、運動エネルギーの補正を行う。校正間隔は、分析ラボで必要なエネルギー値 (例えば 0.2 eV) を越えない期間、あるいは、1ヶ月に1回の校正を行う。

4. AESエネルギー軸校正の実際

分光器の軸目盛りを正しく設定しておくことは、状態分析の場合のみならず、元素の定性分析においても、重要である。AESはXPSほど、高エネルギー分解能での測定をすることは少ないが、物質によっては、AESを用いた状態分析は重要であり、有用である。このような実験・試験をするラボにおいては、高エネルギー分解能用の校正が必要であろう。さらに、そのエネルギー軸の基準はフェルミ準位を基準となっていることに注意しておく必要がある。

また、定量・定性・深さ方向分析・マッピング・線分析だけを行うラボでは、低エネルギー分解能用の校正が必要であろう。この場合のエネルギー基準は、通常良く使われている、真空準位基準でも、フェルミ準位基準でも良い。

状態分析用の高エネルギー分解能用の規格に従うと、XPSのエネルギー軸の場合[1, 2]と同様、最初の校正用の測定(再現性と直線性の評価)には、ほぼ丸1日かかる。ピーク位置を決定するための計算には、さらに手間がかかる。しかし、一度これらパラメータがわかった後のエネルギー軸の補

正は、手間ではない。また、元素分析用の低エネルギー分解能用の規格は、高エネルギー分解能用のものと比べて、2度目以降の校正と同程度の手間で済む。

一般に使われている商用のAES分光器のエネルギー軸は、再現性や直線性は大きく外れているようなことは無く、装置導入時などに一度調整されていれば、よほどのことがない限り装置の調整は必要がないものと思われる。ただし、エネルギー軸のずれは生じることが予想されるので、定期的なエネルギー軸目盛りの補正は必要であろう。

5. まとめ

本稿では、現在ISO化が進んでいるAES分光器のエネルギー軸の校正法について示した。

ここでは、化学状態分析用の高エネルギー分解能と通常元素分析用低エネルギー分解能の校正との2種の規格化が別々に進んでいる。本稿では、それぞれを合わせて示した。これらの校正では、異なる運動エネルギーを持つCu, Au, Alを用いて測定した運動エネルギーを、文献で示された参照値に、許容誤差限界を越えない期間で、補正する。特に、高エネルギーの分解能が必要な場合は、95%の信頼性で、分光器の不確からしさを、エネルギー軸目盛りの再現性と直線性を評価する。また、その校正をする周期についても規定されている。

(文献)

- [1] ISO 15472 (2000).
- [2] 橋本哲、田沼繁夫、J. Surf. Anal., **8**, 166 (2001).
- [3] M. P. Seah, J. Electron. Spec., **97**, 235 (1998).
- [4] M. P. Seah, G. C. Smith and M. T. Antony, Surf. Interface. Anal., **15**, 293 (1990).
- [5] M. P. Seah and I. S. Girmore, J. Electron. Spec., **83**, 197 (1997).
- [6] M. P. Seah and G. C. Smith, in *Practical Surface Analysis vol1*, ed. by D. Briggs and M. P. Seah, John Wiley & Sons, Chichester (1990) 531.