

連載 (講義)

Common Data Processing System Version 10 の使用法 — (5) 装置校正 —

吉原 一紘*

オミクロンナノテクノロジージャパン(株)

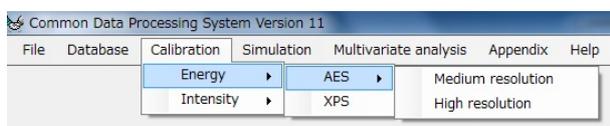
〒140-0002 東京都品川区東品川 3-32-42 IS ビル

*k.yoshihara@omicron.oxinst.com

(2014年4月18日受理)

7. 装置校正

COMPRO には分析装置のエネルギー軸, 及び強度軸の校正を ISO で決められた方法に従って実施する手続きが組み込まれている。メニュー画面の [Calibration] をクリックすると校正すべき対象を選択する画面が現れる。



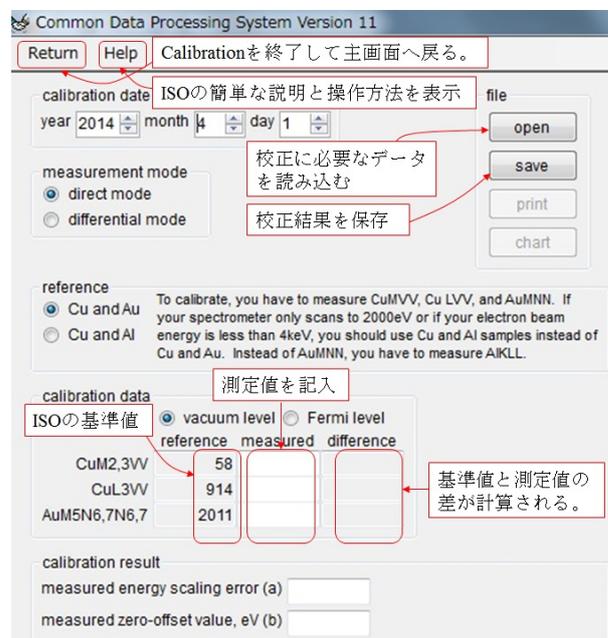
校正する対象として, エネルギー軸か強度軸かを選択する。

7.1. AES のエネルギー軸の校正

AES の場合は分光器の分解能に対応して [Medium resolution] と [High resolution] のいずれかを選択する。

7.1.1. [Medium resolution]

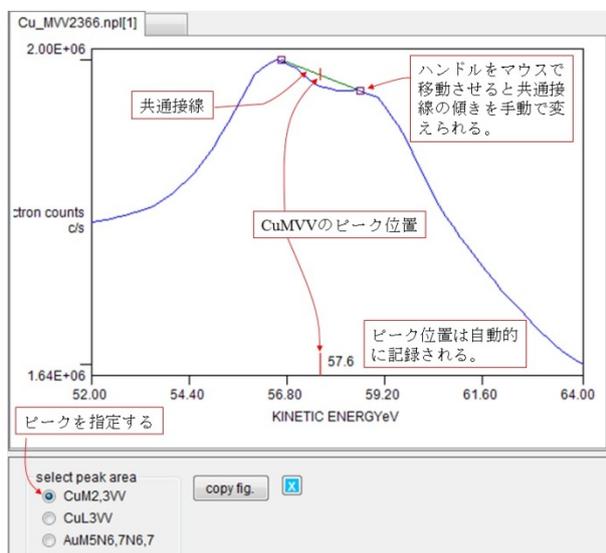
校正方法は ISO17973 で規格化されている。 [Calibration] - [Energy] - [AES] - [Medium resolution] を選択すると, 次の画面が現れる。



データが [direct mode] か [differential mode] のいずれで取得されたかを指定する。次に, 校正に使用した試料が Cu と Au あるいは Cu と Al のいずれの組み合わせかを指定する。対象とする分光器によって試料の選択が異なるので, ISO17973 を参照すること。さらにピーク位置を測定したときの基準が真空基準かフェルミ基準かを指定する。

指定されたピークのエネルギー位置を測定して記入すると, COMPRO は ISO で定義されたピーク位置の基準値との差を記録して, 校正結果を表示する。ピーク位置の決定方法は ISO17973 に決められている。COMPRO では取得したスペクトルデータを

[open]ボタンをクリックして読み込むと、自動的に ISO17973 に従った方法でピーク位置を決定して記録する。例として CuMVV ピーク位置決定を COMPRO 上で行う方法を次図に示す。CuMVV はダブルレットピークとして観測されるが、ISO17973 では、ピーク位置をダブルレットピークの共通接線の中間点としている。COMPRO ではその値が左側画面の測定値の欄に記入される。なお、校正に使うスペクトルは原則としてエネルギー間隔はおおよそ 0.1eV 以下とされているので、それ以外のスペクトルデータが入力されると警告文が現れるが、無視して校正を続けることは可能である。



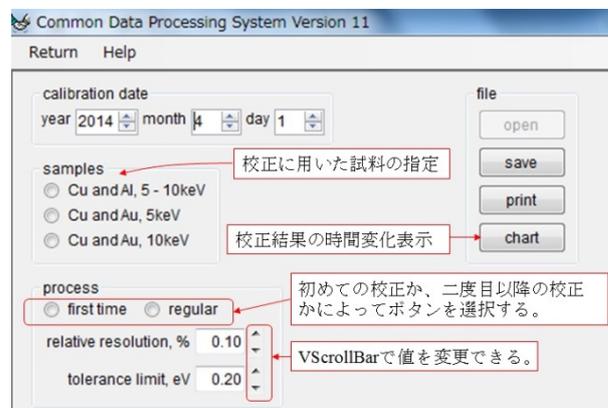
要求された3種のピーク位置の入力が終了すると校正結果と分光器の状態の判定結果が表示される。校正結果は自動的にコンピューターに記録される。

calibration data			
		<input checked="" type="radio"/> vacuum level	<input type="radio"/> Fermi level
	reference	measured	difference
CuM2,3VV	58	57.6	-0.4
CuL3VV	914	915.6	1.6
AuM5N6,7N6,7	2011	2010.2	-0.8

calibration result	
measured energy scaling error (a)	-0.0003
measured zero-offset value, eV (b)	0.43
The instrument is in calibration.	

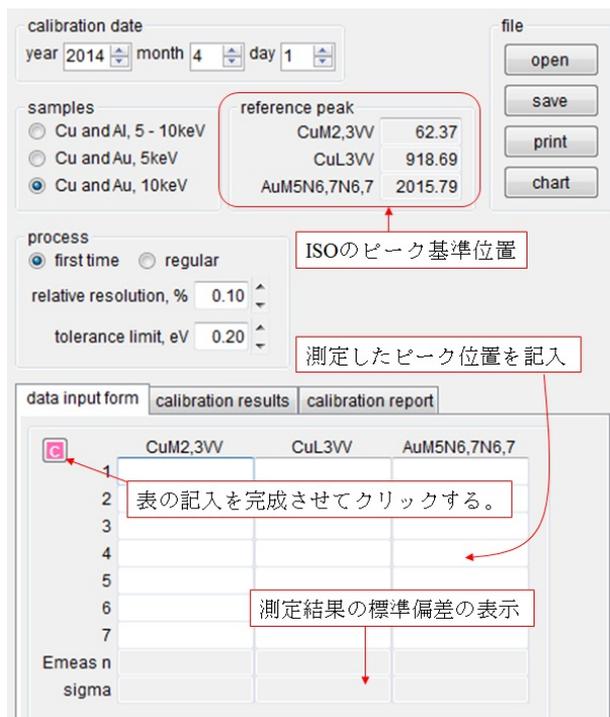
7.1.2. [High resolution]

校正方法は ISO17974 で規格化されている。[Calibration] - [Energy] - [AES] - [High resolution]を選択すると、下の画面が現れる。



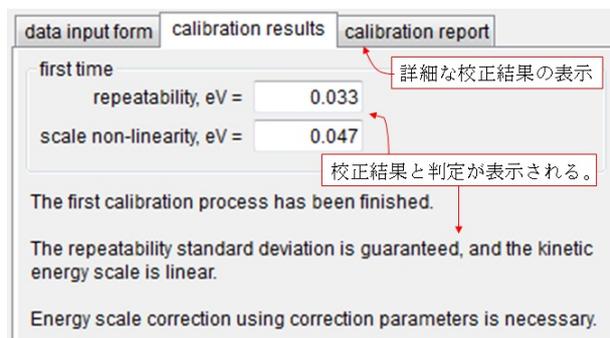
校正に用いる試料は分光器によって異なるが、CuとAlまたはAuを選択する。校正を初めて行う時([first time])と二度目以降([regular])とではデータの取得方法が異なるので、どちらかを選択する。次に使用している分光器の相対分解能を指定する。また、どの程度までエネルギー値の誤差を許容するかはユーザーに任されている。COMPROには推奨値があらかじめ入力されているが、ユーザーはVScrollbarで数値を変更できる。試料の指定、[first time]か[regular]かの選択が終了すると、次に進む。校正を初めて行う時([first time])を選択した時には次画面が現れる。

この場合は、CuMVV, CuLVV, AuMNNの三種類のピーク位置をそれぞれ7回ずつ測定し、次画面の表に記入する。ただし、[Medium resolution]の場合と同様に、測定したスペクトルを[open]ボタンをクリックして呼び出すと、それぞれのピーク位置をISOに決められた方法により測定して、自動的に表に記入する。すべてのピーク位置の記入が終了したら、表の左上にある[C]ボタンをクリックする。



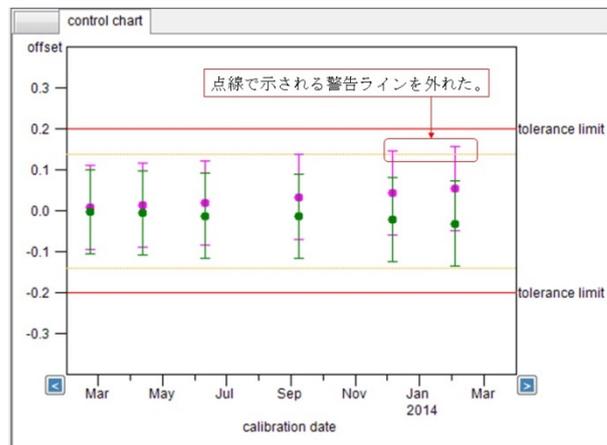
ピークごとに測定値の平均値、および標準誤差が計算されて、ISO で定義されたピーク位置との差を基に校正結果が求められて、表示される。ISO に規定される精度で校正結果が得られない場合には、エラーメッセージが出て校正結果は破棄される。エラーメッセージには校正として何が不十分かを記述してあるので、それを基に再測定を行うことが求められる。

校正結果が得られると、[calibration results]タブに次図に示すように報告される。詳細な校正結果を表示させたいときには[calibration report]タブをクリックする。校正結果は自動的にコンピューターに記録される。



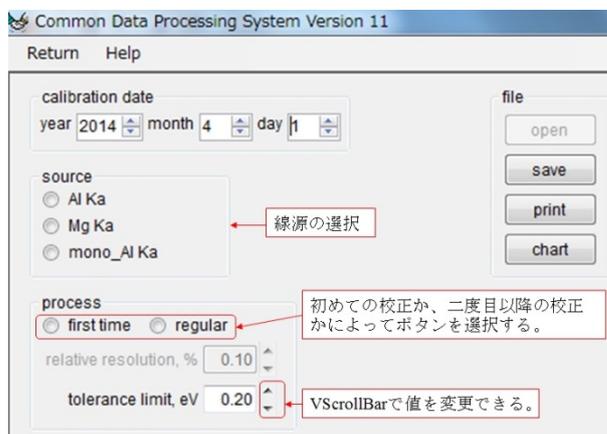
次回以降の校正には[regular]ボタンを選択する。[regular]の場合には2種類のピーク(例示の場合はCuMVV と AuMNN)位置を測定すれば良い。初回([first time])の時の校正精度によって、ピーク位置を2回ずつ測定するか、あるいは1回で良いかが指示される。[regular]測定の時期に関しては ISO17974 を参照してほしい。

校正結果の時間変化は[chart]ボタンをクリックすると次画面のように表示され、二つのピーク位置の標準値からの「ズレ」の時間による変化が示される。ピーク位置が設定した許容範囲(グラフには破線で警告ラインも表示されている)を外れた場合には装置の校正が必要となるが、詳細は ISO17974 を参照すること。



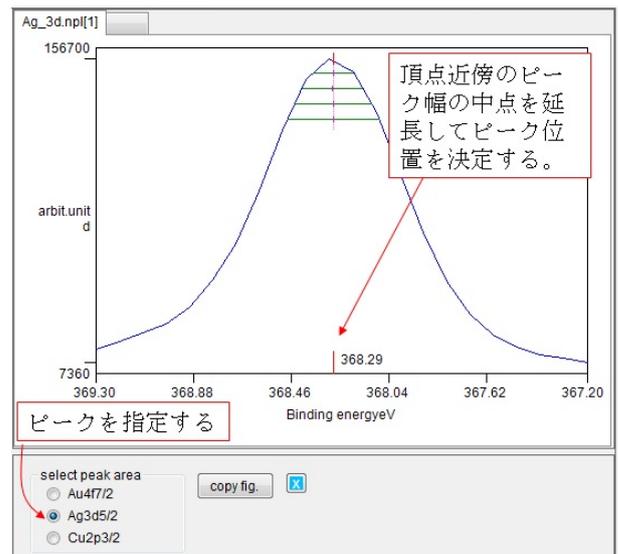
7.2. XPS のエネルギー軸の校正

校正方法は ISO15472 で規格化されている。[Calibration] - [Energy] - [XPS]を選択すると、下の画面が現れる。



線源を選択し、校正を初めて行う時 ([first time]) と二度目以降 ([regular]) とではデータの取得方法が異なるので、どちらかを選択する。どの程度までエネルギー値の誤差を許容するかは COMPRO には推奨値があらかじめ入力されているが、ユーザーは VScrollbar で数値を変更できる。試料の指定、[first time]か[regular]の選択が終了すると次に進む。校正を初めて行う時 ([first time]) には次の画面が現れる。

例示の場合は monochromatic Al 線源を使う場合である。Au4f7/2, Ag3d5/2, Cu2p3/2 の三種類のピーク位置をそれぞれ 7 回ずつ測定し、次画面の表に記入する。ただし、AES の場合と同様に、測定したスペクトルを[open]ボタンをクリックして呼び出すと、それぞれのピーク位置を ISO に決められた方法により測定して、自動的に表に記入される。すべてのピーク位置の記入が終了したら、表の左上角にある[C]ボタンをクリックする。



ピークごとに測定値の平均値、および標準誤差が計算されて、ISO で定義されたピーク位置との差を基に、校正結果が求められ表示される。ISO に規定される精度で校正結果が得られない場合には、AES の場合と同様にエラーメッセージが出て校正結果は破棄されるので、再測定を行うことが求められる。

校正結果が得られると、[calibration results]タブに次画面に示すように報告される。詳細な校正結果を表示させたいときには[calibration report]タブをクリックする。校正結果は自動的にコンピューターに記録される。

reference peak	
Au4f7/2	83.96
Ag3d5/2	368.21
Cu2p3/2	932.62

例として Ag3d5/2 ピーク位置決定を COMPRO 上で行う方法を下図に示す。ISO15472 では、ピーク頂点近傍のピーク幅の中心を延長してピーク位置を求めることになっている。COMPRO ではその値が左側画面の測定値の欄に記入される。

次回以降の校正には[regular]ボタンを選択する。[regular]の場合には2種類のピーク位置(例示の場合は Au4f7/2 と Cu2p3/2)を測定すれば良い。初回の時の校正精度によって、ピーク位置を2回ずつ測定するか、あるいは1回で良いかが指示される。[regular]測定の時期に関しては ISO15472 を参照してほしい。

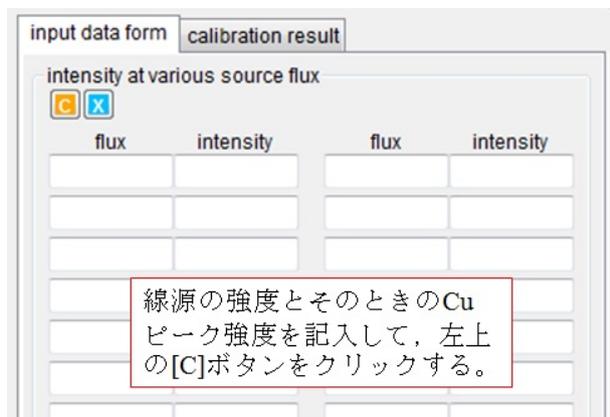
校正結果の時間変化は[chart]ボタンをクリックすると AES の場合と同様に表示される。

7.3. 強度軸の直線性の校正

ISO21270 には強度軸の直線性の校正方法として2種類の方法が規格化されている。一つは線源の強度を変化させてピーク強度を測定して、校正する方法で、もう一つは高い線源強度と低い線源強度で測定した二つのスペクトルの比から校正する方法である。

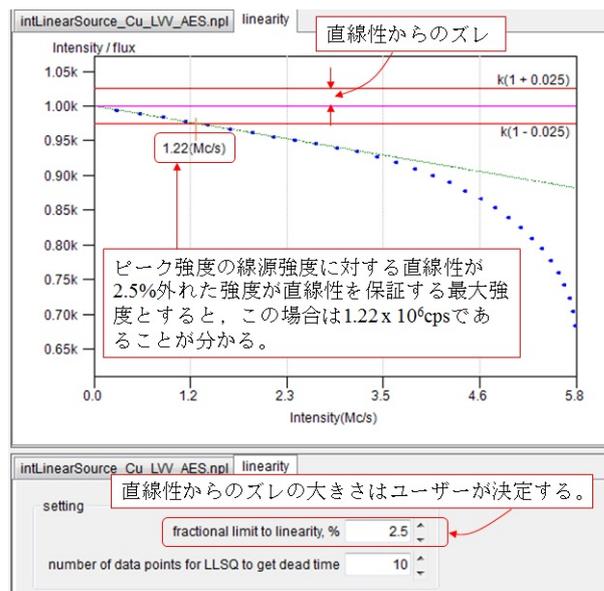
7.3.1. 線源強度変化法

この方法は通常は AES の強度軸校正に適用される。[Calibration] - [Intensity] - [Linearity] - [Varying source flux]を選択すると、次画面が現れる。AES の場合には線源強度を30段階変化させて、CuLVVピーク強度を測定して表に記入して[C]ボタンをクリックすれば校正結果が得られる。

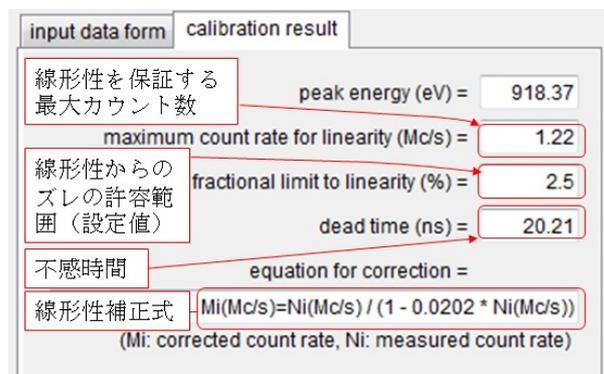


COMPRO では線源強度を変化させて取得した CuLVV (multi block 形式で保存) のスペクトルがあれば自動的にピーク強度を測定して表に記入する。

ピーク強度の線源強度に対する線形性がどの程度まで保証されるかを決定することが校正の目的であるので、線源強度とピーク強度の比が線源強度に対してどのように変化するかを示すことが必要となる。データを入力して[C]ボタンをクリックすると COMPRO は次画面のような結果を表示する。

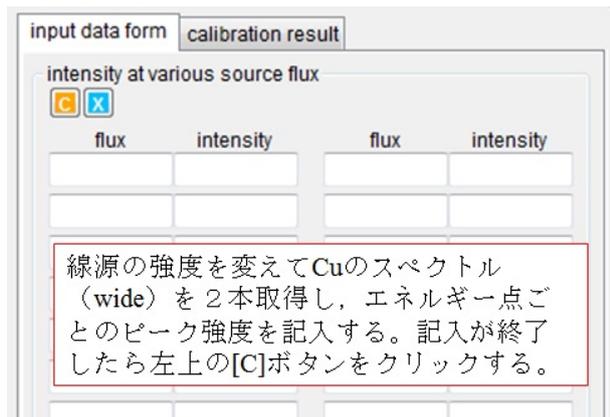


直線性からのズレを 2.5%まで許容するならば、 1.22×10^6 cps までのピーク強度は直線性を有することがわかる。さらに不感時間や直線性の補正式などのデータも次図のように同時に表示される。



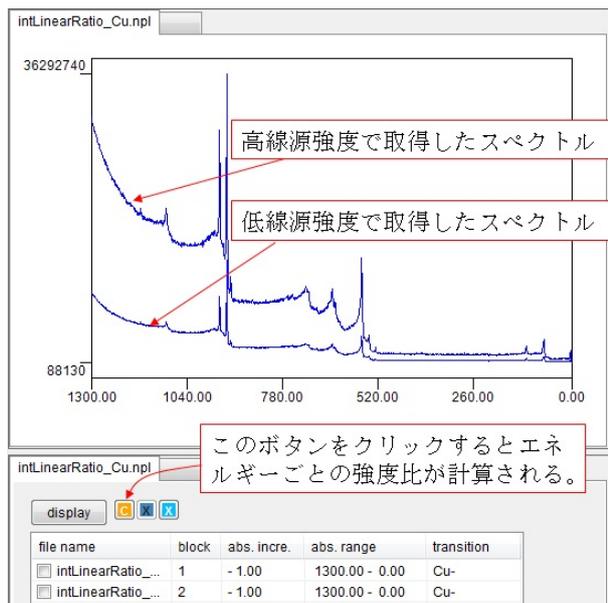
7.3.2. スペクトル強度比法

この方法は通常は XPS の強度軸校正に適用される。[Calibration] - [Intensity] - [Linearity] - [Spectra ratio]を選択すると、次の画面が現れる。

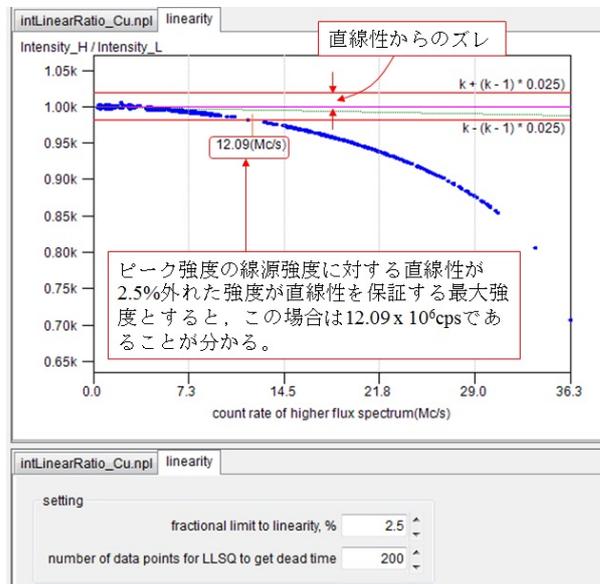


線源の強度を変えて Cu のスペクトル (wide) を 2 本取得し、2 本のスペクトルの全てのエネルギー点ごとのスペクトル強度を計測し、その強度比を求め、表に記入する。線源の強度は 2 本のスペクトルの最高強度値がおおよそ 1(low):4(high)になるように選択する。手作業で 2 本のスペクトルの強度を表に記入して [C] ボタンをクリックすれば校正結果が表示される。

COMPRO は線源強度を変えて取得した Cu のスペクトルデータ (multi block) があれば、表に記入することなしに、自動的にエネルギーごとのスペクトル強度比を求めて校正結果を表示することが出来る。次画面に例を示す。



横軸に高線源強度で取得したスペクトル強度、縦軸に高線源強度と低線源強度で取得したスペクトルの強度比をプロットした図が表示される。



結果は前項で述べた線源強度変化法と全く同様に求められ、線形性を保証する最高カウント数を求めることが出来る。

7.4. 強度軸の再現性及び定常性

ISO24236 には AES, ISO24237 には XPS の強度の再現性と定常性に関する校正法が規格化されている。AES の場合は CuMVV と CuLVV のピーク強度比、XPS の場合は Cu2p3/2 と Cu3p のピーク強度比を測定し、再現精度 (repeatability) と恒常性 (constancy) を判定する。[Calibration] - [Intensity] - [Repeatability and constancy] を選択すると、次の画面が現れる。

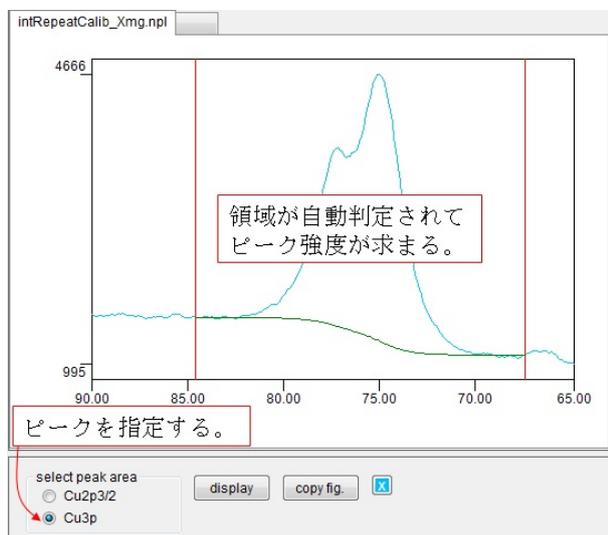


初めて校正する場合には、手法を選択した後 [repeatability] ボタンを選択すると次画面が現れる。

例として XPS(mono Al)を選択した場合を示す。再現性の許容限界はユーザーが設定できる。なお、COMPRO には推奨値が設定されている。

	Cu2p3/2	Cu3p	ratio
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
average			
sigma, %			

指定されたピーク強度を7回測定して表に記入することが必要であるが、Cu ピークを7回計測したデータファイルがあれば、COMPRO は[open] ボタンをクリックすることによりそのファイルを読み込んで、次画面のように指定の Cu ピーク強度を自動計測し、表に記入する。



[C]ボタンをクリックすると校正結果が次画面のように表示される。校正結果は自動的にコンピューターに保存される。一度[repeatability]を校正しておけば、次回以降は[constancy]を選択すれば良い。[constancy]の場合は指定されたピーク強度をそれぞ

れ2回ずつ測定すれば良い。[constancy]の時間変化は[chart]ボタンをクリックすれば表示される。

data input form		calibration results		
repeatability	ユーザー許容値	強度測定の再現性の精度		
tolerance limit, %	4			測定値
average value		Cu2p3/2	Cu3p	ratio
rel. std. deviation, %		29785.97	14660.63	0.49
uncertainty, %		0.52	0.77	1.16
		1.36	1.99	3.02

8. 参考文献

装置校正に関する ISO 規格は次の通りである。

1. ISO 17973 - Medium-resolution Auger electron spectrometers - Calibration of energy scales for elemental analysis
2. ISO 17974 - High-resolution Auger electron spectrometers - Calibration of energy scales for elemental analysis and chemical state analysis
3. ISO 15472 - X-ray photoelectron spectrometers - Calibration of energy scales
4. ISO 21270 - X-ray photoelectron and Auger electron spectrometers - Linearity of intensity scale
5. ISO 24236 - Auger electron spectroscopy - Repeatability and constancy of intensity scale
6. ISO 24237 - X-ray photoelectron spectroscopy - Repeatability and constancy of intensity scale

今回は ISO 規格の内容の説明は省略し、COMPRO を用いた操作方法に限って説明した。COMPRO では、それぞれの画面で[Help]-[Tip]を選択すれば、対応する ISO 規格の簡単な説明が表示されるので、それを参照すればおよそのことは理解できるが、詳細は ISO 規格を参照してほしい。また表面分析研究会では ISO 規格に関する講習会を開催しているので、参加されることをお勧めする。