

掲示板

XPSワーキンググループ活動報告 –ミニラウンドロビンテストの速報–

當麻 肇*

株式会社日産アーク, 〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町1番地

*tohma@nissan-arc.co.jp

(2008年7月29日受理)

1. はじめに

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy : X線光電子分光法) は, X線によって試料を励起し, 試料表面の数 nm から放出される光電子のエネルギーを分析する手法である。「電子分光」としての側面と「表面分析」としての側面を持ち, 現在の材料研究・開発には不可欠な分析となっている。表面分析研究会 (SASJ) では前身となる VAMAS-SCA- Japan の時代から「標準化」をテーマとして, 材料別分科会 (有機, 無機, 金属, 電子), プロジェクト活動 (SERD/深さ方向分析, 試料損傷, 表面汚染炭素, バックグラウンド) などを通じて分析における課題を議論してきた。

筆者は「有機材料分科会」と「試料損傷プロジェクト」に参加するなかで, 材料別分科会では「共通の材料」をベースに多くの課題の抽出と議論を行う発散的な活動, プロジェクト活動では「共通の課題」をベースとして個々の課題の解決 (現状把握) と議論を行う収束的な活動が行われてきたと考えている。今回「共通の分析手法」をベースとして発散的な活動につながることを期待して, ミニラウンドロビンテストを提案させていただいた。

今回のミニラウンドロビンテストでは XPS を対象として同一の試料を配布し, 各自の「標準的なスペクトル」測定を実施していただいた。議論の幅を広げるため, あえて目的・手順を制約しないこととした。それらの結果を測定者同士が議論することで XPS の課題の整理やスペクトルに対する理論的な理解が深まることを期待したい。

2. ミニラウンドロビンテストの募集

ミニラウンドロビンテストの提案は, まず第 31 回表面分析研究会 (大宮) でアナウンスを行い, 4

月に SASJ メーリングリストにて参加機関の募集を行った。試料は「Ag 系酸化物」と「Si 系酸化物」の 2 系統を用意した。それぞれの試料の形状は粉末である。

「Ag 系酸化物」

- Ag₂O (高純度化学製, AGO01PB, 純度 99%以上)
 - Ag₂O₂ (高純度化学製, AGO02PB, 純度 99%)
- *参考として Ag 箔 (ニラコ製, 純度 99.98%) を配布した。

「Si 系酸化物」

- Si (高純度化学製, SIE-16PB, 純度 99.999%)
- SiO (高純度化学製, SIO-05PB, 純度 99.99%)
- SiO₂ (高純度化学製, SIO-12PB, 純度 99.999%)

それぞれの試料は市販の薬品であり, 純度も高く (99%以上), 品質は安定であるものの, 「表面分析」の「標準物質 (Reference Material)」を意識されたものではないことを最初に述べておく。

3. ミニラウンドロビンテストの第一次集約

ミニラウンドロビンテストの参加申込みに対し, 各機関の希望をベースに「Ag 系酸化物」と「Si 系酸化物」に割り当てて試料を送付した。参加機関は京都大学 (菌林), コベルコ科研 (高橋), 住友金属テクノロジー (安達), 太陽誘電 (富田), 東レリサーチセンター (国須), 巴川製紙所 (村山), 奈良先端科学技術大学院大学 (岡島), パナソニックエレクトロニックデバイス (高野), 日立化成テクノサービス (渡部), 矢崎総業 (梶野), 山梨大学 (高石), 理化学研究所 (中尾) の 12 機関であった (敬称略)。

参加機関・測定者および装置に関する情報を Fig.1

～4の円グラフに示す。

今回のミニラウンドロビンテストでは、経験年数4年以下の比較的経験年数の少ないメンバーにも参加していただいた(4年以下の内訳 1.5年:1名, 2年:4名, 2.5年:1名)。使用されているX線源は圧倒的に単色化 Al-K α が多い。

業種

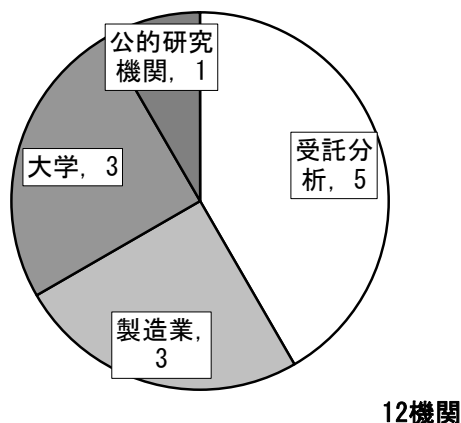


Fig. 1. Classification by industry.

経験年数

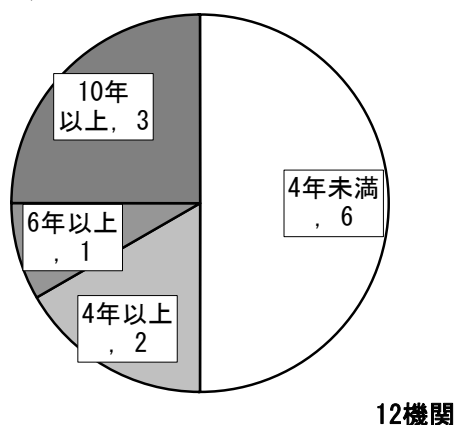


Fig. 2. Experience of operators.

装置

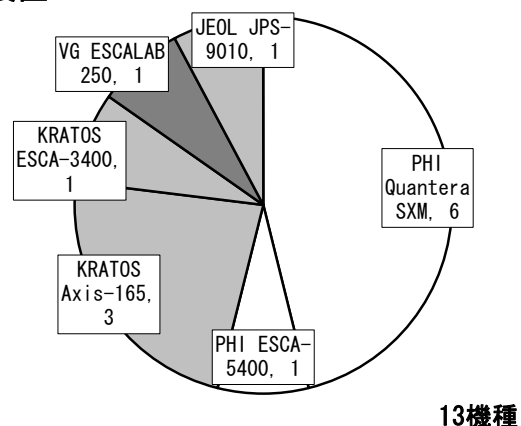


Fig. 3. Models of apparatuses.

X線源

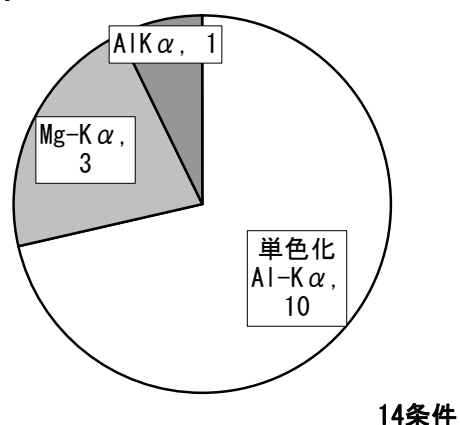
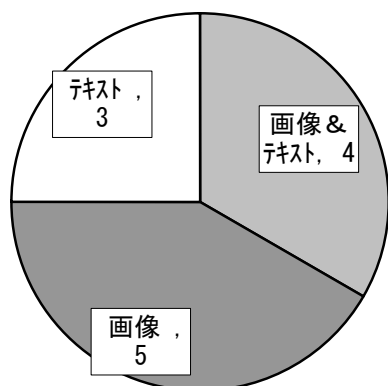


Fig. 4. Type of X-ray source.

今回のラウンドロビンテストではデータの提出形式を詳細に決めずに「デジタルデータでの提出」のみをお願いした(本来のラウンドロビンテストであれば目的に応じた出力形式を指示すべきであるが、今回は提出形式も議論の対象ととらえて、敢えて詳細な指示を決めなかった。単純なことかもしれないが、今回のラウンドロビンテストで担当者が最も困った項目かと思われる。申し訳ありませんでした)。デジタルデータを画像形式(何らかの形でスペクトルの形状がわかる状態)とテキスト形式(表計算ソフト、スペクトル解析ソフトで読み込むことを前提とした数値のみの状態)に大別した。提出されたデータの形式の情報を Fig. 5~7の円グラフに示す。参考までに、今回のラウンドロビンテストでは、装置メー

カー依存の形式（例えば PHI の Multipak 形式など）での提出はなかった。

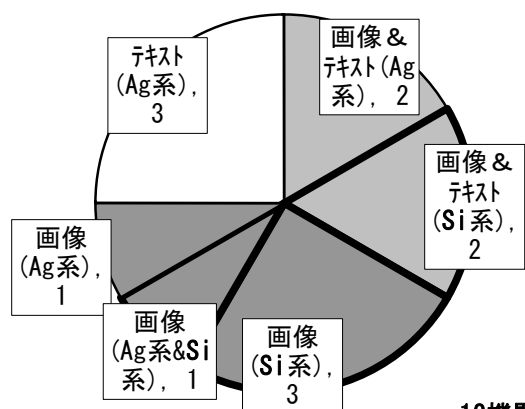
提出データ



12機関

Fig. 5. Type of digital data.

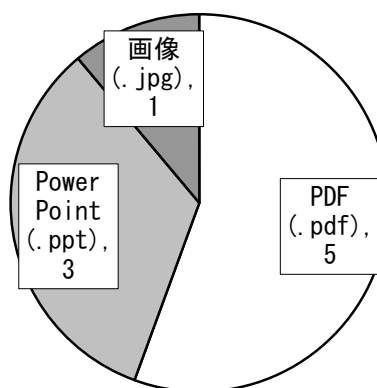
提出データ (2)



12機関

Fig. 6. Type of digital data classify by sample.

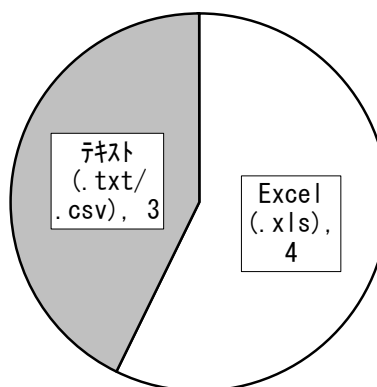
画像形式



9機関

Fig. 7. Format of graphic data for XPS spectra.

テキスト形式



7機関

Fig. 8. Format of text data for XPS spectra.

4. ナイトセッション (第 32 回研究会@軽井沢)

日時：2008年6月23日 21:00~1:30

場所：軽井沢プリンスホテル コテージ 1016

参加メンバー：16名

安達(住友金属テクノロジー), 荒木(日産アーク), 岡島(奈良先端科学技術大学院大学), 小川(東レリサーチセンター), 蔵原(巴川製紙所), 境(山梨大学), 佐藤秀(日鉱金属), 佐藤美(富士通クオリティラボ), 菌林(京都大学), 高橋(コベルコ科研), 高野(パナソニックエレクトロニクス), 富田(太陽誘電), 中尾(理化学研究所), 長谷川(宇都宮大学), 渡部(日立化成テクノサービス), 當麻(日産アーク) 敬称略。

4.1. アイスブレイク

ナイトセッションの最初に自己紹介と日頃 XPS を使っている中での疑問・課題を挙げていただいた。疑問・課題（複数回答あり）

- ・ピーク分離 (4)
- ・帯電補正 (3)
- ・データベース (3)
- ・試料調製・マウント法 (3)
- ・表面汚染除去法 (1)
- ・デプスプロファイル中のダメージ
- ・デプスプロファイル中の帯電補正 (2)
- ・ピークの有無
- ・スムージング条件
- ・ λ (非弾性散乱平均自由行程)
- ・感度係数
- ・分解能と強度の関係
- ・ISO の使用頻度
- ・報告書の書き方

試料の調製からデータ処理条件・報告方法まで、まだまだ広い範囲で疑問・課題があることが確認された。

4.2. Si 系酸化物

ピーク分離についての興味が比較的高かったことから、Si 系酸化物のラウンドロビンテストの結果を見てディスカッションを行った。各機関のデータを見た中でもピーク分離の方法・妥当性についての関心が高かった。特に今回の試料では SiO₂ 試料の Si 2p スペクトルのピーク分離が課題となった。全機関がピーク分離しているものの、ピークの数は 2~4 成分と機関により差があった。Si (エレメンタル) のピークを 2p_{1/2} と 2p_{3/2} の 2 成分にするか非対称性 1 成分にするかなど、詳細な意見の交換もなされた。各機関

とも科学的な根拠を考えたピーク分離を心掛けている点では一致していた。Si サブオキシサイドの検出を今後の目的とする場合には、今回の試料が形状的・物質的に標準試料としての妥当ではないとの意見もあった。適当な試料が提案できれば、活動の幅が広がるものと考えられる。

4.3. Ag 系酸化物

続いて Ag 系酸化物のラウンドロビンテストの結果を見てディスカッションを行った。Ag 系酸化物は価数が高いほど結合エネルギーが低くなる挙動が知られている。今回提出されたデータもほとんどの機関でその傾向を得ていた。このケミカルシフトを議論する上で、帯電補正の妥当性についての関心が高かった。多くの機関が C 1s を帯電補正の基準として用いているが、その数値は必ずしも同じではなかった。試料が粉末状であったことから、金を混入し、Au 4f で帯電補正を行っている機関もあった。試料の固定方法による帯電への影響にも関心が集まった。帯電に影響されない状態分析の方法として、オージェピークの有用性についても提案があった。詳細にスペクトルをみると Ag₂O₂ の Ag 3d, O 1s はピーク分離を行うことで、より詳細に化学状態が議論できることもわかってきた。

5. 今後の方針

今回はラウンドロビンテストの結果の極周辺部を定性的に眺めた状態である。まずは今回の結果を Si 系酸化物のピーク分離や Ag 系酸化物のケミカルシフトに注目して、定量的にまとめ、研究会の内外に発信していきたい。始まったばかりの活動なので、方向性も含めて議論を続けていければと思っていますので、皆様のご意見・ご協力をお願いします。