

掲示板

第45回表面分析研究会 XPS WG 議事録

XPS ワーキンググループ

日時 2015年7月6日

場所 福島県公立学校共済組合保養所 あづみ荘

出席者 吉川、勝見、高野 (スペクトルデータベースグループ)

速水、大村、西田、水澤、景山、安福、島尾、岡島、田中、藤田 (定量グループ)

1. スペクトルデータベースグループ

スペクトルデータを記録するExcel版データフォーマットの基本形

- **メタデータと数値データの区別**
測定に関する付帯情報(メタデータ)と数値データ列をそれぞれ個別のシートとして記録する。(3枚シートから2枚シートへ簡単化する)
- **試料の内部情報の記述**
(多層膜、コアシェル構造など)内部構造をもつ試料について、その内部構造の各領域ごとに情報を記述できる形式とした。領域の数が増えるに従って、Excel上の列を追加する。
- **複数スペクトルを同一のファイルに記載するための仕組み**
(ISO 14976の仕様を踏襲して)1つのスペクトルを1つのブロックとして記録し、スペクトル数が増えると共にブロック数を増やし、Excel上の列を追加する。
- **ISO 14976/14975に記載された項目に準拠しつつ項目を拡張する**
ISO 14976/14975の用語を踏襲し、それに新たに必要な用語を追加する。
- **基本形をカスタマイズした複数のテンプレートを用意する**
ユーザーの利便性を考慮
テンプレートの例: spectrum, line profile, map, depth profile, angle resolved,
* * さんスペシャル

Excel版からXML化への展開にあたっての方針案

- **Excel版のXML化にあたって要素と属性の名称の整理**
Excel版はISO 14976/14975に従った名称にする。
XML版は、用語は基本的にISO 14976/14975に準拠するものの、階層構造を作るため、ISO 14976/14975に必ずしも縛られずに、用語を合理的に整理する。
(例: specimenとsampleの区別)
native speakerの協力を得る。
- **第1段階はできるだけコンパクトなXML版を作成**
→ 名前空間(namespace)を使った他のXMLのデータフォーマットの併用
 - ・ISO TC202に関係したTEM-EDX/EELSのデータフォーマットを念頭に置いた Hyper-Dimensional Spectral File Format
 - ・NISTによる材料データフォーマットの検討(Dr. James Warren)
 - ・7月スタートしたJSTのプロジェクト「情報統合型 物質・材料研究拠点」による材料データフォーマットの検討
 - ・3次元グラフィックスのXMLによる表現: X3D (ISO/IEC 19775-1:2008)
 - ・数式のXMLによる表現: MathML (ISO/IEC 40314:2015)
 - ・データの間関係のXMLによる表現: RDF(Resource Description Framework)/XML

データ収集 ; 項目表(測定レシピ)作成の検討

●物質の分類

ISO14975やJSA_Vol.3 No.3 670-678に記されている物質群に分類、それらの中から下記4つの物質群毎に測定レシピを作成。
【物質群】①:金属 ②:半導体 ③:無機物 ④:有機物およびポリマー

●「金属」試料用測定レシピの作成

(i) 実測試料の検討

・純金属4点(板もしくは箔)・・・ Au, Ag, Cu, Al

(ii) 必要最小限項目の検討

項目表を5つ(装置、試料&前処理、実験条件、装置校正、スペクトル処理)に分類。

・「参照スペクトル」

→同一条件で測定した標準試料(Agなど)のスペクトル。

・「分光器の分解能を決める条件(pass energy, 減速比、質量分解能)」

→AES, SMSも想定した項目。XPSでは「分光器のバスエネルギー」の項目と同義。

・極角と方位角の起点

→JSA_Vol.3 No.3 670-678に記載された内容に準拠。

・「分解能校正(分解能評価)」をする時の測定条件

→装置の取扱説明書等に記されている条件。

・「データ処理」の項目

→「データ処理の有無」、「スムージング」、「バックグラウンド除去」の3つに分割。

データ収集 ; 項目表(測定レシピ)作成の検討

(iii) 試料の実測

試料を実際に測定し、測定レシピの項目を埋めながら問題を抽出。問題点について以下のように対応、修正。

・「試料の外観」のfil, foil, sheet等は明確には定義しない。

→通常、試料厚み>>分析深さ。多層膜の場合は膜厚情報を記す。

・装置におけるX, Y, Z軸は以下の通り定義。

(ラボXPSと放射光XPS共通):

水平面=XY平面。

XY平面に対し鉛直方向で、原点から上向き方向=+Z軸方向。

Z軸+方向から原点を見て、X軸+方向から反時計回りに90度回転=Y軸+方向。

XY平面に投影した入射X線(放射光)の入射方向=+Y軸方向から原点に向かう方向。

(ラボXPS): XY平面に投影したX線源と検出器がY軸上に並ぶ。

(放射光XPS): XY平面に投影した放射光がY軸と重なる。

・深さ方向分析時の入力項目→項目名冒頭に「深さ方向分析時:」の文言を追加。

・Narrow scanで複数の元素種、遷移を測定する場合→横の列に測定順に記載。

・エネルギー較正に複数のピークを用いた場合

→ピークと実測値を下の行に追加、「項目名_連番」で項目名を増やす。

データ収集 ; 項目表(測定レシピ)作成の検討

●今後の検討内容

- ・各物質群の実測試料の検討→素性既知の試料を用いる。
- ・各物質群の測定に適した必要最小限項目の検討。

●試料準備から測定終了までの時系列の作業の列挙(→レシピの見直し)

* 推奨レシピは必要に応じて作成。

<金属試料の測定>

1. サンプリング(金属)

- ・試料適当な大きさに切断(破断)
- ・洗浄(有無, 方法, 環境, 所要時間)
- ・試料台に取付け(方法, 環境, 所要時間)
- ・予備排気室に投入
- ・予備排気(時間)

データ収集 ; 項目表(測定レシピ)作成の検討

●今後の検討内容

- ・各物質群の実測試料の検討→素性既知の試料を用いる。
- ・各物質群の測定に適した必要最小限項目の検討。

●試料準備から測定終了までの時系列の作業の列挙(→レシピの見直し)

- * 推奨レシピは必要に応じて作成。

<金属試料の測定>

1. サンプリング(金属)

- ・試料適当な大きさに切断(破断)
- ・洗浄(有無、方法、環境、所要時間)
- ・試料台に取付け(方法、環境、所要時間)
- ・予備排気室に投入
- ・予備排気(時間)

データ収集 ; 項目表(測定レシピ)作成の検討

●試料準備から測定終了までの時系列の作業の列挙(→レシピの見直し)

<金属試料の測定>

2. 測定

- ・試料(試料台)を分析室に移動
- ・測定位置決め(Au, Ag, Cuなど、参照物質)
- ↓
- ・中和銃使用(中和銃, 中和用イオン銃設定) / 未使用
- ・測定面積決定(100 μ m ϕ)
- ・survey scan (pass energy: 280eV 1eV/step)
- ・(スパッタクリーニング 加速電圧: スパッタ範囲: スパッタ時間)
- ・narrow scan (Au4f, Ag3d, Cu2p3, Cu LMM pass energy: eV/step)
- ・測定試料の測定位置決め
- ・中和銃使用(中和銃, 中和用イオン銃設定) / 未使用
- ・survey scan (測定試料)
- ・narrow scan (測定試料)
- ・(スパッタクリーニング, ARXPS, 試料取り出して再洗浄)
- ・survey scan (測定試料)
- ・narrow scan (測定試料)
- ・中和銃、イオン銃OFF
- ・予備排気室排気
- ・試料取り出し

2. 定量グループ

●問題意識(その1)

ISO18118がWagnerの相対感度係数に言及しないのはなぜ??

⇨ 市販装置に組み込まれている相対感度係数はWagner流の場合が多い

ISO18118は、Wagnerの相対感度係数のことを...

原子相対感度係数と同じと考えていないか?

元素相対感度係数と同じと考えていないか?

Wagnerの仮定(経験則):

Most important is the idea that while the absolute value of S will vary with the matrix because of the variety of the mean free path, λ , the relative values of S will vary only slightly because the ratio λ_1/λ_2 is only slightly matrix-dependent.

重要なアイデアは、平均自由行程 λ がマトリクスによって変化するためSの絶対的な値はマトリクスによって変化するが、比 λ_1/λ_2 はほんの少ししかマトリクスに依存しないため、Sの相対的な値はほんの少ししか変化しないことである。

-> Wagnerの相対感度係数は、マトリクス補正を物質に行わせる。

-> Wagnerの相対感度係数は、必ず化合物を使って定義する。純元素物質・混合物は不可。

マトリクス補正を物質に行わせる例:

C, Oを含む複数種の試料があるとき、原子1個あたりのC1s, O1sのピーク強度は試料によって変化しても、O1s/C1s比はほとんど変化しない。

-> ISO18118とは異なる考え方で相対感度係数が定義されていることを正しく認識する。

●問題意識(その2)

Wagnerの主張する経験則は本当か? 確かめてみたい。

現在の進捗状況

炭素化合物 (PMMA, PC, PET, PVP, PSF, PDMS) の測定 ; 測定件数(装置数)5

- ・同一物質内の O1s/C1s強度比
- ・(各炭素化合物のO1s)/(PMMAのC1s)強度比
- ・(各炭素化合物のC1s)/(PMMAのC1s)強度比

C1s, O1sのピーク強度比を確認する。以下に計算例と結果のグラフを示す。

-> Wagner流の考え方の基礎部分を確認する。

-> ISO流の考え方との違いを確認する。

Wagner流の相対感度係数:

・同一物質中の元素の強度比をとる。そのため密度補正は不要。

例1: PC, C16O3, 密度1.2g/cm³

ピーク強度 C1s: 24269.83 原子1個相当 24269.83/(16/19)=28820.42=A

O1s: 9783.83 原子1個相当 9783.83/(3/19)=61964.25=B

ピーク強度比 O1s/C1s=B/A=2.15 (Wagner流)

例2: PMMA, C5O2, 密度1.18g/cm³

ピーク強度 C1s: 20754.25 原子1個相当 20754.25/(5/7)=29055.95=A'

O1s: 18043.5 原子1個相当 18043.5/(2/7)=63152.25=B'

ピーク強度比 O1s/C1s=B'/A'=2.17 (Wagner流)

・異なる試料間で原子1個あたりのC1s強度は異なってもよい。

例: PC とPMMA

$C1s(PC)/C1s(PMMA)=(A/1.2)/(A'/1.18)=0.975$

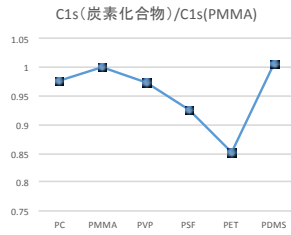
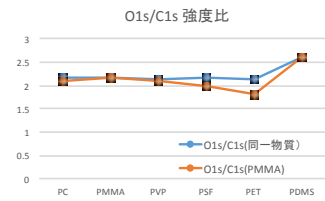
<- この例では1に近いが、1でなくても構わない。

ISO流の相対感度係数:

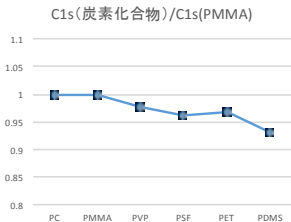
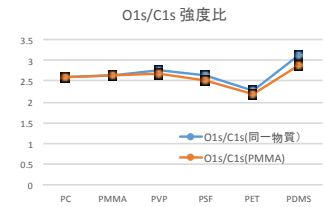
一般に異なる物質中の元素の強度比をとる。そのため密度補正が必要。

$O1s(PC)/C1s(PMMA)=(B/1.2)/(A'/1.18)=2.10$ (原子相対感度係数)

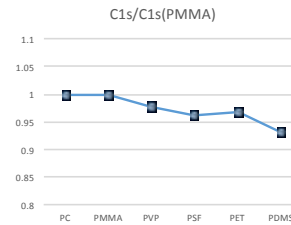
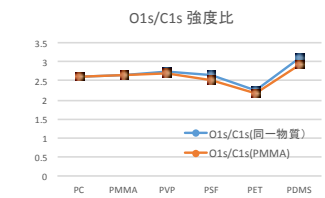
<- さらにλの補正が必要(マトリクス補正)



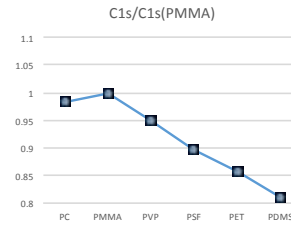
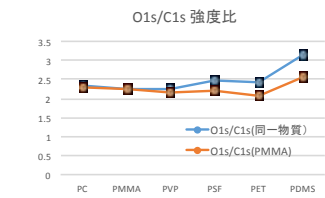
Ph



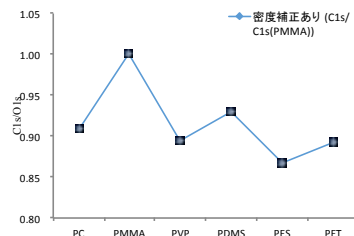
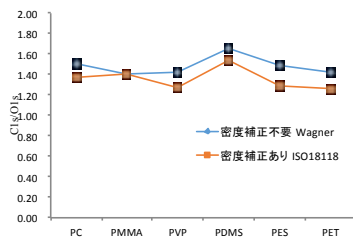
Kr



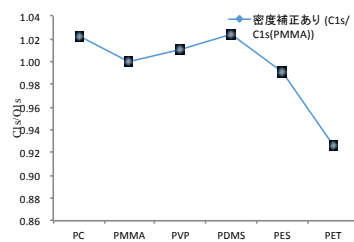
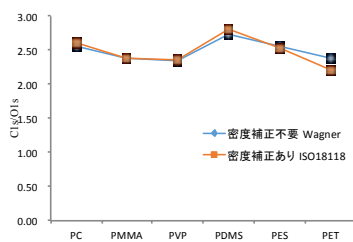
Ph



Th



Ph
Al Ka



Ph
Mg Ka

- PDMSのデータは大きすぎたので棄却する。Si基板の自然酸化膜のO1sが干渉したと考えられる。
- 経験則に合う報告とあまり合わない報告が見られた。
 - ex C1s強度が下がるとO1s強度も下がる <- PHI
 - ex C1s強度が下がってもO1s強度が下がらない <- Kratos, Thermo
 - > 強度偏差の程度・装置の特性を見ている可能性についてさらに議論が必要。
 - > パスエネルギーを変えて測定してみる。
 - > 試料を交換して測定すれば、試料の問題か装置の問題か確認できるかもしれない。
- AlとMgで測定した場合にO1s/C1s比が変わる点にも注意する。
- バックグラウンドの引き方は今のところ各自の方法で行っている。
ピークが複数あるときにB.G.が信号を上回る問題が起こる。(Wagnerはこの問題が起こらない試料を使った。)
 - > Linearで回避する
 - >それぞれのピークに対してそれぞれB.G.を引く
- 装置関数の測定について
K. Berresheim, et Fresenius J Anal Chem 341 121-124 (1991)を参考に。