

掲示板

## 2015 年度実用表面分析講演会 (PSA15) における XPS-WG 定量グループ議事録

XPS ワーキンググループ

日 時 : 2015 年 11 月 16 日 (月) 20:30 ~ 0:00 ナイトセッション

場 所 : 御殿場高原時之栖

参加者 : 岡島康雄 (NAIST), 岩瀬鋭二良 (旭化成), 速水弘子 (日鉄住金テクノロジー), 島尾昌幸 (菱電化成), 西田真輔 (古河電気工業), 水澤岳 (富士通クオリティ・ラボ), 安野聡 (高輝度光科学研究センター), 大村和世 (東北大), 景山大輝 (日本板硝子), 石川遼太郎 (浜松ホトニクス), 當麻肇 (日産アーク), 田中彰博 (@ESCA) (敬称略)

### ● ポスター発表等でいただいた助言, ご質問を元に, 改善点を確認し, 議論実施

① ・C の原子 1 個あたりに換算した光電子強度 (C1s 光電子強度を C の原子数密度で割った値) が物質 (化合物) によって違うのに驚き. (ポスター来聴者からコメント, 岡島他).

・まずは強度のまま議論する必要がある (當麻氏他). →装置間の強度のバラツキが桁違いに大きいため, 装置ごとに幾何平均で規格化して比較しているが, 今後検討する予定. PMMA, PET では, C,O 比が同じで  $\pi$  結合の状況が違うだけなので, 比較するとおもしろい (田中氏).

② 強度のバラツキについて議論する必要がある.

・C1s 光電子強度や O1s 光電子強度は物質によって変化するが, それらに正の相関がみられる. 今回はその原因を物質による平均自由行程の違いとみなし, Wagner の主張を確認したという趣旨でポスター発表した. しかしこのデータを説明する原因は他にもあり, たとえば X 線強度に変動がある場合や, 試料によって表面荒れ・表面汚染の程度が異なる場合も同様の現象が見られるだろう. 光電子強度が物質によって異なる原因をもっと議論する必要がある.

・同時に全測定を実施しているので, X 線強度は問題ないとの意見も出たが, 確認する必要がある.

・測定タイミング, X 線強度, 表面凹凸, 表面汚染の影響等を考慮する必要がある. 最近の装置は X 線源のバラツキはそれほど多くないとの意見も出た. 測定前後に Au を測定されていた大村氏のデータで確認実施したところ Au 強度で補正した値でも, 物質による C1s 光電子強度の違いが 3% 程度ある事を確認した.

・同一試料で複数回測定して X 線強度の変動がないことを確認すべきという意見があった. ただし長時間測定すると試料損傷がある.

・C 強度の違いは X 線強度の影響というより物質の特性に依存しているのではないかとの意見が出た.

・スピンコート膜は相当フラットなので表面荒れがあるとは考えにくいという意見があった.

・表面コンタミの有無は C1s スペクトルの詳細を見ればわかるのではないかという意見があった.

・各機関結果が同じ傾向であるため (どの機関も O1s/C1s (PC) 強度比の傾向が PMMA で値が大で, PET で小となっている等), 光電子強度の高低は X 線強度の変動を反映しているのではないだろう. X 線強度のバラツキの影響は比較的少ないという意見が出た.

・O1s/O1s (平均強度) と C1s/C1s (平均強度) でプロットしたグラフで, 物質別にプロットすると, 物質によるバラツキか, X 線強度のバラツキかを確認可能という意見が出た. そこで, 各機関の O1s/O1s (平均強度) と C1s/C1s (平均強度) を物質毎にプロットした結果, O1s 強度, C1s 強度ともに

PMMA > PC > PVP ≈ PES > PET

の傾向が確認できた.

・田中氏より, 「SiO<sub>2</sub> 膜の厚さの Si と O の定量比への影響」について紹介があった. Si2p と O1s の  $\lambda$  の違い

- により、光電子強度の膜厚依存性が変わる。1/3 もの変動が確認された事もあるというコメントがあった。
- ・経験的に有機物に対するコンタミは少ないと信じられているとコメントがあった。
- ③ 有機物の密度について議論
- ・精度を上げるには、有機物の密度を実測する必要があるという意見が出た。基本的な構造密度は同じなので、それら誤差は考慮する必要がないという意見が多数であった。有機板でなく、スピコート膜で、今回は良い試料が作成できた（クロロホルム溶液は表面張力が小さいので薄膜が作成でき、乾燥も早いので表面への不純物マイグレーションが少ない）。有機ハンドブックでもスピコート膜のデータが使われているという紹介があった。
- ④ 各グラフの表記に対する指摘事項
- ・C1s, O1s 強度の相関を示す図で縦軸と横軸を統一する（正方形表記の方が見やすい）。
  - ・相関 1 の直線を入れておくとよい。
  - ・PMMA は有機損傷の影響が指摘されているため、基準に用いるのには要検討。
  - ・装置毎の変動値を算出する必要があるという意見がでたが、強度比グラフでよくわかるので必要ないという意見もでた。物質毎別 O1s/C1s (PC) 強度比グラフでの機関間のバラツキが、装置のバラツキと考えて良いのではという意見がでた。しかしながら、ISO18118 の流儀 (ARSF:原子相対感度係数) と Wagner の流儀でバラツキ範囲が異なっている場合は、試料の特徴やデータ処理方法の特徴など装置とは別の何か特別な原因があることを意味しているかもしれないので、注意して解釈する必要がある。
  - ・横軸を装置にして、物質のバラツキを見るのも面白いという意見がでた。
  - ・ISO18118 の流儀 (ARSF) による算出法では、C1s 強度、O1s 強度ともに PMMA が大きく、PET が小さい値を示した。PET→ $\lambda$  が小さい→強度が下がる。PMMA→ $\lambda$  が大きい→強度が上がる。で説明できるのか？→田沼先生に協力していただき、各物質の IMPF 値が計算できれば、それと比較するとおもしろいという意見がでた。
  - ・ポスターでは縦方向（装置毎のバラツキ）に注目が集まっていたが、横方向（物質による差）についての議論が少なかった。次回発表時に期待。
- ⑤ 田沼先生、永富先生より、物性値（密度、単位体積中の原子数）との相関を見ると、どの程度影響しているかがわかる可能性があるというご指摘をいただいた。（密度と $\lambda$ は相反する関係）

#### ● 本 WG 討議内容で役立った点について意見交換実施

- ・普段は、ソフト上で処理するだけであり、未知であった感度係数についての歴史や、算出法の違いについて勉強できた。
- ・定量の際のピークの計算法について (BG バックグラウンドの取り方等)、考える事も重要である。（定量誤差を低下させるには、多くの問題や検討事項が潜んでいる）
- ・相対感度係数を見直すという当初の目的は、相対感度係数を BG の取り方とセットにして定義しなおすことだった。ピーク形状を示して、それに対する BG の取り方も示して、そのときの感度係数を定義すれば、いつまでも参照されるデータベースになると期待される。BG の引き方によってピーク面積が大きく異なる場合は、定量誤差が小さくなる BG の引き方を提案できるとよいのではないか。（田中氏）

#### ● 今後の予定

- ・BG の影響について調査する。皆が同じ方法で BG を引けば、装置間誤差が小さくなるのではないか。
- ・誤差について把握する。（定量誤差）
- ・その他サンプルを用いて、本測定と同様の測定を再度実施するかについて議論した。以下試料について検討した。

金属酸化物表面は自然酸化皮膜の影響が大きいので問題

ガラスは表層でイオンが動く（表面組成がたやすく変化する）のが問題

SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO (スパッタダメージが少ない) スパッタによる清浄表面を得ることに何ら問題ないのでコンタミに悩まなくてよい。ただし三元素系でないので本測定と同様の測定とはいえない。

ITO, IGZO (組成偏析が生じるおそれ), FTO,  $\text{In}_2\text{O}_3$

GaAs 系

ジルコニア

炭酸塩  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は安定,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  など. 粉末はコンタミの影響があるかもしれない. (コンタミによって光電子強度が下がる影響はともかく,) コンタミカーボンのピーク分離はできる可能性がある. 単結晶を用いて破面を測定するとコンタミを低減可能. カルサイトのような単結晶があるとよい.

- 規格化について, 基準物質は PC で良いのか? なるべく変化 (損傷) しにくい物質を基準にするか, 幾何平均を使うか検討する.

以上