

掲示板

XPS 定量 WG 第 1 回 RSF 研究報告会議事録

XPS ワーキンググループ

日 時：2015 年 9 月 9 日（水）13:00 ～ 17:00

場 所：日鉄住金テクノロジー株式会社 尼崎事業所 会議室

参加者：岡島康雄（奈良先端科学技術大学院大学（以下 NAIST と表記）），速水弘子（日鉄住金テクノロジー株式会社（以下 NSST と表記）），眞田則明（アルバック・ファイ株式会社）），大村和世（東北大学）），西田真輔（古河電気工業株式会社）），景山大輝（日本板硝子株式会社）），高野みどり（パナソニック株式会社）），安野聡（（財）高輝度光科学研究センター（以下 JASRI と表記））），島尾昌幸（菱電化成株式会社）（敬称略）

記 録：島尾

1. 開催の趣旨

Wagner 法に基づく相対感度係数（RSF）についての理解を深めることを目的として開催。

RSF の勉強会として、講義 2 件と定量 WG メンバーで測定したデータについて報告会を実施した。

2. 講義

2-1. 講義 1

発表者：岡島（NAIST）

Wagner の RSF に関する論文（Surface and Interface Analysis 3, 211-225(1981)）についての説明があった。

過去 Scofield が計算した光イオン化断面積 σ が相対感度係数としてよく用いられていた。

測定される光電子強度は、試料中の単位体積当たりの原子数に比例する。

Wagner 流の相対感度係数は

- ・フッ素を含む試料を標準試料として測定し、RSF を求めている。
 - ・ λ_1 / λ_2 の比が物質によらない性質を使っている。
 - ・同じ物質をつかっているのがミソ
- 密度と λ の補正を一気にやっている。

2-2. 講義 2

発表者：眞田（アルバック・ファイ）

- ・Multipak で使用している RSF について説明があった。
- ・Wagner 氏らによる RSF 実験の経緯について
当初は酸化物などでもトライしていたらしい。膨大な実験をしている。
→ 最終的にフッ化物を標準試料として測定することに行き着いたらしい。
- ・Multipak では $FIs = 1.0$ を基準にして求めている。

<Corrected RSF>

- ・各ユーザーが実際に使っている RSF に相当する（装置関数の補正係数が入ったもの？）
→ 装置の応答関数（T）、X 線とアナライザの角度を補正している。

<非対称性因子（ θ ）>

- ・感度係数が大きく変化する原因になるので注意が必要。
- ・無偏光の場合は非対称パラメータ（ β ）で書ける。S 軌道については 2.0。

- ・ p, d, f 軌道については原子番号によって変わるが非対称パラメータ ($-1 \leq \beta \leq 2$) で書き表せる.

<XPS 定量の課題>

(1) scope の問題

- ・ 試料が均一であるという仮定のもとに RSF を用いている.
(薄膜, 混合物では RSF による定量はあまり合わない)

(2) RSF の問題

- ・ λ の物質依存, 運動エネルギーが小さいとき (束縛エネルギーが大きいとき) 影響が大きい.
- ・ 理解されていない表面特有の現象の影響.
- ・ 光電子が定量可能なピークになる割合 y (遷移金属や希土類で特に y が 100% より小さくなる).
- ・ IMFP の補正項
- ・ 分析エリアのエネルギー依存性

(3) 定量

- ・ BG の引き方
- ・ サテライトピーク
- ・ 表面コンタミの影響

3. 定量 WG 配布試料の測定データ報告

3-1. 西田 (古河電気工業)

PHI-5400MC, Versaprobe で測定したデータの紹介があった.

- ・ BG 処理については, 基本的に Shirley 法で BG をとり, うまく取れないものについては, 各ピークそれぞれに Shirley 法を使用した.
- ・ 有機物の C,O の強度比は単色化-Al 線と非単色化-Mg 線で大きく異なり, Al 線に比べて Mg 線源では C,O の強度比が 1.5 倍強になっていた.
→ 単色化-Al 線と非単色化-Mg 線は線源と検出器の位置関係が異なるためか, 単色化の有無によるものかよくわからない. そのため, 非単色化-Al 線でも測定を行い, C,O の強度比を測定することになった.
- ・ 透過関数についても調査した.

PHI5400 の非単色化-Mg 線, 単色化-Al 線, Versaprobe の単色化 Al 線で調べた装置関数のデータ紹介があった. $Bf^*=8$ 又は 10 で縦軸を規格化されている事例が多く, 今回は $Bf=10$ ($\log(Bf)=1$) で規格化を行っていた.

* : Bf =光電子の運動エネルギーと透過エネルギーの比 (減速比)

(参考文献 : JSA Vol.8 No.1 45-48)

- ・ この測定の当初の目的は, Wagner 流の考え方にしたがって, それぞれの試料で原子 1 個あたりに換算した O1s / C1s 強度比がほとんど変化しないことを確かめることだった. もし試料ごとに C1s 強度が変化していても, O1s / C1s 強度が変化しなければ, Wagner の考え方は確かに正しかったと確認できる. そのとき原子相対感度係数に相当する強度比として, ある特定の試料の C1s 強度を分母にして O1s/C1s を計算すると, Wagner 流の定義の方が良いことが示せる. しかし, 今回測定した試料はどれも似たような試料なので, 試料ごとに C1s 強度があまり変化しなくてもおかしくなく, Wagner 流と原子相対感度係数はほとんど変わらない結果になってもおかしくない. (岡島)

3-2. 速水 (NSST)

有機物試料を測定したデータの紹介があった.

①測定時の損傷について

PMMA, PDMS はスペクトル測定の 2 回目スキャンで損傷が見られた.

→ それらによる影響は C, O の値で 1%程度であった.

②BG 処理の影響について

BG の取り方でデータにどのくらい影響があるのか確認した。C1s, O1s ピークのシェークアップピーク成分を考慮する、しない。直線法, Shirley 法での差について紹介があった。

→ C1s と O1s ピークにおいて、物質によりシェークアップピーク (π 結合等) が顕著に確認された (特に, ①PC, ⑤PSF, ⑥PET)。これら影響もあって、BG の取り方で定量値が変化した。特に⑥PET では違いが大きい傾向にあった。

③PDMS について

試料起因でない Si-O 成分が検出され (その他供試料でも検出)、O 定量値に影響を与えていると考えられた。PDMS については、Si 基板表面の SiO₂ 成分である可能性が高いと考えられたが、PC で検出された Si-O 付着の可能性について以下可能性が考えられた。

- ・同一試料台にマウントして真空デシケータ保管すると、他試料への伝播がある。
- ・特に低分子のシロキサンは飛散しやすい。(西田)
- ・数十 cm 離れていても伝播することがある。(西田)

NiCo 合金 (再研磨後) の結果を紹介

- ・Mg 線源では影響がなかったが、Al 線源では Co2p ピークと LMM ピークの重なる分離が難しい。

3-3. 大村 (東北大)

- ・有機物試料の測定データの紹介があった。
- ・Cu2p / Cu3p, Au4p / Au4d, Ag3d / Ag3p での装置関数の調査データの紹介があった。

3-4. 安野 (JASRI)

- ・放射光 HAXPES (8 keV 励起 SPring-8 BL46XU) による有機物試料の測定データの紹介があった。
- ・通常のフラックスでは多くの試料で試料損傷が確認されたため、アッテネーターによりフラックスを下げ測定を実施。PDMS はそれでも試料損傷を受けている可能性があった。
- ・PET はチャージアップにより測定できなかった。
- ・一部の試料については、Si 基板表面の SiO₂ と推定されるピークが確認されており、有機物中 O1s を実際よりもわずかに多く見積もっている可能性がある。
- ・NAIST 岡島の O1s / C1s 値に比べると HAXPES の O1s / C1s 値は若干高い傾向が認められ、励起エネルギーに依存したイオン化断面積の傾向は一致している。

4. 今後の進め方についての意見交換

- ・C の強度が変わっても Wagner の感度係数は影響を受けないと言えるのか、全員のデータを見ながら考えてみたい。
- ・この XPS-定量 WG が進む方向は?
→ 何が問題となるのかが解っていないのが問題。
- ・Wagner 流の方法でもっと精度の高い RSF を出してみるという方向もある。Wagner にこだわらなくてもよい。希望があればぜひ提案してほしい。
- ・Wagner 流と ISO 法との RSF の関係はそれほど知られていないらしい。そこで XPS を使っているユーザーサイドから、それらの違いを示して、フィードバックしていきたい。

真田からのアドバイス

- ・いま de facto standard が Wagner になりつつあるので、それをどうするかという提議はしてよいと思う。
- ・みなさんが困っていることからスタートしてもよいと思う。アンケートを取ってみてはどうか。

高野からのアドバイス及び意見

- ・韓国開催の PSA でラウンドロビンについてまとめ、発表して欲しい。
- ・今年の PSA (11/16-17 開催, 場所: 御殿場) で XPS-定量 WG の活動報告をして欲しい。

- ・感度係数は均一な試料にしか適用できないとすれば、今後、測定するサンプルについて、完全固溶のもの、グレインのあるものについて比較してみてもどうか。完全固溶から混合物までの間でグレインサイズが変わっていったとき、適用可能なサイズはどこまでなのか、考えてみる例もあるのでは。

西田（古河電気工業）が、次回 PSA-15 で、XPS-定量 WG の活動報告についてまとめ、発表することとなった。

- ・同じ試料の O1s / C1s 比と、異なる試料の C1s / C1s 比を比較する。
- ・透過関数のふるまいがおかしい問題もオープンにしたらコメントがもらえるかもしれない。

以上