

X線光電子分光法における有機化合物のX線照射試料 損傷評価法の開発. ラウンドロビン試験結果.

田沼繁夫, 麻生昭弘¹, 小泉あゆみ², 鈴木峰晴³, 當麻肇⁴, 橋本哲⁵, 三浦薫⁶

(独)物質・材料研究機構 〒305-0047 つくば市千現1-2-1

¹日鉱金属(株)技術開発センター 〒317-0056 茨城県日立市白銀1-1-2

²新光電気工業(株)基盤技術研究所 〒380-0921 長野県長野市栗田711

³NTT(株)NTT アドバンステクノロジー 〒243-0124厚木市森の里若宮3-1

⁴(株)日産アーク 〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町1番地

⁵鋼管計測(株)分析解析事業部 〒210-0855 川崎市南渡田町1-1

⁶(株)トクヤマ RC 研究所 〒300-4247 茨城県つくば市和台40

(2002年10月29日受理;2002年11月6日掲載決定)

ラウンドロビン試験を行い,以下のことを明らかにした.基板に穴のある特殊ホルダーを使えば,単色化X線源を有するXPSでもPVC,NC-CA試料のClおよびN分に関する分解反応係数を求めることにより,有機物試料損傷評価は可能である.このときの両者の反応係数の比は装置に関係しない値になり,0.174(±0.015)であることが明らかになった.これにより有機物のXPS分析において,損傷量を評価できるようになった.

Development of Evaluation Method of Sample Damage of Organic Material Caused by X-rays Irradiation on XPS. Results of Round Robin Test

S. Tanuma, A. Aso¹, A. Koizumi², M. Suzuki³, H. Tohma⁴, S. Hashimoto⁵, K. Miura⁶

National Institute for Materials Science 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

¹ Nikko Metal Co., 1-1-2 Sirogane, Hitachi, Ibaraki 317-0056

² Shinko Electric Industries Co., Ltd., 711 Kurita, Nagano, Nagano 380-0921

³ NTT Advanced Technology Corp. 3-1 Morinosato-Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-0124

⁴ Nissan ARC,Ltd. 1, Natsushima-cho, Yokosuka, 237-0061

⁵ Kokan Keisoku K.K. 1-1 Minamiwatarida-cho, Kawasaki, Kawasaki 210-0855

⁶ Tokuyama Corp.,RC Research Laboratory 40,Wadai,Tsukuba-city,Ibaraki 300-4247

(Received: October 29, 2002; Accepted: November 6, 2002)

We have carried out a round robin test for the evaluation of sample damage of polyvinyl chloride (PVC) and nitrocellulose and cellulose acetate (NC-CA) due to monochromatic X-ray irradiation, and obtained the following results. It is possible to evaluate the sample surface damage from the degradation rate constants of PVC and NC-CA sample if we use the special holder developed in this research. This holder has a hole on substrate to prevent the diffusion of the heat and also has a thin metal plate cover to keep the sample surface flat. The resulting ratio of the degradation rate constant of PVA to that of NC-CA is a universal constant (0.174 ± 0.015), which is independent from used XPS instrument. Then, PVC and NC-CA will be good specimens for the indicator of X-ray source flux

1. はじめに

X線光電子分光法(XPS)は有機材料や電子材料を始めとして、広い範囲で材料表面評価に用いられている。ところが、有機材料等ではX線照射時に試料が変質を起こすことが多く、問題となっている。一方、このような現象を防ぐために X 線を単色化し試料に照射することが行われている。しかし、この方法は損傷を防ぐには有効ではあるが、装置間のばらつきが大きく客観的に分析の善し悪しを判断することが難しいとされてきた[1]。また、SASJ 有機材料分科会においてもその評価法が検討されてきた[3,4,5]。しかしながら、最も基本的なX線フラックスの推定法についても統一された見解がないのが現状である。そこで、我々はこの状況を改善し、国際規格に適合するようなX線試料損傷評価用有機物標準試料の開発およびその精密な評価法の開発を試みた。特に、単色化したX線を用いた試料損傷量評価においては、測定位置の再現性が

問題となるため共通ホルダーを作成し、6 機関、8 台のXPSを用いてラウンドロビンテストを行った。

2. 測定

2.1 試料

測定試料には PVC (ポリ塩化ビニル) および NC-CA (ニトロセルロース-セルロースアセテート混合物)を用いた。詳細は文献1を参照されたい。また、X線強度の参照試料として高純度銀、銅を用いた。

2.2 試料ホルダーおよび試料のセット

有機物では熱の放熱が装置によって異なると考えられるので、これを統一するために基板に穴のあいているホルダー(穴空き板状ホルダー)を作製した。同時に、有機物試料では装置内で、試料の位置合わせ(試料高さ)は行うことができないので、ホルダーの上部から薄い板で抑え、表面高さが同

じになる用に工夫した。また、同様のホルダーで基板に穴のないもの(板状板状ホルダー)も作製した。Fig.1にホルダーの写真を示す。詳細は別の報告書[2]を参照されたい。

これらのホルダーは同時に4つの試料を着装できるため、Cu、Ag および2種の有機物試料(NC-CA と PVC)を試料損傷評価用ホルダーに着装し、直ちに装置にセットした。このとき、NC-CA と PVC は対角線の位置に配置した。

2.3 測定条件

測定に用いた装置は PHI 社製 ESCA5600, PHI 社製 ESCA5600MC, PHI 社製 ESCA5700, PHI 社製 ESCA 5800, PHI 社製 Quantum 2000, SSI 社製 SSX-100, Kratos 社製 AXIS-HS3.5 である。

測定の用いたX線源は単色化 Al K α , 分析領域および検出角度は任意。ただし、角度は試料法線から60° 以内とする。また帯電補正は測定装置ご

った。

また、測定は穴あきホルダーおよび穴のない板状ホルダーの2つを用いて行った。

測定の手順は以下である。

1)Cu 試料において Cu 2p ピークを用いて、最も強度の強い試料位置にZ軸を変えらることにより調整する。必要であれば2次元方向も調整する。また、以降の測定操作ではこの分析位置に正確に対象試料を移動し、測定を行う。ただし、Z軸方向の調整を行ってはならない。

2)Cu の測定(Cu 2p, C 1s, O1s)

3)Ag の測定(Ag 3d, C 1s, O1s)

4)試料 NC+CA の測定

N1s , C1s, O1s の測定を N 1s 強度が1/2以下になるまで繰り返す。

5)Cu の測定。(条件は 2)に同じ)

6)Ag の測定。(条件は 2)に同じ)

7)試料 PVC の測定

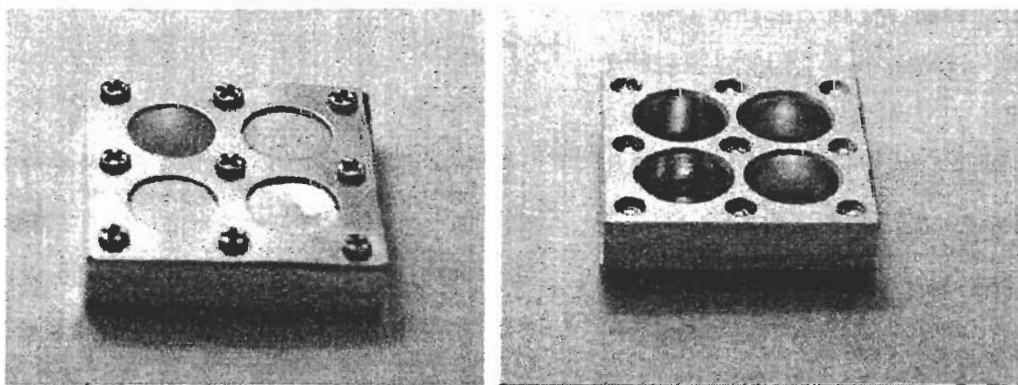


Fig.1 A new holder (Holder A) made for present work, which has holes on the substrate.

The right side photograph shows the substrate of the new holder. The left one shows the holder surface after putting on the two kinds of thin films of organic specimens and Ag thin foil and Cu thin foil specimen on the substrate as shown in the right side figure. Since the specimens were fixed with thin plate using the screws, they have the same height of the sample surface.

とに事前検討を行い最適な条件を決定する。ピーク強度は適当な方法でバックグラウンドを引き、面積で求めた。また、測定に際し、有機化合物への影響を避けるために試料スパッタリングは行わな

CI
2p , C1s, O1sの測定をCI 2p 強度が60%程度以下または測定時間が12時間に達するまで繰り返す。

- 8) Cu の測定. (条件は 2)と同じ)
- 9) Ag の測定. (条件は 2)と同じ)
- 10) 試料ホルダーを変更し1)から再度実行する.

3. 測定結果

3. 1 Ag3d, Cu 3d ピーク値の再現性の検討

本実験では試料高さの位置あわせは, 同一ホルダーで最初に Cu 試料で行い, このホルダーで実験中は再度の高さ調節は行わない. 先に述べたようにこの目的のために特殊な試料ホルダーを作製している. このホルダーの主要な目的は1) 試料の表面高さ位置合わせ容易にすること, 2) ホルダー基板に穴をあけ, 基板とのコンタクトの善し悪しによる熱拡散の違いをなくす, ことである.

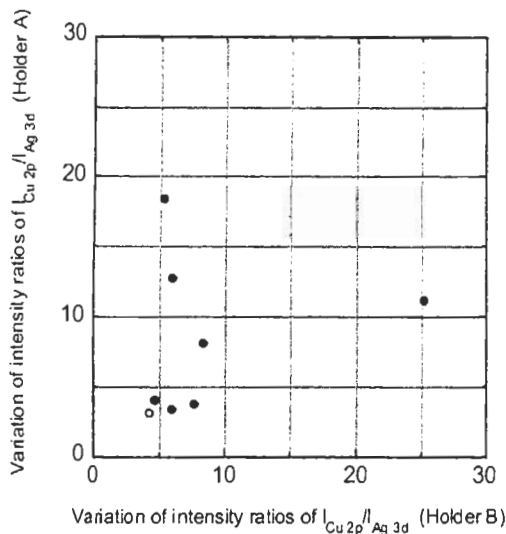


Fig.2 The variation of intensity ratio of Ag 3d to Cu 2p. The specimen Holder A have holes on the substrate, which was shown in Fig.1. The specimen Holder B is a normal one (no holes on the substrate). The intensity ratios of Cu and Ag were measured at three times on both specimen holders (before and after measurements, and the meantime of the exchange of the organic specimens.).

●: $|S_{max} - S_{min}| / S_{average}$, where S means the intensity ratio. ○: the values were measured only on the specimen Holder B.

Ag 3d, Cu 2p は続けて測定するので, この強度比のホルダーによる相違が明らかになるように, 強

度比の R 値(%)

$$(R = |S_{max} - S_{min}| / S_{average} \times 100; S \text{ は強度比})$$

を Fig.2に示す.

Fig.2より, 強度比のばらつきは, 板状ホルダーが 25%以上のばらつきを示す1点を除き, 10%以下と良好な値を示している. 一方, 穴あきホルダーでは図から明らかなように, 4%前後から20%まで大きくばらついている.

これは穴あきホルダーでは試料の着脱が難しいことを表している. すなわち, 基板に穴があるために試料表面を平坦に保つことが難しいと推定される.

3. 2 試料損傷の解析

Fig.2が示すように, 試料移動は測定強度に大きな変動を与える. したがって, 外部試料を基準として用いることは適当ではない. そこで, 以下の解析では測定強度そのものを使い, Cu または Ag ピーク強度との比を用いなかった.

1) PVC

Yoshihara ら[1]によれば PVC のX線照射損傷は, 以下のように与えられる.

$$d[A]/dt = -k[A] \quad (1)$$

ここで, [A] は PVC 濃度をすなわち $-(CH_2-CHCl)-$ 濃度をあらわす. また, kは損傷の速度定数を表す.

ここで, この濃度は Cl 2p 強度に比例すると考えられるから, kは

$$\ln(I_{Cl 2p}) = k \cdot t + C \quad (2)$$

から決定できる.

2) NC+CA

この試料はX線照射により複雑な損傷を起こすが [1],初期の段階では $-ONO_2$ 1s ピークを測定すれば, PVC と同様な式で表される.

3.3 PVC と NC+CA のX線照射損傷の速度定数の関係

1) 全てのホルダーの測定値から求めた損傷の速度定数

Fig.3に, 穴あき, 板状ホルダーの両方の測定値から決定した PVC と NC+CA の分解損傷の速度定数を相関プロットとして示す.

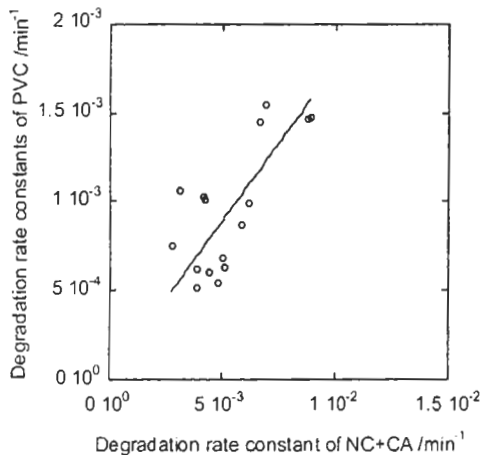


Fig.3 The relationship between the degradation rate constants of PVC and NC+CA, which were determined with the specimen Holder A, which have holes on the substrate, and B.

Fig.3における両者の相関係数は 0.70 であり, このとき下式の関係が成り立つ.

$$K_{PVC} = 0.178 K_{NC+CA} \quad (3-1)$$

すなわち, PVCの反応速度はNC+CAより分解しづらいので約18%の大きさとなっている.

2) 板状ホルダー

板状ホルダーを用いた測定値から決定した PVC と NC+CA の分解損傷の速度定数を相関プロットとして Fig.4示す.

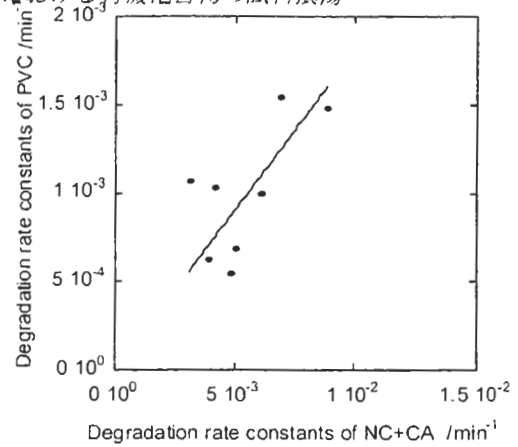


Fig.4 The relationship between the degradation rate constants of PVC and NC+CA, which were determined with the specimen Holder B (no holes on the substrate).

Fig.4における相関係数は 0.61 であり, このとき下式の関係が成り立つ.

$$K_{PVC} = 0.181 K_{NC+CA} \quad (3-2)$$

損傷の速度定数の関係は全体に比べてほとんど変わらないが相関係数が小さくなり, 両者の関係が希薄になっている. すなわち, PVC と NC+CA ではX線損傷の起こり方が板状ホルダーを用いると変わると考えられる.

このホルダーでは試料高さは, 穴のあいた板で上部から抑えているので試料高さは十分に同一と考えられる. さらにこのホルダーを用いた Fig.2の Ag と Cu のXPS強度比のばらつきは, 1測定機関を除き, 10%以内のよい値を示している. これらのことより, 基板と試料の接触の善し悪しによる熱の影響が考えられる.

3) 穴あきホルダー

穴あきホルダーを用いた測定値から決定した PVC と NC+CA の分解損傷の速度定数を相関プロットとして Fig.5示す.

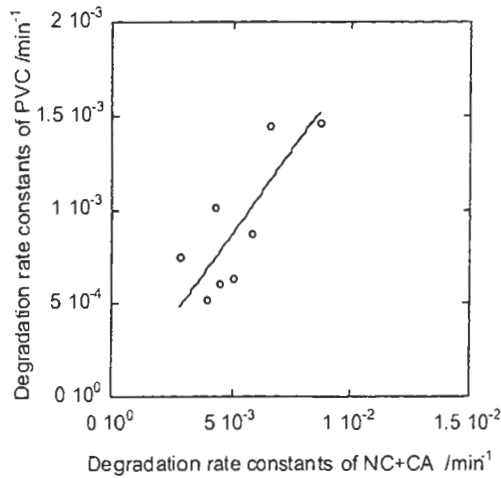


Fig.5 The relationship between the degradation rate constants of PVC and NC+CA, which were determined with the specimen Holder A, which have holes on the substrate

Fig.5における相関係数は 0.78 であり, このとき下式の関係が成り立つ.

$$K_{PVC} = 0.174 K_{NC+CA} \quad (3-3)$$

損傷の速度定数の関係は全体に比べてほとんど変わらないが相関係数は非常によい値を示している. この値は Yoshihara ら[1]による通常タイプの XPS による相関係数 0.79 に良く一致している.

Fig.2に示したように, 強度のばらつきは穴あきホルダーでは大きい. しかし, 同一試料で位置を保ったまま分析すればこの誤差要因は当然除くことができる. 一方, 分析対象試料と基板の接触の善し悪しに関わる熱の問題は穴あきホルダーではこれを回避できるので, PVC と NC+CA の分解損傷の速度定数の間の関連をうまく抽出できたと考えられる.

3.4 X線照射試料損傷の速度定数

X線試料損傷の速度定数 k はX線のフラックス強度 S に比例し, 次式のように表される[1].

$$k = \alpha \cdot S \quad (4)$$

また, 穴あきホルダーでは PVC と NC+CA 試料の損傷の速度定数 k には(3) が成り立つ. するとこれより

$$\frac{k_{PVC}}{k_{NC+CA}} = \frac{\alpha_{PVC}}{\alpha_{NC+CA}} = 0.174 \pm 0.015 \quad (5)$$

がえられる. (このときの相関係数はもちろん 0.78 である.) この値はX線のフラックス強度に無関係で, 試料に特有な定数となっている.

3.5 X線照射量の推定

X線照射による試料損傷量は(1)式より, PVC, NC+CA では

$$[A] = [A_0] \exp(-k t) \quad (6)$$

から見積もることができる. 5%を分解するときの時間 $t_{5\%}$ は

$$t_{5\%} = \frac{0.053}{k} \quad (\text{min}) \quad (7)$$

となる. ただし, k は物質, 装置によって異なるので, PVC と NC+CA で測定し k の比が 0.174(±0.015)に十分に近いことを確認することが望ましい. これにより, 装置の測定条件の妥当性が判断できる. この条件下で得られた $t_{5\%}$ の値は試料損傷を与える装置ごとのフラックス強度の目安となりうる.

4. まとめ

単色化X線を用いた有機物の試料損傷の評価法について検討した. その結果, 単色化X線を備

える装置は試料高さに敏感であり, 試料表面を機械的にマスクを用いてそろえただけでは難しく, 基板の影響を受ける. これはマイクロな行程に差が出ると推測される. したがって, X線照射損傷を評価するには, X線強度モニターを外部に置くことはできないことが明らかになった.

また, PVC, NC+CA がX線により分解されるとき分解定数 k については両者の間には強い相関があることを見いだした(相関係数 0.78). このときの, 両者の分解定数の比は $0.174(\pm 0.015)$ であり, この値はX線のフラックスによらない.

一方, 実用的なX線損傷の目安である5%分解時間は, これらの物質では

$$t_{5\%} = \frac{0.053}{k} \quad (8)$$

で表されるが, k は物質, 装置によって大きく異なるので, PVC と NC+CA で測定し k の比が $0.174(\pm 0.015)$ に十分に近いことを確認することが望ましい. これにより装置の測定条件の妥当性が判断でき, このときの $t_{5\%}$ の値が装置ごとのフラックス強度の指標となる.

以上から, PVCとNC-CAは単色化したX線源を有する XPS であっても, X線照射損傷を見積もる標準試料に十分使うことができるといえる.

参考文献

- [1] K. Yoshihara, A. Tanaka, Surf. Interface Anal., **33**, 252 (2002).
- [2] 鈴木峰晴, 他. J. Surf. Anal. 投稿予定
- [3] H.Tohma, K.Miura and Organic Materials Group of SASJ, J. Surf.Anal., **5**, 220 (1999)
- [4] N.Suzuki, T.Sakamoto, K.Imura, T.Kato, H.Tohma, T.Maruyama, K.Miura and Organic Materials Group of SASJ, J. Surf. Anal., **5**,

224(1999)

- [5] T.Maruyama, N.Suzuki, H.Tohma, K.Miura and Organic Materials Group of SASJ, J. Surf. Anal., **6**, 59 (1999)

査読者との質疑応答

1. 査読者: 城 昌利 (産総研)

本論分は有機物損傷の評価として, 2種類の物質のX線に対する相対感度を決定しており, 美しい結果といえる。

査読者:ホルダーに対する説明が不十分。ホルダーの図(試料装着状態も含む)を載せてください。また、これの目的、意義も一箇所でまとめて正確に記述してください。本文中で読んでいて混乱する箇所があります。「特殊な基板」では良く分からない。

著者:ご指摘に従い、全面的にホルダーの説明を変えました。さらにホルダーの写真を Fig.1に載せました。これで少しは分かりやすくなったと考えています。

査読者:Cu, Agのスパッタリングは行わなかったのでしょうか。

著者:有機物に与える影響を避けるために行いませんでした。装置によってはスパッタ領域が広く、金属をスパッタしてもその影響がすぐそばにある有機物試料に及ぶことがあるためです。本文中にも書き入れました。

査読者:t5%の単位は分ですか。

著者:分と記入しました。

査読者:3.1 の記述、及び、Fig.2のキャプションが

大変分かりにくい。

著者:ご指摘をもとにして分かりやすく書き直しました。

査読者:2.3 の中での高さ z とは、試料-分析器方向の変位(距離)のことと思われるがあいまいな表現。

著者:ご指摘をもとに、分かりやすく誤解のないように書き換えました。

2. 査読者 鈴木昇(宇都宮大学)

有機物試料の損傷を評価するときの問題点である熱の影響を避けるため、穴あきホルダーを考案して試験を行っており、評価に値すると考えます。また、ラウンドロビン試験ですので、その結果を公表する価値も高いと考えます。

但し、以下の点について、著者の意見あるいは修正等を要望します。

査読者:3.1 2行目:「このホルダーで実験中は再度の高さ調節は行わない。」とありますが、ホルダーをマニピュレータの所定位置に固定する際に、人為ミスで斜めに固定される可能性もあります。正しく固定しないと高さがずれてしまい、測定強度に影響を及ぼすため、これが原因となつてばらつきが生ずる可能性があります。著者の意見を御願います。

著者:ご指摘の通り、はじめから付け方が悪いと再現性は良くないはずですが、そこで、金属標準試料を2種類ホルダーに装着しました。表面から薄板で固定し、表面を合わせてあるので、それほどばらつきはないと考えましたが、本文中の Fig.1 に示すようにかなりのばらつきになりました。したがって、損傷評価では外部に強度標準を置くのは不適當

ということになります。

査読者:4.2 3行目:「強度基準スペクトルは使用しなかった。」と記載されていますが、「強度基準スペクトル」という言葉が定義されていませんので、説明を加えて下さい。

著者:装置毎の差違を評価するために用いた金属試料のXPSピーク強度のことです。ご指摘に従い、本文中ではこの用語を用いることなく「強度比」として説明しました。

査読者:4.2 11):「 k は損傷の反応定数」とありますが、「反応定数」という言葉は一般的に用いられていません。「速度定数」が一般的ですので、「損傷の速度定数」、「分解速度定数」、「反応速度定数」などを検討して下さい。これ以降も同様です。

著者:「損傷の速度定数」としました。

査読者:4.4 3 行目:著者らは5%分解時間として $t_{5\%}$ を採用していますが、過去の論文では10%分解時間や半減期が提唱されています。敢えて5%とした理由はあるのでしょうか。

著者:確かに10%分解時間が一つの目安となり、過去には多く用いられているようです。しかし、実用的な分析では10%の損傷は非常に大きいものとおもわれます。そこで、あえて5%を目安といたしました。

査読者:まとめ 最後:「X線照射損傷を見積もる標準試料に十分使うことができる」とありますが、試料中の熱拡散を考慮すると、試料の厚さにも注意しなくてはなりません。つまり、形状、内部構造、密度などの性状が同じ試料(できれば同一ロット)でないと標準試料として使うことができません。なお、同一ロットでなくても、同様な測定を行い、分解速度

定数を確認した試料であれば問題ないとは考えられます。著者の意見を御願います。

著者:この報告に先立つ Yoshihara ら[1]の論文では、単色化X線による測定が有機物ではばらつきが大きく問題視されていました。これは我々の経験と異なる場所でした。そこで、我々は「熱の拡散」または試料ホルダーとのコンタクトの善し悪し(同じような意味ですが)が問題になると考えて「穴空きホルダー」を作製しました。

ご質問ですが、原理的にはご指摘の通りだと考えます。しかし、厳密には実験を待たないと結論が出ませんが、穴空きホルダーを使う限りは試料の厚さに関してはそれほど問題にはならないと考えています。従来の板状ホルダーを使う場合が、基

板との接触が問題になり、この場合は厚さ、形状は大変重要ではないかと思えます。ただし、内部構造や密度に関しては不明ですが、ご指摘のように当然、分解の速度定数は異なると考えられます。

査読者:標準試料としてここで用いた高分子を使用する際には、分解生成物が大量に発生するため、装置汚染に注意しなくてはならないかと思えますが、如何でしょうか。

著者:ご指摘の通り、分解物は系中に排出されると考えられます。したがって装置汚染、試料表面汚染には十分な注意が必要だと考えます。

以上