XPS 分析における有機材料の試料損傷

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

(2003 年 12 月 10 日受理)

Sample Surface Degradation of Organic Materials Caused during XPS Analysis

Hajime TOHMA

NISSAN ARC, LTD.

1 Natsushima-cho, Yokosuka, Kanagawa 237-0061

(Received December 10, 2003)

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is known to be one of the relatively low destructive surface analysis techniques. Surface changes of the samples during the XPS measurements are often observed. This change called surface degradation has at present no standard to determine its extent. In this report, we have carried out several “round-robin” tests to investigate this phenomena, and the relative X-ray dose parameter that represents the intensity of the $\text{Ag}_{3d5/2}$ peak multiplied with the measurement time was found to be important in the XPS spectra analysis. This article describes the methods for the evaluation of the surface degradation of the samples during the XPS measurements.

1. は じ め に

表面分析法は、固体と各種ビームとの相互作用に基づいて行われるため、基本的に試料は何らかの変化を伴っている。測定時における試料の変質が、解析を行う上で問題になるときは「ダメージ」や「試料損傷」と呼ばれることになる。励起源に軟 X 線を利用する X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) は、オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy: AES) や二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) に比較して、試料損傷の小さい非破壊的な分析法とされている。XPS が、空間分解能に欠けているにもかかわらず、汎用性の高い分析法として利用される理由の一つとして、照射損傷の影響が低いことによって、多くの材料分析に適用できる点があげられる¹⁾。しかしながら、XPS 測定の際にも有機材料では、組成の変化や原子の脱離などの現象が顕著に起こることがあり、解析の過程で問題となる。損傷を受けやすい有機材料では、安定したスペクトルを得ることさえ困難な場合があ

る²⁾。また、XPS 装置の測定条件によって、損傷を与える程度が変わってしまうことが、安定したスペクトルの取得をさらに難しくしている。電子分光分析において、標準スペクトルを得ることは非常に重要な仕事でありながら、有機材料に関してはその方法が確立できていないのが現状である。そこで、有機材料の XPS 測定時における試料損傷の評価方法について、表面分析研究会 (Surface Analysis Society of Japan: SASJ) を中心にラウンドロビンテストなどを行い、検討が進められている。本稿では、それらの活動の中から提案された評価方法を中心に、有機材料の XPS 測定時の試料損傷について紹介する。

2. XPS 測定時の試料損傷について

最近の有機材料は、接着性・印刷特性・濡れ性・耐電性等の諸特性の改善・向上を目的として、プラズマ処理やコロナ放電処理等の表面処理が施されることが少なくない。XPS 分析は、これらの処理表面の解析のために使用される。表面処理による試料表面の構造変化はさほど大きくないので、XPS 測定に伴う試料損傷に注意しなければ、目的の解析を行うことが困難になってしまう場合がある。試料損傷は、材料・外的エネルギー・環境

E-mail: tohma@nissan-arc.co.jp

の組み合わせによって支配される³⁾。XPS 分析は超高真空中という特殊な測定環境に試料を導入するため、揮発成分の蒸発や添加剤のブリードアウトなどが起こり得る。有機材料は、X 線照射による重合・還元・分解や昇温による揮発成分の蒸発、添加剤のブリードアウトなどの反応の進行が起こる可能性がある。吸収波長域の違いや光安定性、熱安定性の違いが、各材料における変質の起こりやすさに影響している。XPS 測定中に試料が受けるエネルギーとして、まず励起源の軟 X 線があげられる^{4, 5)}。この X 線によって光損傷が誘起される。X 線源の構造によっては励起源の X 線の他に、フィラメントからの放射熱^{6~8)}、X 線窓からの二次電子⁹⁾、制動放射 X 線が発生してしまう。それらが試料に照射されて試料を損傷することもある。帯電を中和するために低加速電子を照射する場合、この電子線も損傷因子として寄与する可能性がある。さらに、X 線照射によって試料周辺から放出される光電子が損傷因子となる場合もある¹⁰⁾。測定中に起きる変質のメカニズムは複雑であり、多くの場合これらの要因が複合して試料損傷が生じている^{11~13)}。

3. 試料損傷評価

3.1 有機材料分科会によるラウンドロビンテスト

3.1.1 有機材料分科会

有機材料分科会は、SASJ の活動組織の 1 グループである。SASJ は、表面分析法の信頼性の向上および標準化を目的として様々な活動を行っている。活動の 1 つとして、標準スペクトルデータベースの構築を進めている。しかし、有機材料に関しては試料損傷の影響を受けることが多い¹⁴⁾。有機材料分科会では、最初に実際の測定中におきている試料損傷の状況を確認し、その評価方法を定義することで、測定の標準化を進めるべく 1996 年にラウンドロビンテストを行った。参加者（機関）は、丸山達哉（富士ゼロックス）、大野浩平（大日本印刷）、三浦 薫（トクヤマ）、鈴木 昇（宇都宮大学）、遠藤一央（金沢大学）、尾沢正浩（電気化学工業）、石黒敏寿・飯田 浩（住ベテックノリサーチ）、小林 学（日立化成）、飯島善時（日本電子）、大藪又茂（島津製作所）、當麻肇（日産アーク）の 11 機関である（敬称略、機関名は当時の所属）。試料として、Poly (tetrafluoroethylene) (PTFE), Nitrocellulose (NC) を用いた。測定条件は、X 線源を非単色化 X 線源に限定し、各機関によって出力または試料と X 線源の距離を変えた条件で実施した。各含有元素を繰り返しサイクルで測定しながら、約 2 時間連続して X 線を照射することとした。サイクル中の元素の順番は、脱離しやすい元素を先にするように設定

した。イオンスパッタリングを行わないプロファイルモードで、各サイクルのスペクトルを取り込んだ。サイクル間隔は、9 サイクル以上のスペクトルが得られるように各機関で設定を行った。評価は、測定時間に対する各元素のピーク強度の変化を基に損傷指数 (Degradation index, X_t/X_0)¹⁵⁾ の比較を行った。

3.1.2 PTFE の試料損傷

PTFE は、耐久性の高い有機材料として知られている。測定は、F_{1s}-C_{1s} を 1 サイクルとして行った。ラウンドロビンテストでは、7 機関から PTFE を用いたデータが提出された。

各機関の測定条件と Degradation index (X_t/X_0 , $X = F_{1s}/C_{1s}$) を Table 1 に示す。Degradation index は、多くの測定条件で 10 % 以内の変化であり、数値としては試料損傷が比較的小さい傾向を示した。X 線源が高出力なほど損傷は大きくなる傾向を示した。また、X 線源と試料の距離を近づけるほど損傷が大きくなる傾向も得られた。

C_{1s} スペクトルの変化を観察すると、X 線源が高出力・近距離などの条件では、Fig. 1 に示すように -CF₂-CF₂-結合以外のピークの生成が観察された。スペクトルの形状が変わってしまうことは、化学状態を解析する上で重要な問題となる。フッ素の脱離する量が少ないため、ピーク強度の変化は小さい。しかし、脱離により複数の化学結合状態が存在するようになるため、C_{1s} スペクトルではピーク成分が増え、複雑なスペクトルを示すようになってしまう。ここで、ピーク強度ではなく、ピーク高さでの損傷評価を試みた。Fig. 2 に示すように、ピーク高さで評価した方が、変化が大きく見積もられる。PTFE の試料損傷評価では、ピーク強度で評価するよりも、ピーク高さで評価した方が、定性的な変化を含んだ損傷評価が可能であった。

3.1.3 NC の試料損傷

試料損傷を受けやすい材料として NC を用いてラウンドロビンテストを実施した。測定は N_{1s}-O_{1s}-C_{1s} を 1 サイクルとして行った。ラウンドロビンテストでは、7 機関から NC を用いたデータが提出された。

各機関の測定条件と Degradation index (X_t/X_0 , $X = N_{1s}/C_{1s}$) を Table 2 に示す。Degradation index の変化は、ほとんどの測定条件で 50 % 以上の減少を示しており、数値としては試料損傷が大きい傾向を示した。PTFE と同様に、X 線源が高出力なほど損傷は大きくなる傾向を示した。また、X 線源と試料の距離を近づけるほど損傷が大きくなる傾向も得られた。

Fig. 3 に示す N_{1s} のスペクトルから、NC は XPS 測定時に側鎖のニトロ基が脱離していることがわかる。試料損傷が進むと、低結合エネルギー側に新しい結合を持つ

Table 1. Degradation index (X_{120}/X_0) for poly (tetrafluoroethylene) sample.

Institute	Apparatus	X-ray Source	Power (W)	Distance (mm)	X_{120}/X_0 ($X = F_{1s}/C_{1s}$)	Shape (C_{1s})
A	AXIS 165	Mg-K α	200	Far	95	○
				Near	88	
B	PHI 5400	Mg-K α	250	—	97	
C	PHI 5400	Al-K α	200	—	107	
D	PHI 5500	Mg-K α	200	30	100	
				20	100	
				10	102	
E	PHI 5600	Mg-K α	100	45	101	
			200		97	
			300		105	
F	PHI 5600	Mg-K α	100	5	94	○
			200	5	86	
			200	30	95	
G	VG Mk 2	Mg-K α	200	30	103	

The circle in the shape (C_{1s}) column indicates the spectra where an increase in the number of peaks were observed.

Fig. 1. Change of the C_{1s} XPS spectrum for poly (tetrafluoroethylene) sample. (a) Initial and (b) after 120 min of X-ray irradiation.

たピークが現れるものもあった。ニトロ基の脱離は1次反応であり、指数関数で表すことができる¹⁶⁾。

$$X_t/X_0 = \exp(-k_{NC} t) \quad (1)$$

k_{NC} はNCの損傷速度定数、 t は測定時間(X線照射時間)である。 k は、有機材料が持つ損傷の受けやすさを示すパラメーターとして活用できる。ただし、装置・測定条件毎に異なる値を示す。Fig. 4に同一装置でX線源の条件を変えたNCの試料損傷曲線を示す。

3.1.4 相対X線ドーズ量

ラウンドロビテストでは、NCを測定したときと同じX線源の条件で、スパッタクリーニングを行った銀板の測定を行った。 $Ag_{3d5/2}$ ピーク強度($I_{Ag_{3d5/2}}$)は、X

Fig. 2. Changes in the relative intensity with respect to the initial measurement for poly (tetrafluoroethylene) of the (■) C_{1s} peak area, (□) F_{1s} peak area, (▲) C_{1s} peak height and (△) F_{1s} peak height, with time.

線源が高出力なほど大きく、X線源と試料の距離を近づけるほど大きくなる傾向も得られた。この傾向は有機材料の試料損傷の大きさの傾向と一致する。有機材料分科会では、 $I_{Ag_{3d5/2}}$ に測定時間をかけたパラメーターを相対X線ドーズ量(Relative X-ray dose)として定義した^{17~19)}。Fig. 4と同じ測定について、横軸をRelative X-ray doseにしたプロットをFig. 5に示す。同一装置内で異なる測定条件で行った場合の試料損傷曲線は、一致する傾向が得られた。この損傷曲線は次の式で表される。

$$X_t/X_0 = \exp(-\beta_{NC} D) \quad (2)$$

β_{NC} は装置損傷速度定数(Apparatus Damage Factor)、 D

Table 2. Degradation index (X_{120}/X_0) for nitrocellulose sample.

Institute	Apparatus	X-ray Source	Power (W)	Distance (mm)	X_{120}/X_0 ($X=N_{1s}/C_{1s}$)	Shape (N_{1s})
H	JEOL 9000	Mg-K α	100	—	29	○
			200		21	
			300		16	
B	PHI 5400	Mg-K α	250	—	102	
C	PHI 5400	Al-K α	100	—	76	
			200		34	
			300		17	
F	PHI 5600	Mg-K α	100	5	6	○
			200	5	0	○
			200	30	22	○
I	PHI 5700	Mg-K α	100	3	0	○
			200		0	○
			300		0	○
J	VG 220 i	Mg-K α	200	35	39	○
				25	28	
				15	4	
K	VG 220 i	Mg-K α	200	35	38	○
				25	14	
				15	0	

The circle in the shape (N_{1s}) column indicates the spectra where a new energy peak at 400 eV appeared in the N_{1s} spectrum.

Fig. 3. Change of the N_{1s} XPS spectrum for nitrocellulose sample. (a) Initial and (b) after 120 min of X-ray irradiation.

は Relative X-ray dose である。 β_{NC} は、装置固有の損傷速度定数として定義することができる。

3. 1. 5 臨界相対 X 線ドーズ量

特定の有機材料が一定レベルまで損傷するときの Relative X-ray dose は、装置に固有な値を示す。そこで、NC の N_{1s} ピーク強度が 10 % 低下したときの Relative X-ray dose を臨界相対 X 線ドーズ量 (Critical relative X-ray dose: $D_{0.1}$) と定義した。 $D_{0.1}$ の大きさは、その装置が試

Fig. 4. Plots of degradation index (X/X_0) versus measurement time under different X-ray radiation conditions of nitrocellulose sample. Distance between the sample surface and X-ray anode was held constant at ca. 5 mm. Power of X-ray source was (●) 100 W, (▲) 200 W and (■) 300 W.

料に対して与えることが許されるエネルギーの大きさとして活用できると考えられる。 $D_{0.1}$ を予め測定しておく、X 線源の条件を変えたときに、 $I_{Ag3d5/2}$ を測定するだけで、その X 線源の条件における $t_{0.1}$ を予測することが可能となる。各装置の検出効率などの違いによって、装

Fig. 5. Plots of degradation index (X/X_0) versus and relative X-ray dose under different X-ray radiation conditions of nitrocellulose sample. Distance between sample surface and X-ray anode was held constant at ca. 5 mm. Power of X-ray source was (○) 100 W, (△) 200 W and (□) 300 W.

置間で絶対的な数値の比較は困難であるが、各装置の試料損傷特性を示すパラメーターとして活用できる。

3.2 VAMAS によるラウンドロビテスト

XPS における試料損傷について、VAMAS Project A 5 in Technical Working Area 2 として 1999 年にラウンドロビテストが実施された²⁰⁾。試料は、Poly (vinyl chloride) (PVC), Nitrocellulose+cellulose acetate (NC+CA) および PTFE の 3 種類を用いた。測定条件の規定に特別な制限はなく、各機関の一般的な条件で行われた。X 線源は非単色化 Mg-K α 線・Al-K α 線に加え、単色化 Al-K α 線が用いられたデータも報告された。測定は同一ホルダ内またはホルダを入れ替えて、PVC, NC+CA, PTFE の順に行った。評価は、測定時間に対するヘテロ元素 (Cl_{2p}, N_{1s}, F_{1s}) のピーク強度の変化から損傷速度定数 (k_{PVC} , k_{NC+CA} , k_{PTFE}) を求めた。 k は、有機材料が持つ損傷の受けやすさを示す有用なパラメーターである。 k_{PVC} と k_{PTFE} について、 k_{NC+CA} に対して各機関データをプロットし、それらの相関を検討した。

k_{PVC} と k_{NC+CA} のプロットでは、比較的良好な相関が得られた。 k_{PTFE} と k_{NC+CA} のプロットでは、良好な相関が得られなかった。PVC と NC+CA の変質は、それぞれ塩素、ニトロ基の脱離が主反応であり、それらがともに 1 次反応であることから、良好な相関が得られたと考えられる。

VAMAS ラウンドロビテストでは、単色化 X 線源による測定が行われている。X 線源の単色化により制動放射 X 線を除去できるほか、輻射熱の影響と X 線窓からの二次電子の影響を低減させることができることが知

Fig. 6. Photograph of the new sample holder fixed on the holder of standard XPS apparatus accessory.

られている。 k_{PVC} と k_{NC+CA} の関係について X 線源の種類ごとの相関を調べた。単色化 X 線源では、非単色化 X 線源に比較して相関が悪くなる傾向を示した。スペクトルなどを検討したところ、単色化 X 線源は、試料の取り付け、位置合わせ、帯電中和など、非単色化 X 線源に比較して測定手順が複雑であり、再現性のある測定を行うことが困難であることが指摘された。

3.3 サンプルホルダの改良

単色化 X 線源での測定の再現性を向上させるため、サンプルホルダの改良を行った。単色化 X 線源の測定において、測定位置 (試料高さ: Z 軸) の再現性が重要である。単色化 X 線源では、試料に X 線を照射して、検出強度から測定の焦点位置に試料を合わせ込む方法が一般的に行われている。有機物は帯電の影響もあり、この方法による試料高さの調整は難易度が高い作業である。一方で、位置合わせのために X 線を照射しているときにも試料の損傷は起きてしまう。この点に注目して、試料高さの調整が容易になるようなサンプルホルダを製作した^{21, 22)}。

サンプルホルダは、現在市販されているほとんどの XPS 装置の付属ホルダに固定可能なサイズである (Fig. 6)。基板に試料を置き、上から板で押さえることによって、試料測定面の高さが同じになるように工夫されている。サンプルホルダには 4 か所の試料固定位置があり、高さ調整用の試料 (銀や銅など) と実試料を固定することができる。高さ調整用試料に X 線を照射して Z 軸を合わせることによって、実試料に X 線照射をすることなく適切な Z 軸での測定が行える²³⁾。

このサンプルホルダを使用して単色化 X 線源のラウンドロビテストを行ったところ、 k_{PVC} と k_{NC+CA} の相関は、VAMAS のラウンドロビテストの結果に比べて

改善された。このサンプルホルダを使用することで、有機材料の測定再現性を向上することが可能である。

4. ま と め

評価方法の検討を中心に有機材料の試料損傷について紹介した。分析において、試料損傷がある場合、要因を突き止め、損傷低減の具体的な対策を実施することが望ましい。しかし、XPS 測定時に起きる損傷のメカニズムは複雑で、多くの場合はいくつかの要因が複合して生じており、十分な対策を行うことが困難である。ここで紹介された試料損傷の評価方法は、有機材料測定の標準化や損傷低減のための研究に有用なものである。Relative X-ray dose を用いた評価方法は、異なる装置や測定条件で得られた試料損傷のデータを比較・評価することが可能である。新しい有機材料の研究・開発が進み、XPS 分析に求められる要求も高度になっている。それらの要求に対応するには、試料損傷を評価・理解しておくことが重要になると考えられる。本研究紹介がその参考になれば幸いである。

謝 辞

本研究にあたり多くの活発な議論と貴重な助言をいただきました表面分析研究会および有機材料分科会の方々に感謝いたします。本研究の一部は、平成 13 年度新エネルギー・新技術総合開発機構 (NEDO) の知的基盤創成・利用技術研究開発事業として実施されたものである。

文 献

- 1) D. Briggs: "Practical Surface Analysis", ed. by D. Briggs and M.P. Seah (John Wiley & Sons, Chichester, 1983).
- 2) S. Storp: *Spectrochimica Acta*. **40 B**, 745 (1985).
- 3) 大石不二夫, 成沢郁夫: "プラスチック材料の寿命" (日刊工業新聞社, 1987).
- 4) C.J. Powell and M.P. Seah: *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 735 (1990).
- 5) R. Chaney and G. Bath: *Fresenius Z. Anal. Chem.* **329**, 143 (1987).
- 6) T. Takahagi, Y. Nakayama, F. Soeda and A. Ishitani: *J. Appl. Polym. Sci.* **41**, 1451 (1990).
- 7) G. Beamson and D. Briggs: "High Resolution XPS of Organic Polymers" (John Wiley & Sons, Chichester, 1992).
- 8) 飯島善時: JEOL Application Note, XP 29.
- 9) Y. Iijima, N. Niimura and K. Hiraoka: *Surf. Interface Anal.* **24**, 193 (1996).
- 10) G. Beamson and D. Briggs: *Surf. Interface Anal.* **26**, 343 (1998).
- 11) J.A. Gardella, Jr.: *Anal. Chem.* **61**, 589 A (1989).
- 12) C.D. Wagner: *Surf. Interface Anal.* **6**, 90 (1984).
- 13) P.C. Rieke, D.R. Baer, G.E. Fryxell, M.H. Engelhard and M.S. Porter: *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 2292 (1993).
- 14) 三浦 薫, B.V. Crist: 第 16 回表面科学講演大会予稿集, 2 A 24 (1996).
- 15) D. Briggs: "Surface Analysis Polymers by XPS and Static SIMS" (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- 16) 田中彰博, 大岩 烈, 吉原一紘: *表面科学* **20**, 791 (1999).
- 17) H. Tohma, K. Miura and Organic Materials Group of Surface Analysis Society of Japan: *J. Surf. Anal.* **5**, 220 (1999).
- 18) N. Suzuki, T. Sakamoto, K. Imura, T. Kato, H. Tohma, T. Maruyama, K. Miura and Organic Materials Group of Surface Analysis Society of Japan: *J. Surf. Anal.* **5**, 224 (1999).
- 19) T. Maruyama, N. Suzuki, H. Tohma, K. Miura and Organic Materials Group of Surface Analysis Society of Japan: *J. Surf. Anal.* **6**, 59 (1999).
- 20) K. Yoshihara and A. Tanaka: *Surf. Interface Anal.* **33**, 252 (2002).
- 21) S. Tanuma, A. Aso, A. Koizumi, M. Suzuki, H. Tohma, S. Hashimoto and K. Miura: *J. Surf. Anal.* **9**, 501 (2002).
- 22) M. Suzuki, H. Ando, T. Ogiwara, S. Hashimoto, S. Tanuma, I. Kojima, A. Aso, A. Koizumi, H. Tohma, K. Miura and K. Yoshihara: *J. Surf. Anal.* **9**, A-71 (2002).
- 23) H. Tohma: *J. Surf. Anal.* **9**, A-23 (2002).