

酸化物試料のX線光電子分光法による 定量分析

薄木智亮*・広川吉之助*²・福田安生*³・鈴木堅市*⁴・橋本 哲*⁵
鈴木敏子*⁶・源内規夫*⁷・吉田鎮男*⁸・甲田 満*⁹・瀬崎博史*¹⁰
堀江 浩*¹¹・田中彰博*¹²・大坪孝至*¹³

Quantitative Analysis of Oxide Samples by Means of X-ray Photoelectron Spectroscopy

Noriaki USUKI, Kichinosuke HIROKAWA, Yasuo FUKUDA, Ken-ichi SUZUKI, Satoshi HASHIMOTO,
Toshiko SUZUKI, Norio GENNAI, Shizuo YOSHIDA, Mitsuru KODA, Hiroshi SEZAKI,
Hiroshi HORIE, Akihiro TANAKA and Takashi OHTSUBO

Synopsis:

We report results of a joint research about the quantitative analysis of SiO₂, Al₂O₃, MgO and forsterite plates by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). At first, we obtained the relative sensitivity factors (RSFs) using the standard oxides in order to clarify the difference in instrumental responses among instruments and analytical conditions. Then, we carried out the quantitative analysis of a forsterite sample using the above-mentioned RSFs to determine the deviation in quantitative values among laboratories.

The RSFs obtained with the standard oxides depend on analyser mode ($\Delta E = \text{const.}$ or $\Delta E/E = \text{const.}$). In the case of measuring with the same analyser mode, the deviation in RSFs among instruments was within $\pm 20\%$ on the high kinetic energy side but this became large on the low kinetic energy side. On the other hand, the theoretical RSFs which were calculated using instrumental functions, inelastic mean free paths and photo-ionisation cross sections were 1.3 times as large as the experimental RSFs.

The quantitative analysis of a forsterite plate showed that the deviation in quantitative values among laboratories was within $\pm 10\%$. However, the quantitative value of magnesium measured with XPS was lower than the chemical composition.

These results demonstrate that the quantification using the experimental RSFs leads to the small deviation in quantitative values among laboratories, but the these quantitative values include the difference from chemical composition.

Key words: X-ray photoelectron spectroscopy; quantitative analysis; relative sensitivity factors; SiO₂, Al₂O₃, MgO, forsterite; surface analysis.

平成3年3月4日受付 (Received Mar. 4, 1991)

- * 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)
- *² 東北大学金属材料研究所 工博 (Institute for Materials Research, Tohoku University)
- *³ 静岡大学電子工学研究所 理博 (Research Institute of Electronics, Shizuoka University)
- *⁴ 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)
- *⁵ NKK 鉄鋼研究所 (Steel Research Center, NKK Corporation)
- *⁶ 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp.)
- *⁷ (株)コベルコ科研 工博 (KOBELCO Research Institute, INC.)
- *⁸ 大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)
- *⁹ 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 工博 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)
- *¹⁰ 日立金属(株)冶金研究所 (Metallurgical Research Laboratory, Hitachi Metals Ltd.)
- *¹¹ 九州電子金属(株)半導体研究センター (Semiconductor Research Lab., Kyushu Electronic Metal Co., Ltd.)
- *¹² アルバックファイ(株) 工博 (ULVAC-PHI Incorporated)
- *¹³ (社)日本鉄鋼連盟 工博 (The Japan Iron & Steel Federation)

1. 緒 言

日本鉄鋼協会共同研究会・鉄鋼分析部会表面分析小委員会は、その研究成果を「金属の表面分析の現状と課題」¹⁾²⁾としてすでに報告した。本論文は同委員会の第二期の一連の共同研究(イオンスパッタリング, オージェ電子分光法(AES)による定量分析, AES状態分析, X線光電子分光法(XPS)による状態分析, XPS定量分析, 二次イオン質量分析法(SIMS)による極表面分析)のうち, XPS定量分析に関する研究成果を報告するものである。本件に関する共同実験には, 東北大学金属材料研究所, 新日鉄第一技研, NKK鉄鋼研, 川崎製鉄技研, 住友金属鉄鋼技研, コベルコ科研, 日新製鋼鉄鋼研, 日立金属冶金研, アルバックファイの9分析所が参加した。

表面分析は, 種々材料の表面問題の解決のために多く用いられてきた。とくにAESやXPSは, ここ数年来市販装置の充実に伴い研究機関のみならず製造所にも設置され, 現場的な表面問題の解決に寄与しつつあり, もはや実用分析に欠かすことのできない分析技術となりつつある。

これら分析法においては, 実用的な標準データ集³⁾⁴⁾も多く出版されており, 定性分析としてはほぼ確立したといえよう。しかしながら定量分析法としては, 測定されたオージェ電子や光電子ピーク強度の装置依存性が強く, あるひとつの装置で定められた感度係数をすべての装置に使用することができない⁵⁾。この問題に関しては, アメリカのASTM(American Society for Testing and Materials)⁶⁾やイギリスのNPL(National Physical Laboratory)が中心となり多く検討され⁷⁾⁸⁾, 最近では国際プロジェクトであるVAMAS-SCAで共同研究が進められている⁹⁾。

本共同研究の第1期活動においては, 鉄-クロム二元合金を用いたバルクおよび酸化皮膜の定量分析の共同実験を行った。その結果, バルクの金属元素間の定量では分析所間で良好な一致が得られたものの, 酸化皮膜分析では所間のばらつきが非常に大きかった。この原因は, ピーク強度の求め方の不一致や酸素を含めた相対感度係数のばらつきが大きかったことが考えられた。

そこで第2期共同実験として, 各種標準酸化物を用いて酸素に対する元素の相対感度係数を求め, 各分析所の装置および測定条件の差を明確にし, 一般に用いる相対感度係数の決定法を考察した。また, 標準酸化物の実験により求めた相対感度係数を用いて, 二元系酸化物試料の組成を分析し定量精度の所間差についても検討し

た。

2. 実験方法

共同実験は, (1)標準酸化物を用いた相対感度係数の算出, (2)二元系酸化物について, 求めた相対感度係数を用いた定量化についての評価を行った。

2.1 装置および測定条件

各分析所で用いたXPS装置および測定条件をTable 1に示す。X線源はいずれも $AlK\alpha$ ($h\nu=1486.6\text{ eV}$)を用いた。このうち分析所A, Kは単色化された $AlK\alpha$ を用い, 他は非単色化 $AlK\alpha$ 線を用いた。アナライザーモードは, エネルギー分解能が光電子のエネルギーに関係なく一定(ΔE 一定), あるいは分解能と光電子エネルギーの比が一定($\Delta E/E$ 一定)であったが, 各分析所とも通常使用している条件としてとくに指定しなかった。

Table 1. Experimental conditions for XPS quantitative analysis.

Laboratory	Instrument	Analyser mode	Ar sputtering condition
A	SSX-100*	$\Delta E=20\text{ eV}$	3keV
B1	VG ESCA3 MK II	$\Delta E=20\text{ eV}$	5keV
B2	Kratos XSAM800	$\Delta E=38\text{ eV}$	3keV
C	Kratos ES300	$\Delta E/E=1/23$	5keV
D1	VG ESCALAB 5	$\Delta E=20\text{ eV}$	4keV
D2	Kratos KSAM800	$\Delta E=40\text{ eV}$	3keV
E1	VG ESCA3 MK II	$\Delta E=20\text{ eV}$	10keV
E2	VG ESCALAB MK II	$\Delta E=20\text{ eV}$	5keV
E3	VG ESCALAB MK II	$\Delta E/E=1/50$	5keV
F	PHI 5400	$\Delta E=35.75\text{ eV}$	3keV
H	PHI 5100	$\Delta E=35.75\text{ eV}$	3keV
I	PHI 5300	$\Delta E=35.75\text{ eV}$	3keV
K	PHI 5400*	$\Delta E=35.75\text{ eV}$	2keV

* Using with monochromated $AlK\alpha$

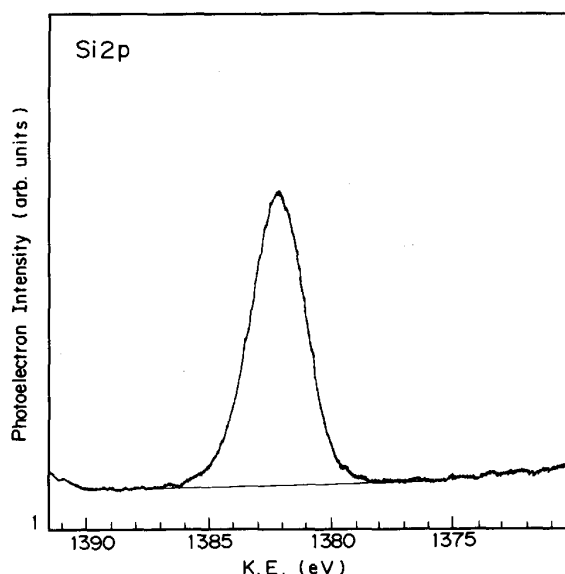


Fig. 1. XPS Si2p spectrum of Ar ion sputtered SiO_2 polycrystalline showing a background subtraction method.

ピーク強度は、スペクトル強度からバックグラウンド強度を直線法で除去した面積強度で求めた。その例として Fig. 1 に分析所 E1 で測定した SiO₂ の Si2p スペクトルの面積の設定を示す。

2・2 供試材および実験内容

2・2・1 標準酸化物による感度係数の算出

供試料として単結晶 Al₂O₃ の R 面, 単結晶 MgO の (100) 面, 多結晶 SiO₂ の鏡面研磨材を用いた。試料を XPS 装置へ導入後, 表面汚染炭素に起因する C1s ピークが十分に消失するまで Ar イオンスパッターを行った後, Al₂O₃ については O1s, Al2s, Al2p を, MgO については O1s, Mg1s, Mg2s, Mg2p を, SiO₂ については O1s, Si2s, Si2p の光電子ピーク強度を測定した。Ar イオンスパッターおよび測定は2回くりかえし, 感度係数はそれらの平均値を用いて算出した。これらの酸化物は, Ar イオンスパッターによって光電子ピークがわずかにブロードになるが, 結合状態に変化(ケミカルシフト)がなく, また Fig. 2 に示すようにスパッター時間を延長しても金属元素のピーク強度と O1s ピーク強度の比が変化しなかったため, 標準試料として用いた。

O1s の感度係数を 1.0 とし, それに対する比として金属元素 M の相対感度係数 S_M を(1)式により算出した。

$$S_M = I_M \cdot C_O / I_{O1s} \cdot C_M \dots\dots\dots(1)$$

ここで I はそれぞれの光電子ピーク強度, C は原子濃度である。

2・2・2 フォルステライトの組成分析

標準酸化物で求めた相対感度係数を用いて, フォルステライト (2MgO・SiO₂) の定量を行った。供試材はフルウチ化学製の焼成品でとくに鏡面研磨はほどこしていない。

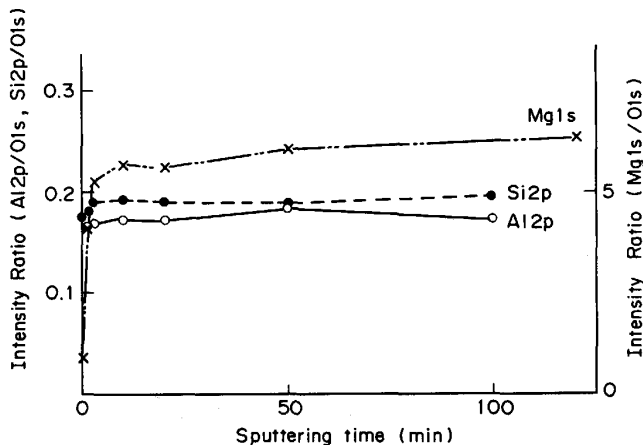


Fig. 2. Sputtering profiles of photoelectron intensity ratios for MgO, SiO₂ and Al₂O₃ plate samples (Obtained by Laboratory I).

Table 2. Chemical composition of sample used (2MgO・SiO₂).

	Mg	Si	Ca	Al	O
(wt%)	31.4	19.0	0.35	2.54	46.71
(at%)*	25.89	13.56	0.17	1.88	58.5
(at%)**	26.43	13.84			59.72

* Changed to atomic %

** Quantification using Mg, Si, O

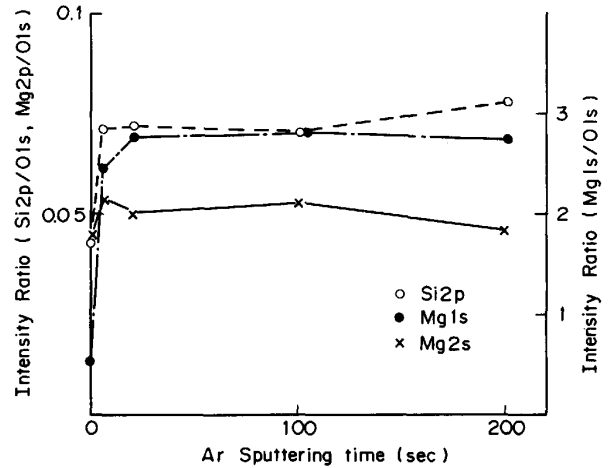


Fig. 3. Sputtering profiles of photoelectron intensity ratios for a forsterite plate (Obtained by Laboratory I).

ない。Table 2 に化学分析結果(分析所 A による)を示す。不純元素として Al, Ca, が検出されたが, XPS 分析では検出されなかったため, O, Mg, Si で定量化した値を基準値として用いた。

Mg, Al, Si を含む多元系酸化物試料としては, ほかにステアタイト (MgO・SiO₂) やムライト (3Al₂O₃・2SiO₂) も考えられたが, Fig. 3 に示すように Ar イオンスパッターにより金属元素と酸素の光電子ピーク強度比に変化が生じないフォルステライトを共同実験用試料として用いた。測定法は前項と同様である。

元素 M の濃度 C_M は上記感度係数を用いて次式から求めた。

$$C_M = I_M / S_M / \sum_i (I_i / S_i) \dots\dots\dots(2)$$

3. 結 果

3・1 標準酸化物による相対感度係数の決定

MgO, Al₂O₃ および SiO₂ を用いて決定した金属元素の相対感度係数を Table 3 に示す。それぞれの相対感度係数を分析所 E1 の VG ESCA3 MK II (ΔE 一定モード) の相対感度係数で規格化した値と, 光電子ピークの運動エネルギーとの関係を Fig. 4 に示す。相対感度係数の運動エネルギー依存性はアナライザーモードによ

Table 3. Sensitivity factors obtained with standard samples.

Laboratory	Sensitivity factors						
	Mg 1s	Mg 2s	Mg 2p	Al 2s	Al 2p	Si 2s	Si 2p
A		0.268	0.162	0.344 (0.323)	0.228 (0.207)	0.416 (0.438)	0.367 (0.379)
B1	5.61	0.213	0.131		0.180		0.310
B2	2.00	0.207	0.108				
C	0.418	0.408	0.235		0.436	0.692	0.600
D1	5.65		0.130		0.207		0.366
D2	6.67		0.133		0.207		0.327
E1	6.77	0.225	0.133	0.309	0.222	0.402	0.343
E2	4.86	0.218	0.131	0.358	0.242	0.390	0.333
E3	0.284	0.444	0.238	0.648	0.468	0.673	0.708
F	3.14		0.366				0.550
H	6.48		0.15				0.353
I	6.12	0.238	0.152		0.284		0.376
K	3.12	0.22	0.128			0.373	0.333

() Sensitivity factors measured for powder samples

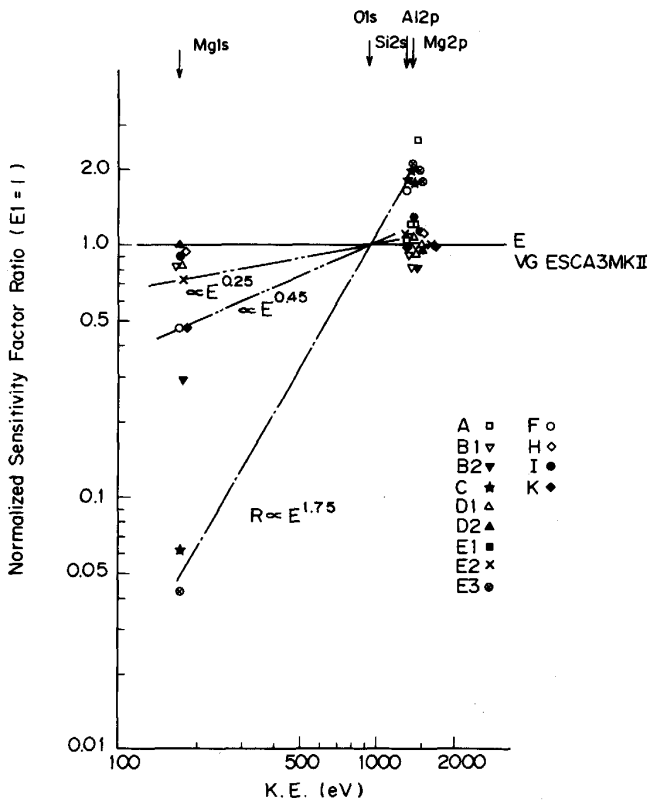


Fig. 4. Sensitivity factor ratios normalized to the E1 data versus kinetic energy of electrons.

て大きく異なり、 $\Delta E/E$ 一定モードで測定したデータ (C, E3) から求めた相対感度係数は、E1のそれに比較すると運動エネルギーの約1.75乗に比例して増加した。 ΔE が一定モードで測定したデータから求めた相対感度係数でも、E1に近いグループと、低運動エネルギー側でやや小さくなるグループ (B2, F, K) に分かれたが、高運動エネルギー側での相対感度係数はほぼ±20%の範囲以内のばらつきで一致した。なお、分析所Aで Al_2O_3 および SiO_2 の粉末試料の測定データから求めた

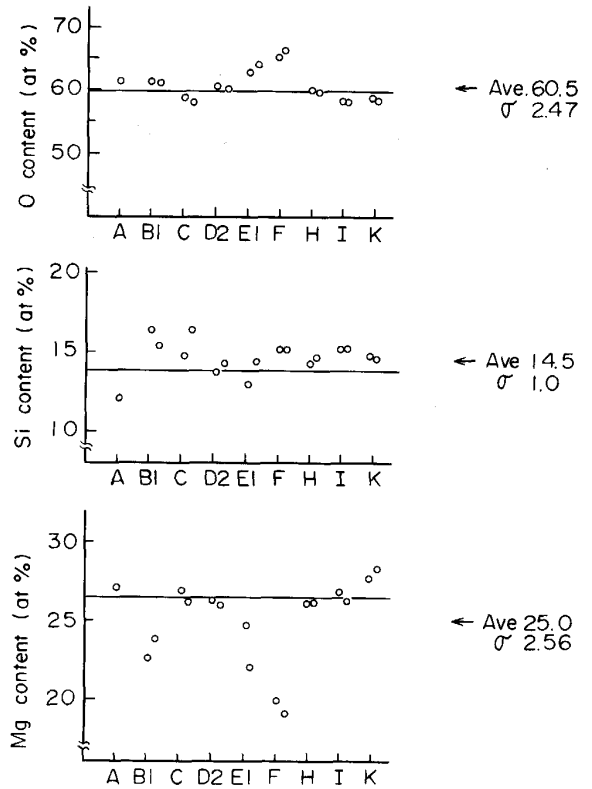


Fig. 5. Results of XPS quantitative analysis for the forsterite sheet using O 1s, Mg 2p and Si 2p peak intensities.

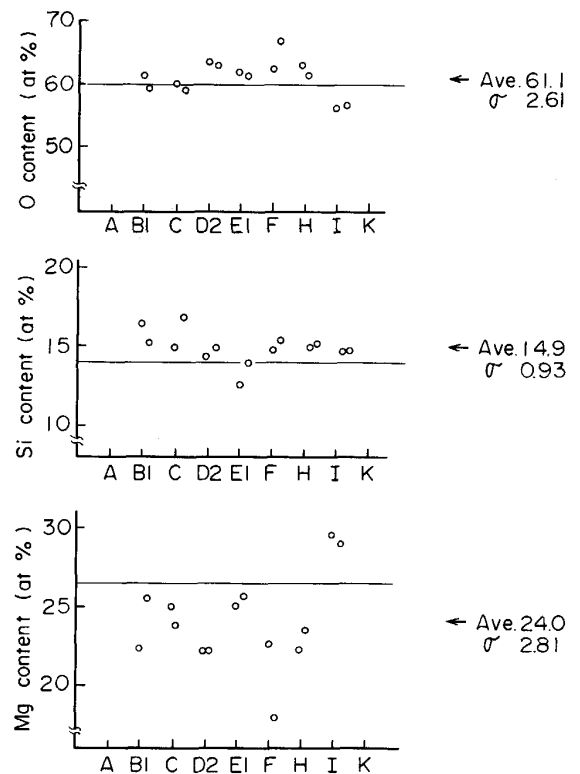


Fig. 6. Results of XPS quantitative analysis for the forsterite sheet using O 1s, Mg 1s and Si 2p peak intensities.

相対感度係数も Table 3 に示したが、板状試料のそれとの相対誤差は 10% 以内であった。

3.2 フォルステライトの定量分析

前項で求めた相対感度係数を用いてフォルステライト (2MgO·SiO₂) の組成を定量分析した結果を Fig. 5, 6 に示す。Fig. 5 は Mg 2p, Si 2p, O 1s のピーク強度から、Fig. 6 は Mg 1s, Si 2p, O 1s のピーク強度から定量値を算出した結果である。Mg の光電子スペクトルとして 1s を用いた場合でも、2p を用いた場合でも定量値にほとんど差はなかったが、傾向として、Mg の定量値は Mg 1s 強度を用いたときのほうが Mg 2p 強度を用いたときより若干低く算出された。これら定量値の分析所間の平均値と σ を Table 4 に示す。定量値の所間のばらつきは ±10% 程度であり、XPS 分析結果としては非常に一致しているといえよう。化学分析値に対するばらつきの場合 σ_d も Table 4 に示す。XPS の定量値は化学分析値と 10~15% の範囲内で一致した。ただしほとんどの分析所において、XPS の定量値は O は高く、Mg は低い値を示した。この原因は次章で考察する。

4. 考 察

4.1 相対感度係数と装置関数

酸化物 M_xO_y で求めた元素 M の酸素に対する相対感度係数 S_M は、光-イオン化断面積 σ 、光電子の非弾性散乱平均自由行程 λ および光電子の運動エネルギーに対する装置感度の特性 f (Instrumental Response Function, ここでは装置関数と定義する) の関数となり、次式で表すことができる⁵⁾。

$$S_M = (\sigma_M \cdot \lambda_M \cdot f_M) / (\sigma_O \cdot \lambda_O \cdot f_O) \dots\dots\dots (3)$$

ここで σ , λ は、照射 X 線、元素、物質、光電子の運動エネルギーに依存する。本共同実験では、各分析所とも同一の標準酸化物を試料とし、同一の X 線源を用い、さらに、同一の運動エネルギーの光電子ピークを用いて相対感度係数を求めたことから、 σ , λ は一定であり、所間の相対感度係数の差は装置関数の差を示している。

相対感度係数から装置関数 (ここでは装置関数比

f_M/f_O) を導き出すためには、感度係数に $\sigma_O \cdot \lambda_O / \sigma_M \cdot \lambda_M$ をかければよい。 σ , λ は理論的に計算されており、ここでは、 σ として SCOFIELD の求めた光-イオン化断面積を¹⁰⁾、 λ として TANUMA らの計算結果¹¹⁾を用いて、装置関数比を求める試みをした。MgO については λ の計算値がないが、TANUMA らはこれら化合物の λ はほぼ密度で決まることを示している¹²⁾。したがって、MgO の密

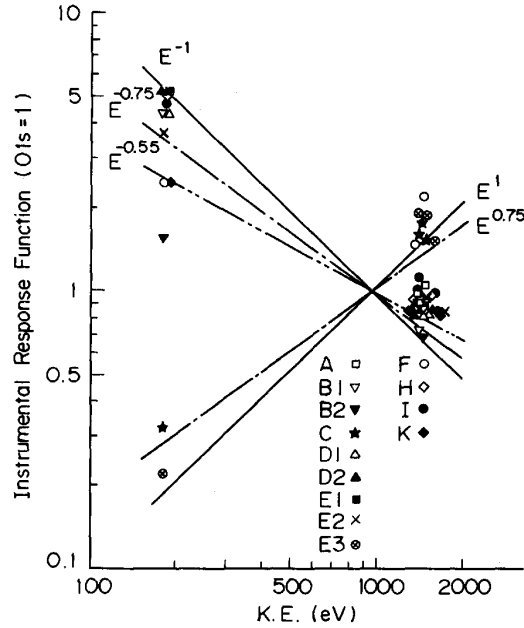


Fig. 7. Instrumental response functions obtained with O 1s, Mg 1s, Mg 2p, Al 2p and Si 2p peak intensities.

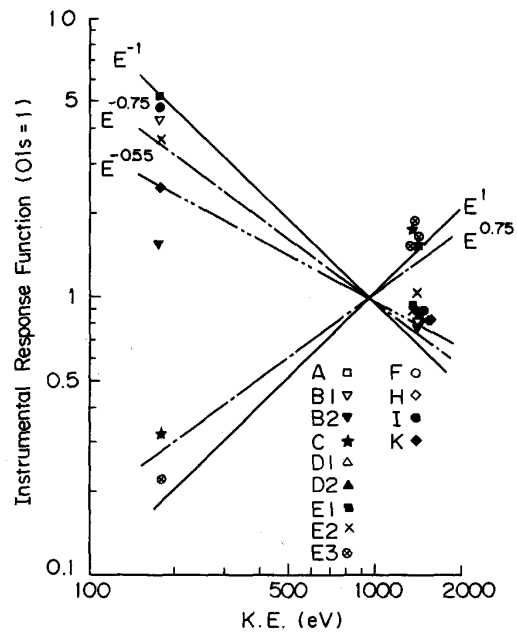


Fig. 8. Instrumental response functions obtained with O 1s, Mg 1s, Mg 2s, Al 2s and Si 2s peak intensities.

Table 4. Standard deviation for XPS quantitative analysis of forsterite

	Mg	Si	O
Case 1 Average	25.0	14.5	60.5
σ	2.56	1.00	2.47
σ_d	2.49	1.03	2.58
Case 2 Average	24.0	14.9	61.1
σ	2.81	0.93	2.61
σ_d	2.82	0.95	2.67

Case 1 : Quantification using O1s, Mg2p and Si2p
Case 2 : Quantification using O1s, Mg1p and Si2p

度 3.65 が Al_2O_3 の密度 3.99 に近いことから、ここでは MgO の λ 値を Al_2O_3 の λ 値で代用した。

$f_{\text{O}1s}=1$ としたときの $\text{Mg} 1s$, $\text{Mg} 2p$, $\text{Al} 2p$, $\text{Si} 2p$ に対する装置関数比の計算結果を Fig. 7 に示し, $\text{Mg} 1s$, $\text{Al} 2s$, $\text{Si} 2s$ の計算結果を Fig. 8 に示す. Fig. 7 で示した装置関数比は, X 線と光電子放出方向のなす角 γ に依存する角度非対称性ファクター $L(\gamma)$ を含むが, Fig. 8 では含まない. しかし両結果間に大きな差は認められなかったため, 本共同実験の範囲内では $L(\gamma)$ の寄与はほとんどなかったといえる.

ΔE 一定モード ($\Delta E=20 \text{ eV}$) で測定される VG ESCA3 MK II のアナライザー透過関数は, SEAH らによれば光電子の運動エネルギー $K.E.$ の -1 乗に比例する⁷⁸⁾. この関数 (Fig. 7, 8 において E^{-1} で示した実線) と装置関数比の計算値 (\square , \blacksquare) とを比較すると, 低運動エネルギー側ではよく一致しているが, 高運動エネルギー側では装置関数比の計算値が約 1.3 倍大きい傾向が認められた.

同一アナライザーモードの VG ESCALAB MK II (\triangle , \times) では, Fig. 4 に示したように, VG ESCA3 MK II に比べて相対感度係数は運動エネルギー $K.E.$ の 0.25 乗に比例した. すなわち後者の装置関数が ($K.E.$) $^{-1}$ であるとする, 前者は ($K.E.$) $^{-0.75}$ に比例すると予測されるが, この場合も高運動エネルギー側で装置関数比が予測値より大きかった. また, 装置関数が ($K.E.$) $^{-0.55}$ に比例すると予測される機種 (\blacklozenge) についても同様の傾向が認められた.

一方 $\Delta E/E$ 一定モードでは, 装置関数は運動エネルギーに比例するとされている³⁾. この関数と装置関数比の計算値 (\star , \otimes) とを比較すると, ΔE 一定モードと同様に高運動エネルギー側の装置関数比が予測値より高値を示した.

このように, 装置関数比の計算値が, 装置関数の予測値と異なる原因として次の二つが考えられる. すなわち, 本節で用いた σ, λ が, 分析された試料表面に用いるべき σ, λ 値と異なるため, あるいは, 装置関数が, 低運動エネルギー側と高運動エネルギー側でエネルギーの関数として同一になっていないためであると考えられるが, 現在のところ断定できない.

相対感度係数が実験的に求められない元素については, σ, λ の理論計算値と装置関数の実測値あるいは予測値から算出できる. しかしながら, 以上の結果は, 相対感度係数の計算値は, その真値に対して, 特に高運動エネルギー側で, 現状では 1.2~1.3 のファクターの差が存在することを示している.

4.2 フォルステライトの分析結果

4.2.1 所間差

標準酸化物で求めた相対感度係数を用いてフォルステライトの定量分析を行った結果, 全所の平均値に対するばらつきは $\pm 10\%$ 以内で非常によい一致を示した. しかし Mg の定量値にはやや大きなばらつきがあった. この原因のひとつに, Ar イオンスパッターのイオンのエネルギーの大きさに所間差があること (2~10 keV) も考えられた. そこで装置内の真空中でダイヤモンドやすりで研削した表面と, Ar イオンのエネルギーを変化させてイオンスパッターした表面の定量分析を実施した. 分析所 E1 (VG ESCA3 MK II) でおこなった結果を Fig. 9 に示す. 研削面とスパッター後の面の定量値は大きな差を示していない. このことは, 所間のばらつきが Ar イオンスパッター条件に依存するものではないことを示している. しかし, $\text{O} 1s$, $\text{Mg} 2p$, $\text{Si} 2p$ のピー

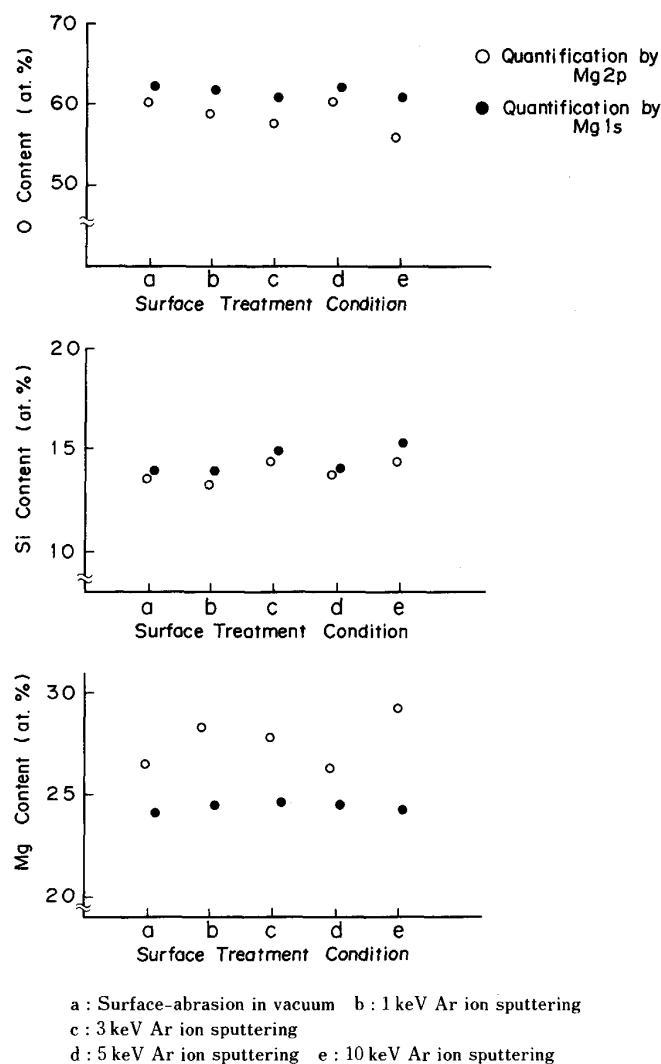


Fig. 9. Results of XPS quantitative analysis for the forsterite sheet after sputtering under various conditions.

ク強度を用いて定量化したときより、O 1s, Mg 1s, Si 2p のピーク強度を用いて定量化したときの方が、Mg 量が低く O 量が高くなっている。この傾向は Fig. 5, 6 に示したように、ほぼ全分析所でも認められたため、次にこの傾向について考察する。

4.2.2 定量値の光電子ピーク依存性

前項で示したように、フォルステライトの定量分析において、Mg の信号強度として Mg 2p ピークを用いたときと Mg 1s ピークを用いたときで定量値に差が出現し、前者に比べて後者では Mg 量が低く計算された。このことは、フォルステライトで測定された Mg 1s ピーク強度と Mg 2p ピーク強度の比が、標準試料 MgO のそれに比べて小さいことを示している。フォルステライトで Mg 1s ピーク強度が下がる理由としては、試料表面に炭素汚れがほとんどないとすると、Mg 1s 光電子の非弾性散乱平均自由行程が、フォルステライト中でのそれは、MgO 中のそれに比べて小さいことが示唆される。

4.2.3 化学分析値との比較

フォルステライトの XPS による分析値は、化学分析値と比較すると Mg 量が低かった。この原因として、MgO で求めた Mg 1s, Mg 2p の感度係数が、フォルステライトで用いるべき感度係数より大きかったことが考えられる。標準試料で求めた相対感度係数は、(2)式で示したように光-イオン化断面積と、電子の平均自由行程の積を含んでいる。Mg 2p を例にとると、MgO から求めた相対感度係数 S_{Mg2p} は次のように表せる。

$$S_{Mg2p} = \frac{\sigma_{Mg2p} \cdot \lambda_{Mg2p}^{MgO} \cdot f_{Mg2p}}{\sigma_{O1s} \cdot \lambda_{O1s}^{MgO} \cdot f_{O1s}} \dots\dots\dots (3)$$

ここで λ_{Mg2p}^{MgO} は、MgO 中の Mg 2p 光電子の非弾性散乱平均自由行程である。同様に、フォルステライトに使用すべき感度係数 S_{Mg2p}^F は次式で表せる。

$$S_{Mg2p}^F = \frac{\sigma_{Mg2p} \cdot \lambda_{Mg2p}^F \cdot f_{Mg2p}}{\sigma_{O1s} \cdot \lambda_{O1s}^F \cdot f_{O1s}} \dots\dots\dots (4)$$

実験結果は $S_{Mg2p} > S_{Mg2p}^F$ であるから、

$$\lambda_{Mg2p}^{MgO} / \lambda_{O1s}^{MgO} > \lambda_{Mg2p}^F / \lambda_{O1s}^F \dots\dots\dots (5)$$

であることが予想できる。すなわち、MgO 中の O 1s 光電子の λ に対する Mg 2p 光電子の λ の比は、フォルステライト中のそれより大きいと考えられる。以上のことを光電子強度の観点から説明する。標準物質から得られた光電子ピーク強度 I_M と I_O は次のように表すことができる。

$$I_M = N_M \cdot \sigma_M \cdot \lambda_M \cdot f_M \cdot k \dots\dots\dots (6)$$

$$I_O = N_O \cdot \sigma_O \cdot \lambda_O \cdot f_O \cdot k \dots\dots\dots (7)$$

ここで N は原子密度、 k は定数である。そこで、MgO と SiO₂ で測定された光電子強度と N との関係が、フォ

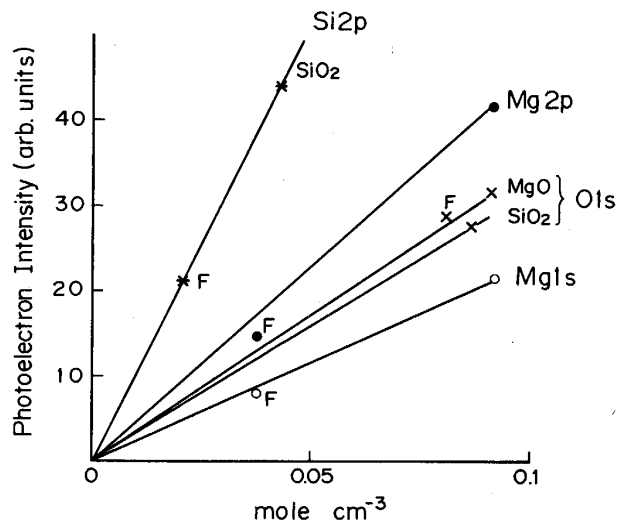


Fig. 10. Photoelectron intensities of O 1s, Mg 1s, Mg 2p and Si 2p for SiO₂, MgO and forsterites versus atomic density.

ルステライトで得られた光電子強度と N との関係に一致すれば、標準物質で求めた感度係数をフォルステライトの分析に用いることができる。SiO₂, MgO およびフォルステライトの Mg 1s, Mg 2p, Si 2p, O 1s の各光電子強度と原子密度との関係を Fig. 10 に示す (分析所 E1)。なお SiO₂, MgO, フォルステライトの密度をそれぞれ 2.6, 3.65, 2.8×10^3 kg/m³ とした。Si 2p のピーク強度は、SiO₂ とフォルステライトで原子密度に比例したが、フォルステライトの Mg 2p, Mg 1s のピーク強度は、MgO から推定される強度より小さかった。一方、フォルステライトの O 1s のピーク強度は、MgO や SiO₂ から推定される強度より大きかった。以上から、XPS によるフォルステライトの定量結果が、Mg で低い値をしめすようになると考えられる。

5. 結 論

酸化物 SiO₂, MgO, Al₂O₃ を標準物質として相対感度係数を決定し、この相対感度係数を用いてフォルステライトの定量を行う共同実験を行った結果、次の結論を得た。

1) 標準物質から求めた相対感度係数は、装置のアナライザーモードに依存し大きく変動した。アナライザーモードが一定の場合、相対感度係数の装置間のばらつきは高運動エネルギー側で ±20% 程度であったが、低運動エネルギー側では、ばらつきは大きくなった。

2) 実験から得られた相対感度係数と理論から推定できる相対感度係数は、高運動エネルギー側で前者が約 1.3 倍大きかった。このことは、理論値から求まる相対

感度係数による定量値は、実験から求めた相対感度係数による定量値より現状では誤差が大きい可能性があることを示唆した。

3) フォルステライトの定量分析結果の分析所間のばらつきは $\pm 10\%$ 以内であったが、化学分析値と比較すると、Oが高値を、Mgが低値を示した。この原因は、標準物質で求めた相対感度係数がフォルステライトに適用すべき相対感度係数より大きかったためと考えられた。このことは、標準物質で求めた相対感度係数を用いても、試料によっては正確な値を与えないことを示している。

以上の結果、XPSによる定量に関する標準化法として次のことを提案したい。

1) 感度係数の求め方: 標準酸化物 M_xO_y を用い、Arスパッターで表面清浄化後 XPS 測定し、M と O の光電子強度と組成から感度係数を求める。(この場合、標準物質は表面清浄化のための Ar イオンスパッターなどで状態変化するものは用いることができない。なお、この標準物質は、板状試料でも粉末試料でもよいが、後者の場合、試料ホルダーからの光電子の寄与がないことを確認する必要がある。)

2) 相対感度係数を用いた定量分析: 上記のようにして求めた感度係数を用いて定量分析を行うと、装置間のばらつきは $\pm 10\%$ 程度におさえられる。(しかし真値とのばらつきはさらに大きい可能性がある。)

3) 一般的な感度係数の求め方: 標準物質から感度係数を求めることのできない元素については、理論計算によって感度係数を算出することができる。すなわち、理論計算では、光-イオン化断面積 σ 、電子の非弾性散乱平

均自由行程 λ および装置関数 f の積として感度係数が求められる。装置関数は、実験的に求める必要があるが、簡便には MgO の Mg 1s, Mg 2s, Mg 2p, O 1s 強度をそれぞれの σ , λ で除し、それらの電子の運動エネルギーに対してプロットすることにより求めることができる。しかしこの理論による感度係数は、測定値と 30% 程度の誤差を含む可能性がある。

文 献

- 1) 大坪孝至, 広川吉之助, 福田安生, 大橋善治, 薄木智亮, 源内規夫, 石田英明, 吉田鎮雄, 関本靖裕, 鈴木堅市: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 259
- 2) 大坪孝至, 広川吉之助, 福田安生, 大橋善治, 薄木智亮, 源内規夫, 石田英明, 吉田鎮雄, 関本靖裕, 鈴木堅市: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 437
- 3) C. D. WAGNER, W. M. RIGGS, L. E. DAVIS, J. F. MOULDER and G. E. MUILENBERG: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (1979) [Perkin-Elmer Corp.]
- 4) L. E. DAVIS, N. C. MACDONALD, P. W. PALMER, G. E. RIACH and R. E. WEBER: Handbook of Auger Electron Spectroscopy (1976) [Perkin-Elmer Corp.]
- 5) M. P. SEAH: Practical Surface Analysis, ed. by D. BRIGGS and M. P. SEAH (1983) [John Wiley & Sons]
- 6) C. J. POWELL, N. E. ERICKSON and T. E. MADEY: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **17** (1979), p. 361
- 7) M. P. SEAH and M. T. ANTHONY: Surf. Interface Anal., **6** (1984), p. 230
- 8) M. P. SEAH, M. E. JONES and M. T. ANTHONY: Surf. Interface Anal., **6** (1984), p. 242
- 9) C. J. POWELL and M. P. SEAH: J. Vac. Sci. Technol. A, **8** (1990), p. 735
- 10) J. H. SCOFIELD: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **8** (1976), p. 129
- 11) S. TANUMA, C. J. POWELL and D. R. PENN: Surf. Interface Anal., **11** (1988), p. 577
- 12) 田沼繁夫, C. J. POWELL, D. R. PENN: 真空, **33** (1990), p. 58