

ネットワーク討論

編集部では表面分析研究会のメールグループ (sasj@nirim.go.jp) で日ごろから行われている質疑応答に注目しており、興味深いものについて随時内容のまとめを質問者をお願いしている。今回は鳥取大学徳高先生、松下テクノリサーチ児島さんの問題提起による討論を掲載する。例によって、レイアウトなどの体裁は編集部の責任である。

①「炎検出センサ：フレームロッドの劣化について」

SASJ ML の皆さま 教えて下さい

鳥取大学工学部

徳高平蔵

鳥取在のあるメーカーさんから以下の相談を受けました。

以下の結果にどなたか詳しい方はコメントをお願いできませんか？

[質問]

燃焼器具に使用する炎検出センサ：フレームロッドについて調べています。

フレームロッドは単なる金属棒ですが、これと本体との間に交流電圧を加えると炎により、微小電流が流れる（炎の整流作用により本体側の電位が上昇する。）ことを利用しています。フレームロッドはコストも安く、昔から広く一般的に使用されている炎検出センサです。近年、ヘアスプレーに含まれるシリコンが、フレームロッドに付着して炎検出電流が流れにくくなると言われています。

そこで、確認実験を行ったところ以下の通りとなりました。

初期状態

元素	Weight %	Atomic %
F	13.757	28.703
Al	10.448	15.349
Si	1.622	2.289
Cr	19.290	14.705
Fe	54.844	38.955

2年間使用

O	42.622	56.388
Al	53.297	41.809
Ti	4.081	1.803

この結果からは、付着したのはシリコンではなく、アルミであると考えられます。

シリコンにしてもアルミにしてもどこからやってくるのでしょうか？

また、大手メーカーが十分な分析もせずにシリコンが原因だということも考えられません。

これらの理由（メカニズム）や飛来経路などをご存知でしたら教えて下さい。

[回答1] 広川先生より田中さん（アルバック・ファイ）へのメールより

田中様

徳高先生の質問の件。次のように考えられないでしょうか。

表面付着物の確認実験の分析結果は初期状態についてはSi, F, Al, Cr, Feとありますが、使用中にSiやSi酸化物はFと気体

化合物を形成(SiF_4 など)蒸発,そして成分中で、もつとも熱力学的に安定な酸化物、 Al_2O_3 が表面に偏析していること。そのときにやはりAlとともに熱力的に安定なTiもAlとともに表面に偏析したことと思われます。

ただしAlのoriginはセンサーからが主ですが、Tiはセンサー中からやはり表面偏析とみた方が良いと思います。まさか、鳥取は砂丘地帯なので砂からの埃がoriginとは？

広川

【回答2】 田中さん (アルバック・フアイ)

徳高先生記述の表面分析結果の解釈については、まったく同感です。

シリコンが原因というのは、どのように検討した結果でその様になったのか、どうも分かりません。

炎の近くに置かれているために常時加熱を受けているとすれば、配線側で酸化が進んで結局接触不良を起こすような原因の方が考えやすいのですが。経験的には、かなり熱いところに長時間おいた銅の撚り線などは、結構ボソボソになり、100Vのラインでも結構接触不良を経験しています。「シリコンかもしれないけれど、シリコンだけでは限らない」という議論の方が、示していただいた結果からはし易いというのが現在の印象です。

ヘアスプレーだと、髪の毛のリンス用にシリコンを含んでいることは確かに多いようです。それが、接続部分に付着して熱酸化され、接触不良を引き起こすかもしれないとは言えるかもしれませんが。でも、分析結果は、シリコンよりもアルミやチタンの

酸化物の方が悪さをしているような結果だと思えます。

ところで、スペクトルはアルミやチタンが酸化物であることを示していたのでしょうか？

田中 彰博

【回答3】 徳高よりまとめて皆様へ

以上のやり取りをメーカーさんにお渡ししたのですがその後のフォローはありません。

徳高平蔵

②試料バイアスをかけたXPS測定

1. 児島淳子(松下テクノリサーチ)

以前にUPSで試料にバイアスをかけてスペクトルの高運動エネルギー側と低運動エネルギー側のエッジを測って、金属の仕事関数をもとめる話がありました。98年の4月頃sasj310-312で富士ゼロックスの丸山さんと金材研の吉武さんが議論されていたものです。(その直後の研究会の質問コーナーでも話題になったのかもしれませんが、記憶が…。データベース委員会に出席していて聞きに行けなかったような気がします。)

最近依頼者から、「よく似た測定」をXPSで出来ないか？との話が持ち込まれたので(文献ではやはりUPSでの評価でした)、私自身よく分かってないのでいやだなあと思いつつも、「XPSだと難しいような話だったと思うけどとり

あえずバイアスをかけて測定してみましようか」ということになりました。そこで実際にXPSで試料ステージにバイアスをかけて、Cuのスペクトルを測ってみたのですが、確かにバイアス分だけ光電子ピークはシフトしているようなのですが、低運動エネルギー側の立ち上がり計算上の0eV付近ではなく20eV程高いところからしか出てきません。

このような領域は今まで見たことがないので、本当にとりあえず測定してみたものの「???’という感じなのですが、何か根本的に間違っているのでしょうか?

それと、実際に測りたいのは基板が絶縁物の試料なのですが、絶縁物では上手くバイアスをかけることができないのでしょうか?アルミナ基板も測ってみたのですが、こちらはバイアス分だけのシフトをしてくれません。

試料内容・元文献名など詳しいことを書くことができて申し訳ないのですが、何かアドバイスがありましたらお願いいたします。

2. 堂前和彦(豊田中央研究所)

私も以前この測定を試みたことがあります。古いVGではそれなりの結果が得られましたが、PHI5500ではわずかなバイアス電圧(数eV以下)でも2次電子スペクトル強度が激減し形状も変化しました。(VGでは10~100eVぐらいのバイアス電圧でそれほど変化なかったように記憶しています)

近年の高感度化された電子レンズでは僅かな

電場のひずみでも低エネルギー電子は感度が大きく変化してしまうのかもしれませんが。

ただし、VGの装置でもX線励起の場合とHe IIを使った時で、2次電子の立ち上がりエネルギーは異なっていました。励起源で2次電子エネルギーの変化する原因がわかればどなたか教えてください。

3. 名越正泰(NKK基盤技術研究所)

シフトしているようなのですが、低運動エネルギー側の立ち上がり計算上の0eV付近ではなく20eV程高いところからしか出てきません。バイアスをかけなくても20eV程高いところからしかスペクトル強度が得られないのでしょうか?バイアスを変えると強度が現れる位置は変化しますでしょうか?

とりあえず以上です。

4. 吉武道子(金属材料技術研究所)

以前の議論では、原理的にはXPSでも測定できるはずだが高運動エネルギー側のエッジと低エネルギー側のエッジのエネルギー差が大きいのに、仕事関数の違いは高々1eV程度であること、また、高運動エネルギー側のエッジがUPSほどシャープでないことから、誤差が大きいのではという話だったと思います。

今回の場合、バイアス電圧を変えたとき、立ち上がり位置はどのように変化しますか?電圧発生器から試料に至るまでの電気回路上で接触抵抗など電圧損失があるとバイアス電圧通り

に位置が変化せず、バイアス変化量と立ち上がり位置の変化量が一致しないことを経験しています(私の場合は不一致量は0.3eVぐらいでしたが)

後、試料周りに、低速の電子の軌道を曲げるような電磁場が存在していないかどうか気になるところです。

なお、絶縁物ではバイアス電圧を印可しても試料電位をバイアス電圧分シフトさせることはできないので、残念ながらこの方法で仕事関数測定はできないと思います。

5. 高野みどり(松下テクニサーチ)

試料バイアスをかけたXPS測定へのご意見、御返答ありがとうございます。

名越様、吉武様の御質問にお答えします。(試料は金属Cuです)。

・バイアスをかけなくても20eV程高いところからしかスペクトル強度が得られないのでしょうか？

測定制御系の設定上、Mg K α を用いた場合、測定範囲は(Eb < 1240 eV)に限られており、バイアスをかけないで測定した場合、低運動エネルギー側のエッジは得られません。

・バイアスを変えると強度が現れる位置は変化しますでしょうか？

変化しますが、バイアス変化量と一致していません。バイアス変化量20.5Vに対し、立ち上

がり位置変化量は32.5eVでした。Cu2p3ピークの位置はバイアス電圧どおりにシフトするのですが、絶縁物試料を測定した時も同様、バイアス変化量と立ち上がり位置変化量は一致していません。

(附記: 松下テクニサーチ 児島)

ネットワークの議論はこの状態で、中断してしまいました。

この議論の頃にはかなりのバイアスをかけないと、運動エネルギーが0eV付近をスキャンすることができなかったのですが、ソフトウェア上でオフセットをかけることにより、バイアス0eV～5eV程度でも低運動エネルギー側の立ち上がりをスキャンできるようになりました。ところが仕事関数を計算してみると、いずれのバイアス値でも、本来あるべき値より5eV程度も大きくなってしまいます。XPSによる測定でも5eVの誤差というのはあまりに大きいように思います。パスエネルギーが5eV程度での測定ですので、パスエネルギーよりも低い運動エネルギーの電子が上手く取り込まれていないのではないかと思うのですが、装置の設計上はパスエネルギーよりも低い運動エネルギーの電子も、電圧をかけて引き込んでいる構造になっているようで、未だ原因がつかめていません。

何かさらなるアドバイスがありましたら教えてください。