

九州大学中央分析センター

58

センター  
ニュース

平成9年9月

目 次

|                      |   |
|----------------------|---|
| 分析機器解説シリーズ(56) ..... | 2 |
| X線光電子分光法(XPS)        |   |
| お知らせ .....           | 8 |

## 分析機器解説シリーズ(56)

### 線光電子分光法(XPS)

総合理工学研究科材料開発工学専攻 酒井 剛

#### 1. はじめに

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)またはESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)は、固体表面数十 Åを分析する手段として、AES(Auger Electron Spectroscopy)と並んで広く用いられている。今日、表面の分析手段としては、種々の分光学的手法が用いられているが、なかでもその応用性の高さといこれまでのバックアップデータの蓄積量からXPSとAESは、最も汎用性に富んだ手段の一つとして認識されている。表面分析で対象とする分野は非常に広範囲で、材料の面からは、金属(合金)、セラミックス、ガラス、高分子、複合材料など多岐にわたり、内容としては、薄膜の構造解析、酸化、不動態皮膜、腐食、偏析、表面処理、汚染物質、変質など様々な分野で表面の分析が行われている。数ある分光分析のうち、ここではXPSを取り上げ、主に中央分析センターに所属している装置(島津クレイトス、AXIS-165)の概説と若干の応用例について述べる。一般的な装置や測定法に関する詳細については、多くの成書<sup>1,2)</sup>が出ているのでそちらを参照いただきたい。

XPSは、簡単に言うと単色 X線を照射したときに励起され表面から放出される光電子のエネルギーを測定する分析手段である。励起源として軟 X線を用いているため、以下のような特徴を持つ。

- 1) あらゆる固体表面の分析に適用できる。
- 2) 元素分析だけでなく状態分析もできる。
- 3) 非破壊性である。

しかしながら、分析対象が異なれば、それに応じて分析方法およびサンプル調整法(試料台への固定法、チャージアップ対策)も異なるし、状態分析を行うには過去のデータとの比較検討が必要である。また、非破壊的であるといっても、X線によってダメージを受けるサンプルもある。すなわち、望んだデータを得るには、それに応じた分析の手法(テクニック)が必要となる。以下では、XPSの原理を簡単に述べた後に、装置構成と若干の測定例について概説する。

#### 2. 原理

試料に照射する単色 X線のエネルギーを  $h\nu$ 、軌道電子の結合エネルギーを  $E_b$ 、物質からとびだした電子の運動エネルギーを  $E_k$  とすると、これらは、 $E_k = h\nu - E_b$  の関係式で表される。

すなわち、 $E_k$  を測定すれば元素固有の値である  $E_b$  が求められる。実際には、電子の放出過程において装置とサンプルに依存する仕事関数が影響するため  $E_k = h\nu - E_b - \phi$  と表される。図1に電子の放出過程を模式的に示した。UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) では、40eV 以下の価電子準位からの光電子を測定するのに対し、XPS では内殻軌道から価電子帯にいたる広い範囲からの光電子を測定する。ここで、求められる  $E_b$  の値は酸化数 (酸化状態) や結合している配位子すなわち化学環境によってわずかに変化 (化学シフト) することから、この変化から物質の状態分析が可能となる。励起線源としては通常 MgK 線 (1253.6eV) か AlK 線 (1486.6 eV) が利用される。これらの線は物質表面下数  $\mu\text{m}$  程度まで侵入し光電子を放出させる。しかし、放出電子のエネルギーは 1500eV 程度までと低いため、物質内で放出され移動する間に周辺原子の散乱を受け消滅する。したがって、真空中に放出されエネルギー測定されるのは表面十  $\text{\AA}$  からのみの電子であり、表面の分析が可能となる。

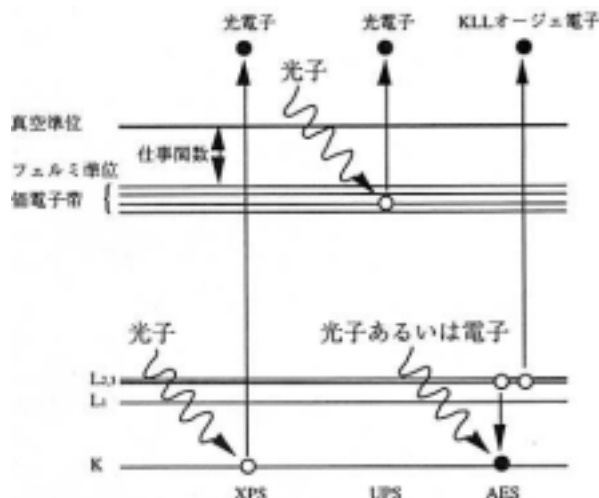


図1 電子の放出過程

### 3. 装置

#### 3.1. 分光系

図2に AXIS - 165 に搭載されている分光系の概念図を示す。この分光系は、分析視野を二次元にスキャンさせるデフレクター電極と分析試料下側のマグネットレンズが特徴で、放出された光電子はマグネットレンズの磁力線または静電レンズによって視野制限スリット上に焦点 (初段収束) を結ぶ。

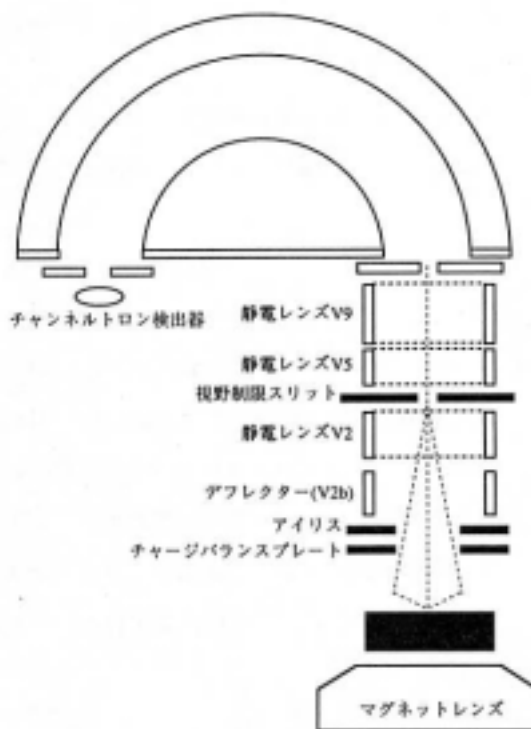


図2 AXIS-165 に搭載されている分光系の概念図

このマグネットレンズ、静電レンズ、視野制限スリットおよびアイリスの組み合わせによって、以下のような分析モードが選択できる。また、マグネットによる初段収束は静電レンズと比べて立体角が非常に大きく、焦点深度が極端に浅くなるため、分析上の注意点として、試料の高さ調整を 50 ~ 100  $\mu\text{m}$  の精度で行う必要がある（手動）。

#### 分析モード

##### 1 ) ELECSTAT モード（エレクトロスタティック）

マグネットレンズを使用しないモードで分析面積が最も大きくなる。

##### 2 ) SLOTM モード

マグネットレンズのみで初段収束させるモードで、マクロスリットの調整によって分析面積は 0.7mm  $\times$  0.3mm となる。

##### 3 ) 120 $\mu\text{m}$ モード

SLOTM と同じ動作原理で、スリット調整によって分析径が 120  $\mu\text{m}$ 。

##### 4 ) 60 $\mu\text{m}$ モード

SLOTM と同じ動作原理で、スリット調整によって分析径が 60  $\mu\text{m}$ 。

##### 5 ) 30 $\mu\text{m}$ モード

SLOTM と同じ動作原理で、スリット調整によって分析径が 30  $\mu\text{m}$ 。

##### 6 ) HYBRID モード

マグネットレンズと静電レンズを併用して初段収束させるモードで、分析面積をモノクロメータの線フラックスの大きさに調整。

#### 3.2. 真空度

気体中の電子の平均自由行程から、気体中の電子の分析には  $10^{-2}\text{Pa}$  より良ければ（真空度が高ければ）十分である。しかしながら、XPS の分析対象となるのが表面数十 であることと、気体の分子運動論（固体表面へのガス吸着）から考えた場合、 $10^{-8}\text{Pa}$  程度の超高真空が必要となる。AXIS - 165 の場合には、分析室（SAC : Sample Analysis Chamber）をイオンポンプとチタンサブレーションポンプで、前処理室（STC : Sample Treatment Chamber）をターボポンプで真空排気している。また、アルゴン銃でエッチングを行いながら探さ方向の分析を行う場合には、拡散ポンプで差動排気を行い、チャンバー内の汚染を防ぐ工夫がなされている。

## 4. 測定

### 4.1. イオンエッチングによる探さ方向分析

図3に、SrCaCo系のペロブスカイト型複合酸化物の表面にスパッタリングによって白金薄膜を取り付けた試料の探さ方向分析の結果を示す。本試料は、導電性が高いため測定自体は比較的容易であるが、試料によってはチャージアップの補正が必要となる。図3からわかるように、エッチング時間に伴ってPt4fのピークが減少し、それに伴って酸化物の主成分の一つであるSr3dのピークが明瞭になってきているのがわかる。一方C1sピークについては、Cがイオンエッチングによって最初の数段階でほとんど取り除かれるため、数分のエッチング時間でピークが認識しにくくなる。O1sピークについては、エッチング初期は主に吸着酸素のものと考えられるピークが一本みられるが、エッチング時間に伴って、酸化物中のOと考えられるピークが低束縛エネルギー側に出現し、約30分後には、明瞭な2本のピークが認識できる。詳細については割愛するが、ピークの面積あるいはピーク高さから、定量計算も行える。

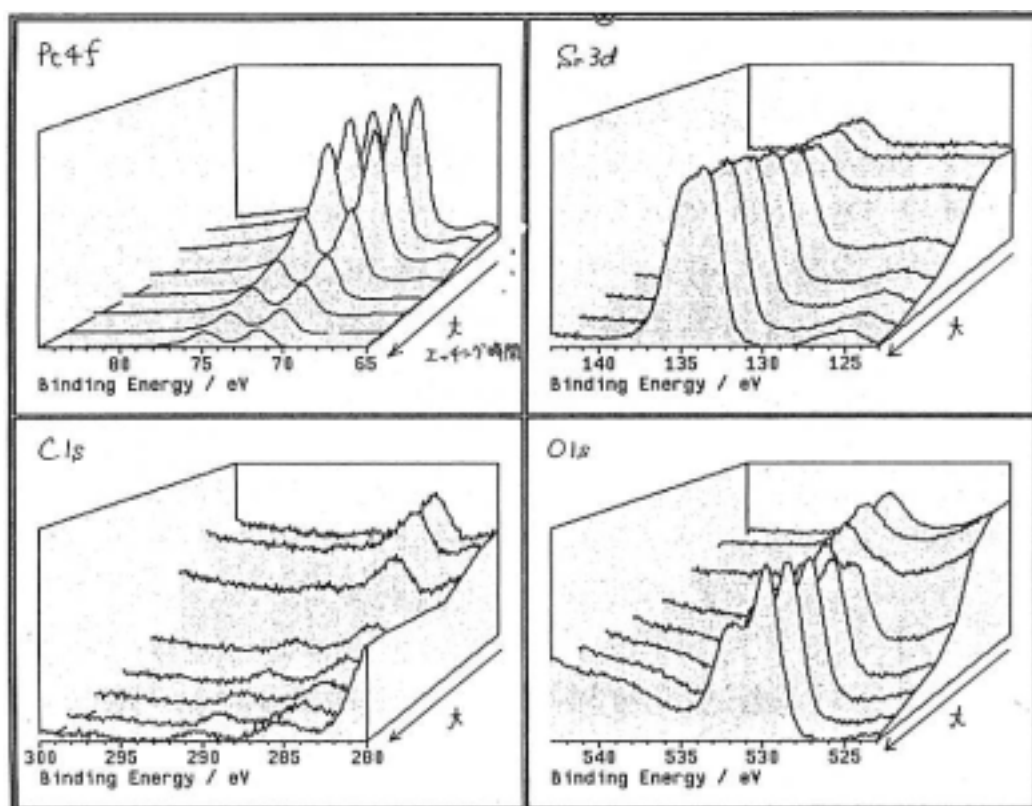


図3 SrCaCo系複合酸化物上にPtを取り付けた試料のXPSスペクトルのエッチング時間依存性

#### 4.2. 元素マッピング

図4に図3で示した試料のエッチング前のPtのマッピングの結果を示す。これは、約3×3mmの範囲を256×256のポイント数でスキャンした結果であるが、Pt膜が取り付けられた領域とそうでない領域が比較的明瞭にわかる。ここでは、Ptのみの場合について代表的に示したが、もちろん各成分元素についてマッピング可能である。

#### 4.3. その他

AXIS-165では、前処理室で液体窒素による冷却処理と予備室で熱処理およびガス処理が行えるようになっている。

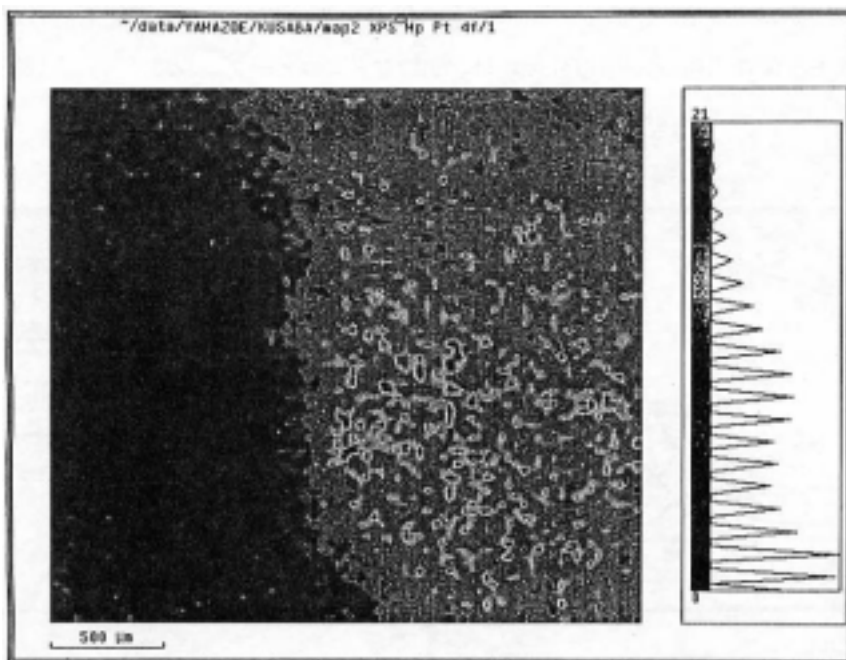


図4 SrCaCo系複合酸化物上にPtを取り付けた試料のPtマッピングの結果

#### 4. おわりに

以上のように、XPSによる表面分析では、元素分析、状態分析、深さ分析、マッピングなどが行えるが、測定上様々な問題点および注意点がある。例えば、元素分析における定量精度<sup>3)</sup>、感度の不足、分析面積、状態分析における試料の帯電、化学シフトの解析、サテライトピークの重複、深さ分析におけるイオン銃による選択スパッタリングおよび還元など<sup>4)</sup>である。このような測定試料および測定方法の違いからくる問題点および注意点到に留意し、測定データの解析を行うことが重要であると考えられる。

## 5 . 参考文献

- 1) たとえば、表面分析、D . プリッグス、M . P . シーア、アグネ承風社
- 2) 表面の科学、田丸謙二編、学会出版センター
- 3) J . H . Scofield , J . Electron Spectrosc. , 8 , 129 ( 1976 )
- 4) G . A . Somorjai , Chemistry in Two Dimensions : Surfaces , Cornell U . Press , Ithaca ( 1981 )

## お 知 ら せ

### 新 設 装 置 の 紹 介

下記の装置が工学分室（箱崎地区）に設置されました。どうぞご利用下さい。

日本分光(株)製 フーリエ変換赤外分光光度計 一式

#### 〔構成〕

- ・ 本体 FT / IR - 620
- ・ 真空対応（試料室、検出器、干渉計）
- ・ 波数拡張（遠赤外領域）

#### 〔仕様〕

- ・ 測定波数範囲 : 7800 ~ 50cm<sup>-1</sup>
- ・ 分解 : 0.25、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、16.0cm<sup>-1</sup>
- ・ S / N : 25000 : 1 (4.0 cm<sup>-1</sup> 分解、1 分積算、2200cm<sup>-1</sup> 近傍、P - P)
- ・ 検出器 : DLATGS (温調付)
- ・ ビームスプリッタ : Ge 蒸着 KBr (7800 ~ 50cm<sup>-1</sup>)  
マイラー (5 μm) (600 ~ 150cm<sup>-1</sup>)  
マイラー (12 μm) (200 ~ 50cm<sup>-1</sup>)
- ・ 光源 : 高輝度セラミック光源 (7800 ~ 100cm<sup>-1</sup>)  
水冷式高圧水銀光源 (600 ~ 50cm<sup>-1</sup>)
- ・ 干渉計 : 28 ° 入射マイケルソン干渉計  
(コーナーキューブミラー使用)
- ・ 干渉計真空対応 : 干渉計、試料室、検出器部
- ・ ラピッドスキャン : 20 スキャン / 秒 (16cm<sup>-1</sup> 分解)
- ・ 使用 OS : 日本語 Windows95
- ・ 対応アプリケーション : ATR , RAS

#### 〔その他〕

- ・ 遠赤外測定はビームスプリッタと窓板を交換するだけで測定が可能。遠赤外領域測定上の大きな障害となる空気中の水蒸気の影響は、真空対応により大幅に減少。
- ・ 中赤外におえる RAS 等の高感度測定においても、空気中の炭酸ガスや水蒸気の影響は真空対応により除去可能。