

報 文 1

X線光電子分光法 (XPS) の紹介

中央技術研究所 ソリューションセンター 解析グループ こにし ともひろ
小西 友弘



1. はじめに

固体表面では、反応や吸着などのさまざまな現象が起こっており、これらの現象を把握して解析するためには表面分析が不可欠である。本稿で紹介する X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) は、固体表面を分析する表面分析手法の一つであり、ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と呼ばれることもある。

XPS の分析対象は広く、金属、無機および有機、材料の種類の違いなく、また、導電物から絶縁物まで、導電性の有無を問わない。そのため、金属、セラミックス、触媒、樹脂、フィルムなどのほとんどのものが分析可能である。また、XPS から得られる情報は、表面の元素組成や化学結合状態であり、表面の物性に大きく係わるものである。

これらのことから、XPS は多くの研究機関や企業において、研究開発や品質管理などに活用されている。当社でも、触媒、潤滑油などの研究開発に欠かせない分析装置の一つとなっている。

一方、後述するイオンスパッタリング^(注)と XPS 測定を交互に行うことで、表面に加えて深さ方向の情報を得ることができる。近年、スパッタリング用のイオンビームの開発が進み、従来の Ar 単原子イオンビームではできなかった有機材料の低損傷スパッタリングが可能となっている。低損傷スパッタリングのイオンビームとしては、フラーレン (C₆₀)、コロネン (C₂₄H₁₂)、Ar クラスタが利用されている。低損傷スパッタリングの応用として、有機太陽電池積層膜や有機 EL 積層膜などに代表される有機電子デバイスに低損傷スパッタリングを用いた分析例が報告されている¹⁾。

当社でも、今後ますます高度化、多様化する研究開発に対応するため、低損傷スパッタリングのイオンビームに Ar クラスタを用いたガスクラスタイオンビーム (GCIB: Gas Cluster Ion Beam) を装備した XPS 装置を導入した。(図 1²⁾)

本稿では、XPS の原理と特徴、導入装置の基本性能と特長および分析例について紹介する。

(注) スパッタリング: 加速した原子や分子を固体表面に衝突させることにより固体表面から固体材料が飛び出してくる現象のこと



図 1 XPS 装置の外観
アルバック・ファイ (株) 製 PHI5000VersaProbe III

アルバック・ファイ社からの提供データ

2. XPS の原理と特徴

XPS は、試料に X 線を照射して放出される電子のエネルギーを分析し、試料表面の元素組成や化学結合状態を調べる方法である。図 2²⁾ に示すように、X 線を試料に照射すると、内殻の電子が X 線のエネルギーを吸収し、光電子として試料から放出される。この光電子の運動エネルギーを測定することで、以下の式から結合エネルギーを求めることができる。

$$\begin{aligned} & \text{(結合エネルギー)} \\ & = (\text{X 線エネルギー}) - (\text{光電子の運動エネルギー}) \end{aligned}$$

結合エネルギーは元素固有のエネルギー値をとるため、元素の種類がわかることから、表面の定性分析 (元素分析) に利用される。また、光電子のピーク強度から表面の定量分析も可能である。なお、分析可能な元素は H と He を除く Li から U までであり、検出下限は 0.1% である。さらに、結合エネルギーは、同じ元素でも化学結合状態により変化 (化学シフト) するため、この化学シフトから化学結合状態に関する情報が得られる。例えば、金属、酸化物、硫化物などの違いが判別できる。

光電子の多くは試料内を移動中にエネルギーを失うため、XPS で測定できるのは、表面から数 nm のエネルギーを保ったまま試料から放出された光電子となる。そのため、

XPS の分析深さは試料表面近傍の数 nm となる。

次に、XPS 装置の構成を図 3²⁾ に示す。X 線源では、電子ビームを Al アノード (Al 板) に当て、発生した X 線を石英結晶モノクロメータで単色化した後、Al K α X 線として試料に照射する。エネルギー分析器では、試料から放出された光電子をアナライザで分光し、検出器でエネルギーを計測する。ここで、細く絞った電子ビームを Al アノード (Al 板) に当てることで、ビーム径が絞られた Al K α X 線を試料に照射することができる。これにより、微小領域の XPS 分析が可能となる。

また、XPS 装置には、通常スパッタリング用のイオン銃を併設している。このイオン銃によるスパッタリングと XPS 測定を交互に行うことで、深さ方向分析が可能となる。イオン銃のイオン種には主に Ar が用いられている。イオン銃のイオンビームは一般的に Ar の単原子イオンビームであるが、低損傷スパッタリングが可能な Ar のガスクラスターイオンビーム (GCIB) を追加することもできる。

なお、XPS 装置は 10⁻⁶Pa 以下の超高真空となっており、光電子が気体分子と衝突することを避けるほか、試料表面が汚染されることなどを防いでいる。そのため、XPS で分析できる試料は真空中で固体として安定なものに限られる。

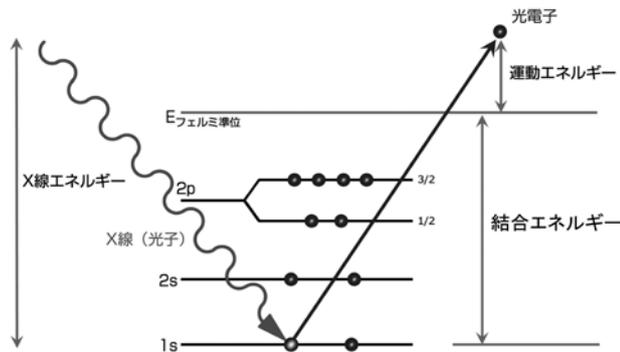


図2 XPSの原理

アルバック・ファイ社からの提供データ

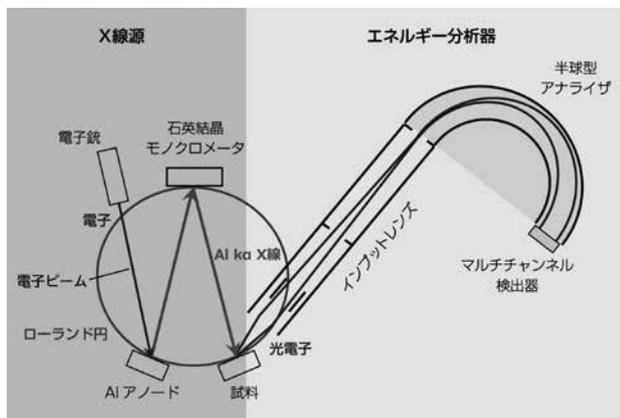


図3 XPS装置の構成

アルバック・ファイ社からの提供データ

3. XPS 装置の基本性能と特長

XPS 装置の主な基本性能を表 1 に示す。

XPS の分析面積は、これまで数 mm ϕ と大きなものであったが、最近の XPS 装置では 10 μ m ϕ オーダーと小さくなっている。導入装置は、照射する X 線のビーム径を絞ることで、最小で分析面積 10 μ m ϕ の微小領域分析が可能である。

導入装置では、スパッタリングイオン銃として、従来のイオンビームの他に、低損傷スパッタリングが可能なクラスターイオンビームを装備している。図 4²⁾ に、従来のイオンビームと比較したクラスターイオンビームの特徴を示す。従来のイオンビームは、Ar の単原子イオンであり、基材の深くまでイオンが侵入し損傷を与えてしまうため、有機材料に照射すると容易に結合状態が壊れてしまい、有機材料のスパッタリングに適用することはできなかった。これに対して、クラスターイオンビームは、Ar 原子が約 2500 個集まったクラスターイオンで構成されており、Ar 原子 1 個あたりのエネルギーが小さいことで損傷が表面近傍に限定される。そのため、有機材料に照射しても結合状態をほとんど変化させることがなく、有機材料の低損傷スパッタリングが可能となる。

表 1 XPS 装置の基本性能

項目	仕様	
X 線源	AlK α (モノクロ)	
最小 X 線ビーム径	10 μ m	
最大感度	2000kcps	
最大エネルギー分解能	0.5eV	
スパッタ イオン銃	Ar 単原子イオン	加速電圧 0 ~ 5kV
	Ar ガスクラスターイオン	加速電圧 2.5 ~ 20kV

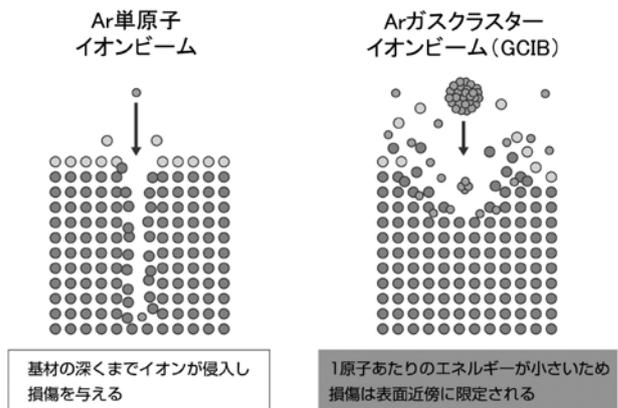


図4 GCIBの特徴

アルバック・ファイ社からの提供データ

4. XPS の分析例

以下、XPS を用いた分析例について紹介する。

4.1 触媒の分析

Moを主活性金属とする水素化精製触媒の分析結果について紹介する。

水素化精製触媒の活性点は硫化処理により発現する。図5に、硫化処理前後での水素化精製触媒のMo3dスペクトルを示す。Mo3dスペクトルは、 $3d_{5/2}$ と $3d_{3/2}$ の2本に分裂し、その2本のピーク位置(結合エネルギーの値)はMoの化学結合状態(酸化数)により変化する。

硫化処理前の触媒にある2本のピーク位置(233eVと236eV)は6価の酸化物と一致し、硫化処理後の触媒にある2本のピーク位置(229eVと232eV)は4価の硫化物と一致する。なお、226eVにあるピークは硫黄のS2sによるもので、硫化物 S^{2-} の状態にある。よって、Mo3dスペクトルより、活性金属であるMoの化学結合状態が、硫化処理により6価の酸化物から4価の硫化物へと変化していることがわかる。

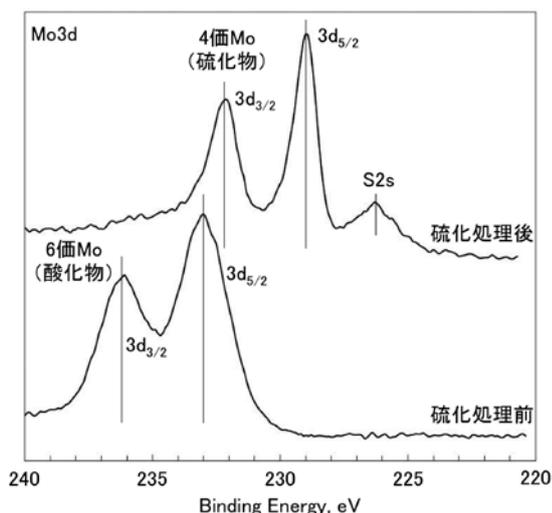


図5 Moの化学結合状態

4.2 摩擦試験片の分析

潤滑油の研究開発では、摩擦試験による性能評価を行っている。XPSではその時用いた試験片の表面を分析する。

摩擦試験(低速滑り摩擦試験)により、試験片(スチールプレート)上に吸着した摩擦調整剤(FM: Friction Modifier)の分析結果について紹介する³⁾。試験油は、合成油であるポリ- α -オレフィン(PAO: Poly- α -Olefin)に、ポリアミン構造を有するFM(図6)を添加したものである。

図7に、摩擦試験温度が40℃と80℃で異なる時の試験片表面のC1sスペクトルを示す³⁾。C1sスペクトルは、波形分離を行うことで5つの成分に分離することができる。5成分のピークは、低エネルギー側より、285.0eVが飽和炭化水素(SHC: Saturated Hydrocarbon)、286.1eVがC-O/C-N結合、286.7eVがC-O-C/C-OH結合、288.1eVがO=C-N/O-C-O/C=O結合および288.8eVがO=C-O結合に帰属される。さらに、波形分離した5成分のピーク面積から各成分のピークの割合を求めることがで

き、その結果を表2に示す³⁾。

40℃と80℃を比較すると、288.1eVのO=C-N/O-C-O/C=O結合に帰属されるピークの強度が80℃で大きく(図7)、波形分離したピークの割合も80℃で2倍近く多くなっている(表2)。このピークはFMの構造に含まれるアミド結合(O=C-N結合)に由来するものと考えられ、40℃に比べ、80℃ではFMがより多く、安定的に吸着した状態であることが示唆される。

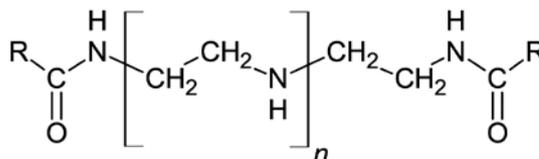
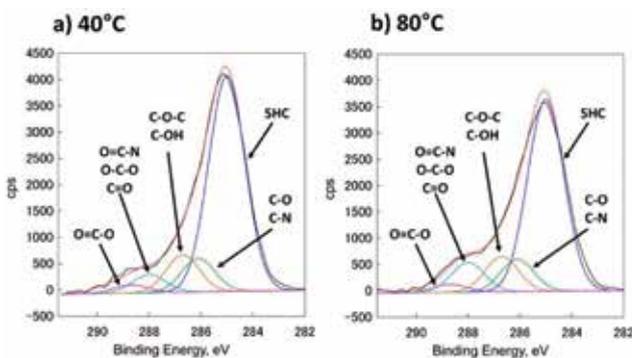


図6 摩擦調整剤(FM)の化学構造



出展と許可: TROL

図7 摩擦試験片表面のC1sスペクトル(FM吸着)

表2 波形分離した5成分の割合

	SHC	C-O/C-N	C-O-C C-OH	O=C-N O-C-O/C=O	O=C-O
Peak position eV	285.0	286.1	286.7	288.1	288.8
Peak intensity					
40℃ %	71.0	10.0	11.1	5.4	2.5
80℃ %	66.9	10.2	11.1	9.3	2.5

出展と許可: TROL

4.3 摩擦試験片の深さ方向分析

摩擦試験(ボールオンディスク試験)により、試験片(スチールディスク)上に形成した反応膜の分析結果について紹介する。

試験油は、高度精製鉱油に、粘度指数向上剤のポリアルキルメタアクリレート(以下、ポリマー)と摩擦防止剤のトリクレジルフォスフェート(TCP: Tricresyl Phosphate)を添加したものである。使用したポリマーとしては、ポリアルキルメタアクリレートのアルキル基(R)の構造が異なる5種類(EH: R=iC₈, LA: R=nC₁₂, ST: R=nC₁₈, Mix: R=iC₈, nC₁₂, nC₁₈, C1Mix: R=C₁, iC₈, nC₁₂, nC₁₈)である。REFは比較油で、ポリマーなしでTCPのみを添加したものである。

試験片表面における反応膜の分析結果として、図8にP2pスペクトルを示す⁴⁾。134eVにピークを示し、リン酸化合物(ピロリン酸エステル)が主成分であることが認められる。

XPS分析では、イオンビームによるスパッタリングを行うことで、反応膜の厚さを調べることができる。Ar単原子イオンビームによる深さ方向分析を実施し、その時の深さ方向のP濃度の変化を図9に示す⁴⁾。TCPのみを添加した比較油のREFで最もP濃度が高く、反応膜も厚いことが認められる。ポリマー+TCPの組合せでの反応膜の厚さは、ポリマーがLAの時に最も厚く、C1Mixの時に最も薄くなっている。このように、深さ方向分析により、ポリマーの種類によってP濃度や反応膜の厚さに違いがあることが把握できる。

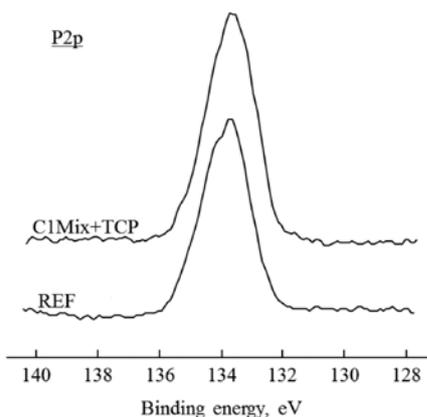


図8 摩擦試験片表面のP2pスペクトル(反応膜)

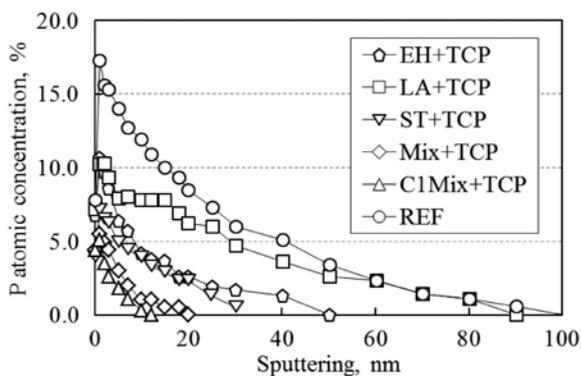


図9 P濃度の深さ方向分布

4.4 GCIBによるフィルムの深さ方向分析

有機材料の低損傷スパッタリングの利用例として、GCIBによるフィルムの深さ方向分析結果について紹介する。

ポリメタクリル酸メチル(PMMA: poly methyl methacrylate、図10)のフィルムを、Arガスクラスターイオンビーム(GCIB)でスパッタリングした時のスペクトル変化を図11と図12に示す。図11はC1sスペクトルの変化を、図12はO1sスペクトルの変化を示したものである。なお、比較として、Ar単原子イオンビームでスパッタリングした時

の結果も併せて示す。スペクトルはスパッタリングの経過による変化を示しており、下から順に、スパッタリング時間が0min(最表面)、2min、・・・、8minのスペクトルを積み重ねている。

図11のC1sスペクトルでは、PMMAの構造に由来するピークとしてC-C/C-H結合、C-O結合およびO=C-O結合が認められる。Ar単原子イオンビームでは、最表面のスパッタリング時間0minにおいて認められるC-O結合およびO=C-O結合のピーク強度が、スパッタリングにより低下している。これに対し、Arガスクラスターイオンビーム(GCIB)では、スパッタリングを進めていっても、C1sスペクトルの形状にほとんど変化が認められない。

図12のO1sスペクトルでは、PMMAの構造に由来するピークとしてC=O結合、C-O結合が認められる。Ar単原子イオンビームでは、スパッタリングによりピーク全体の強度が大きく低下している。これに対し、Arガスクラスターイオンビーム(GCIB)では、スパッタリングを進めていっても、O1sスペクトルの形状にほとんど変化が認められない。

以上のことより、Ar単原子イオンビームでは、炭素-酸素の結合が切断され、PMMA構造が損傷を受けていることがわかる。Arガスクラスターイオンビーム(GCIB)では、PMMA構造は保持されており、スパッタリングが低損傷で行えることから、深さ方向の分析が可能となったことを示している。

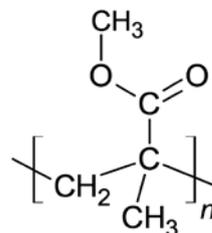


図10 PMMAの化学構造

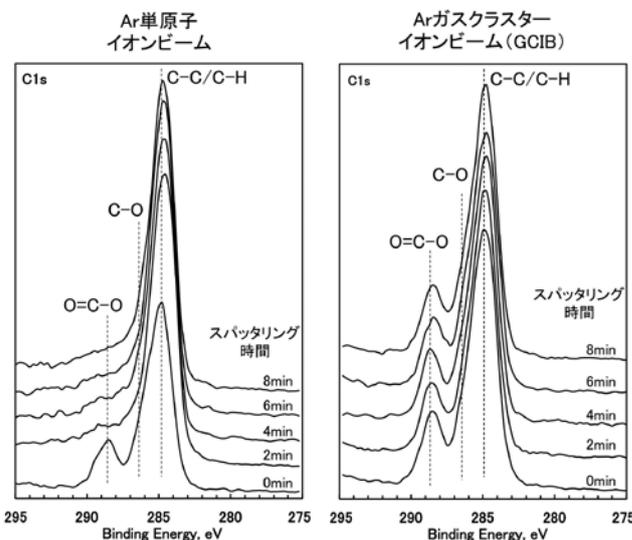


図11 PMMAのC1sスペクトル変化

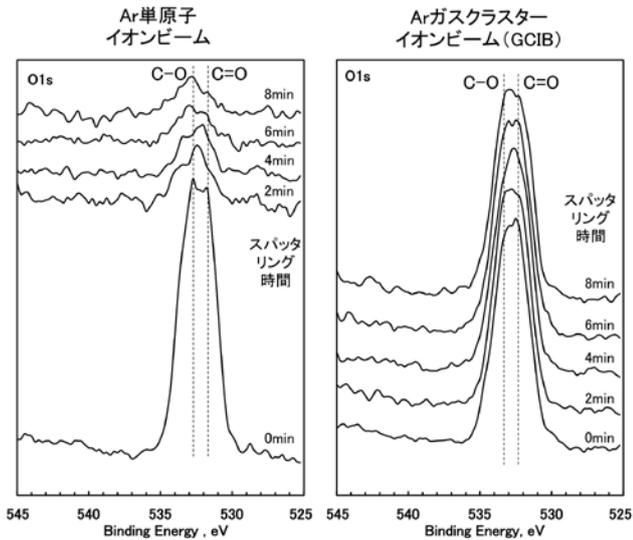


図 12 PMMA の O1s スペクトル変化

5. おわりに

XPS では、固体表面の化学結合状態に関する情報や、イオンスパッタリングと併せることで深さ方向に関する情報が得られることを示した。

また、新たに装備した Ar ガスクラスターイオンビーム (GCIB) により、フィルムの深さ方向分析が可能であることを示した。これにより、GCIB の特徴である低損傷スパッタリングを活用することで、これまでスパッタリングできなかった有機材料および有機化合物を含む各種材料への応用が期待される。

今後は、本装置の性能を最大限に活用することで高度化、多様化するニーズに対応し、迅速な分析および的確な解析により研究開発の加速に貢献したい。

— 引用文献 —

- 1) T.Miyayama ; J.Vac.Soc.Jpn., 56, 9, 348 (2013)
- 2) アルバック・ファイ株式会社からの提供データ
- 3) G.Tatsumi, S.Hasegawa and Y.Onumata; Tribology Online, 12, 3, 103 (2017)
- 4) 田川 一生, 村木 正芳; トライボロジスト, 60, 11, 752 (2015)