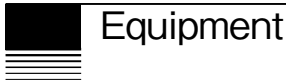


設備紹介



(株)大同分析リサーチ XPS装置 (PHI GENESIS) の紹介

1. はじめに

X線光電子分光法 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy), オージェ電子分光法 (AES : Auger Electron Spectroscopy) などの表面分析法は, 固体表面の組成や元素分布, 化学状態を分析することができるため, 変色, 汚染, 腐食の解析や先端材料の開発評価に幅広く用いられている。これらの手法はいずれも電子の運動エネルギーを測定するものである。固体から放出された電子の平均自由行程は数 nm 程度と短いため, 得られる情報は表面に対して非常に敏感である。

2. X線光電子分光装置

2. 1 概要・特徴

物質に X 線を照射すると, 光電子が放出される。この光電子の結合エネルギー  $E_B$  は, 次式で表される。

$$E_B = hv - E_K - \phi \dots\dots\dots (1)$$

$hv$  は入射した X 線のエネルギー,  $E_K$  は放出された光電子の運動エネルギー,  $\phi$  は仕事関数である。光電子の運動エネルギーを測定することで, (1) 式から結合エネルギーを算出することができる。一般に電子の結合エネルギーは各元素に固有であるため, 元素の同定が可能となる。また, 物質の化学状態が変化すると電子の結合エネルギーもわずかに変化する。この変化量 (化学シフト) を測定することにより化学状態の分析が可能となる。また, 光電子スペクトルのピーク面積は原子濃度に比例するため, 元素組成比を計算することができる。

一節に記したように, XPS と AES はともに表面に敏感な分析法である。表 1 に両測定手法の特徴をまとめた。XPS は励起源に X 線を用いる手法である。このため XPS は, 細く集束可能な電子線を用いる AES と比較して空間分解能が劣る。しかしながら, XPS は AES に比べてチャー

ジアップの影響を受けにくく, 絶縁体の分析が比較的容易である。そのため XPS は AES よりも幅広い試料に適用可能である。さらに, 化学状態分析が可能である点も XPS の大きな特徴であり, ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と呼ばれることもある<sup>1)</sup>。

また, XPS, AES とともにイオンスパッタを組み合わせた深さ方向分析を具備した装置も多い。

表 1. 表面分析装置比較

	XPS	AES
励起源	X線	電子線
検出元素	Li ~ U	Li ~ U
空間分解能	△	○
化学状態分析	○	△
検出深さ	数 nm	数 nm
絶縁体	○	△

2. 2 導入装置

今回は, ㈱大同分析リサーチ (以下, 当社という) 所有のアルバック・ファイ(㈱製 X 線光電子分光装置 PHI GENESIS と, その解析事例について紹介する。

光電子の励起源には, Al  $K\alpha$  線が使用されている。単色化された Al  $K\alpha$  線を細く絞って試料上で走査可能であるため, これを利用した光電子像観察 (SXI: Scanning X-ray Image) を使用することにより, 正確な分析位置指定が可能である。

分析対象範囲は, 最小 5  $\mu$ m スポットから最大 1.4 mm  $\times$  1.4 mm (推奨: 1.0 mm  $\times$  0.2 mm) 角まで可能である。

また, グローブボックスの環境下で準備した試料をトランスファーベッセルにセットすることで, 大気非暴露で試料を装置に導入することが可能である。装置にはイオン銃が取り付けられており, 試料をアルゴンイオンスパッタすることにより, 深さ方向の分析が可能である。

次節にてフッ化水素ガス腐食試験後の SUS316L を深さ方向分析した事例を示す。

### 3. 事例紹介

フッ化水素ガス腐食試験後の SUS316L の深さ方向分析を Fe, Ni, Cr, Mo, O, C, F について行った。図1はアルゴンスパッタ時間に対する Fe2p と Cr2p のスペクトルの形状変化を示している。横軸は、電子の結合エネルギーである。Feに着目すると、表層では Fe (706.8 eV) と FeOx, FeFx (711.3 eV) ピークが、内部では Fe のピークのみが確認できる。このように同じ Fe2p の電子でも化学状態の違いにより結合エネルギーが異なる。表層では主に FeOx, FeFx のピークが確認されたが、スパッタを進めていくと、Fの濃度が表面の50%となる点において Fe と FeOx, FeFx の分離した二本のピークが確認される。さらにスパッタを進め、Fが検出されなくなった内部では、FeOx, FeFx のピークが完全に消え、純粋な Fe のピークのみが確認された。Crについても同様の挙動が確認できた。

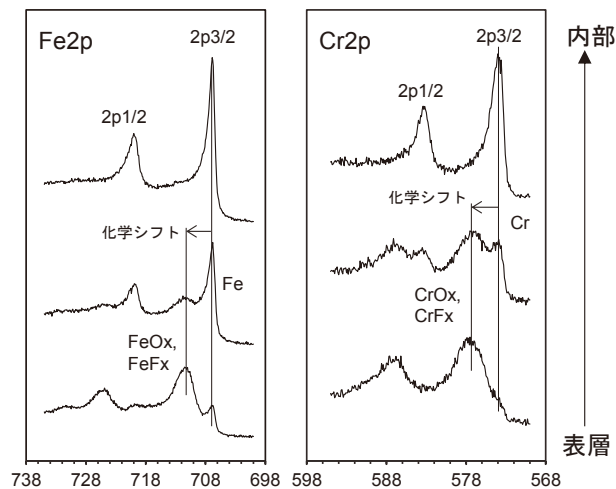


図1. 深さ方向に対する Fe2p および Cr2p のスペクトルの変化

図2は本測定によって得た各元素の濃度デプスプロファイルを示している。F濃度 (At %) が最表面の50%となる点を侵入深さと定義すると、このプロファイルから本測定における侵入深さが約 2.2 nm であることが算出できる。

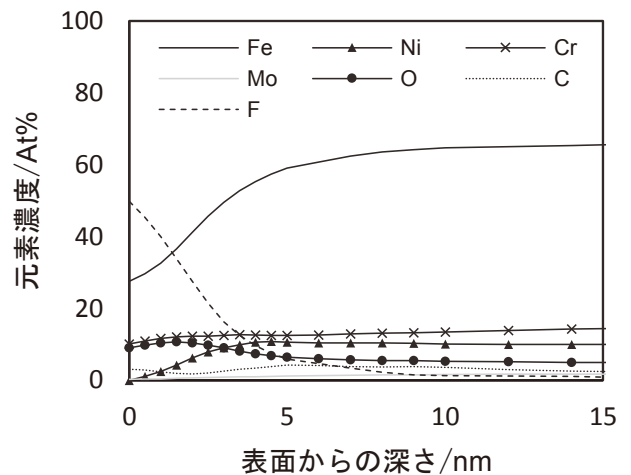


図2. デプスプロファイル

ただし、酸化物の中には、NiO, CuO などのようにスパッタにより化学状態が変化するものもあるため、注意が必要である<sup>2)</sup>。

### 4. おわりに

このように、XPS では極表層の反応層深さや反応層の構成元素の化学状態を評価することができる。その他にも構成元素の定性や、波形解析による化学状態の分離など様々な分析が可能である。

今回の分析事例も含め、表面分析に関心がございましたら、当社にご相談ください。

(文献、引用)

- 1) 日本表面科学会編: X線光電子分光法, 丸善, 1998, 3.
- 2) 橋本哲: Journal of Surface Analysis, 10(2003), 3, 230.

(問合せ先)

(株)大同分析リサーチ 受託事業部  
 分析部 物理解析室  
 伊藤実希子  
 TEL : 052-611-9434  
 FAX : 052-611-9948  
 e-mail : mito@daido-dbr.com

