

全自動型 X 線光電子分光分析装置

キーワード： X 線光電子分光分析、表面分析、ナノメートル、化学結合状態

はじめに

近年、製品の高機能化、微細化が進み、より高度な表面解析（微小部の分析、表面での元素分布、高精度な化学結合状態解析など）が求められるようになりました。当研究所では、これらのニーズに対応するため、平成 23 年度に全自動型 X 線光電子分光分析装置を導入いたしました。ここでは、本装置の概要と測定例について紹介いたします。

X 線光電子分光分析装置について

X 線光電子分光分析装置は、一般的に XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) または ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と呼ばれ、極薄い表面（ナノメートルオーダー）の元素分析を行う分析器として知られています。さらに、アルゴンスパッタを併用することによる深さ方向の分布やピーク形状の解析による元素の化学結合状態の推定が可能です。これらの情報をもとに、表面に関わる技術課題の解決、クレーム処理、表面機能材料の開発などに本装置は用いられています。基本的原理の詳細については、当研究所テクニカルシート No. 00005 をご覧ください。

導入した装置の特徴

図 1 に、導入した全自動型 X 線光電子分光分析装置の外観を示します。試料の導入以外はすべてパソコンで操作ができ、従来の機器より非常に扱いやすくなりました。また、測定位置の記憶ができるため、多点自動分析も可能です。さらに、高温や低温での測定やトランスファーベッセルを用いた測定も可能であり、室温では揮発してしまう吸着分子の測定、嫌気性の試料の測定など、幅広い分析に適用できます。



図 1 全自動型 X 線光電子分光分析装置

導入した装置の仕様

表 1 に、導入した全自動型 X 線光電子分光分析装置の主な仕様を示します。

表 1 装置の主な仕様

X 線源	A1 モノクロ
X 線径	7.5~200 μm (20%-80%ナイフエッジ法により規定)
エネルギー分解能	0.48eV (Ag3d _{5/2} の半値幅)
試料サイズ制限	75mm × 75mm × 20mm の範囲に入るもの
その他	<ul style="list-style-type: none"> ・トランスファーベッセルを用いた試料導入に対応 ・-120~250°C で測定が可能 ・元素および結合状態の面分布の測定が可能

本装置は、X 線径を小さく絞ることが可能ですので、微小領域（最小 7.5 μm ）の分析も可能です。また、X 線を走査させることで、元素および化学結合状態の面分布の測定もできます。

測定事例

【例1 ステンレス鋼の表面と深さ分析】

図2に、SUS304の表面をAr⁺イオンにより0.2min 間隔でスパッタして測定を行った時の鉄およびクロムの2pのスペクトルを示します。スパッタ時間が進む（表面から深くなる）につれて、ピークの形状が変化していることが観察されます。鉄の710eV付近、クロムの577eV付近のピークは酸化状態の鉄およびクロムを示し、鉄の708eV付近、クロムの574eV付近のピークは金属状態（価数が0）を示します。これらのスペクトルの変化より、SUS304の表面は、鉄とクロムは酸化して不動態化していることがわかります。なお各ピークの面積強度から元素の相対的な定量値も見積もることができます。図3に検出された炭素(C)、酸素(O)、鉄(Fe)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)の深さ分析(デプスプロファイル)の解析結果を示します。表面から深くなるにつれて、炭素や酸素が減少し、鉄、クロム、ニッケルが増加しています。これらの結果より、SUS304の表面では鉄やクロムが酸化して薄い酸化膜を形成していることがわかります。さらに、酸素の割合の減少とスペクトルの金属状態への変化のスパッタ時間から、酸化膜の厚みも推定できます。

【例2 シリコン基板上的の白金のパターン】

シリコン基板上に白金でマイクロオーダーのパターンを作製した試料表面について白金(Pt)とシリコン(Si)の面分布測定した結果を図4に示します。これによれば、表面に形成したパターンや付着物の分布などの情報を得ることが出来ます。なお、光電子分光分析の検出深さは数nmですので、極めて薄いパターンの確認にも有効です。

おわりに

本装置は、表面現象（触媒、接着、腐食、濡れ性など）に関わる元素の存在量や化学状態、深さや面分布などの情報を得ることができます。表面処理の開発、表面現象に関わるトラブル解析など皆様のご利用をお待ちしております。

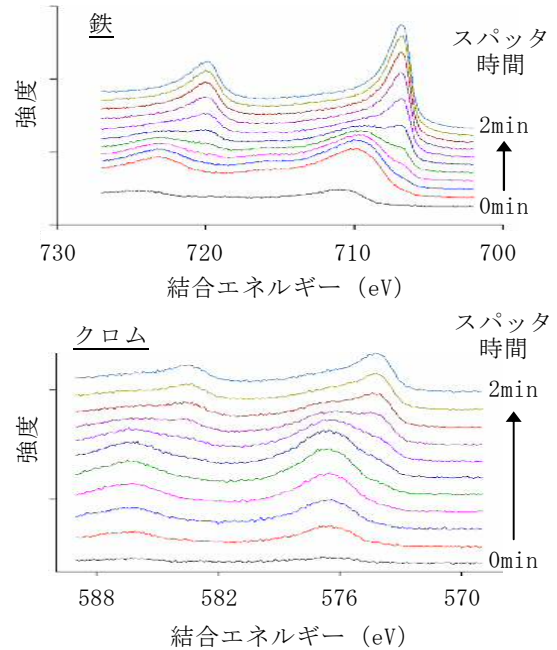


図2 Ar⁺スパッタを行った時の鉄およびクロムの2p スペクトル*1,2

*1 スパッタ時間 0.2min 間隔で 10 層を測定

*2 スパッタ速度は約 5nm/min (SiO₂ 換算)

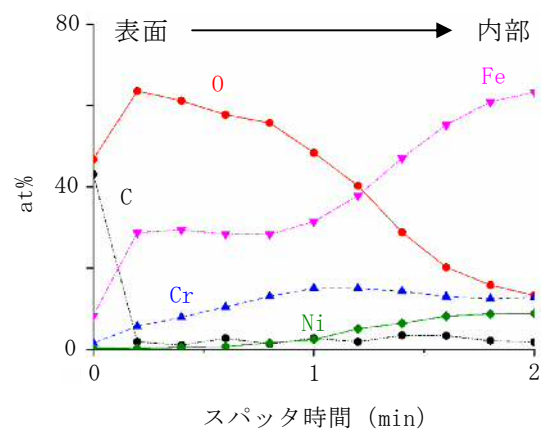


図3 ステンレス鋼 (SUS304) の深さ分析

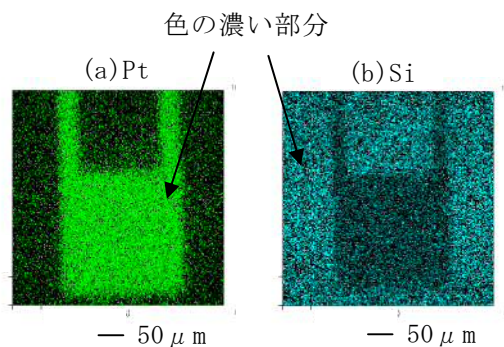


図4 Pt と Si の面分布
(色の濃い部分は存在量が高い)