

X線光電子分光分析装置

キーワード：X線光電子分光分析法、表面分析、化学結合、深さ分析

材料・製品の表面機能(化学的性質：防食、接着性、吸着性、触媒性、電極特性など、物理的性質：光特性、熱的特性、接触抵抗性、はんだ付け性など、機械的性質：摩擦、摩耗など)を活かすためには、表面における元素の種類、組成、化学状態などの情報を知ることが不可欠です。また、製品で発生するクレーム処理(変色、接点不良、錆発生、はんだ付け不良など)製品開発においても、表面の分析が有力な手段となっています。

ここで紹介するX線光電子分光分析装置は、各種材料・製品の最表面における元素、化学結合などの情報を解析する表面分析装置です。

X線光電子分光分析とは？

真空中で固体表面にX線を照射すると、X線のエネルギーによって表面の原子が励起され、電子が飛び出てきます。この電子は、X線や紫外線などの光の照射によって生じることから、光電子と呼ばれています。光電子は、元素に固有のエネルギー値を持っているため、このエネルギーを測定することによって元素の種類を、その数をカウントすることによって元素の存在量を知ることができます。X線光電子分光分析装置は、1960年頃にK.Siegbahnらによって開発されました。彼は、光電子が元素の化学結合情報を含んでいる点に注目して研究を進め、この分析法をESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と命名しています。1981年、彼はこの業績によってノーベル物理学賞を授与されました。ESCAはXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)とも呼ばれています。

光電子が飛び出すことができる範囲はどのくらいの深さでしょう？入射されたX線が進入した領域では原子が励起され、光電子、オージェ電子、特性X線などが発生します。しかし、光

電子の運動エネルギーは小さいため深い場所で発生した光電子は表面に到達する前にエネルギーを失ってしまいます。エネルギーを失わないで光電子が移動できる距離は、数十原子層(約2~3nm)に限られており、これが本分析法における最表面の分析情報を提供できる理由になっています。

装置構成と分析試料

図1に装置写真を示します。X線発生装置、光電子のエネルギーを区別する分光器と検出器、装置制御と解析部、真空装置、エッチング装置などから構成されています。ESCAに用いられるX線としてはMg K線(1253.6eV)やAl K線(1486.6eV)などが用いられます。エッチング装置は、加速したアルゴンイオンを表面に照射することによって削りだし、深さ方向の分析を行うために使用します。

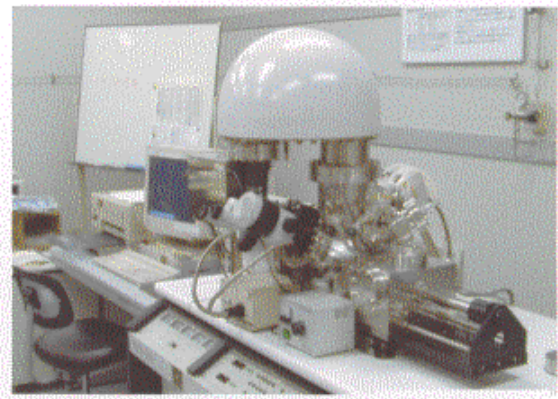


図1 X線光電子分光分析装置の外観

分析対象は、金属、半導体、プラスチック、セラミックなどの固体が対象となります。測定雰囲気として超高真空(10⁻⁸Pa)が必要であるため、液体、含水物、揮発性試料などは測定できません。

ん。試料の大きさは、約20mm、高さ5mm程度で、これ以上の大きな試料は切断する必要があります。検出元素は、Liより原子番号の大きな元素で、検出限界は0.2～0.5at%です。分析領域の大きさは数mm程度ですが、高性能型では数十μmも可能になっています。

測定と解析例

図2に、アルミ箔の測定例を示します。これは広いエネルギー範囲について測定したもので、広域スペクトルと呼ばれ、材料の表面に存在する元素を把握するために測定されます。スペクトルに現れたピークエネルギー位置は、各元素に固有な値であるため、その値に基づいて定性分析が行われます。図では、アルミニウム、酸素（酸化層）、炭素（汚染）が表面に存在していることがわかります。

図3に、各元素の光電子スペクトルを示します。図2で1本に見えたピークも、実際には数本のピークから構成されていることがわかります。例えば、Al2pスペクトルでは、76と73eVに位置する2本のピークが認められます。ピークのエネルギー差は、元素の結合状態（原子価）に基づいており、前者は酸化物（Al³⁺）に、後者は金属状態（0価）に由来することを示しています。このピークシフトを利用することによって種々の元素について化学結合情報が得られることは、本分析法の大きな特徴となっています。なお、各ピークの強度からは、表面における元素量（すなわち定量値）を知ることができます。

図4は、アルミ箔の表面にAr⁺イオンを一定時間毎に照射して測定を行った場合のAl2pのスペクトルです。アルゴンイオンを照射すると表面の原子が削りだされることによって、表面の酸化層の厚みや深さ方向の元素分布状況などの情報を得ることができます。

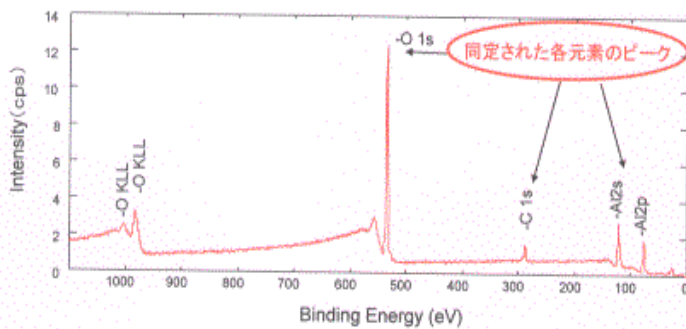


図2 Al箔の広域スペクトル

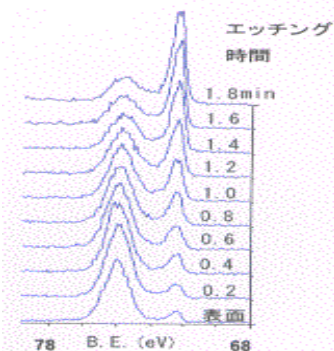


図4 Al箔をArエッチングした場合におけるAl2pスペクトルの変化

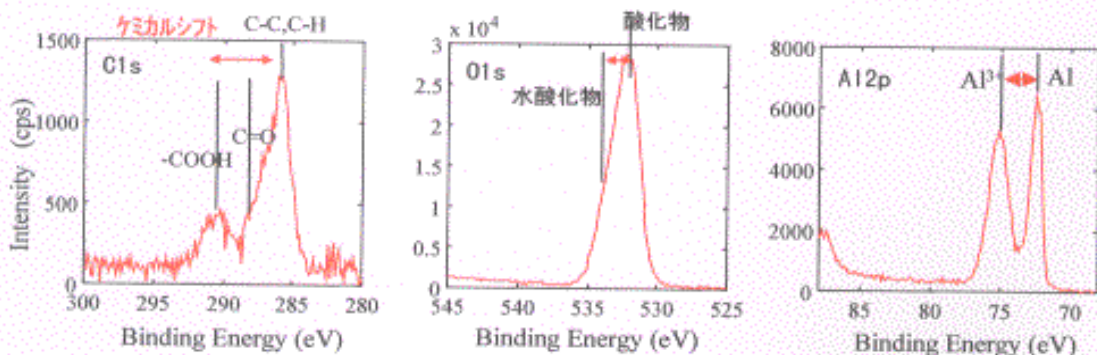


図3 各元素の光電子スペクトル