



入門講座

分析試験法編 - 17

X線光電子分光法

志智雄之
Yushi Shichi

(株)日産アーク 研究部
表面分析研究室 室長

X-ray Photoelectron Spectroscopy

1 はじめに

X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)は、分析対象試料の極表面層(数nm)の元素組成や化学状態を分析可能な表面分析法として、鉄鋼材料をはじめ多くの材料の研究開発、現象解析などに活用されている分析法である。

XPSは、R. G. Steinhardtによって1951年に報告された「Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)」の論文¹⁾に端を発し、1967年にK. Siegbahnらにより化学シフト効果を捉えたESCAに関する画期的な図書²⁾が出版され、今日の発展の基礎が確立された。現在、X線光電子分光法がXPS(エックス・ピー・エス)およびESCA(エスカ)の二種類の呼び方が存在しているのはこのためである。

近年、表面処理鋼板や電子デバイスなどに代表される母材と異なった組成の表面を作製し、材料特性を改質した機能性薄膜の開発が盛んに行われている。このような表面・界面を取り扱う分野において原子層レベルでの組成や構造の分析・解析技術が必要不可欠であり、表面分析技術の進歩がこの分野の研究開発速度を左右する時代になっている。本講座では、極表面を特定化する表面分析法の中でも化学結合状態や電子状態の解析を得意とするXPSについて、原理、特徴、他の分析法との比較を解説し、分析事例を通して分析法の概要を主体に紹介する。

2 原理

物質にX線を照射すると光電効果により物質を構成する原子から電子が放出される。この放出される電子を光電子と呼び、X線照射により発生した光電子の運動エネルギー分布および強度分布を測定することにより、物質に関する

情報を得る分析法をX線光電子分光法と呼んでいる(図1)。この発生した光電子の運動エネルギー(E_k)と与えたX線のエネルギー($h\nu$)の間には以下の関係が成り立つ。

$$h\nu = E_k + E_b + \phi \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 E_b は検出された光電子の結合(束縛)エネルギーであり、 ϕ は装置(分光器)の仕事関数である。

測定では、数keV程度の軟X線(アルミニウムK α 線、マ

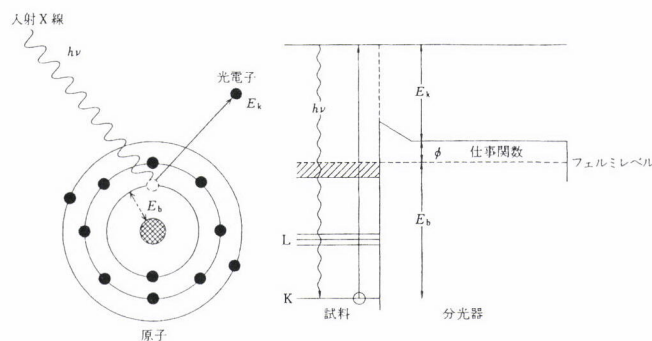


図1 X線と原子の相互作用

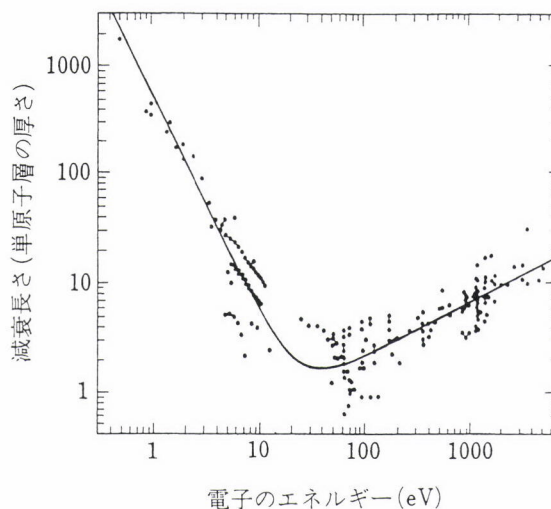


図2 固体内の電子の減衰長さ³⁾

グネシウムK α 線など)を試料に照射し、表面から発生した光電子の運動エネルギーおよび強度を計測する。(2)式により得られた光電子スペクトルピークの結合エネルギー値から、元素を同定し、その値の微妙なシフトから化学結合状態を推定する。

$$E_b = h\nu - E_k - \phi \dots\dots\dots (2)$$

また、光電子強度からその結合エネルギーを持った元素の定量を行うことが可能である。

固体内での電子の減衰長さ³⁾は、図2に示すように電子の運動エネルギーに依存しており、通常利用する1500eV以下の光電子では数10原子層以下となり、XPSの分析深さは数nm程度となる。また、光電子の取り出し角度を変えたり、イオンビームにより表面を削り取りながら分析することにより、深さ方向の分析も可能である。

XPSの最大の特徴である化学状態および電子状態の推定には、核磁気共鳴法などでみられる周囲の原子との相互作用に由来する化学シフト (Chemical Shift) による解析が用いられる。化学シフトは単体元素の結合エネルギー値からのズレで表示し、いくつかのデータベース^{4,5)}が公表されている。

単体元素Aを基準とした時の化合物Bの化学シフト： ΔE_A^B は、

$$\Delta E_A^B = K(q_A - q_B) + (V_A - V_B) + (E_R^A - E_R^B) \dots\dots (3)$$

で示され、

$$Kq_A = q_A / r_{A,V} \dots\dots\dots (4)$$

$$V_A = \sum (q_{Aj} / R_{Aj}) \dots\dots\dots (5)$$

である。ここで、 q は価電子の有効電荷、 r は価電子殻の平均軌道半径、 K はカップリング定数で内殻電子と価電子の2電子積分であり、価電荷と内殻準位の軌道電子との相互作用係数である。(3)式の第1項は内殻電子と価電子との電子-電子相互作用の差に相当する。また、 V はマードリングポテンシャル(周囲の原子 j の価電荷が注目している原子Aの位置に及ぼす静電ポテンシャルの総和を表す)、 R は原子 j と注目原子Aの中心間の距離である。また、第1項と第2項の和は基底状態における一電子軌道エネルギー

表1 代表的な表面分析法の分類

励起粒子	電 子	イオン	光 (X線)	分析広さ
電 子	オージェ電子分光法 (AES, SAM) 電子線回折(ED, LEED, MEED, RHEED) 電子顕微鏡法 (TEM, SEM) エネルギー損失分光法 (EELS)		電子線マイクロ分析法 (EPMA, XMA)	(nm~ μ m)
イオン		二次イオン質量分析法 (SIMS)	粒子線励起X線分光法 (PIXE)	(nm~ μ m)
光 (X線)	X線光電子分光法 (XPS) 紫外線光電子分光法 (UPS)		赤外分光法 (IR) ラマン分光法 (Raman) X線回折法 (XRD) 蛍光X線分析法 (XRF) 光学顕微鏡法 (OM)	(μ m~mm)
分析深さ	(nm)	(nm)	(μ m)	

の差を示し、第3項は光電子放出に伴う緩和エネルギーの差を示す。

3 他の表面分析法との比較

励起粒子および検出粒子をもとにした代表的な表面分析法の分類を表1に示す。XPSおよび紫外線光電子分光法 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy : UPS) に代表される光電子分光法は、励起粒子が光 (X線および紫外線) であり、検出粒子が電子 (光による直接イオン化で生じた電子 : 光電子) である。これに対して電子線を励起粒子とし、検出粒子が電子 (オージェ効果により生成したオージェ電子) である手法の代表的なものがオージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy : AES) である。ともに電子を検出粒子としていることから電子分光法 (Electron Spectroscopy) と呼ばれ、極表面 (数nm) の情報が得られる分析法である。

XPSは励起粒子として光 (X線) を使用しているため、照射面積が数百 μ m²~数mm²のオーダーとなり、電子やイオンを励起粒子に用いた分析法に比べ分析面積は広がる。しかし、AESや二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy : SIMS) に比べ帯電が起こりにくく、起こっても比較的均一に起こるため、絶縁物の分析が可能である。また、測定中の試料ダメージが少ないことから酸

表2 代表的な表面分析法の特徴一覧

分析方法	分析深さ	分析広さ	元素分析	化学状態分析	定量精度	検出限界	面内分布分析	深さ方向分析
X線光電子分光法 (XPS)	~数nm	通常：1~数mm ミクロ：10 μ m~	○	◎	数% 0.02~数at.%	○	○	○
オージェ電子分光法 (AES)	~数nm	通常：1~500 μ m ミクロ：0.02 μ m~	○	△	数% 0.05~数at.%	○	◎	○
二次イオン質量分析法 (Dynamic-SIMS)	~数nm	通常：10~500 μ m ミクロ：1 μ m~	○	△	数~数10% ppb~数at.%	◎	○	◎
二次イオン質量分析法 (Static-SIMS : TOF-SIMS)	~0.数nm	通常：数~500 μ m ミクロ：0.1 μ m~	○	◎	数~数10% ppm~数at.%	◎	○	△

化膜や腐食生成物の分析などを中心に金属材料の状態分析に活用されている。

XPSの特徴は、

- 1) 表面数nmの分析が可能である。
- 2) 表面構成元素(Li以上の原子番号の元素)の定性、定量分析が可能である。
- 3) 表面構成元素の化学結合状態、電子状態の推定が可能である。
- 4) 角度分解法やイオンスputタリング法を用いることにより深さ方向分析が可能である。
- 5) 絶縁物の分析が容易である。
- 6) 測定による試料損傷が比較的少ない。

などの点にある。

また、欠点としては

- 1) 分析領域が数10 μ m以上と他の表面分析法に比べて広い。
- 2) イオンスパッタリングを併用した深さ方向分析では電子やイオンを用いた分析法に比べ深さ方向分解能が劣ることがあげられる。

表2に代表的な表面分析法の特徴の比較を一覧表に示す。

4 得られる情報

XPSにより得られる情報を測定手法別に以下に解説する。

4.1 元素定性分析

表面に存在する元素を同定するための測定法でワイド(サーベイ)スキャンモードでの測定により得られる情報である。検出可能なすべての元素が入るような幅広いエネルギー

範囲を粗い間隔で短時間(一般には数分間)で測定する。XPSでのステンレス試料を元素定性モードで測定し得られたスペクトルを図3に示す。ピーク位置に当たる結合エネルギーを持つ元素をデータベースをもとに解析する。鉄、クロム、ニッケルなどが存在することが分かる。多くの元素はスペクトル中に数本のピークが観測されることから、複数のピークを確認することにより誤った同定を防ぐことができる。この元素定性分析での検出限界は元素により多少異なるもののXPSでは1 at.%程度である。

4.2 元素定量分析

表面に存在する元素を定量するための測定法である。元素定性分析モードで検出された元素について各元素ごとに狭いエネルギー範囲を細かい間隔で時間をかけて(一般には1元素当たり数分間)で測定(ナロースキャンモード)し、各元素ごとのスペクトル積分強度から感度補正を行い定量値を算出する。定量値は通常はナロースキャンモードで測定したスペクトルから算出することが多いが、多少定量精度が犠牲になるもののワイドスキャンスペクトルから求めることも可能である。

分析精度には、励起源、分光器および検出器といった機器の安定性と、光電子の発生効率、分光器での透過特性といった測定に利用している物理化学現象自身の安定性に関与してくる。XPSの定量における相対誤差は標準試料(Au-Cu合金)を用いた場合、2~6%⁶⁾であるといわれている。

正確さは一般的に表面分析を含む機器分析は化学分析に一步譲るが、標準試料の作製やそれを用いた装置の校正により徐々に改良が進んできている。実際の試料で装置に付

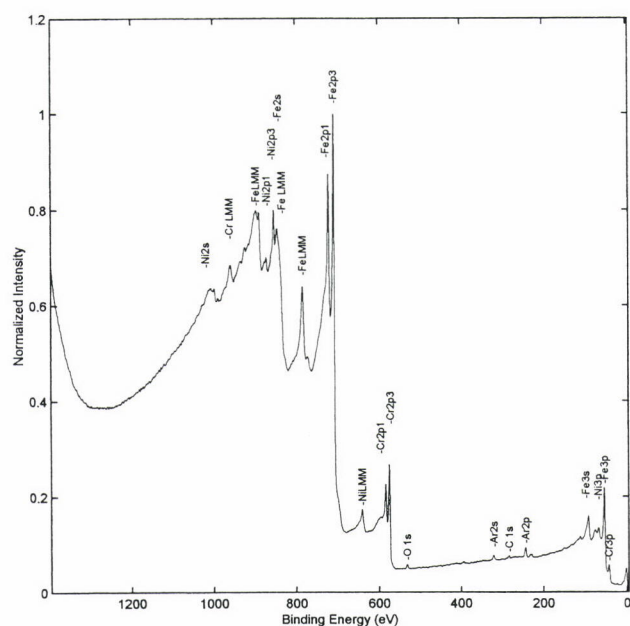


図3 ステンレス試料のXPS元素定性スペクトル

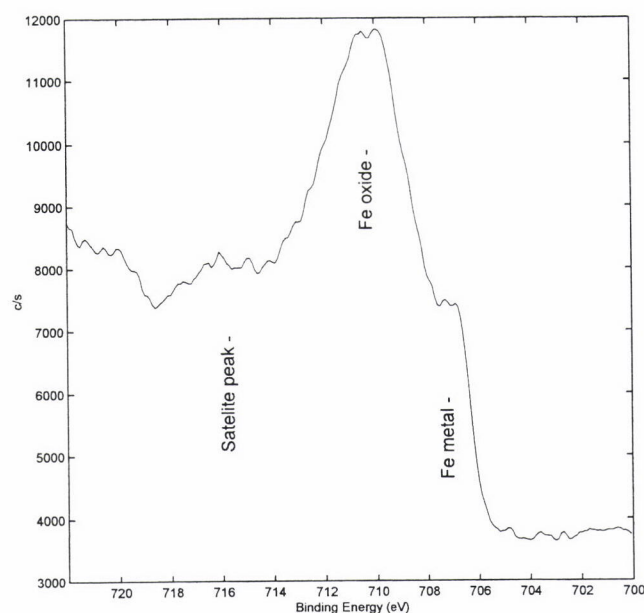


図4 鉄のXPS状態分析スペクトル

属している相対感度係数を用いた場合には7～20%の絶対誤差があるとされている⁷⁾。

4.3 化学結合状態分析

表面に存在する元素の化学結合状態を解析するための測定法で通常、元素定量分析法と併用して測定することが多い。前述の化学シフトを元に、XPS分析の最大の特徴である化学結合状態や電子状態を解析する手法である。図4にステンレス表面付近の鉄($\text{Fe}2p_{3/2}$)の光電子スペクトルを示す。710eV付近のピークが酸化鉄を示し、707eV付近にショルダーピークとしてみられるのが、金属状態の鉄である。このことから表面付近の鉄はほとんどが酸化されていることが分かる。また、ピーク分離を行うことにより、酸化鉄と金属の鉄の比率を定量的に比較することも可能である。

4.4 面内分布分析

近年、イメージングプレート検出器や走査型X線照射機構の開発により、10 μm 前後の微小部のXPS分析が可能となり、それに伴い元素組成や結合状態に関して適当な空間分解能のもとで面内分布を調べることが可能となった。

面内分布を調べる手法は以下の3通りがある。

- 1) 試料を移動させる方法
- 2) 励起粒子を走査する方法(走査型)
- 3) レンズと位置分解能を有する検出器を利用する方法(投影型)

XPSは投影型で数 μm 、走査型で10 μm 程度の面内分解能を有している。先の化学結合状態分析の項で述べたピーク位置による酸化状態の違いを元にデータ処理を行えば、化学結合状態マッピングが可能である。元素分布分析だけの目的であれば、AESの方が位置分解能が高く有効である。

4.5 深さ方向分析

深さ方向分析には深さ方向の分解能を考慮に入れた上で、

- 1) イオンスパッタリングにより試料を削りながら分析する方法
 - 2) 光電子の取り込み角度を変化させて、分析する方法
 - 3) 断面試料を作製し、断面方向から分析する方法
- 等の中から有効な方法を選択する必要がある。

XPSでは主に1)の方法を利用する場合が多く、この方法は数 μm 程度までの深さ方向分析に適しており、界面幅をスパッタした深さで除した深さ方向分解能は数%程度である。代表的な深さ方向分析例としてステンレスの表面酸化状況をイオンスパッタリング法で分析した結果を図5に示す。縦軸は各元素の濃度を示し、横軸は表面からの深さ

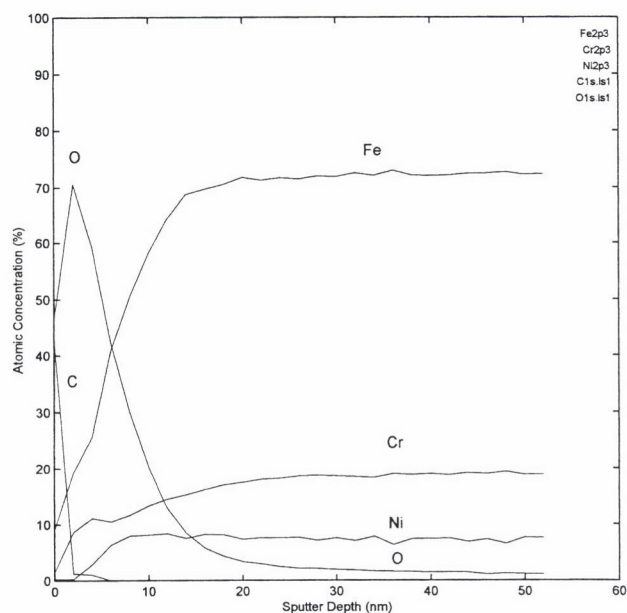


図5 ステンレス鋼表面のイオンスパッタリング法による深さ方向分析チャート

を示している。通常深さは、同一スパッタリング条件で分析した SiO_2 膜のスパッタレートから換算して求めることが多く、一部の試料では分析後のスパッタリングにより生成したクレーターの深さを計測し、その値から深さを求める場合もある。

数nm以下の深さでの元素分布を調べるために2)の方法を用いる。試料と検出器とのなす角度を変化させる(つまり、光電子の取り込み角度を変化させる)ことにより、nm以下の深さ方向分解能で試料極表面での元素および結合状態の分布を計測できる。

5 分析事例

X線光電子分光法は、これまでに述べた多くの利点を有するので、金属、有機、無機を問わず、各種物質の表面分析に活用されてきている。ここでは、XPS分析の具体例を鉄鋼材料を中心として紹介する。

5.1 セラミックスー金属接合界面の分析

界面付近の元素分布および生成物分布を詳細に調べるためにはXPSが有効である。接合界面を剥離することにより得られる二つの表面を深さ方向に分析することにより、界面付近の元素の分布および化学結合状態を明らかにすることが可能となる。図6、7に窒化ケイ素と鋼材を活性チタンとAg/Cuろう材を用いて接合した試料のXPSによる元素分布分析結果および状態分析結果を示す。元素分布については、セラミックスと反応生成物層の界面でケイ素の無

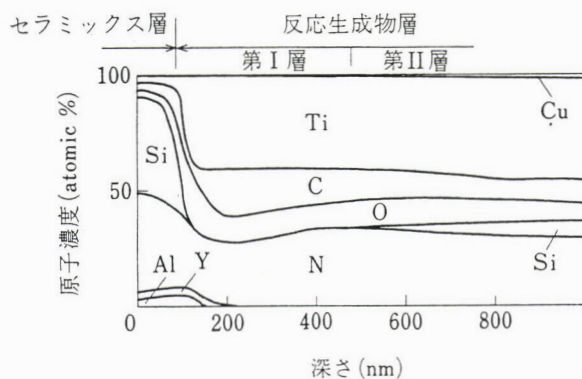


図6 セラミックス-金属接合界面の元素分布

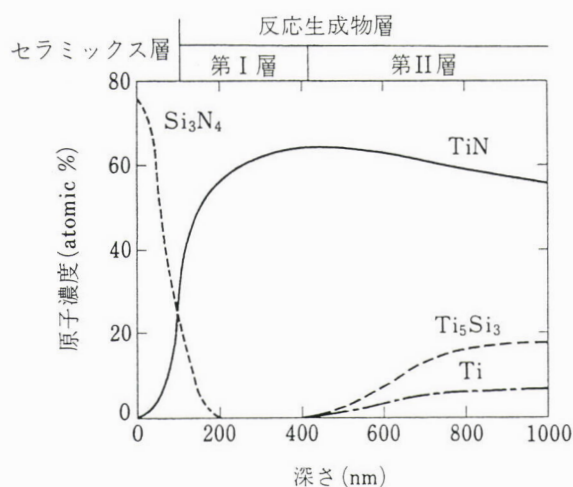


図7 セラミックス-金属接合界面の化合物分布

い層が約300nmにわたって存在し、その後再びケイ素の存在する層が現れてくることが分かる。生成物に関しては、界面付近には窒化チタンを主体とした生成物が、また、界面から約300nm離れたところからは、窒化チタンと共にチタンケイ化合物が生成し、金属チタンも残存していることが分かる⁸⁾。このようにスパッタリング法を用いた深さ方向分析によりナノメートルオーダーの界面生成物を分析することが可能である。

5.2 缶用鋼板の分析

冷延鋼板に薄いクロムめっきを施したティンフリースチール(TFS)は缶用材料として広く使用されている。この試料表面付近をイオンスパッタリング法を用いた深さ方向分析(図8)を行うことにより、内部になるに従い、クロムの状態は水酸化物から酸化物に変わり、更に内部では金属のクロムになることが分かる。硫黄は最表面にのみ亜硫酸基で存在している事も明らかになった。このようにめっき表面の深さ方向での状態分析を行うことにより、酸化物と水酸化物の比率を調べることができ、硫黄の状態および量

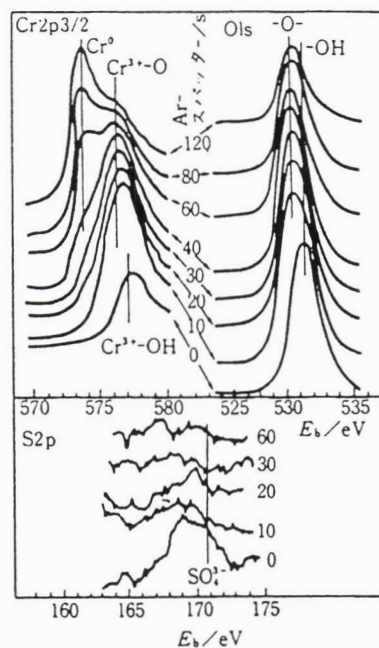


図8 ティンフリースチール表面のCr、O、Sの深さ方向の状態分析スペクトル

などと合わせて塗膜密着性との関係が研究⁹⁾されている。

5.3 防錆処理鋼板の分析

防錆鋼板として使用されている亜鉛-ニッケルめっき鋼板の表面状態が化成処理性にどのような影響を及ぼすかについて調べるため、各種アルカリ脱脂条件で作成した鋼板の表面をXPSにより分析した結果を図9および図10に示す。表面酸素濃度とニッケル濃度、および表面亜鉛濃度とアルカリ脱脂液のpHには負の相関があり、表面酸素濃度が低い鋼板ほど、また、アルカリ脱脂液のpHが高いほど化成処理性は良好であることがわかり、このことは鋼板表面の金属ニッケル存在量が多くなることに起因していることが確認された¹⁰⁾。

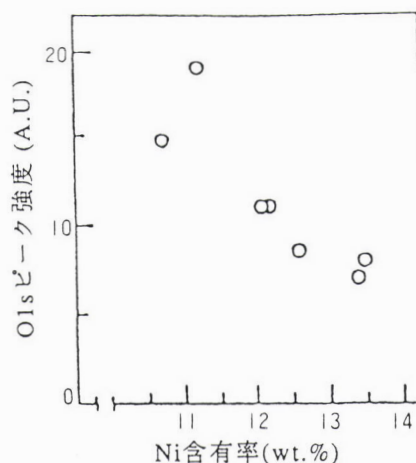


図9 表面処理鋼板の表面XPS酸素濃度とニッケル濃度との関係

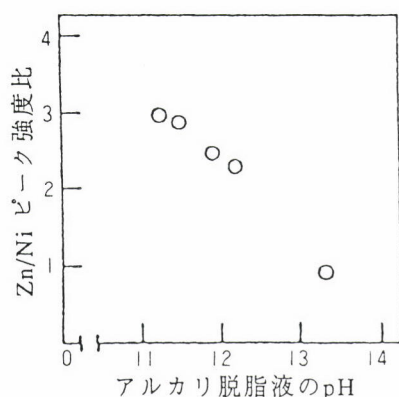


図10 表面処理鋼板の表面XPS亜鉛濃度とアルカリ脱脂液のpHとの関係

6 おわりに

これまで述べたようにXPSは多くの材料の分析に活用され、表面分析法の柱となる技術となってきた。しかし、他の表面分析法との差異を理解し、目的に合わせた分析を組み立てていくことがより有効な情報を得るために重要である。今後、XPS分析法においては高空間分解能、高感度、その場分析(in situ分析)、複合分析およびデータの標準化、共有化が一層進展していくと考えられる。

誌面の都合上、簡略に書き過ぎた部分も少なくないと思われるが、XPSに関する多数の成書¹¹⁻¹⁷⁾や総説^{18,19)}が出されており、それを参照していただきたい。

参考文献

- 1) R. G. Steinhardt : Anal. Chem., 23(1951), 1585.
- 2) K. Siegbahn, C. N. Norrdding, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bermark, S. E. Karlsson and I. Lindberg : ESCA : Atomic, Molecular and Solid State Structure by Means of Electron Spectron Spectroscopy, Almqvist and Wiksells, Uppsala, (1967)
- 3) M. Seah, W. Dench : Surf. Interface Anal., 1 (1979), 2.
- 4) J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, Minnesota, (1992)
- 5) G. Beamson, D. Briggs : High Resolution XPS of Organic Polymers, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, (1992)
- 6) M. Yoshitake, K. Yoshihara and other members of the VAMAS-SCA-Japan : Surf. Int. Ana. 17 (1991), 711.
- 7) K. Yoshihara, R. Shimizu, T. Homma, H. Tokutaka, K. Goto, D. Fujita, A. Kurokawa, S. Ichimura, M. Kurahashi, M. Kudo, Y. Hashiguchi, T. Suzuki, T. Ohmura, F. Soeda, K. Tanaka, A. Tanaka, T. Sekine, Y. Shiokawa and T. Hayashi : Surf. Int. Ana. 16 (1990), 140.
- 8) 志智雄之, 有田雅晴, 松清健二, 松長正治 : 日本セラミックス協会学術論文誌, 97, 11(1989), 1354.
- 9) S. Maeda, T. Asai, H. Omata and H. Okada : Proc. Interfinish, 80 (1980), 432.
- 10) 山本勝也, 国見 均 : 第113回講演大会概要集, 日本鉄鋼協会, (1987), S419.
- 11) D. Briggs, M. P. Seah : Practical Surface Analysis second edition vol.1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd, New York, (1990)
(日本語訳 : 合志陽一, 志水隆一 : 表面分析(上, 下), アグネ承風社, (1990))
- 12) 大西孝治, 堀池靖浩, 吉原一紘 : 固体表面分析 1, 講談社サイエンティフィク, (1995)
- 13) X線光電子分光法, 日本表面科学会編, 丸善, (1998)
- 14) 表面分析図鑑, 日本表面科学会編, 共立出版, (1994)
- 15) マイクロビームアナリシス, 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会編, 朝倉書店, (1985)
- 16) 染野 檀, 安盛岩雄 : 表面分析, 講談社サイエンティフィク, (1976)
- 17) 奥田典夫 : 光電子スペクトル, 東京化学同人, (1975)
- 18) 相馬光之 : ふんせき, (1983), 582.
- 19) 吉武道子 : ふんせき, (1994), 1013.

(2000年4月3日受付)