



入門講座

物理分析入門—初めて使う人のために—8

電子分光法の原理と応用

Principle and Application of Electron Spectroscopy

名越正泰

Masayasu Nagoshi

JFEスチール(株)スチール研究所
分析・物性研究部

主任研究員

1 はじめに

材料開発における化学分析や物理解析技術の役割は大きく、金属、鉄鋼材料においてもナノメートルオーダーの制御が追求される時代にあって、その重要性は益々大きくなっている。分析・解析技術は、材料の組成や構造を評価するためであるが、その最終目的は材料の機能を発現する本質を理解し特性が飛躍的に高い材料を設計することであろう。組成や構造に加えて材料中の元素の化学結合状態は材料機能を解き明かす重要な情報の一つである。現在では広く普及しているX線光電子分光法は、1967年に出版されたK.Siegbahnらの著書で「ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis; 化学状態分析のための電子分光法)」として紹介されている。この手法は原子や分子の電子構造を調べる分光法として広がり、後に真空技術の進歩に伴い表面分析としての有用性が認められたことが今日の発展につながった¹⁾。電子分光法は、このように物質の化学結合状態や電子構造に直接的に関係する情報を得る、いわゆる状態分析の能力が高いこ

とが共通する大きな魅力となっている。電子分光法は物理解析技術の一つであり、基本的に材料の局所分析手法である。得られる情報の種類だけでなく、その情報が得られる領域は手法毎に異なっている。本解説では、材料解析に用いられることが多いX線光電子分光法、オージェ電子分光法、および透過電子顕微鏡を用いたエネルギー損失分光法について原理、特徴、応用例を述べる。

2 電子分光法の種類

材料解析で利用される電子分光法は、電子線やX線を試料に照射し、試料と相互作用することにより放出される電子を運動エネルギー毎に分別する、すなわち電子のスペクトルを測定している。主要な電子分光法を表1に示した。X線を入射し、光電効果により放出される光電子を測定するのがX線光電子分光法(XPS)である。電子線を入射信号とする手法には、オージェ電子分光法(AES)とエネルギー損失分光法(EELS)がある。EELSには、反射した電子を測定する方

表1 材料解析に用いられる主な電子分光法

略号	名称	入射	検出電子	スペクトルの種類	得られる主な情報	検出領域
XPS	X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy)	X線	光電子 オージェ電子	・内殻スペクトル ・価電子帯スペクトル (X線励起)オージェ電子スペクトル	・表面に存在する元素の種類、量、および結合状態 ・上記の深さ方向分布	平面: 数 μm ~ 深さ: 数 nm
AES	オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy)	電子	オージェ電子	オージェ電子スペクトル	・表面微小部に存在する元素の種類、量、分布 ・上記の深さ方向分布 ・元素の結合状態	平面: 数十nm(FE)~ 深さ: 数 nm
EELS	電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy)	電子	エネルギー損失電子	・内殻損失スペクトル ・低エネルギー損失スペクトル(プラズモン励起、バンド間遷移など)	・微小部に存在する元素の種類と結合状態およびこれらの分布 ・像観察、電子回折(TEM機能)	平面: 数nm~ (TEMによる) 深さ: 試料厚み

上記以外の手法、装置の略号

REELS: Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy / 反射電子エネルギー損失分光法
UPS: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy / 紫外線光電子分光法
HREELS: High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy / 高分解能電子エネルギー損失分光法
TEM: Transmission Electron Microscope (Microscopy) / 透過電子顕微鏡(法)
STEM: Scanning Transmission Electron Microscope (Microscopy) / 走査透過電子顕微鏡(法)
SEM: Scanning Electron Microscope (Microscopy) / 走査電子顕微鏡(法)
EDS: Energy Dispersive x-ray Spectrometer / エネルギー分散型X線分光器

法 (REELS) と透過した電子のエネルギー損失を測定する二つの方法がある。後者は透過電子顕微鏡法 (TEM) あるいは走査透過電子顕微鏡法 (STEM) と組み合わせて使用される。本解説ではこれを TEM-EELS と記すことにする。表1の手法の他に、紫外線光電子分光法 (UPS) や高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) などもあるが本稿では割愛した。本文で挙げた手法の略号に対する英語表記を表1の下に示している。

3 電子分光法の原理と得られる情報

3.1 電子分光における相互作用

図1に、XPS、AES、およびEELSにおける、入射線源と試料中の原子との相互作用を、エネルギー準位に基づき単純化して示した。原理図の下には各々の相互作用に対応して得られるスペクトルの模式図を示している。XPSで検出する光電子は、入射光により光電効果で放出された固体内電子で、その運動エネルギーは入射X線のエネルギーから放出された電子の固体内での結合エネルギー(束縛エネルギーとも言う。)を引いたものである。XPSスペクトルの横軸は電子の運動エネルギーではなく、結合エネルギーで表示するのが一般的である。放出された電子により、内殻電子スペクトルと価電子

帯スペクトルに分けて呼ぶこともある。

AESでは、入射電子が内殻電子をたたき出して残った内殻空孔を緩和するオージェ過程で放出されたオージェ電子を検出する^{注1)}。オージェ過程は三つのエネルギー準位の電子が関係するが、図に示したような内殻電子と価電子帯の電子が関係する過程と、すべてが内殻電子である過程とがある。なお、X線で内殻電子を励起した場合も同様の緩和過程が存在するので、XPSスペクトルにもオージェ電子ピークが現れる。

EELSは入射電子により、固体内電子を空の軌道(伝導帯)へ励起したことによりエネルギーを失った入射電子(エネルギー損失電子)を評価対象とする。EELSスペクトルには、エネルギーを失うことなく試料を透過したゼロ・ロスピーク、内殻電子励起による内殻エネルギー損失ピーク(コア・ロス)の他に、伝導電子のプラズマ振動励起(プラズモン・ロス)や価電子帯から伝導帯へのバンド間遷移によるピークが低損失エネルギー領域に現れる。ゼロ・ロスピークがエネルギー損失ゼロの基準となる。

試料内部で発生した光電子、オージェ電子、およびエネルギー損失電子には、表面から放出される間に非弾性散乱を受けてエネルギーを一部失って検出されるものもあり、エネルギーを損失する電子の割合は発生した深さが深いほど大きくなる。これらの電子は各々のピークの低運動エネルギー側

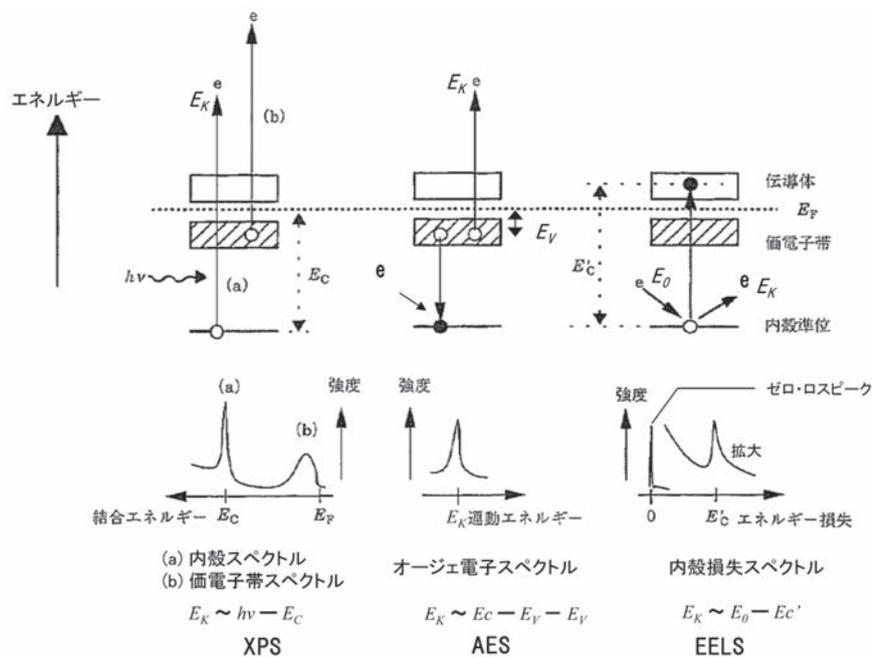


図1 電子分光法の原理と電子分光スペクトル
 E_F : フェルミ準位、 E_C 、 E_V から測った内殻レベルのエネルギー、 E_V : 同価電子帯のエネルギー、 E_C' : 伝導帯の底から測った内殻レベルのエネルギー、 E_K : 検出する電子の運動エネルギー、 $h\nu$: 入射X線のエネルギー、 E_0 : 入射電子線のエネルギー

図1 電子分光法の原理と電子分光スペクトル

注1 オージェ過程と競合する過程で放出されるのが、SEM-EDS分析やEPMAで元素分析に利用される特性X線である。同じ系列の内殻励起の場合は原子番号が小さいほどオージェ過程が優勢になる(特性X線の放出はその逆の傾向がある。)

にバックグラウンドを形成する。そのため、各種信号電子のピークとバックグラウンドとが重畳した電子分光スペクトルが測定される。

3.2 電子分光で得られる情報

3.2.1 存在する元素

図1に示した電子分光スペクトル上に現れるピークのエネルギーは、内殻電子の結合エネルギーと価電子帯あるいは伝導帯のエネルギーの組み合わせでおおよそ決まる。内殻電子の結合エネルギー(K, L₁, L₂₃, …あるいは1s, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, …で表記される軌道に対する結合エネルギー)は元素に固有である。価電子帯や伝導帯のエネルギーはこれに比べて小さいので、各手法のスペクトル上におけるピークの位置はほぼ内殻電子の結合エネルギー(AESではその組み合わせ)で決まる。広いエネルギー範囲の電子分光スペクトル(ワイドスキンスペクトル)を測定し、ピーク位置を調べることで試料に存在する元素を特定することができる。例として図2(a)に、SUS304ステンレス鋼表面(溶剤洗浄のみ実施した)のXPSワイドスキンスペクトルを示す^{注2)}。試料表面にはステンレス成分Cr, Fe, およびNiの他にCとOが存在していることがわかる。スペクトルにはX線で内殻電子を励起したことに伴うFeやOのオージェ電子ピーク(A)で表記も現れている。

図3は、鋼中の析出物をTEM-EELSで測定した例である。EELSスペクトルにC, N, およびTiの内殻損失ピークが見られることから、析出物はTi(C,N)であることがわかる。元素分析でよく用いられるエネルギー分散型X線分光器(EDS)ではNのK線がTiのL線と重なってNの存在を見極めることが難しいことがあるため、両者が混在する可能性のある場合にはEELSが有用である。

各電子分光法におけるピーク位置と元素の対応は、教科書²⁻⁴⁾やハンドブック⁵⁻⁷⁾に示されている。

3.2.2 存在する元素の量: 組成

スペクトルに現れるピークの強度は測定領域に存在する元素の量に対応している。検出された元素のピーク強度から組成の評価が可能である。XPSおよびAESの定量は、通常各元素のピーク強度と相対感度係数^{注3)}を用いた計算により行われる。この方法は、簡便で頻繁に用いられているが、最大30%程度の誤差を含むことがあり、装置が異なると違う結果を与えることもある。また、計算は評価に加えた元素の和が100%となるように規格化した結果であることにも注意を要する(たとえばHは存在していても検出できない)。

組成のわかった標準試料を用いることにより、より信頼性の高い組成評価を行うことができる⁸⁾。金銅、コバルトニッケルなど、限られた2元系合金については、適切な標準試料

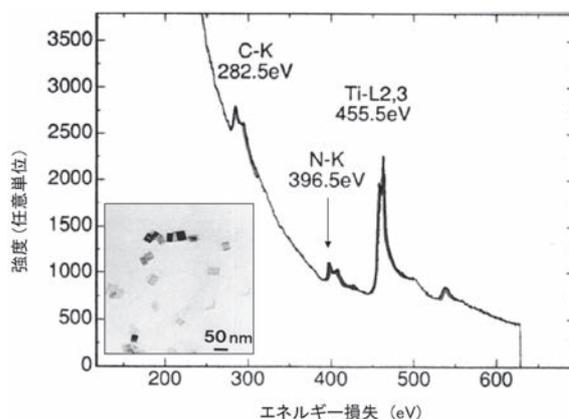


図3 鋼中析出物のEELSスペクトル
析出物のTEM明視野像を挿入図に示す

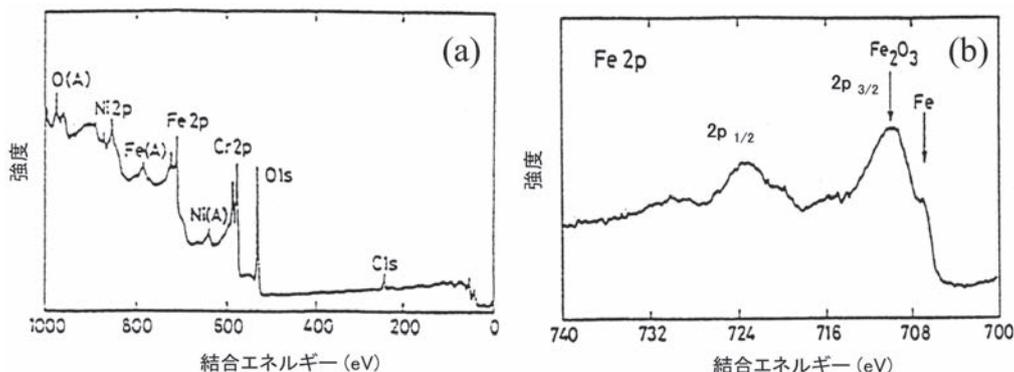


図2 ステンレス鋼(SUS304)表面のXPSスペクトル (a) ワイドスキンスペクトル、(b) Fe 2p スペクトル

注2 XPSスペクトルの結合エネルギー軸は、図2のように通常右端を0eVとし逆向きに表す。

注3 相対感度係数(RSF; Relative Sensitivity Factor)は基準物質の光電子ピーク強度に対する各元素の光電子ピーク強度の比である。通常は装置メーカーが提供しているものを用いる。

を用いてマトリックス効果などの補正を加えることで数%以内の精度で表面組成が決定されている。しかし、表面組成のわかった標準試料を準備することは困難なことも多い。相対感度因子を用いた定量計算結果はその正当性を確認できる場合を除いて組成の目安として使用する、あるいは同一条件で測定されたスペクトルを用いて試料間の比較を行う、などの使い方が良い。

AESとXPSの検出限界は通常0.1原子%程度で、EELSも同程度である。この数字は化学分析やEPMAなどと比べるとかなり高い。しかし3.3節で述べるように、AESとXPSは極表面(AESはさらに微小部)に敏感な手法であり、TEM-EELSでは特に微小な領域を分析することができる。対象元素のバルク濃度が低くても、表面や界面に濃化する、極薄層を形成する、あるいは微細な化合物を形成する場合は、十分検出することができる。むしろ、このようなことが推定される試料に対して電子分光法の力が発揮されると言える。

3.2.3 存在する元素の化学結合状態

XPSで測定される内殻電子の光電子ピークは化学結合状態の影響を受けてその位置や形状が変化する。同様にオージェ電子ピークやエネルギー損失ピークも化学結合状態によって変化する。これらの現象を利用して、電子分光スペクトルにおけるピーク位置やピーク形状を調べることにより、検出された元素の結合状態、例えば化合物の種類、価数⁹⁾に関する情報を得ることができる。その際には、注目するピークを含むエネルギー領域のスペクトルを、エネルギー分解能を高く設定して測定する。これをナローズキャンスペクトルと呼ぶ。

図2 (a) のワイドスキャンスペクトルに引き続き測定した、ステンレス鋼SUS304表面のFe 2pスペクトルを図2 (b) に示している。Fe 2p_{3/2}ピークを見ると700eV付近と710eV付近に二つのピークがあることがわかる^{注4)}。前者は金属状態のFeに後者は酸化状態のFeに帰属される。この結果から、SUS304表面のFeは一部が酸化していることがわかる。実際にはステンレス表面は厚さ数ナノメートルの薄い酸化層で覆われており、酸化層中のFeとその直下の鋼中のFeが同時に検出されている。スペクトル形状の変化を利用した例としてCu酸化物のCu 2p XPSスペクトルを図4に示す。“S”と表示されたサテライトピークはCuOのみに現れることから、+1価と+2価のCu化合物を区別することが可能である。

Fe 2pスペクトルの例のように化学結合状態の違いでXPSピーク位置が変化することを化学シフトと呼び^{注5)}、XPSの状

態分析のなかで最も良く利用されている。XPSの解析においては、測定された化学シフトを参照物質のものと比較することにより化学結合状態を推定する。参照物質の値としては、(1) 同一装置・同一条件で測定された標準試料の値、(2) データベースや文献の値、(3) 量子化学計算結果、などがある。(1) と (2) では、測定したスペクトルと参照する物質のスペクトルのエネルギー軸をそろえて比較することが重要である。データベースや文献の値と比較する際には、エネルギー軸基準が記載されていれば較正可能であるが、そうでない場合は信頼性が低くなる。(2) では、測定された試料表面の状態や帯電(チャージアップ)の有無などを確認できない場合が多く比較する際には注意を要する。(3) は、高分子材料の内殻スペクトルや遷移金属、希土類金属のサテライトピークを対象に発展している。結合エネルギーの絶対値を計算で求めることは容易ではないが、相対的な結合エネルギーからスペクトル成分の帰属を推定する、あるいは化学シフトの理由を定性的に評価するのに有効であることが示されている¹⁰⁾。

オージェ電子ピークも化学結合状態によって変化する。Znのように酸化に伴うオージェ電子ピークの化学シフトがXPSの内殻ピークよりも大きい元素もある。XPSスペクトルに現れるオージェピークと光電子ピークのエネルギー差であるオージェパラメータ¹¹⁾も状態解析に用いられることがある。オージェパラメータはスペクトル上のエネルギー差であるため帯電の影響を受けにくい利点を有する。XPSやAESによる化学シフトは、教科書^{2,3)}やハンドブック^{5,6)}に掲載されている。

EELSの内殻エネルギー損失スペクトルを解析することで、X線吸収端微細構造(XAFS)法¹²⁾と基本的に等価な情報を得ることができる。XAFSと類似して、吸収端近傍の微細

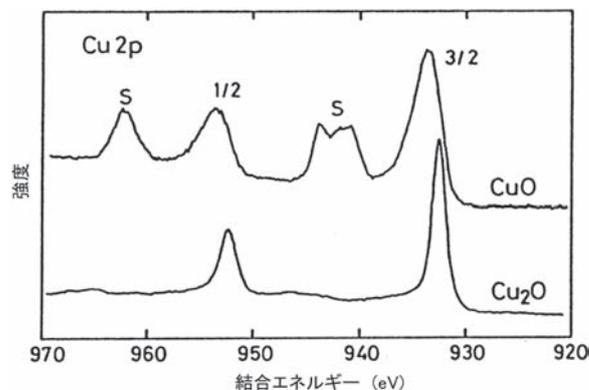


図4 Cu₂OとCuOのCu 2p XPSスペクトル

注4 図2 (b) のFe 2pはスピン軌道相互作用により3/2と1/2が現れるがこれは状態の違いを表すものではない。図4についても同様である。

注5 化学シフトの大きさは通常は固体単体の値を基準とする。XPSの内殻ピークは、通常価数が高いほど高結合エネルギー側にシフトする。

構造はELNES (Energy-loss near edge structure)、高エネルギー側の振動構造はEXELFS (Extended energy-loss fine structure) と呼ばれる。ELNESは、電子構造や価数の評価に利用できる。XAFSと比較してEELSは低いエネルギー損失を扱うため、軽元素のK殻や3d遷移金属のL殻が主な対象となる。例えば炭素材料では、C-K殻損失スペクトルのプリエッジにより π 結合の存在を知ることができる。O-K殻損失スペクトルのプリエッジピークを用いて酸化物薄膜における酸素空孔を評価した例もある¹³⁾。EXELFSを解析できれば、対象原子の周囲の局所構造に関する情報を得ることが可能であるが、感度が低いことや他の元素の損失ピークの存在により広範囲の振動構造を抽出できないことが多いために利用できる系は限定される。黒鉛の電子線照射による構造変化をEXELFSと高分解能電子顕微鏡観察により調べた例が報告されている¹⁴⁾。また、プラズモン損失ピークも状態分析に用いられる(4.3参照)。

本解説では電子分光を材料解析の観点で述べているが、固体や表面の電子構造とXPSを含む分光学的研究に関心のある読者には文献15,16) などがある。

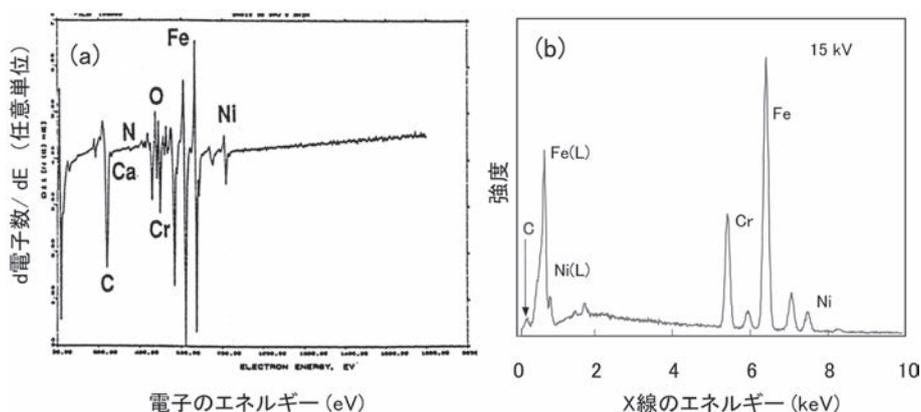
3.3 電子分光の測定領域

前節で述べた試料に関する情報が試料のどの領域から得られているかを把握しておくことは、電子分光の測定結果を解釈する上で非常に重要である。本シリーズの第一回で述べられているように¹⁷⁾、物理解析手法の測定領域(検出する信号が発生する領域)は、励起源と検出信号によりほぼ決定される。表1には電子分光法の典型的な測定領域を記載してい

る。ここではXPSとAESを中心に述べる。

AESでは電磁レンズにより入射電子線を細く絞ることができるため、面内の空間分解能を高く設定することができる。電界放出(FE)型電子銃を備えた装置では数十ナノメートルの空間分解能での分析が可能となっている。一方、レンズを用いた集光が困難なX線を線源とするXPS装置では、高い空間分解能の実現は容易ではないが、湾曲モノクロメータを用いる方法や分光器のレンズを利用した投影型イメージングなどの工夫により数ミクロンの空間分解能での測定が可能になっている。

XPSとAESでは、検出するオーজে電子および光電子がエネルギーを失うことなく試料表面から脱出できる深さが高々数nm程度であるため(例えば文献2)参照)、深さ方向にはナノメートルオーダーの分析手法となっている。ここでは、AESと微小分析として最もポピュラーな走査電子顕微鏡(SEM)とEDSを組み合わせた結果とを比較してみよう。図5に、ステンレス鋼SUS304表面のAESスペクトル^{注6)}とSEM-EDSスペクトルを示す。図には、両スペクトルから定量計算で得られた結果も示している。AESでは装置に入力されている相対感度因子を用いて計算され、EDSではスタンダードを測定しない簡易定量で計算された。EDSがステンレス鋼のバルク組成にほぼ一致する結果を与えているのに対して、AESでは大部分がCとOという結果になっている。これは、AESの検出深さが非常に浅いため、表面の極薄酸化層や吸着したカーボン類の情報が支配的であることによる。一方でSEM-EDSでは検出するX線の透過力が大きく、電子線侵入領域に発生したX線の多くが検出されるためである。この



元素	Fe	Cr	Ni	C	O
AES定量値 (wt%)	6	<1	<1	59	35
EDS定量値 (wt%)	72	17	9	2	<1

図5 ステンレス鋼 (SUS304) 表面のAESスペクトル [5kV] (a) とSEM-EDSスペクトル [15kV] (b) 両手法による簡易定量分析結果も示す

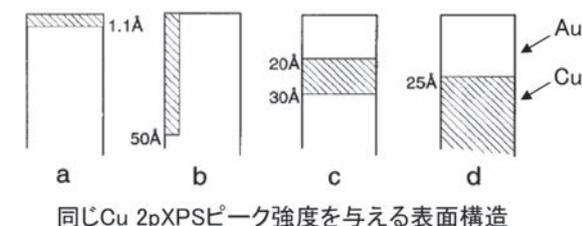
注6 オーজে電子スペクトルはこの図のようにピークを明瞭に示すため微分形式で表示することが多い。

様子は文献18)の図14に模式的に示されている。

表面分析手法では、Arなどのイオンスパッタリングを併用することにより、最大数ミクロン程度までの深さの深さ方向の分析(組成および化学結合状態)を行うことができる。ただし、イオンスパッタリングは試料表面にダメージを与えることがあるので注意を要する¹⁹⁾。最近ではクラスターイオンビームなど比較的マイルドなスパッタリング手法が開発され、イオン照射に弱い有機物などで有効性が示されている²⁰⁾。

XPSでは光電子の検出角度を変えることにより、検出深さを変えて非破壊で極表層の深さ方向を得ることができる(角度分解測定)。また、X線のエネルギーを変える²¹⁾、あるいは入射X線を試料表面に対してすれすれ入射とし全反射を利用することで、より広い深さ範囲での非破壊分析を行う試みがなされている。このような測定にはシンクロトロン放射光の利用が有利である。ただし、角度分解測定や全反射測定で良い結果を得るには試料表面が平滑である必要がある。

電子分光スペクトルは図1の過程で発生した信号とそれらが非弾性散乱を受けることで生じるバックグラウンドで構成されることは前に述べた。図6は、種々の深さ方向の分布を有するAu中のCuを含む試料から得られたCu 2p XPSスペクトルである²²⁾。試料表層における元素の分布の違いにより、バックグラウンドの形状が異なることが分かる。通常はこのようなバックグラウンドを除去して状態分析や定量分析に用いているが、バックグラウンドの形状からも検出された元素



同じCu 2p XPSピーク強度を与える表面構造

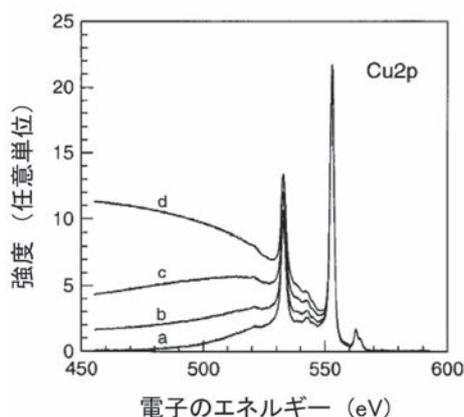


図6 様々なAu中のCu分布(上図の斜線部)を有する表面に対応するCu 2p XPSスペクトル²²⁾(Wileyの許可を得て掲載)

の深さ方向の位置を推定することができる。例えば図2(a)のXPSスペクトルを見ると、O 1s(約530eV)は高結合エネルギー(低運動エネルギー)側に明瞭なバックグラウンドを有するのに対して、C 1s(約280eV)にはバックグラウンドはほとんど存在しない。このこと結果から、Cは最外層に存在しておりOはある程度の厚みをもって存在していることが推定され、酸化層の上に吸着したCが存在していることをイメージすることができる。

TEM-EELSの検出領域は透過電子顕微鏡のビーム径と試料の厚みで決まる。最近では、収差補正電子顕微鏡の実用化により、走査透過電子顕微鏡法(STEM)で非常に小さい領域についてのEELS測定が可能になっており、原子カラムのEELS測定も実現している²³⁾。

表面分析手法の空間分解能や、前節の検出限界や検出深さに関する技術動向が文献24)で紹介されている。

3.4 電子分光装置

電子は荷電粒子であるため、静電場あるいは磁場を利用してその運動エネルギーを分別できる。静電型電子分光器には、同心半球型電子分光器(CHA)や同心円筒電子分光器(CMA)などがある。基本は二枚の電極間に電場をつくり電子の軌道を曲げて特定の運動エネルギーを有する電子のみが検出器に入るようにしていることである(図7)。CHAはAESやXPSで、CMAはAESで使われることが多い。TEM-EELSでは磁場を用いた扇型分光器(磁場プリズム)が使われる。分光された電子は、電子増倍管あるいはチャンネルプレートなどの位置検出器を使用して検出される。すべての電子分光測定は高真空中で行われ、特に表面分析であるAESとXPSでは表面汚染を防ぐために 10^{-10} Torr程度の超高真空中で行われる。

3.5 測定上の注意点

XPSとAESでは、試料の表面状態を清浄に保つことが重要

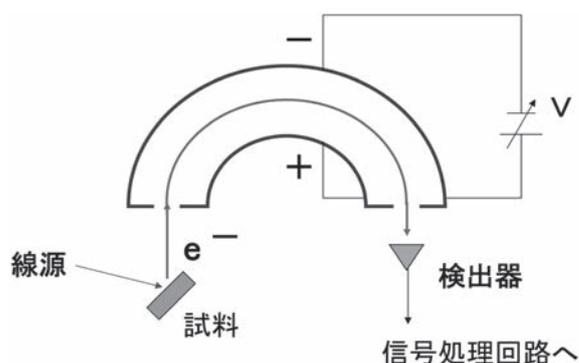


図7 電子分光器の模式図 同心半球型静電電子分光器(Concentric Hemispherical Analyzer: CHA)の例

である。溶剤脱脂できる場合はアルコールやアセトンで浸漬あるいは超音波洗浄を行う。もちろん素手や汚れた手袋で触ることは厳禁である。導電性のない試料は帯電により正確にスペクトルを測定できないことがある。XPSは低エネルギーの電子線照射、AESでは低速イオン照射などで帯電を軽減できるが、できるだけ良いスペクトルを得るために試料を小さくするなどして導通をとる工夫をするとよい。TEM-EELSの試料調整はTEMと同じであるが、良いEELSスペクトルを得るためにはできるだけ薄い試料を用いることが望ましい。

測定にあたっては装置が正しい状態であることを把握しておく必要がある。特に、スペクトルのエネルギー軸と強度軸(感度)が適正な状態であるかを、標準試料を用いて定期的にチェックしておくことが重要である。XPSとAESでは、イオンスパッタリングのスパッタ速度も定期的に確認しておくのがよい。

AESとXPSについては標準化の取組みがISOなどで進んでおり、我国の研究者も積極的に貢献している。標準化の対象は、用語、一般的な測定手順、装置の較正方法、帯電補正法、深さ方向分析の条件やスパッタ速度の評価、測定条件の記録や結果の報告など、多岐に渡っている。規格の概要が文献25)に紹介されている。

4 電子分光法の応用例

4.1 AESの応用例

AESは細く絞った電子線を用いて二次電子像を観察しながら分析できるため、材料の表面局所の組成を調べる目的に適している。鉄鋼材料の界面分析へ応用した例を図8に示す。Pを添加した鋼材を超高真空のAES装置内で液体窒素を用いて冷却し、破断することで露出した破面をAESで分析し

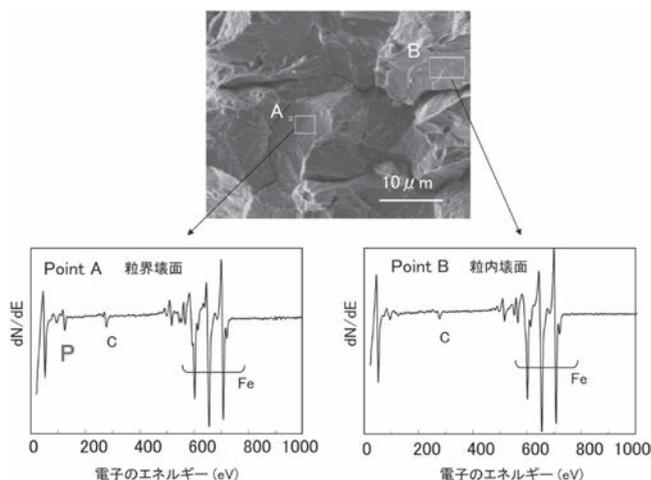


図8 P添加鋼破面のオージェ電子分光法測定例
上図：破面の二次電子像、下図：オージェスペクトル

ている。二次電子像で確認された結晶粒界面 (Point A) でのみPが強く検出されていることから、添加した微量のPが粒界に偏析していることがわかる。AESを用いた粒界偏析の研究は古くから行われており、例えば、鋼粒界におけるPやSbの粒界濃度と脆化の関係が調べられている^{26,27)}。

AESによる状態分析も取り入れた深さ方向の分析例を紹介する。沸騰硫酸中におけるFe-Si合金の耐食性は、硫酸の濃度に依存し、あるSi組成以上で高くなる。95%硫酸沸騰環境へのFe-13% Si合金の浸漬時間に対する深さ方向分布の変化がAESを用いて調べられた。図9は、浸漬前 (a) と25時間浸漬後 (b) の合金についての結果である²⁸⁾。Si LVVオージェ電子ピークの運動エネルギーがSi単体 (約92eV) と酸化物 (約77eV) とで異なることを利用して、分離されている。浸漬後の合金表面には酸化物状態のSiと酸素および若干のSが存在し、Feの存在は認められない。AESで求めた組成から、表面の酸化物はSiO₂に近いものと考えられた。このような酸化物層が形成されることで高い耐食性が発現したと考えられている。

AES装置のエネルギー分解能は通常相対的に低く設定され、XPSほど多くの元素について状態分析に利用されて来なかった。最近、高エネルギー分解能で測定したオージェ電子スペクトルによる状態分析が注目されている。文献29)では半球型電子分光器を用いて高分解能で測定されたSn MNNとO KLLスペクトルを波形分離計算で解析している。SnとOのスペクトルを金属Snと価数の異なるSnの酸化状態に分離し、Sn板上の熱酸化膜の深さ方向分析を行った例が示されている。このような試みを微小部の状態分析として発展させていくためには、データベース構築および電子線による試料ダメージの評価が必要である。

4.2 XPSの応用例

ステンレス鋼は表面に形成される厚さ数ナノメートルの酸化層である不動態層により腐食が抑制されている。この不動態層の研究にXPSおよびAESが多く用いられてきた³⁰⁾。図

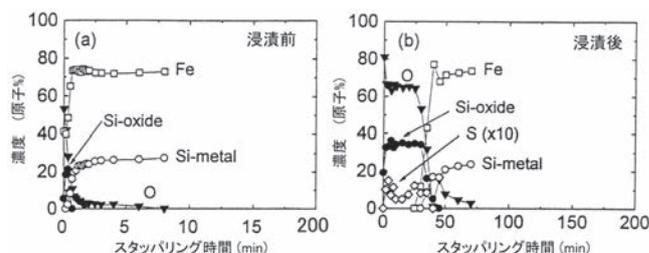


図9 95%沸騰硫酸浸漬前後のFe-13%Si合金表面のAES深さ方向分析結果²⁸⁾
(a)：浸漬前、(b)：25h浸漬後
(日本材料学会の許可を得て掲載)

2にはFeのXPSスペクトルしか示していないが、CrやNiのスペクトルも合わせて解析し、不動態層の厚み、構成元素の存在割合や存在状態が評価されている。硫酸溶液中で形成された不動態層中のCr³⁺カチオン分率 (X_{Cr}) を合金のCr含有量に対してまとめたものが図10³¹⁾である。Cr含有量の増加に伴ってX_{Cr}が上昇している。実用合金のCr含有量との比較から、ステンレス鋼として機能するために必要最低限のX_{Cr}は0.5程度、極めて高い耐食性を発揮するためには0.7以上のX_{Cr}が必要と推察されている。

XPSは、電子線入射に比べて試料表面に与えるダメージが少ないこと、帯電に比較的強いことから、高分子材料の表面評価に多く利用されている。図11は、真空紫外線 (VUV) を照射したポリカーボネート基板についてC 1s XPSスペクトルを測定した例である³²⁾。VUV照射により、芳香族環に対応するピーク強度が減少しており、C-O結合に帰属されるピークの強度が増加している。VUV照射により、ポリカーボネート表面の芳香族環の一部が酸化され、極性官能基である-OH、-CHO、-COOHが形成されていることがわかる。このことにより、ポリカーボネート表面が親水化され、接着性や塗装性の改善、めっき等の密着性向上が図られると考えられる。

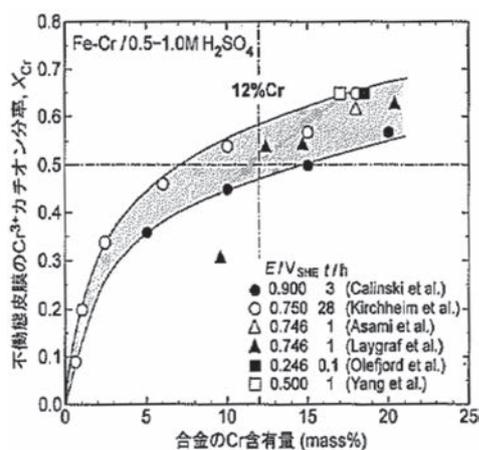


図10 XPSにより求めたFe-Cr合金の不動態皮膜のCr³⁺カチオン分率 (X_{Cr}) と合金のCr含有量との関係³¹⁾
(日本鉄鋼協会の許可を得て掲載)

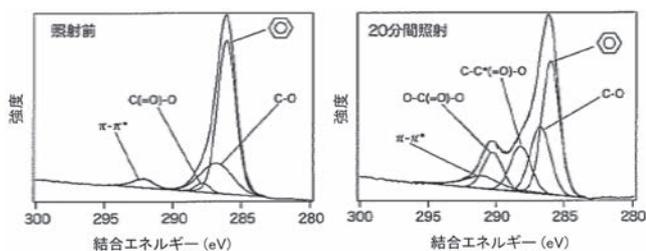


図11 真空紫外線 (VUV: Vacuum UltraViolet) 照射前後のポリカーボネート基板表面のC 1s XPSスペクトル³²⁾
左: 照射前、右: 20分照射後
(表面技術協会の許可を得て掲載)

ている。

有機化合物は金属の表面処理にも耐食性付与などの目的で用いられており、多くの研究がなされている。-SH基を持つチオール類は金属に対する親和力で吸着し、長鎖アルカンなどのC-Hによる疎水性により、金属表面に耐食性などの機能を付与する膜として注目されている。垂鉛めっきをアルカンチオール類、トリアジンチオール類の水溶液に接触させることで形成した皮膜の耐食性が調べられた³³⁾。これらの皮膜はいずれも撥水性を示したが、トリアジンチオール類が高い耐食性を示した。このとき得られた皮膜の構造がXPSにより推定された。図12はその一例で、トリアジンチオール皮膜のC 1s、S 2p、およびN 1sのXPSスペクトルを示している³³⁾。各スペクトルはピーク分離がなされており、原料の測定結果に基づき、C 1sではピークDが、N 1sではピークBがトリアジン環に帰属され、またチオール基のS 2pはピークAと同定された。図12を見ると、トリアジンチオールに帰属されたピークのほかにも様々な状態のピークが出現している。これらの結果から、この皮膜ではトリアジンチオールの本来の構造が一部分解し、新しい結合が形成していると考えられた。これらの結合で作られるネットワーク構造が高い耐食性を発揮したと推定されている。

4.3 EELSの応用例

鋼中析出物の元素分析にTEM-EELSが有用であることを

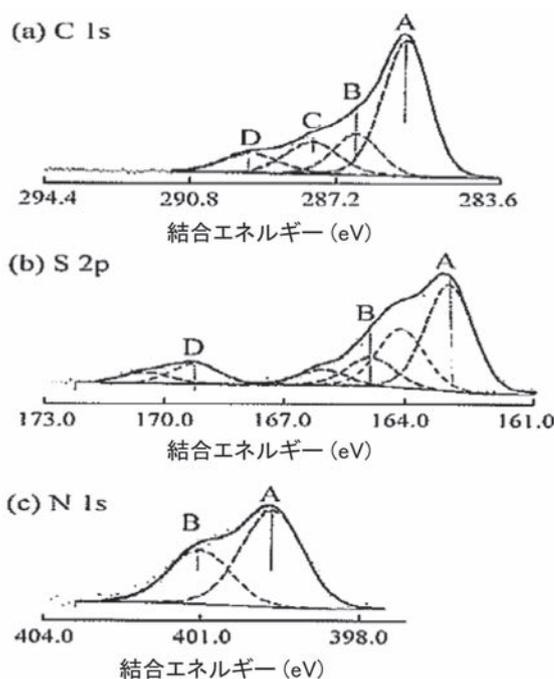


図12 トリアジンチオール水溶液からZnめっき上に形成された皮膜のC 1s (a)、S 2p (b)、およびN 1s (c) XPSスペクトル³³⁾
(日本鉄鋼協会の許可を得て掲載)

図3で示した。文献34)では、TEM-EDSとEELSのプラズモン損失ピークを利用して微細な炭窒化物の組成を決定する試みがなされている。図13は、0.04%Ti、0.08%Ti、および0.10%Ti-0.01%Nbを添加した極低炭素鋼中の大きさが20nm～70nmの析出物について得られた低損失エネルギー領域のEELSスペクトルである³⁴⁾。23eV付近のピークがプラズモン損失ピークであるが、そのピーク位置はTiおよびNbの添加量によって異なっている。TiCおよびTiN標準試薬の測定結果、過去の文献の結果、および理論計算を用いて、プラズモン損失ピークのエネルギーから炭窒化物のCおよびN濃度が評価された。炭化物(Ti, Nb)Cxでは、添加金属元素の増加に伴いxが1に近づくことが報告されている。プラズモン損失ピークは、強度が強く短時間での測定が可能であり、ドリフトや試料汚染の影響を抑えることができるため、微小領域の状態分析に有利であると述べられている。この利点は、最近TEM内でその場加熱しながら物質の状態変化を追跡することにも活かされている³⁵⁾。

最後に金属・鉄鋼材料ではないが、収差補正電子顕微鏡を用いた高エネルギー分解能EELS測定例として、リチウムイオン電池の正極材料として注目されているMn系酸化物の状態分析結果を紹介する。図14に示したように、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ 正極粒子について、STEMとL殻のEELSを組み合わせたMnとFeの元素マッピング、約10nm四方の微小領域からのEELSスペクトル測定が実現している³⁶⁾。Mn L殻のEELSスペクトル解析は、ブランチングレシオ(L_3 の強度/ L_2 と L_3 の強度の和)が3d電子数に関係することを利用して行われ来たが³⁷⁾、エネルギー分解能が高いスペクトルでは微細構造の比較による状態評価が可能になっている。

5 おわりに

電子分光法のなかで材料解析に用いられるAES、XPS、およびTEM-EELSについて、原理、特徴およびいくつかの応用例を述べた。これから電子分光を使用してみようと思っっている方の参考になれば幸いである。

材料の化学結合状態や電子構造に関する情報を得ることができる電子分光は材料機能の発現機構を解き明かすための有力な手法の一つである。しかし、電子分光は他の物理解析手法と同様に万能な手法ではない。たとえばXPSの化学シフトだけから化合物を特定できる場合は多くないし、化学シフトが同程度の物質は沢山あるためピーク位置だけで物質を区別できない場合も多い。このようななかで電子分光法を活用していくためには、各々の利点を活かしつつも他の手法を併用し、多角的に材料を解析することが重要である。XPSの例で述べたステンレス鋼の不働態皮膜は収差補正電子顕微鏡を用

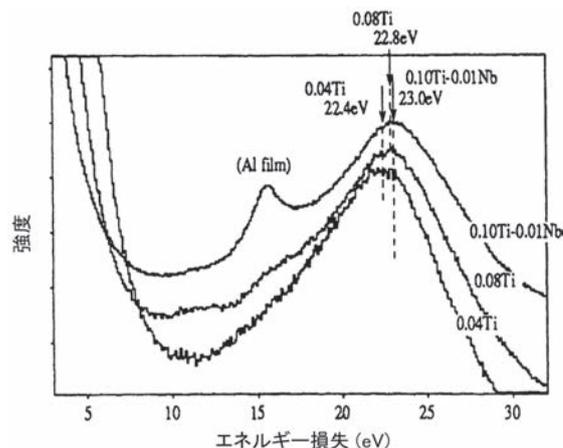


図13 0.04%Ti、0.08%Ti、0.10%Ti-0.01%Nbを添加した極低炭素鋼の析出物について得られた低損失エネルギー領域のEELSスペクトル (34) 日本金属学会の許可を得て掲載)

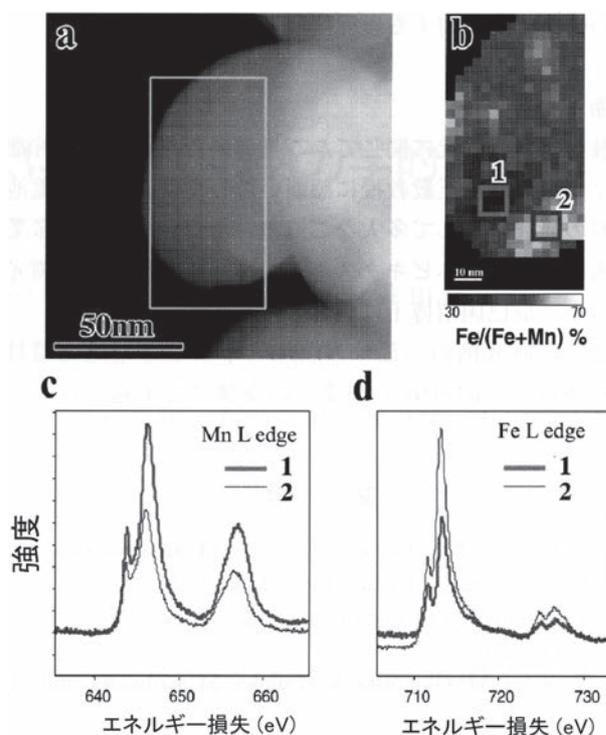


図14 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ 粒子のSTEM像(a)、EELSマッピング(b)、Mn(c)およびFe(d)のL殻のEELSスペクトル³⁶⁾ (表面科学会の許可を得て掲載)

いて断面から直接観察できるようになってきた³⁸⁾。鋼板表面の不均一性が極低加速SEMにより容易に可視化できるようになっている³⁹⁾。このような手法と電子分光を組み合わせることで材料の実態に迫る材料解析が可能になるであろう。また、材料機能の本質を解明するためには、装置性能の進歩のみに頼るだけでなく、試料自体を単純化するなど工夫した実験アイデアが今後益々重要になると思われる。

参考文献

- 1) 二瓶好正：ぶんせき, 1999 (1999), 834.
- 2) XPSの教科書, X線光電子分光法 (表面分析技術選書), 日本表面科学会編, 丸善, (1998)
D.Briggs, M.P.Seah, eds.: "Practical Surface Analysis", 2nd ed., vol.1, Jhon Wiley (1990)
旧版の翻訳は, D.Briggs, M.P.Seah編 (合志陽一, 志水隆一監訳, 表面分析研究会訳): "表面分析", アグネ承風社 (1990). 吉原一紘, 吉武道子: 「表面分析入門」(新教科書シリーズ), 裳華房 (1997). 後の二つはAESを含む。
- 3) AESの教科書, オージェ電子分光法 (表面分析技術選書), 日本表面科学会編, 丸善, (2001). 実用オージェ電子分光法, 共立出版, 志水隆一, 吉原一紘編, (1989)
- 4) EELSの教科書, R.F.Egerton: "Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Plenum Press, New York, (1996)
- 5) J.F.Moulder, W.F.Stickle, P.E.Sobol, and K.D.Bomben: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, ed. by J.Chastain and R.C.King, Jr. Physical Electronics Inc., Eden Prairie, MN, (1995)
- 6) K.D.Childs, B.A.Carlson, L.A.LaVanier, J.F.Moulder, D.F.Paul, W.F.Stickle and D.G.Watson: Handbook of Auger Electron Spectroscopy, ed. by C.L.Hedberg, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, MN, (1995)
- 7) C.Ahn and O.Krivanek: EELS Atlas, Gatan Inc. Warrendale, (1983)
- 8) 例えば, 名越正泰: ぶんせき, 1998 (1998), 337とその引用文献
- 9) 例えば, 名越正泰: ぶんせき, 1999 (1999), 642.
- 10) 例えば, 遠藤一央, 西川清, 須原雅彦: ぶんせき, 1998 (1998), 942.
- 11) C.D.Wagner: Farad. Discuss. Chem. Soc., 60 (1975), 291.
- 12) 例えば, X線吸収端微細構造-XAFSの測定と解析一, 日本分光学会測定法シリーズ26, 宇田川康夫編, 学会出版センター, (1993)
- 13) S.hashimoto and H.Matsuoka: J. Appl. Phys., 69 (1991), 933.
- 14) 武藤俊介, 田辺哲朗: までりあ, 37 (1998), 873.
- 15) S.Hufner: "Photoelectron Spectroscopy", Springer, (1995)
- 16) P.A.Cox (魚崎浩平ほか訳): 固体の電子構造と化学, 技報堂, (1989)
- 17) 佐藤馨: ふえらむ, 18 (2013), 174.
- 18) 野呂寿人: ふえらむ, 18 (2013), 249.
- 19) 例えば, 橋本哲, 広川吉之助, 福田安生, 鈴木堅市, 鈴木敏子, 薄木智亮, 源内規夫, 吉田鎮男, 甲田満, 瀬崎博史, 堀江浩, 田中彰博: 鉄と鋼, 78, (1992), 149.
- 20) T.Miyayama: J. Vac. Sci. Technol., A, 28 (2010), L1.
- 21) K.Kobayashi, M.Yabashi, Y.Takata, T.Tokushima, S.Shin, K.Tamasaku, D.Miwa, T.Ishikawa, H.Nohira, T.Hattori, Y.Sugita, O.Nakatsuka, A.Sakai and S.Zaima: Appl. Phys. Letters, 83 (2003), 1005.
- 22) S.Tougarrrd: Surf. Interf. Anal., 26 (1998), 249.
- 23) 例えば, 収差補正電子顕微鏡の最近の総合報告として, 表面科学, 34 (2013), 225.
- 24) 河合潤: ふえらむ, 15 (2010), 809.
- 25) 鈴木峰晴, 永富隆清, 高橋和裕: ぶんせき, 2012 (2012), 371.
- 26) C.L.Briant: Treatise on Materials Science and Technology, 30 (1988), 111.
- 27) R.A.Mulford et al.: Metall.Trans., A7 (1976), 1269.
- 28) 井岡郁夫, 小貫薫, 二川正敏, 栗木良郎, 名越正泰, 中島隼人, 清水三郎: 材料, 46, (1997), 1041.
- 29) 堤健一, 田中章泰, 島政英, 田澤豊彦: 表面科学, 33 (2012), 431.
- 30) たとえば, 杉本克久: 材料と環境, 53 (2004), 159.
- 31) 原信義: ふえらむ, 17 (2012), 362.
- 32) 杉村博之: 表面技術, 63 (2012), 751.
- 33) 松崎晃, 名越正泰, 原信義: 鉄と鋼, 95 (2009), 557.
- 34) Y.Ishiguro and K.Sato: Materials Transactions, JIM, 37 (1996), 643.
- 35) K.Tanaka, T.Miwa, K.Sasaki and K.Kuroda: J. Alloy and Compounds, 478 (2009), 308.
- 36) 秋田知樹, 田口昇, 香山正憲: 表面科学, 34 (2013), 259.
- 37) S.Suzuki, M.Tomita, S.Okada and H.Arai: J. Phys. Chem. Solids, 57 (1996), 1851.
- 38) E.Hamada, K.Yamada, M.Nagoshi, N.Makishi, K.Sato, T.Ishii, K.Fukuda, S.Ishikawa and T.Ujiro: Corros. Science, 52 (2010), 3847.
- 39) 佐藤馨, 名越正泰, 河野崇史, 本間芳和: 応用物理, 73 (2004), 1328.

(2013年8月14日受付)