



入門講座

表面微小領域分析技術－5

表面分析による高感度および状態評価技術

High Sensitivity and Chemical State Evaluation by Surface Analysis

(株)コベルコ科研
材料ソリューション事業部
主任研究員

横溝臣智
Mitsutoshi Yokomizo

(株)コベルコ科研
材料ソリューション事業部
主幹

黒田真矢
Shinya Kuroda

1 はじめに

本連載では様々な表面分析手法の特徴とその活用について紹介しているが、本稿では二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry : SIMS) と高エネルギー光電子分光法 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy : HAXPES) を取り上げる。測定法も評価できる物性も異なる2つの手法であるが、いずれも材料の表面を詳しく知る上で非常に重要でありながら、中々理解、活用が難しい側面を併せ持っている。端的にまとめるとSIMSはごく微量の成分まで感度良く評価できる手法で、HAXPESは元素の価数や結合状態について従来の光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) よりも深部まで調べられる手法として近年急速に発達している技術であるが、どちらも定量的な評価はやや苦手としている。

材料表面の成分や結合状態はその材料の機能や特性を決定づける主要な因子の一つであり、材料開発、活用において非常に重要である。成分の高感度分析としてSIMS、状態評価手法としてHAXPES、という視点でそれぞれの手法と評価事例を紹介する。なお、SIMSは広く普及している技術であり別の回でも取り上げられる予定であるが、HAXPESは比較的新しい技術であるため、若干後者に力点を置いて解説させて頂く点ご容赦願いたい。また原理の詳細よりも金属材料評価における実用上の課題、気を付ける点について事例を交えて紹介する。

2 SIMS

2.1 特徴

SIMSは加速した一次イオンを試料に照射して表面をスパッタし、飛び出した粒子のうちイオン化したもの (二次イオン) を質量分析で検出する手法である^{1,2)}。主な特徴として、

HからUまで全ての元素について同位体を含め検出可能な点と、検出下限が低くほぼすべての元素についてppm～ppbレベルの微量成分まで検出可能な点が挙げられる。目的に合わせて更に数種に分けられるが、高エネルギーの一次イオンビームを連続で照射し、破壊分析的に主に原子レベルで評価するダイナミックSIMS (D-SIMS) と、一次イオンビームのエネルギーを低くし、試料の分子構造を保持したままスパッタを行うスタティックSIMS (S-SIMS) の2つに大別することができる。D-SIMSは特に水素や酸素などのガス成分元素の検出に優れており、S-SIMSは化学結合状態を評価可能なため有機物の同定などを行うことができる。今回は高感度分析を主眼としているためD-SIMSについて紹介する。

図1にD-SIMSのバリエーションである二重収束型SIMS (DF-SIMS) と四重極型SIMS (Q-pole SIMS) の装置概要図を示す。D-SIMSでは試料に含まれる元素情報を得ることができるため、①深さ方向分析、②質量定性分析、③イメージング分析を行うことができる。

①深さ方向分析は表面をスパッタするSIMSの特徴を生かしたもので、一次イオンビームによって試料表面が削られていくためスパッタ時間と削られた深さの関係から、深さ方向の元素分布を観測する手法である。スパッタ時間を試料表面からの深さに換算するには、接触式表面段差計などでスパッタ後のクレータ深さを測定してスパッタ時間で割る方法と、深さ方向の組成分布 (厚さ) の分かっている同一材料を測定して比較・換算する方法がある。実用上は表面から数 μm 程度までを評価することが多く、単純な構造のものであればおよそ20 μm の深さまで評価可能である。

②質量定性分析では質量数を0から順次変化させていくことで、横軸を質量数、縦軸を強度としたスペクトル図を作成し、検出されている質量数/強度から試料に含まれる構成元素を推定する。微量成分も検出することが可能であるが、元素同士が繋がった分子イオンも検出されてしまうため、含有

元素種が多い試料に対しては同定精度が低くなってしまうデメリットも併せ持っている。

③イメージング分析では一次イオンビームを細く絞り、走査させることで数十 μm ～数百 μm 平方のエリアの元素分布を得る。

なお、上記の様に様々な視点で微量元素まで観測することが可能であるが、二次イオンの収量は試料（特に母材）のイオン化率と電子親和力の影響を受けるため試料（測定）内での相対比較が主となり、得られた二次イオン強度を直接元素濃度に変換することは困難である。定量的な評価を行うためには試料と同じ母材で濃度既知の参照試料を目的元素ごとに用意する必要があり、参照試料として市販されているものを用いるか、既製品がない場合はイオン注入で用意することが多い。また他の分析の定量値を参照して検討することも可能である。

2.2 評価事例（水素のイメージング分析）

SIMSでイメージング分析を行う場合、空間分解能を向上させるため一次イオンビームを細く絞って電流密度を低く設定する必要があり、分析面のスパッタは軽微なものとなる。試料の最表面は装置内の残留ガス成分（酸素や水分など）が吸着した状態のため、スパッタ量が少ないと試料中の成分に由来する二次イオンに対する吸着種の影響が大きくなり、着目元素に吸着種の成分が含まれる場合にバックグラウンドレベルが高くなる等の問題が生じる。特に水素の分析においては再吸着等の問題もあり、注意が必要である。

水素には同位体として重水素（Deuterium：D）が存在するが、天然の重水素の存在比は0.015 %と極めて微量であるため、試料中の水素をDで置換することによって吸着種と区別することが可能である。市販の二相ステンレス鋼

（SU329J4L）に重水素の陰極電解チャージを行い、試料中の水素を重水素に置換した試料を作製して評価した事例を紹介する。この試料のSIMSイメージング分析結果を図2に示す。図2において重水素がオーステナイト相（ γ ）では少なく、フェライト相（ α ）に多く吸蔵されている様子が確認された。またボロンやリンなどのppmレベルの微量添加物の面内分布も同時に取得できている。

この様に、SIMSでは他の分析手法では難しい水素の評価と微量元素の評価を同時に行うことができ、金属材料の脆化の原因などを調査するには最も適した手法であると考えられる。

3 HAXPES

3.1 特徴

HAXPESのベースとなるXPSの詳細な説明は別の回に譲るが、Siegbahnらが基礎を確立³⁾した、X線を試料に照射して放出される光電子を測定することで主に表面近傍の組成、結合状態を分析する手法である。X線の強度や検出器等の制限のため主にAl $K\alpha$ 、Mg $K\alpha$ といった軟X線を中心に活用されてきたが、2000年代に入り放射光等の高エネルギー・高強度X線源の進歩と検出器の耐圧、感度の改善により、10 keV程度までのX線を用いた分析が急速に普及した^{4,5)}。現在も活用例は増加傾向で、近年特に注目されている表面分析手法の一つである。高エネルギーX線を用いることによる特徴を活かした分析として通常のXPSと区別するためHX-PES, HAXPES等と呼ばれているが、本稿ではHAXPESで統一する。

通常のXPSと比較した場合のHAXPESの主な特徴として、①検出深さが深い、②高エネルギーのピークを観測可能、の2点が挙げられる。①は同じ軌道のピークにおける光電子の運動エネルギーが高くなり、より深部で発生した光電子まで検

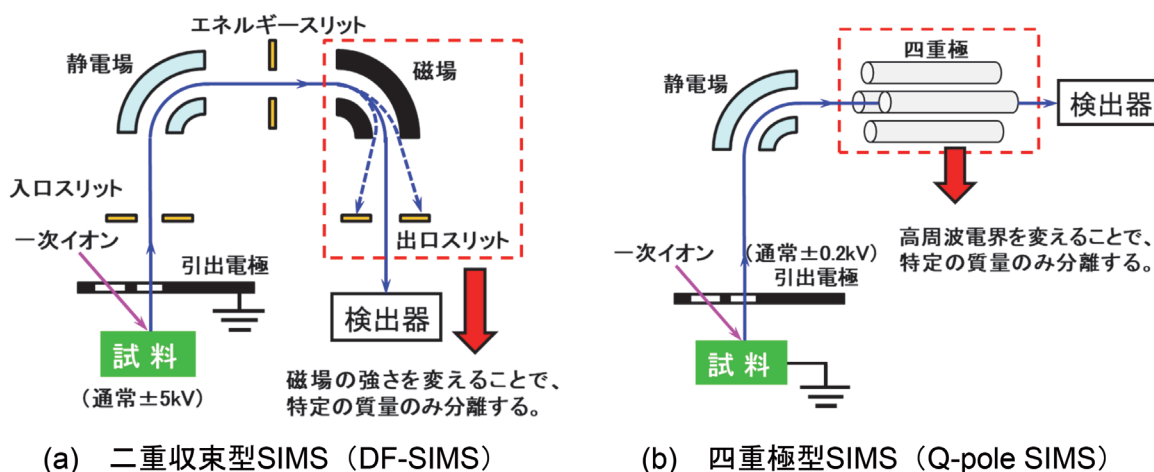


図1 二重収束型SIMS (DF-SIMS) と四重極型SIMS (Q-pole SIMS) の装置概要図 (Online version in color.)

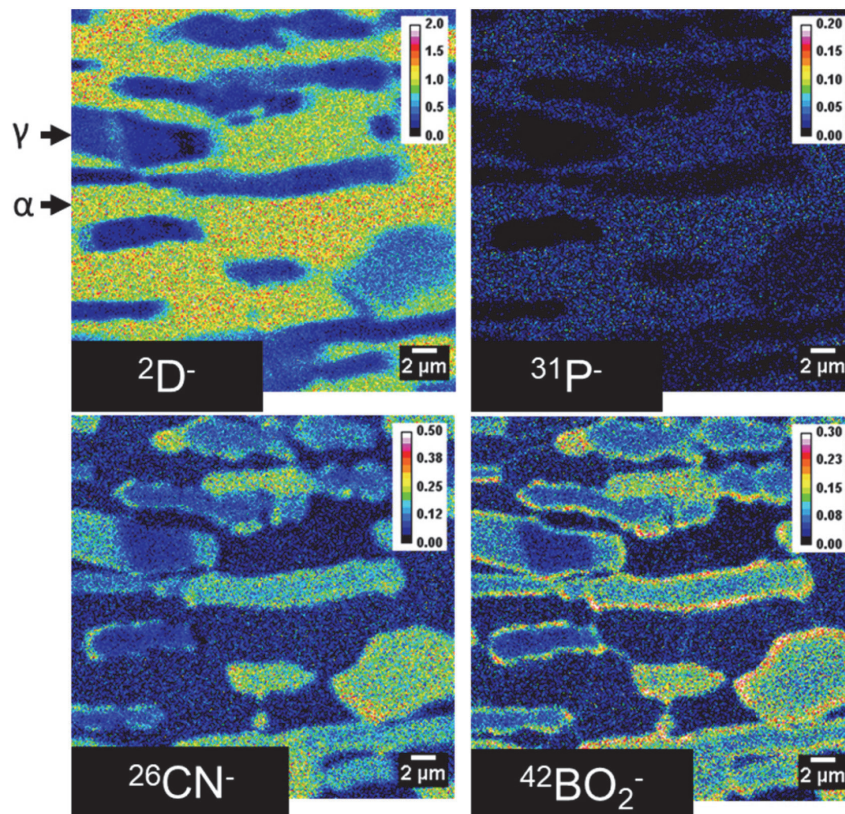


図2 重水素陰極チャージを行った二相ステンレス鋼 (SU329J4L) 試料における SIMS イメージング分析結果 (Online version in color.)

出できるためである。これにより材料の表面について、イオンエッチング等で除去することなくより深部までの評価が可能になると予想される。通常のXPSで現在最も普及しているAl $K\alpha$ (1.49 keV) 線源を用いた場合の検出深さは SiO_2 で3 nm程度であるが、10 keVのX線を用いると20 nm程度まで拡張することができる⁶⁾。これによりイオンエッチング等で表面を削ると状態が変わってしまう試料 (Ti等の酸化皮膜、有機材料の表面近傍の反応層など) をより正しく評価できる可能性がある。②はX線のエネルギーが高くなることで、より束縛エネルギーの高い内殻電子まで励起できるためである。例えばSiであれば2*p*でなく1*s*といったように、より深い準位のピークを観測することが出来る。多数の元素を含む系における元素同士のピークやオージェピークとの重なりを避け、ピークの選択肢が増えることで状態分離を容易にする可能性を持っている。

3.2 通常のXPSとの比較

上記①、②について、チタン材を用いて通常のXPSと比較した。株式会社ニラコより入手したTi板の表面を研磨・洗浄した後大気中で保管し、自然酸化皮膜が付いた状態の試料について、励起エネルギーが異なる各装置で測定したTi2*p*ピークを図3に示す。

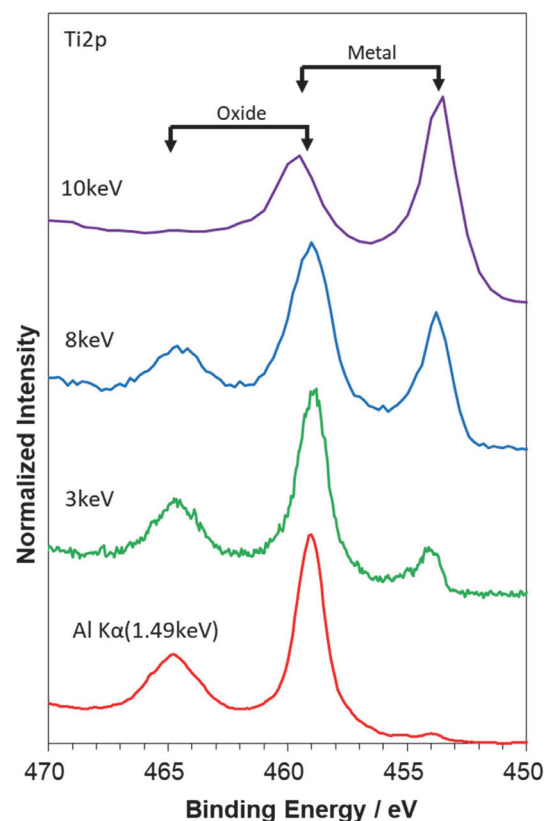


図3 種々の励起エネルギーにおけるTi板表面のTi2*p* ピーク (Online version in color.)

Al $K\alpha$ はPHI Quantera, 3keVはいちシンクロトロン光センターのBL6N1, 8 keV, 10 keVはSPRing-8のBL16XUで測定した。なお、それぞれX線の入射角、試料に対する検出器の角度が異なるため、厳密な励起エネルギーによる分析深度のみの比較とはなっていない点は留意が必要である。通常のXPS (Al $K\alpha$) では表面の酸化皮膜が支配的であるが、励起エネルギーの増加と共に下層の金属成分が多く検出され、10 keVでは金属成分が支配的となっている。このように目的に合わせてX線のエネルギーを選択することで、イオンビーム等で削ることなく、深部、あるいは界面の情報を得ることが出来る。光電子の脱出深さは試料の組成や状態によって異なるが、最大の検出深さを電子の非弾性平均自由行程 (Inelastic Mean Free Path : IMFP) の平均値の3倍程度と仮定すると^{7,8)}、Al $K\alpha$ で5-6 nm、10 keVでは25-30 nm程度までの情報となっていると考えられる。類似試料についてイオンエッチングを併用して深さ方向に分析した結果、酸化皮膜の厚さは5 nm程度と見積もられたため、仮定した検出深さは試料構造のイメージと概ね一致している。ここで最も注意すべきは、得られている情報は「最表面～検出深さ」のすべての情報の総和である、という点である。また深さによって情報量(感度)が異なるため、この測定だけで深さ方向の組成・状態分布を求めることは困難である。しかし先に挙げたTi酸化物など、イオンエッチングでは変質してしまう結合状態を調査するには非常に有用な手法と考えられる。

次に、高エネルギーのピークを用いる例として、励起エネルギー8 keVにおけるTi2pピークとTi1sピークを比較したものを図4に示す。

Ti2pでは金属状態のTi2p_{1/2}と酸化物のTi2p_{3/2}が重なっているが、Ti1sはそれぞれ1本のピークとなっているため、より分離・評価がしやすいと考えられる。一方Ti2pは金属状態と酸化物が同等もしくは金属状態が優勢なピーク形状であるが、Ti1sは酸化物が優勢となっている。各ピークの運動エネルギーはTi2pで約7.5 keV, Ti1sで約3 keVであり、IMFPはそれぞれ10 nm, 4 nm程度と予想される⁷⁾ことから、同じ励起エネルギーでは、高エネルギーのピーク(運動エネルギーが低い)ほど一般的に検出深さは浅くなると予想される。光イオン化断面積⁶⁾から励起エネルギーが高くなると低エネルギーのピークの感度は急激に低くなることから、HAXPESでは深い情報を得るために低エネルギーのピークで評価する、表面の状態を知るために高エネルギーのピークで評価する、といった使い分けも想定される。また通常のXPSと同じようにX線の入射角度、あるいは検出器の角度を変えることで検出深さを変えることが出来るため、これを併用して特定の深さに着目した検討を行う事も可能である。

3.3 評価事例

3.3.1 アルミニウム表面の酸化皮膜

アルミニウムは主要な金属材料として様々な分野で利用されており、これまで鉄鋼材が主力であった輸送機分野へも活用が進んでいる⁹⁾。アルミニウムの特徴の一つである高い耐食性は表面に生成した酸化皮膜によるものであるが、この酸化皮膜は多くの場合非晶質主体で導電性が低く、イオンエッチングで変質しやすいため、XPSによる結合状態の同定、評価は難しいと考えられてきた。HAXPESは励起エネルギーから比較的対称性の良いAl1sピークを評価することができ、分析深度から酸化皮膜の膜厚が薄い場合はイオンエッチングを行わず表面から界面、深部の基材まで含めて測定できるため、より詳細に酸化皮膜の結合状態評価が行える可能性がある。筆者を含むグループで実施した、Al薄膜とそれに樹脂を塗布した試料のHAXPES測定結果¹⁰⁾を図5に示す。

基材の金属状態のピークを基準とすることでAl酸化物のピーク位置、形状を試料間で再現性良く比較することが出来た。また樹脂を塗布した試料はピークが低エネルギー側に

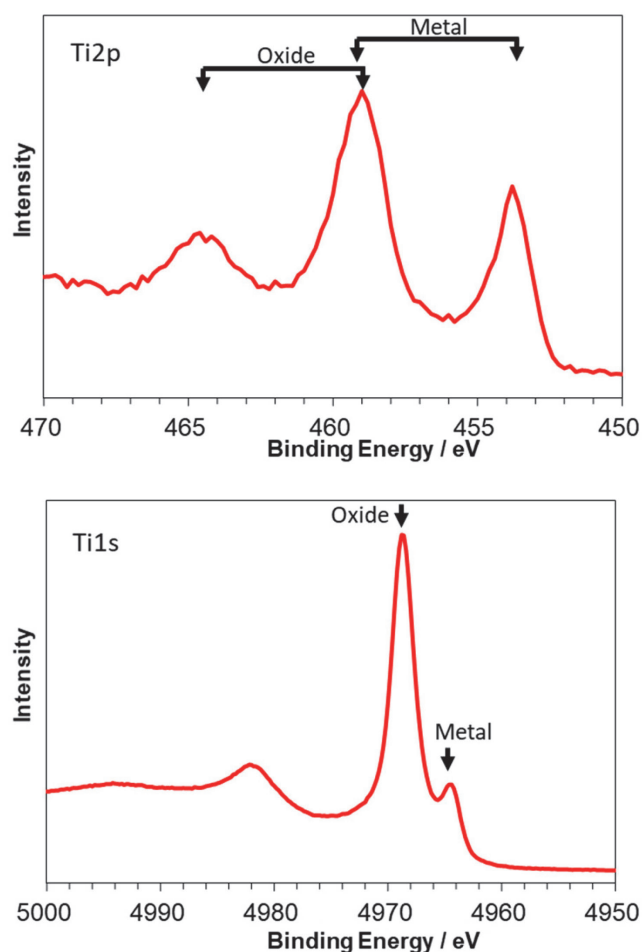


図4 Ti板のTi2p, Ti1s ピーク (HAXPES : 8 keV) (Online version in color.)

シフトしており、界面結合の生成と対応していると推定された。なお図5ではX線の入射角を変えることで表面寄りと深部（検出深さがほぼ一定となる範囲）の測定を行っており、深部条件では膜厚とピークのシフト量に関係がある（膜厚が異なると界面結合の量が異なる）可能性も推定された。先に述べた通り HAXPES で得られる情報は表面から検出深さまでの総和であるため定量的な議論は慎重に行う必要があるが、基材を含めた分析や、接合界面を保ったままの評価は非常に重要であると考えられる。

3.3.2 リチウムイオン二次電池正極活物質の表面分析

リチウムイオン二次電池の内部では充放電に伴って正極、負極の間でLiがやり取りされており、正極側ではLiの活物質への挿入脱離が生じている。この反応は活物質の表面近傍で生じており、どの程度深部まで反応しているか、深さ方向にLiの濃度分布があるかを知ることは、材料開発において重要である。電極表面は非常に不安定であり、非破壊で調査する必要があるため、通常のXPSとHAXPESを用いて比較、検討を行った。活物質にリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) を用い、充

電率 (State of Charge : SOC) 0, 50, 100 %とした正極表面についてXPS (1.5 keV) とHAXPES (8 keV) を測定した結果を図6に示す。

分析深さが数nmであるXPSではSOC = 100 %においても LiFePO_4 が見られるが、一桁程度深くまで観測できるHAXPESではSOC = 100 %で LiFePO_4 がほとんど消失している。またSOC = 0 %ではいずれも LiFePO_4 が支配的であるが、XPSでは FePO_4 に近い位置のピークも見られていることから、Liの挿入脱離はHAXPESの分析深さである数十nmよりも深くまで生じているが、極表面では中間的な状態が残っていると推定された。あくまでHAXPESはXPSの上位互換的な手法ではなく、それぞれの特徴を生かした併用が重要である。

4 おわりに

微量元素や水素の分析が得意なD-SIMSと、試料表面の結合状態を非破壊でより深くまで評価できるHAXPESについていくつかの事例を交えて紹介した。得意な点はもとより、

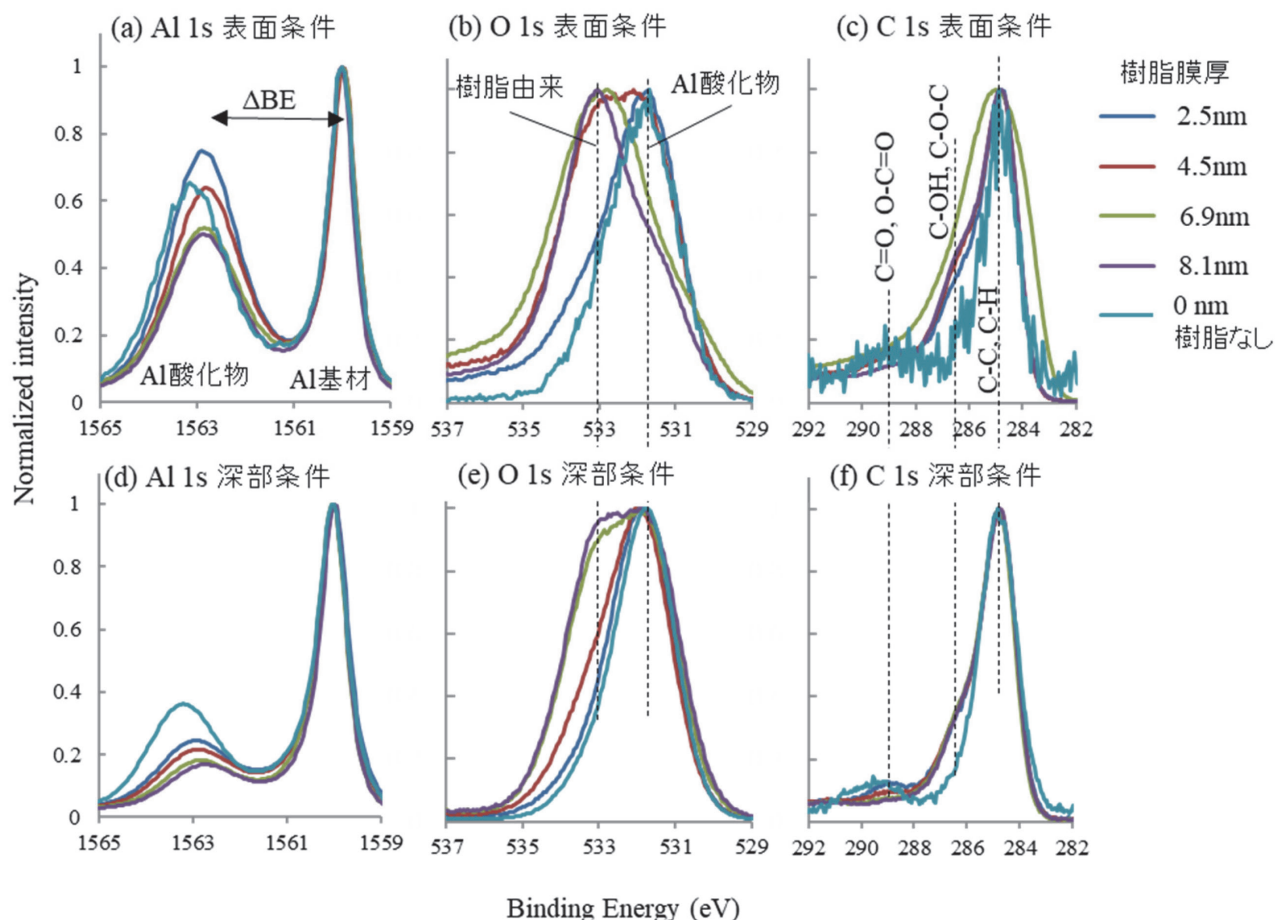


図5 各試料のHAXPESスペクトル¹⁰⁾ (Online version in color.)

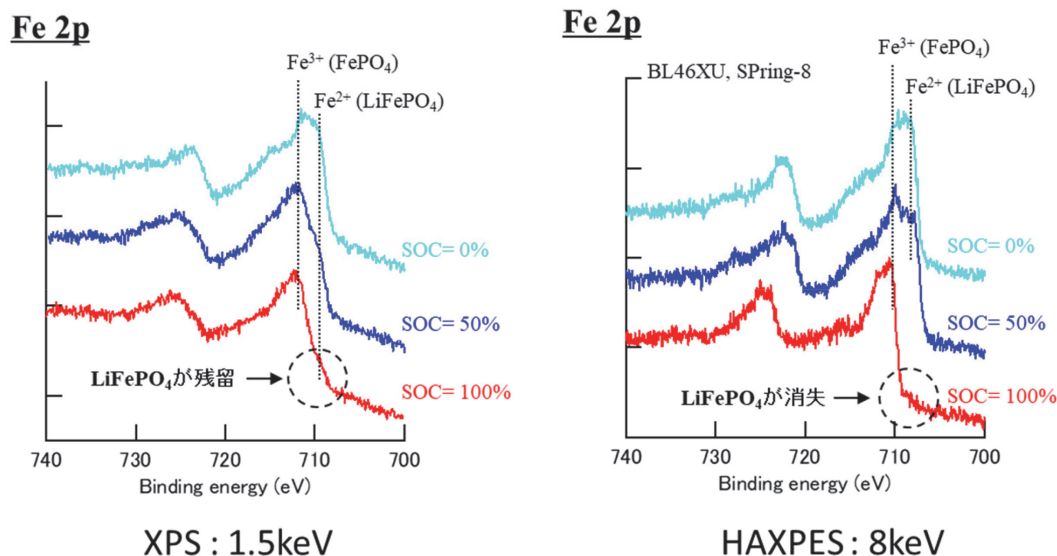


図6 正極活物質 (LiFePO₄) Fe2p スペクトル (XPS, HAXPES) (Online version in color.)

敢えて現状では難しい点やデメリットについても取り上げ、本稿を読まれた方が自身の課題において過不足なく活用できるよう極力配慮した。なお、HAXPESの定量精度の向上や標準データベースの拡充においては様々な団体が検討を進めており、実験室型の装置も徐々に普及が進んでいることから、将来的には通常のXPSと同程度の汎用性が得られると予想される。

本講座が課題として挙げている表面・微小領域の分析技術は今後も発展していくと考えられ、今まで観測が難しかった事象についても明らかになっていくことを期待している。

参考文献

- 1) R.G.Wilson, F.A.Stevie and C.W.Magee : Secondary Ion Mass Spectrometry, Wiley-Interscience, (1989).
- 2) D. ブリックス, M.P. シーア編 : 表面分析 : SIMS 二次イオン質量分析法の基礎と応用, アグネ承風社, (2003).
- 3) K.Siegbahn, C.Nordling, A.Fahlman, R.Nordberg, K.Hamrin, J.Hedman, G.Johansson, T.Bergmark, S.E.Karlsson, I.Lindgren and B.Lindberg : ESCA

Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by means of Electron Spectroscopy, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, 20 (1967).

- 4) K.Kobayashi, M.Yabashi, Y.Tanaka, 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. Lett., 83 (2003), 1005.
- 5) T.Ishikawa, K.Tamasaku and M.Yabashi : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 547 (2005), 42.
- 6) K.Kobayashi : J. Vac. Soc. Jpn., 56 (2013) 9, 365.
- 7) 田沼繁夫 : 表面科学, 27 (2006) 11, 657.
- 8) B.Philippe, M.Hahlin, K.Edström, T.Gustafsson, H.Siegbahn and H.Rensmo : J. Electrochem. Soc., 163 (2016) 2, A178.
- 9) 穴見敏也 : 表面技術, 67 (2016), 639.
- 10) 北原周, 横溝臣智 : SPring-8/SACLA利用研究成果集, 9 (2021) 1, 104.

(2022年5月16日受付)