



入門講座

表面微小領域分析技術－9

X線光電子分光分析法 (XPS) による 表面元素状態解析

Surface Elemental State Analysis by X-Ray Photoelectron Spectrometry (XPS)

田中 肇 日鉄テクノロジー (株)
研究試験事業所 物理解析部
Hajime Tanaka 地区統括

1 はじめに

製品表面の不具合の代表例として、薄い変色、接着・密着不良による剥離、反応性不良等々がある。これらの原因は、表面の数nmから数10nmの浅い表面領域での元素濃化が原因となることが大半で、蛍光X線分析 (XRF: X-ray Fluorescence)¹⁾、半導体検出器付走査電子顕微鏡 (SEM/EDS: Scanning Electron Microscope / Energy Dispersive X-ray Spectrometer)²⁾、電子線マイクロアナライザー (EPMA: Electron Probe Micro Analyzer)³⁾ 等による表面分析が原因調査に利用されることが多くある。しかし、上記の方法では、得られる情報の深さが1 μ m (1,000nm) 以上あり、この深さ領域からの元素情報が主体として得られてしまい、最表面の元素情報が明瞭に検知できない事が多くある。表面の数nmから数10nmの情報を得るには、最表面に敏感な分析手法が必須となり、情報深さの浅いオージェ電子分光分析 (AES: Auger Electron Spectrometer)⁴⁾、飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS: Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectrometer)⁵⁾、さらに、X線光電子分光分析 (XPS: X-ray Photoelectron Spectrometer)⁶⁾ が分析評価に使用される事となる。本稿では、これらの最表面の元素分析手法の内、XPSに着目し、その原理と特徴について解説し、さらに、最表面からの深さ方向への分析を種々の方法について分析事例を交えて紹介する。

2 XPSの原理、特徴

XPS分析技術の開発は、古くは1888年 Hallwachsによる電子放出現象の発見、1905年 Einsteinによる光電効果の証明、1921年の de Broglieの実験にまでさかのぼる事が出来

るが⁶⁾、分析手法として確立したのは、スウェーデン Uppsala大学のK. Siegbahnのグループの研究成果 (1951年～1955年) である。当時はこの光電子分光法が元素の化学状態解析への応用が可能である事からK. Siegbahnらにより、ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と名付けられたが⁷⁾、軟X線励起を利用した光電子分光法であることから現在ではXPSと言われる様になっており、1969年の市販化から50年以上経ち、分析手法としては成熟期にあると言える。

XPSの原理を図1に示す。XPSでは試料表面にモノクロメーターで単色化されたX線 (一般的には、Al K α 線、もしくは、Mg K α 線) を照射し、光電効果により発生した光電子のエネルギー (E_k : 光電子の運動エネルギー) を測定する。入射X線のエネルギー ($h\nu$: h プランク定数、 ν 振動数) と装置の仕事関数 (ϕ) の差分で対象元素の電子の結合エネルギー (E_b) を導出することが可能であり、 E_k は次の式で表される。

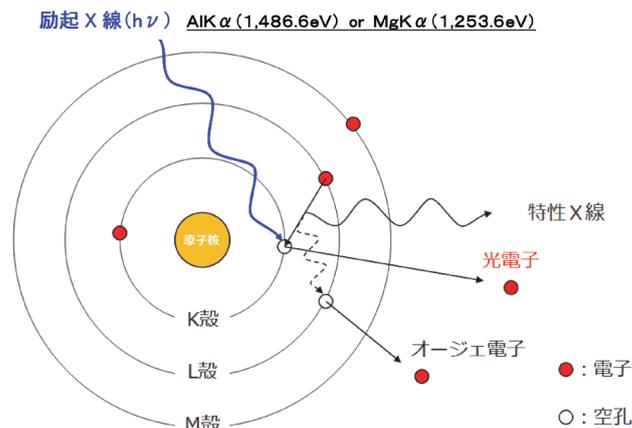


図1 XPSの原理 ～光電子の発生～ (Online version in color.)

$$E_k = h\nu - E_o - \phi \dots\dots\dots (1)$$

また、このエネルギーを詳細に検出するために、高いエネルギー分解能を持つ静電同心半球型アナライザー (CHA : Concentric Hemispherical Analyzer) が使われるのが一般的である (図2)⁸⁾。これにより高いエネルギー分解能で測定可能なため、光電子ピークの僅かなエネルギーシフトから化学結合状態に関する情報が得られる。これらの光電子ピークの脱出深さ (検出深さ) は、電子の非弾性散乱の平均自由行程 (IMFP : Inelastic Mean Free Path) λ ⁹⁾ の3倍程度で、物質にもよるが概ね数nmであるため、表面敏感な分析が可能な装置である。

さらに、XPSでは、Al K α 線、Mg K α 線等のエネルギーの低い軟X線を試料表面に照射するので、低損傷、且つ、絶縁物の測定が可能であり、無機物以外に無機酸化物、有機物、その他様々な材料に適応可能である。

が明瞭に認められており、これらによる状態解析が可能であることが分かる。次に無機酸化物の光電子スペクトルとしてCu酸化物の分析例を図4に示す。ここで、Cu2pのスペクトルでは、価数の異なるCuO (2価) とCu₂O (1価) でピーク位

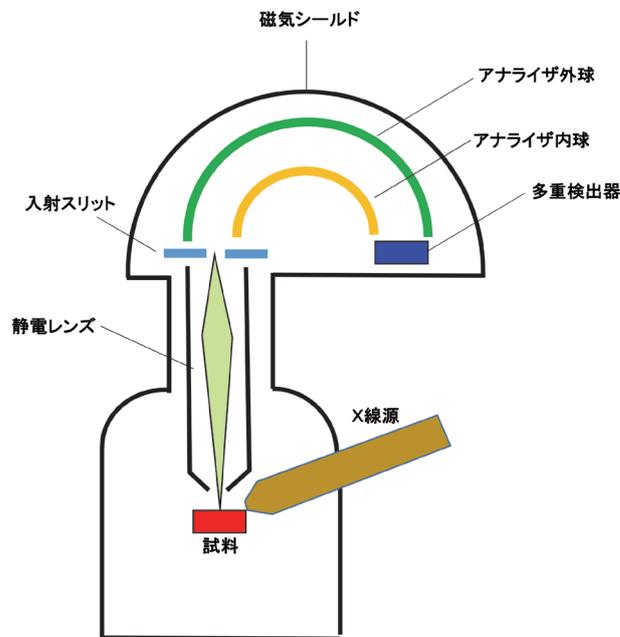
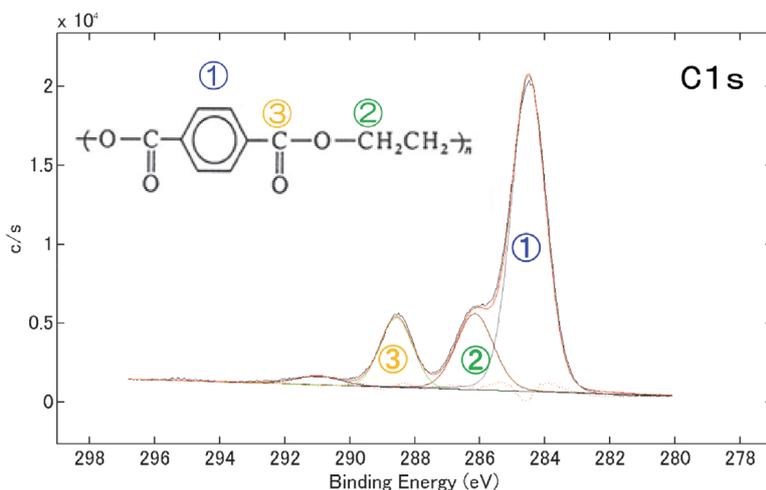


図2 円心半球型電子分光器 (CHA) (Online version in color.)

3 XPSの分析事例

3.1 XPSによる表面状態解析

図3に有機物/絶縁物であるPET (Polyethylene terephthalate) のC1sピークを示す。Cの結合状態の差異 (①C-C, ②C-O, ③O-C=O) による光電子ピークのエネルギーシフト



PET表面の状態分析結果

成分	ピーク番号	結合エネルギー値 (eV)	半値幅	成分比率 (%)	成分量 (at.%)
C-C	①	284.51	1.2	68.2	52.7
C-O	②	286.15	1.4	18.0	13.9
O-C=O	③	288.57	1.2	13.8	10.7

図3 XPSによるPETのC状態分析結果 (Online version in color.)

置およびピーク形状が異なる事から分離解析が可能である。一方、状態によるピーク変化のないCu (0価) とCu₂O (1価) では、分離解析が出来ない。しかし、O1sピークを評価する事でこれらの分離が可能である。

3.2 XPSによる深さ方向元素分析／深さ方向状態解析

XPSでは上述の様に最表面数nmの分析が可能であるが、その内部の分析に関しては、Ar⁺イオンビームを用いたスパッタと測定を交互に繰り返すことで各元素の深さ方向分析が可能である。ここで注意すべきなのは、深さ方向分析の深さ(横軸)は、スパッタ時間もしくは、本測定と同一スパッタ条件でSiO₂やAl₂O₃をスパッタした時の換算値として表記する場合が多いことである。一般的には、皮膜中の濃度分布や結晶構造の不均一により、スパッタ速度は深さ方向で変化する

が、XPSで表記される深さは、上記の換算値が採用される事は承知しておく必要がある。さらにXPSでは、状態解析を利用した深さ方向元素状態分析も可能である。

その一例として、ステンレス鋼表面の腐食皮膜を分析した結果を図5に示す。表面にOとCr主体の濃化と微量Mn、Ti濃化が確認される深さ方向元素プロファイルである。ここから元素状態解析により、これら元素を酸化物状態／金属状態で再解析した結果、皮膜は表面側に微量Mn-O、内部に微量Ti-Oを含んだCr-O主体の酸化皮膜であることが確認された。このように、深さ方向への元素分布の評価が出来るだけでなく、元素状態解析も可能な点が、XPSの利点であることが分かる。

このような深さ方向皮膜分析をもう一例示す。カラーステンレスは元々ステンレス表面に存在する厚さ数nm～数

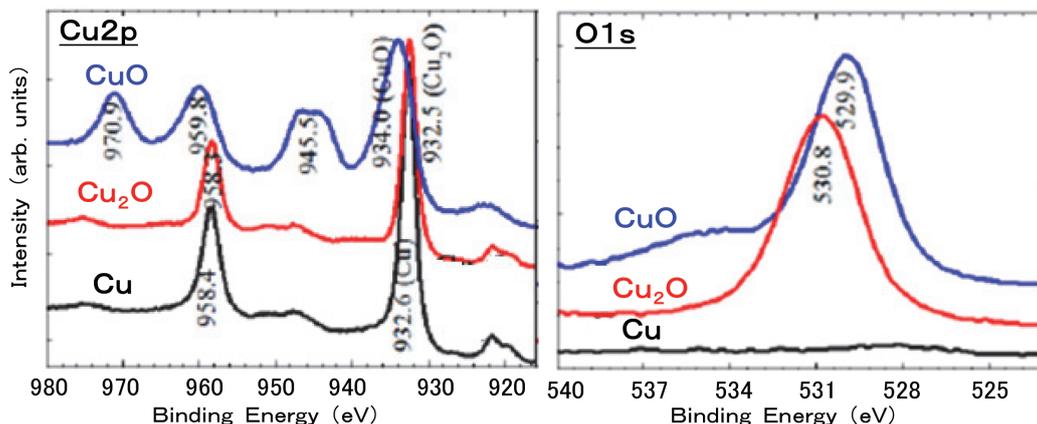


図4 価数の異なるCu化合物のXPSピーク (Online version in color.)

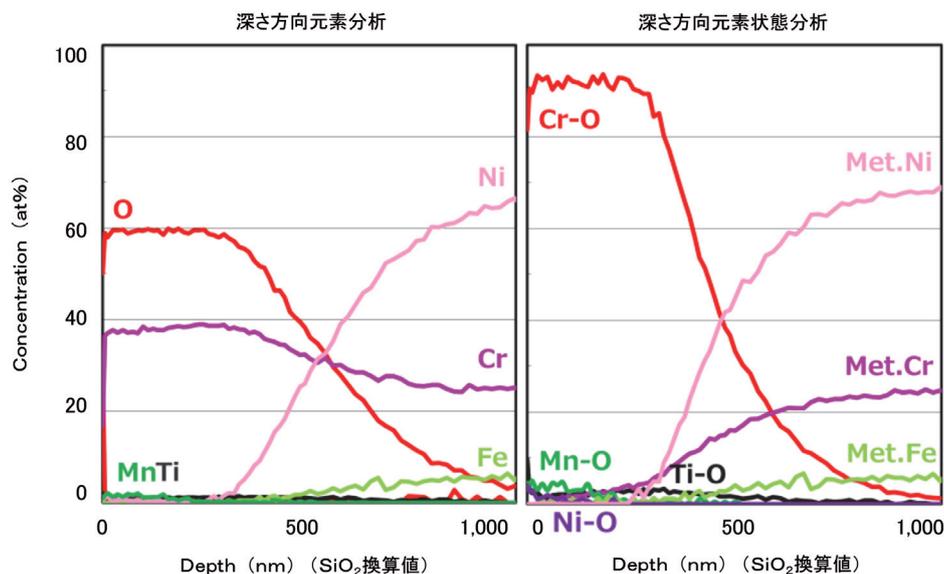


図5 ステンレス腐食皮膜の深さ方向分析結果
X-O : X-Oxide Met. X : Metal-X (Online version in color.)

10nmの酸化皮膜(不働態皮膜)に対して、種々の条件(化学発色や電解発色)で表面酸化皮膜の皮膜組成や皮膜厚さをコントロールし、ステンレス鋼表面に発色を行ったものである。このカラーステンレス鋼5種(Green, Blue, Gold, Magenta, Black)のXPSでの皮膜分析結果を図6に示す。これらの結果より、カラーステンレス鋼の様々な色合いは、約180nm^t~約400nm^tの皮膜厚さの差異、さらに、皮膜中の

成分や結合状態(Cr-O, Fe-O, Cr-Metal, Fe-Metal, Ni-Metalの組成)を制御する事で創出されていることが判る。カラーステンレス鋼の発色の違いは皮膜組成や皮膜厚さの僅かな差異から生じており、このわずかな差異が判断可能な人間の目は非常に高感度なセンサーであるとも言えよう。

一方、この様な深さ方向分析に関して、例えばチタン酸化物、Zn腐食皮膜等、材料によってはスパッタダメージによる

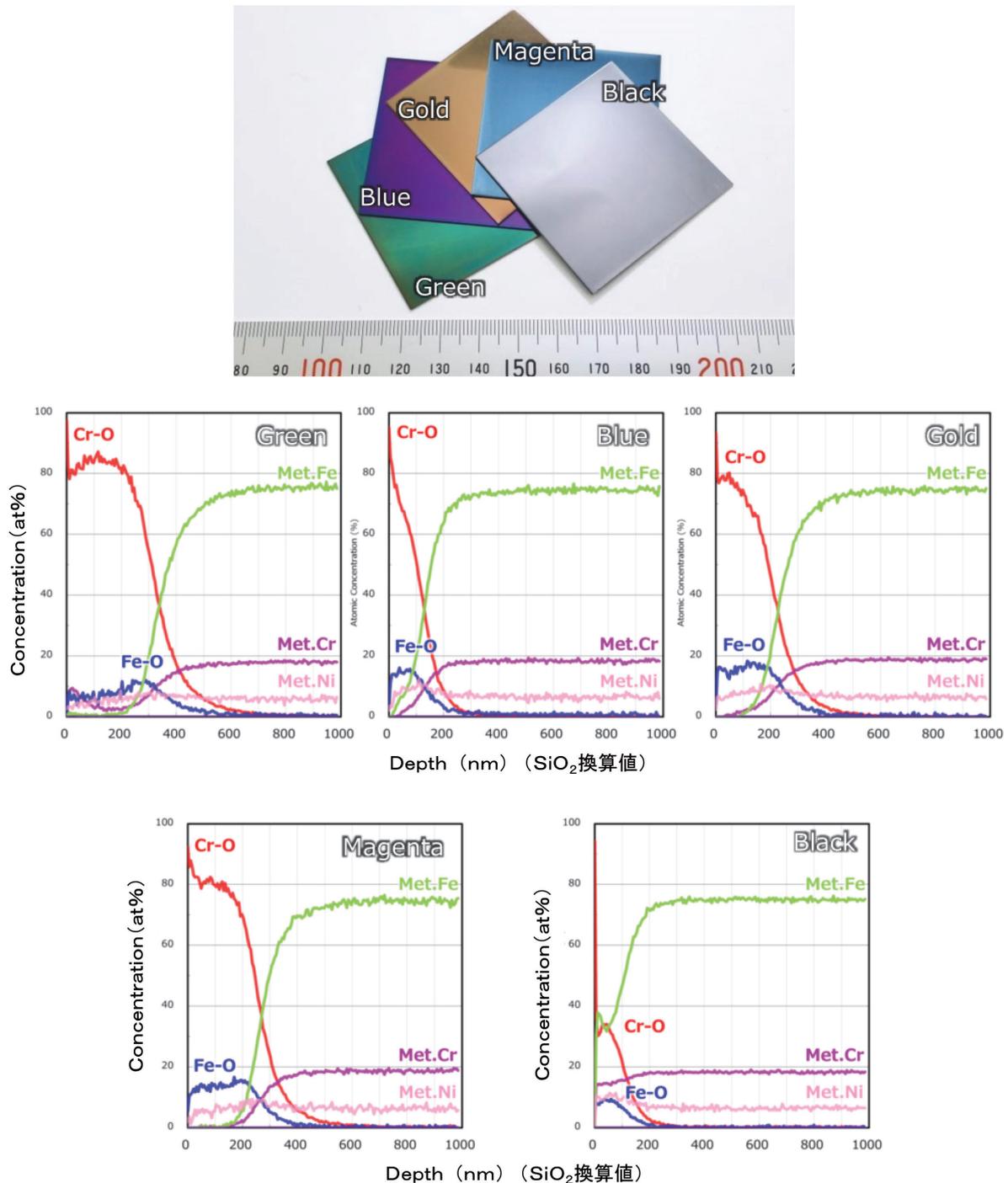


図6 カラー ステンレスの 深さ方向分析結果
X-O : X-Oxide Met. X : Metal-X (Online version in color.)

変質や還元等により、状態解析に影響が出る場合もあるので注意が必要である。

3.3 XPSにおけるスパッタダメージ(変質、状態変化)防止対策

3.3.1 低エネルギースパッタ(GCIB)によるダメージ低減

有機物に対するイオンスパッタにおいて、イオンスパッタに多く使用される Ar^+ イオン等のモノマーイオンでは運動エネルギーを数100eVに設定するため、スパッタリングによる試料のダメージが大きく、スパッタ開始直後から試料表面の変質が始まる。それを防止する対策としてガスクラスターイオンビーム(GCIB:Gas Cluster Ion Beam)^{10,11)}が用いられる。GCIBは、サイズが1,000個程度のクラスター Ar^+ イオンを試料面に照射する事で、イオンビーム中の1原子当たりの運動エネルギーを数eVとしている。これにより有機物などへのダメージが低減した深さ方向分析が可能となる(図7)。

スパッタダメージの一例として、図8に有機物のPMMA(Poly Methyl Methacrylate)の深さ方向分析の結果を示す。

スパッタリングにモノマーイオンとクラスターイオンを用いて測定したCとOの深さ方向定量分析結果を上段に示し、

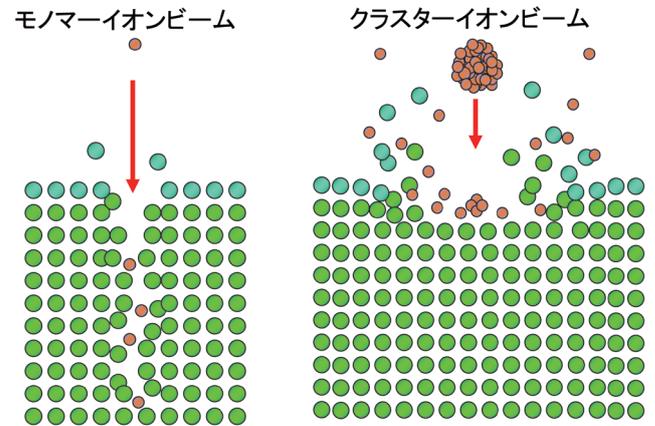
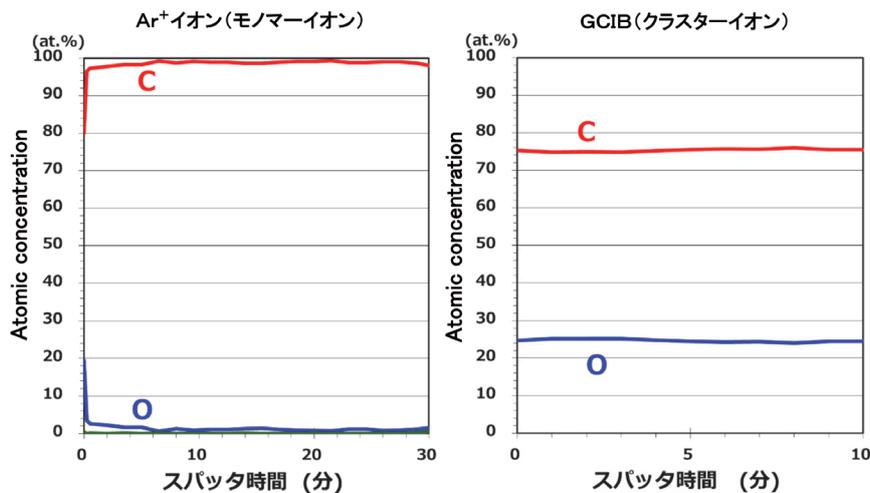
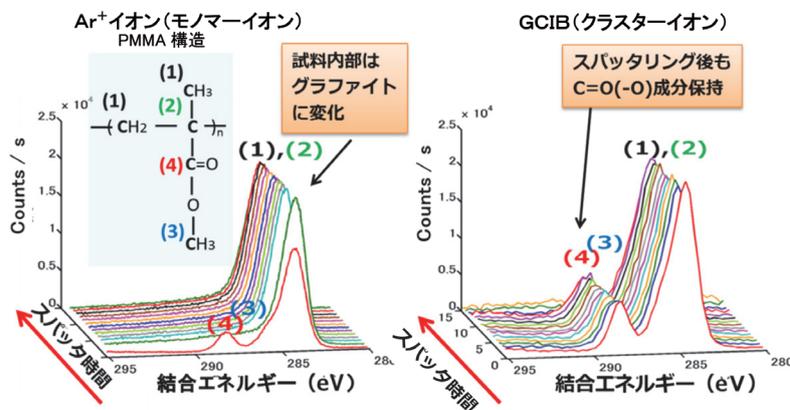


図7 Arスパッタのモノマーイオンビームとクラスターイオンビームの比較 (Online version in color.)



モノマーイオン/クラスターイオンによる深さ方向分析



モノマーイオン/クラスターイオンによる深さ方向状態変化 (C1sピーク)

図8 PMMAの深さ方向分析結果(照射イオン:モノマーイオン/クラスターイオン) (Online version in color.)

下段に各測定深さでのC1sピークを示した。モノマイオンでのスパッタでは、Oが乖離しC主体に変化しており、その状態もC=O (-O) 成分が最表面でのみ認められる程度で、スパッタ開始直後にはグラファイトに状態変化している。一方、クラスターイオンによるスパッタでは、何れのスパッタ深さにおいてもC=O (-O) 成分が変化することなく、深さ方向に一樣なC, Oの定量分析結果が得られており、スパッタダメージが大幅に軽減されていることが判る。

次に、スパッタによる変質の一例として、TiO₂のXPS分析結果 (Ti2pピーク) を図9に示す。最表面のTi2p状態スペクトルでは、464eVと458eV付近のTiO₂を示す2本のピークが高S/Nで確認されている。このTiO₂に対してAr⁺モノマイオンスパッタを実施したところ、試料表面がスパッタダメージで変質し、ブロードなピークとなった。このスペクトルを解析すると、試料中に様々な価数のTiが存在しているかのよ

うな誤った解釈をしてしまう。これらもスパッタダメージによる変質 (状態変化) であり、状態解析を行う場合には、スパッタダメージへ十分な注意が必要である。しかしながら、TiO₂表面にAr⁺クラスターイオンを照射したところ、Ar⁺モノマイオンの様な変質 (状態変化) は認められず、表面に存在するnmオーダー以下の薄いコンタミが除去され、S/Nがより良好なTiO₂スペクトルが得られた。上記の様にAr⁺クラスターイオンは1原子当たりのエネルギーが低いため、有機物はスパッタされるが無機物はスパッタされない。この性質を利用した表面のクリーニングスパッタとしてもAr⁺クラスターイオンは有効活用可能である。

3.3.2 HAXPESを用いたダメージ層の下層情報検出

軟X線を使用するXPSに対し、硬X線を使用するHAXPES (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy、硬X線光電子分光分析法¹²⁾に関する詳細な説明は別の回で行っている¹³⁾ので割愛するが、XPSの情報深さ数nmに対してHAXPESの情報深さは数10nmと深いため、この情報深さの差異を利用した内層の状態解析が可能であり、その一例を図10に示す。表面からTiO₂/TiOの構造をもつ試料であるが、XPSでは表層のTiO₂のみが検知され、前述の様にAr⁺モノマイオンスパッタではTiO₂の変質 (状態変化) が生じ、内層TiO層の正確な状態評価を得ることが出来ない。しかし、情報深さの深いHAXPESをXPSと併用することで、最表面のTiO₂と内層のTiOの状態解析が可能となる。さらに、Ar⁺モノマイオンスパッタの条件を調整し、ダメージ層の厚さ (深さ) をコントロールしHAXPESを用いて分析する事で、スパッタダメージ層よりも深い位置の元素情報を取得する分析が可能のため、スパッタダメージでの変質 (状態変化) を生じる試料でも深さ方向分析が可能である。このHAXPESは高輝度な

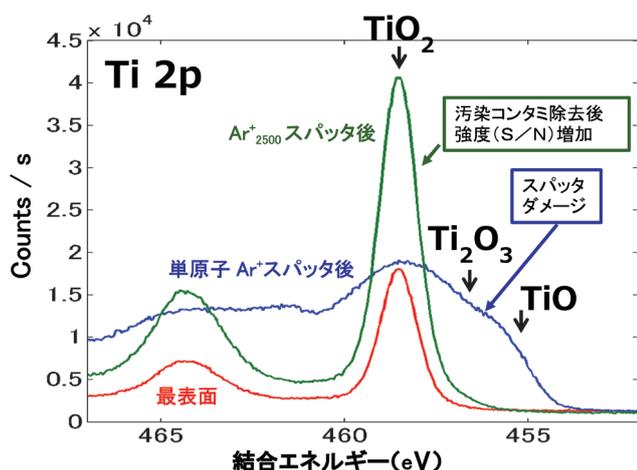


図9 TiO₂の状態解析結果 (照射イオン:モノマイオン/クラスターイオン) (Online version in color.)

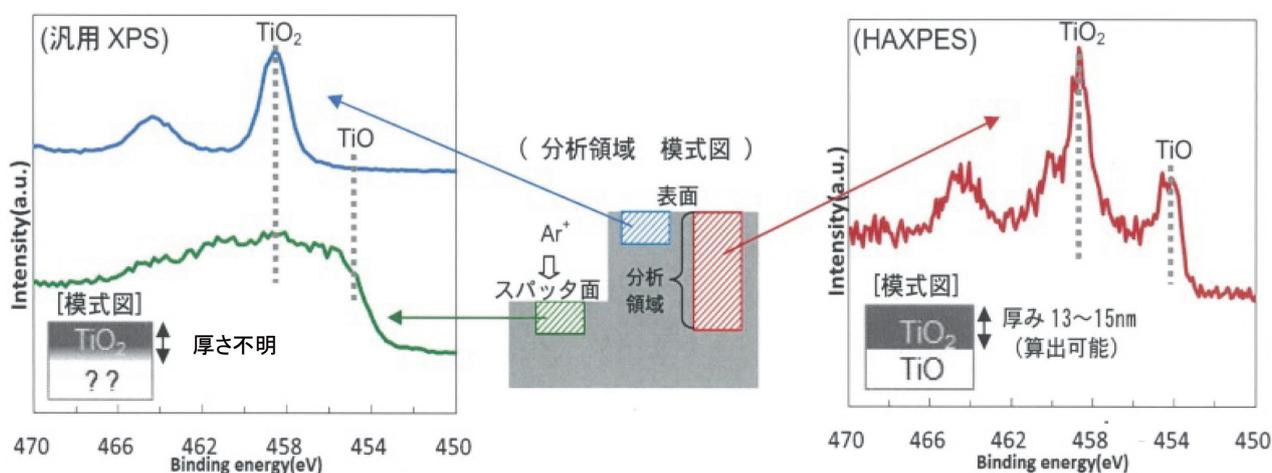


図10 Ti酸化膜のXPSとHAXPESでの比較 (Online version in color.)

硬X線を得るために放射光などが必要であったが、GaやCrの小型X線源が開発され、各メーカーから販売も開始されており、今後、普及すると考えられる。

3.3.3 SAICASを用いた極低角斜め切削による内層分析

イオンスパッタ以外の深さ方向分析の手法として、物理的な切削刃を用いた極低角斜め切削による深さ方向への分析手法¹⁴⁾を示す。SAICAS (サイカス: Surface And Interfacial Cutting Analysis System) の切削略図を図11に示すが、BNやダイヤモンドの切削刃 (刃幅100 μm~3mm) を試料面に対し極低角で侵入させて、斜め切削を行いながら刃先に掛かる応力を計測する事で薄膜中のみならず剪断強度計測が可能である。さらに、界面に到着した切削刃を平行移動する際の応力を計測する事で、密着力の計測も行う事が可能である。この極低角斜め切削技術を活用して、最大1,000倍 (切削角0.057deg.) に引き伸ばした斜め切削面を作製し、この表面分析を行う事で深さ方向分析が可能である。厚さ15 μmの塗膜に対して低角斜め切削を行い、塗膜を3000 μmに引き伸ばして (200倍に拡大)、表面からXPSの多点分析にてN量を計測する事で、塗膜中のアミン系物質の深さ方向分析が可能である (図12)。

図13に多層薄膜の有機太陽電池を対象にSAICASによる極低角斜め切削を行い、XPSによる状態解析を実施した例を示す。本試料はAl (57nm) /BCP (12nm) /C₆₀ (53nm) /CuPc (44nm) /ITO (150nm) /ガラス基板の構造であり、このCuPc (44nm) を対象にSAICAS斜め切削と試料表面からのAr⁺モノマーイオンスパッタでのC1sピーク、Cu2p3/2ピークの比較を実施した。この結果、イオンスパッタではスパッタダメージにより、C1sピークはブロードなピーク形状を呈し、Cu2p3/2ピークではスパッタによる還元が生じ金属Cuの状態を呈した。一方、SAICASによる極低角斜め切削面面のXPS分析結果では、C1sピークとCu2p3/2ピーク

共にCuPC構造を明瞭に示す元素状態が確認された。すなわち、C1sピークでは、C=C-CとN-C=N構造が確認され、Cu2p3/2ピークでは2価のCuを示すピークと2価のCu特有のsatelliteピークも併せて確認された。このように厚さ44nm¹の薄膜においても、SAICASを用いることでXPSによる状態解析が可能であることが確認された。本手法は、深さ方向への分析だけでなく、各層の界面を引き伸ばした解析にも活用されており、XPSだけでなくAES, TOF-SIMS、ラマン分光、赤外分光等の分析と組み合わせた分析評価で界面の詳細解析も可能となる。

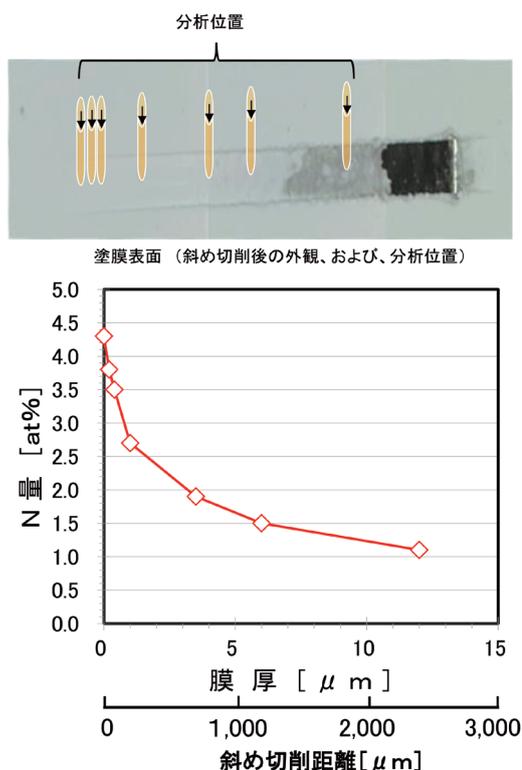


図12 塗膜 (15 μmt) におけるSAICASによる斜め切削面のXPS多点分析による深さ方向N分析結果 (Online version in color.)

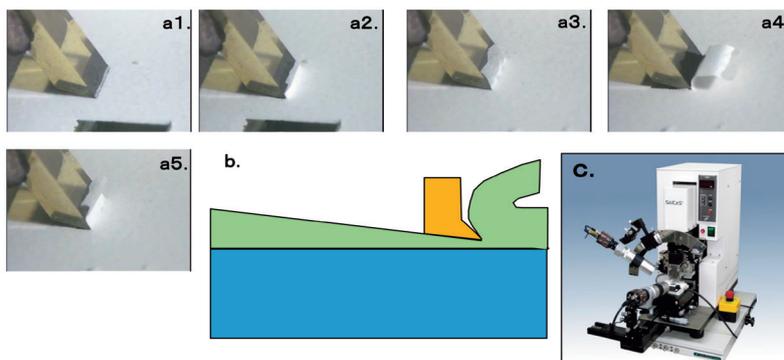


図11 SAICASによる斜め切削
a1.~a5.: SAICAS切削時の皮膜形状、b.: SAICAS切削概略図、c.: SAICAS装置の移管 (Online version in color.)

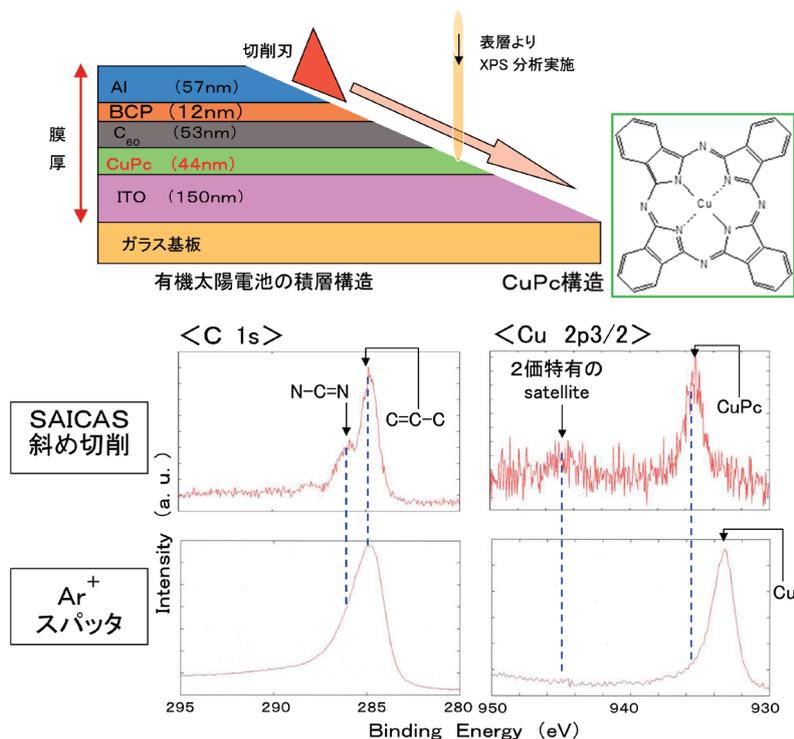


図13 有機太陽電池におけるSAICAS斜め切削での極薄膜のXPS分析結果 (Online version in color.)

4 おわりに

情報深さが数nmと浅い表面分析装置のXPSにおける測定原理のご紹介と最表面だけでなく深さ方向分析を含めた元素分析だけでなく、元素状態解析も可能な点について説明し、これらの分析事例とその問題点、および、その対策として種々の手法について重点的に紹介した。このように、表面分析の持つ種々の課題については、様々な技法と合わせて解決されつつあるが、まだまだ多くの問題も存在する。単純な測定だけではこれらの諸問題に気付かず、大きな誤解析を行う可能性があるため、得られたデータをしっかりと読み解くことが重要である。さらに、表面分析を含む物理分析では、一つの装置で得られた結果からすべてが判るわけではなく、他の分析手法での分析結果と合せた総合的判断が必要な場合も多くあるため、広い視野を持って得られたデータの解析に努めることで、問題解決の近道になると言えよう。

参考文献

- 1) S.J.Davies, H.F.Lamb and S.J.Roberts : Developments in Paleoenvironmental Research Book Series, DPER, vol.17, (2015), 346.
- 2) M.Nuspl, W.Wegscheider, J.Angeli, W.Posch and M.Mayr : Analytical and Bioanalytical Chemistry, 379 (2004), 640.
- 3) O.Golubnitschaja, B.Baban, G.Boniolo, W.Wang, R.Bubnov, M.Kapalla, K.Krapfenbauer, M.S.Mozaffari and V.Costigliola : EPMA Journal, 7 (2016) 23.
- 4) J.T.Grant : Surface and Interface, 14 (1989) 6-7, 271.
- 5) T.Stephan : Planetary and Space Science, Elsevier, (2001), 128.
- 6) F.Himpsel and P.-O.Nilsson : New Journal of Physics, 7 (2005), 286.
- 7) U.Gelius and K.Siegbahn : Faraday Discussions of the Chemical Society, (1972), 185.
- 8) 田中幸基 : 表面技術, 66 (2015), 614.
- 9) 田沼繁夫 : 表面科学, 27 (2006) 11, 657.
- 10) I.Yamada, J.Matsuo, N.Toyoda, T.Aoki and T.Seki : Current Opinion in Solid State and Materials Science, 19 (2015), 12.
- 11) F.Kollmer : Applied Surface Science, 231-232 (2004), 153.
- 12) C.Weiland, A.K.Rumaiz and P.Pianetta : Journal of Vacuum Journal of Vacuum Science & Technology, 34 (2016) 3, 188.
- 13) 横溝臣智, 黒田真矢 : ふえらむ, 27 (2022) 8, 577.
- 14) 木嶋芳雄, 西山逸雄 : 日本接着学会誌, 41 (2005) 6, 375.

(2022年10月11日受付)