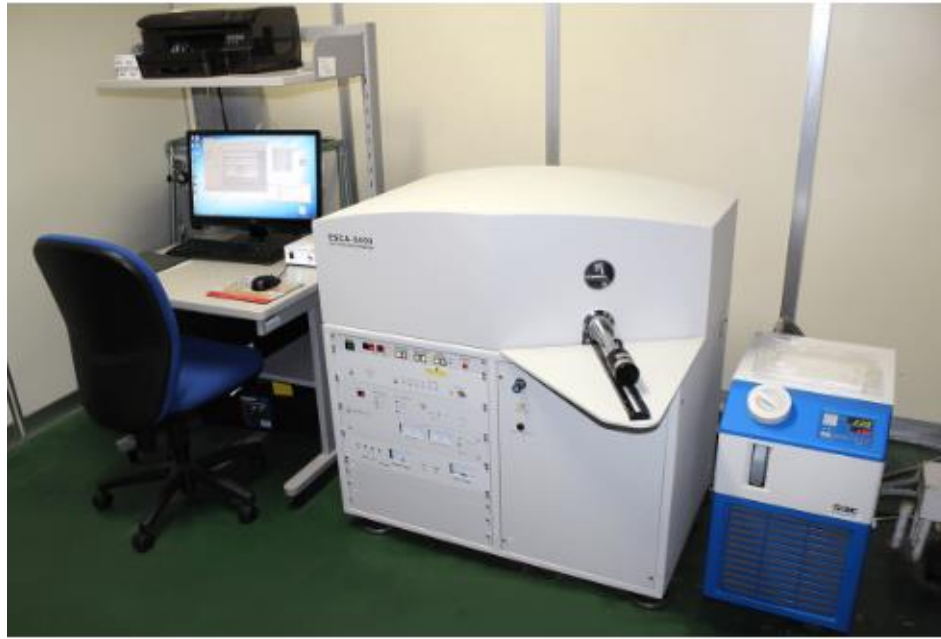


2022年度
X線光電子分光装置
XPS(ESCA-3400)
初心者向け講習会

「装置概要」



ESCAとは

軟X線照射によって、固体表面から放出された光電子の結合エネルギーを測定する分析手法です。光電子の脱出深さが数ナノメートルであることから、固体最表面に近い層からの情報が得られます。光電子の結合エネルギーが元素固有のものであることから、元素分析が可能です。

また、酸化の状態や有機物の官能基の種類などに依存して、化学シフトと呼ばれるピークシフトが観測されます。表面の状態を探る極めて有効な情報となります。励起源として軟X線を用いているため、試料に対するダメージが小さいことや、絶縁物の分析も容易であるなどの特長をもっています。

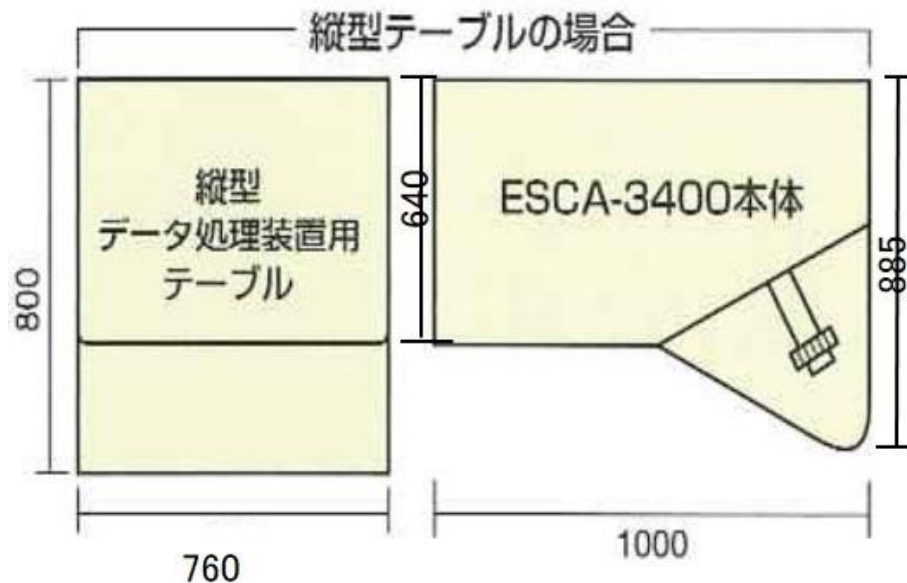
装置名： X線光電子分光装置(ESCA 3400-HSE)
島津製作所製

X線源： コニカル型 Mg/Al デュアルアノード

エネルギーアナライザ： 阻止電場型アナライザー

イオン銃： 200~800 V (連続可変) 0.5-4 nm/min (SiO₂換算)

→本体分析部 1000 (W) × 640 (D) × 1030 (H) mm



XPS: X-ray photoelectron spectroscopy

(**X線光電子分光法** : 測定原理に基づいた名称)

ESCA: Electron spectroscopy for chemical analysis

(**化学分析のための電子分光法** : 分析特徴に特化した名称)

測定元素 : Li ~ U

検出限界 : ~0.1Atomic% (平均的)

検出深さ : 数nm (高分子の場合、~5nm

直径 : 10mm (Φ) 以内、厚さ : 5mm (t) 以内

半導体 (例えばSiウエハ : ~10nm)

固体最表面数ナノメートルの領域の元素分析と状態分析

* 光電子の脱出深さが浅いため

- 金属、セラミックス、高分子材料など、さまざまな資料に対応
- 測定操作は極めて簡単
- 高度の自動分析機能とデータ処理

詳細

軟X線照射によって、固体表面から放出された光電子の結合エネルギーを測定する分析手法です。光電子の脱出深さが数ナノメートルであることから、固体最表面に近い層からの情報が得られます。

また、酸化の状態や有機物の官能基の種類などに依存して、化学シフトと呼ばれるピークシフトが観測されます。励起源として軟X線を用いているため、試料に対するダメージが小さいことや、絶縁物の分析も容易です。

固体表面が関与する研究課題の例

- 1) 工業触媒の開発→超微粒子組成解析技術、固体表面層構造解析、動的表面状態解析 **(化学、物理)**
- 2) 新材料・複合材料開発→異種材料（ポリマーなど）界面解析、ポリマー分布解析など **(化学、材料)**
- 3) 高機能材料の開発、劣化機構解明 **(材料)**
- 4) 半導体材料の電子特性評価、量子ドットやナノ粒子の機能特性評価と開発 **(固体物性、物理、材料)**
- 5) 生体関連材料適用性、材料の環境安定性 **(バイオ、材料)**
- 6) 材料の機械特性、トライボロジー、摩耗・潤滑 **(物理、化学、機械、材料)**

【測定例1：材料の品質管理、製造管理のために】

●金属材料

(酸化膜厚や不働態膜の膜厚管理、表面汚染の測定、表面濃化や偏析の管理、腐食の管理、鋼板などの表面処理の評価)

●ガラス・セラミックス

(表面組成の管理、光学材料のコーティングの管理、表面偏析、変質の管理)

●電子、半導体材料

(半導体ウェハの有機汚染管理、薄膜や多層膜の膜厚管理、ハードディスクの潤滑膜厚の測定、磁気テープの潤滑膜厚の測定、表面処理の管理)

●高分子材料

(高分子フィルムの表面改善の管理、高分子の接着性の評価、食品包装フィルムの汚染評価、繊維の撥水加工処理の評価、繊維のコーティングの管理)

●触媒

(触媒の活性度評価)

【測定例2：材用、部品、製品の不良解析や研究のために】

●触媒の失活

(Pbなどの金属の酸化度の測定、表面の有機物汚染の測定)

●すべり性の低下

(潤滑膜厚の測定、コーティングのはがれの評価、機械部品の潤滑層の酸化の評価)

●材料表面の変色

(汚染不純物元素の測定、汚染物質の状態分析、表面酸化や汚染などの原因究明、腐食の進行度と状態の評価)

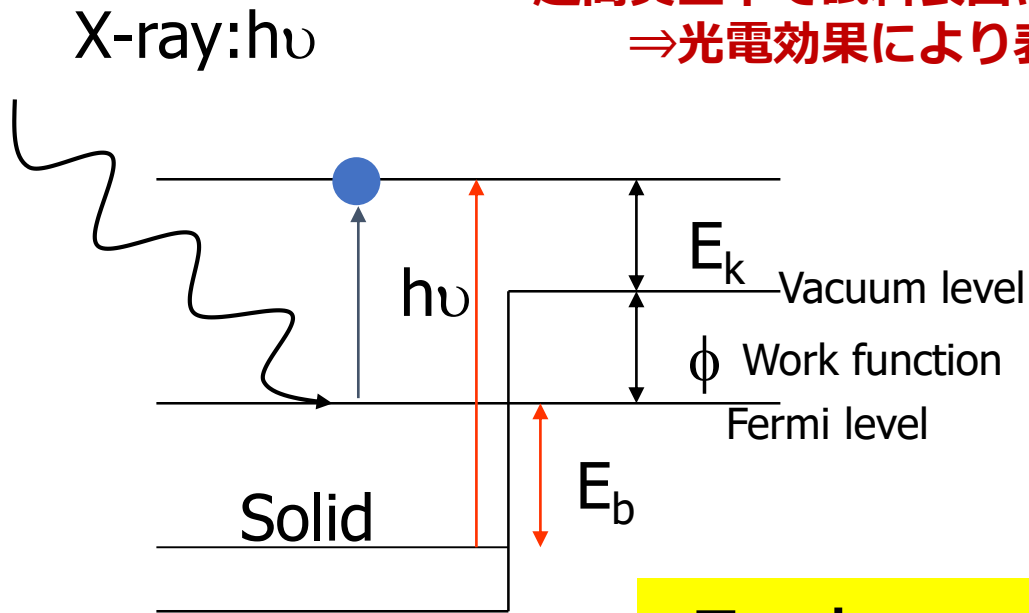
●高分子フィルムの接着性の低下

(官能基の測定、表面酸素濃度の測定)

光電子の発生機構と得られる情報

超高真空下で試料表面にX線を照射

⇒光電効果により表面から光電子が真空中に放出



E_k : 光電子の運動エネルギー

E_b : 束縛エネルギー

(結合エネルギー)

$$E_k = h\nu - \phi - E_b$$

光電子の運動エネルギー E_k を測定することにより、結合エネルギー E_b を知ることができる。

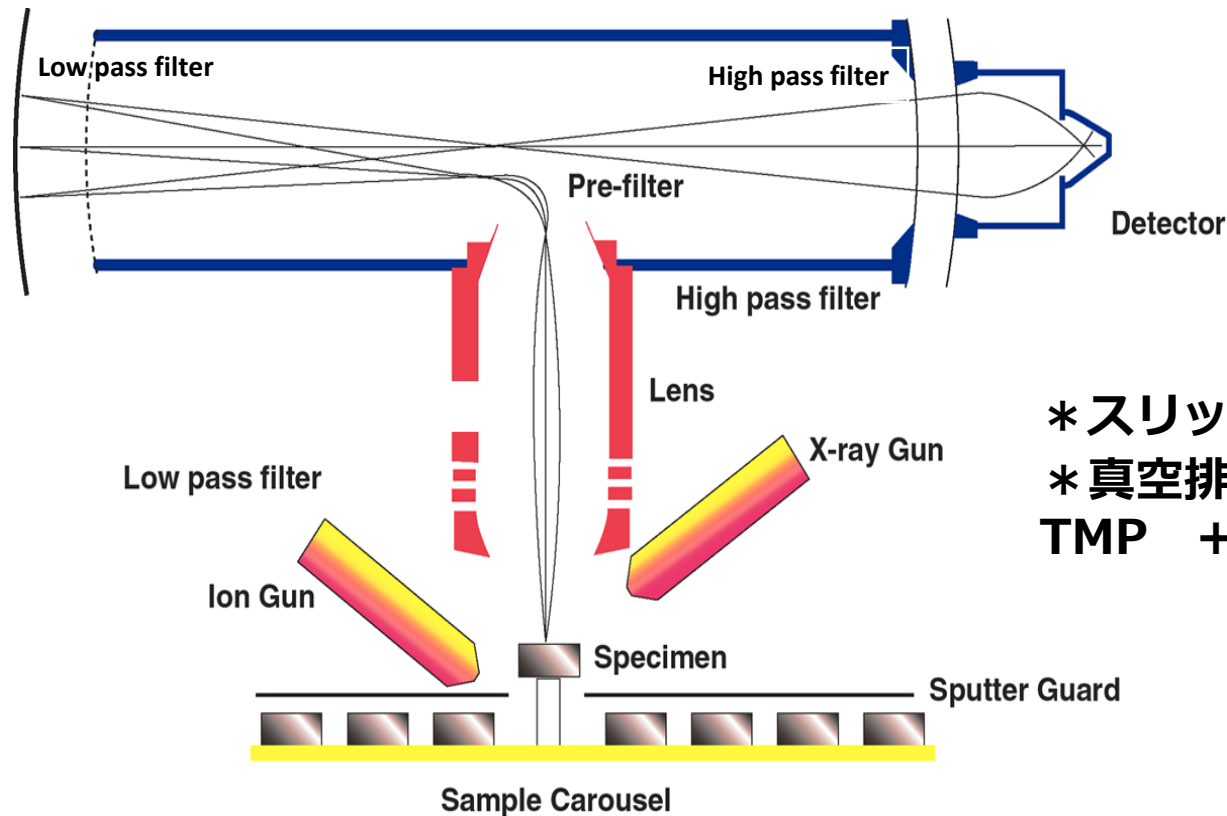
E_b は各原子と酸化状態に固有であるため、この値から表面の元素分析や化学状態の同定が可能になる

島津製作所製：E S C A - 3 4 0 0

1. 導電性・絶縁性材料を問わず幅広い試料
に対応したシステム
2. 簡単操作・高スループット性能
3. 連続無人自動分析で省力化に貢献
4. ランニングコストを考慮した設計
5. 省スペースで設置場所に困らない
6. 拡張性のあるシステム

阻止電場型アナライザー DuPont Analyser

- Analyzer based on the 'Dupont' design with a low pass, high pass filter.

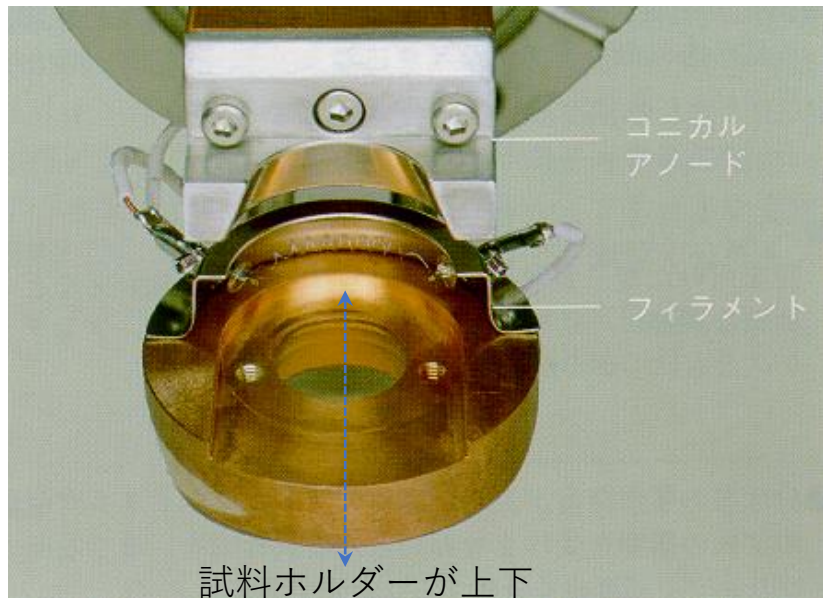


* スリット系がなく**明るい**構造
* 真空排気 250L/s+50L/s
TMP +0-列-ポンプ°

コニカル型X線銃

Al $K\alpha_{1,2}$ 特性X線 : **1486.6 eV**

Mg $K\alpha_{1,2}$ 特性X線 : **1253.6 eV**



* 円錐状アノードが試料を取り囲んだ形状

⇒ **多方向**からX線が試料を照射

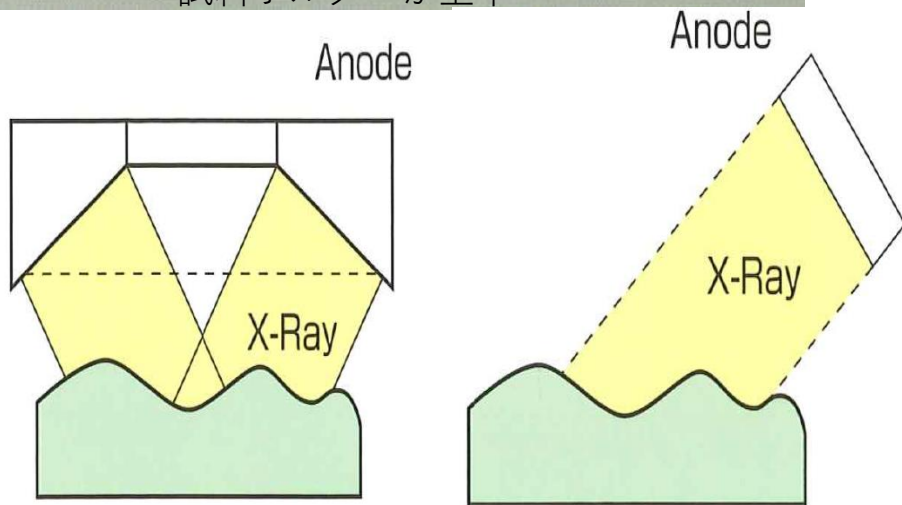
凹凸のある試料に対しても優れた励起効率

* アノードが金属ブロック (Mg / Al :デュアル)

⇒ 特殊な蒸着の必要が無く、洗浄・再研磨

が可能な為、**ランニングコスト低減**に貢

献

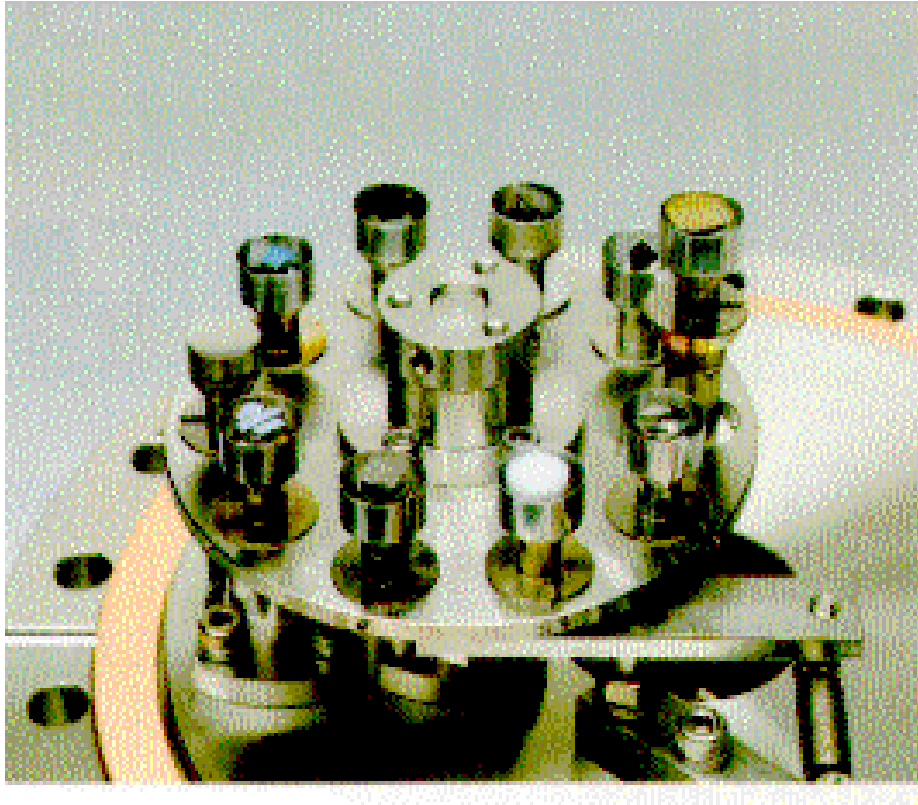


コニカルアノードのX線照射

一般的なX線銃のX線照射



連続自動分析



<多試料交換キット>
* 分析室内

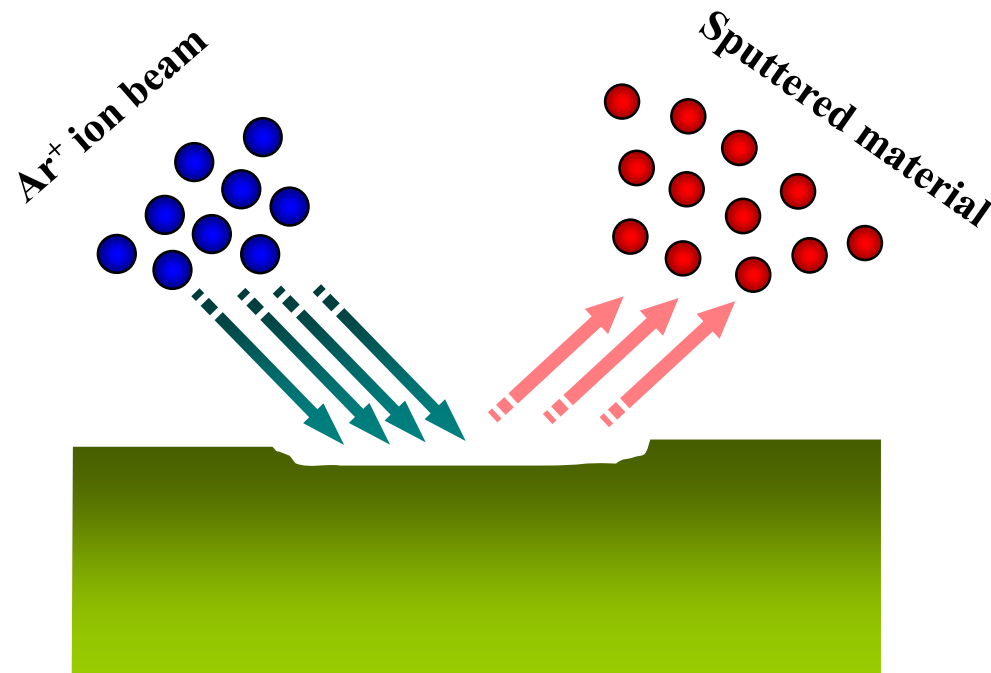
* 分析室内にある多試料交換キットにより最大10試料の自動測定が可能

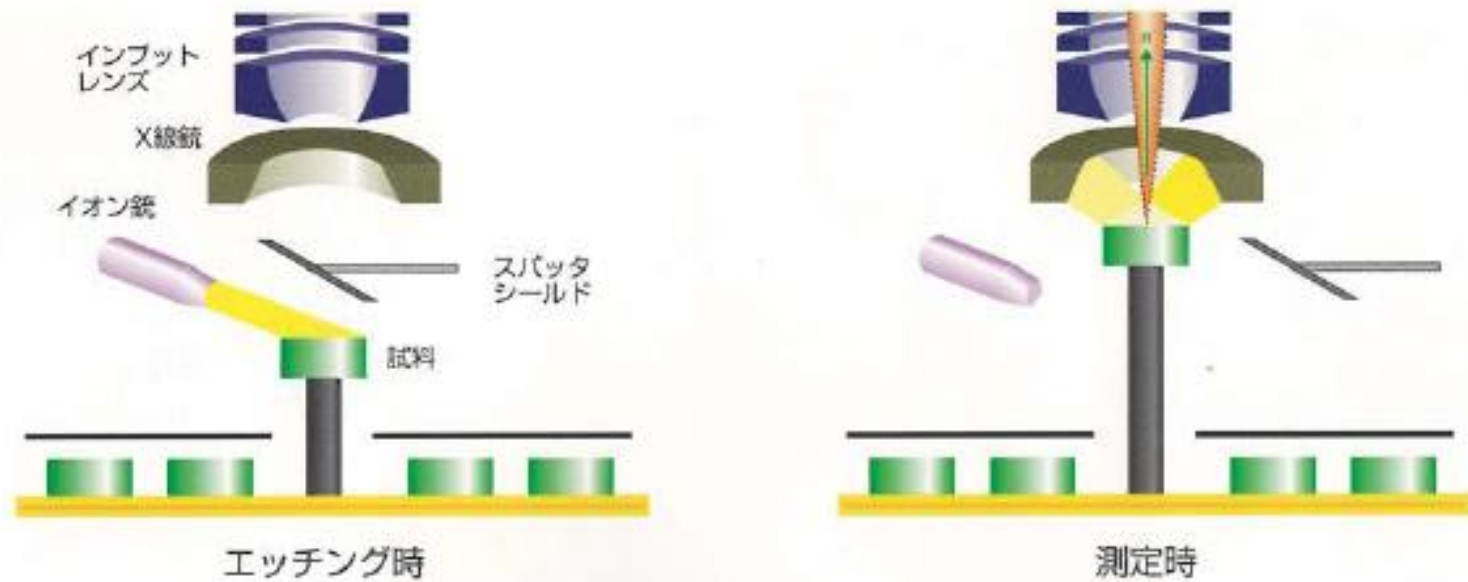
* 最大10試料の自動深さ測定が可能
⇒高真空の分析室で実施
⇒エッチング時有効な試料回転機構搭載

* 自動分析をしながら、データ解析も行える同時並行処理機能

イオンスパッタリングと深さ方向分析

- 500 - 2,000 V程度に加速したアルゴンイオンを物体表面に入射する
- スパッタリング速度： 0.5 - 4 nm/min(SiO_2)
 - 元素種・化学結合状態によってレートは変化する
- イオンスパッタ中に同一分析室内で試料ホルダーを回転させる機能





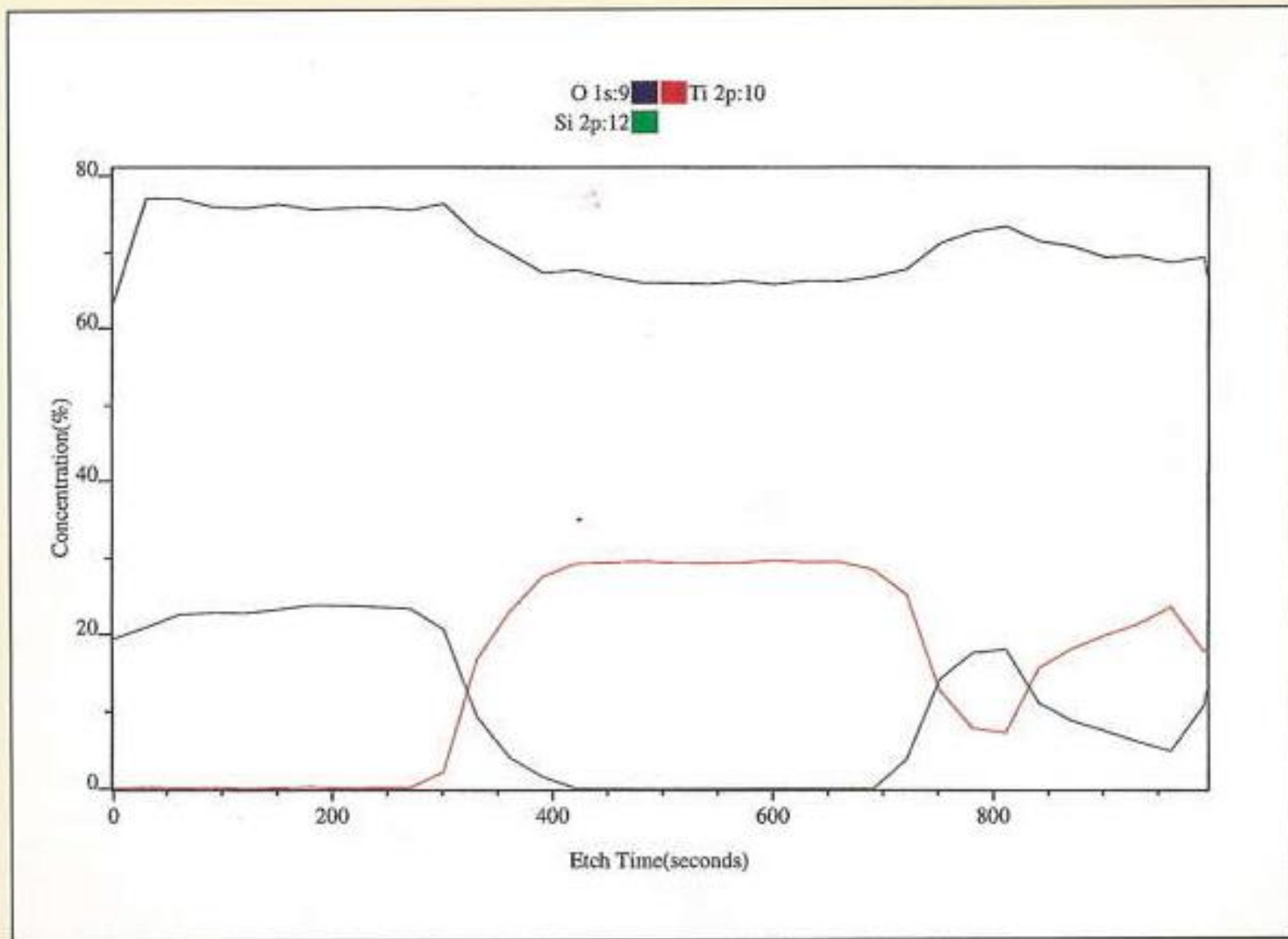
スパッタシールドの動作

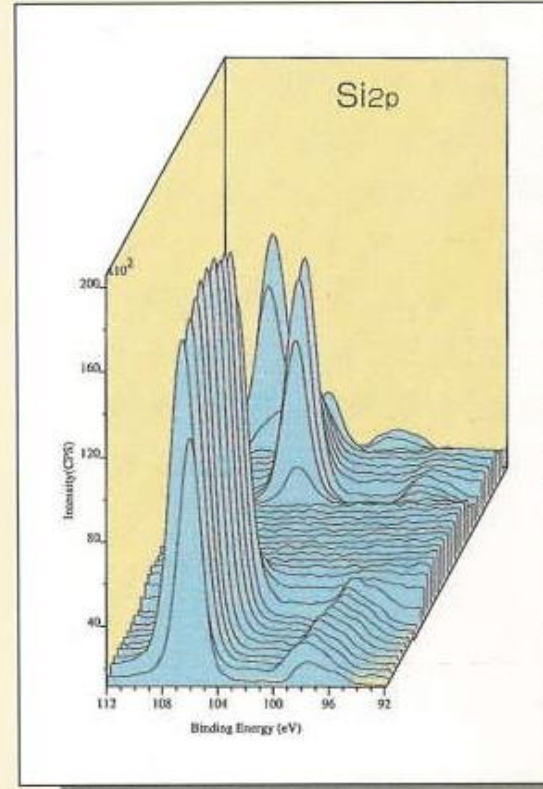
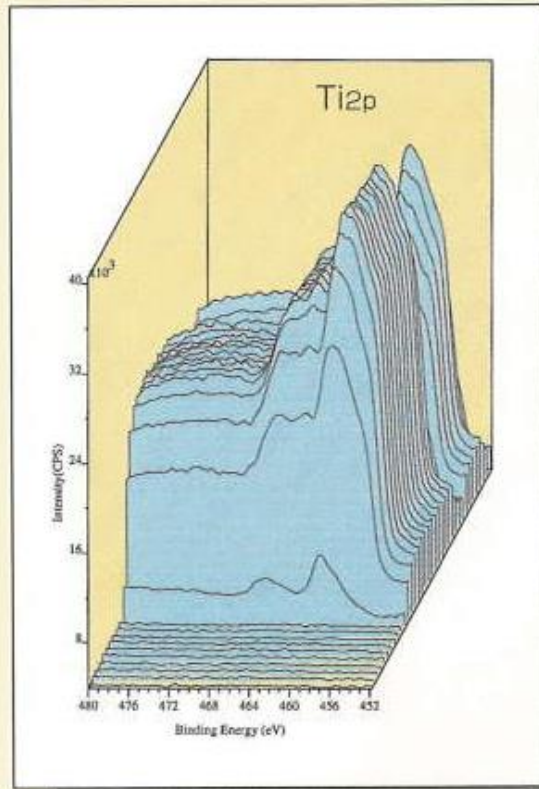
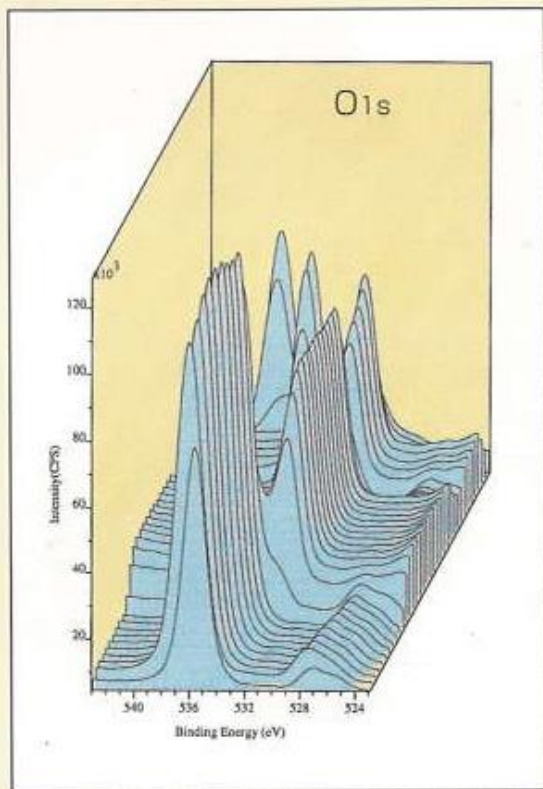
アプリケーションデータ①

ガラスの深さ方向分析

コートガラスの深さ分析例

シリカガラスの上に SiO_2 と TiO_2 を多層膜としてコートしたガラス試料の深さ分析の例です。このような深さ方向への元素分析や状態変化の解析に、絶縁物、導体を問わずESCAは有効です。深さ方向分析は、イオン銃により表面をエッチングして、ESCA測定を繰り返して行われます。



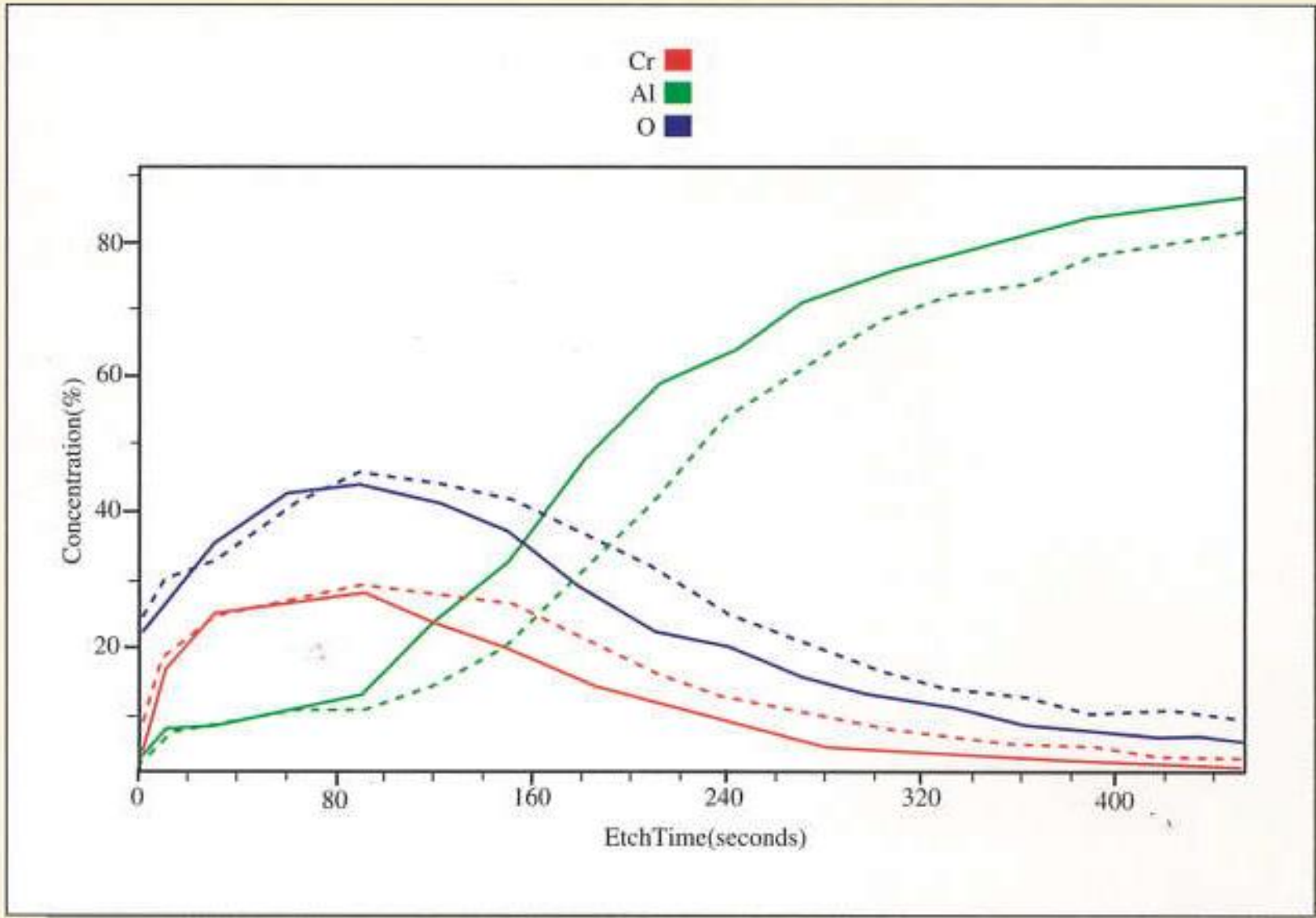


アプリケーションデータ②

陽極酸化アルミの変色の分析

陽極酸化したアルミニウムの色の違いの分析例

(実線) 黄色がかった銀白色部・(波線)赤みがかった銀白色部の2つの試料とも元素の種類や濃度、およびその結合状態にはほとんど差はありませんでした。しかし、深さ分析を行ったところ、酸化クロム層の厚さに差があることがわかりました。



アプリケーションデータ③

高分子のスペクトル

高分子の分析例

表面分析の中でも試料ダメージの少ないESCAは高分子素材の官能基などの表面解析に適しています。

ポリエチレンやポリプロピレンなどのようにCとHだけで構成されていて化学シフトの差のほとんどないような物質においては、荷電子帯の分析でその違いを顕著に見ることができます。

