

掲示板

## 第 50 回表面分析研究会報告 特集「XAFS」

2018 年 2 月 26 日～27 日の二日間にわたり、島津製作所東京支社（東京都千代田区神田）のイベントホールで「第 50 回表面分析研究会」が開催された。今回は XAFS をテーマに、5 名の大学や企業の研究者から最新の技術報告があり、活発な議論が行われた。また、日韓交流として韓国から 2 名の招待講演者を迎えて研究発表を行っていただいたほか、昨年の PSA-17 で Powell 賞を受賞された方の記念講演も実施されるなど、表面分析法を軸に様々な分野での講演が行われた。

(講演委員会)

### 1. 「走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) による高分子材料の局所構造解析」

講演者 菊間 淳 (旭化成)

STXM について手法の特徴と、ポリマーの解析に適用した事例を紹介するものである。

#### 1.1. STXM の特徴

STXM は STEM の X 線版といえ、透過光強度、つまり吸収係数を測定するものである。軟 X 線領域の放射光を中心に発達し、C, N, O など有機化合物の主要元素の吸収スペクトル測定が可能である。サンプルの非占有準位の電子構造に応じた吸収スペクトルが得られ、そのピーク位置、形状から化学状態の情報が得られる。ビームスキャンにより吸収係数マッピングを作成でき、さらに照射エネルギーの異なるマッピング結果を重ねることで、着目部位についてのスペクトル（照射エネルギー-吸収係数）を抽出することが可能である。

STEM と比較し、STXM の空間分解能は数十 nm 程度と劣るが、その一方で、得られるスペクトル構造は STEM-EELS よりも細かいこと、分析時にサンプルに与えるダメージは電子線の五百分の一程度であることが優位点として挙げられる。また、測定雰囲気は真空である必要はなく、He などで置換した大気圧下の測定が可能である。これらの点から、分析手法の棲み分けとして STXM は有機材料や高分子材料の分析向きであり、STEM は無機

材料や金属、半導体の分析向きであるといえる。

### 1.2. 三元系ブレンドポリマーの適用事例

ポリオレフィン (PO) と N 含有ポリマーを混合し、さらに分散性向上のためエラストマーを添加した三元系ブレンドポリマーについて、その分布を STXM で分析した。またエラストマーの種類を変え分散性への寄与を調べた。分析の際にはシート状に形成したポリマーブレンドをクライオミクロームで断面化したものをサンプルとした。

C=C 結合 (285.4 eV) についてのイメージングを行い、特徴的な 3 種のドメインについてスペクトル抽出することで、N 含有ポリマー、エラストマー-PO の分布を得た。得られたスペクトルを各成分のスペクトルの線形結合により再現し、その係数から分布中の分量変化を求めた。

大きな分布構成として、N 含有ポリマーと PO の相分離構造があり、その界面にエラストマーの薄い層が形成している様子が見られた。さらに PO 領域では領域中にエラストマーが微小に相分離して分布している様子が見られた。またエラストマーの種類を変えた場合には、PO 領域において N 含有ポリマーの分布も見られた。STXM の空間分解能の観点から、完全に相溶しているかは議論の余地が残るものの、特定のエラストマーにおいては、PO と N 含有ポリマーを相溶させる効果があることが示された。

執筆者 奥村 洋史 (三菱マテリアル)

### 2. 「蛍光収量法による軟 X 線 XAFS の表面分析の可能性 - 分析深さ、自己吸収効果とその対応について」

講演者 薄木 智亮 (日鉄住金テクノロジー)

固体の表面状態分析として XPS が汎用的に利用されているが、深さ方向分析においては Ar スパッタを用いるため、元素によっては酸化物・水酸化物・硫化物等の化学結合状態が破壊され、還元や価数変化が発生して状態分析の観点で問題がある。そこで化学状態に敏感である軟 X 線 XAFS (XANES) で XPS より深い領域の情報が得られる蛍光収量法 (PFY) について検討を行った。

昨今、XAFS は分析手法として広く用いられるようになってきた。全電子収量法に比べて蛍光収量法が積極的に利用されない理由として、自己吸収と呼ばれる現象によりスペクトルのゆがみが発生し、全電子収量法よりもスペクトルの解釈が困

難であることが挙げられる。しかし全電子収量法は XPS と同様に表面敏感であるため、より深い情報を得られる PFY による表面分析の可能性を検討した。

まず、異なる膜厚の NiO 薄膜において、Ni の L 端の PFY による XAFS の分析深さの測定を行った。XPS とスペクトル形状が似ていることに加え、文献値が多いことから、今回の分析対象としては L 端を選択した。分析深さは Ni L<sub>2,3</sub> 端で急激に V 字変化し、その変化の仕方が Ni L<sub>2</sub> 端より L<sub>3</sub> 端の方が大きく、自己吸収効果をもたらしている。自己吸収効果を補正する方法として、PFY を分析深さ I (ここでは I(PYF)とする) で除する方法が考えられ、この方法では自己吸収のない PFY スペクトルが得られた。

一方、自己吸収効果の補正方法として、I 収量法 (IPFY) も知られている。これは金属元素の吸収端エネルギー領域で O K $\alpha$  強度 (ここでは PFY(O) とする) を測定し、これを用いる方法である。

先述した PFY/I(PYF)は、実試料で正確な I の算出が困難であるため、実用的ではない。しかし、I (PYF) は PFY(O) とほぼ同様の変化をすることから、PFY を PFY(O) で除する方法を自己吸収補正法として提案した。

両方法を NiO とその薄膜について適用したところ、PFY/PFY(O) と IPFY はほぼ同じ形状となり、自己吸収のないスペクトルが得られる PFY/I(PYF) と近いスペクトルが得られた。PFY/PFY(O) は膜厚が変わっても強度に大きく差が出ないのに対し、IPFY (I/PFY(O)) は入射 X 線に対する試料の全線吸収係数に比例するため、膜厚により強度に差が出ていた。

上記の結果を用いて、鉄酸化物の化学状態分析への適用を行った。PFY による Fe L 端では自己吸収の影響により化学状態分析が困難であったが、IPFY (I/PFY(O)) や PFY/PFY(O) スペクトルでは、自己吸収効果の少ないスペクトルが得られ、化学状態分析が可能であった。

薄膜以外のバルク分析では、IPFY および PFY/PFY(O) の両手法ともに適用できると考えられた。ただし、測定時の試料形状 (ペレット、スパッタ成膜条件、粉末等) により PFY のスペクトル形状は大きく影響されるが、IPFY より PFY/PFY(O) の方が強度の影響が小さくなる。

PFY における自己吸収現象の実用的解析において、PFY/PFY(O) は目的原子の線吸収係数を反映し、

IPFY はサンプルの全線吸収係数を反映する。現状では、PFY による表面分析への適用はまだ難しいと思われるが、PFY/PFY(O) を用いることにより、自己吸収効果の影響を低減できる可能性が考えられた。

執筆者 勝見 百合 (YKK 株式会社)

### 3. 「軟 X 線 XAFS による動作中蓄電池への応用と課題」

講演者 中西 康次 (立命館大学)

XAFS は LIB 中の電極活物質の酸化/還元反応の解析に広く用いられ、特に X 線のエネルギーが 4 keV 以上の硬 X 線 XAFS では、シート状電極とアルミラミネートフィルムの簡便なセルで電荷補償を主に担う遷移金属の in situ/operando 条件での観察が可能なることから、LIB 研究に利用されてきた。一方、4 keV 以下の軟 X 線 XAFS は、軽元素の K 吸収端や遷移金属の L 吸収端が測定できるが、アルミラミネートフィルムを透過せず、硬 X 線 XAFS 用のセルが利用できないことなどの理由で、利用数が圧倒的に少ない。

しかし、次世代大容量 LIB 電極では、酸素や硫黄、ケイ素などの軽元素がその反応中心と考えられていることから、新規 LIB 材料の非平衡状態の反応現象を観察するため、in situ/operando 条件で観察が可能なる軟 X 線 XAFS の開発を行っている。

本講演では、独自に開発した LIB 中の軽元素のその場 XAFS 解析技術とその応用例、今後の課題について紹介された。本手法では、軟 X 線領域用 in situ/operando XAFS の電気化学セルにおいて、軟 X 線入射用の窓材に 1~4 keV ではポリイミドフィルム、1 keV 以下では SiN フィルムを用い、フィルムに金属薄膜をスパッタ成膜して集電箔とした後、直接窓材に電極スラリーを塗工する。1~4 keV の測定は立命館大学 SR センターの BL-10, BL-13, 1 keV 以下の測定は SPring-8 の BL27SU で実施し、シグナル検出は部分蛍光収量で行う。

応用例として、LiFePO<sub>4</sub> 正極のリン (リン酸) の充電反応、a-Si 薄膜負極の放電中のケイ素の酸化反応、LiNiCoMnO<sub>2</sub> 正極の酸素による電荷補償機構を観察した事例が紹介された。

また、現状の課題として、窓材が破損してチャンバー内に噴射すると検出器が壊れてしまうため、測定できるビームラインに限られること、活物質が基板に埋め込まれた状態で測定できないこと、

電解液のフッ素系添加剤 (FEC) は X 線ダメージが顕著なことなどが挙げられた。

なお, X 線ダメージについては常に頭を悩ませているが, あまり強すぎない光を用いるように心がけたり, 再現性を 5, 6 回確認したりして, 誤った解釈をしないように注意を払っている。

執筆者 梶原 靖子 (株式会社村田製作所)

#### 4. 「放射光を用いた表面分析によるトライボ現象解析」

講演者 高橋 直子 (豊田中央研究所)

##### 4.1. 講演概要

本講演は豊田中央研究所分析部組織解析研究室の高橋直子様にご講演頂いた。

講演内容は DLC-Si 膜の低摩擦要因解析についてとエンジン油摺動面の Mo 生成物解析についてという二つの分析事例についてであった。

##### 4.2. DLC-Si 膜の低摩擦要因解析

自動車メーカーに求められる課題に燃費・電費の向上があり, その課題の解決方法の中の一つが DLC-Si を用いた摩擦の低減である。DLC-Si では表面における親水性のシラノール基 (SiOH) が低摩擦を発現すると考えられており, それを確かめるため本実験を行った。実験ではシラノール基量と摩擦係数の相関を評価するため, XPS 測定で感度の高いフッ素 (F) を含む物質でシラノール基を修飾して XPS によって検出する誘導体化 XPS と NEXAFS の二つの分析手法によりシラノール基を評価した。誘導体化 XPS により, 試料中の Si 量の増加に伴い F 量が増加する結果が得られ, 試料表面のシラノール基の存在が確認された。また, ブロックオンリング摺動試験により F 量の増加に伴い, 摩擦係数が低下する結果が得られシラノール基が DLC-Si の低摩擦要因であることが確かめられた。また NEXAFS を用いた方法では, Si 量の異なる二つの DLC-Si を評価し, Si K-edge のスペクトル形状の違いを確認した。しかし Si K-edge だけだとシラノール基 (SiOH) と SiO<sub>2</sub> の違いが区別できなかつたため, O K-edge のスペクトルを用いることで試料表面にシラノール基が存在していることが確認できた。現在は, NEXAFS で定量分析を行うまでには至ってはならず今後の課題である。

##### 4.3. エンジン油摺動面の Mo 生成物解析

機械的損失の低減のため, 潤滑油による摺動部の摩擦低減が行われている。そこで摺動部で起き

ている現象の理解のため, 摺動試験中の Operand 分析が求められている。そこで今回 NEXAFS を用いた摺動試験中の Operand 分析を目指し試験機の作製, 評価を行った。試験機として, ALS の真空チャンバー中に摩擦試験機を導入し, 潤滑油を加えて摺動試験を行いながら分析が可能な装置を作製した。operand 分析前の予備測定として, 摺動時間を変えた数種類の摺動後の試料を NEXAFS 測定し, 摺動時間が長くなるに伴い潤滑油中の Mo-DTC が MoS<sub>2</sub>に変化することを確認した。現在は本測定に向けて, 摺動試験の条件検討等を行っている。また, 併せて摺動試験後の試料に対して HAXPES を用いた分析も行われた。HAXPES は従来の lab-XPS より高いエネルギーの X 線を光源に用いる分析手法であり分析深さが深くなる特長を持つ。そこでブロックオンリング摺動試験を行い, 摩擦係数に差の見られた二つの試料について摺動試験後, HAXPES と lab-XPS を用いて潤滑油に含まれる Mo を評価した。lab-XPS では二つの試料についてどちらも Mo のスペクトル形状に違いはなく MoS<sub>2</sub> が検出された。HAXPES では高摩擦係数を示した試料で潤滑油由来の MoS<sub>2</sub> と試験片由来の Mo メタルが確認された。それに対して低摩擦係数を示した試料で潤滑油由来の MoS<sub>2</sub> のみが見られ, 厚い MoS<sub>2</sub> 膜が形成していることが確認された。

執筆者 村谷 直紀 (日本電子)

#### 5. 「放射光軟 X 線吸収分光法による炭素系材料の計測・解析技術の開発」

講演者 村松 康司 (兵庫県立大学)

シンクロトロン放射光を用いた軟 X 線吸収分光法における研究例について講演が行われた。これらは, Advanced Light Source (ALS) BL-6.3.2 と New SUBARU (NS) BL10 とを使用した成果であるとのことであった。

まず, 軟 X 線吸収分光法と第一原理計算を用いてカーボンブラック (CB) や酸化黒鉛の局所構造を解析した事例が紹介された。CB は代表的な黒鉛材料であるが, 構造は複雑で詳細はわかっていない。系統的に CB の C-K 吸収端の XANES スペクトルを測定すると, CB の  $\pi^*$ ピークの幅と高さが CB の表面積に逆比例するのを見出したとのことであった。グラフィイトのモデル構造を用いた DV-X $\alpha$  や CASTEP による理論解析から, 炭素六角

網面におけるエッジ炭素では、 $\pi^*$ ピークの幅は広がり、高さも低くなることが示唆された。機械研磨により粒径を変化させたグラファイトの C-K 吸収端の XANES スペクトルに対して、グラファイトの粒径に直結するエッジ炭素の量を考慮して CASTEP で理論解析すると、粒系が小さい(エッジ炭素量が多い)ほど  $\pi^*$ ピークの幅が広がり、高さは小さくなる傾向を再現できたとのことであった。また、酸化黒鉛では、酸素を含む様々な芳香族化合物との C-K 吸収端の XANES スペクトルの比較や CASTEP による理論解析から、酸素を含むと  $\pi^*$ ピークが高エネルギー側にシフトすることが解析可能であるとのことであった。

次に、絶縁性バルク試料を軟 X 線吸収分光法の全電子収量法(TEY)で測定可能だという事例が紹介された。軟 X 線領域における X 線吸収分光法では、試料電流を計測することで XANES スペクトルが得られる TEY が測定法の一つとして存在する。絶縁性バルク試料を TEY で測定する場合、X 線を照射する領域近傍にカーボンテープ等をつけることでチャージアップを抑制する方法が提案されている。しかし、最近、数  $\mu\text{m}$  程度の絶縁性膜試料である PET を導電性基板に密着させるだけで TEY による C-K 吸収端の XANES スペクトル測定が可能であることを見出したとのことであった。また、PET の膜厚を変化させながら試料電流を測定すると、試料電流と PET 膜厚が Lambert-Beer 則に従うことを見出し、PET の膜厚方向に試料電流が流れる(導電パスが形成されている)ことを確かめたとのことであった。更に、PET 以外の絶縁性バルク試料(紙・布・ポリイミド等)でも導電性基板に密着させるだけで TEY による C-K 吸収端の XANES スペクトル測定が可能とのことであった。しかし、O が多く含まれる試料を高次光が入る BL(ALS BL6.3.2)で測定すると、2 次光による O-K 吸収端が C-K 吸収端の近くに出るため C-K 吸収端の XANES スペクトルがうまく取得できないことがあるとのことであった。一方で、高次光が入りづらい BL(NS BL10)では C-K 吸収端の XANES スペクトルが問題なく取得できるとのことであった。

最後に質疑応答では、絶縁性バルク試料の導電パスや絶縁性バルク試料と導体基板の接触方法について議論がされた。前者では、X 線の侵入深さは数  $\mu\text{m}$  と考えられ、X 線の侵入深さより厚い試料でも電流が流れることから低速の電子によって膜厚方向に導電パスができていいる可能性があること

のことであった。後者では、絶縁性バルク試料をカーボンテープに接着させる、Au 板に接触させて両端をテープで止めるという方法で問題ないことが説明された。

執筆者 西田 真輔 (古河電気工業)