

連載 (エクステンディッド・アブストラクト)

初心者のための実用表面分析講座「分析現場ですぐに役立つ表面分析のノウハウと知識」

## 初心者のための XPS 分析の勘どころ

島 政英\*

日本電子株式会社 SA 事業ユニット

〒196-8558, 東京都昭島市武蔵野 3-1-2

\* mshima@jeol.co.jp

(2018 年 11 月 5 日受理; 2019 年 1 月 29 日掲載決定)

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy: X 線光電子分光法) は AES (Auger Electron Spectroscopy: オージェ電子分光法) や TOF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: 飛行時間型二次イオン質量分析法) とならぶ代表的な表面分析手法の一つである。XPS を用いることにより物質表面の組成分析, さらには化学結合状態の分析を行うことができる。XPS はその取扱いの簡単さ, データベースの豊富さ, 実用的には帯電補正が容易, などといったことから, 表面分析手法の中では最も幅広く用いられている手法である。ここでは, XPS の基本原理, 装置の構成, スペクトルの測定と解析における基本的な留意点, および応用例について述べる。

## Introduction to XPS Analysis for Beginners

Masahide Shima\*

SA Business unit, JEOL Ltd.

3-1-2 Musashino, Akishima, Tokyo 196-8558, JAPAN

\* mshima@jeol.co.jp

(Received: November 5, 2018; Accepted: January 29, 2018)

XPS is one of the surface analysis technique like AES (Auger Electron Spectroscopy) and TOF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry). It is possible to analyze the qualitative, quantitative chemical state of material surface. XPS is the most widely used technique among the surface analysis instrument because is easy operation, fruitful database and easy charge correction method. In this paper the principal of XPS, the configuration of the equipment, the basics of measurement and data analysis and application is described.

### 1. XPS とは

XPS は X 線を試料に照射することで発生する光電子を分光し, 物質表面の定性・定量・化学結合状態などを分析する手法である。XPS は 1950~1960 年代にかけてスウェーデンの Uppsala 大学にて開発された[1]。特に化学結合状態の分析が可能であることから ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) という名称がつけられた。

### 1.1 光電子

X 線を試料に照射すると, 光電効果により物質中から光電子が放出される。光電効果による光電子の放出の過程では, X 線のエネルギー全てが電子の運動エネルギーに変換される。この放出された光電子のエネルギーは照射した X 線のエネルギーを  $h\nu$ , もとの軌道に存在した電子のエネルギーを  $E_{\text{bin}}$ , 物質の仕事関数を  $\phi$ , 放出された光電子のエネルギーを  $E_{\text{kin}}$  とすると, その関係は(1)式のように表わすことができる (図 1)。

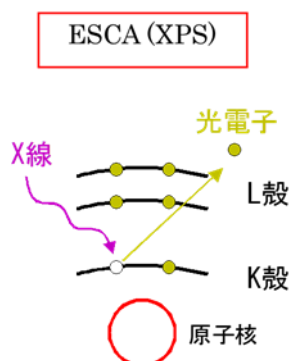


図1 光電子の発生原理 (color online)

$$E_{kin} = h\nu - E_{bin} - \phi \dots \dots \dots (1)$$

(1)式の関係から X 線のエネルギーと放出された光電子の運動エネルギーの値、さらに仕事関数が知られていれば、物質中のある軌道に存在する電子の結合エネルギーを算出することができる。電子の結合エネルギーは元素により固有の値を持つので、物質中に存在する元素の同定ができる(定性分析)。また光電子スペクトルの強度は原子の存在比に比例するため、スペクトル強度に光イオン化断面積などを考慮した感度係数を用いることにより、定量値を算出することができる(定量分析)。また物質の化学状態が変化することにより電子軌道の結合エネルギーは 1 eV 前後のシフト(ケミカルシフト)が生じるため、XPS 装置は分光器として主に静電半球型アナライザーを採用し、エネルギー分解能が 1 eV 以下という高エネルギー分解能での分光ができるようにしており、XPS を用いた分析によりケミカルシフトを捉えることが可能となる。精密なケミカルシフトの計測と広範なデータベース[2]より XPS は化学結合状態分析を行うことができる代表的な手法といえる。

## 1.2 オージェ電子

X 線を試料に照射すると光電子が発生し、これに伴い内殻の軌道にホールが生成される。このホールの緩和は外殻電子の遷移とそれに続く光子、または電子の放出によって行われる。ホールができた後の、電子放出による過程は電子線励起によるオージェ電子分光法で励起される過程と全く同じであり、この場合の励起電子もオージェ電子と呼ばれる。この時オージェ電子のエネルギーは図2で示されるように(2)式のように表わされる。

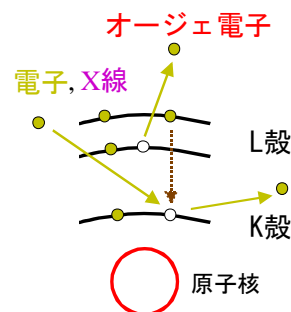


図2 オージェ電子の発生原理 (color online)

$$E_{KLL} = E_K - E_{L1} - E_{L2,3} - \phi \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 $E_{KLL}$  は K 殻の電子がイオン化され空孔になった時に、L 殻の電子が K 殻にできた空孔を埋め、L 殻の電子が原子外に放出された際のオージェ電子エネルギーを意味する。 $E_K$ ,  $E_{L1}$ ,  $E_{L2,3}$  は各々の軌道の結合エネルギーを意味する。

XPS で用いられる静電半球型アナライザーと検出器は一定の運動エネルギーを持つ電子を検出することができるため、X 線を用いる XPS 装置で電子分光を行うと、光電子スペクトルとともにオージェスペクトルも取得される。光電子スペクトルとオージェスペクトルを比較すると、元素によっては光電子スペクトルよりもオージェスペクトルの方が敏感にその化学状態を反映することがあり、XPS の化学状態分析においてもオージェスペクトルを収集、解析することが有効であることがある。ここで(1)式と(2)式を比較すると最も大きな違いは放出される電子のエネルギーに励起源のエネルギーが含まれているか(光電子)、含まれていないか(オージェ電子)ということである。これを利用することで物質に照射する X 線のエネルギーを変化させ、オージェスペクトルと光電子スペクトルの重なりを避けることができる。一般的には Mg と Al の二つの光源(ツインアノード)が用意されており、この分離は二つの光源を使い分けることで行われる。

## 2. XPS 装置構成

### 2.1 X 線管

実験室系の装置においてよく用いられている X 線励起源は MgK $\alpha$ 線と AlK $\alpha$ 線である。これらの特性 X 線のエネルギーは各々 1253.6 eV と 1486.6 eV であるため、全ての元素を分析するために十分なエネルギーを持つ。また、これらの X 線の自然幅は約 0.7 eV と 0.85 eV である。XPS 分析において、得られるスペクトルの半値幅は直接 X 線の自然幅に依存

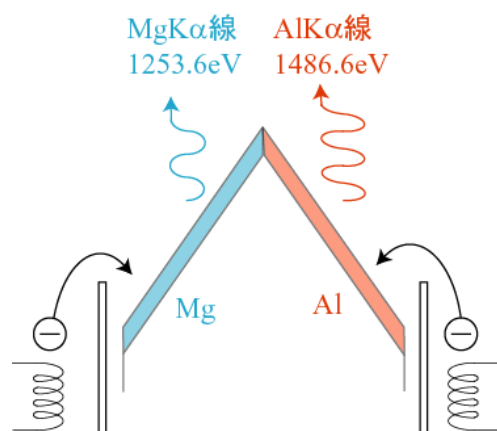


図3 ツインアノードの模式図 (color online)

して変化するため、これらの自然幅が 1 eV 以下であることは XPS に用いる光源として重要となる[3]. 図3に X 線管の模式図を示す.

これはツインアノードと呼ばれるタイプの X 線管であり、アノードが 2 面に分割され、それぞれ Mg と Al が蒸着されているものである. またその先端はフィラメントからの輻射熱や汚染の防止などのため、厚さ数  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔で覆われた構造となっている.

さらに、エネルギー分解能の向上や連続 X 線や不要な他の特性 X 線を除去するため、X 線を直接試料に照射するのではなく、一度分光結晶を用いて単色化してから試料に照射することも行われている [3].

## 2.2 電子分光器

市販の XPS 装置では静電半球型エネルギー分光器が最もよく用いられている. 静電半球型エネルギー分光器は図4に示すような構造を持っており、図中における二つの同心半球の間に電位差をもたせ、一方のスリットから入射した電子のうち一定の運動エネルギーを持つ電子だけを反対側のスリットを通過させ、検出器にて検出することで、電子の運動エネルギーの計測を行う. 分光器のエネルギー分解能については、オージェ電子分光装置では  $\Delta E/E$  が一定になるように設定されるが (CRR モード: Constant Retarding Ratio モード), XPS では  $\Delta E$  が一定になるように設定されることが多い (CAE モード: Constant Analyzer Energy モード). XPS で CAE モードが多く用いられる理由は、XPS スペクトル解析によく用いられる試行関数を用いた波形分離計算を行う際に、測定された全てのピークにおいて分光器由来の幅を常に固定できるためである

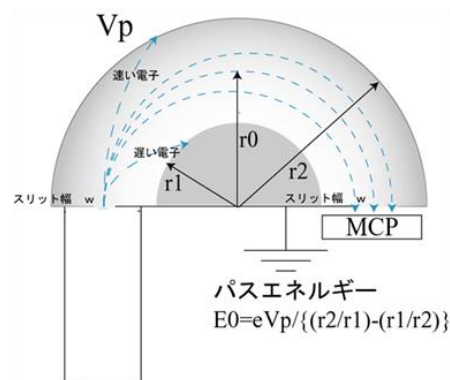


図4 静電半球型アナライザー

[4].

## 3. XPS スペクトル測定と解析

XPS スペクトルは AES や TOF-SIMS のスペクトルと比較すると単純ではあるが、それでも解析が難しいとされることが多い. しかし、基本的なことを押さえ、分析の目的をはっきりさせればスペクトルの解釈は比較的容易である.

### 3.1 定性分析

XPS スペクトルには異なる原理に基づいたいくつかのピークが確認される. 光電効果により放出される光電子. 光電効果により生成されたホールが緩和する際に放出されるオージェ電子. 発生した光電子が物質内部を通過する際に価電子帯の電子の集団励起であるプラズモンを励起しエネルギーを損失したことで発生するプラズモンロスピークなどである. また、照射する X 線を単色化していない場合にはメインの  $K\alpha_{1,2}$  線以外にも  $K\alpha_{3,4}$  線や  $K\beta$  線により励起された光電子ピーク、X 線のターゲットである Mg や Al が酸化していることにより同時に試料に照射される O  $K\alpha$  線により励起された光電子ピーク、またターゲットとして Mg, Al が用いられているツインアノードの場合には、各々の X 線が混入する可能性がある. これらの要因を整理し光電子スペクトル中のピークを同定していく作業を行う必要がある. 実際にスペクトル同定の作業を行う場合には、メインとなるひとつのピークにこだわるのではなく、データベース [5] に記載されているような検出されるべき複数のピークの組み合わせを比較・検討し、元素の同定を行うと間違いが少なくなる. また、光源としてツインアノードを用いている場合には、光源を変更する (Mg  $K\alpha \rightarrow$  Al  $K\alpha$ , Al  $K\alpha \rightarrow$  Mg  $K\alpha$ ) ことで、オージェピークや X 線に由来するピークの振

る舞いが光電子と異なるため、それらの区別ができる。これらを組み合わせてスペクトルを見ていくことにより正確な定性分析を行うことができる。

さらに分光結晶を用いて X 線を単色化したのちに試料に照射することにより、高エネルギー分解能の測定ができるとともに、X 線源に由来する余分なピークを取り除くことも可能となる。

### 3.2 定量分析

XPS や AES などの表面分析装置は一般に定量精度は悪いとされることが多いが、実際の試料の分析においては分析している領域における試料の均一性に問題があることが多い。XPS の分析深さはおよそ数 nm であるため表面の清浄化を行っていない場合には表面にコンタミネーションが付着した状態である。また表面付近に存在しているものほど強度が高くなり、定量値としては高く算出されることとなる。できるだけ正確に定量値を求めるためには、いかに清浄表面を露出させるか、いかに試料処理時や測定時にアーティファクトをなくすか、などを押さえておく必要がある。1 点目の清浄な面を露出させる代表的な手法としては、イオン銃を用いた試料表面のエッチングがある。イオン銃は市販の XPS 装置のほぼすべての装置に付属している。これにより試料をクリーニングすることにより、試料表面のコンタミネーションが取り除かれるためより定量精度は向上する。ただし、イオンエッチングを行うと、酸化物試料では還元が生じることもあり、合金のような試料では選択スパッタリングといった現象が生じることもあるため、このような場合には文献[6]を参照し適切に対処する必要がある。イオンエッチングの他に清浄表面を露出させる方法としては、バルク試料であれば測定直前にヘキ開すること、粉末試料であれば乳鉢などを用いて 2 次粒子を粉砕することなどがあり、表面のコンタミネーションをある程度除去することも可能である。また、ポリマーのようなサンプルの場合には有機溶剤によるサンプルの洗浄が有用であるケースが多い。XPS のような表面分析装置の場合には「そのまま測る」ということが重要な場合も多くあるが、分析の目的に合わせ、以上のような試料の前処理を行うことも重要である。

### 3.3 化学結合状態分析

物質の化学結合状態分析を行うためには XPS が用いられるといわれるほど、よく行われる解析法で

ある。ここで化学結合状態分析というと波形分離計算を思い出し、難しいと感じられることも多いかもしれない。しかしながら、XPS の化学結合状態分析を行う際に重要な点は測定時における帯電の抑制と、解析時におけるデータベースの活用である。これら 2 点をしっかりと押さえておくことにより、簡単に化学結合状態分析を行うことができる。まず、帯電の影響について述べる。XPS における帯電の影響は大きく 2 種類に分けることができる。一つがピーク位置のシフトであり、もう一つがピーク形状のゆがみである。ピーク位置のシフトは X 線の照射により、試料から光電子などが放出されるため、試料が正に帯電することによって起こる。この正の帯電によって、スペクトルが高結合エネルギー側にシフトする。ただしこれはスペクトル全体が一様にシフトするため、例えば試料表面に付着したハイドロカーボンのコンタミネーションや他の信頼できる内部標準となり得る光電子ピークを用いて測定後のピーク位置を補正することにより、多くの場合そのまま解析が可能となる。もう一つのピーク形状のゆがみは、図 5 に示すように試料の凹凸や、X 線の強度分布などによって引き起こされる。分析領域の範囲内においてチャージ量が異なると、測定によって得られる光電子スペクトルの位置が変化してしまうために、それらを足し合わせたスペクトルは本来の形状とは異なってしまふ。このような原因で得られたスペクトル形状は測定後のスペクトルから補正することはできないため、測定時にサンプリングの工夫をすることや、中和銃を用いることで differential charging を補正したうえで測定を行う必要がある。

次に化学結合状態分析におけるデータベースの利用に関して述べる。XPS における化学結合状態分

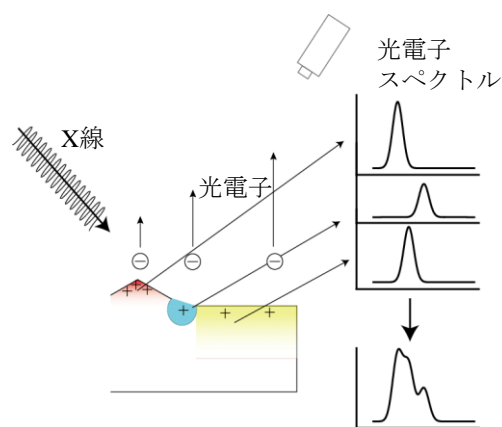


図 5 differential charging の模式図

析は基本的には化学結合状態が変化すると、ピーク位置がシフトする（ケミカルシフト）ということを利用して、このことから、アメリカ国立標準技術研究所：NISTが公開している XPS のデータベース [2] などが非常に有用となる。これはこれまで XPS で測定された様々な化学結合状態に対応する光電子ピークの位置が対応付けられているため、測定したスペクトル（絶縁物の場合には帯電の補正を行った後）のピーク位置を読み、データベースに記載されているピーク位置との照合を行うことにより、測定を行った物質がどのような化学結合状態であるか判断することができる。

データベースは XPS の汎用性の高さを示すものであり有効に活用できるものである。一方で、データベースの内容の豊富さからある化学結合状態に対応するピーク位置が大きくばらついていることで、化学結合状態の判断に困ることも多い。そのような場合には、実際に標準スペクトルを取得しておき、ピーク位置だけでなくピークの半値幅や微細構造などの形状と合わせて考察することによりその判断が容易になることが多い。また、化学結合状態の変化により光電子ピークの位置や形状の変化が少ないことがある。このような場合にはオージェスペクトルを用いて化学状態の解析を行うことが有効である [7]。

## 4. 測定例

### 4.1 ポリマーフィルムの表面処理の分析

ポリマーのフィルムに対してコロナ放電などの表面処理を行うことにより、フィルムに親水性や疎水性を付加し、接着性などの物性を変化させることがよく行われている。この表面処理の評価のために XPS が用いられることも多い。XPS で図 6 に示す polyethylene terephthalate を分析すると、図 7 のようなスペクトルが得られる。

図 6 および図 7 から PET が持つ各官能基に対応して C1s スペクトルが分裂している様子が確認できる。C1s スペクトルでは右からそれぞれ C-C, C-O, COO に対応するピークである。また C1s スペクトル中の各ピークの面積強度は原子濃度比に比例している。このように XPS を用いることにより、ポリマーに存在する官能基とその量を調べることができる。このことから、化学構造式がわかれば、XPS によって得られるスペクトルはおおよそ想定できるが、未知のポリマーを同定することは難しい。このような特長と表面領域の測定が行えることから、

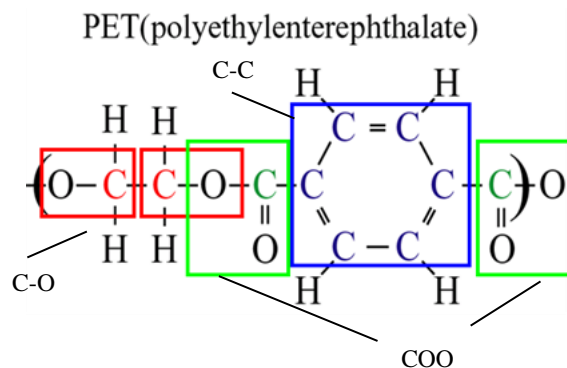


図 6 PET の化学構造式 (color online)

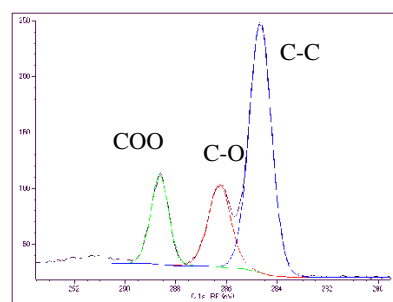


図 7 PET の C1s XPS スペクトル (color online)

XPS で最も便利な使い方は、既知の物質に対してある処理をした場合に、どのような変化が生じているかを調べることである。図 8 に PET フィルムに対して表面処理を行った試料とリファレンスとして表面処理を行っていない試料の C1s スペクトルを示す。

図 8 からこの時に行った表面処理により特に C-O の官能基が特徴的に増加している様子が観察される。ここで、C-O という官能基は極性を持つものであるため、このフィルム表面は表面処理によって親水性を付与されていることがわかる。

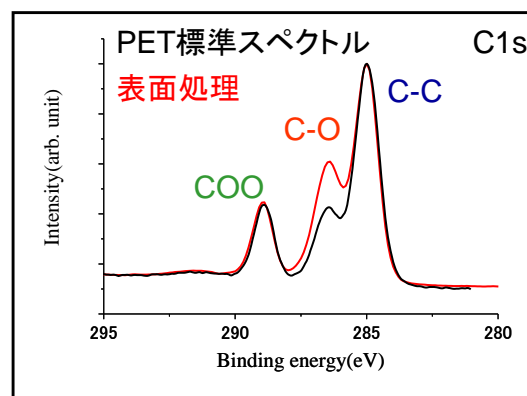


図 8 表面処理された PET の C1s XPS スペクトル (color online)

## 4.2 深さ方向分析

XPS の代表的な使用方法の一つにイオン銃による試料のエッチングと XPS による測定を組み合わせることにより、深さ分解能が数 nm で深さ方向への元素の分布や化学結合状態の分布を調べることができる手法がある。図 9 は試料をエッチングするためのイオン銃の一つであるカウフマン型イオン銃の写真である。

このタイプのイオン銃は表面分析装置に用いられるイオン銃の中では、エッチングレートが早く、最大  $\text{SiO}_2$  換算で 100 nm/min を超えるようなレートも出すことができる。図 10 にガラス上に  $\text{SiO}_2$  と  $\text{TiO}_2$  をそれぞれ 1 層約 100 nm として 9 層ずつ積層させて作成した反射防止膜の深さ方向分析結果を示す。

図 10 に示すように XPS による深さ方向分析を行うことにより、多層膜の試料における層構造の確認、層の定性・定量分析を数 nm という深さ分解能で分析を行うことが可能であることがわかる。この試料では各層がほぼ同じ厚みの膜であること、組成は各層においてほぼ同一であること、各層の界面にだれがなくきれいな積層構造となっている様子が確認できる。

## 5. まとめ

本稿では XPS の原理、測定、解析事例と留意点を紹介した。XPS は測定が容易であるために、幅広く使用されている装置であり、様々な分野に適用されている。それだけに、解釈が難しい分野での測定も行われることが多いが、そのような場合には一つ一つ基本的な内容に立ち返り解釈し直すことも必要となる。



図 9 カウフマン型イオン銃 (color online)

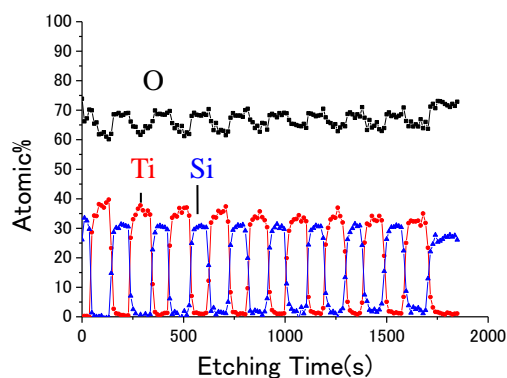


図 10 反射防止膜の深さ方向分析結果 (color online)

本稿が XPS を用いた分析に役に立てば幸いである。

## 6. 参考文献

- [ 1 ] K. M. Siegbahn, Nobel lecture (1981).  
([http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1981/siegbahn-lecture.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1981/siegbahn-lecture.html)).
- [ 2 ] NIST, XPS database. (<http://srdata.nist.gov/xps/>)
- [ 3 ] 表面分析技術選書 X 線光電子分光法, 日本表面科学会編, 丸善 (1998).
- [ 4 ] 化学総説 16 電子分光, 日本化学会編, 学会出版センター (1976).
- [ 5 ] JEOL, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (1991).
- [ 6 ] 橋本哲, 表面科学 25, 198 (2004).
- [ 7 ] 島政英, 日本電子 EPMA 表面分析ユーザーズミーティング資料 (2013).

## 査読コメント, 質疑応答

### 査読者 1. 匿名

XPS の基本原理から装置の構成および測定・解析時の注意点まで幅広く紹介されており、有用な情報のため掲載すべきと判断します。対象が初心者のため、誤解などを与えないように一部の改訂をお願いいたします。

#### [査読者 1-1]

1.1 節に「強度は原子濃度比に比例する」との記述がありますが、この表現ではたとえば  $\text{SiO}_2$  の場合に、 $\text{Si}$  のスペクトルの強度と  $\text{O}_2$  のスペクトルの強度が 1:2 になるような印象を受けます。換算に感度係数が必要なことから、「濃度比に比例する」のではなく同一元素の「存在比に比例する」とされた方が良いかと思えます。

また、強度から濃度への換算について「装置関数など」とありますが、この時に一番影響が大きいのは、光イオン化断面積などを考慮した「感度係数」であり、こちらを考慮した記述にすることをお勧めします。強度から算出されるのは「定量値」ではなく「濃度 (原子百分率)」であり、このように結果を数値で表して比較・評価できるようにすることが「定量分析」であると思えます。

#### [著者]

濃度比から存在比へ変更、濃度に変換する際の重要なパラメーターはイオン化断面積と強調するように文章を変更しました。

#### [査読者 1-2]

1.1 節の化学結合状態分析について、アナライザーの性能と物質のケミカルシフトの関係の記述に少し違和感があります。高エネルギー分解能のアナライザーがあってケミカルシフトが観測できるのではなく、ケミカルシフトを観測するために高エネルギー分解能のアナライザーを使うのだと思えます。

#### [著者]

歴史的には分解能が上がっていった結果ケミカルシフトが見えてきたという解釈をしていましたが、現在における装置のデザインはケミカルシフトを見るために適切な分解能を出すように設計しているため、ご指摘のように文章を変更しました。

#### [査読者 1-3]

2.1 節に X 線源のウインドウとしてのアルミニウム箔に関する記述がありますが、フィラメントから (試料へ) の輻射熱を防ぐ効果はあるのでしょうか。汚染に関して、いまの記述だと、フィラメントからの汚染防止とも読み取れますがその意図でしょうか。もしも試料室からの汚染防止であれば、「アノードの汚染防止」がわかるような記述に変えることをお勧めします。

#### [著者]

フィラメントから試料への輻射熱、汚染防止との意味です。試料からアノードへの汚染防止は意図していないため、そのままとしました。

#### [査読者 1-4]

3.3 節の「デファレンシャルチャージ」は無理にカタカナにするよりも英語表記「Differential Charging (不均一帯電)」とした方が良いかと思えます。

一方で、凹凸に起因するスペクトルのゆがみは「Differential Charging」とは異なる、と私は認識していますが、いかがでしょうか。この場合は、中和銃ではなく、試料の方向を変えて、スペクトルのゆがみの変化が起こるかどうかで判断することになると思えます。形状による不均一帯電とその解決策として中和銃を用いている論文か記事などがあれば、教えていただけますでしょうか。

#### [著者]

Differential charging を英語表記にしました。

試料の導電性の違い、光電子の発生量の違い、照射 X 線の分布 (試料の凹凸は広義には照射 X 線の分布に含まれると考えています) すべてを区別せずに、differential charging としました。このあたり明文化されている文献や記事については見つけておりませんので、今後の課題とさせていただければと思います。

#### [査読者 1-5]

3.3 節で「光電子ピークの位置や形状の変化が少ないことから」とありますが、これは遷移金属に限った現象ではないと思われます。むしろ、遷移金属の中には Fe, Cu などのように形状で化学状態分析に役立つものもあります。一方で、Na などは遷移金属ではありませんが、光電子ピークの位置や形状

の変化が少ないので、オージェパラメータによる解析が有効です。

ここは遷移金属に限らずに「光電子ピーク的位置や形状の変化が少ない場合」にオージェパラメータで解析できる場合もあることを記述することをお勧めします。

**[著者]**

遷移金属に限らない記述にしました。

**査読者 2. 阿部芳巳 (三菱ケミカルハイテクニカ)**

初心者に向けて XPS 分析の要点がまとめられており、初心者に限らず熟達者にも有用な資料です。ただし、JSA への掲載を推薦する前に、幾つか検討いただきたい点があります。

**[査読者 2-1]**

3.2 節で“XPS の分析深さは約 6 nm であるため”とありますが、6 nm とみなせる場合の前提条件を記載するか、より一般的な範囲で分析深さを表記してください。

**[著者]**

正確さよりも概念の把握することを目的とした文章であるため、6 nm という具体的な数字から数 nm という一般的な表記に変更しました。