

技術報告

XPS による Cu/ゼオライトの照射損傷

堂前 和彦

(株)豊田中央研究所 技術開発研究室

〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41-1

はじめに

近年、スペクトルデータベースの構築や ISO TC-201 の活動において励起源によって生じる試料の照射損傷の問題が取り上げられるようになってきている[1,2]。XPSは表面分析手法の中では照射損傷の比較的少ない分析法として認識されているが、一部のポリマーでは特定元素の減少やスペクトル形状の変化のような照射損傷が報告されている[3-5]。多くの場合、このような照射損傷の原因となるものは、X線源からのX線、熱輻射または2次電子であると考えられている。今回、Cu/ゼオライト系触媒のXPS分析において、試料表面でのチャージアップの違いが照射損傷に大きく影響する例を見出したので報告する。

実験

試料に用いたゼオライトは ZSM-5 で Si/Al 比は 20 のものである。Cu をイオン交換法によって担持した後に、大気中で 500℃の熱処理を行った。さらに、熱による影響をみるため大気中で 600, 700, 800℃の熱処理を行った。その後ペレット成型した試料を両面テープで試料台に固定して測定した。

測定には PHI 社製 model 5500MC を用い、X線源には MgK α 線(400W)を用いた。測定では中和用電子銃の使用/未使用による違いを調べた。中和銃を未使用の場合は、試料は約 6eV チャージアップし、使用の場合はチャージアップが約-1eV になる条件で測定を行った。ピーク強度は面積から求めた。

結果

図 1 に中和銃使用/未使用時の Cu $2p_{3/2}$ スペクトルを示す。いずれの測定においてもサテライトピークは認められず、Cu は1価の状態

で化学状態に違いはなかった。中和銃を使用したスペクトルはピーク幅が増加しているが、他の元素のピークも同様に広がっていることから、中和にむらがあったためと考えられる。図 2 に中和銃の有無による Cu ピーク強度の熱処理温度変化を示す。いずれの試料も、中和銃を使った条件の方が Cu 強度が高くなっていた。これはゼオライト中で Cu は正イオン状態になっていることから、中和銃を使わず試料表面が正に帯電した場合にその電場によって Cu イオンは試料内部へ移動し、その結果 XPS ピークの強度が低下したものと考えられた。

また、熱処理温度が高くなるほど電子銃使

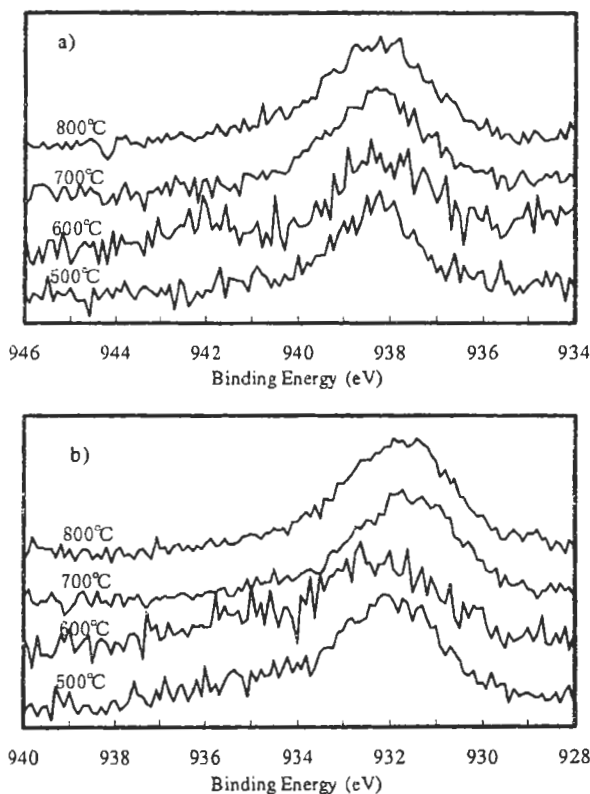


図 1 Cu $2p_{3/2}$ XPS スペクトル
a) 中和銃未使用, b) 中和銃使用
ピーク高さを同一にして表示してある

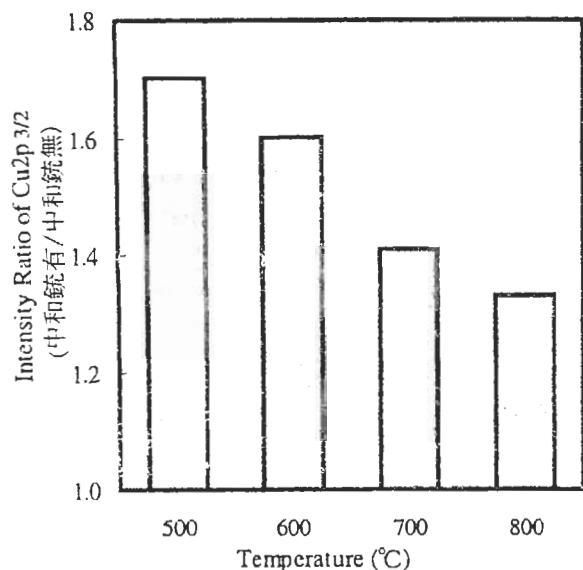


図 2. 中和銃使用の有無による Cu_{2p_{3/2}} ピーク強度比

用の有無による違いが小さくなった。Cu 強度変化は Cu イオンの移動のしやすさを反映しているとみなされるので、熱処理温度が高くなるほど Cu イオンがゼオライトの骨格に固着していると推察される。

このような試料表面近傍の電場によるイオンの移動としては、ガラス中に固溶したアルカリ元素の AES 分析がよく知られているが、単色化されていない X 線による XPS 分析では、表面のチャージアップが数 eV であるため、このようなイオンの移動はあまり知られていない。今回の Cu/ゼオライトでは、イオン交換した Cu が非常に移動しやすい状態であったか、またはゼオライト表面での電場が強かったと考えられる。

従来 XPS では、X 線源からの X 線、電子線照射または熱輻射が試料損傷に大きく影響すると考えられていたが、それ以外の要因によっても試料損傷に影響の出る系を見出した。このことは、測定が試料に与えるダメージを評価する際の考慮すべき測定条件として、X 線源に由来する条件以外の多くのパラメータに注目する必要のあることを示唆している。

参考文献

[1] 中村誠, 鈴木峰晴, *J. Surf. Anal.*, 2, 398

(1996)

[2] Preliminary TASSA Report, *J. Surf. Anal.*, 2, 469 (1996)
 [3] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, 2nd ed.*, John Wiley & Sons, Chichester, England, 1990, chap. 9.
 [4] D. R. Wheeler and S. V. Pepper, *J. Vac. Sci. Technol.*, 20, 226 (1982)
 [5] 三浦薫, B. V. Crist, 第 16 回表面科学講演大会要旨集, 67 (1996)

Damage of Cu/zeolite by XPS

K. Dohmae

Toyota Central R&D Lab., Inc.
 41-1, Yokomichi, Nagakute, Nagakute, Aichi
 480-11, Japan

The damage of Cu intensity decrease in Cu/zeolite samples by XPS is discussed. It is recognized that X-ray, electron beam, and thermal radiation from X-ray gun induce damages for samples especially polymers, catalysis in XPS measurement. The Cu intensities measured without electron neutralizer were less than those measured with electron neutralizer. It is considered that the Cu ion is moved by electric field near sample surface.

質疑応答 : 査読者 飯島 (JEOL)

三浦 (トクヤマ)

1 飯島: Cu の XPS 測定時の損傷に関しましては今まで多くの報告があります。これらの報告では損傷の原因としまして、電子線照射、熱、X 線、および表面付着炭化水素があります。しかし、主原因としましては電子線でありませぬ。電子線照射の時間変化、または照射量に対しての変化はどうでしたでしょうか。

著者: Cu 量が微量なため電子線照射量等による変化は見えておりませぬ。また、一般的な損

傷は化学状態変化の伴ったものをさしており、その主原因はご指摘のとおり電子線であると思います。ここで報告した損傷はイオンの移動による強度変化であり、これは試料表面の電場によるものと考えています。

2 飯島: イオン状態の試料内部への移動を述べていますが、イオン状態が存在するのでしたら Cu_{2p_{3/2}} ピークに特徴的なサテライトピークが得られるはずですが。ピーク形状に変化は観測されましたか。

処理温度を考えますと、Cu の価数に変化が生じると思いますが、Cu 1 価の状態しか測定できなかったと書いてあります。スペクトルはどうだったのでしょうか。

三浦: XPSに関する報文ですので、ぜひ、スペクトルを載せてください。

著者: ご指摘のようにスペクトルを掲載しました。Cu の状態に関しては、Cu_{2p_{3/2}} のサテライトが無いことと Cu LMM スペクトルの形状(未掲載)から1価であると判断しました。ただ、測定時間が少し長い(数十分)、測定初期に状態変化している可能性はあります。

3 飯島: 試料のセット方法が記述されていません。セット方法の違いで得られる光電子ピーク強度に変化が生じます。このことは帯電によるものです。

三浦: 強度比を用いて評価されていますが、ピーク高さと解してよろしいのでしょうか。ピーク面積で評価するとどのような結果になるのでしょうか。また、中和銃無の場合には、帯電によりピークがブロードになり、その結果、ピーク高さが中和銃有に比べて低くなっているということはないのでしょうか。

著者: 私のミスで、試料のセット方法の記述を忘れました。また、強度比の求め方に関する記述が不十分でした。正確には各元素の面積強度から定量計算を行い、その Cu 量の比を用いています。ですから、飯島さんのご指摘のように帯電によりスペクトル強度が変化したとしても Cu の定量値には大きな影響はないと考えています。

4 三浦: 中和銃の有無の比ではなく、各々の絶対値で評価するとどうでしょうか。電場によるイオンの移動度に温度依存性が見られるのではなく、熱処理時の拡散の程度が、温度によって異なるということはないのでしょうか。また、電場によるイオンの移動と考えた場合、この現象は可逆あるいは不可逆のいずれでしょうか。

著者: 各試料の Cu 量にはばらつきがありました。この原因が温度依存なのか試料間でのばらつきなのかは不明ですが、そのために上記のような解析を行いました。可逆性に関して厳密なチェックは行っていませんが、中和銃使用の有無に対応して Cu の強度が増減することは確認しています。

5 飯島: 有機物ならびに Cu の XPS 測定中の損傷に関しては多くの学術論文があります。これらを紹介しておいてください。

著者: 少しですが、ポリマーの照射損傷に関する文献を紹介しました。