

X 線光電子分光分析(XPS)技術研修報告 - 帯電現象の比較 -

○大村 和世^{a)}、雁部 祥行^{b)}、岩渕 仁那^{c)}、水戸部 祐子^{d)}、羽持 麻衣子^{e)}

^{a)}東北大学金属材料研究所、^{b)}東北大学多元物質科学研究所、^{c)}岩手大学理工学系技術部、

^{d)}岩手大学理工学系技術部(現・東北大学大学院医学系研究科)、^{e)}宇都宮大学機器分析センター

1. はじめに

X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) は、試料最表面 (数 nm) の組成や化学結合状態を評価できる強力な分析手法であり、電池や触媒をはじめとする先端材料研究において不可欠な存在である。一方で、本手法は測定原理、条件設定、およびデータ解析に関する深い理解が求められる専門性の高い手法であり、正確なデータ解釈には十分な知識と経験が必要とされる。

東北大学では、コアファシリティ構築支援プログラムの一環として、近隣大学へ技術職員を講師として派遣し、人材育成や技術交流に係る取り組みを行ってきた。2024 年度および 2025 年度は、大村と雁部が講師となり、岩手大学における XPS 解析技術の向上を目的とした技術指導を実施した。担当技術職員や装置を使用する学生を対象に、基礎原理の理解から測定条件の設定方法、データ解析時の注意点まで体系的な指導を行った。特に 2025 年度は、より実践的な技術習得を目指し、高分子材料や絶縁物など、測定・解析に注意を要する試料の実測を通して、測定条件が結果に与える影響を考察した。本報告では、その中で特に興味深い挙動を示した「Al 材表面の自然酸化膜」に着目する。参加者がそれぞれの所属機関(装置)で取得したデータを比較・検証し、XPS 測定時に発生する帯電現象のメカニズムと、測定・試料固定時における注意点について考察した結果を報告する。

2. 測定

参加機関および測定条件を Table 1 に示す。X 線源には、いずれの機関も単色化 Al K α 線を使用した。試料には、示差走査熱量測定(DSC)用 Al クリンプセルのカバー(島津製作所製、S201-52943)を用いた。前処理なし

Table 1 各機関の測定条件

Institute	Apparatus	X-ray power (W)	Analysis area (μm)	Pass energy (eV)	Energy step (eV)	Dwell time (ms)
A	Ulvac PHI Versa Probe I	25	$\phi 100$	23.5	0.1	50
B	Ulvac PHI Versa Probe II	25	$\phi 100$	58.7	0.125	20
C	Ulvac PHI Versa Probe II	25	$\phi 100$	58.7	0.125	20
D	Shimadzu-Kratos Axis-Ultra DLD	75	300 x 700	20	0.1	200

(As-received)の状態に測定に供した。試料の固定方法として、①金属マスク、②カーボンテープ、③絶縁性紙基材両面テープの 3 種類を用いた。①および②では帯電中和の「有無」による影響を評価し、③では「中和有り」で測定を行った。得られたデータの処理は、機関 A-C では PHI MultiPak、機関 D では CasaXPS を用いて行った。Al 2p スペクトルのピーク分離にあたっては、Al 金属(Al^0)に帰属されるピークを非対称形、酸化物(Al^{3+})等に帰属されるピークを対称形とし、2p $_{3/2}$ と 2p $_{1/2}$ の面積比を 2:1、エネルギー差を 0.44 eV に固定してフィッティングを行った。

3. 結果

Fig. 1 に試料固定の模式図、および各機関で観測された Al2p スペクトルを示す。いずれの条件でも、低結合エネルギー側に金属由来のピーク、高結合エネルギー側に酸化物由来のピークが検出されたが、固定方法および帯電中和の有無によってスペクトル形状は大きく異なっていた。傾向として、①金属マスクおよび②カーボンテープで固定し、かつ帯電中和を行った条件では、金属ピークと酸化物ピークの

エネルギー差が小さくなり、両ピークが重なり合う挙動を示した。

各測定条件における金属と酸化物の $\text{Al}2p_{3/2}$ ピークのエネルギー差(化学シフト)を Fig. 2 に示す。文献では、このエネルギー差は 2.7 eV 前後と報告されている[1-3]。測定条件とエネルギー差の関係は全機関で共通の傾向を示しており、①マスク(中和無)、②カーボンテープ(中和無)、および③両面テープ(中和有)において、文献値とよく一致する結果が得られた。

一方で、ピークの重なりが見られた①マスク(中和有)および②カーボンテープ(中和有)では、エネルギー差が文献値よりも有意に小さく、かつ機関によるばらつきも大きかった。これは、導電性のある Al 基板とホルダーが導通している状態で中和電子(およびイオン)を照射したため、最表面の絶縁性酸化膜(厚さ約 4 nm と推測[4])に対して過剰な中和が生じ、局所的な電位歪みが発生したことが原因と考えられる。

以上の結果から、金属表面に薄い絶縁性被膜が存在する試料を測定する場合、「完全に導通を取った状態で中和を行わない」か、あるいは「あえてホルダーと絶縁した状態で固定し、帯電中和を行う」ことが、正確なデータを得るために適切であると結論付けられる。

4. おわりに

本研修を通じて、参加機関における人材育成および分析支援体制の強化に貢献することができた。今後も継続して大学間での技術支援および情報交換を実施する予定である。

また、今回の技術指導・共同検証の結果から、正確な XPS データを得るためには、装置の設定だけでなく、試料の固定方法(導通状態の制御)を含む測定条件の最適化に細心の注意を払う必要があることを再認識した。本成果は、今後の各機関における分析信頼性向上に大きく寄与するものと期待される。

5. 参考文献

- [1] D. R. Baer, K. Artyushkova *et.al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 38** (2020)031204.
- [2] M. R. Alexander, G. E. Thompson and G. Beamson, *Surf. Interface Anal.*, **29**(2000)468.
- [3] G. Greczynski, L. Hultman, *Appl. Surf. Sci.*, **606**(2022)154855.
- [4] B. R. Strohmeier, *Surf. Interface Anal.*, **15** (1990) 51.

謝辞

本研修開催に際し、東北大学総合技術部 伊東久美子様、桑野龍様、相馬出様、岩手大学理工学系技術部 藤崎聡美様、千葉寿様、笹本誠様、佐々木邦明様、XPS コミュニティ 下田周平様にご協力いただきました。ここに謝意を表します。

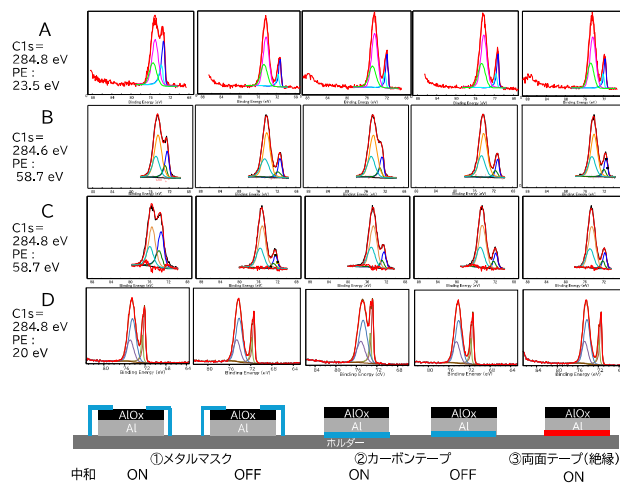


Fig.1 試料固定方法、中和条件と $\text{Al}2p$ スペクトル

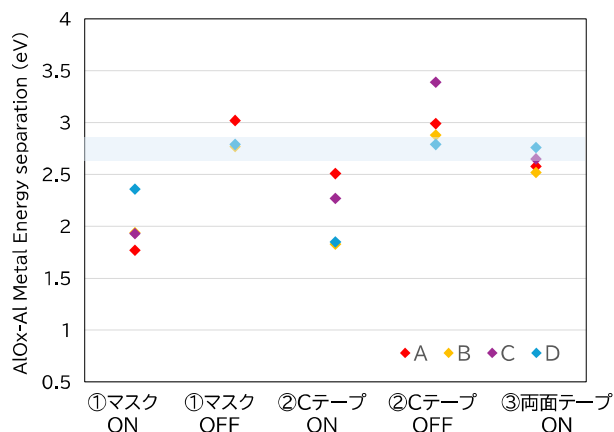


Fig.2 $\text{Al}2p_{3/2}$ ピークの金属と酸化物のエネルギー差