

光学結晶上のフッ素コーティング層の分析

二股 佑允、小野 卓男

ユーザーベネフィット

- ◆ XPSは物質表面約10 nmの分析が可能です。
- ◆ XPSにより、表面にnmオーダーの薄膜を形成したサンプルの構造を解析できます。

はじめに

近年、品質管理や研究開発の面で物質最表面の情報を知りたいというニーズが高まっており、表面分析の重要度は日々増えています。表面分析の手法は多岐に渡り、各々で分析可能な元素や分析深さなどが異なるため、測定対象に応じて適切な手法を使い分ける必要があります。XPS (X線光電子分光法: X-ray Photoelectron Spectroscopy) は固体表面に軟X線を照射したときに放出される光電子のエネルギーを測定する表面分析手法であり、物質表面の元素の定性・定量分析、化学結合状態分析ができます。XPSの分析深さは表面から約10 nmであり、物質最表面の化学状態に関する情報を得ることができます。本報告では、XPSを用いて光学結晶上薄膜の結合状態を解析した事例を述べます。併せて、分析手法によって元素定性、定量の結果にどのような差異が見られるかをご紹介します。

分析試料

分析試料は表面に1 μm以下のフッ素系のコーティング層を有する、無機系の光学結晶です。本報告では、コーティング層の構成元素、結合状態を評価するため、EPMAおよびXPSを用いて分析を行いました。

分析装置について

EPMAはEPMA-8050G、XPSはKRATOS ULTRA2 (英国名: A XIS Supra) を用いて分析を行いました。それぞれの手法の特徴を表1に示します。XPSは光電子を検出する手法であり、試料最表面近傍の化学結合状態の解析を得意としています。一方、EPMAは電子線を励起源としていることから、表面観察や微小領域の元素分析を得意としています。また検出されるX線は拡がりを持つため、XPSより深い領域の元素情報が含まれます。

表1 XPSとEPMAの特徴

名称	励起源	観測される信号	測定元素	情報深さ	検出限界
XPS	X線	光電子、オーージェ電子	Li - U	約0.01 μm	約0.1 at%
EPMA	電子	特性X線、 反射電子、二次電子など	Be - U	約1 μm	約0.01 wt%

EPMAの測定結果

まず、材料の元素分析において一般的に広く使用されているEPMAで定性分析を行いました。コーティング層は1 μm以下と薄いことから、検出されるX線発生領域を極力浅くするために加速電圧を5kVで行いました。EPMAによる定性分析条件を表2に、分析結果を表3に示します。EPMAではF、O、Cならびに光学結晶由来の元素①、②、③が検出されることがわかりました(社外秘のため、元素名は記載せず)。これはコーティング層と光学結晶の両方の成分を検出していることを示唆しています。

このため、EPMAではコーティング層のみを対象として分析することが困難であることがわかりました。そこで、より表面近傍の分析が可能なXPSで同一試料を分析しました。

表2 EPMAの分析条件

EPMA-8050G	
ビーム径: 100 μm	ビーム電流: 0.1 μA
分析範囲: 4Be~92U	前処理: Auコーティング
サンプリングタイム: 90msec/p	

表3 EPMAの定性分析結果

検出元素 (Atomic %)					
F	O	C	①	②	③
36.1	1.6	22.8	9.6	9.9	20.0

XPSによるWideスキャン結果(定性分析)

700×300 μmの測定領域で測定したwideスペクトルを図1に示します。X線源には単色化Al Kα線を使用しました。測定中は低エネルギー電子を用いた帯電中和を行いました。この結果より、フッ素コーティング層由来と思われるF、O、Cが検出されることがわかりました。一方で、EPMAで見られた光学結晶の成分はいずれも検出されませんでした。XPSの深さ方向の分析領域は表面からおよそ10 nm程度であるため、それ以上深い領域の情報はピークとして検出されません。この結果は光学結晶上のコーティング層が10 nmより十分に厚いことを示唆しています。換言すると、このデータはXPSでコーティング層のみの分析が可能であることを示しています。

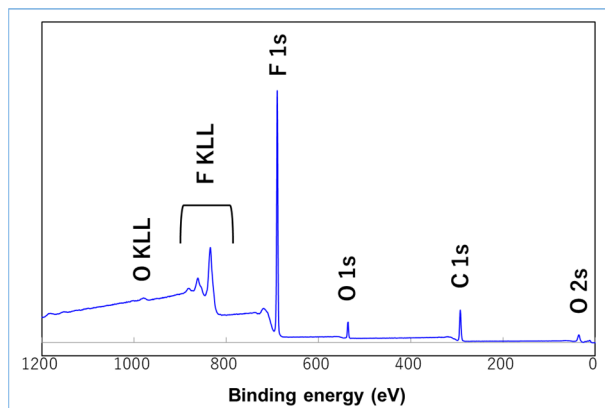


図1 光学結晶表面のWideスキャンの結果

■ Narrowスキンの結果

XPSによる元素の定量結果を表4に示します。この結果から、光学結晶表面に存在する元素は殆どがF,Cであり、EPMAの定量結果と大きく異なることがわかりました。試料のバルク領域の情報を知りたい場合はEPMA、試料最表面近傍の分析が目的である場合はXPSといったように、分析手法の特性をよく理解し、目的に応じて適切な分析手法を選択することが重要であるといえます。

表4 光学結晶の元素定量結果

	Atomic conc.[%]
F 1s	61.5
O 1s	5.1
C 1s	33.4

図2にO 1sスペクトル、図3にF 1sスペクトルの結果を示します。O 1sのスペクトルのピーク位置はO-CF_x系の結合が存在することを示しています。またF 1sスペクトルのピーク位置は有機系のフッ素化合物が存在することを示しています。

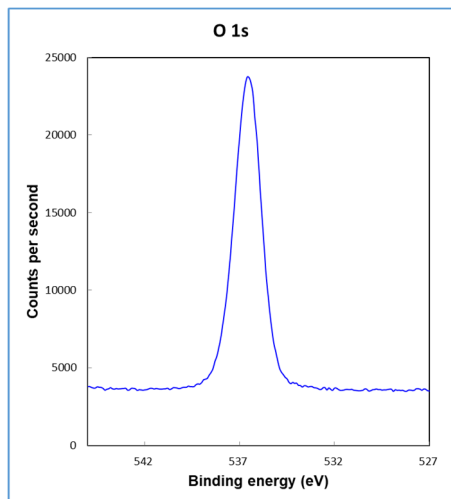


図2 光学結晶表面のO 1sスペクトル

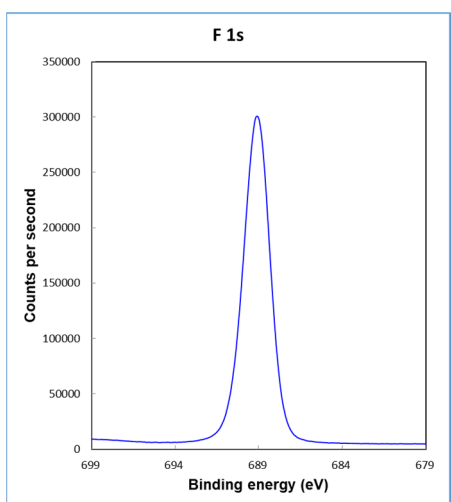


図3 光学結晶表面のF 1sスペクトル

また、C 1sスペクトルの波形分離によりコーティング層の化学結合状態解析を行いました。波形分離の結果を図4に示します。表5に波形分離により得られた各コンポーネントの比率を示します。図4より、コーティング層はCとFの結合によるピークがメインであることがわかりました。また、ピーク的位置からコーティングは主にCF₂-CF₂、O-CF₂、CF-CF₂で構成されていることが確認されました。

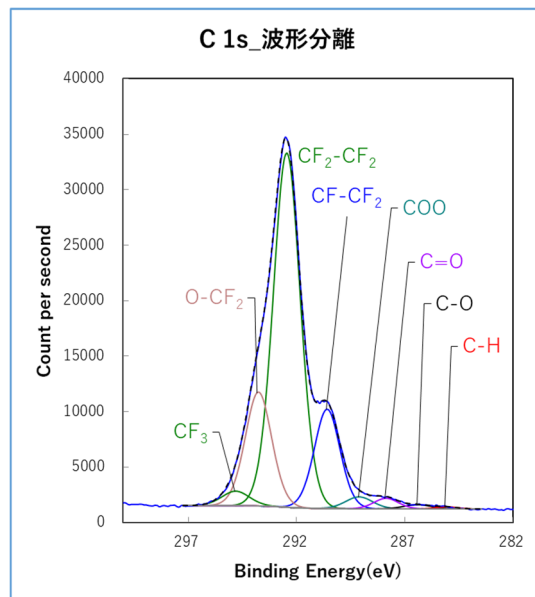


図4 光学結晶表面のC 1sスペクトル波形分離結果

表5 C 1sスペクトルの波形分離における各コンポーネントの比率

	BE [eV]	Ratio[%]
C-H	285.0	0.3
C-O	286.4	0.7
C=O	287.9	1.6
COO	289.1	2.0
CF-CF ₂	290.6	15.8
CF ₂ -CF ₂	292.4	58.6
O-CF ₂	293.8	18.6
CF ₃	294.8	2.4

■ まとめ

XPSで光学結晶の表面に施したフッ素コーティング層を分析しました。XPSはEPMAと比較して深さ方向の分析領域が表面からおよそ10 nm程度と浅く、表面に薄く施された処理層の定性・定量・化学結合状態解析が可能です。今回のケースでは、コーティング層が主にCF₂-CF₂、O-CF₂、CF-CF₂で構成されていることを確認することができました。

ULTRA2およびEPMAは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00006-JP 初版発行：2021年2月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>
閲覧には、会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

© Shimadzu Corporation, 2021