

Application News

No. K68

X線光電子分光法

X線照射による有機物の表面劣化

XPS (X線光電子分光法: X-ray Photoelectron Spectroscopy) は、物質表面約 10 nm に存在する元素の定性・定量分析に加え、化学結合状態の分析が可能な表面分析手法です。

この手法は、試料に軟 X 線を照射し、物質内部で発生した光電子を観測するため、非破壊分析として知られます。しかしながら、物質によっては X 線照射によるダメージを受け、表面の化学状態が変化するものも存在します。ダメージを受けた物質表面からは、本来の化学状態を反映した正しいデータを得ることができません。このため、測定中に試料が受けるダメージを定量的に把握することが重要です。

ここでは、照射する X 線の出力を変えて同一試料を測定し、試料に与える影響を評価した例をご紹介します。

■ 分析試料について

試料には、X 線の照射により表面にダメージを受けることが知られている 2 種のポリマー (PTFE: Poly Tetrafluoroethylene およびニトロセルロース) を選びました。前者はフィルム状のものを、後者は市販のメンブレンフィルターを用い、両面テープで試料ホルダーに固定しました。

励起源には単色化 Al K α 線を使用し、異なる 2 種の出力 (75 W および 300 W) で X 線を連続照射しながら、スペクトルの経時変化を観測しました。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。

■ PTFE 試料分析例

図 1 に PTFE 試料から得られた C 1s スペクトルを示します。フレッシュな表面を出力 75 W で測定したもの、さらに同試料を 75 W で 10 分間照射後に測定したもの、および別のフレッシュな表面を 300 W で 10 分間測定したものを重ね描きました。また 75 W と 300 W の測定時間を同じにして測定しました。

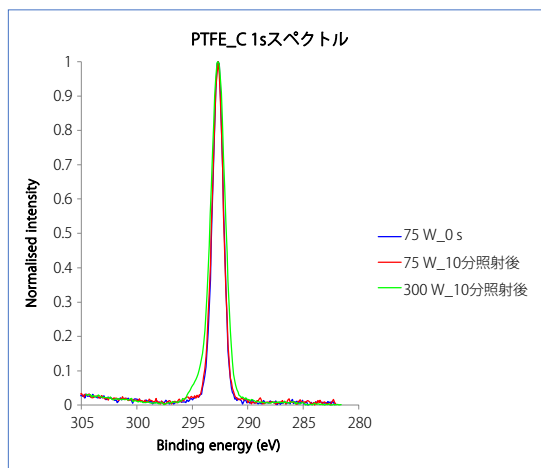


図 1 X 線出力と照射時間を変えて測定した C 1s スペクトル重ね描き

出力 75 W の場合は、10 分間照射後もピーク形状に大きな変化は認められませんが、300 W で 10 分間照射した後は、ピークがブロードになったことが確認できます。

次にスペクトルを波形分離することにより化学結合状態の変化を解析しました。図 2 と 3 に、それぞれ 75 W および 300 W で 10 分間照射後のスペクトルの波形分離結果を示します。

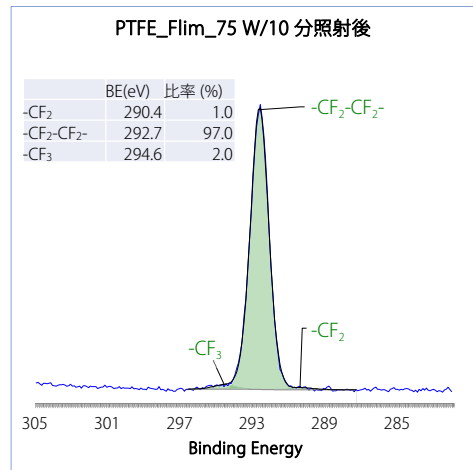


図 2 X 線出力 75 W で 10 分間照射した試料の C 1s スペクトル波形分離結果

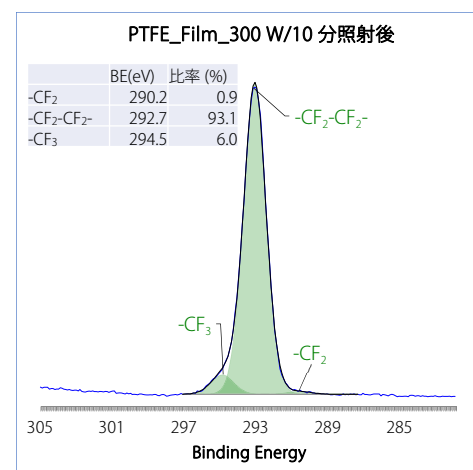


図 3 X 線出力 300 W で 10 分間照射した試料の C 1s スペクトル波形分離結果

波形分離の結果より、300 W-10 分照射後は、75 W-10 分照射後に対して、[-CF₂-CF₂-] が約 4% 少なく、[-CF₃] が 4% 多いことがわかりました。これは、X 線照射により、[-CF₂-CF₂-] 構造の一部が分解し、末端にフッ素が再結合したことを示唆します。また、元素間の定量結果から、75 W-10 分照射後と 300 W-10 分照射後の C/F 比に変化はありませんでした。

■ ニトロセルロースの分析例

図4に、ニトロセルロース試料から得られた N 1s スペクトルを示します。フレッシュな表面を出力 75 W で測定したもの、さらに同試料を 75 W で 20 分間照射後に測定したもの、および別のフレッシュな試料を 300 W で 20 分間照射後に測定したものを重ね描きました。また 75 W と 300 W の測定時間を同じにして測定しました。

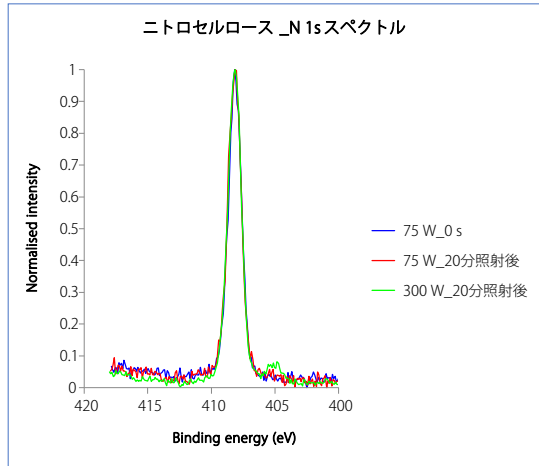


図4 X線出力および照射時間を変えて測定した N 1s スペクトルの重ね描き

出力 75 W の場合は 20 分照射後もピーク形状に大きな変化は認められませんが、300 W で 20 分間照射した後は、BE 405 eV 付近に新たなピークが出現しています。このピークは、[-(ONO₂)] が [-(ONO)] に変化したものに由来すると考えられます。

図5に 300 W で 20 分間 X 線を照射した後の光学顕微鏡像を示します。写真より、試料中心の X 線照射部が黄色く変色していることが確認できます。

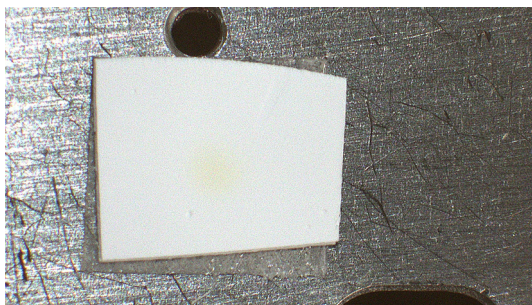


図5 X線照射後の試料の光学顕微鏡像（中心が黄色く変色）

図6に、各元素の組成の開示変化を示します。グラフは縦軸が原子濃度(%)、横軸が X 線の照射時間です。グラフは 75 W および 300 W のデータを重ねて記載しています。

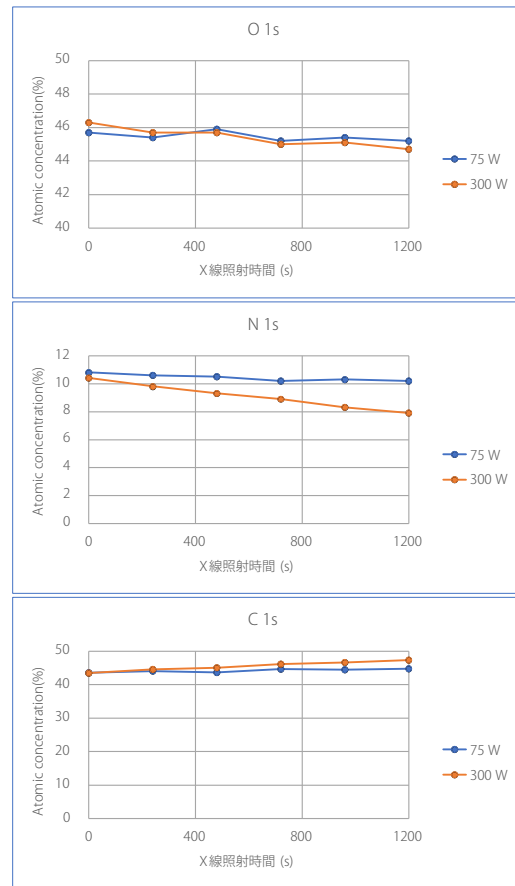


図6 X線照射時間に対する各元素の原子濃度の変化

グラフより、300 W の測定では照射時間が長くなるにつれて窒素および酸素の濃度が減少していることが確認できます。この結果より、ニトロセルロースを高い X 線出力で測定する際は、X 線によるダメージに起因する組成変化に注意する必要があります。

■ まとめ

X 線照射によりダメージを受ける 2 種類の有機物測定例を紹介しました。このダメージによる化学状態もしくは組成の変化は、XPS 測定データの解析に大きな影響を与えます。そのためできる限り低い X 線出力による測定が望ましいのですが、照射 X 線強度と得られる信号強度は反比例します。

当社の KRATOS ULTRA2™ は高感度と高エネルギー分解能を両立するデザインを採用し、低出力 X 線を使用した場合でも感度の良いスペクトルを取得することが可能です。さらに帯電中和機構には、試料への影響のない低エネルギー電子のみを使用するシステムを採用し、試料ダメージを極力抑えた測定が可能です。

ULTRA2 は、株式会社島津製作所の商標です。
本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

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

初版発行：2018年12月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※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。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

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/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。