

XPSでできること ～分析の基礎と分析事例～

株式会社島津製作所 分析計測事業部

目次

- **XPSとは**
 - 表面分析手法の中の位置づけ
 - XPSの基礎
- **X線照射による有機物の表面劣化**
- **大気非暴露でのPd触媒分析**
- **MEA膜のXPS分析**
- **総括**

目次

- **XPSとは**
 - 表面分析手法の中の位置づけ
 - XPSの基礎
- X線照射による有機物の表面劣化
- 大気非暴露でのPd触媒分析
- MEA膜のXPS分析
- 総括

表面分析とは

多くの研究分野において、新機能をもつ物質の研究開発、品質管理に表面の特性は深く関連



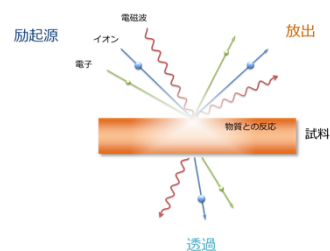
表面の情報を知ることは重要

物質表面の性質や反応性を決める要因



これを知るには？

何かを試料表面に入射し、それが試料と反応を起こした結果放出されるものを測定する



SHIMADZU

様々な表面分析手法

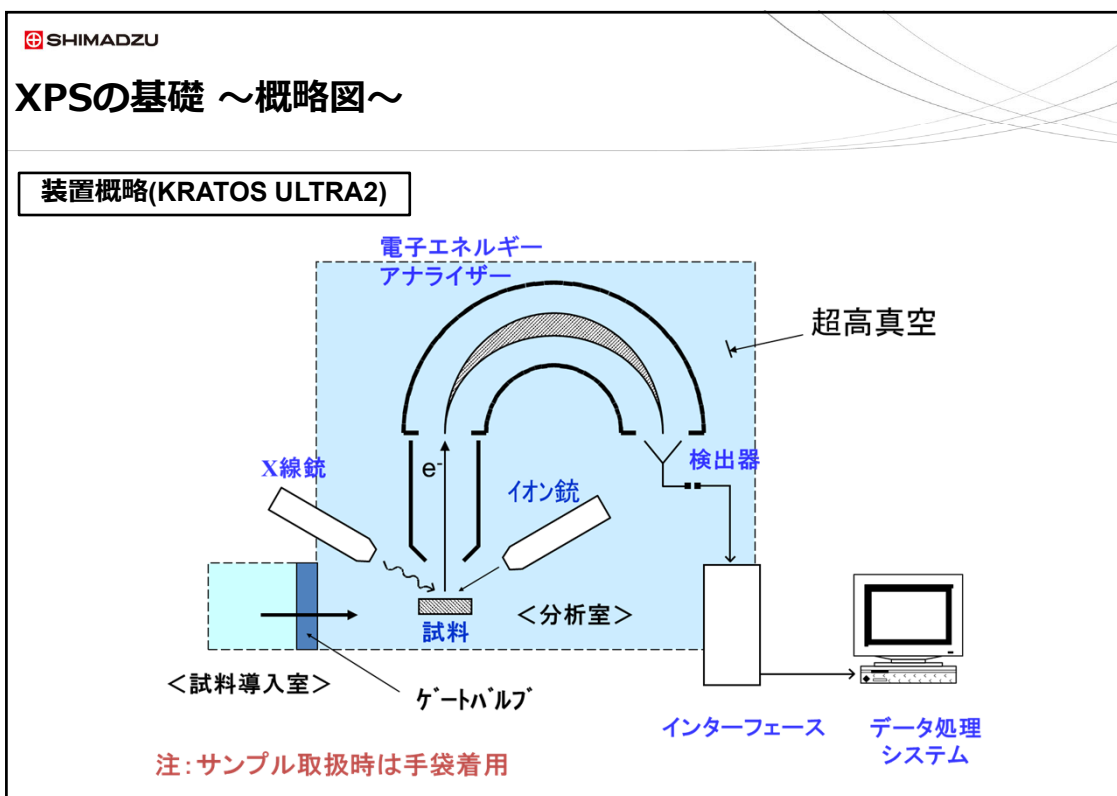
名称	励起源	観測される信号	測定元素範囲	深さ分解能	得られる情報
ESCA/XPS (Electron spectroscopy for chemical analysis/ X-ray photoelectron spectroscopy)	X線	光電子	Li - U	1 - 10 nm	元素組成 化学状態
SIMS (Secondary ion mass spectrometry)	イオン	2次イオン	H - U	単原子層 ~ 数十 nm	元素組成 分子構造
SEM EDX, EPMA (Scanning electron microscope - energy-dispersive X-ray spectroscopy, Electron probe micro analyser)	電子	2次電子、 背面散乱電子、 蛍光X線	B - U	1 - 5 μm	元素組成
AES (Auger electron spectroscopy)	電子	Auger電子	Li - U	1 - 10 nm	元素組成 (化学状態)

SHIMADZU

X線光電子分光法 ~名称~

X線光電子分光法は、主に以下の2つの名称で知られています。どちらも同じ手法を指します。上のほうは、「**X線励起による光電子を分光する手法**」をそのまま名称としたものです。下のほうは、この手法が「化学状態分析に強い電子分光法」であることを強調した呼び名です。

- XPS**
X-ray Photoelectron Spectroscopy
- ESCA**
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis



SHIMADZU

XPSの基礎 ～分析について～

装置概略(KRATOS ULTRA2)

軌道半径165 mm大型静電半球アナライザー
+ 球面鏡アナライザー

128 チャンネル高感度
ディレイラインディテクター (DLD)

帯電中和機構：低エネルギー電子のみを使用

600 W ハイパワーノンフォーカス
X線モノクロメーター

磁場レンズ：電子取り込み立体角を大きくし、
試料表面から放出される光電子の捕集効率を上げる

<XPSイメージ>
reconstructed line scan
Au pattern on Si wafer.
10 μm lines with 5 μm spacing.
40 μm

SHIMADZU

XPSの基礎 ～光電子の結合エネルギー～

XPSの原理

XPSでは、試料表面にX線を照射した際に放出される光電子の結合エネルギーから元素の種類、存在割合、結合状態に関する情報を得ることができます。

励起X線 光電子

Sample Surface Layer

In vacuum final state
KE
Vacuum level
 E_v
 ϕ
Fermi level
 E_f
BE
Valence band
core levels

光電子の結合エネルギーは以下の式により算出されます。

$$BE \text{ (eV)} = h\nu - KE - \phi$$

(結合エネルギー (eV) = X線エネルギー - 運動エネルギー - 仕事関数)

SHIMADZU

XPSの基礎 ~光電子の脱出深さ~

脱出深さ $d \sim 3\lambda$

λ : 非弾性平均自由行程

試料中で発生した光電子のほとんどは非弾性散乱によるエネルギーロスを受けて消滅するため、表面付近で発生したものだけしか検出されません。
 このためXPSでは、**表面から10nm程度の深さまでで発生した光電子だけが検出されます。**
 エネルギーを失って検出された光電子はピークとはならずバックグラウンドとして検出されます。

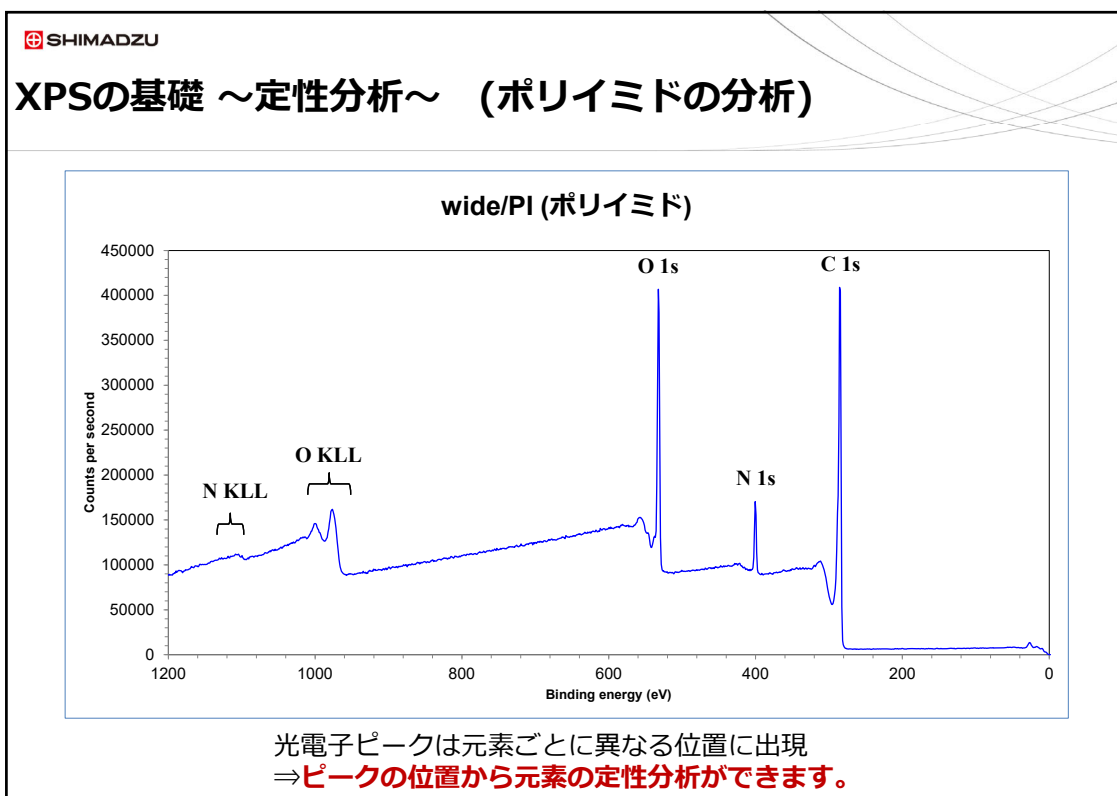
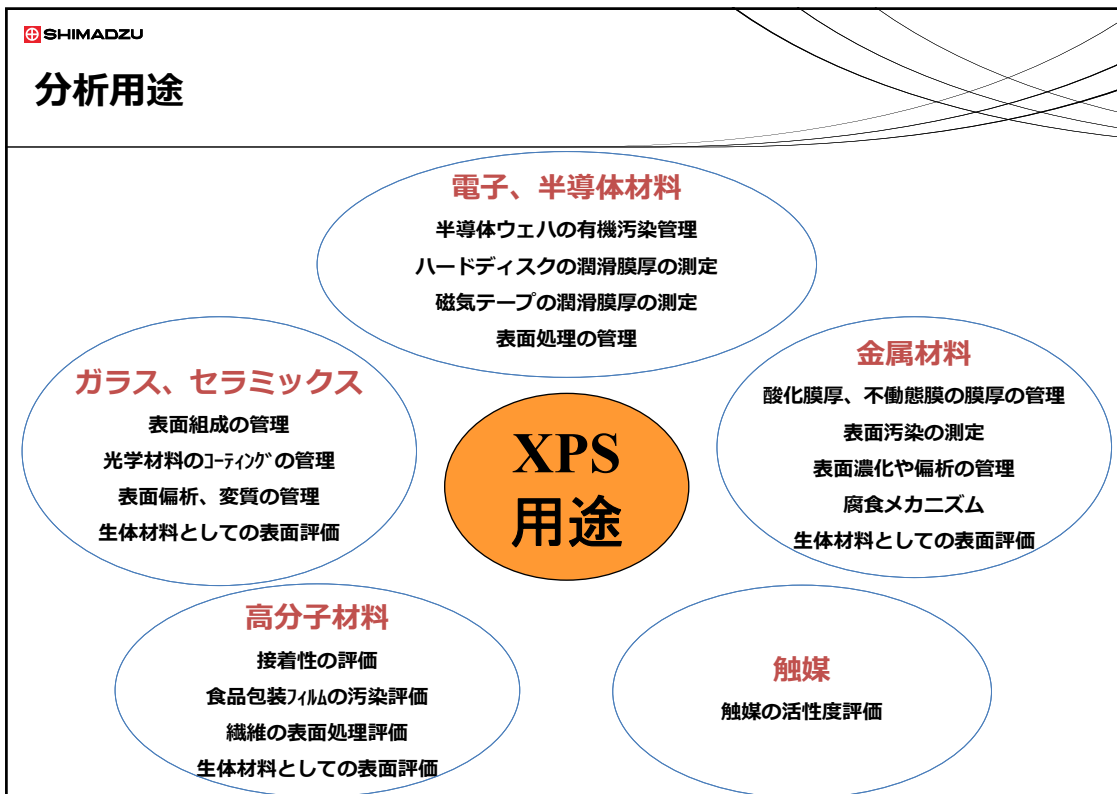
SHIMADZU

XPSの基礎 ~電子の平均自由行程~

各種金属の非弾性平均自由行程 (IMFP)

XPSで観測する光電子のIMFP(λ)を $10 \sim 30 \text{ \AA}$ とすると、
 XPSの情報深さ (=電子の脱出深さ(d)) は、**約 90 \AA (= 9 nm)**
 ($d \sim 3\lambda$ の深さで発生した電子の95%が検出されるため)

C.J. Powell, A. Jablonski, I.S. Tilini, S. Tanuma, D. R. Penn
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 98-99 (1999) 1-15



XPSの基礎 ～定量計算方法～

- 光電子強度(ピーク面積)は物質中の原子の個数にほぼ比例
- 各元素・軌道に固有の相対感度係数を用いて**相対定量**を実施

$$I'_j = I_j / SF_j$$

$$Q_j = I'_j / \sum_k I'_k$$

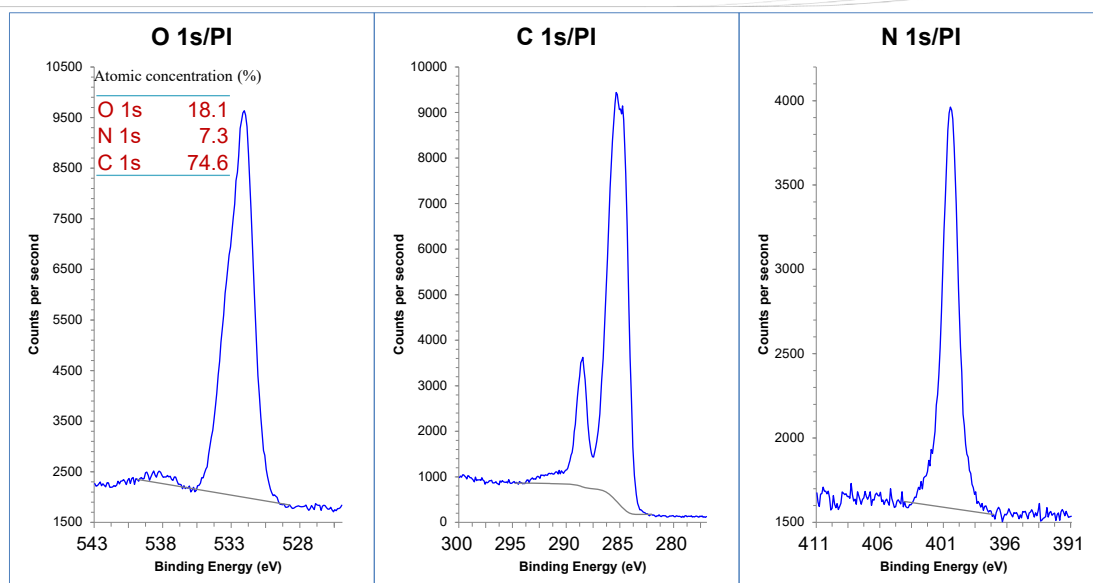
I_j : 元素 j のピーク面積

SF_j : 元素 j の相対感度係数

Q_j : 元素 j の定量値

k: 対象の全元素に対するインデックス

XPSの基礎 ～定量分析～ (ポリイミドの分析)



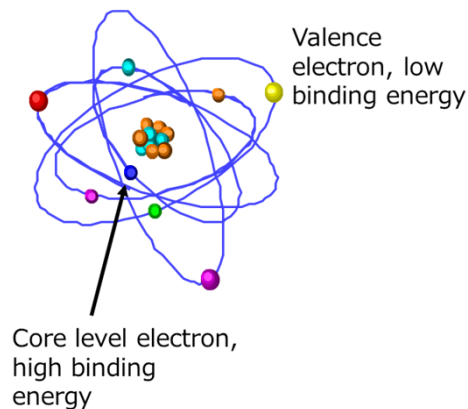
各スペクトルのピーク面積から、元素ごとの存在割合を算出することができます。

XPSの基礎 ～化学結合状態解析～

電子の結合エネルギーは、

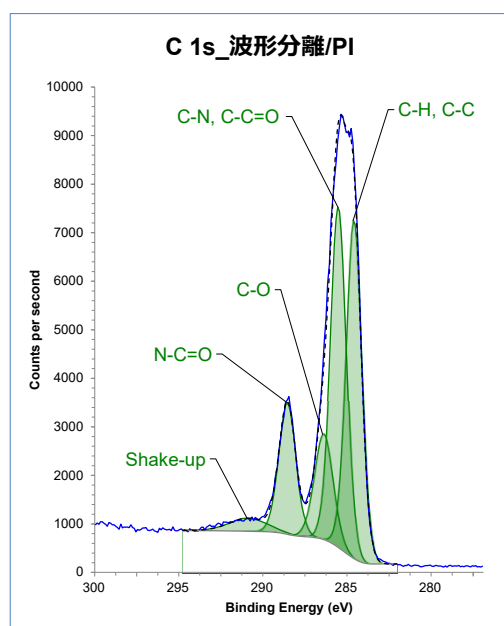
- 電子が占有している軌道
- 原子の化学的環境

に依存します。



光電子の結合エネルギーを調べることによって、原子や分子の化学状態を知ることができます。

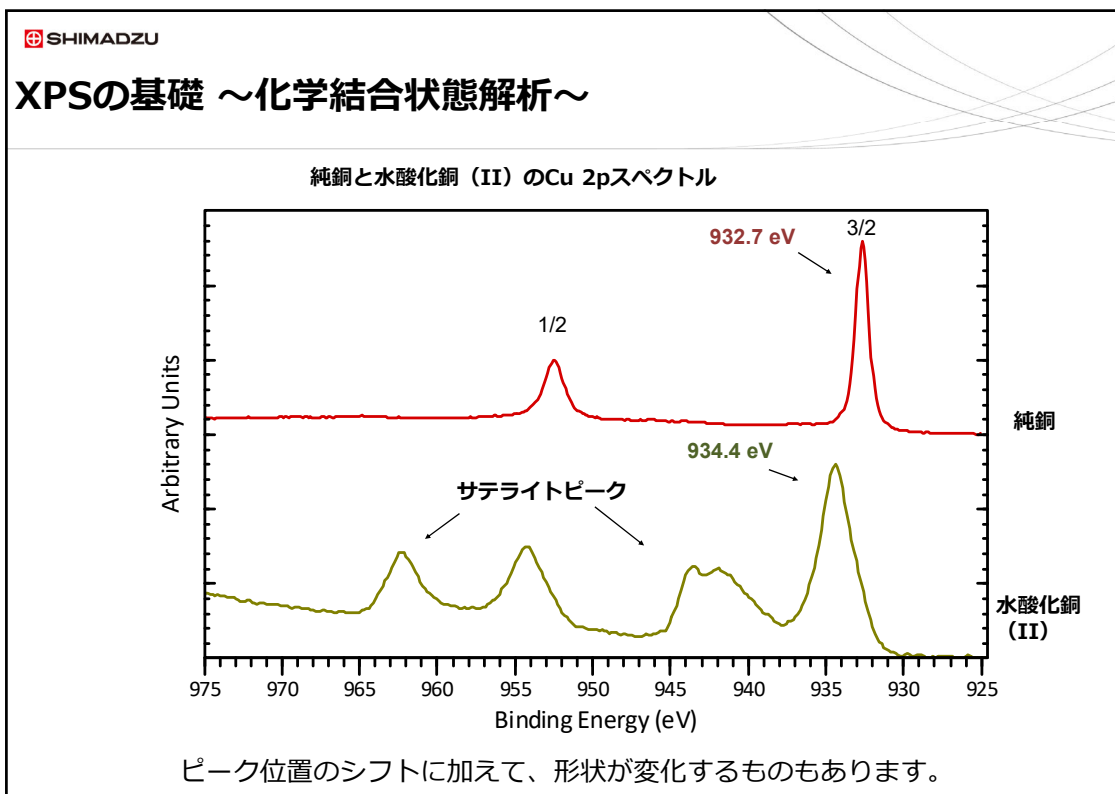
XPSの基礎 ～化学結合状態解析～



波形分離結果

	BE (eV)	比率 (%)
C-H, C-C	285.0	34.4
C-N, C-C=O	285.9	35.2
C-O	286.8	12.7
N-C=O	288.9	14.6
Shake-up	291.3	3.2

実測波形をコンポーネントで分離することで、どの結合がどの程度試料に含まれているかを解析することができます。



SHIMADZU

目次

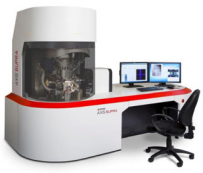
- XPSとは
 - 表面分析手法の中の位置づけ
 - XPSの基礎
- **X線照射による有機物の表面劣化**
- 大気非暴露でのPd触媒分析
- MEA膜のXPS分析
- 総括

SHIMADZU

分析条件

使用装置

KRATOS ULTRA2



分析試料

PTFE(PolyTetraFluoroEthylene)

$$\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ | & | \\ \text{--- C} & \text{--- C ---} \\ | & | \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$$

分析条件

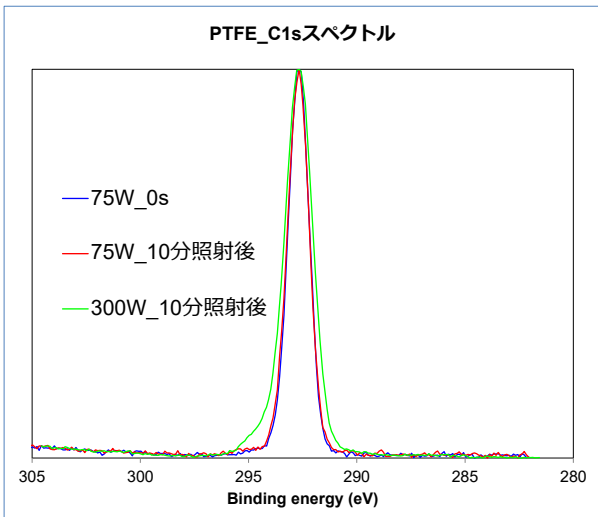
X-Ray	75W / 300W (Monochromatic AlK α)
Aperture size	300×700 μm
Charge Neutralizer	ON (calibration :C-H = 285.0eV)

XPSによりPTFEの最表面の分析を実施しました。X線出力の違いにより、表面分析の結果にどのような違いが見受けられるかを検証しました。

SHIMADZU

分析結果 C 1sスペクトル重ね描き

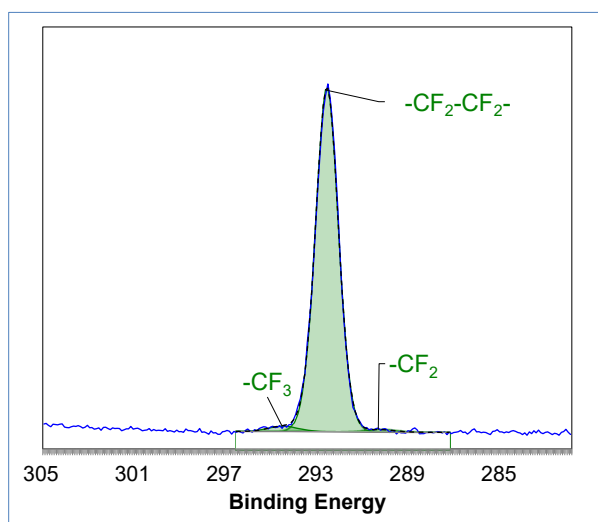
PTFE_C1sスペクトル



X線出力が75Wの時はX線を照射してもスペクトル形状に殆ど変化が見られないことがわかります。一方で300Wの条件ではピークの半値幅が大きくなっており、左のピーク裾野がブロードになっていることが確認できます。

SHIMADZU

分析結果 C 1sスペクトル(75W/10分照射後)

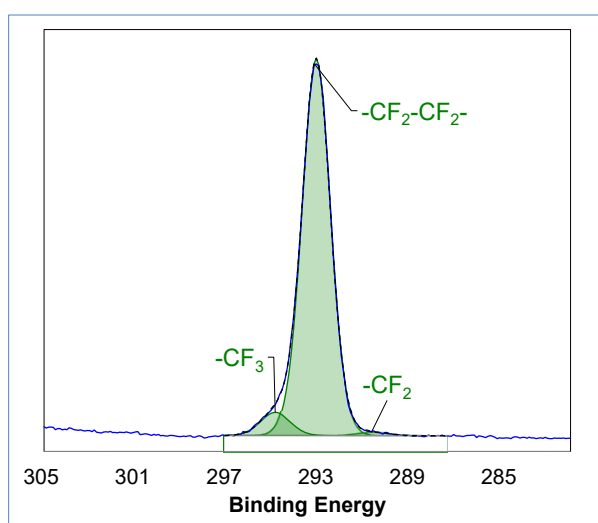


	BE(eV)	ratio (%)
-CF ₂	290.4	1.0
-CF ₂ -CF ₂ -	292.7	97.0
-CF ₃	294.6	2.0

X線出力が75Wの条件では、-CF₂-CF₂-成分が大部分を占めています。
より高結合エネルギー側に見られるCF₃の成分は2%程度と少ないことがわかります。

SHIMADZU

分析結果 C 1sスペクトル(300W/10分照射後)



75 W / 10分照射

	BE(eV)	ratio (%)
-CF ₂	290.4	1.0
-CF ₂ -CF ₂ -	292.7	97.0
-CF ₃	294.6	2.0

300 W / 10分照射

	BE(eV)	ratio (%)
-CF ₂	290.2	0.9
-CF ₂ -CF ₂ -	292.7	93.1
-CF ₃	294.5	6.0

X線出力が75Wの条件と比較すると、成分の割合が変わっていることがわかります。
CF₂-CF₂-成分が減少している一方、CF₃の成分が増加していることが確認されました。

まとめ

・X線照射により最表面の結合状態が変化する試料も存在します。最表面の結合状態解析を行う際は、試料ダメージについても考慮する必要があります。

・X線照射による試料ダメージの確認方法として、同一箇所を繰り返し測定を行い、任意の測定時間中にスペクトル形状と定量値の経時変化が起きないX線出力を見積もる方法があります。

目次

- ・ **XPSとは**
 - ・ 表面分析手法の中の位置づけ
 - ・ XPSの基礎
- ・ **X線照射による有機物の表面劣化**
- ・ **大気非暴露でのPd触媒分析**
- ・ **MEA膜のXPS分析**
- ・ **総括**

SHIMADZU

はじめに ～大気非暴露での分析の必要性～

XPSは試料最表面の分析を行う手法の一つです。
近年は、極薄膜中の成分や微量元素の結合状態解析のニーズが増加しています。

しかし...

以下のような試料は、従来の方法では最表面の結合状態を正しく解析できない可能性アリ！

- ・ 大気に晒すことによって表面の状態が変わってしまう試料
(Li電池材料、触媒試料etc...)
- ・ コンタミネーションの付着を最小限にしたい試料
(極薄膜試料など)

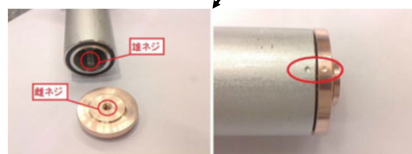
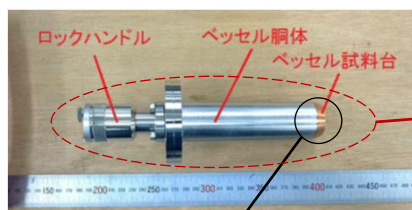


サンプル最表面を変質 or 汚染させずに適切な解析を行うには、不活性ガス雰囲気ですamplingを行い、大気に晒さずに分析室に試料を輸送する技術が必要となります。

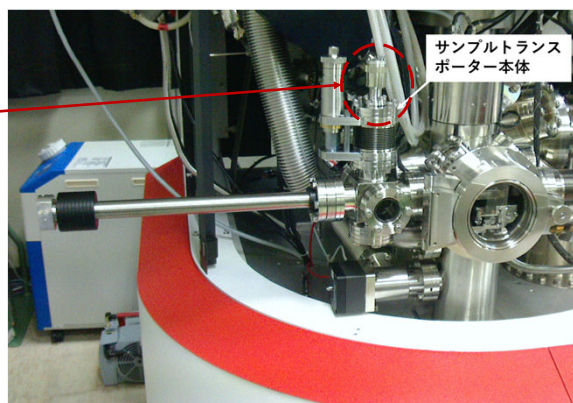
SHIMADZU

装置オプションについて ～エアセンシティブサンプルトランスポーター～

KRATOS ULTRA2は多数のオプションを取り付け可能です。
大気暴露で表面の変質が懸念される試料向けに、
エアセンシティブサンプルトランスポーターのオプションをご用意しています。



不活性ガス雰囲気ですamplingし、
サンプルトランスポーターに封入



サンプルトランスポーターを取り付け、ブルーブを使って試料を導入

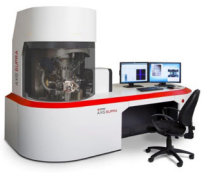
活性の高い試料など、大気非暴露で測定したいサンプルにも対応します。

SHIMADZU

分析条件


使用装置

KRATOS ULTRA2



分析試料

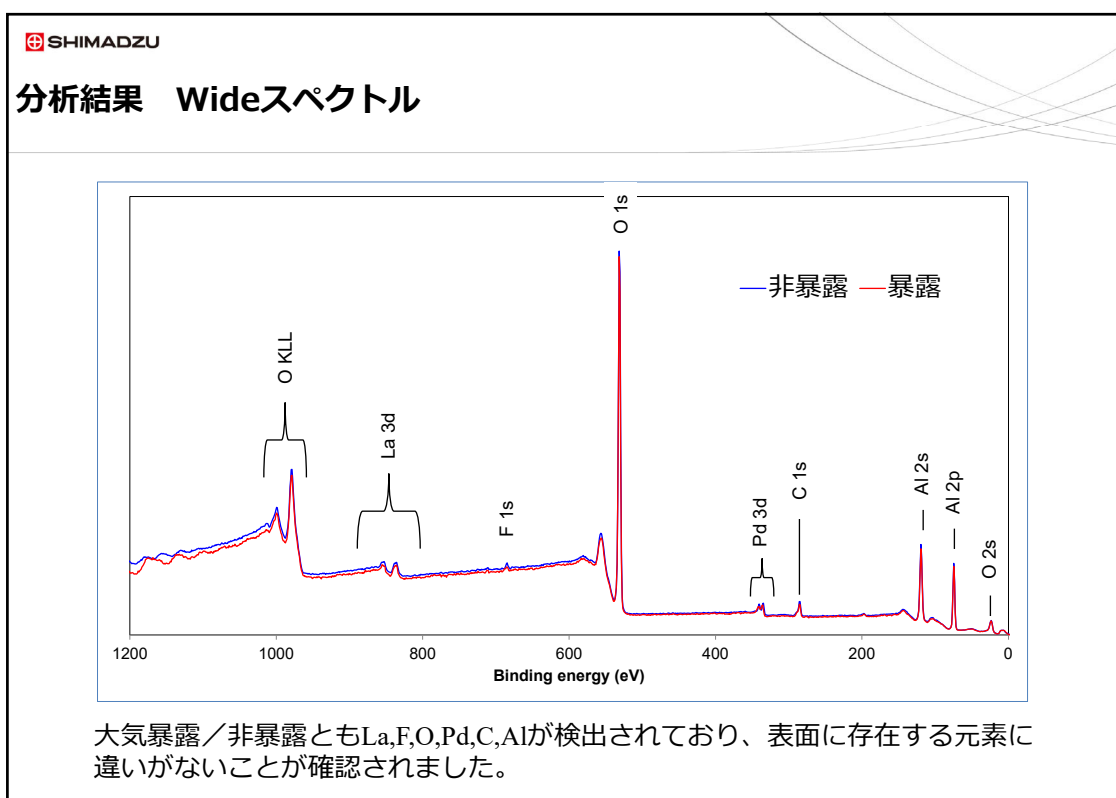
還元処理されたPd含有触媒試料



分析条件

X-Ray	300W (Monochromatic AlK α)
Pass Energy	Wide 160 eV, Narrow 20 eV
Aperture size	300×700 μ m
Sweep time	60 s
Charge Neutralizer	ON (calibration :C-H = 285.0eV)

還元処理された触媒試料をサンプルトランスポートを用いてArガス雰囲気中で封入し、大気非暴露でXPS装置に導入、測定しました。大気暴露したものも測定し、両者の違いを比較しました。

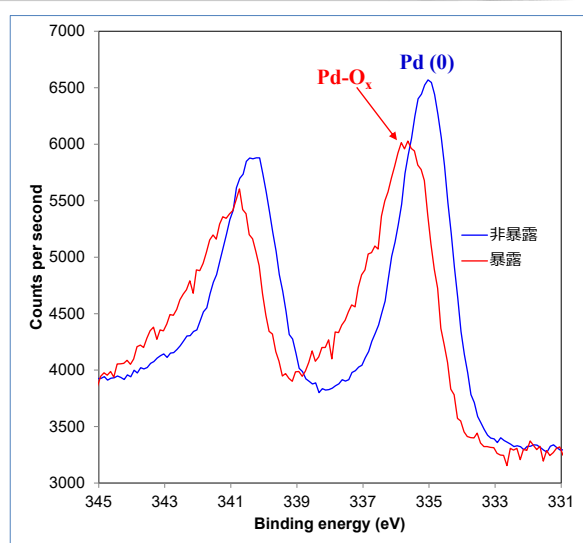


定量計算結果

	La 3d	F 1s	O 1s	Pd 3d	C 1s	Al 2p
非暴露	0.5	0.9	54.1	0.4	7.6	36.5
暴露	0.5	0.6	54.6	0.4	7.6	36.3

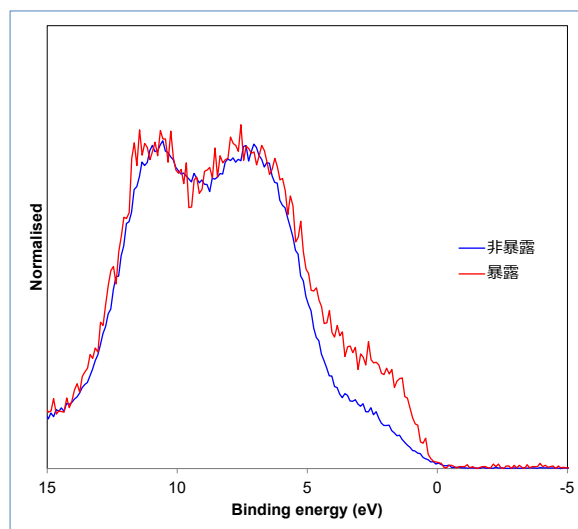
大気暴露／非暴露でほとんど差はないものの、大気暴露後は酸素が0.5%増加していることが確認されました。

分析結果 Narrowスペクトル Pd 3d



大気非暴露のピークはPd(0)(335.0 eV付近)由来であるのに対し、大気暴露したものはピークがシフトしており、酸化物が生成されていることが示唆されました。

分析結果 価電子帯スペクトル



高エネルギー分解能のXPSであれば、価電子帯スペクトルを使った化学状態の評価も可能です。大気暴露／非暴露で価電子帯のピーク形状が変わっておりPdの状態変化を反映している可能性があります。

まとめ

・エアセンシティブサンプルトランスポーターを用いて大気非暴露で触媒材料を分析することで、容易に酸化してしまうPdの本来の状態の解析ができることが確認されました。

SHIMADZU

目次

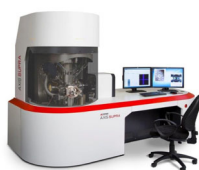
- XPSとは
 - 表面分析手法の中の位置づけ
 - XPSの基礎
- X線照射による有機物の表面劣化
- 大気非暴露でのPd触媒分析
- **MEA膜のXPS分析**
- 総括

SHIMADZU

分析条件

使用装置

KRATOS ULTRA2



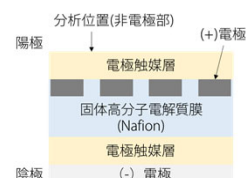
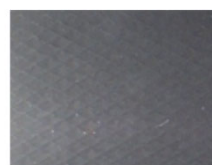
分析条件

X-Ray	300W (Monochromatic AlK α)
Pass Energy	Wide 160 eV, Narrow 40 eV
Aperture size	300×700 μ m
Calibration	C-H = 285.0eV
Charge Neutralizer	ON (calibration :C-H = 285.0eV)

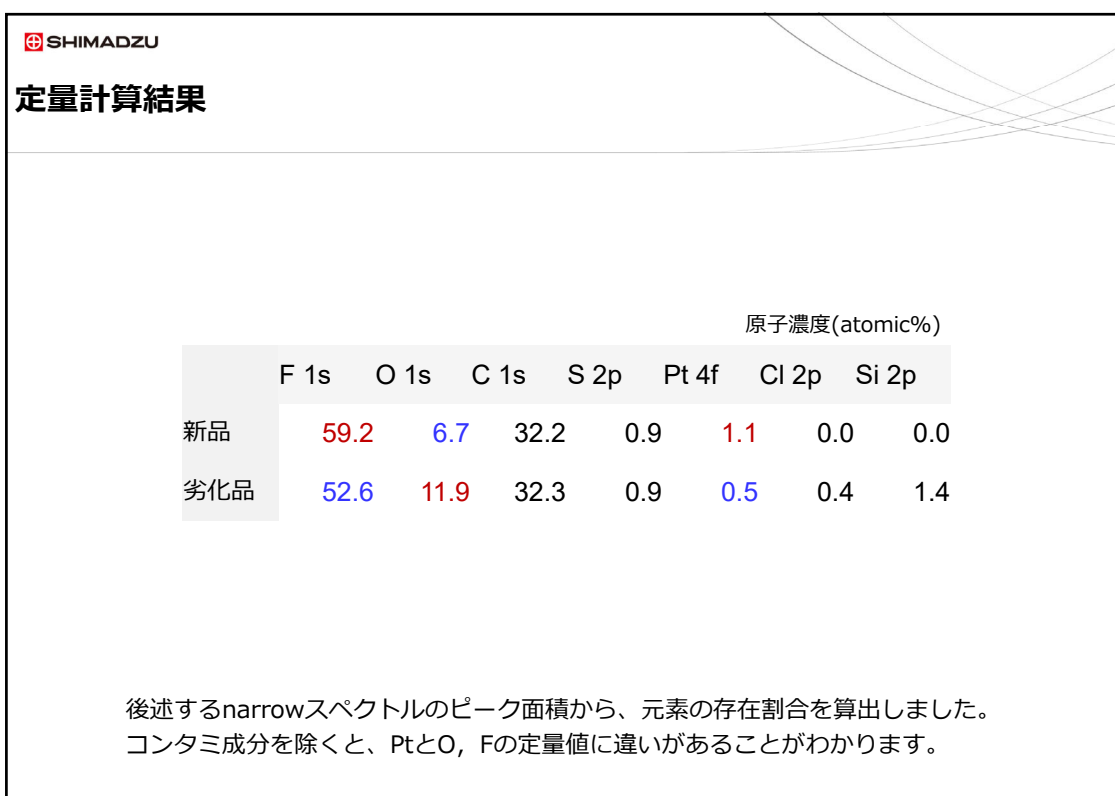
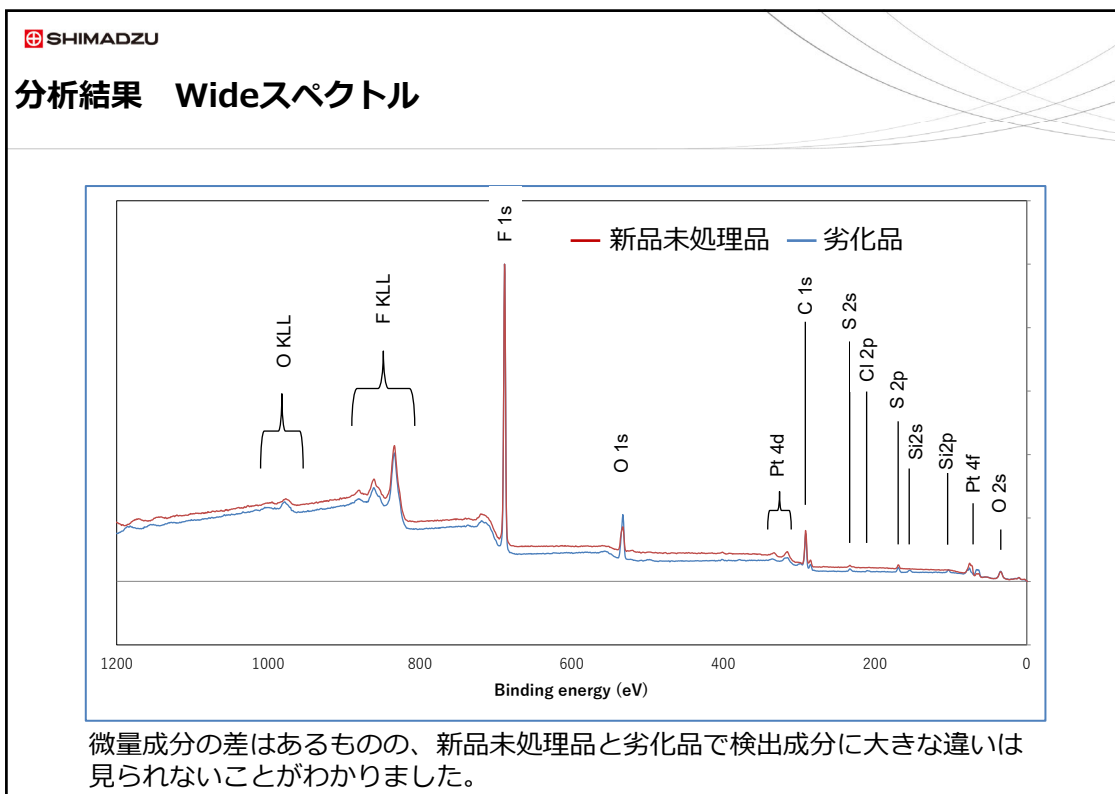
分析試料

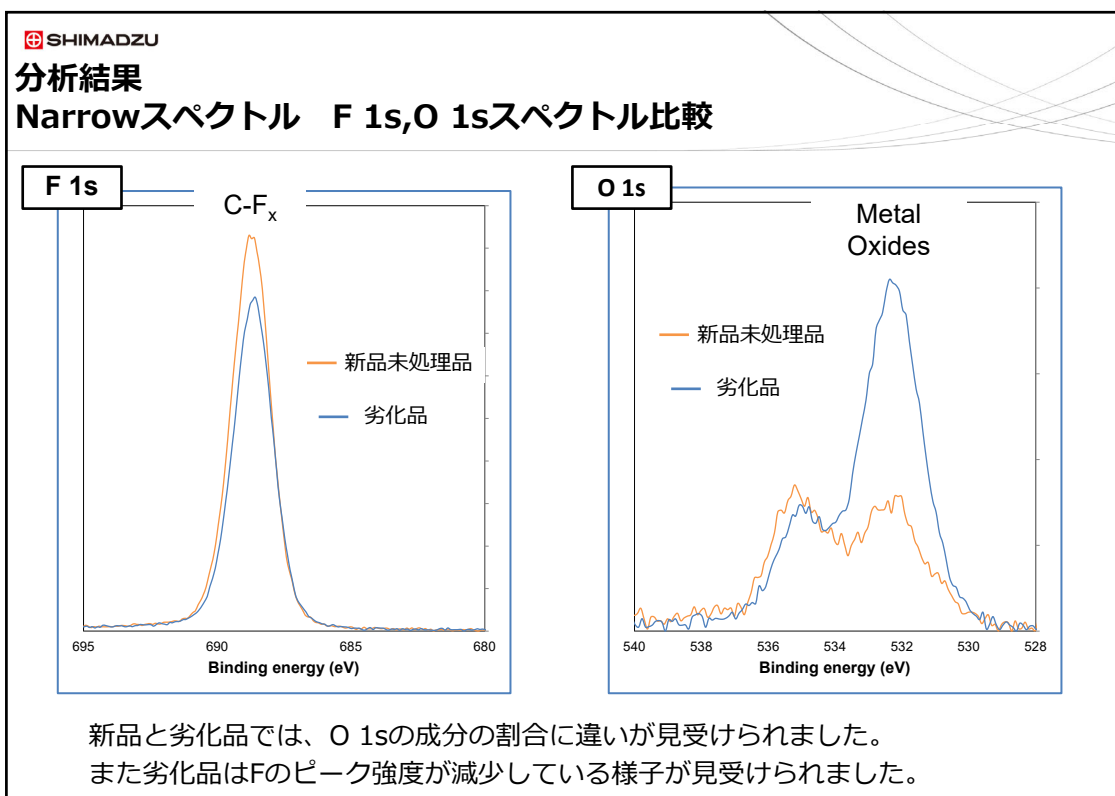
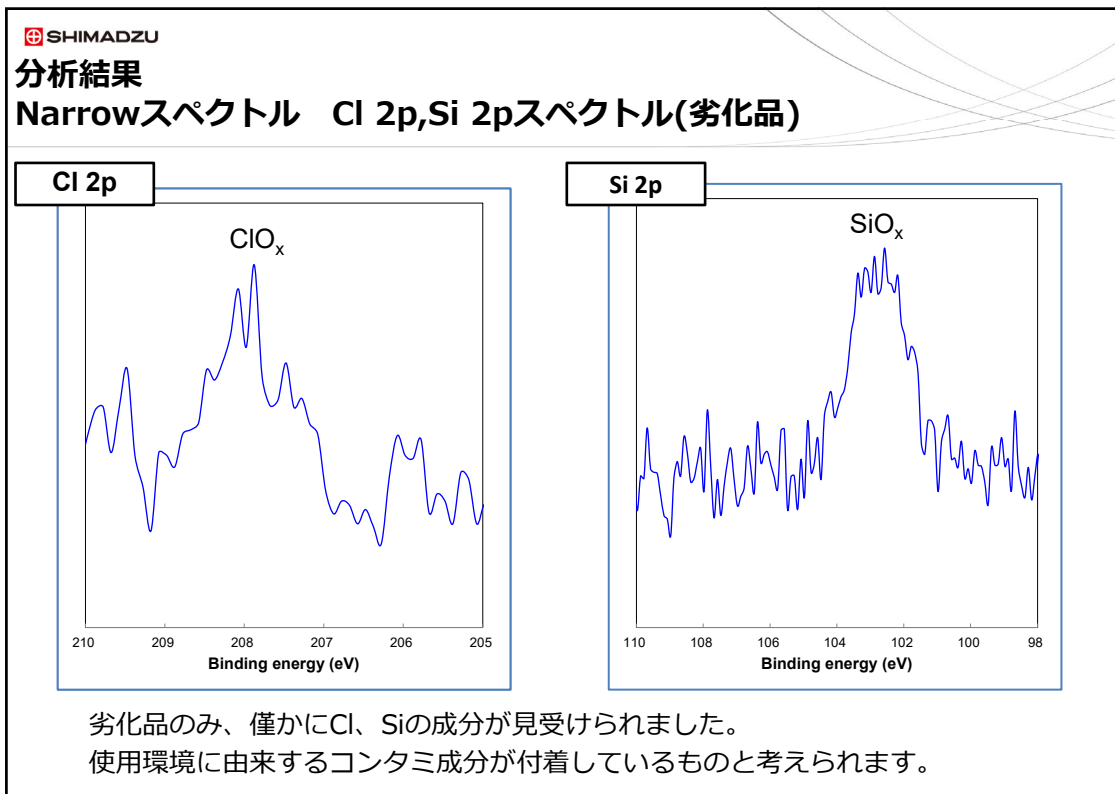
固体高分子電解質膜に電極触媒を接合した電気化学デバイスである**MEA** (Membrane Electrode Assembly:膜/電極接合体)を使用以下の2サンプルの電極触媒層を分析

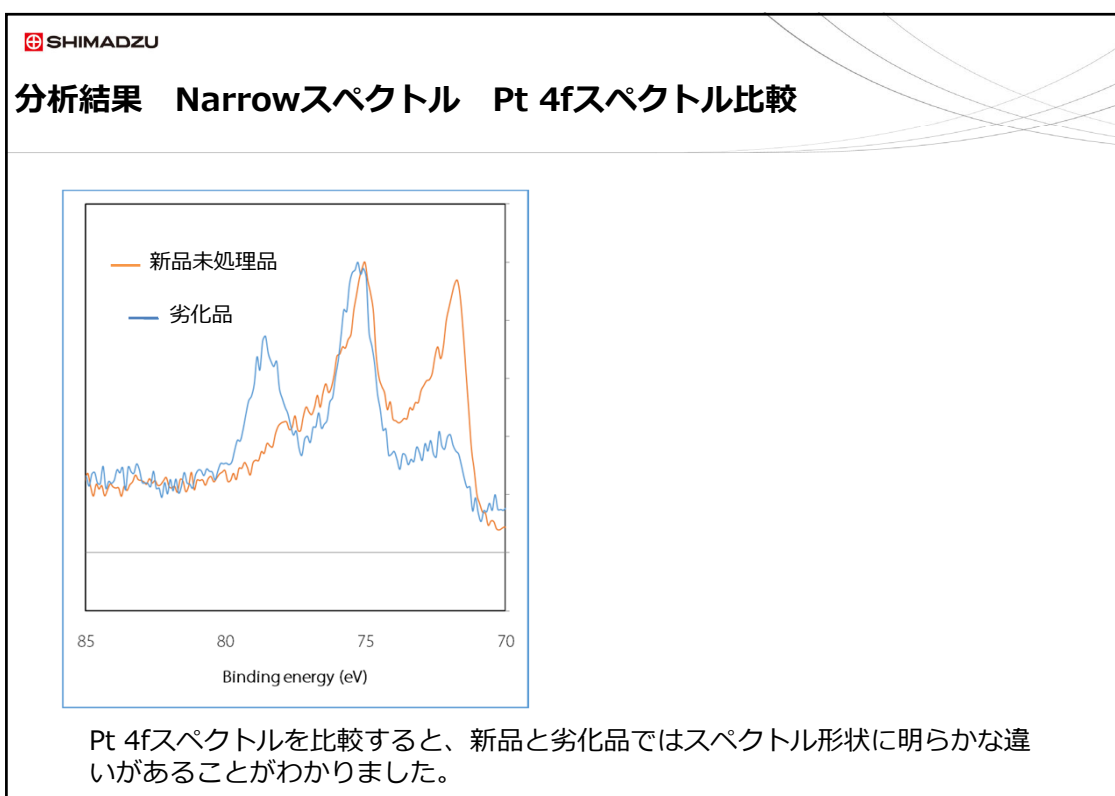
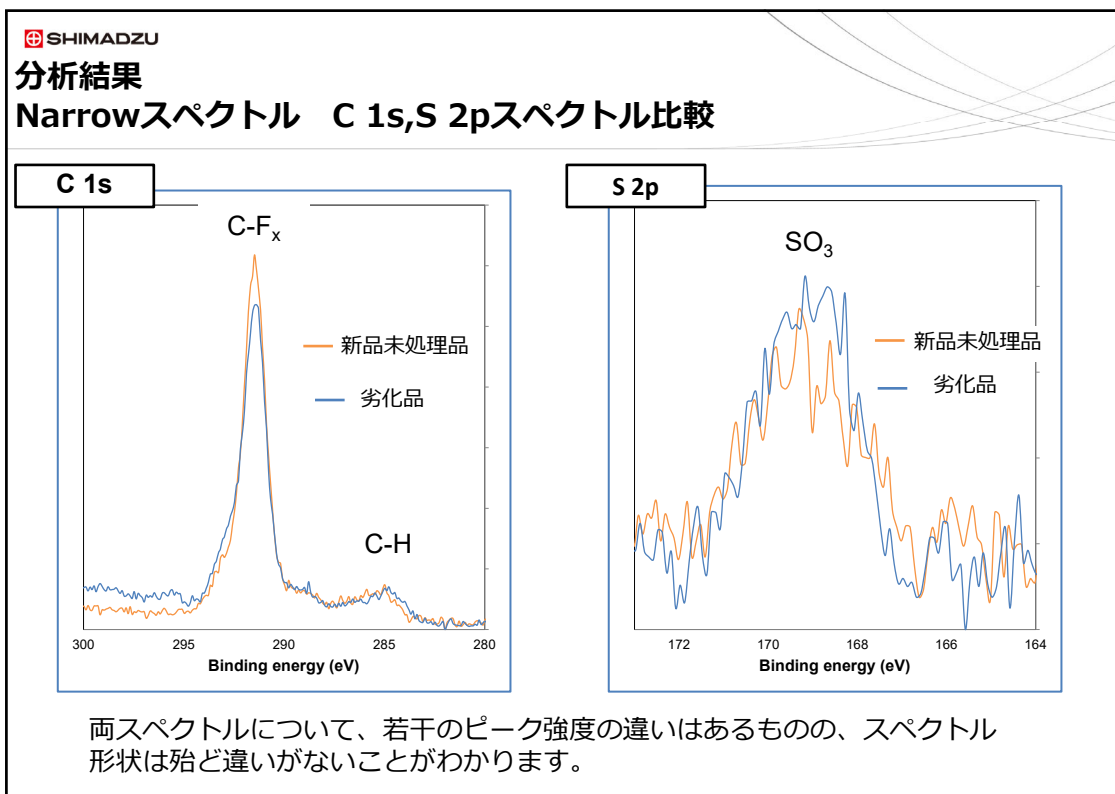
- 新品未処理品
- 長期使用により性能低下した劣化品

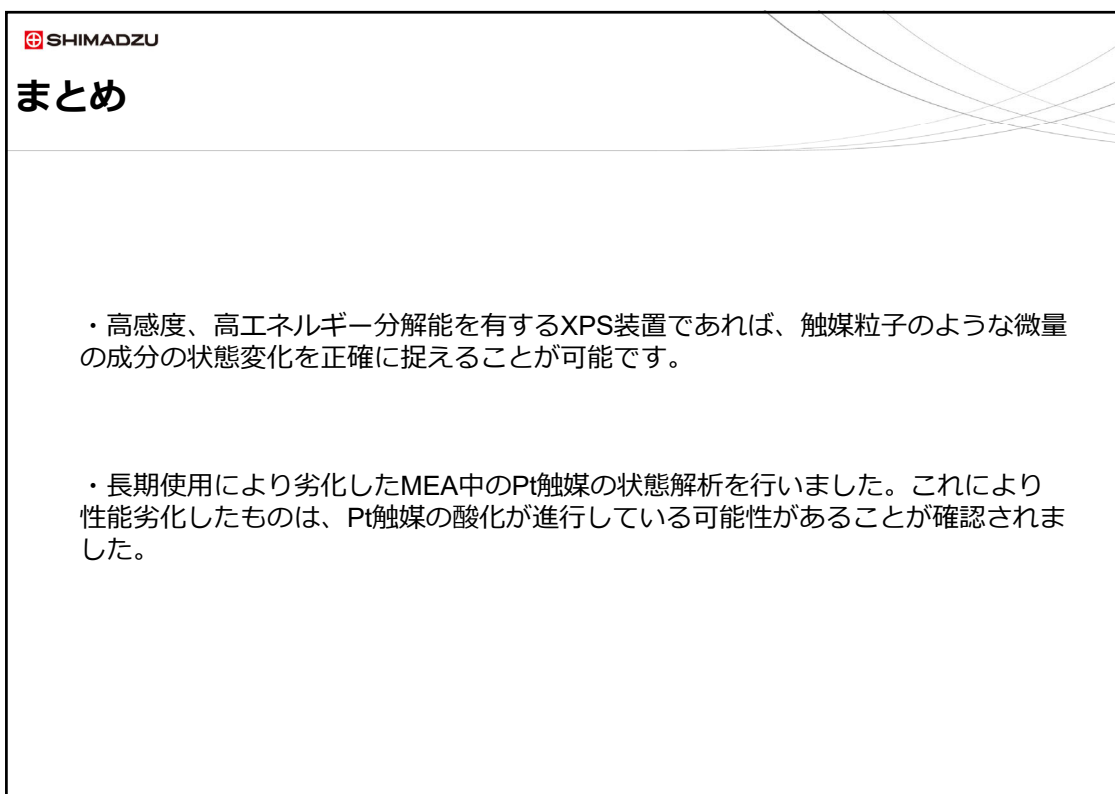
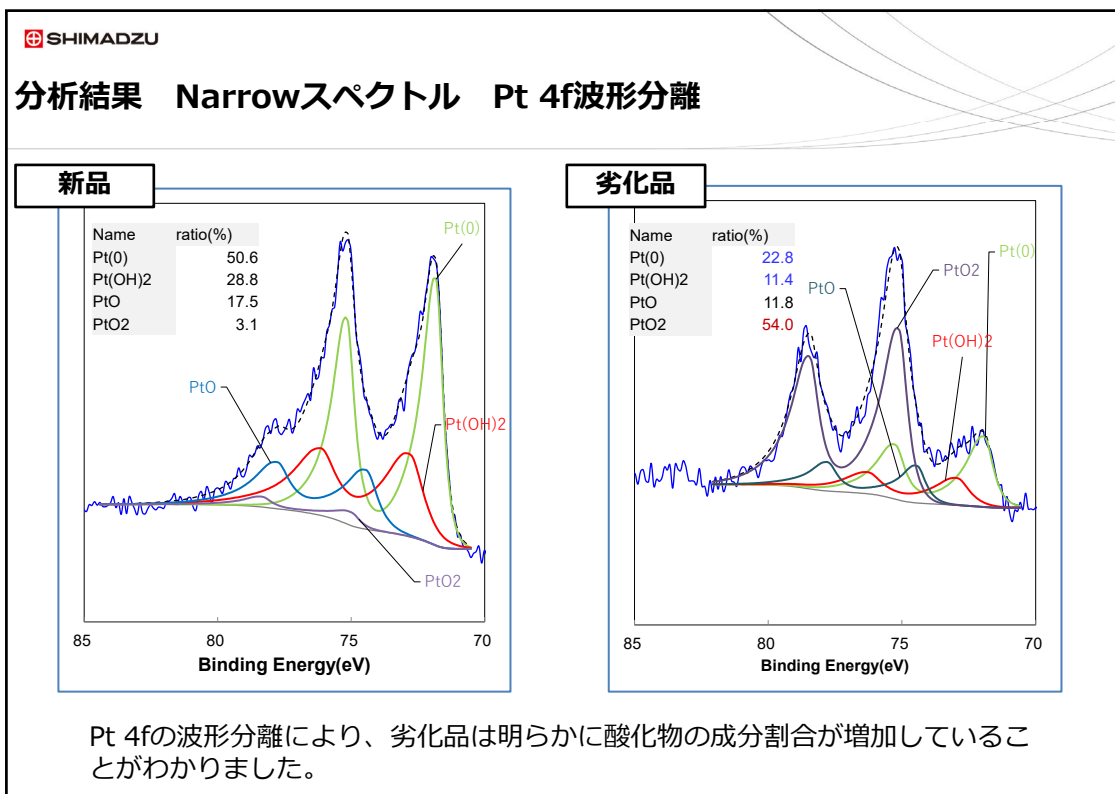


XPSにより、Nafion膜™を有するMEAの最表面(電極触媒層)の分析を実施しました。新品未処理品と劣化品で表面の状態にどのような違いがあるか分析しました。









さらに詳しい情報は

Kratos Analytical
www.kratos.com

- 最新アプリケーションノートのフリーダウンロード
- 各装置の詳細情報

