

総 説

X 線光電子分析の What and How ?

齋藤 設雄, 佐々木かおり, 平 雅之, 服部 雅之

岩手医科大学医療工学講座

(主任: 服部 雅之 教授)

(受付: 2015年7月13日)

(受理: 2015年7月22日)

1. はじめに

平成 11 年に岩手医科大学大学院歯学研究科が文科省私立大学高度化推進事業のハイテク・リサーチ・センターに選定され, ハイテク・リサーチ・プロジェクト「顎口腔系高機能生体材料の開発」がスタートしたのを機に, X 線光電子分析装置 (XPS) が設置された (図 1). 再建医療を中心とする歯科医療においては, 人工物を生体内に適用するケースが多く, 生体材料には生体組織および機能を代替する役割に加え,



図 1 X 線光電子分析装置

周囲組織に対する親和性など, 生体内という特殊環境における所要条件が広く求められる. このような材料の開発に加え, 成分物質が関係する生体安全性について材料学的観点から検討するうえで表面分析は主要な手段である. とりわけ, 生体との関連では材料表層部の分析が重要であり XPS はこの領域の分析に威力を発揮する.

当大学の本装置は設置から 16 年が経過したが, 幸いハイテク・リサーチ・プロジェクトが終了後も私立大学戦略的研究基盤形成支援事業の未来医療開発プロジェクト予算による保守点検により, 大きなトラブルもなくその機能を維持している. 今回, あらためて XPS の原理, 特徴を述べるとともに, 同装置にて何が分析でき, 何がわかるかについて, これまでの実測例を示して解説する. また, より多くの方々が利用できるよう, 実際使用にあたっての測定手順と操作上の注意点についても記述する.

2. XPS の原理と特徴

分析しようとする試料表面に X 線を照射す

X-ray photoelectron spectroscopy - What and How?-
Setsuo SAITOH, Kaori SASAKI, Masayuki TAIRA, Masayuki HATTORI
Department of Biomedical Engineering, Iwate Medical University
(Chief: Prof. Masayuki HATTORI)
2-1-1, Nishitokuta, Yahaba-cho, Shiwagun, Iwate 028-3694, Japan

ると, X線によって励起された原子から電子が放出される(図2). この電子はX線などの光の照射によって発生するため光電子と呼ぶ. 照射したX線のエネルギー E_x と光電子の運動エネルギー E_k , 結合エネルギー E_b との間には以下のような関係がある.

$$E_k = E_x - E_b$$

すなわち, 光電子の運動エネルギーを測定すれば, X線のエネルギーは一定であるから $E_x - E_k$ より結合エネルギーが求められる.

1) 元素分析

表1に示すように各軌道電子の結合エネルギーは元素ごとに異なり^{1,2)}, 固有の値を有するので, 元素の同定を行うことができる(HとHe以外の全元素が分析対象となる). 一例として図3に歯科用金銀パラジウム合金の組成と分析によって得られたスペクトル(ワイドスキャンスペクトル)を示す. 成分元素の軌道電子の結合エネルギーに対応する位置に光電子

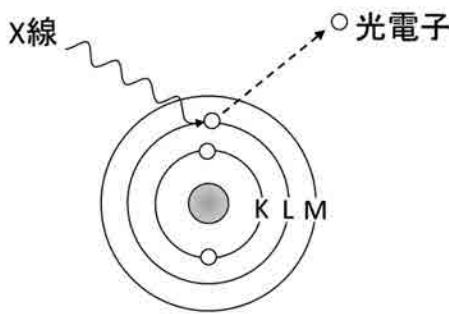


図2 X線光電子分光法の原理

ピークが観察される.

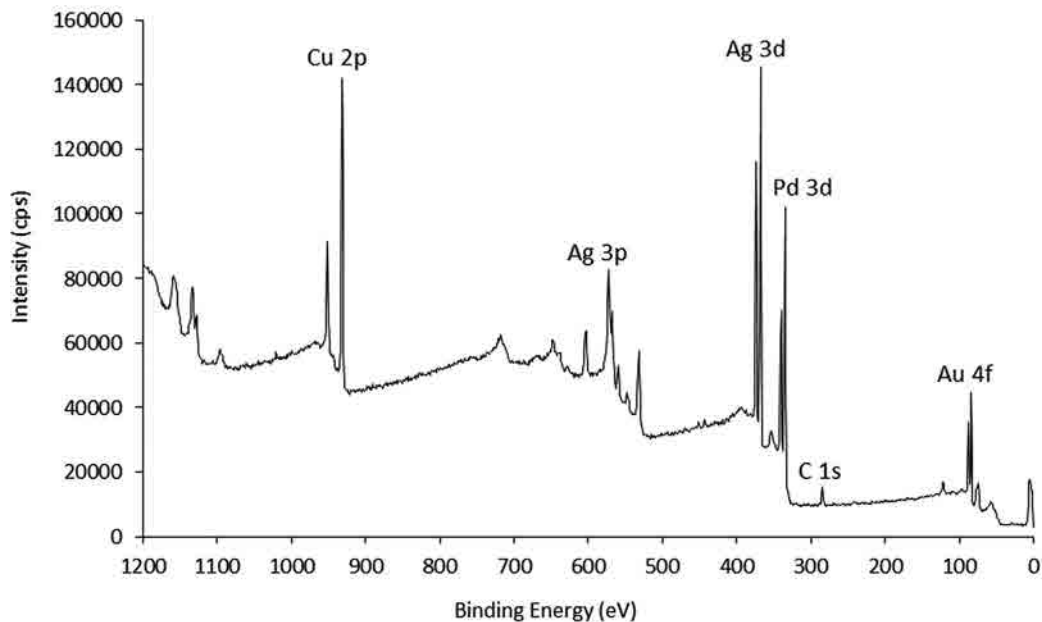
2) 化学結合状態の分析

XPSでは元素の同定のほか, 化学結合状態(酸化物や硫化物など化合物の形態や官能基の結合)の判別が可能である. 表1の結合エネルギーは純金属やCなど元素単体の結合エネルギー値を示している. しかし, 酸化物などのように原子の化学結合状態が変わると, 結合エネルギーは多くの場合数eV程度変化するので, このケミカルシフトを求めることにより化学結合状態がわかる. ケミカルシフトに関係するいくつかの実測例を紹介する. 図4は純SiとSiO₂のSi 2p_{3/2}スペクトルと結合エネルギーを示す. SiO₂のSiの酸化数は+4で正の電荷を帯びているため, 電子は純Siのときよりも原子核に強く束縛されていると考えられる. このため, 酸化物SiO₂のSiの結合エネルギーは純Siのものより高値を示している. 次の例は歯根膜付きチタンインプラントを創製することを想定した研究³⁾で, チタン表面を金で被覆後, カルボキシル基を有するチオール化合物を介在させ, ペプチド結合によりタンパク質を固着させることを意図している. 図5はチタン基板を金蒸着後にアルカンチオール(12-mercaptododecanoic acid: HSCH₂(CH₂)₉CH₂COOH)溶液に浸漬処理した場合としない場合の基板表面のC 1sスペクトルを示したものである. 浸漬処理しない場合(図中 Before immersion)には284.8 eVにピークが見られる.

表1 軌道電子の結合エネルギー^{1,2)}

(一例として金銀パラジウム合金の成分元素と炭素の結合エネルギーを表記)

原子番号	元素	K	L-I	L-II	L-III	M-I	M-II	M-III	M-IV	M-V	N-I	N-II	N-III	N-IV	N-V	N-VI	N-VII	O-I	O-II	O-III
		1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{1/2}	3d _{3/2}	4s	4p _{1/2}	4p _{3/2}	4d _{1/2}	4d _{3/2}	4f _{5/2}	4f _{7/2}	5s	5p _{1/2}	5p _{3/2}
6	C	285																		
29	Cu		1096	951	931	120	77	75												
46	Pd					670	559	531	340	335	86	56	51							
47	Ag					717	602	571	374	368	95	64	58							
79	Au										759	644	546	352	334	87	84	108	72	54

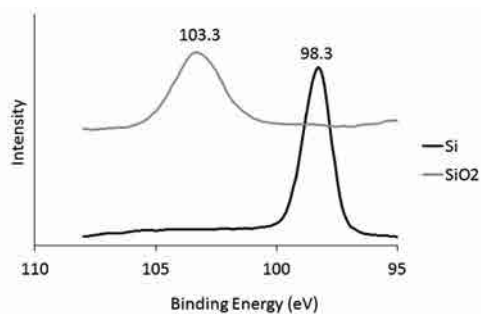


成分	Au	Ag	Pd	Cu	その他
組成	12%	46%	20%	20%	2%

図3 金銀パラジウム合金の成分組成とワイドスキャンスペクトル

このピークは表面汚染炭化水素という真空ポンプのオイルに由来する汚染といわれており、XPSでは必ずと言っていいほど検出されるピークである。浸漬処理(図中 After immersion)によりこのピーク強度が2倍程度

に増加しているが、これはアルカンチオールのC-H基やC-C基の結合を示唆している。また、高結合エネルギー側にもピークが見られ、これはアルカンチオールのCOOH基の結合に由来する。このピークはC原子に結合している=O



	Siの酸化数	Si 2p _{3/2} の結合エネルギー
Si	0	98.3 eV
SiO ₂	+4	103.3 eV

図4 SiとSiO₂のSi 2p_{3/2}スペクトルの結合エネルギーと酸化数との関係

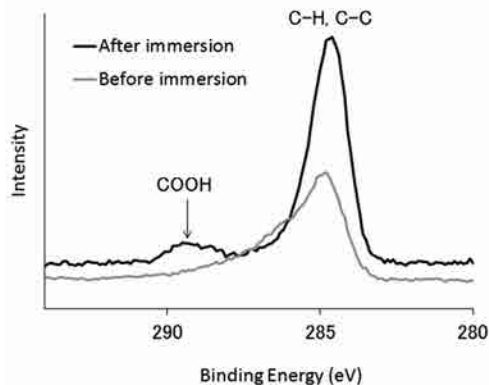


図5 金蒸着したチタン板のアルカンチオール処理前と処理後のC 1sスペクトルの比較

や-OHの電気陰性度がCより大きいためCが+に帯電し、ケミカルシフトによりこの位置にピークを生じたと推測できる。本分析によりチタン基板へのアルカンチオールの結合が確認され、チタンへのタンパク質固定化の可能性が示唆された。このようにケミカルシフトを利用して表面に存在する元素の化学状態を判別できることは、XPSの最も重要で魅力的な特徴といえよう。

3) XPSの分析深さについて

XPS分析ではエネルギーが数keV以下の透過性の弱い軟X線が使用されており、Mg K α (1253.6 eV) と Al K α (1486.6 eV) 線が一般的に使用されている。X線照射により内部で発

生じた光電子は表面に出てくるまでに、エネルギーの一部を失ったり、方向を変えたりし、大部分は試料に吸収される。わずかに、発生した時のエネルギーを保ったまま真空中に脱出し、検出される電子のみが光電子ピークとして認識される。その確率は表面近傍の電子ほど高い。このような理由からXPS分析は表面から数nm(数十Å)程度のごく浅い部位の表面分析が可能である。一方、エッチング装置を併用したり、試料の角度を変えることで、これよりも深い領域や浅い領域の分析が可能となる。次に、これらの方法について紹介する。

4) より深い部位の分析

XPS分析は表面下数nmの領域を測定する

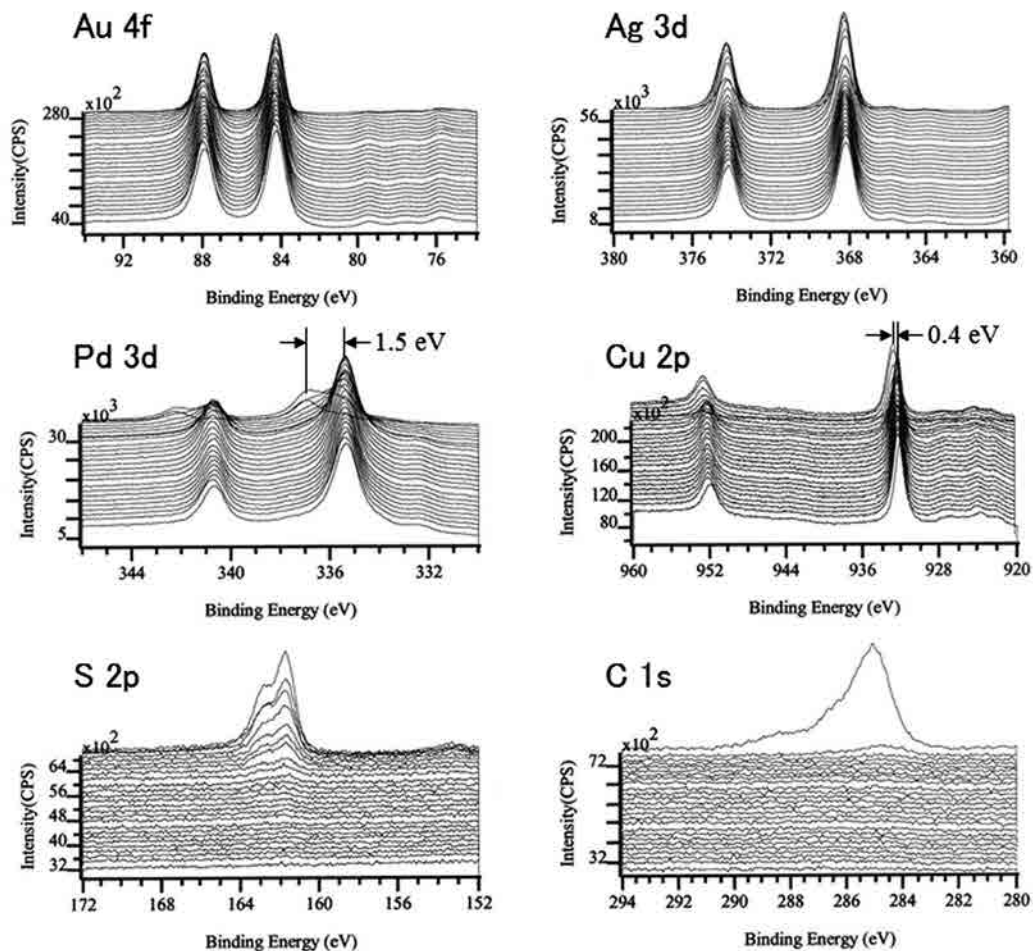


図6 腐食液(0.1%Na₂S)浸漬後の金銀パラジウム合金のデプスプロファイル

が、より深い部位を分析する方法としてイオンスパッタリング法が広く用いられている。この方法は、試料表面をアルゴンイオンなどの加速イオンを用いてエッチングし、試料内部の面を深さ方向に順次露出させながら、露出面の表面分析を行うものである。加速イオンによって試料表面層が順次エッチングされていくため破壊分析となる。この方法の注意点としては、元素によりエッチングレートが異なる（選択スパッタリング）場合があり、表面組成が変化することがあることから、解析にあたってはこの点を考慮する必要がある。イオンスパッタリング法を金銀パラジウム合金の腐食生成物の厚さの推定に応用した例を紹介する。健康保険に適用されている金銀パラジウム合金は、金合金の代用合金として経済的理由から開発された銀合金であり、その耐硫化性の向上のため、JIS規格における成分組成はパラジウムが20%以上、金が12%以上と規定されているものの、市販合金の多くは下限ぎりぎりの添加量のものが多い。また、パラジウムは金と比べ価格が低かったが、1999年以降逆転し、2001年には金の4倍にまではね上がった。このパラジウム高騰により、金銀パラジウム合金の市場価格が保険価格基準を上回る逆ザヤ現象を生じ、医療コストの上昇を招くなどその経済的メリットが低下した。このような背景から、パラジウム量を10%まで減らし、金量を30%まで増加させた5種類の試作合金を作製し、歯科用合金としての可能性を探るため、腐食層の厚さから耐硫化性について検討した⁴⁾。図6は試作合金(46Ag-10Pd-30Au-12Cu-2Zn)を腐食液(0.1% Na₂S溶液)に浸漬し、得られた各元素の深さ方向のスペクトルの変化(デプスプロファイル)を示している。縦軸の上方が表層部、下方が内部の状態を表している。Au 4fとAg 3dスペクトルのピーク位置は表層部から内部まで変化が見られなかったが、Pd 3dスペクトルでは金属状態のピーク(335.4 eV)よりも1.5 eV高結合エネルギー側に、Cu 2pスペクトルでは金属状態のピーク(932.6 eV)よりも0.4 eV高結合エネルギー側

にそれぞれ化合物に起因するピークが認められた。S 2pスペクトルは腐食液との反応により生成した硫化物に由来するもので、アルゴンイオンエッチングによりS 2pピークが消失するまでのアルゴンイオン照射時間から硫化物の厚さを推定したところ、その厚さは178 nmほどであった(膜厚が既知のSiO₂被膜の標準試料を同一条件下でエッチングした際のエッチング速度35 Å/minから算出)。一方、比較対照として使用した市販合金(キャストウエル M.C.金12%, GC)の硫化物層の厚さは210 nm以上で、試作合金は良好な耐硫化性を有していた。

5) より浅い部位の分析

深さ分析において、イオンスパッタリング法が通常の分析領域より深い領域を分析するのに対し、より浅い領域を分析する方法として角度分解法がある。これは図7に示すように、試料を傾斜させて検出器への光電子脱出角度を変化させる方法であり、(B)のように試料表面と検出器方向との角度 θ が小さくなるほど分析深さ d が浅くなり、極表面の情報を得ることができる。また、イオンスパッタリング法が破壊分析であるのに対し、角度分解法は非破壊で元の試料の化学結合状態を維持したままで深さ方向の情報を得ることができるという特徴を有してい

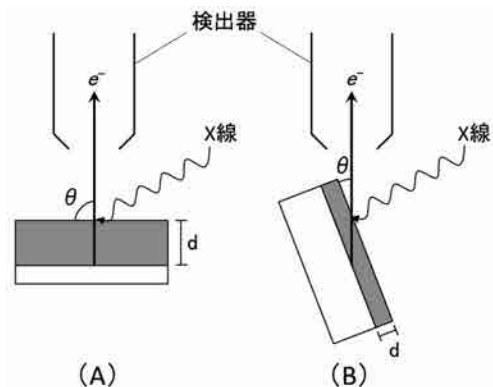


図7 角度分解法における光電子の検出角度 θ と分析深さ d との関係

試料を傾斜させると検出器との検出角度 θ が小さくなり、分析深さ d が浅くなるため、結果的に試料表層部の情報が得られる。

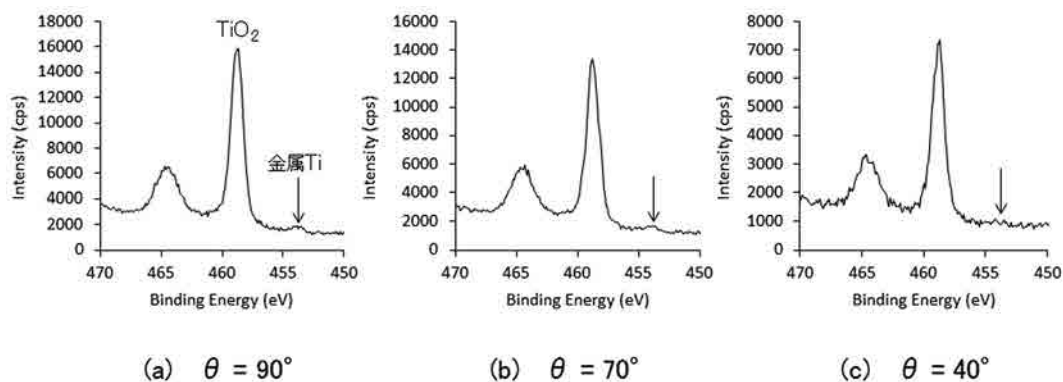


図8 角度分解法によるチタン板の検出角度 θ がTi 2p スペクトルの形状に及ぼす影響

る。図8はアセトン洗浄したチタン板について、 θ を 90° 、 70° 、 40° に変えたときのTi 2p スペクトルを示す。チタン表面は不動態被膜TiO₂に覆われているため、458.2 eVにTiO₂に由来するTi 2p_{3/2}ピークが見られる。 $\theta = 90^\circ$ では不動態被膜下の金属Tiに相当するピークが453.3 eVにわずかに検出されるが、角度の減少とともに強度は低下して $\theta = 40^\circ$ ではほとんど検出できない。すなわち、試料を傾斜させるほど、より表層部の情報が得られることを示している。

6) 同定に影響するいくつかの要因

これまで述べたように、XPSではX線照射によって放出された光電子の運動エネルギーから求めた結合エネルギーをもとに、成分元素の同定や化学結合状態の決定がなされる。このため、何らかの理由により光電子の運動エネルギーが変動するとピークがシフトし、元素を同定する際のエラーとなる。

XPS分析による測定は超高真空中 ($10^6 \sim 10^8$ Pa)で行われる。これは真空度が不十分な場合、光電子は残留ガスとの衝突により散乱され軌道が変化し、その結果、エネルギー位置のシフトや感度の低下、エネルギー分解能の低下などの悪影響を及ぼす可能性があるためである。また、XPS測定ではX線照射により試料表面から電子が放出されることで表面は+に帯電する。帯電は観測される光電子スペクトルにエネルギー値のシフトやスペクトルの幅の広がりな

どの影響を与えることから、特に絶縁物試料では帯電の中和処理が必要となる。

3. XPSの一般的な測定手順

次に、XPS分析するにあたっての一般的な手順と方法を示す。

1) 試料の選択

超高真空中で測定するため液体や生体などの含水試料や揮発性成分を含むものは測定に適さない。これは一部成分が揮発し、装置内壁に吸着され、さらに別の試料に再付着することで試料が汚染されるためである。したがって、XPS分析ではこのような試料を除いた、金属、無機物、有機物、薄膜など多種多様の固体材料の表面分析が対象となる。

2) 試料の調製

分析一般にいえることであるが、試料の調製にあたって、最も注意すべきことは試料を汚染しないことである。エネルギー分散型X線分光法(EDX)や電子線マイクロアナライザ(EPMA)などのような μm オーダーの深さまで測定する手法であれば数nmの汚染はほとんど問題にならないが、この深さ領域を分析するXPSにとっては特に注意を要する。したがって、試料に素手で触れることは絶対に避け、ピンセットやビニール手袋を使用し、なおかつ試料の測定面にはできる限り触れないよう作業を行わねばならない。

3) 試料ホルダーへの装着



図9 XPS分析に使用する試料ホルダー

XPS分析は多種の材料が分析対象であり、その形状も多岐にわたることから、試料の取り付け方法にも工夫を要する場合がある。図9は当大学に設置されている装置に付属の試料ホルダーである。左が単一試料用のホルダーで、右が多試料ホルダーである。通常は単一試料ホルダーを使用するが、試料数が複数ある場合、分析のたびに試料を出し入れしなければならず、測定前の予備排気も含めると多くの時間を要する。そこで、金属や焼成体のような放出ガスの少ない試料の場合には、多試料ホルダーを使用することで時間の節約になる。板状試料は取り扱いが最も容易な形状で、導電性の両面テープをできるだけ少量用いてホルダーに固定する。また、粉体試料を両面テープに固定するには、下地が露出しないように十分な量を置いて薬包紙で上から押さえつけたのち、余分な粉末は傾けて除去する。

4) 装置への試料の導入

試料を分析室に入れる前に、脱ガスのため予備室で排気する必要がある。予備室での排気には一般にターボ分子ポンプが用いられており、ガス放出の少ない試料の場合、排気開始後、数分から10分程度で分析室に移すことができるといわれている。しかし、多孔質材料のように高い比表面積を持つ粉体試料はガス放出量が多いので、試料の量をなるべく減らし、予備排気時間を長くすることで、分析時の真空度の悪化を防ぐことができる。

5) 測定部位の位置合わせ

分析試料の簡易的な位置合わせはCCDカメラで映写している試料表面をモニター画面で見ながら調整する。レーザー光を照射すると表面に投射され明るくなるのでその部分が画面中央に来よう試料ステージを移動させる。より正確に合わせるには、適当な元素(通常C 1sピー

ク)の光電子ピークについてその強度が最大になるようにステージを調整する。

6) 帯電の中和

絶縁物試料では試料表面が正に帯電し、場合によっては数十eVも帯電するため、外部から積極的に電子を供給しないと測定が不可能になることがある。このため、装置には中和用の電子銃が備わっており、電子の加速電圧と電流を変えることによって最適中和条件を設定する。このとき、表面汚染炭化水素のC 1sピークを用いることが多い。適切な中和条件を設定するための判断要素として、ピークの結合エネルギー値、ピーク高さ、ピーク幅およびピーク形状などがあるが、ピーク高さを一番の判断基準にして最適条件を決定する。調整手順は、C 1sピークを見ながら、本来出現するエネルギー値(284.8 eV)より若干(1 eV程度)低結合エネルギー側に出現するように中和銃の電流量を調整し、電流量を調整してもピーク位置が十分に下がらないときは、加速電圧を上げて調整する。ピーク位置の調整とともにピーク高さが最大になるように微調整する。

7) ワイドスキャンスペクトル測定(元素同定)

一般的なXPS分析では、まずワイドスキャンスペクトル測定により、試料に含まれる元素の同定と各元素のピーク強度に関する情報を得る。この測定の目的は次に行うナローズキャンスペクトル測定の条件設定にあるので、すべての元素の有無を効率的に調べる。ワイドスキャンスペクトル測定のエネルギー範囲は、結合エネルギーで0 eVから1200 eVにする。また、エネルギー分解能は低めに設定(パスエネルギーを大きくする: 80や160程度)し、エネルギーステップ値は1 eV程度にする。

このようにして得られたワイドスキャンスペクトルから元素の同定を行う。絶縁体試料の場合には、光電子発生に伴う試料表面の正電荷蓄積あるいはこれを中和銃などを用いて補償した結果生じた負電荷蓄積により、表面が正あるいは負に帯電しているのが普通である。この場合には、ピーク全体がシフトするため、エネルギー

位置の補正（帯電補正）が必要となる。補正は表面汚染炭化水素の C 1s ピーク位置を 284.8 eV と仮定⁵⁾して、その差分だけ移動させ、その後同定を行う。当大学の装置にはソフトウェア付属のライブラリーが入っており、モニター画面のワイドスキャンスペクトル上で調べたいピークをクリックすると、候補の元素/軌道名が表示される。予想される元素/軌道名を選択すると、その元素/軌道に該当する結合エネルギーのラインがスペクトル上に表示される。同時に他の軌道のラインも表示されるので、これらがピークに一致していれば元素が確定される。

8) ナロースキャンスペクトル測定

元素が確定されたら、ナロースキャンスペクトル測定を行うピークを決定する。通常は各元素の最も感度の高いメインピークについて測定する。ナロースキャンスペクトルの測定領域は、バックグラウンド領域を含むようにピークの両側 5~10 eV の範囲を選ぶ。状態分析が目的でピーク位置を正確に測定する必要がある場合は、高いエネルギー分解能で測定する（パスエネルギーは 40 以下）ことが望ましいので、エネルギーステップ値は 0.05~0.1 eV にする。

4. おわりに

今回、XPS 分析とは何なのか、どのようなものが分析できるのか、どのように操作するのかを述べた。X 線光電子分析装置は材料の表面分析をするうえでのいわば必携装置といえる。同装置は X 線を励起源としているため、分析径は数十 μm が実用的な限界といわれ、微小部分析は苦手とされていたが、現在では X 線の集光技術の向上により、空間分解能 10 μm 程度まで可能となっている。当大学に設置されている装置はこの点においては十分とはいえないが、材料の元素分析のほか、接着/剥離解析や表面改質など表面が関与する物性や機能の評価には十分に威力を発揮すると考えている。

利益相反について

本論文において、利益相反はない。

引用文献

- 1) 日本表面科学会編：X 線光電子分光法、第 2 刷、丸善、東京、208-211 ページ、2000。
- 2) (株)島津製作所総合分析試験センター：島津 X 線光電子分析 (ESCA) 講習会テキスト、付表 1 (結合エネルギー表)。
- 3) Saitoh, S., Nezu, T., Sasaki, K., Taira, M. and Miura, H.: Effect of gold deposition onto titanium on the adsorption of alkanethiols as the protein linker functionalizing the metal surface. Dent. Mater. J., 33: 111-117, 2014.
- 4) Saitoh, S., Araki, Y., and Taira, M.: Sulfuration resistance of five experimental Ag-Pd-Au-Cu alloys with low contents of 10 or 12%. Dent. Mater. J., 25: 316-331, 2006.
- 5) Swift, P.: Adventitious carbon - the panacea for energy referencing?. Surf. Interface Anal., 4: 47-51, 1982.