

化学結合が推定できる表面分析“X線光電子分光法”

加藤 鉄也 (技術部試験一課 主任)

1. X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) とは

物質にX線を照射すると、物質からはX線との相互作用により光電子、オージェ電子、特性X線などが発生する。X線光電子分光法ではこのうち物質極表面層から発生した光電子(一部のオージェ電子を含む)を検出粒子として利用する分析手法である。

ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)とも呼ばれ、極表面層(数nm)の情報が得られる。

物質に含まれる元素の同定・分布分析(深さ方向も可能)等を行うことができるが、最大の特徴は、元素の化学結合状態の推定が可能な点にある。

2. 測定原理

次物質にX線を照射すると、X線を照射された物質から光電効果により軌道電子が飛び出す(光電子)。この光電子の運動エネルギー(E_k)と照射X線のエネルギー($h\nu$)の間には、下式の関係が成り立つ。

$$h\nu = E_k + E_b + \phi$$

E_b : 光電子の束縛エネルギー (結合エネルギー)

ϕ : 分光器の仕事関数※1

光電子の束縛エネルギーは、元素の種類や軌道電子の種類・状態などで固有の値を持つため、元素の同定・定量・化学結合状態の推定を行うことができる。分析深さは、物質の表面から放出された光電子の運動エネルギーに依存し、数keV程度の光電子では図1に示すように20原子層(数nm)以下となる。

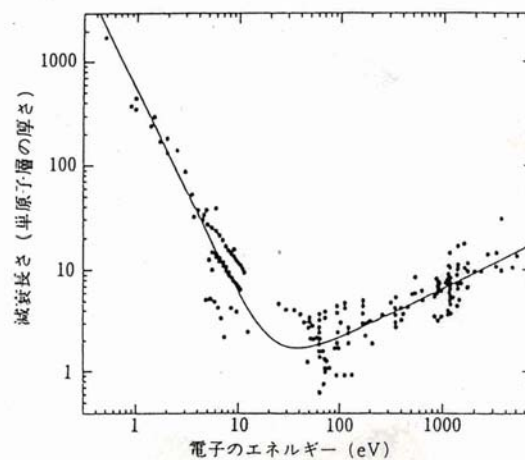


図1 固体内での電子の減衰長さ¹⁾

※1 仕事関数: 分光器固有の値で、Au、Ni等の金属を使って事前に求める。

3. 光電子分光分析装置

光電子分光分析装置の基本的な構成例を図2に示す。

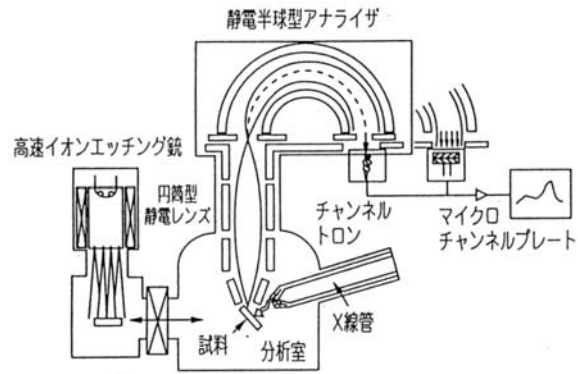


図2 光電子分光分析装置

実際の装置では、次のような手順で分析を行う。

- ① X線管から発生したX線を分光し、試料表面に照射する。
- ② 試料表面から発生した光電子をエネルギー分析器で振り分ける。
- ③ 検出器に到達した電子を計数する。
- ④ コンピューターに各種のデータを取り込み、処理を行う。

光電子分光分析は最表面を分析するため、表面汚染物の存在には十分な注意が必要であり、場合によっては事前に洗浄を行ったり、装置内でイオンスパッタリング※2による除去工程(表面研削)が必要となる。

1) X線源

X線源は、空間分解能やエネルギー分解能を左右するため数keVの軟X線で、線幅が細いものを用いる。一般的には、X線源用ターゲットとしてAl(K_α)、Mg(K_α)が利用されている。また、化学結合状態を解析する場合は、光電子スペクトルピークがシャープであることが重要であるため、モノクロメーターを用いて単色化したX線を使用する。

2) エネルギー分析器

エネルギー分析器には、電場により電子の飛行軌道を偏向させ、電場強度と偏向量の関係から電子の運動エネルギーを測定する静電型エネルギー分析計が用いられている。

静電型エネルギー分析計には、同心半球型分析器(Concentric Hemispherical Analyzer; CHA)と、円筒鏡型分析器(Cylindrical Mirror Analyzer; CMA)の2種が一般的であるが、最近の装置にはエネルギー分解能の高いCHAが主に搭載されている。

3) 検出器

検出器は電子増倍作用を持つチャンネルトロンが主に使われており、近年では計測効率を上げるため、マルチチャンネルプレートが多く搭載されている。

4) データ処理機

データの処理にはコンピューターが使用されており、スムージング、バックグラウンド除去、ピーク分離、ピークマッチングなどの処理が容易に行えるようになっている。

5) 真空ポンプ

光電子分光分析装置には超高真空(10⁻⁷Pa)が不可欠であり、このため試料導入部にはターボ分子ポンプ・ロータリーポンプ、測定室にはイオンポンプ・チタンサプリメンションポンプが使用されている。

※2 イオンスパッタリング: アルゴン等の希ガスをイオン化して試料に衝突させることにより試料表面汚染を除去する。後述の深さ方向分析の際にも利用する。

4. 測定

光電子分光分析は大別して、ワイドスキャン測定、ナローズキャン測定、角度分解測定、イオンスパッタリング測定及び分布測定の5種の測定が可能である。各測定によって得られる情報や特徴を以下に述べる。

1) ワイドスキャン測定

図3にワイドスキンスペクトルを示す。ワイドスキャン測定は試料に含まれる元素の定性分析を行うための測定で、広いエネルギー範囲を1eV/step程度の粗い間隔で測定し、試料表面構成元素の種類を同定する。検出限界は元素によって異なるが、おおよそ1at.%^{※3}である。

※3 at.%: 原子(atom)パーセント。原子百分率を表す。

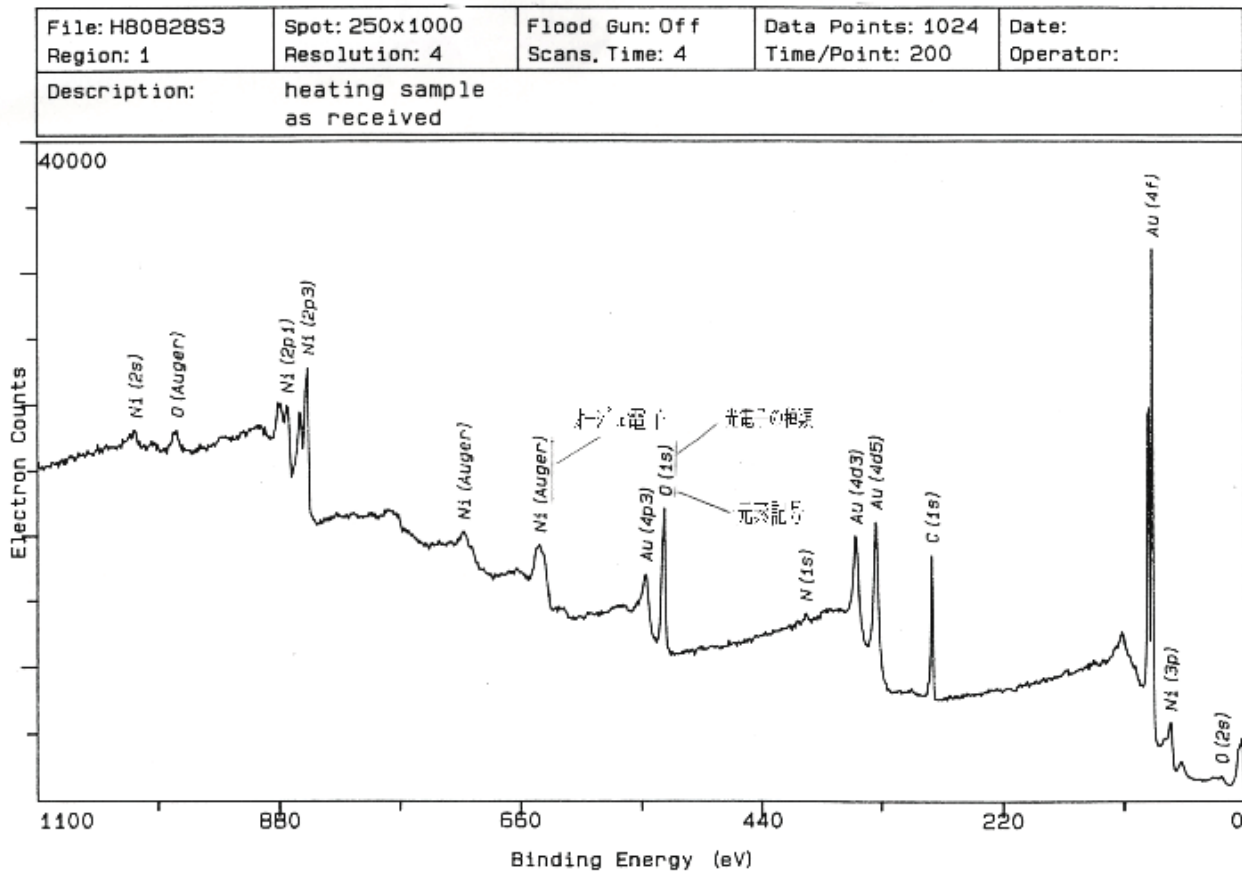


図3 ワイドスキンスペクトル

2) ナロースキャン測定

定量分析及び化学結合状態の解析を行うための測定である。特定の元素ごとに狭いエネルギー範囲を0.1eV/step程度の細かい間隔で測定する。測定ピークの選定基準は、

- ①他の共存元素と重ならないときはできるだけ感度の良いピークを選択する。
- ②状態分析が必要な場合は、データベース化されているピークを選択する。
- ③オージェ電子のスペクトルから状態分析が可能な元素(F, Na, Cu, Zn等)は、オージェ電子ピークも記録する。

等である。

測定したスペクトルのピーク面積から定量値を、ピークトップのエネルギー値から化学結合の状態を調べることができる。分析例を図4に示す。

酸素が三種の状態で存在し、共存元素などからNiO(528.85eV)、O=C(530.72eV)、O-C(532.33eV)に起因するピークであることが推定できる。

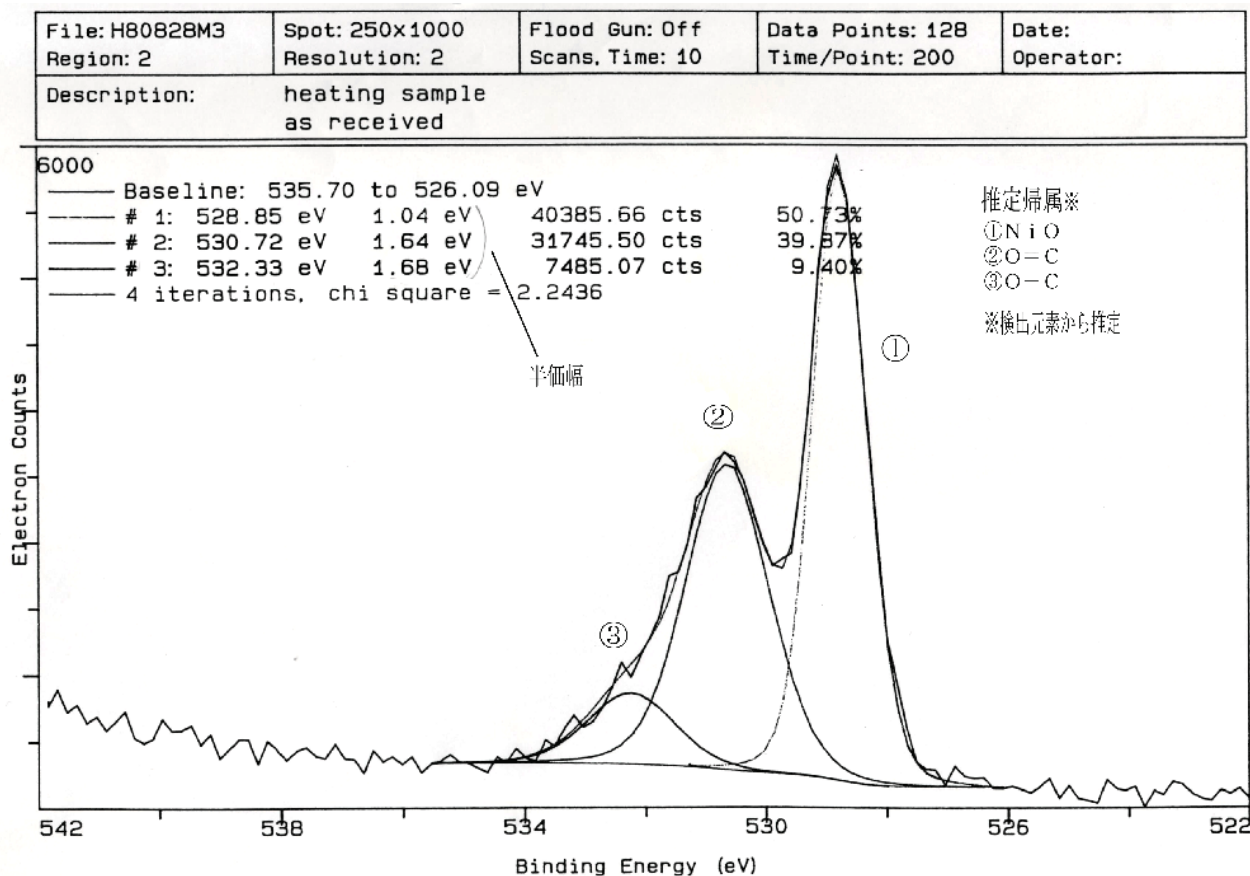


図4 ナローズキャンスペクトル

3) 角度分解測定

試料表面数nmの範囲での深さ方向分析を行うための手法で、後述するイオンスパッタリング測定に比べ極表面の元素分布を知ることができる。光電子取り込み角を小さくすることで測定深さを浅くし、深さ方向の元素分布、化学結合状態の変化を測定する。図5には取り込み角度の違いによる、ケイ素の化学結合状態の変化を示す。最表層に薄いシリコン酸化物層が存在することがわかる。

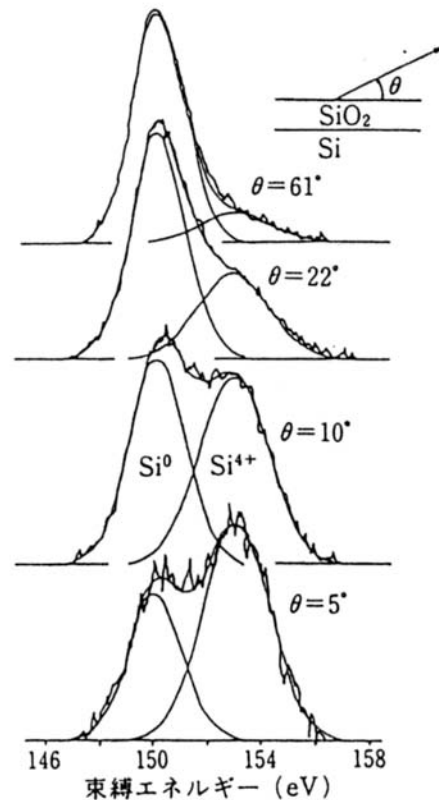


図5 角度分解測定プロファイル

4) イオンスパッタリング測定

試料表面からイオンスパッタリングをしながら深さ方向分析を行うための手法で、角度分解測定に比べ内部までの分析が可能となる。アルゴン、キセノン等の希ガスイオンを試料表面に衝突させ、試料表面を削り取りながら元素分布や化学結合状態の変化を測定する。選択スパッタ(スパッタが不均一となる)や還元などの影響を受ける場合がある。またスパッタレートは試料構成元素などによって異なることが多く、スパッタリング深さを別途測定する場合もある。イオンスパッタリング測定による深さ方向分析プロファイルを図6に示す。表面から40nmまで酸化が進行していることがわかる。

5) マッピング測定

試料表面の元素及び化学結合状態の一次元(線分析)、二次元(面分析)の分布を測定する手法である。他の分析装置では不可能な状態分布を知ることができるが、照射X線エリアを小さくすることが難しく、他の表面分析装置に比べ平面的な空間分解能※4(通常:数102 μm , 最小:10 μm オーダー)に劣る。

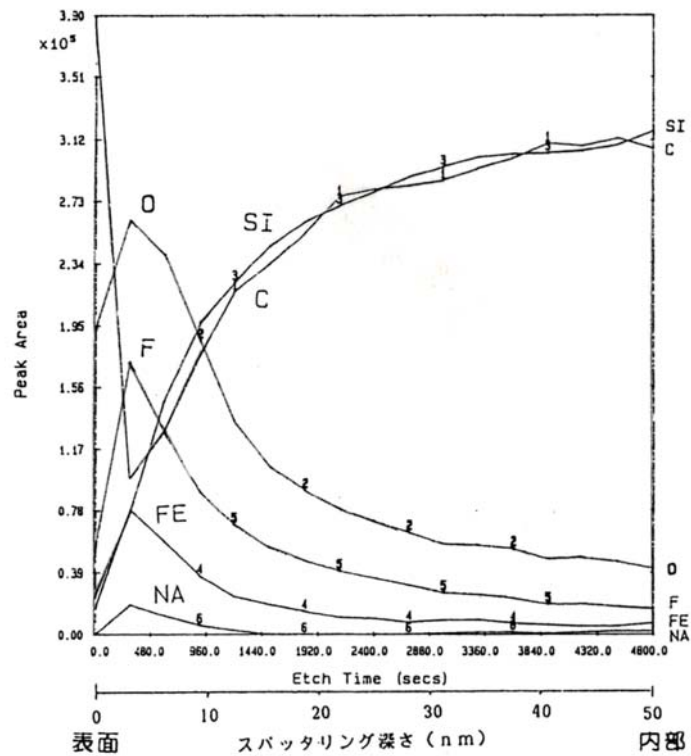


図6 深さ方向分析プロファイル

※4 空間分解能: 違う位置に存在する二つの物質(又は元素等)を異なるものとして認知できる性能。

4. おわりに

光電子分光分析法を始めとする表面分析手法は年々発展し、現在では第一原子層の元素や化合物の測定が可能となった。一方、分析を実施する上では試料形状や表面汚染等により分析が不可能となる場合も多く、分析前に試料の取り扱いを考慮することや、測定によって得られる情報が異なるため分析目的を明確にする必要がある。

<参考文献>

- 1) M.P.Seah and W.A.Dench, Surf.Interf.Anal.,1,2 (1979)
- 2) 社団法人 日本分析機器工業会, 分析機器の手引き

電子機器の腐食“マイグレーション”

水野 茂樹 (技術部試験三課 課長)

1. まえがき

これまで比較的珍しいと思われる現象をテーマに紹介してきたが、今回は電気関連部品の損傷の中でも腐食がからむものとして、マイグレーションを取り上げた。電気化学的な腐食現象でありながら、腐食関連の書物に詳細な記載が少ないようである。携わる分野によっては接する機会もあると思われるが、事例報告件数の上では、比較的少ない部類に入るのではないかとと思われる。

この現象は、1950年代にベル研究所の報告により、銀を被覆した導体間に起こる現象として広く知られるようになった¹⁾。以下に、原因と発生メカニズムを簡単に紹介する。

2. 原因と発生メカニズム

マイグレーション現象は、電解質をはさんだ複数の導体間に電場が存在した時に、高電位(アノード)側の導体から金属イオンが溶出し、低電位(カソード)側で還元作用を受けて析出する、電析反応の一種である²⁾(図1参照)。障害としては、絶縁不良による短絡があり、アノード側では腐食による断線を生じることがある。

電子部品等では、空気中の水分が材料表面に結露し、表面に薄い水膜が形成される。空気中の酸素やSO₂、H₂Sなどの微量の汚染物質がこの水膜中に溶け込み、腐食環境を形成する。また、コンクリートから放出されるアンモニアガスも文化財の変色やクリーンルームの汚染源となることが指摘されており、空気中の汚染物質として注意が必要である。アンモニアの発生源はセメントや骨材中の窒化物によることが確認されており³⁾、建物の竣工後数ヶ月間放出が続く。

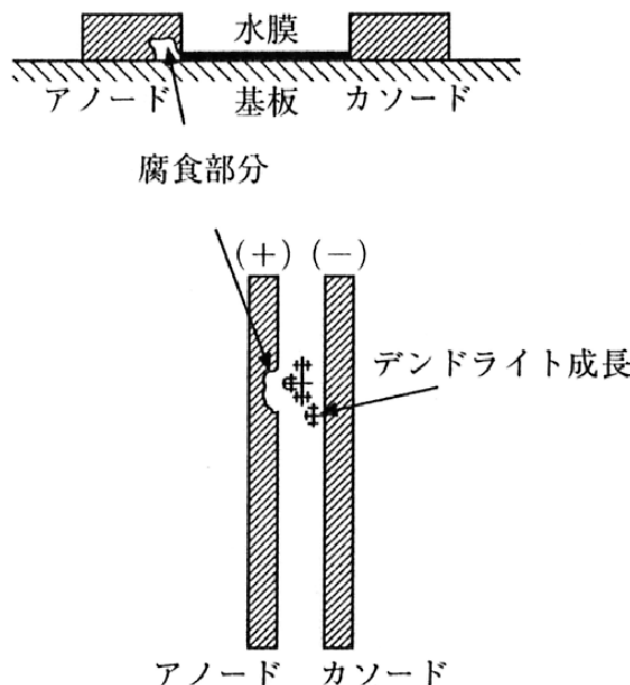


図1 マイグレーションの発生プロセス²⁾

※デンドライト成長: 金属の析出が樹枝状に成長することをいう。

他に、表面に付着した海塩粒子や半田付けフラックス中の塩化物、樹脂材料自身から発生する

アンモニア、塩化物なども大きな影響を及ぼす。

湿度が低い時は問題ないが、相対湿度で約80%以上、水膜厚み10nm位から腐食が起こりやすくなり、水膜厚み1 μ mで腐食速度が最大になるといわれている⁴⁾。

また、ダストの付着は、表面にすき間が形成され、塩類と同様に凝縮水を生じる相対湿度を下げる効果がある。凝縮水を生じる相対湿度は、NaClでは76%に、MgCl₂・6H₂Oでは34%に、また、フラックスに用いられるZnCl₂では10%になることが知られている。

電子部品の置かれている環境では、相対湿度は低くても、昼夜の温度差や空調機の夜間停止により結露する可能性もある⁴⁾。

マイグレーションは、銀、銅、金、鉛およびこれらの合金で見られる現象であり、感受性は銀が一番大きい。ハロゲン化物による汚染があると、金電極でさえマイグレーションを起こすと言われている⁵⁾。絶縁物が比較的吸湿性の大きいフェノール樹脂の場合に多く見られる現象である。

この現象は、絶縁物の吸湿性、直流印加電圧、環境の湿度、塩分濃度が高く、ダストが多いほど発生しやすいといわれている⁶⁾。防止対策として、環境面に対しては、屋外大気の遮断、腐食性ガス除去フィルターの設置、除湿機構の設置などがあり、材料面に対しては、フラックスの完全洗浄、有害成分の低い樹脂や絶縁材料の使用、材料自体の耐食性向上、保護膜、メッキ、表面処理が有効である。

4. あとがき

電気関連部品の場合には通常のプラント設備やその他の機械部品と異なり、わずかな腐食でもトラブルの原因となりやすいことが特徴である。

電子機器に対する大気汚染許容度は、人間に比べ桁違いに低濃度であることから、通常の防錆管理とは違った対応が必要である。

これまで、比較的珍しく、見落とされやすいと思われる現象を取り上げてきたが、今後も紹介を継続していく予定である。

<参考文献>

- 1)荻原吉章 他 電子機器用金属材料の耐マイグレーション性(I) 古河電工時報 第91号 平成4年12月
- 2)石川雄一 電子材料の腐食制御技術 あたりあ 第34巻 第11号 1995 日本金属学会
- 3)小林一輔 コンクリートにおけるアンモニア発生問題とその対策 コンクリート工学 Vol.38 No.11 2000 日本コンクリート工学協会
- 4)石川雄一 他 電子材料の腐食 金属 1992年2月号 アグネ
- 5)石川雄一 他 錆・腐食とエレクトロニクス部品・デバイスおよびエレクトロニクス機器 メンテナンス Autumn 2001 No.230 科学図書出版
- 6)豊永 実 めっき接点の環境腐食対策 金属材料 第16巻 第3号 1976 日刊工業新聞社