電子線励起超軟 X 線分光装置による Li-K α , Al-L α 特性 X 線を用いた材料解析

荻原 俊 弥*, 木 村 隆*

*(独)物質・材料研究機構 分析支援ステーション(〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)

Materials Analysis with Li-K α and Al-L α X-ray by Ultra-soft X-ray Spectrometer for Electron Probe Microanalysis.

Toshiya OGIWARA* and Takashi KIMURA*

*National Institute for Materials Science, Materials Analysis Station(1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047)

Keywords: Electron Probe Microanalysis, Ultra-soft X-ray Spectrometer, Ultra Light Elements, Non-destructive Chemical State Analysis

1. はじめに

近年, 超軽元素の Li を含む酸化物系の材料が産業界のさまざまな分野で用いられている。たとえば, Li イオン二次電池の電極材料, 臭気ガスセンサの固体電解質, 光学材料などがあげられその利用範囲は広がっている。これにともない構成元素が材料特性に与える影響を明らかにするために, 表面分析法により局所領域の Li の分布ならびに化学結合状態を評価するニーズが非常に高まっている。代表的な固体表面分析法であるオージェ電子分光法(AES)および X 線光電子分光法(XPS)により Li の測定は可能である。しかし, AES では Li-KLL オージェピークと二次電子ピークの重なりが大きいこと¹⁾, XPS では Li 1s の光イオン化断面積が小さく観測しにくいなど²⁾ Li は測定が難しい元素である。そのため, Li を実用的に評価できる表面分析法の開発が望まれており, 軟 X 線を計測する分析法に期待される。

Li は原子番号 3 番の超軽元素であり発生する特性 X 線のエネルギー(54.3eV)が小さく波長(22.8nm)が長いいため, 試料中での吸収が大きく従来の X 線検出器を用いて実験室レベルにおいて検出することは困難である。そのため, 超軟 X 線領域を高感度かつ高分解能で計測するには, X 線分光計を構成する集光, 分光ならびに検出素子の新たな開発が必要であり, さらに, それらのシステムの最適化など, 解決しなければならない問題が数多く存在する。しかし, 超軟 X 線領域の計測が可能になれば Li の分析をはじめ, 価電子帯の情報を反映した Si-L α , Al-L α などの特性 X 線を用いた状態分析への応用が期待できる。

ここでは, 開発した超軟 X 線分光計^{3),4)}を搭載した多目的表面分析装置の概要ならびに超軟 X 線分光計の詳細について述べる。また, 開発した超軟 X 線分光計で得られた金属 Li および Li 酸化物の X 線スペクトルの測定例および Al-

L α を用いて Al-Cu 接合界面の金属間化合物の状態分析に適用した応用例を紹介する。

2. 開発した多目的表面分析装置について

2.1 装置構成

筆者らが開発した多目的表面分析装置の模式図を図 1 に示す。装置本体は, ショットキータイプの電界放射型電子銃を搭載したオージェ電子分光装置 JAMP-9500 F(日本電子製)がベースとなっている。電子線加速電圧は 200eV から 30 keV までをカバーし, 200eV から 2.9 keV までは 1.0eV ステップ, 3.0 keV から 30 keV までは 100eV ステップで設定可能である。また, XPS スペクトル測定用として X 線管先端にポリキャピラリーを装着した Mg の X 線源が搭載されている。電子線または X 線励起により発生したオージェ電子および光電子は, 同心半球型静電アナライザ(HSA)とマルチチャンネル多重検出器(MCD)の組み合わせにより, 高分解能かつ高感度で計測できるようになっている。さらに, 高真空タイプのエネルギー分散型 X 線分光器(EDS)により

図1 多目的表面分析装置の模式図

Na 以上の特性 X 線の分析も可能である。

試料ステージを中心に HSA 側とは 180 度反対の方向に、新しく開発した超軟 X 線分光計が取り付けられている。超軟 X 線分光計の詳細は 2. 2 で述べる。

2. 2 超軟 X 線分光計

超軟 X 線分光計は、試料から発生した特性 X 線を集光するポリキャピラリー、特性 X 線を分光するための不等間隔球面回折格子および二次元的に特性 X 線を検出する背面照射型 CCD 検出器から構成されており、駆動部を持たない固定式となっている。超軟 X 線分光計の外観写真を図 2 に示す。

ポリキャピラリーは、X 線の集光レンズの一種で、X 線の検出効率を向上させるために用いた。集光効率はスリットサイズとエネルギー帯にもよるが、約 100 倍から 1000 倍程度向上している。ポリキャピラリーの出射側の焦点位置に設置したスリットには差動排気のための機能も持たせてある。分光素子は 300 line/mm と 1,090 line/mm の 2 種類の不等間隔球面回折格子がセットされており、それらを切り替えることで 30~140 eV, 130~450 eV のエネルギー範囲が分光可能である。検出素子は、26.8×26 mm の背面照射型 CCD を採用した。CCD は斜入射配置とし、取り付け角度を X 線の

入射方向に対して 31 度傾斜することで、検出面全域で 30~140 eV (130~450 eV) の分散領域を確保できるようになっている。また、CCD はペルチェ素子で -40℃ まで冷却し、暗電流によるノイズを 1 エレクトロン/素子・秒以下に低減している。以上の構成により、ポリキャピラリー先端から CCD 検出器までの光路長が約 90 cm と短くなり、分光計の小型化に成功している。

3. 測 定

3. 1 金属 Li の超軟 X 線スペクトル

金属 Li は極めて活性な金属であり、短時間で試料表面に酸化層が厚く成長する。そのため、金属 Li の超軟 X 線スペクトルを測定するには何らかの方法で酸化層を取り除く必要がある。ここでは、装置に付属しているアルゴンイオン銃を用いて、イオンスパッタリングにより金属 Li 表面の酸化層を除去した。図 3 はイオン加速電圧 4.0 kV のアルゴンイオンにより金属 Li をスパッタリングした後の SEM 像である。スパッタリング後の金属 Li 表面には平坦な領域およびスパッタコーンが観察されている。この平坦な領域およびスパッタコーン先端を測定した超軟 X 線スペクトルを図 4-a), b) に示す。図 4-a) が示すように、平坦な領域では Li-K α (54.3 eV) の鋭いピークのみが明瞭に検出されている。

図 2 超軟 X 線分光計の外観写真

図 1 に示す多目的表面分析装置に搭載された超軟 X 線分光計を拡大したもの。

図 3 金属 Li 表面の SEM 像

金属 Li 表面をイオン加速電圧 4 kV のアルゴンイオンで 30 分間スパッタリングした後の表面。ポイント 1, 2 はスペクトル測定位置を表す。

図 4 金属 Li の超軟 X 線スペクトル

a) は図 3 中のポイント 1, b) は図 3 中のポイント 2 を測定したものである。

また、スパッタコーン先端を測定した場合、図4-b)が示すようにLi-K α のピークに加えてO-K α (4th, 5th), C-K α (2nd), N-K α (4th)のピークが検出されている。これらの結果より、図4-a)の平坦な領域はアルゴンイオンスパッタリングにより酸化物層が除去されてマトリックスの金属Liが露出した部分であり、開発した超軟X線分光計によりLi-K α を高感度、高分解能で測定できることがわかる。また、図4-b)のスパッタコーン先端はイオンスパッタリング前の試料表面レベルに相当し、表面酸化物層に起因したO-K α 、表面吸着成分のC-K α およびN-K α が検出されたものと考えられる⁵⁾。言い換えると、スパッタコーン先端の測定結果は、ミクロンオーダーの微小領域の組成分析が可能であることを示しており、電界放射型電子銃を搭載した本装置では約0.5 $\mu\text{m}\phi$ 程度の空間分解能で測定できる。

3. 2 Li 酸化物の超軟 X 線スペクトル

光学結晶などに用いられているLiTaO₃、LiNbO₃の超軟X線スペクトル形状を調べた。図5にそれらのスペクトルを重ねて示す。いずれの試料も酸素の高次線(4th~8th)が鋭いピークで高感度に検出され、またLiNbO₃についてはNbの特性線(2nd, 3rd)がかなり感度良く確認できたが、LiTaO₃におけるTaの特性線はかなり弱く、2次線が確認できる程度であった。Li-K α はいずれの試料からも検出されなかった。さらに、Liを含む2種類の鉱物系試料(リチア輝石:LiAlSi₂O₆, ペタル石:LiAlSi₄O₁₀)について測定を行ったが、いずれも酸素の高次線が強く検出され、またSiのピークも弱く認められたが、LiおよびAlのピークは確認できなかった。

Liは金属状態ではすべてのLi原子が価電子(2s電子)を共有しているが、酸化物(Li₂O)ではイオン結合性を仮定するとLiの価電子は酸素イオンに局在してLiの周囲には存在

しないものと考えられる。Li₂O中のLiの内殻(1s)電子は、周囲に価電子がなくなった分、原子核の正電荷を強く感じ、より強く原子核に束縛されること、さらに、このような電子構造では電子線を照射した際にLi₂O中のLiの内殻に空孔が生成してLi-K α 特性X線が発生する確率は非常に小さいと考えられる。したがって、Li酸化物のLi-K α ピークは検出できなかったと考察される。

3. 3 金属 Mg, Al の超軟 X 線スペクトル

図6は、金属MgおよびAlを測定して得られたMg-L α (49.3eV)、Al-L α (72.4eV)超軟X線スペクトルである。図6中には図4-a)の金属Liを測定したLi-K α (54.3eV)スペクトルも合わせて示してある。図6が示すように、いずれのスペクトルも高エネルギー側においてフェルミ端に起因した鋭い立ち上がりが観察されており、電子状態密度を反映した特徴的なピーク形状である。

Al-L α の超軟X線スペクトルについてはC. Curryの報告⁶⁾がある。そのスペクトルと我々が測定した図6に示すスペクトルの分解能をフェルミ端の立ち上がりからピークトップまでの幅を読み取り両者を比較した。その結果、C. Curryのデータは0.9eVであるのに対して、図6のスペクトルは0.6eVであり、我々の測定結果は高分解能であることを示している。

3. 4 Al-Cu 接合界面における金属間化合物の分析

実用材料の状態分析の可能性を評価するために、分析試料としてAl-Cu接合界面を用い、金属間化合物として γ 、 η および θ 相のAl-L α を測定し評価した⁷⁾。図7はAl-Cuの接合界面を観察したSEM像である。コントラストの明るい領域がCu、暗い領域がAlである。そして、AlとCuの接合界面にコントラストの異なる結晶粒が観察されており、それぞれ γ 、 η および θ 相に相当する。図8にAl-Cu接合界面に生成した γ 、 η および θ 相のAl-L α 線を示す。金属間化合物とAl標準試料から得られたAl-L α 線では明らかに形状が異なっている。すなわちAl標準試料のスペクトルは

図5 LiTaO₃ および LiNbO₃ の超軟 X 線スペクトル

実線はLiTaO₃、破線はLiNbO₃のスペクトルである。図中の帰属元素横の括弧内数字は高次線(反射次数)を表す。

図6 金属Li, Mg, Alの超軟X線スペクトル

金属LiはK α (破線)、金属Mg, AlはL α スペクトル(実線)である。

図7 Al-Cu 接合界面の SEM 像

Al-Cu 接合界面に形成された金属間化合物 γ , η , θ 相を観察したものである。

ピークが一つであるのに対して、化合物ではスペクトルのピークが2つとなっており、さらにそれらのピーク強度比も化合物ごとに異なっている。

XPS および AES など従来の手法では金属と金属間化合物のスペクトル形状に大きな違いは見られず、表面分析法による金属間化合物の状態分析は難しいと考えられてきた。しかし、開発した超軟 X 線分光計は金属間化合物などの評価の難しい材料の状態分析に利用できることが明らかになった。

4. ま と め

Li-K α (54.3 eV), Al-L α (72.4 eV) など 100 eV 以下の超軟 X 線領域を実験室レベルで計測できる電子線励起超軟 X 線分光計の開発を行った。開発した超軟 X 線分光計は、従来では計測が困難であった超軟 X 線領域のスペクトルの精密計測が可能であり、そのスペクトル形状から新たな状態分析の可能性が示唆された。今後、状態分析法として実用的に超軟 X 線スペクトルを利用するためにはスペクトルデータベースの構築が不可欠であり、現在データ収集を行っている。

超軟 X 線はその発生する深さに応じて 1~100 nm の表面

図8 Al-Cu 接合界面における各相の Al-L α スペクトル

層、界面層、バルクの電子状態解析に応用が可能である。したがって、電子線励起あるいは X 線励起の電子分光器と組み合わせることで、極表面層を含む非破壊三次元分析を実現できる可能性を有しており、そのための基礎データの収集にも取り組んでいる。

(2008-8-26 受理)

文 献

- 1) 日本表面科学会編；“オージェ電子分光法”，丸善（2001）.
- 2) 日本表面科学会編；“X 線光電子分光法”，丸善（1998）.
- 3) S. Fukushima, T. Kimura, T. Ogiwara, K. Tsukamoto, T. Tazawa and S. Tanuma ; *Microchim Acta*, 161, 399 (2008).
- 4) T. Ogiwara ; *JEOL Users Meeting Proceedings* (2007) (in Japanese).
- 5) T. Kimura, S. Fukushima, S. Tanuma, T. Tazawa and K. Tsukamoto ; *Hyomen Kagaku*, 27, 540 (2006) (in Japanese).
- 6) D. J. Fabian ; “Soft X-Ray Band Spectra” (Academic Press, 1968).
- 7) T. Ogiwara, T. Kimura, S. Fukushima, K. Tsukamoto, T. Tazawa and S. Tanuma ; *Microchim Acta*, 161, 451 (2008).