

研究施設紹介

新規購入の島津X線光電子分析装置

大野 弘機\*, 松田 浩一\*\*, 坂口 邦彦\*\*\*

- \* 歯科理工学講座
- \*\* 歯科保存学第2講座
- \*\*\* 歯科補綴学第2講座

1. はじめに

このたび、島津X線光電子分析装置 ESCA-850 (図1) が本学に設置されることになった。ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) が K. Siegbahn らによって開発されて以来20年近くになる。当初は化学結合状態の分析手段として注目され、主に化学分野で利用されてきたが、今では表1に示すごとく金属、半導体、高分子、ガラス、セラミックス、触媒などの広い分野での表面、界面の研究に利用されている。あらゆる反応は物質の表面や界面から開始することから、表面、界面の研究の

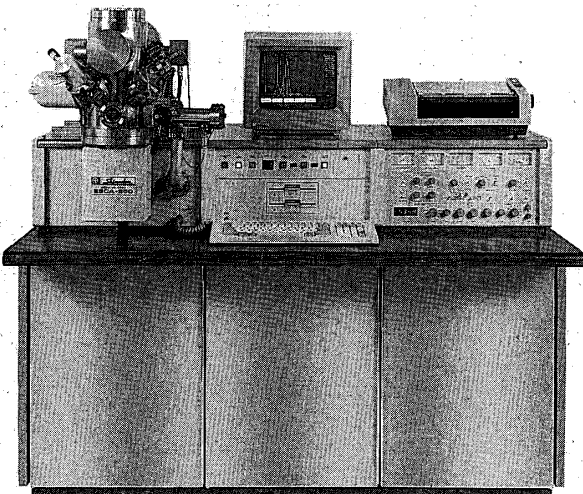


図1 島津X線光電子分析装置 (ESCA-850)

表1 ESCAの用途

金属材料	酸化、腐食の研究。酸化皮膜、不動態皮膜の構造解析。材料中の微量成分の表面濃度、粒界偏析の研究。
------	---

金属表面処理	耐食処理の研究。すずめっき、真ちゅうめっきクロメート処理などの化成処理の研究。
金属表面汚染	鋼板などの表面汚染物の測定。油やけ、油にじみの研究。
摩擦、潤滑	潤滑剤、合金などの潤滑作用の解明。
高分子材料	表面の組成、状態の解析。添加剤による表面の性質の改善の研究。紫外線、酸素などによる劣化の研究。
高分子材料の表面処理	フィルム、繊維の化学処理、放電処理などによる表面変化の測定と接着性、染色性、すべり性などの研究。帯電防止処理、耐炎化処理効果の測定。高分子工業における管理分析。
電子材料・素子	半導体材料、誘電材料、磁性材料などの表面組成、状態の測定。汚染物の測定。酸化皮膜、蒸着膜などの構造解析および欠陥の研究。化学処理などに伴う界面の不純物の測定。GaAs, CaPなどの化合物半導体の表面酸化の研究。スイッチ、リレーなどの接点の変化の測定。電気めっきの研究、電極表面の測定。
ガラス	表面組成、状態の測定。腐食、失透、やけなどの研究。種々の表面コーティングの構造解析。
セラミック、焼結体	微量成分の表面濃度の測定。表面処理効果の測定。付着物の測定。
触媒	触媒作用、解媒活性の研究。被毒物の測定。触媒の解析。プラントなどにおける触媒の管理。
状態分析	無機、有機化合物における状態分析、とくに酸化数の決定、配位子の決定。有機金属化合物、酸位化合物の研究。珪酸塩、イオン結合物質など非晶質試料の状態分析。スラグの研究。
接着、ぬれ	金属-プラスチック、金属-ゴム、プラスチック-プラスチック、ガラス-プラスチックなどにおける接着性、ぬれの研究。
固体物理学	価電子帯、伝導帯などバンド構造の研究
歯学	歯の成分の状態分析、ふっ素処理などの処理効果の測定。
公害	溶液中の微量金属イオン、粉じん、金属暴露試験の測定。

(島津科学器械ニュース Vol.19.No.2 より転載)

受付：昭和62年4月22日

重要性が認識されるようになり、これらに関する研究を遂行するには欠かせない分析装置の1つになっている。歯学の研究機関で ESCA を設置しているのは、城西歯科大学、九州大学歯学部、東京歯科大学、東京医科歯科大学医用器材研究所であり、本学が5番目になる。理学、工学系ではかなり一般的な装置と見なされているが、歯学研究への応用については、これから急速に利用範囲が拡大するものと予想される。本稿では、ESCA-850の原理の概要、分析法、測

定上の問題点などについて紹介する。

## 2. ESCA の原理および分析法

### (1)定性分析

真空中で物質に X 線を照射すると物質表面から電子が放出される。この現象を光電効果といい、この電子を光電子と呼ぶ。この光電子の運動エネルギー  $E_k$  は次式で表わされる。

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \dots \dots (1)$$

ここで、 $h\nu$  は入射 X 線のエネルギー、 $E_b$  は原

表 2 電子の結合エネルギー (一部分)  
Electron binding energies (eV).

	$1s, K$	$2s, L_I$	$2p, L_{II}$	$2p, L_{III}$	$3s, M_I$	$3p, M_{II}$	$3p, M_{III}$	$3d, M_{IV}$	$3d, M_V$	$4s, N_I$	$4p, N_{II}$	$4p, N_{III}$	$4d, N_{IV}$	$4d, N_V$	$4f, N_{VI}$	$4f, N_{VII}$
1 H	14															
2 He	25															
3 Li	55															
4 Be	111															
5 B	188 <sup>1</sup>			5												
6 C	284 <sup>1</sup>			7												
7 N	399 <sup>1,2</sup>			9												
8 O	532 <sup>1</sup>	24 <sup>2</sup>		7												
9 F	686 <sup>1</sup>	31		9												
10 Ne	867	45		18												
11 Na	1072 <sup>1</sup>	63 <sup>2</sup>		31	1											
12 Mg	1305 <sup>1</sup>	89 <sup>2</sup>		52	2											
13 Al	1560 <sup>1</sup>	118 <sup>2</sup>	74	73	1											
14 Si	1839 <sup>1</sup>	149 <sup>2</sup>	100	99	8		3									
15 P	2149 <sup>1</sup>	189 <sup>2</sup>	136	135	16		10									
16 S	2472 <sup>1</sup>	229 <sup>2</sup>	165	164	16		8									
17 Cl	2823 <sup>1</sup>	270 <sup>2</sup>	202	200	18		7									
18 A	3203	320 <sup>2</sup>	247	245	25		12									
19 K	3608 <sup>1</sup>	377 <sup>2</sup>	297	294	34		18									
20 Ca	4038 <sup>1</sup>	438 <sup>2</sup>	350	347	44		26		5							
21 Sc	4493 <sup>1</sup>	500 <sup>2</sup>	407	402	54		32		7							
22 Ti	4965 <sup>1</sup>	564 <sup>2</sup>	461	455	59		34		3							
23 V	5465 <sup>1</sup>	628 <sup>2</sup>	520	513	66		38		2							
24 Cr	5989 <sup>1</sup>	695 <sup>2</sup>	584	575	74		43		2							
25 Mn	6539 <sup>1</sup>	769 <sup>2</sup>	652	641	84		49		4							
26 Fe	7114 <sup>1</sup>	846 <sup>2</sup>	723	710	95		56		6							
27 Co	7709 <sup>1</sup>	926 <sup>2</sup>	794	779	101		60		3							
28 Ni	8333 <sup>1</sup>	1008 <sup>2</sup>	872	855	112		68		4							
29 Cu	8979 <sup>1</sup>	1096 <sup>2</sup>	951	931	120		74		2							
30 Zn	9659 <sup>1</sup>	1194	1044	1021	137		87		9							
31 Ga	10367 <sup>1</sup>	1298	1143	1116	158	107	103	18			1					
32 Ge	11104 <sup>1</sup>	1413 <sup>1</sup>	1249	1217	181	129	122	29			3					
33 As	11867 <sup>1</sup>	1627	1359	1323	204	147	141	41			3					
34 Se	12658 <sup>1</sup>	1654	1476	1436	232	168	162	57			6					
35 Br	13474	1782 <sup>2</sup>	1596 <sup>2</sup>	1550 <sup>2</sup>	257	189	182	70	69	27	5					
36 Kr	14326	1921	1727	1675	289 <sup>2</sup>	223	214	89		24	11					
37 Rb	15200	2065 <sup>2</sup>	1864 <sup>2</sup>	1805 <sup>2</sup>	322	248	239	112	111	30	15	14				
38 Sr	16105	2216 <sup>2</sup>	2007 <sup>2</sup>	1940 <sup>2</sup>	358	260	269	135	133	38	20					
39 Y	17039	2373 <sup>2</sup>	2155 <sup>2</sup>	2080 <sup>2</sup>	395	313	301	160	158	46	26			3		
40 Zr	17998	2532 <sup>2</sup>	2307 <sup>2</sup>	2223 <sup>2</sup>	431	345	331	183	180	52	29			3		

子、分子中に束縛されている電子の結合エネルギー (binding energy),  $\phi$  は光電子を分光するスペクトロメーターの仕事関数で、装置定数である。ESCA は  $E_k$  を測定する装置である。 $h\nu$  は励起 X 線の種類によって決まる。一般に励起源として  $AlK\alpha$  線 (1,486.6eV), または  $MgK\alpha$  線 (1,253.6eV) が使用されている。 $h\nu$  は既知の値であり、さらに  $\phi$  は定数なので、 $E_k$  を ESCA で測定することにより  $E_b$  が求められる。 $E_b$  の値は表 2 に示すように各元素によって固有の値をもっているのので、ピークのエネルギー値を読み取ることによって元素を同定できる。ESCA では H を除くすべての元素を検出でき

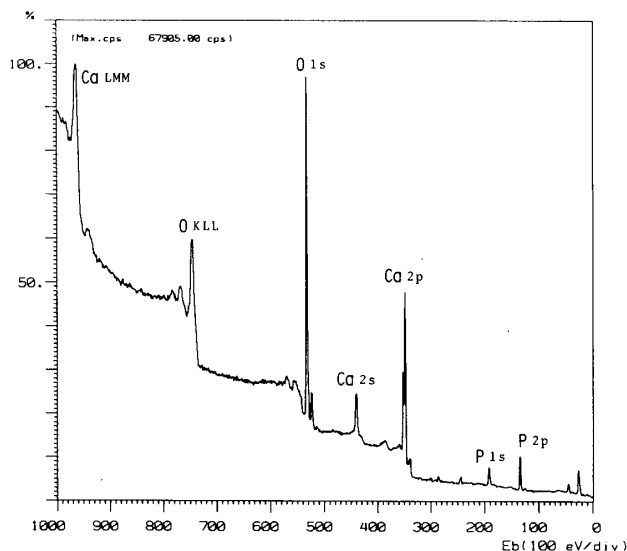


図 2 ハイドロキシアパタイトのワイドスキャン

表 3 光イオン化断面積 (一部分)

$MgK\alpha$

Z	Total	1s1/2	2s1/2	2p1/2	2p3/2	3s1/2	3p1/2	3p3/2
H	1	0.0002	0.0002					
He	2	0.0087	0.0087					
Li	3	0.0602	0.0593	0.0008				
Be	4	0.207	0.1997	0.0074				
B	5	0.515	0.492	0.0220	0.0001	0.0002		
C	6	1.05	1.00	0.0470	0.0006	0.0012		
N	7	1.87	1.77	0.0841	0.0025	0.0049		
O	8	3.01	2.85	0.1345	0.0073	0.0145		
F	9	4.51	4.26	0.1988	0.0178	0.0352		
Ne	10	6.34	5.95	0.277	0.0381	0.0751		
Na	11	8.60	7.99	0.390	0.0714	0.1406	0.0059	
Mg	12	0.912	0.525	0.390	0.1214	0.239	0.0261	
Al	13	1.31	0.681	0.1935	0.380	0.0485	0.0012	0.0023
Si	14	1.81	0.855	0.292	0.573	0.0726	0.0050	0.0097
P	15	2.43	1.05	0.422	0.828	0.0996	0.0129	0.0253
S	16	3.21	1.25	0.590	1.15	0.1302	0.0269	0.0527
Cl	17	4.15	1.48	0.800	1.56	0.1632	0.0493	0.0964
Ar	18	5.28	1.71	1.06	2.07	0.1989	0.0823	0.1605
K	19	6.61	1.95	1.37	2.67	0.249	0.1221	0.238
Ca	20	8.17	2.21	1.74	3.39	0.305	0.1693	0.330
Sc	21	9.90	2.46	2.18	4.24	0.356	0.216	0.420
Ti	22	11.87	2.72	2.68	5.22	0.408	0.268	0.521
V	23	14.06	2.98	3.26	6.33	0.462	0.326	0.633
Cr	24	16.47	3.23	3.92	7.60	0.511	0.382	0.740
Mn	25	19.18	3.48	4.63	8.99	0.575	0.460	0.892
Fe	26	22.11	3.70	5.43	10.54	0.634	0.535	1.04
Co	27	25.25	3.92	6.28	12.20	0.693	0.616	1.19
Ni	28	28.56	4.16	7.18	13.92	0.753	0.701	1.36
Cu	29	32.11	4.38	8.18	15.87	0.805	0.779	1.50
Zn	30	36.24	4.55	9.29	18.01	0.873	0.882	1.70
Ga	31	36.17		10.56	20.47	0.945	0.993	1.92
Ge	32	27.20			21.22	1.02	1.11	2.15
As	33	6.92				1.10	1.24	2.40
Se	34	7.99				1.18	1.37	2.65
Br	35	9.17				1.26	1.50	2.92
Kr	36	10.48	4d3/2	4d5/2	5s1/2	1.35	1.64	3.20
Rb	37	11.91			0.0058	1.43	1.79	3.48
Sr	38	13.47			0.0209	1.52	1.93	3.78
Y	39	15.14	0.0128	0.0185	0.0255	1.61	2.06	4.09
Zr	40	16.96	0.0353	0.0510	0.0290	1.70	2.24	4.40
Nb	41	18.90	0.0816	0.1176	0.0131	1.79	2.35	4.71
Mo	42	21.01	0.1296	0.1865	0.0141	1.89	2.54	5.03
Tc	43	23.28	0.1915	0.276	0.0149	1.98	2.69	5.36
Ru	44	25.71	0.269	0.387	0.0157	2.07	2.84	5.68
Rh	45	28.32	0.365	0.524	0.0164	2.15	2.98	6.00
Pd	46	31.10	0.495	0.707		2.24	3.12	6.33
Ag	47	34.06	0.616	0.884	0.0176	2.33	3.25	6.64
Cd	48	37.20	0.747	1.07	0.0464	2.40	3.39	6.96

る。一例としてハイドロキシアパタイト  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  のワイドスキャン (広いエネルギー範囲の測定) 結果を図2に示した。ピークのエネルギー位置からそれぞれ O, Ca, P が検出されていることがわかる。表2のエネルギー値で、どの軌道から放出された光電子が強く検出されるかは表3に示す光イオン化断面積の値の大小によって判定できる。

### (2) 定量分析

厚い試料中に存在する元素 a の  $l$  殻の電子線強度  $N_l^a$  は次式で与えられる。

$$N_l^a = n_a \cdot \lambda_l \cdot \sigma_l \cdot S_l \cdots \cdots (2)$$

ここで  $n_a$  は単位体積当りの a 原子の個数,  $\sigma_l$  は  $l$  殻からの電子の光イオン化断面積,  $\lambda_l$  は  $l$  殻からの電子の平均自由行程 (脱出深さ, escape depth),  $S_l$  は  $l$  殻からの電子に対する分光器関数である。構成元素の n の比率を計算することによって各元素の濃度が求められる。この場合の誤差はパラメータの算出などの誤差を含めると  $\pm 20\%$  前後を考慮する必要がある。例として、図2に示したハイドロキシアパタイトについて、Hを除いた Ca, P, O について原子数の比率を定量してみると表4のようになる。測定誤差の範囲内でかなり良い一致を示している。

### (3) 状態分析

表2に示した電子の結合エネルギーの値は一つの目安であって各原子軌道における電子の結合エネルギーは化学結合の状態によって多少異なり、 $\pm$ 数 eV の範囲内で変化する。原子やイオンの中の電子は原子核にクーロン力で束縛されているが、原子間の化学結合によって価電子の数が増加すると核電荷に対する遮蔽は増加して

表4 ハイドロキシアパタイトの定量分析結果

元 素	理論値 (%)	測定値 (%)
Ca	23.8	25
P	14.3	14
O	61.9	61

内殻電子と核との結合エネルギーは小さくなる。逆に価電子の数が減少すれば電子の結合エネルギーは大きくなる方向にシフトする。これは、一般に化学シフト (chemical shift) と呼ばれている。この効果は価電子の分布がわずかに変化した場合でも起こり、各ピークの化学シフトを精密に測定することによって原子の結合状態を知ることができる。

図3は、ハイドロキシアパタイトから得た  $\text{O}_{1s}$  のナロースキャン (狭いエネルギー範囲の測定) の結果である。測定したプロファイル (実線) は(1)と(2)の2つのピークに分離できる。ハイドロキシアパタイト  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  には酸素の化学状態が2つ存在する。1つはリンと結合した酸素、他は水素と結合した酸素である。ピーク(1)と(2)の面積比(1)/(2)は11.5と求められた。ハイドロキシアパタイトの2つの酸素の状態について、酸素の原子数の比 P-O/O-H は12であり、測定値とかなり一致を示し、その結果、ピーク(1)はリンと、そしてピーク(2)は水素とそれぞれ結合した酸素からのものと推定できる。さらに、化学シフトの例として Cr 化合物について、 $\text{Cr}_{2p_{3/2}}$  の電子の結合エネルギーを表5に示した。結合状態によって微妙にシフトしているのがわかる。できるだけ多くの標準物質の

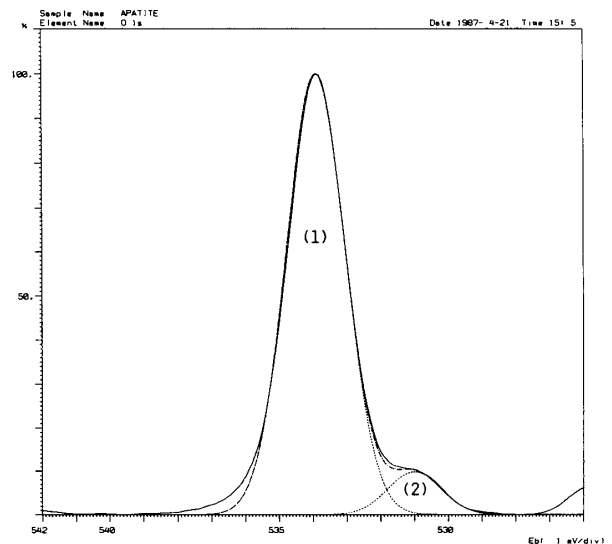


図3 ハイドロキシアパタイト  $\text{O}_{1s}$  のナロースキャン

表5 種々の化合物における  
クロムの結合エネルギー

状 態	結合エネルギー (Cr <sub>2p3/2</sub> )
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Cr <sup>+3</sup> )	575.6
CrO <sub>2</sub> (Cr <sup>+4</sup> )	576.5
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Cr <sup>+6</sup> )	579.0

化学シフトを測定しておき、未知試料の測定値と対比することによって状態分析を行う。これは ESCA で得るとができる重要な情報の1つである。

#### (4) 深さ方向における構成元素の分布の分析

試料表面から深さ方向に成分がどのように変わるかを調べるために、測定とアルゴンイオンエッチングを交互に行う。これによって成分の深さ方向の分布を明らかにできる。除去される各層の厚さはエッチング時間を変えることによって制御できる。ESCA-850ではイオンエッチング、X線の発生、分析条件の変更、試料の交換など CPU で自動的に行うことができる。

#### (5) 表面分析

ESCA のもう1つの大きな特徴は表面を分析する点に優れていることである。光電子は試料の内部からも放出されるが、電子は物質との相互作用が強いため、深いところから出た光電子は内部で散乱され、表面に出ることができない。この電子の脱出可能な深さは脱出深さと呼ばれており、図4に示すごとく元素の種類と光

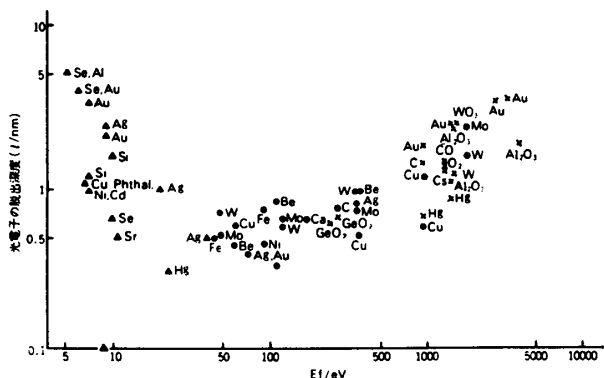


図4 電子の脱出深度のエネルギー依存性  
▲, ●, ×は実験の手法による

電子の運動エネルギーによって変わる。数10Åの極表面からの電子のみが表面から飛び出してくるので、それを検出することによって極表面の情報を得ることができる。これが ESCA が表面の研究に極めて有力な手段となる理由である。ただし、ESCA は、10mmφの面積における平均的な情報を得るのであって、X線マイクロアナライザーのような二次元的な局所分析はできない。検出感度は約0.1%である。

### 3. 測定上の問題点

#### (1) 帯電によるシフト

ESCA では試料に X 線を照射することによって光電子やオーグエ電子が放出されるため、試料は正に帯電するようになる。その影響でピークが高結合エネルギー側にシフトする。そこでこの帯電によるシフトを補正する必要が生ずる。補正のエネルギー基準として金を表面に薄く蒸着したり、結合エネルギーの正確にわかっている化合物を試料と混合したりする。あるいはまた、簡便法として真空中の残留ガスに含まれる炭素化合物の C<sub>1s</sub>エネルギー (284.1 eV) を基準とする場合もある。この補正は絶縁体や半導体の試料について状態分析を行う場合、必ず実施しなければならない。導電性の良い試料で、かつ試料ホルダーと導通がとれている場合には帯電によるシフトはあまり問題にならない。しかし、金属試料でも両面テープを使用して試料をホルダーに固定した場合はこの補正が必要である。

#### (2) 試料表面の清浄化——アルゴンイオンエッチングに伴う問題点

脱出深さからも解るように、ESCA は極めて薄い表面層の光電子を検出するため、普段では全く問題にならないような表面の汚れが分析結果に大きく影響することがある。この時、清浄な表面を得る方法としてアルゴンイオンエッチングが有効となる。しかし、このエッチングに

よって次にあげる新たな問題が生ずる場合がある。これは深さ方向の分析の時にも共通することである。

①スパッタ率の違いによる選択的エッチング  
アルゴンイオンを表面にぶつけた時、試料表面から原子がたたき出される速さ(スパッタ率)に物質依存性がある。そのため多相から成る試料の場合、均一に削られないことがある。

#### ②化学結合状態の変化

酸化物にイオンが照射されたとき、酸素がより多くスパッタされ、還元された状態になる場合がある。特に酸素との親和性の低い元素との酸化物の場合は要注意である。また、有機物の場合、ポリマーの結合鎖が切断することがある。

#### ③その他

イオンの打込み、極表面層のミキシング、長時間エッチングによる表面荒さの増大などの問題がある。

## 4. ESCA-850を利用するにあたって

### (1)試料の形状

取り付け可能な試料の大きさは最大直径が10 mm であり、厚さは5 mm 以下である。薄い試料は高さを可変できる試料ホルダーに付けられる。試料面積が小さければ、その面積に比例して光電子強度が低下する。固体状態であれば板状、線状、粉末状でも測定できる。ただし、ガスを吸着しやすい粉末状や繊維状のものはESCAの装置に入れる前に予め蒸着装置などの高真空中でガスぬきをした方がよい。

### (2)データ処理の内容

ESCA-850ではデータの収集やその後の加工を自動的に行うための計算機のソフトウェアが装備されている。このソフトウェアは大きく分けて6つのオペレーションモードから構成されている。

#### ① F1 Analytical Condition

これはワイドスキャンやナローズキャンの測

定条件や処理条件を設定するモードである。

#### ② F2 Data Acquisition

このモードでは、F1であらかじめ設定した測定・処理条件の中でこれから測定しようとする条件のみを再編集してグループを作り、そのグループで指定した条件に従って測定を実行する。

#### ③ F3 Data Processing

これは測定したデータを解析する時に使用するモードで、スムージング、バックグラウンド除去、定量計算、スペクトル解析を行う。

#### ④ F4 Out Put of Analytical Data

測定ずみの複数のデータから必要なエネルギー領域のみを部分拡大したり、これを縦に並べてプリントアウトするためのモードである。

#### ⑤ F5 Depth Out Put

これは、測定ずみの深さ分析結果を出力条件を変えて、再度プリントアウトするためのモードである。

#### ⑥ F10 File Maintenance

過去に作成した測定条件や分析条件および測定データを確認したり、不要なデータの削除を行うモードである。

## 5. 運営組織

ESCA-850の使用にあたっては、暫定的に下記の構成メンバーで利用者委員会を作り、本装置の管理・運営を行っていくことになった。

### ESCA 利用者委員会

歯科理工学講座	大野弘機 (委員長)
歯科保存学第2講座	松田浩一
歯科補綴学第2講座	坂口邦彦
歯科理工学講座	遠藤一彦

ESCA-850を利用御希望の際は、上記委員会に御申し込み下さい。また、本委員会を中心にして利用範囲の拡大を図るとともに分析上の相談も行っていますので御利用下さい。

## 6. おわりに

本装置の導入が実現できたのは歯学部各講座の御協力と法人の絶大なる御援助の賜物である。ここに心から感謝の意を表します。研究環境の整備・充実は、単に高価な装置を導入するだけ

では達成されない。研究者の創意と装置の性能が組み合わさって、さらに、研究者がアクティブに活動してはじめてそれが実現すると考える。それに向けて努力することが多大なる御協力に答える方法であると思う。