

XPSによる多孔質体気体分離膜のデプスプロファイル測定

三重大学工学部工学研究科技術部

中村昇二

shoji@mach.mie-u.ac.jp

1. はじめに

X線光電子分光法（以下 XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy という）は、試料に X 線を照射し試料表面から放出される光電子のエネルギーを測定することにより極表面の組成・化学結合状態を知る手法である。本報告では、平成 21 年度補正予算にて新規に設置された XPS を用いて、受託分析をおこなった多孔質体気体分離膜のデプスプロファイル測定の結果を素人（機器担当一年生）ながら解析する。

また、本機器の特徴である Ar イオンスパッタによる深さ方向分析であるが、機器を使用して体験したその条件である電圧およびラスター等によるスパッタレートの不安定な再現性にも少し踏み込んで考察する。

2. XPS とは

XPS は、電磁波である X 線を固体表面に照射することにより励起し、極表面から放出される電子のエネルギーを分析するものである。用いられる電子エネルギーは、通常 30~3000eV にあり、このエネルギー範囲の電子は固体との相互作用が強く、スペクトル上でピークとして観測され、固体表面に関わる情報等が得られ¹⁾、最小径 9 μ m~200 μ m の X 線ビームを走査することが可能で、分析位置をモニター上で確認しながら分析がおこなえる。また、Ar イオンを用いて同分析箇所をスパッタリングし、深さ方向分析を同時に進められることを得意とする機器として知られている。図 1 に、本学社会連携研究センターに設置されている A 社製・XPS 装置を示す。



Fig. 1 XPS device

3. 深さ方向分析とスパッタレート

深さ方向分析を決めるファクターは、主にイオン銃の加速電圧（ビーム電圧 0~5keV）、イオン電流、ラスター領域及び試料回転によって決定される²⁾。測定結果の表示は、生データとして加速電圧・ラスター領域のサイクル毎の各元素強度を表し、オプションとしてサイクルを深さ（SiO₂ 薄膜標準サンプルのスパッタレート）に換算（nm）しておこなう。表 1 に、前記ファクターである加速電圧とラスターを基本に 100nm 標準サンプルを複数回スパッタリングした結果を示す。また、測定時のスパッタモードは全てに Alternating を用いている。結果から、ラスターが 1mm の時は 1kV、2kV に関わらずスパッタレートがばらつくことが分る。これは、Ar イオン照射のストロークと走査からスパッタ後の底面がフラットを確保し難い理由からであると思われる。これは、奇しくも設置直後の取扱い講習会のメーカー担当者の説明を検証・追認する結果となった。

4. 多孔質体気体分離膜とは

多孔質体気体分離膜とは、主にセラミックでできた微細孔をもった膜であり、その孔を任意の分子径をもったものだけ通過させ分離を目的とするものである。また、表面にはゾルゲル法により作製した TiO₂ 膜を付加させ、光触媒反応を利用し気体のさらなる分離拡散を目的としている。

例として、セラミック上の細孔径はサブナノメート

	1st	2nd	3rd	4th	Ave.
1kV1×1	7.7	4.17	3.3	4.55	4.93
2kV1×1	14.3	14.3	10	16.7	13.83
3kV1×1	33.3	33.3	33.3	-	33.3
1kV2×2	1.49	1.52	1.49	-	1.5
2kV2×2	5.0	5.0	4.76	-	4.92
1kV3×3	0.75	0.81	0.74	-	0.77

nm/min.

Table 1 Sputtering rete with the standard samples

ルから数十ナノメートルの各層から仕上がっており、通過するガスの分子径は、CO₂ は 0.33 ナノメートル、CO は 0.376 ナノメートル程度であり主にガス透過速度等の違いを利用して分離させている。

その他、詳細に関しては依頼研究室への配慮から説明を差し控える。図 2 に N 社製の多孔質体分離膜の外観写真（外径 φ6、内径 4）を示す。



Fig. 2 Sample

5. プロファイル測定および考察

プロファイル測定の目的は、主に多孔質体気体分離膜各層の膜厚解析および付加させた TiO₂ 膜の状態（厚さ）分析である。TiO₂ 膜の塗布条件を変更した種々の測定から、特にマイクロ XPS の能力が発揮され、多孔質気体分離膜の構造（メーカー提示）を改めて明らかにさせる結果例を図 3 に示す。測定元素の選択であるが、化学結合状態に用いる 3p ではなく感度に勝る 2p を全ての元素に使用し、結果は表 1 からのスパッタレートを採用換算した。

図 3 から、Ti2p が約 350nm 付近で減少し、同時にセラミック側の主元素である Si2p、Al2p が増加傾向にあることから、ゾルゲル法により付加された Ti 膜厚は約 350nm であることが分る。表面近傍から、恒に Al2p と Si2p が組成比 4 : 1 程度で 350nm まで一定であるが、これは製造理論的に各層毎にのせているので同時に現れることはないはずであり、同部位に 3 元素が存在する矛盾が発生している。これは、各層がもつ細孔等がかえってわざわざ、互いの層組織分離に働かず融合拡散しているのではとないかと想像する。これらは数 nm といわれる XPS のもつ空間分解能の賜物であることに改めて驚かされた。また、セラミックの層構造上から Si2p は上層（200nm）のみに存在しているにも関わらず、下層（アルミナ母体）の深さに到達した 550nm になっても現れ漸次減少傾向にある。これを依頼講座へ報告し、メーカーへのヒアリングを行なった結果、下層部分の各層の接着のためシリカ由来の接着剤を使用していることが確認され、XPS の誤測定ではないことが証明されるとともに真の層構造が明確にされた。

6. おわりに

分析依頼時の条件として、マイクロ XPS の特徴を生かし限られたサンプル面において複数箇所のデータが欲しいとのことで、ラスターを 1mm×1mm にせざる終えない理由からスパッタレートの検証が始まった。スパッタレート確認結果から、1kv スパッタ時のラスターオプションに 1mm が存在することは、無駄であることが確認されたと思う。また、標準サンプル (SiO₂) のスパッタレート確認測定後の信号強度の Atomic 組成変換から、Si と O の組成比がほぼ完全に 1 対 2 になり、さらに再現性があることが分った。これは、著者の専門とする表面分析機器・EPMA の半定量分析結果と比べ、かなり精度が高い点に驚かされた。今後の課題であるが、三重大学においては、XPS は基本的には技術職員が依頼を受け分析を行なうクローズドショップ制をとっていることから、解析精度等に関してはかなりの負担になる。これらから、分析技術の向上はもちろんのこと、XPS が得意とする結合状態分析の解析技術のスキルを経験とともに磨くことが最大の使命であり、技術屋として大いに興味のあるところである。

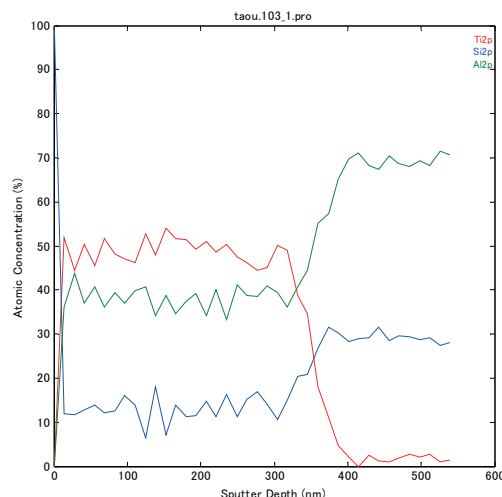


Fig. 3 Example of depth profile (nm)

参考文献

- 1) X線光電子分光法 日本表面科学会編 丸善株式会社 1998年
- 2) SmartSoft-XPS オペレータガイド A社 2009年