

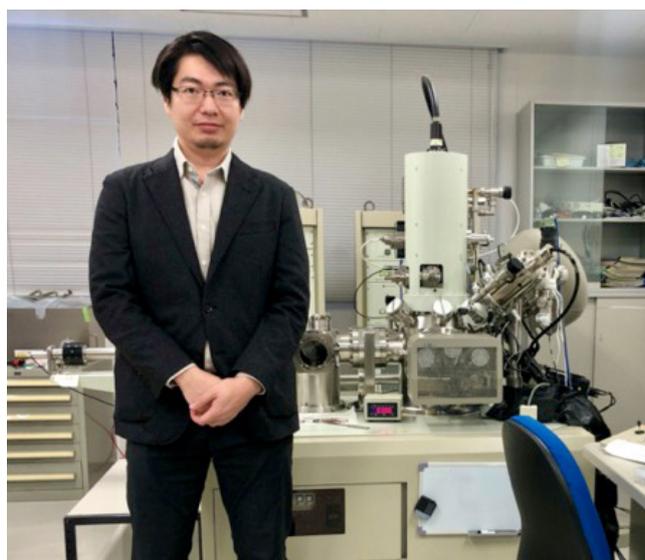


## 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 令和3年度技術スタッフ表彰 技術支援貢献賞

# XPS, AES を用いた微細構造解析支援

受賞者 北海道大学 微細構造解析プラットフォーム 鈴木 啓太氏に聞く

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 (NPJ) は、25 の法人・大学から延べ 37 の実施機関が参画し、ナノテクノロジー関連科学技術において基本となる「微細構造解析」、「微細加工」、「分子・物質合成」の 3 技術領域に、最先端の研究設備とその利用・解析のノウハウを提供することにより、異分野融合を図り、イノベーションの創出に寄与することを目指してきた [1]。NPJ の最先端研究設備共同利用体制は、毎年 3,000 件の利用があり、1,000 件の論文、3,000 件の発表という成果を生んでいる。この成果の陰には、研究設備の管理・運営を担当する支援スタッフのノウハウ提供があった。このため NPJ は 2014 年度に支援スタッフ表彰を始めた。令和 3 年度 (2021 年度) は 7 人の支援スタッフが表彰され、技術支援貢献賞が北海道大学・ナノテクプラットフォーム エキスパートの鈴木 啓太氏に贈られた [2]。表彰式は、第 21 回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議 (nano tech 2022) の併催会議 (nano week 2022) として、2022 年 1 月 26 日に、東京ビッグサイトで行われた。鈴木氏の受賞題目は、「XPS, AES を用いた微細構造解析支援」であった。コロナ禍が続くため Web 会議により、XPS (X 線光電子分光)、AES (オージェ電子分光) でどのような微細構造解析支援が行われたか、受賞者 北海道大学大学院 工学研究院 全学共同利用施設 光電子分光分析研究室 技術専門職員 鈴木 啓太 (すずき けいた) 氏に伺った。



研究室の AES 装置と鈴木 啓太氏

.....



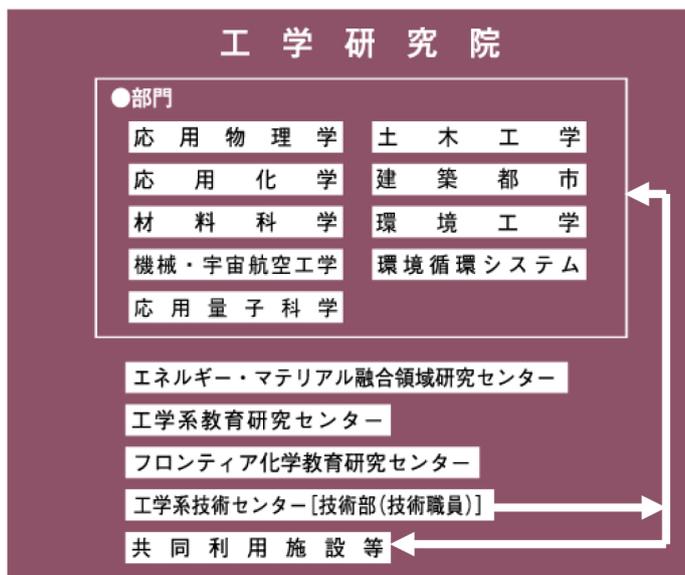
## 1. 北海道大学微細構造解析プラットフォームの活動

### 1.1 北海道大学微細構造解析プラットフォームの成り立ち

北海道大学 (北大) は NPJ の三つの技術領域のうち、微細構造解析、微細加工の 2 領域に参画し、大学運営組織の一つである創成研究機構にナノテクテクノロジー連携研究推進室を設け、北大のナノテクノロジープラットフォームを運営する [3][4]。一方、大学院工学研究院には、応用物理学、材料科学などの専攻からなる部門に加えて、工学系技術センター、共同利用施設などの組織が設けられている。共同利用施設には、5 つの研究室があり、その中のナノ・マイクロマテリアル分析研究室、光電子分

光分析研究室、複合量子ビーム超高压顕微解析研究室が微細構造解析 PF に参画して、NPJ の実行部隊となっている。共同利用施設には、担当職員が配置され、施設の管理・運用・保守を行う (図 1) [5]。

また、工学系技術センターは、機器、工作、情報の技術者において、工学研究院、工学院、工学部、情報科学研究科、および量子集積エレクトロニクス研究センターの教育・研究の技術支援を行い、依頼に応じて技術職員を派遣する。図 1 には工学研究院の部門、共同利用施設への派遣を矢印で示した。工学系技術センターの組織は、技術部の下に 3 つの技術室を置く [6]。技術部長は、令和元年度に「複合量子ビーム超高压電子顕微解析研究室における技術支援」で NPJ 技術スタッフ表彰 技術支援貢献賞を受賞した [7] 大久保 賢二氏が務め、鈴木 啓太氏は第一技術室 機器支援班 班長で、光電子分光分析研究室を仕事場としている。



共同利用施設	ナノ・マイクロマテリアル分析研究室
	光電子分光分析研究室
	高エネルギー超強力X線回折室
	複合量子ビーム超高压顕微鏡解析研究室
	瞬間強力パルス状放射線発生装置研究室

工学系技術センター	技術部	第一技術室	機器支援班 安全衛生班
		第二技術室	工作支援班 工学研究支援班
		第三技術室	情報管理支援班 情報技術支援班

図1 北海道大学工学研究院・共同利用施設・工学系技術センター

## 1.2 北大微細構造解析 PF の構成と支援 [3]

北大微細構造解析 PF は、(1) 表面構造, (2) 内部構造・3D 構造, (3) 電子状態分析の観点からナノ～マイクロメートルオーダーにわたる材料・デバイスの分析・評価, に関する研究支援を行う。

表1に示すような多数の装置を供用し、

- (1) 最新の X 線光電子分光装置, オージェ電子分光装置, 電子線プローブマイクロアナライザーといった表面分析装置による表面構造解析支援,
- (2) 2 台の高エネルギーイオン加速器を持つ世界に唯一の超高压電子顕微鏡を含めた多種多様な電子顕微鏡

群と SEM-FIB などの試料加工装置の組み合わせによる内部構造・3次元構造解析支援,

- (3) 環境セルホルダーを用いたその場観察 TEM や超高真空・極低温・強磁場 SPM を用いた環境制御下での分析支援, 超高速時間分解光電子顕微鏡や高速スペクトルイメージング対応レーザー共焦点顕微鏡などを用いた電子状態やナノ材料のリアルタイム動態の解析が可能なシステムを提供して,

最先端の新機能ナノ物質創出や新規デバイス創製への研究, 技術, 製品開発を支援している。

支援の内容は、微細加工 PF と共通で、表2の3つの支援形態を挙げている。

表1 微細構造解析 PF 支援装置

分類	装置数	装置例		
超高压電子顕微鏡施設	2	マルチビーム超高压電子顕微鏡 HVEM	JEM-ARM-1300 (日本電子)	加速電圧: 400~1300 kV イオン加速器二基接続
電子顕微鏡群	8	電界放射型走査型電子顕微鏡 SEM	JSM-6500FA (日本電子)	加速電圧: 0.5~30 kV 観察試料: 最大 150mm
生物顕微鏡	1	スペクトルイメージング対応高速レーザー共焦点顕微鏡	A1 (ニコン)	細胞・組織の 3 次元構造 / 高速 4 次元 (XYZ-T) 観察可能
表面分析装置	5	オージェ電子分光装置 AES	JAMP-9500F (日本電子)	深さ方向分析 / 絶縁物分析なども可能
試料作製装置	2	集束イオンビーム加工観察装置 FIB	FB-2100 (日立ハイテクノス)	0-40 kV の可変加速電圧で粗加工・仕上げ加工の両方が可能
その他の共用装置*	4	電界放射型走査型電子顕微鏡 SEM	JSM-7001FA (日本電子)	最小絞りで高倍率観察から EDS 分析 EBSD 解析が可能

\* 支援対象外、利用・技術相談は受け付け

表2 北大ナノテクテクノロジープラットフォームの支援内容

利用形態	利用方法
設備利用	利用者本人が操作等を行って、設備を使用。(初めての利用には、初回講習実施)
技術相談	利用者からの相談に対し、支援員が技術的な助言等を行う。
技術代行	利用者からの委託により、支援員が設備を操作して各種加工及び解析を行う。

### 1.3 光電子分光分析研究室における支援 [8]

光電子分光分析研究室は、全学共同利用施設として固体材料に関する各種表面観察・分析装置を運用している。その利用機会は学内研究者のみならず学外にも開放し、NPJに参画した。

この研究室には、表面分析の分野でX線光電子分光装置(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)とオージェ電子分光装置(AES: Auger Electron Spectroscopy), 走査電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)をはじめ、表3に示す装置が設置・共用されている。研究室のホームページには、各機器の詳細仕様・機能が記述され、測定および解析の簡易マニュアルも用意されている。

研究室のスタッフには、運営責任者 坂入 正敏(工学研究院 材料科学部門 マテリアル設計分野 准教授), 技術専門職員 鈴木 啓太, 技術職員 吉田 すずかの諸氏が配置され、学生の教育, レクチャ, スペクトル解析の手伝い, 装置の保守, 整備などを行う。表面状態や化学分析の測定器に加えて、試料の研磨・切断, スパッタリング加工の装置などがあり、試料の加工・準備から、分析までを実施できる。全学の共同利用施設だったが、NPJに参画してからは、他大学や企業も利用するようになった。利用の半数はNPJを介して行われるようになり、学内の利用も半数はNPJ経由になった。装置ごとの令和2年度における各装置の利用状況を表4に示した。受賞題目に挙げられたXPS, AESの利用が多い。

表3 光電子分光分析研究室の支援装置

装置名	X線光電子分光装置(XPS)	オージェ電子分光装置(AES)	走査電子顕微鏡(SEM)
型式	JPS-9200(JEOL)	JAMP-9500F(JEOL)	JSM-6510LA(JEOL)
外観			
概要	X線光電子検出で、深さ数nmの試料表面の組成、化学状態分析	深さ数nmの試料表面の組成、化学状態分析をSEM観察と共に行う	反射電子像観察、EDSによる元素分析の他、低真空(10~270Pa)モードでの観察・分析
装置名	原子間力顕微鏡(AFM)	共焦点レーザー走査顕微鏡(LSCM)	クロスセクションポリリッシャ(CP) / クライオ-CP(CCP)*
型式	SPA-400 (Hitachi High-Tech)	1LM21D(Lasertec)	SM-09010 (JEOL) / IB-19520CCP(JEOL)*
外観			* 
概要	形状像を主とした各種物性の画像をナノメートルスケールで取得	全焦点画像と2次元高さ画像をマイクロメートルスケールで取得	SEM, EBSD, AESなどの試料前処理に用いるAr <sup>+</sup> イオンミリングによる試料断面作製装置

表4 光電子分光分析研究室の利用状況（令和2年度）

装置	XPS	AES	SEM	AFM	LSCM	CP
利用件数(件)	219	151	317	61	2	168
利用時間(hr)	2,000	1,000	1,500	200	80	1,000



## 2. XPS・AESを用いた表面構造解析支援

### 2.1 XPS・AESで何ができるか

XPS（X線光電子分光）はX線，AES（オージェ電子分光）は電子線を，物質に照射して発生する光電子，あるいはオージェ電子のスペクトルを解析して分析を行う（図2，および図3）[9][10]。

ボーアの原子モデルでは，原子核を取り巻いて電子は軌道運動を行い，ほぼ同じエネルギーを持った電子軌道の集まりである電子殻複数個に分かれて存在する．各電子殻はエネルギーに対応する主量子数の順に，K，L，M，…と名付けられる．一つの電子殻内には角運動量子数の異なる電子が存在し，s，p，d，…と名付けて区別し，K殻は1s電子軌道，L殻は2s電子軌道と3つの2p電子軌道で構成される．

XPSでは照射X線のエネルギー $h\nu$ が，放出される電子の結合を切り，物質の内外を分かたず障壁を越えるのに使われるので放出される電子のエネルギー $E_x$ は，結合エネルギー（Binding energy） $E_b$ と障壁エネルギーに相当する仕事関数 $\phi$ を減じたものとなる． $E_x = h\nu - E_b - \phi$ ． $h\nu$ ， $\phi$ が既知なら， $E_x$ の測定から $E_b$ が求まる．XPSの測定は放出される電子の量（強度）をエネルギーチャンネルに分けて測定し，縦軸にチャンネルごとの強度，横軸に $E_b$ をとったスペクトルを描く（図2右）．試料物質の電子軌道に対応してピークが見られ，元素と電子軌道が同定されて，元素分析ができる．ピークの高さは物質の量に相当し強度から定量分析ができる．原子が化合物になると $E_b$ が変化してスペクトル線がシフトする．測定するエネルギー分解能を高めると，スペクトル線の形状が分かり，その解析から化学状態を分析できる．化学状態の分析ができることから，XPSは“ESCA”（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）とも呼ばれる．

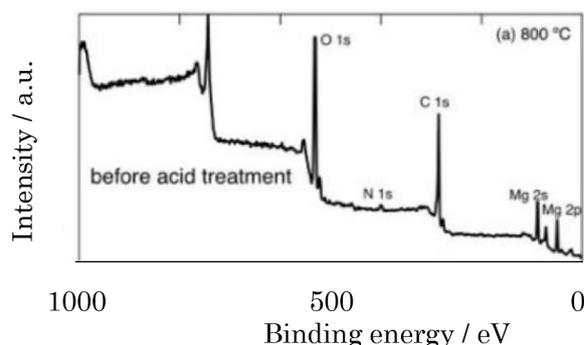
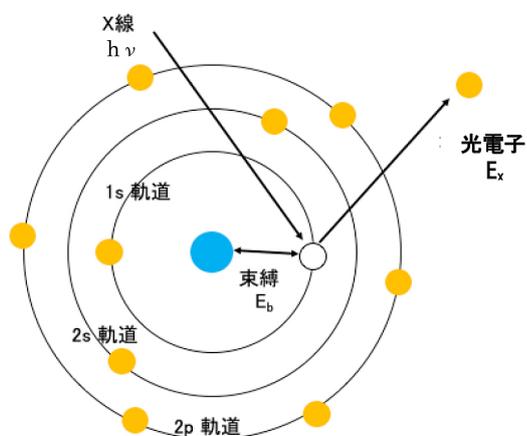


図2 XPS測定（左：原理，右：スペクトル）

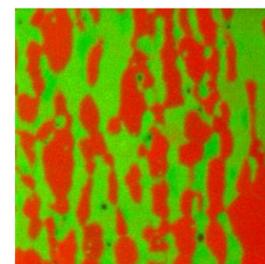
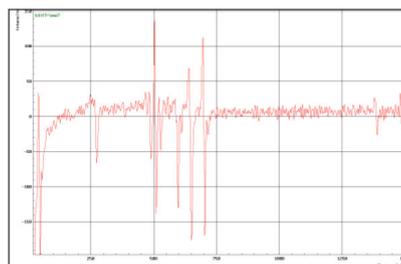
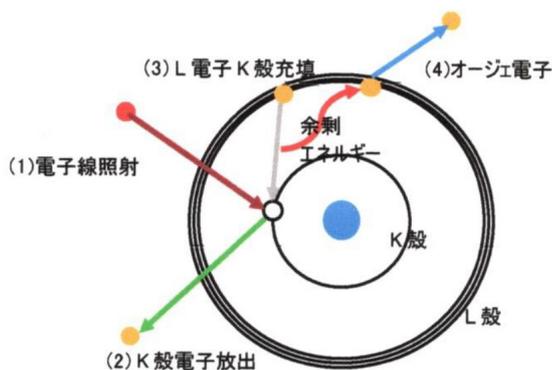


図3 AES測定（左から原理・スペクトラム・マッピング）

AESの元になるオージェ電子プロセスは複合効果である。図3の原理図に示すように、例えば電子線を照射するとK殻の電子が放出され、K殻に電子の抜け穴が生じる。ここにL核から電子が落ち込む(L)が、K殻の電子放出で得られたエネルギー( $E_K$ )はL殻への遷移に使われるエネルギー( $E_L$ )より大きく、エネルギーが余る。この余剰エネルギーでL殻の別の軌道(L')の電子を物質の外に放出する(KLL遷移)。この遷移で放出される電子をオージェ電子という。オージェ電子のエネルギー $E_A$ は、 $E_A = E_K - E_L - E_{L'} - \phi$ となる。オージェ電子エネルギーは物質を構成する原子の電子軌道エネルギー情報を含むので、XPS同様の分析ができる(図3中央)。

XPS, AESともに励起エネルギーによって物質中から放出される電子を検出してエネルギースペクトルを取得する。ところが、物質内の電子の平均自由行程は1nm程度のため、検出される電子は表面から数nmまでの深さから放出されたものとなる。したがって、どちらの分析も表面分析になる。分析できる深さは同程度でエネルギー分解能も同じくらいである。X線や電子線の照射位置を変えて分析し、元素や組成分布をとることができる(マッピング)。深さ方向の分布は試料の薄層切削・測定を繰り返して取得する(デプスプロファイル)。エネルギーや入射角度を変えるとスペクトルが変わり、分析に必要な情報が豊富に得られる。X線はビームが比較的太いので、ミリメートルオーダーの領域の分析ができる。一方、AESは集束電子線を用い、FE-SEM(電界放射銃型走査電子顕微鏡)の構成になっているのでSEM観察を行いながら、分析できるので、マッピングに向いている(図3右端)。平均的か局所的かがXPSとAESとの大きな違いになる。

XPSは束縛エネルギーを反映しているのでスペクトルの対称性が良く、有機物などの場合はピーク位置を解析して化学結合状態を分析できる。AESはKLL遷移など2つの準位間のエネルギー差でスペクトルが出るので化学状態に応じたユニークな形状をしている。このため標準スペクトルを用いてスペクトルを分離し、フィッティングによって分析するという手法が採られる。AESでは

試料によっては電子線の入射量と主に二次電子の放出量とのアンバランスにより試料表面に帯電が生じてピーク位置がずれることがあるため、分析にはピーク位置より形状を利用することが多い。元素分析や化学状態分析においては、ピーク被りやピークシフトの相性などによりXPSで区別できなかったものが、AESでは分析でき、その逆もある。既存データが多いので有機物にはXPSを使う。遷移金属系はAESが向いている。NPJの利用者は、どちらかを指定して使いたいと言ってくるが、利用前の技術相談で、変更したり、他の設備の方が良いと思われるときはその設備を持っている機関を紹介したりする。

## 2.2 北大PFにおけるXPS・AES測定

図4に北大PFの光電子分光分析研究室に設置されているXPS, AES装置を示した[11]。

XPS装置には、励起X線として多く使われるMgK $\alpha$ 線・AlK $\alpha$ 線を発する、MgK $\alpha$ ・AlK $\alpha$ ツインアノードX線源と、不要特性X線を除いて高分解能測定を可能にする単色化X線源が搭載され、広いエネルギー範囲の測定ができる。X線はフォーカスせず、検出領域を任意に可変できるため、試料ダメージを気にすることなく、微小領域から広い領域までの汎用分析ができる。また、高精度Ar<sup>+</sup>イオンエッチング銃を内蔵し、エッチングして同一試料での繰り返し測定が可能のため、デプスプロファイルを測定できる。さらに、大気非曝露導入用トランスファーベッセル(試料を保持して移動させるための容器)も保有するので、大気曝露による表面の汚染を避けて信頼度高い測定ができる[12]。

AESは、ナノからマイクロ領域の化学結合状態分析をハイスループットで実現する静電半球型アナライザー、安定した大電流を供給するフィールドエミッション電子銃を備える。絶縁物分析を可能とした試料ステージを備えることにより、組成情報から化学情報までの取得において、金属試料から絶縁物試料までのサンプルを選ばない汎用性を実現している。波形分離ソフトウェアを搭載



図4 北大PFの光電子分光分析研究室に設置されているXPS(左), AES(右)装置

し、オージェピーク重なるの分離も実行できるので、複雑な化学結合状態解析がSEM観察とともに行える。Ar<sup>+</sup>イオンエッチングを利用したデプスプロファイル測定、マッピング測定その他、反射電子像観察、結晶方位解析(EBSD)、トランスファーベッセルを使用した大気非曝露導入も可能である [13]。

北大PFのXPS, AESは市販の装置をベースとしたものである。しかし、これを使いこなすには多くの苦労、ノウハウの積み上げが必要だった。その一端を記すと、XPS, AES測定では、電子が放出されるので電荷中性条件が破られ、試料がチャージアップする。XPSは試料の置き方でもチャージアップが変わる。粉末試料を導電性のある樹脂に埋め込んでも、セッティングによってチャージアップが出ることがある。チャージアップによってピークが高エネルギー側にシフトし、スペクトルの形状が変わってしまうので、導通をよく取れるようにセッティングするといった注意が必要になる。スペクトルを見慣れていないとチャージアップの影響を見落とし、スペクトルの解釈を誤る。繰り返し測定し、再現性からチャージアップの影響があるか調べる。XPS装置には試料表面の帯電を中和するために中和電子銃が設けられているので、これを用いて試料表面に起きる不均一なチャージアップを抑えられる。しかし、電子を供給しすぎると負のチャージアップが起これ、却ってスペクトル形状を歪ませてしまう場合もあるため、中和電子銃からの電子線照射を最適化する必要がある。場合によっては意図的に不均一なチャージアップ現象を利用し、帯電が起きている部位とそうでない部位のスペクトルを分けて評価することもある。スペクトルが正しく取れているか、再現性を見ることや他の分析手法との整合性を判断し、測定を行う。

断面観察の場合、イオンミリングで断面を出す加工を行う。金属の試料では断面を出すのに機械研磨を使うことが多いが、構造を壊すことがある。機械研磨に使うコロイダルシリカなどの砥粒のサイズが30nmくらいあって、砥粒の大きさ程度に及ぶ層が変質する。XPS, AES測定は、5～6nmくらいの厚さの領域の分析だから、研磨によって壊れた構造を調べていることになってしまう。そこで機械研磨に代えてイオンミリングを使う。粉末試

料は樹脂のカーボンブロックの中に設けたスクラッチに埋め込み、カーボンブロックごとイオンミリングして観察に適した粉末を見つけて分析する。

信頼度の高い測定をしようと、条件を変えて測定をやり直すことが多くなる。高分解能で測定しようとする測定時間が長くなる。通常、XPSは1スペクトルの測定に1時間かかり、AESのマッピングも1時間かかるので、多くのデータを取ると1日がかかりになる。どちらもデプスプロファイルを取ると一昼夜かかってしまうこともある。

## 2.3 北大PFのXPS・AESにおける支援活動

北大PFのXPS・AESを利用する場合、スタッフが利用者にレクチャ、トレーニングし、利用者が直接、操作・測定すること(設備利用)が多い。個々の依頼に応じて詳細なレクチャを行ない、スタッフの指導の下に、利用者が測定・解析を行っている。公開のセミナーも行うが、施設紹介程度に止まる。中級者向けのメーカーによる装置講習会も定期的に行っている。例年、「北海道大学 微小部・表面分析研究ユーザーズミーティング」と呼ばれるイベントを開催し、装置を利用する研究者からの分析事例の紹介や、装置メーカーの担当者による技術講演、加工装置のデモンストレーションなどのプログラム内容で執り行っている。NPJには施設説明会やユーザーズミーティングの援助をもらった。コロナ感染のため、ここ数年は講師を呼んでのセミナーはできていない。このため、施設紹介はオンデマンドで行っている。

北大PFのXPS・AESでは毎年20件程度の支援が行われた(図5)。1件(1課題)の中で何度も測定するから、利用件数は、XPS・AESどちらも毎年数百件に及ぶ(図6)。

コロナの影響で学外の利用は減った。XPS, AESの2施設で例年は10機関以上が利用していたが、令和2年度は2機関になった。コロナ感染が起これてから、技術代行が増えた。このため、画面共有システムを導入し、利用者が測定の現場をリモートで見られるようにした。

このような北大PF鈴木氏らのXPS, AESを用いた微細構造解析支援によって、数々の研究成果が生まれている。

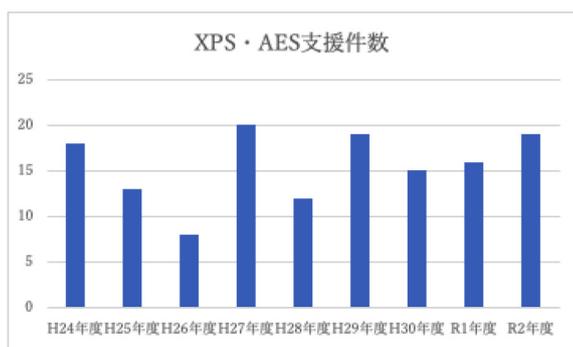


図5 北大PFのXPS・AESの支援件数



図6 北大PFのXPS・AESの装置利用件数



### 3. XPS・AES による技術支援・成果例 [11]

#### 3.1 XPS を用いて窒素含有メソポーラスカーボン を評価

窒素 (N) 含有メソポーラスカーボンは、水性電解液を用いた電気二重層コンデンサの電極への応用が期待される材料である。千歳科学技術大学 応用化学生物学科 高田 知哉准教授らは、含窒素高分子であるポリビニルピロリドンと酸化マグネシウム (MgO) 前駆体の混合物を加熱、酸処理して得られる炭素質固体が窒素 (N) 含有メソ

ポーラスカーボンになっていることを確認しようと、酸処理前後の組成を北大 PF の XPS で分析した。MgO 前駆体は多孔質カーボンの鋳型の役割をし、酸処理で除去されることを期待した。図 7 は加熱温度を変えて (800, 900, 1,000 °C) 行った実験で、酸処理した試料は酸処理前後 (図 7 各グラフの上段：酸処理前、下段：酸処理後) と、結合エネルギー 460eV 付近に N のピークが見られ、N の含有が確かめられた。一方、酸処理前は 100eV 付近以下の領域に見られていた Mg のピークは酸処理後には観測されなかった。XPS による定量分析の結果、酸処理前は 30mol% 存在した Mg は 1mol% になっていた。この結果、酸処理によって酸化マグネシウム結晶が除去され、

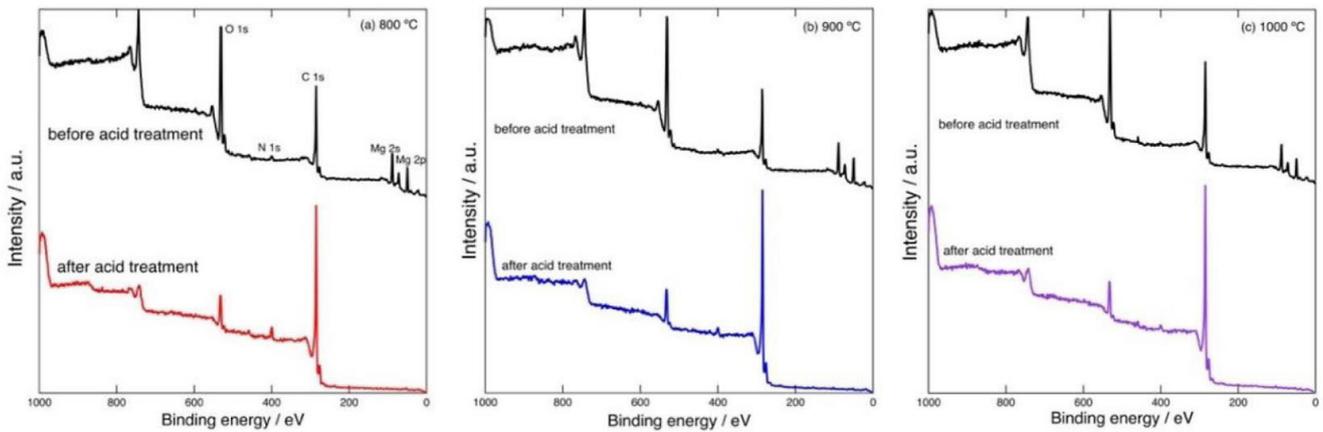


図 7 窒素含有メソポーラスカーボンの酸処理前後の XPS 測定

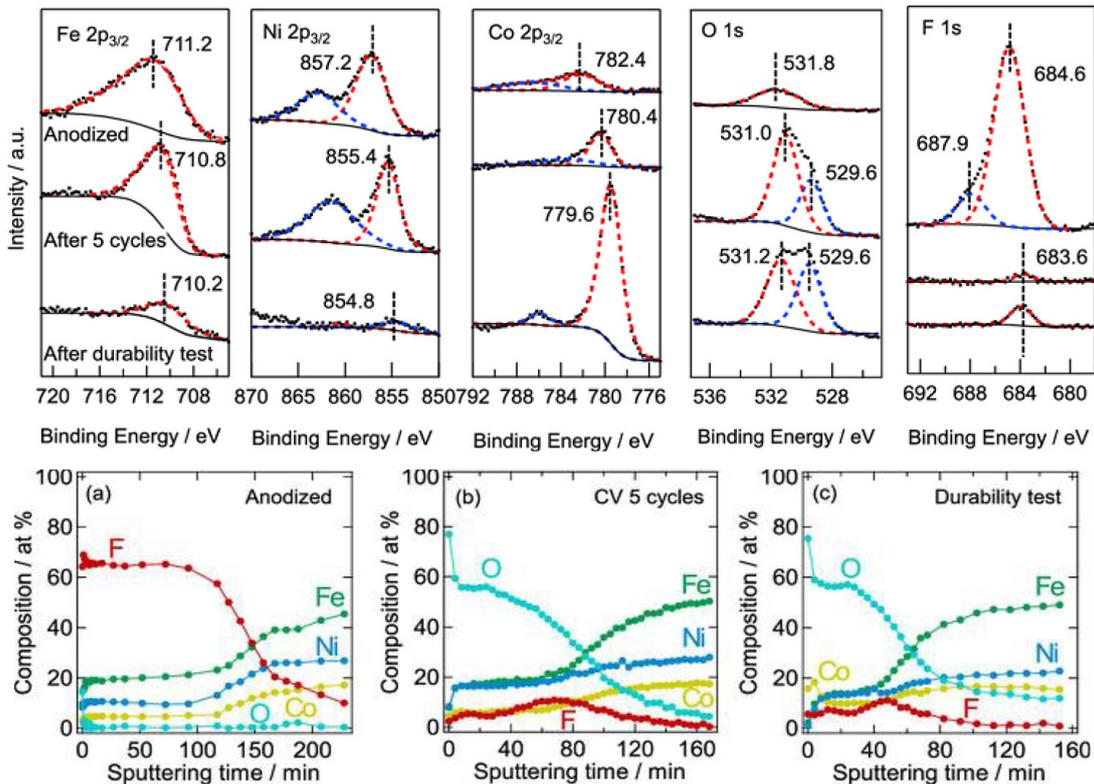


図 8 XPS による高活性高耐久性 OER 電極の構造評価

窒素含有メソポーラスカーボンとなったことが確認できた [14]. その後、高田准教授らはメソポーラスカーボンへの Zr イオンの吸着実験を行ない、細孔径の異なるメソポーラスカーボンを酸化処理した後の酸素官能基に担持した Zr を XPS で分析し、Zr イオントラップ量が細孔径と相関のあることを見出している。

### 3.2 XPS を用いて高活性高耐久性 OER 電極の構造評価

北大大学院工学研究院 応用化学部門 機能材料化学分野の幅崎 浩樹教授らは、水を電気分解して酸素・水素を発生させる高活性高耐久性 OER (OER: Oxygen Evolution Reaction; 酸素発生反応) 電極触媒を開発した。FeNiCo 合金を、フッ素化合物を含むエチレングリコール電解液中でアノード酸化させると、(FeNiCo)F<sub>2</sub> 相の多孔質膜が生成し、KOH 電解液中のアノード酸化で水酸化物に転換し、高い触媒活性、優れた電極特性と高い耐久性を示した。そこで北大 PF で、作製した電極触媒の耐久性試験における構造変化を評価した。作製直後、活性測定 CV5 サイクル試験後 (CV: サイクリックボルタンメトリー; 電極面で起こる酸化還元反応に基づく電流の変化を観測)、および耐久試験後に、XPS での化学状態分析とデプスプロファイル測定の実験を行った。チャージアップし易いサンプルだったので、スペクトルの取得、解釈に多大な配慮を必要とした。

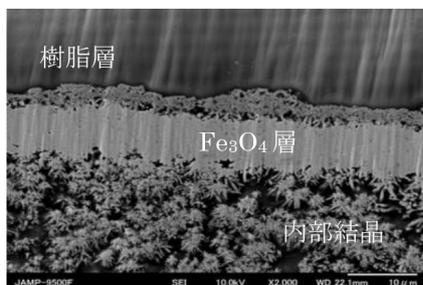
図 8 は、元素 (Fe, Co, Ni, O, F) ごとに XPS スペクトルを示したもので、上段は作製直後、中段は CV5 サイクル後、下段は耐久試験後である。また、Ar<sup>+</sup> イオンミリングで表面から薄層を除去してデプスプロファイルをとった。最大 200 分超のイオンミリングを行い、深さ 1μm くらいまでの元素分布を測定した。この結果から、電解後の皮膜では表面に F が多くオキシフッ化物が形成されている状態から、表面に O が多く活性相であるオキシ水酸化物に変化していること、耐久試験前後で元素の深さ方向分布が変わらないことから、皮膜全体の組成が

安定していることを確認できた [15].

### 3.3 腐食した低合金鋼の AES による断面構造評価

原子炉の冷却には海水が用いられ、原子炉の鋼は気水界面付近で、水面の変動によって水と空気に交互に曝される (気液交番環境)。気水界面付近の鋼には水中に比べて腐食による過度の減肉が懸念されるが、気液交番環境における鋼の腐食機構解明は進んでいなかった。国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 (JAEA) 原子力基礎工学センターの大谷 恭平氏らは、低合金鋼 (Fe と C 以外の合金元素の含有量が 5% 以下) について気液交番環境における鋼の腐食機構解明を試みた。低合金鋼試料を人工海水に浸けた後に空気に曝すことを繰り返して腐食させ、鉄錆を形成させた。

この鉄錆の AES 分析を北大 PF で行った。試料を樹脂埋め後に Ar<sup>+</sup> イオンミリングで断面を作製し、錆部分の層組織について AES での化学状態分析を支援した。AES による表面分析は機械研磨の影響を強く受けて分析結果に誤差が生じるため、断面研磨をイオンミリングで実施した。AES 搭載の SEM で観察すると (図 9 左上)、上部の試料を保護する樹脂層、次に帯状の層があり、その下に氷柱が集まったような層があった。その下には変質していない合金の領域 (Inner Crystal, 内部結晶) がある。そこで、層ごとに電子線を照射して AES で Fe-LMM オージェスペクトル (Fe 原子の L 殻と M 殻の関与する遷移) を取得した (図 9 右)。ピークのエネルギーが近接していたため、高分解能・高積算の測定によって波形分離を行ない、化学結合状態から層の組成を調べた。波形分離には FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の標準スペクトルを参照した。解析の結果、氷柱状の層の原子濃度は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の理想的な原子数比と一致し (図 9 左下の表)、この層は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> であることが分かった。その上の帯状の層は、スペクトル分離の結果、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同じスペクトルになっていたため、この層は価数の近い FeOOH と推定できた。この結果、断面構造評価で明らかになった鉄錆の多層構造が交番環境で溶け込んだ酸素の



	分離結果 (%)		原子濃度 (%)		
	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	O <sup>2-</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 層	28.1	71.9	14.1 (14.3)	28.8 (28.6)	87.1 (57.2)
FeOOH 層	7.4	92.6	( ) 内は Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の理想的な原子数比		

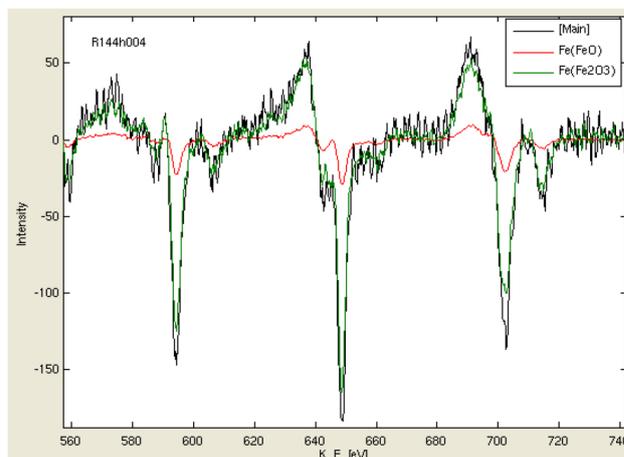


図 9 腐食した低合金鋼の AES による断面構造評価

反応を加速するという腐食機構が明らかになった [16].

### 3.4 AESを用いて3元系Li合金粉体試料のLi化学状態別分布評価

学内から、より温和な条件でアンモニア合成が行えることとされる3元系14族合金 ( $\text{Li}_{17}\text{Si}_2\text{Sn}_2$ ) の粉体試料の化学状態分析をしたいとの依頼がPFにあった。

Liが主成分の合金のため大気に曝すと直ぐに酸化が始まるから作製から測定まで試料の大気曝露が許されない。粉体試料のため、カーボンブロックに埋め込み、断面研磨して粉末を露出させて、AESで分析した。試料合成から、断面研磨、AES導入、測定まで、大気非曝露の処理・輸送が必要だった。断面研磨では、機械加工や加工中の温度上昇による試料のダメージを避けるよう、 $-120^\circ\text{C}$ まで冷却しながら $\text{Ar}^+$ イオンビームで断面を削り出せるCCP(クライオクロスセクションポリッシャー)の大気非曝露機能を利用した。カーボンブロックに試料を埋め込み、トランスファーベッセルに移して移送し、CCPのグローブボックス内で $\text{Ar}^+$ イオンミリングを行い、再びトランスファーベッセルに移して、AESに移送し、 $10^6 \sim 10^7\text{Pa}$ の高真空で分析する。それでも、酸化が避けられず、AES分析でOの大きなピークが出てしまった。そこで、AES装置内で $\text{Ar}^+$ イオンミリングを行なって表面のわずかな酸化膜を取り除いて元素マッピングを行なってLi, Si, Snの存在を確かめることができた。Liは電子線を当てたとき、容易に溶けるので、安定に測定する条件

を探すのに苦労した。Liイオンの価数によってスペクトルは僅かに変化する(ケミカルシフト)。このわずかなスペクトルの違いを利用して $\text{Li}^+$ と $\text{Li}^0$ (金属リチウム)の化学状態別マッピング分析を行った。図10はモノクロのSEM写真(図の左上)に見られる粉体の化学状態別マッピング結果を、元素化学状態ごとにSEM写真を囲んで示している。明るい部分に当該元素が多く存在することを示し、表面に $\text{Li}^+$ とO、内部には $\text{Li}^0$ (金属リチウム)、Si, Snの存在することが分かった。この結果、粉体の表層部で $\text{Li}_2\text{O}$ が、内部ではLiが合金として存在していることが確認できた [11].



## 4. おわりに

ナノテクノロジープラットフォーム事業(NPJ)の成果の陰では、研究設備の管理・運営を担当する支援スタッフが、最先端の装置を使いこなし、信頼できるデータを取るためのノウハウを取得し、支援者に提供してきたことを改めて認識した。共用装置の利用にあたり、鈴木氏はユーザーに対し、使う前に装置や測定法のことをよく知り、データを取ってからの解析が大切なことを認識し、時間がかかっても様々な条件・装置での測定をクロスマッチさせて信頼性のあるデータをとって欲しいと望む。支援スタッフは装置を万全な状態に保ち、十分なデータが取れるよう用意している、という。また、表面分析を10年くらいやってきたが、まだわからないことが多い、工

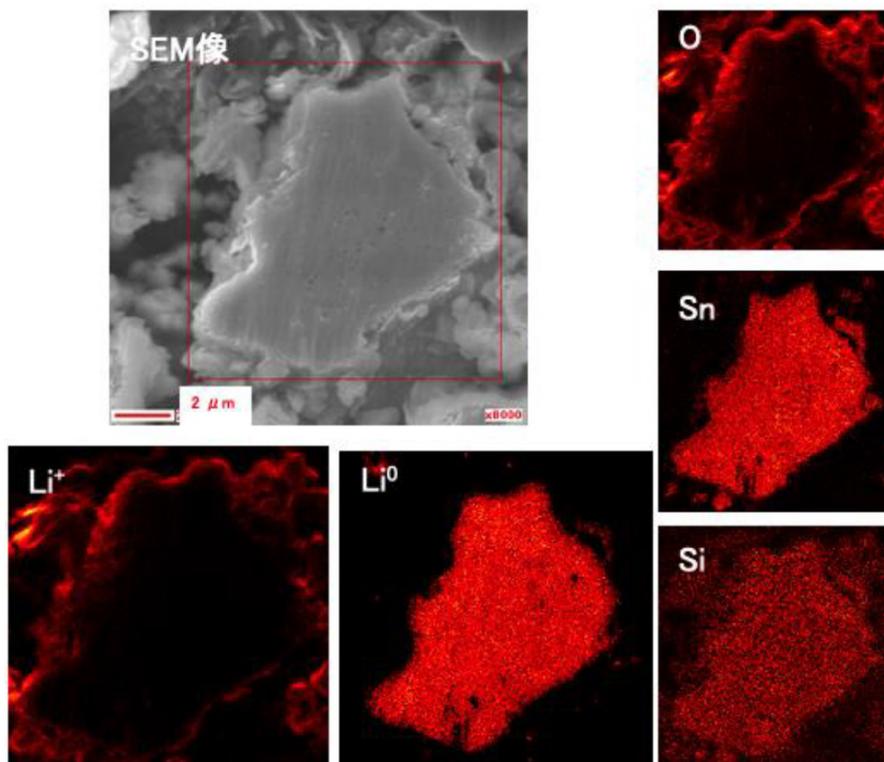


図10 AESによる3元系Li合金粉体試料のLi化学状態別分布評価

夫して試料を加工して分析することで新しい発見がある、表面分析を極めたいと、今後の抱負を語られた。一方、使っている装置は10年目くらいになるが、今後、装置の更新がどのように進められるか不安に感じているという。PFの共用装置が整備され、さらに豊かになったノウハウが提供されて、研究成果が生まれ続けることを期待したい。



## 参考文献

- [1] 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 <https://www.nanonet.go.jp>
- [2] 技術スタッフ表彰 <https://www.nanonet.go.jp/ntj/award/>
- [3] 北海道大学 創成研究機構 ナノテクノロジープラットフォーム <https://www.cris.hokudai.ac.jp/nanotechnology-platform/nanoplatform>
- [4] ナノテクテクノロジー連携研究推進室 <https://www.cris.hokudai.ac.jp/nanotechnology-platform>
- [5] 北海道大学院工学研究院 <https://tc.eng.hokudai.ac.jp>  
<https://www.eng.hokudai.ac.jp/graduate/about/organization/>
- [6] 工学系技術センター <https://tc.eng.hokudai.ac.jp>
- [7] 令和元年度 技術スタッフ表彰 技術支援貢献賞 複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡解析研究室における技術支援 受賞者 北海道大学 微細構造解析プラットフォーム 大久保 賢二氏, 谷岡 隆志氏に聞く <https://www.nanonet.go.jp/magazine/feature/outstanding-staff/18.html>
- [8] 全学共同利用施設 光電子分光分析研究室 <https://xpslab.eng.hokudai.ac.jp>
- [9] X線光電子分光法 (XPS) の原理と応用 <https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/electronbeam/xps/>
- [10] オージェ電子分光装置の原理と応用 <https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/electronbeam/aes/>
- [11] XPS, AES を用いた微細構造解析支援 [https://www.nanonet.go.jp/research\\_support\\_award/R03\\_Award\\_2.pdf](https://www.nanonet.go.jp/research_support_award/R03_Award_2.pdf)
- [12] JPS-9200 光電子分光装置 (XPS) <https://www.jeol.co.jp/products/detail/JPS-9200.html>
- [13] JAMP-9500F フィールドエミッションオージェマイクロプローブ <https://www.jeol.co.jp/products/detail/JAMP-9500F.html>
- [14] Tomoya Takada and Mayu Kurihara, "Preparation of MgO-Templated N-Doped Mesoporous Carbons from Polyvinylpyrrolidone: Effect of Heating Temperature on Pore Size Distribution", Journal of Carbon Research, 2019, Vol. 5, No. 2, p. 15; doi:10.3390/c5020015
- [15] Masahiro Nishimoto, Sho Kitano, Damian Kowalski, Yoshitaka Aoki, and Hiroki Habazaki, "Highly Active and Durable FeNiCo Oxyhydroxide Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts Derived from Fluoride Precursors", ACS Sustainable Chemical Engineering, 2021, Vol. 9, Issue 28, pp.9465–9473
- [16] 大谷 恭平, 塚田 隆, 上野 文義, 「気液交番環境における低合金鋼の腐食加速機構の解析」, 材料と環境, Vol.68, No.8, pp. 205-211(2019)

(図は全て鈴木氏から提供された)

(古寺 博)