

連載 (エクステンディッド・アブストラクト)

初心者のための実用表面分析講座「分析現場ですぐに役立つ表面分析のノウハウと知識」

試料の取り扱いと試料前処理

荒木 祥和*

株式会社日産アーク 機能解析部 構造・反応解析室

〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町1 番地

*araki@nissan-arc.co.jp

(2018年10月17日受理; 2018年11月29日掲載決定)

Sample Handling and Sample Pretreatment

Sawa Araki*

Function Analysis Department, NISSAN ARC, LTD.

1, Natsushima-cho, Yokosuka, Kanagawa 237-0061, Japan

*araki@nissan-arc.co.jp

(Received: October 17, 2018; Accepted: November 29, 2018)

1. はじめに

X線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy), オージェ電子分光法(AES: Auger Electron Spectroscopy) また二次イオン質量分析法(SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry)などの各種表面分析法は, 固体表面の組成, 化学状態, 元素の分布状況を把握するためにはなくてはならない分析手法である。近年, 機器の性能向上や操作性の簡略化はめざましく, 長期間の安定性も確保されている。しかしながら, 表面敏感な分析法であるがゆえに試料の取り扱いや試料前処理が不適切であると, 表面組成や状態は変化し, 本来の姿を捉えることができない。本稿では得られる結果に対して試料調製の影響が最小になるよう, 試料取り扱い上の注意点や効果的な前処理手法について紹介する。

2. 対象となる ISO 規格

表面分析に関する試料の取り扱いや試料前処理については, 以下の ISO によって規格化されている。

- ISO 18116: Surface chemical analysis – Guidelines for preparation and mounting of specimens for analysis (各手法共通 – 分析試料の前処理と取り付けに関するガイドライン)

- ISO 18117: Surface chemical analysis - Handling of specimens prior to analysis (各手法共通 – 分析前の試料の取り扱い)

ただし, これらの規格は手法を厳密に定めているものではなく, 様々な操作とそれらの注意事項の紹介が中心となっている。なお, ISO 18116 (試料前処理) は表面分析を実際に行う者(分析実施者)に対しての指針であり, 一方の ISO 18117 (試料の取り扱い) は表面分析のサービスを受けるユーザー(依頼者)に対しての指針となっている。

3. 試料の取り扱い

3.1 分析面には極力何も触れさせない

表面分析の試料の取り扱いで最も注意を払うべきことは, 試料を汚染しないことである。「分析面には何も触れさせない」が表面分析の汚染防止の原則であり, 現状保存が分析の鍵となる。

試料に限らず試料を取り付けるホルダーなど真空チャンバー内に入れるものはすべて, 素手で触ることを避ける。試料を扱う際には清浄な手袋と工具を利用する。誤って素手で触った試料の表面は皮脂成分で厚く被われ, 分析したい本来の表面の情報を得ることはできない。写真1に素手で触った SUS 表面の SEM 観察結果を示す。素手で触った後の SUS

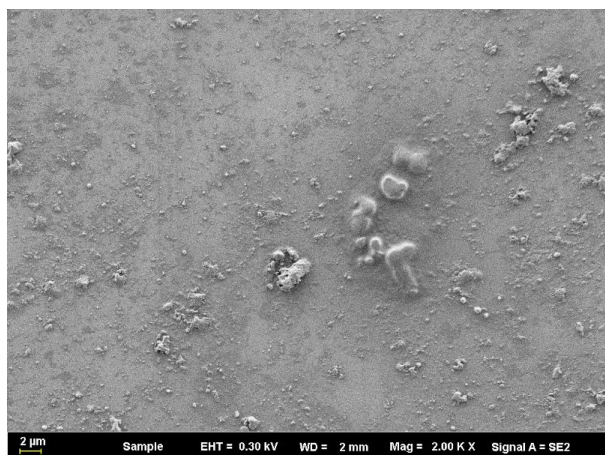


写真1 素手で触った SUS 表面の SEM 観察結果

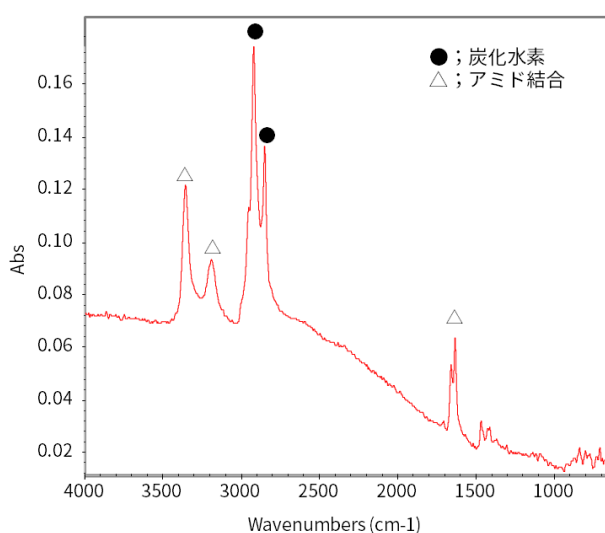


図1 試料袋内壁に塗布された滑剤の FT-IR スペクトル (color online)

表面は、元の SUS 表面の切削跡が見えなくなるほど粒子状の異物が付着しており、このような表面を AES や XPS で分析しても付着物の元素情報しか得られない。

見た目は清浄に見える樹脂製の試料袋なども、表面分析の観点から見れば汚染源となる。試料袋内壁には貼りつき防止のため滑剤が塗布されていることがあり、試料を直接袋に入れると、試料表面に滑剤が移着してしまうことがある。図1は、一般的に使用されるポリエチレン製の試料袋内壁に溶媒を滴下し、内壁に存在する有機物を濃縮凝固させて FT-IR 分析を行った結果である。炭化水素およびアミド結合に起因するピークが検出され、滑剤として一般的に使用される脂肪酸アミドであると推測される。

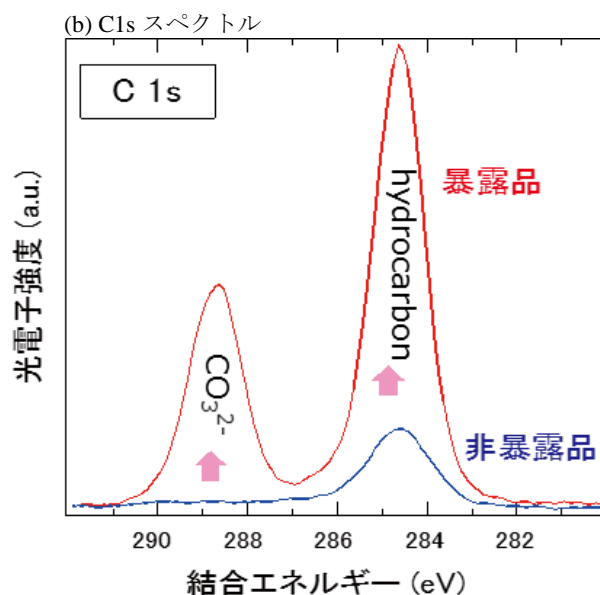
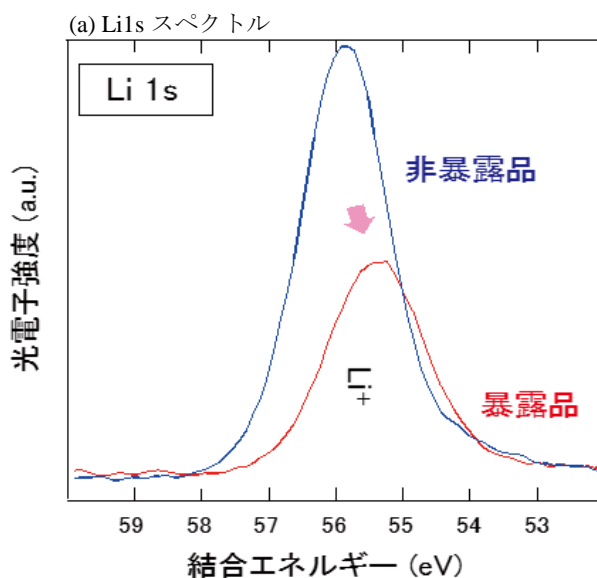


図2 リチウムイオン二次電池電極表面の大気暴露前後の XPS スペクトル (color online)

3.2 試料の保管と運搬

表面分析を行う試料では、大気による汚染や変質にも気を配る必要がある。その防止には超高真空下に保管するのが理想的であるが、すべての試料について適用するのは現実的に困難である。一般的には、グローブボックス・真空槽・デシケータなどの制御された環境下での保管が適当である。雰囲気制御された環境下で作製された試料を大気に触れさせることなく分析装置に導入するには、特殊な密閉容器（トランスファーベッセル）に試料を格納、運搬し、装置の試料導入口に容器をドッキングする。装置自体にグローブボックス[1]や特製のガス反応室・熱

処理室等[2]を連結させ、処置後の試料を大気に曝さずに分析できる装置もある。図2にリチウムイオン二次電池電極表面の大気暴露前後の XPS による Li 1s および C 1s のスペクトル変化を示す。反応性の高い Li 化合物が存在する電極表面は、大気に触れると炭酸リチウムの生成と炭化水素の吸着等が起こってしまう。試料本来の表面を見るためには大気非暴露で分析・観察する機構が不可欠となる。

以上は理想論を述べたが、既に試料表面が汚染されている場合も多い。今日の表面分析は研究分野のみならず、現象解析や材料解析などのツールとして重要な役割を果たしている。試料が作動していた環境は油中や屋外などで、様々な汚染源にさらされている。これらの試料は、清浄な環境に保持されていた試料に比べて取り扱い上の注意は少なくすむ場合もあるが、汚染が激しい場合には、適切な前処理を施して装置に導入しないと真空チャンバーの汚染につながり、その後の分析にまで影響を及ぼす。分析依頼者の側にも表面分析での試料の取り扱いを理解してもらい、試料の履歴を分析者・依頼者双方で共有化することが、依頼者の目的を果たすうえで重要なポイントとなる。

4. 試料前処理

4.1 目視確認の重要性

試料は表面分析装置に導入する前に、光学顕微鏡などで試料を目視観察することが望ましい。分析位置を確認し、試料の現状を把握するにはとても重要な行為である。分析前に試料の表面状態を把握すれば、分析中に起こった変質を見逃すことも少なくなる。分析に使用する一次励起源によって試料が変質（損傷）してしまふことがあり、それらを把握した上でデータ解析するのとしめないのでは、解釈がまるで異なる可能性がある。一般的に試料へのダメージは、光<X線<電子<イオンの順に大きくなるので、同一試料を複数の分析にかける場合には、影響の小さい順に行うと良い。SEM 観察や EPMA 分析などを行った後の試料は導通確保のための金属蒸着が施されていたり、それがなくても電子ビームの照射により特定成分が脱離したり、装置内のカーボンが吸着したりすることがあるため気をつける。また、比較的損傷が少ないとされる XPS でも、有機物などの場合には特定の官能基が脱離し、試料が変質する場合もある。分析による変質（損傷）を把握し、それを極力避けることが、試料表面の真の姿を捉えることにつながる。表 1 に、各ポリマーの損傷指数

表 1 各ポリマーの損傷指数

略称	ポリマー	指標	損傷指数	耐熱温度(°C)
PP	ポリプロピレン	C1s FWHM	5	150
PS	ポリスチレン	Shakeup/C	0	90
PBD	ポリブタジエン(cis型)	Shakeup/C	60	80
PET	ポリエチレンテレフタレート	O/C	0	150
PC	ポリカーボネート	O/C	5	120
PMMA	ポリメタクリル酸メチル	O/C	10	60
PAN	ポリアクリロニトリル	N/C	0	80
N66	ナイロン66	N/C	5	80
PTFE	ポリテトラフルオロエチレン	F/C	10	180
CEL	セルロース	O/C	10	100
CA	セルロースアセテート	O/C	10	180
NC	ニトロセルロース	N/C	65	60
PVA	ポリビニルアルコール	O/C	10	60
PVC	ポリ塩化ビニル	Cl/C	25	65

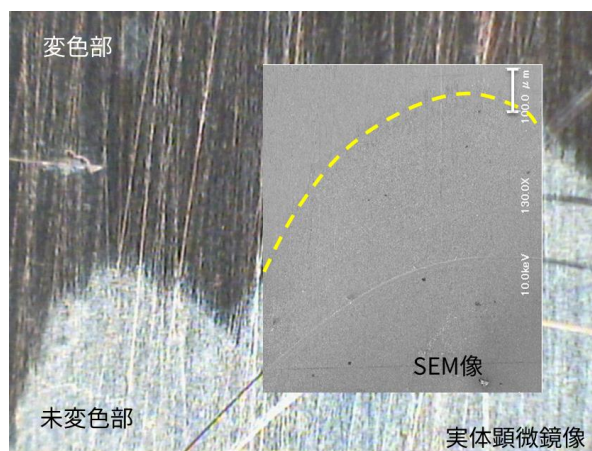


写真2 変色した Ag 箔表面の観察結果 (color online)

(Degradation Index) [3]および耐熱温度を示す。

なお、肉眼では変色して見えていても、いざ装置の中に入れて SEM 観察すると変色部と正常部のコントラストがほとんどない、といったことはよくあることである。写真2に、一部黒色化した Ag 箔表面の実体顕微鏡写真と、その一部を SEM で観察した結果を示す。分析領域の近くに傷などを付けてマークしておく、装置内での分析位置の認識が容易になる(ただし、マーキングには間違っても油性ペン等汚染源となるものを使用しない)。

4.2 様々な試料固定方法

4.2.1 一般的な試料の固定

試料の形状や特性は様々であり、それを真空チャンバー内に導入するために各装置には様々な形の試料ホルダーが準備されている。より大型の試料や多数の試料を一度に装着できるようなホルダーを備える装置もあり、300 mm ウェハをそのまま導入する専用ホルダーも市販されている。

最も一般的な試料の取り付けは、ネジや金属製押さえ板を用いて固定する方法である。この場合、測定領域が押さえ板の窓から広く露出するようにし、また、測定領域に対して、固定器具や試料自身が装置内で入射系・検出系経路の立体障害にならないように注意する。

4.2.2 小さな試料の固定

試料表面に、測定領域以外に押さえる余地のない小さな試料は、真空対応の導電テープで裏面をホルダーに接着したり、In などのやわらかい金属箔に埋め込んだりする手法もとられる。XPS ではどちらの手法も有効であるが、AES では導電テープでは十分な導通が取れない場合も多いのでやわらかい金属箔を推奨する。In などの金属箔は、試料を付ける前に表面を擦って新生面を出しておく、粘着性が高まって試料との密着性が良くなる。

4.2.3 線状試料の固定

線状試料の表面を測定する場合、試料の直径と入射ビームの径に気をつけて試料を固定する。具体的には、試料の直径<入射ビームの径となると下地であるホルダーの情報を取り込むため、試料を十分準備できる場合には並べたり束ねたりして下地を隠す。また少量しか準備できない場合には、中央が凹型に窪んだホルダーを用いて、試料をそこに渡すように固定し、単色化したX線源を利用する。単色化したX線源は検出焦点が合っていないと光電子の強度が



写真3 線状試料の固定方法 (color online)

得られないため、凹型の底に入射ビームが照射されたとしてもホルダー成分は検出されない。写真3に、線状試料を並べて固定した場合(視野左)と凹型に窪んだホルダーに線状試料を橋渡しして固定した場合(視野右)をそれぞれ示す。

4.2.4 粉末試料の固定

粉末試料は、真空排気や大気開放の際に予備排気室内へ飛散したり、固定が不十分だと真空チャンバー内に脱落したりするので、他の形態に比べて取り扱いには注意を要する。前述の金属箔や導電テープ上に分散させ、押しつけて固定する手法が簡便でよく使われる。金属箔、導電テープとも、下地が見えない十分な量の粉末を置き、葉包紙などを挟んで硬い金属で押さえつけた後、余分な粉をエアブローで除去する。深さ方向分析の際にイオンエッチングを行うと、In が測定面に再付着することがあるのでIn の露出は少ない方が良い。試料を多量に準備できる場合には、赤外分光法などでKBr をディスク状に成形する加圧器を用いてペレット化すると、通常の板状試料と同様に扱える。試料が絶縁性の場合、この方法は取り扱いが容易になるうえに試料表面の平滑性が向上し、XPS を測定する際スペクトル強度や帯電中和の観点で有利にもなる。ただし、加圧時の圧力や温度上昇、金型表面の清浄度には気をつけなければならない。

最近では、ヤモリの足の接着機構を、高密度に垂直配向させたCNT(カーボンナノチューブ)により再現し、試料を固定できるテープ(日東電工製ヤモリテープ)も市販されている。このテープを用いると、従来の導電テープでは問題となっていた真空中でのアウトガスやドリフト等を抑えた分析が可能である。

4.2.5 絶縁物試料の固定

試料の特性、特に導電性の有無によっても試料の固定方法に工夫が必要となる。絶縁物の測定では、試料表面が正または負に帯電し、正常なスペクトル測定の妨げとなる[4,5]。絶縁物試料を固定する場合には、測定領域の周辺を導通があるもので覆い、被覆物と試料ホルダーの導通を確実にとることが比較的簡便で有効である。この方法は熱を周囲に逃がし、熱による変質を防止するという観点でも有効である。

絶縁物試料の測定では、試料の固定方法のみで十分な導通を確保することが難しい場合も多いため、試料前処理を工夫するとともに、装置に付属する帯電中和機構を併用するとよい。

4.3 各種の前処理技術

4.3.1 汚れの除去

前述のとおり、表面分析では試料表面を汚さず、元の状態を保つことが試料の状況を把握するために欠かせないが、時にはその汚れの下に存在する本来の表面を露出させることも必要となる。汚れ除去の方法には、

- ・エアブロー（工場の供給ラインガスは汚染されている可能性があるので注意が必要）
- ・洗浄（目的物質を洗流さない溶媒、極性を考える）
- ・イオンスパッタリング
- ・プラズマエッチング
- ・紫外線照射
- ・加熱

等がある。このうちイオンスパッタリングは、現在市販されている装置にはほぼ標準装備されている Ar イオンをイオン源とすることが最も一般的であるが、最近ではよりダメージが少ないクラスターイオン源（C₆₀、PAH：Polycyclic Aromatic Hydrocarbon、Ar₂₅₀₀クラスター等）もオプション等で装備できるようになっている。ただし、上記に挙げた手法はいずれも試料表面を劇的に変化させる可能性があるため、試料履歴や分析の目的を考えたうえで使用する。

4.3.2 断面化技術

断面を作製することで、表面からではわからない試料内部の広範囲な元素分布を把握することが可能となる。断面化技術としては樹脂包埋後に研磨により断面作製する手法が最も汎用的であるが、超高真空装置に埋め込み樹脂を導入すると、そこからガスが出て分析面に再付着し、試料の情報が得られなくなるばかりか装置内も汚染する。やむを得ず埋め込み樹脂ごと試料を装置に導入する場合は、できるだけ埋め込み樹脂の不要な部分をカットしてから装置に導入するとよい。また、Ga イオンにより 0.1 μm 未満の位置精度で狙った位置を加工できる集束イオンビーム（FIB：Focused Ion Beam）や Ar イオンを用いて FIB よりも広範囲に断面を作製できるクロスセクションポリッシャー（CP：Cross Section

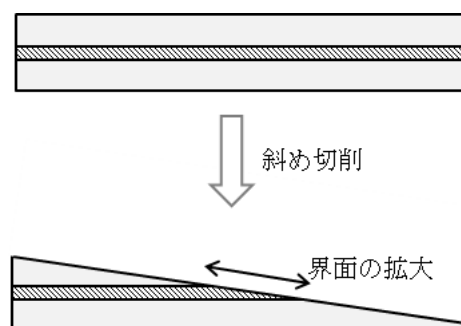


図3 サイカスによる斜め切削

Polisher) 等、イオンビームによる加工装置も近年普及してきている。

さらに、サイカス（SAICAS：Surface and Interfacial Cutting Analysis System）という本来は被着体の剥離強度やせん断強度を測定する装置を用いて、図3に示すように積層膜を斜め切削し、界面幅を広げて表面分析に適用する試みも行われている。

4.3.3 帯電を低減する前処理

絶縁性物質を試料とした場合、帯電により分析が困難となることがある。特に、AESは励起源・検出量子とも電子であり、その傾向が強い。帯電を低減するための各種のテクニックはISO 29081（AES向け）やISO 19318（XPS向け）に紹介されている。たとえば、試料の薄片化、蒸着、FIBによる配線等が挙げられる。

5. おわりに

今回は割愛したポイントも多く、より詳細な解説は試料取り扱いの総説[6]や出版されている表面分析関連の書籍[7,8,9]を参照されたい。適切な試料の取扱いや前処理を行い、試料本来の姿を捉えて研究開発や不具合調査に表面分析をさらに活用していただければ幸いである。

6. 参考文献

- [1] 黒河明, *J. Surf. Anal.*, **6**, 285 (1999).
- [2] 宗像文男, 御園康仁, 志智雄之, 谷村誠, 北村勇, 小山博之, 井上靖秀, 秋宗淑雄, *表面科学*, **19**, 294 (1998).
- [3] G. Beamson and D. Briggs, “*High Resolution XPS of Organic Polymers*”, Wiley (1992).
- [4] 楠神久人, 福島整, 電子材料グループ, *J. Surf.*

Anal., **2**, 423 (1996).

- [5] 武内豊, *J. Surf. Anal.*, **2**, 442 (1996).
- [6] 當麻肇, *J. Surf. Anal.*, **7**, 27 (2000).
- [7] 志水隆一, 吉原一紘 編, *ユーザーのための実用オージェ電子分光法*, 第 4 章, pp. 61-68, 共立出版 (1989).
- [8] 山科俊郎, 福田伸, *表面分析の基礎と応用*, 第 3 章, pp. 27-30, 東京大学出版会 (1991).
- [9] 橋本哲, *表面分析技術選書オージェ電子分光法*, 日本表面科学会 編, 第 2 章, pp. 7-16, 丸善 (1998).

査読コメント, 質疑応答

査読者 1. 高橋 直子 (豊田中央研究所)

測定者にとって直接的に役立つ, 有意性の高い記事だと思いました. 執筆者の幅広い知見に敬意を表します. 以下について対応頂けますと, 特に初心者に対してはより理解し易くなると思いましたので, ご検討頂ければ幸いです.

[査読者 1-1]

写真 1 について

実際にコンタミが付着した様子を示す貴重な写真と思います. 故に, 付着前に対してどのように異なるかが不明ですので, 触る前の写真をお示し頂くか, 本文中に具体的に表現して頂けると有難いです (素手で触った後は切削跡が見えず一様?, 粒子状のものが付着? 等).

[著者]

付着前の写真が残っていないため, 「素手で触った後の SUS 表面は, 元の SUS 表面の切削跡が見えなくなるほど粒子状の異物が付着しており, このような表面を AES や XPS で分析しても, 付着物の元素情報しか得られない.」の一文を追記いたしました.

[査読者 1-2]

図 2 について

Li1s は非暴露品のどのような化学状態から暴露品の炭酸リチウムへ変化したのか, 帰属が記載されていると理解し易いです. また, C 1s は炭酸塩のピークだけでなく炭化水素 (?) のピーク強度も高くなっていますので, 大気に触れると炭酸リチウムの生成と炭化水素の吸着が起こる旨を記載してはいかがでしょうか?

[著者]

図への帰属追記と, 「電極表面に存在する反応皮膜は, 大気に触れると瞬時に炭酸リチウムが生成してしまう」の一文を, 「反応性の高い Li 化合物が存在する電極表面は, 大気に触れると炭酸リチウムの生成と炭化水素の吸着等が起こってしまう.」と修正いたしました.

査読者 2. 佐藤 美知子 (東京工業大学)

表面分析を行うための試料の取り扱いと前処理について、事例も交えて分かりやすく説明されており、分析実施者と分析依頼者にとって有用な情報を提供しています。本誌に掲載すべきものと考えます。このままで掲載されても良いと思いますが、もしかしたら誤解されるかもしれないと思われた箇所を挙げますので、ご検討ください。

[査読者 2-1]

3.2 試料の保管と運搬

「電極表面に存在する反応皮膜は、大気に触れると瞬時に炭酸リチウムが生成してしまう。」

⇒「炭酸リチウムへと変化してしまう。」あるいは「その表面に炭酸リチウムが生成してしまう。」とした方が良いかと思います。

[著者]

もう 1 名の査読者の方からもご指摘いただき、「反応性の高い Li 化合物が存在する電極表面は、大気に触れると炭酸リチウムの生成と炭化水素の吸着等が起こってしまう。」と改めました。

[査読者 2-2]

「実情は試料を清浄に保つことが困難な場合も多い。」

⇒意味するところは、試料採取の時点で既に本来の表面が表れていないということだと思います。ここは「既に試料表面が汚染されている場合も多い。」あるいは「試料表面が既に清浄な状態になっていない場合も多い。」などとした方が、違和感がないように思います。

[著者]

ご指摘のとおり、「既に試料表面が汚染されている場合も多い。」に改めました。

[査読者 2-3]

4.1 目視確認の重要性

「たとえば」であげた例は目視確認しただけでは分からないことであり、「4.2 分析中の試料損傷」の冒頭の文章が、むしろ目視確認の重要性を説いているように思えます。この二つの章は分けずに、試料損傷の説明の中で試料導入前の目視確認の重要性を説き、「なお、肉眼では変色して見えていても、

いざ装置の中に入れて SEM 観察すると…」とした方が、流れが良いと思います。

[著者]

ご指摘のとおり、4.1 目視確認の重要性と 4.2 分析中の試料損傷を統合し、以降の章番号を修正いたしました。