

解説

表面分析法のための試料準備、装着方法について

堂前 和彦

(株)豊田中央研究所 分析・計測部

〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41-1

(1998年1月12日受理)

AES、XPS に代表される表面分析手法は表面元素に敏感であるため、試料を汚染しないよう取り扱いに特別の注意を要する。本解説では、表面分析のための試料の基本的な取り扱いに関する注意事項および試料のホルダーへの装着方法について説明した。

Specimen Preparation, Mounting for Surface Analysis

Kazuhiko Dohame

Toyota Central Research and Development Labs., INC.

Nagakute, Aichi, 480-1192, JAPAN

e-mail ; kdohmae@mosk.tytlabs.co.jp

(Received January 12 1998)

Sample preparation for AES and XPS analysis needs proper treatment and attention for sample handling. This article mentions handling and mounting of specimens prior to analysis by surface analysis as a standard guide for surface analysts. In the sample handling section, tools for sample preparation and attention for cutting, cleaning and keeping without polluting the sample are described. Examples of sample mounting for especially XPS analysis are shown.

分析作業を行うにあたり、正しい分析結果を得るためには適切な試料の取扱いは必要不可欠な事である。特にAESやXPSに代表される表面分析手法では不適切な試料ハンドリングにより試料表面を不可逆的に汚染してしまうことがあるので、表面分析法特有の注意すべき点がいくつかある。このような注意点は、これまでもいくつかの表面分析の成書でも述べられているが[1]、ISO TC-201においても標準化が進められている現在、表面分析を実際に使用する測定者を対象に、試料のハンドリングおよび試料ホルダーへの取り付け方に関しての適切な手法や注意点を紹介する。

1. 試料ハンドリング

表面分析を目的とした試料の取り扱いに際して測定者が最も注意すべきことは、試料表面の不必要な汚染を避けることである。ここでは、そのために必要とされることを述べると共に、測定者が試料に関して払うべき一般的な注意点を述べる。

1-1. 道具

試料ハンドリングに際しては、試料に限らず試料ホルダー等を含めた測定チャンバーに入るものはすべて、素手で触れることを絶対に避ける必要がある。皮膚の脂は表面を移動しやすいため、試料表面に拡散したり測定チャンバー中の真空を汚したりする恐れがあるためである。そのため、試料を取り扱う際には手袋やピンセット等を利用し、なおかつ試料の測定面にはできる限り触れないようにする。

手袋はそれ自身が汚染源にならないように、粉が付着しているものや溶媒に溶けやすい材質のものおよび吸湿性のあるものは避けた方がよい。できれば、クリーンルーム仕様のものを使うことが望ましい。長時間の作業をする場合は綿等の吸湿性のある素材でできた薄手の手袋をその下に着用すると汗がこもらなくてよい。

試料の試料ホルダーへの取り付けやそれらの取り扱いに用いるピンセットや小さなペンチ、ドライ

バー等の道具にも注意が必要である。これらの工具は試料調製専用のもを用意し、他の一般作業用のものとは区別して管理することが強く望まれる。試料を直接扱う工具には、試料から検出されることが予想される元素を含まないものが好ましい。そのため、ピンセットはステンレスの他にチタン、モリブデン、テフロン等の複数の材質のもを用意し、試料に応じて使い分けることが望ましい。また、試料が磁化することを防ぐため、鉄やニッケルを含む工具は必要に応じて消磁しておく。

試料表面の埃や残留粒子を取り除く場合は、乾燥空気または窒素ガスのブローやエアブローを用いるようにする。息を吹きかけることは絶対に避ける。配管からの圧縮ガスをブローに用いる場合は、汚染粒子の混入を避けるため流路にフィルターを用いるとよい。また、ガスの流れは試料表面を帯電させることがあり、表面のコンタミネーションを増加させる可能性もあることにも注意する。フロンガス系のクリーナーの吹き付けは、フッ素の残留になるので使用しない方がよい。

1-2. 切断

形や大きさが不適当な試料を試料ホルダーに取り付けるためには切断や研削が必要となるが、この場合にも試料の汚染や変質の防止に注意する。作業は冷却剤や潤滑油を使用しない乾式で行った方がよい。また、加熱によって変質の恐れのある試料では、温度が上昇しないよう気をつける。

1-3. 試料クリーニング

表面分析では試料表面に手を加えずに測定することが原則であるが、試料の測定箇所が明らかに汚れている場合や油で被覆されている場合には汚染層や被覆層を取り除く必要が出てくる。この時、汚染物質だけを取り除き測定の対象となる物質は残すように、汚染の種類に応じてクリーニング方法を選ぶことが重要である。一般的に用いられるクリーニング方法としては溶媒洗浄とイオンスパッタリングがある。いずれの場合も汚染物質や被覆層のみを選択的に、かつ完璧に取り除くことは困難であり、クリーニングによる何らかの影響が残ることに留意しなければならない。また、汚染の程度が不明な場合には一度測定を行い、クリーニングの要否を確認してから作業を行うことが望まれる。

a) 溶媒洗浄

明らかに油で汚れていたり、指紋が残っていたりするような場合には有機溶媒等による洗浄が必要となる。このような油脂系の汚れを除く場合は予想される油の種類に合わせて溶媒を選択する必要がある。一般的な有機溶媒としては、アセトン、エタノール、*n*-ヘプタン、イソプロピルアルコール、ヘキサン等が用いられている。有機洗浄の際の注意点には、1) 汚れのひどい試料の場合には相互汚染を避けるため、複数の試料を一緒に洗浄しない、2) 少なくとも2回は溶媒を交換して超音波洗浄を行う、3) 溶媒から試料を取り出す時にはピンセットからの汚れが試料に付着しないように試料の下端を掴む、4) 試料表面に残った溶媒を自然乾燥させると溶媒中に溶けていた溶質が表面に再付着するので、溶媒から取り出したら速やかにエアブロー等で溶媒を吹き飛ばす、等がある。また、分析面以外の汚れがひどい試料(例えば、分析面以外を素手で持った試料)や樹脂を含んだ試料は、洗浄により分析領域をさらに汚染してしまうことがあるので、事前に測定を行って洗浄の必要性の有無を確認する。

b) イオンスパッタリング

表面汚染の除去にイオンスパッタリングを利用することもある。この場合、イオンスパッタリングで表面が変化することを避けるため、イオンの加速電圧はできるだけ下げて(1keV 以下が望ましい)スパッタリングを行う。また、スパッタのしすぎにも注意する。

1-4. 保管・搬送

汚染や変質の防止には超高真空槽中に保管するのが理想であるが、すべての試料保管に適用するのは現実的には困難なので、少なくとも長期にわたる場合には真空槽かガス置換した密閉容器を使用したい。真空槽は試料の酸化や炭酸塩の生成等の変質を防ぐ点で優れているが、以下の点に注意する必要がある。1) 真空排気にロータリーポンプを用いる場合は、ロータリーポンプ油が真空槽内に進入して試料を汚染しないよう、途中にオイルトラップを設ける等の処置をする。2) 試料が揮発性の物質を含む場合には試料の相互汚染を防ぐため、一つの容器に複数の試料を入れないようにする。同一容器に保管せざるを得ない場合には、

一旦、真空排気した後で不活性ガスまたは乾燥窒素を封入するとよい。

試料の輸送や短期の保管では、もっと簡便な容器が用いられることが一般的であろう。このような場合、以前に揮発性物質を保管してあった容器では、容器からの汚染の生じる恐れがあるので使わないようにする。また、試料の測定領域が容器や他の試料に直接接触することはできるだけ避けるようにする。接触が避けられない場合には、きれいなアルミ箔か薬包紙で包んでおくことよい。この際、家庭用のアルミ箔は光沢のない面を試料側にして包むようにする。

1-5. 測定に適さない試料および注意を要する試料

XPS や AES のような電子分光法による表面分析は、超高真空中で測定が行われるため、蒸気圧の高い物質やガスを放出する物質は測定に適さない。例えば、未重成分の多く残っているポリマーやほとんどの液体は、蒸気圧が高いため超高真空の維持ができず測定が困難である。紙等の吸湿性のある試料、または活性炭のように高い比表面積を持つ粉体試料もガス放出量が多いが、試料量をなるべく減らして長時間の予備排気を行うことにより、高真空を保った測定が可能となる。

別の観点から注意しなければならない試料は、X線照射またはX線源からの熱輻射によってガスを放出する物質で、十分な高真空状態になってから測定を開始しても、X線の照射とともに真空度を急激に悪くすることがある。このような現象への対応には、試料の絶対量を減らすことが効果的であるが、X線照射による試料ダメージが問題になる場合には、試料冷却等の手法を用いてダメージを減らす必要がある。

1-6. 試料の履歴

分析サービスに回されるほとんどの試料は、測定者の手に渡るまでに多くの履歴を経ている。特に故障解析等では表面分析に詳しくない作業者が試料の準備をすることもあり、このような場合は試料の取り扱いに際して、上述のような注意の払われることは少ない。場合によっては素手で持ち運ばれたり、試料切断のために冷却剤や油がかけられていたりして、そのままの状態では表面分析に適さないこともある。油や揮発性の汚染物質が付

着した試料を測定装置に入れることは、正確な情報が得られないばかりでなく、測定室の汚染をもたらしてその後の分析に悪影響を及ぼしたり装置の故障の原因となったりすることにもなりかねない。あらかじめ試料の取り扱いに関する注意を促すか、表面分析用の試料を別途用意してもらうことが望ましい。それが不可能な場合には前述のような洗浄が必要である。

すでに他の分析を経た試料にも注意を要する。SEM や EPMA 分析を経た試料の表面は金やカーボンでコーティングされていることが多く、表面分析には適さない場合がある。たとえコーティングされていなくても、電子ビームが照射された部分には炭化水素の汚染層が付着しているため、未分析領域を選んで分析することが望ましい。

2. 試料の取り付け方法

試料の取り付け方法に関して、AES 用試料に関しては「実用オージェ電子分光法」に詳しく、そこで述べられている多くの方法は XPS 測定においてもそのまま適用できる。そこで、本解説では特に XPS 測定において問題となる試料の取り付け方に関して説明する。

2-1. 一般的注意事項

AES 分析に比べて XPS 分析での試料の取り付けに関する特徴は、絶縁物の測定が容易であることから多くの材料が分析の対象となるため、試料形状も多岐に渡ることと、測定領域が広いことため微小試料の取り付けに工夫が必要となることである。試

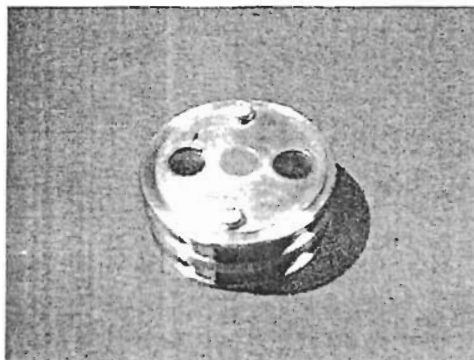


Fig 1. Sample mounted on sample holder with mask.

料の形状によっては専用のホルダーを用意することが必要になることもある。以下に、試料の形状毎の固定法と一般的な注意点を解説する。

絶縁物試料の測定では試料の帯電が生じる。試料形状や取り付け方によっては分析領域中で帯電が不均一になってしまい、正しいスペクトルの測定が困難になることがある。帯電の影響を押さえるためには、Fig 1.のように穴の空いた押さえ板で試料の分析領域以外を導通のあるもので覆うようにするとよい。この時、押さえ板と試料ホルダー間の導通を確実に取る。電子回路基板上の配線部分のような絶縁物上にある導体を測定する場合は、上記のように絶縁物部分を導体で覆うと共に、カーボン入りの導電性のテープやペーストを用いて測定部分と試料ホルダーとの導通を確実に取る。

近年の XPS 装置では直径数十 μm から 1mm 程度の分析領域を有しており、これは人間が目視で見分けたりピンセット等の工具で取り扱ったりする最小サイズと同程度なため、測定領域と同程度のサイズの試料を分析する必要が生じることも多い。このような試料には、試料以外に X 線が照射されないようにすることが有効になる。また、試料が小さくて押さえたり挟んだりする余地のないような場合には、両面粘着テープかペースト等を用いて固定する方法が用いられるが、いずれもガス放出による試料汚染の恐れがあるので使用は最少量に留める。特に銀ペーストのように溶液のものは、溶剤を十分に乾燥させてから真空チェンバーに導入する。

2-2. 線状試料

装置の分析領域より径の細いファイバーやワイヤー等が試料の場合で、十分な量の試料が準備できる場合には、長さを揃えた試料を下地が出ないように密に並べて両端を固定するとよい。試料量が少ない場合やイオンスパッタを併用する場合には、Fig 2.のように中央に窪みか穴のある試料ホルダーを用い、試料をそこに渡すようにして固定することで試料以外に X 線が照射されることを防ぐことができる。

2-3. 断面測定をする試料

分析領域と同程度の厚さや直径を持った板状または棒状試料の断面を測定する場合は、試料を立てて固定すると分析しやすい。このためには Fig

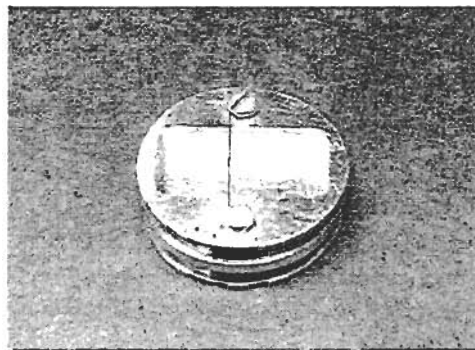


Fig 2. Fiber sample mounted on sample holder.

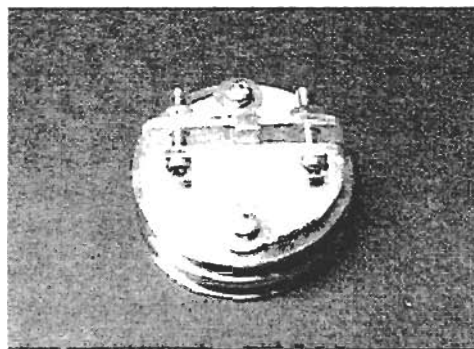


Fig 3. Sample mounted on special holder for cross section analysis.

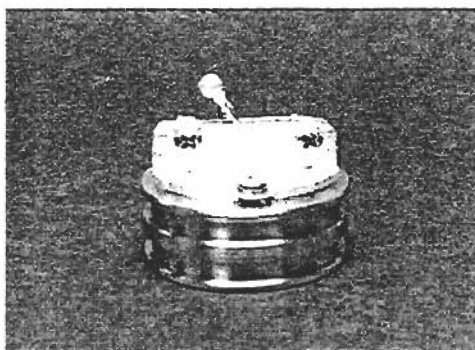


Fig 4. Small sample mounted on the top of needle.

3.のように試料を挟み込んで固定できる試料ホルダーを準備するとよい。

2-4. 微小試料

粒子径が分析領域の径以下で 0.1mm 程度以上の試料は、針の先に銀ペーストか瞬間接着剤で固定し、測定時にX線源または検出器から見て針が試料の陰になるように配置して測定するとよい(Fig 4.)。このような作業は実体顕微鏡の下で行い、試料の分析する側の面に接着剤の付着していないことを確認する。針の固定には前節で説明したような棒状試料を立てて固定できる試料ホルダーを用いる。なお、針が磁化していることもあるので、その場合には消磁する。

2-5. 粉体試料

粉体試料には各種の固定法がある。最も手軽で試料量の少なくすむ方法は、インジウムやニッケル等の柔らかい金属箔か両面粘着性テープ上に固定する方法である(Fig 5.)。試料は下地が露出しないように十分な量を置いて葉包紙やアルミホイルの上から押さえつけた後、余分な試料は圧縮ガスのブロー等で除去する。金属箔を用いる場合は事前に金属箔の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が良くなる。ただし、イオンスパッタを併用する場合には、インジウム箔はスパッタリングされやく試料表面に再付着することがあるため、インジウムにイオンが照射されないように試料を十分な面積に敷き詰める。さらにインジウムは合金化しやすいため、金属製のピンセットで直接接触することは避けるか専用のピンセットを用いる。また、活性なハロゲンを含む試料はインジウムと反応する恐れがあるので注意する。密着性の悪い試料に対しては、インジウム箔の代わりに両面テープを用いる。

同一試料をさらに他の分析にかけたり熱処理したりする場合は、錠剤成型器(赤外分光法等でKBrのディスク作成に用いられるもの)を用いてディスク状に成型すると試料が扱いやすい。この手法は、比較的多量の試料と錠剤成型器が必要で手間もかかるが、試料の緻密さや表面の平坦性が向上し、スペクトルの強度や帯電中和の観点では最も有利である[2]。ただし、成型する際に金型の金属元素が試料面に付着することがあるので、金型を洗浄せずに同一試料で何度も成型したり、

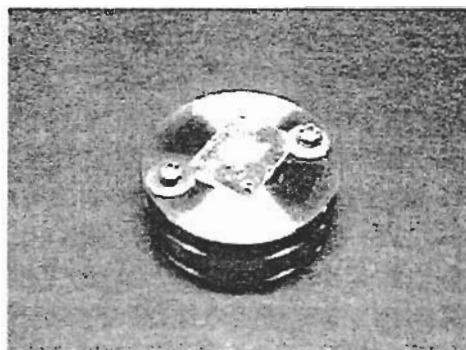


Fig 5. Powder sample mounted on indium foil.



Fig 6. Powder sample crammed into through-hole of the plate.

分析面と金型の間にはパラフィン紙をはさんだり、成型後に表面を少し削り取ったりする等の工夫が必要である。

試料量が十分でない場合や手軽に測定したい場合には、少し厚めの板に適当な穴を空けて試料を詰め込むとよい(Fig 6.)。この際、試料が固まりにくい場合には乳鉢で磨り潰すと試料のまとまりが良くなる。

上記の手法はいずれも試料を押さえる操作が必要となり、分析面の汚染や粒子の変形をきたす恐れがある。試料表面に触れたくない場合は、皿状の試料ホルダーに試料を盛り、そのまま分析する

ことが理想的である。ただし、スペクトル強度や帯電中和の点では有利ではないし、真空排気や大気導入の際に試料が飛散しやすいのでゆっくりと作業を行わなければならない。

2-7. 試料のマーキング

試料上の分析場所が肉眼で容易に認識できる場合でも、装置の光学系を通すと判別の難しい場合がある。また、鏡面やガラス面の試料では光学系の焦点合わせが困難である。このような時には事前に試料上に測定箇所を目安となる印を付ける。マーキングにはダイヤモンドペンや圧子で傷をまたは圧痕を付けるのがよい。測定箇所を汚染する恐れがあるので、サインペン等の揮発性物質を含んだものは用いない方がよい。

以上、筆者がこれまでの経験や知見を基に試料の取り扱い方に関してまとめてみた。同じ表面分析に関わっている方の参考になれば幸いである。この記事をもとめるにあたり、住友化学の田中浩三氏、ジャパンエナジー分析センターの田沼繁夫氏、鋼管計測の名越正泰氏、理学電気工業の二澤宏司氏、キャノンの鈴木良明氏から貴重な意見をいただきました。あらあためて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 志水隆一, 吉原一宏編, ユーザーのための実用オージェ電子分光法, 共立出版(1989)
山科俊郎、福田伸、「表面分析の基礎と応用」、東京大学出版会 (1991)
大西孝治、堀池靖浩、吉原一宏編、「固体表面分析 I、II」、講談社サイエンティフィック(1995)
- [2] 中村朋美, 富塚仁, 高橋元幾, 星孝弘, 表面科学, 16, 515 (1995).