

粉体の表面分析用試料ホルダーと ピンホール・マスク穴あけ治具の作成

武内 豊

電気化学工業株式会社中央研究所
〒194-8560 東京都町田市旭町 3-5-1
(e-mail: yutaka-takeuchi@denka.co.jp)

(2000年11月2日受付; 2000年11月21日掲載決定)

新しく設計した試料ホルダーは、XPS分析において粘着テープまたはプレスなしで、粉体を保持することができる。少量の粉を容易に詰めることができ、また試料が予備排気室で排気される際に飛散して汚染しないように、穴の上部に円錐形を採用した。粉は、スパチュラで円筒形の穴の上の縁まで詰める。スパチュラの先端で粉の上面を平坦にならすと、帯電中和に有効である。

AES分析において、金属ホイルにピンホールをあけたり、マスクとしてホイルを切り出すのに便利なツールを作製した。直径0.3、0.5、0.7、0.9mmの市販のシャープペンシルが、微小分析領域から帯電を取り除くためのツールとして有効であった。

Design of a Sample Holder and Pinhole Mask Maker for Surface Analysis of Powders

Yutaka Takeuchi

Research Center, DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA
3-5-1 Asahi-machi, Machida-shi, Tokyo Japan 194-8560
(e-mail: yutaka-takeuchi@denka.co.jp)

(Received November 2, 2000; accepted November 21, 2000)

A newly designed sample holder has been prepared to hold powder tightly without an adhesive or press in XPS analysis. A conical shape is adopted to a top of the hole to be able to fill a small quantity of powder with ease and to eliminate the contamination by flying out of powder on an evacuation. A powder will be packed to the upper edge of a cylindrical hole with a spatula. The convenient tool for making holes in a metal foil and for cutting the foil is recommended in AES analysis. Commercially available mechanical pencils with diameter 0.3, 0.5, 0.7 and 0.9 mm were found to be an effective tool to remove electrical charge from the very area of analysis.

1. 粉体用サンプル・ホルダーの作成

粉体のX線光電子分光法(XPS)による測定では、一般に、粉を両面粘着テープに張り付けるか、Inホイルに押しつけるなどの試料調製方法を用いる。それに加え、圧力を加えて薄いペレットを作成する方法もたびたび使われる。金属ホイルや粘着テープを使う方法では、固定されていない粉が予備排気室内で飛散しないように、余分

な粉をブロワーで取り除く必要がある。この方法は、単純で簡単であるが、常に下地材の検出が懸念される。一方、ペレットを作成するには、加圧するためのプレス機が必須である。そのため、圧力による状態の変化や治具が接触することによる汚染が懸念される。

新しく作成したホルダーは、粘着テープやプレスによる加圧なしで、粉の保持が可

能である。ベースとして用いたホルダーは、PHI ESCA5000 シリーズのモデル 190 平板サンプル・ホルダーである。そのホルダーに、直径 2mm、深さ約 4mm の穴を 4 つあけた。穴の直径は、富塚ら[1]のマスクによる帯電中和効果の研究結果を参考にし、マスク法で最も中和が良好であった 2mm ϕ を採用した。

さらに、少量の粉を詰めやすく、かつ予備排気室内での排気時に、粉が多少飛散しても試料ホルダー上にとどまるように、穴の上部は円錐形とした。これは、直径 10mm のドリル刃の、先端（鈍角に尖っている部分）で切削して加工した。ホルダーの外観と穴の寸法を、図 1 に示す。

粉は、スパチュラで円筒形の穴の上の縁まで詰める。スパチュラの先端で粉の上面を平らにならし、凹凸を少なくしておく、帯電中和に効果的である。この時、粉をスパチュラで押しつけないように注意する。

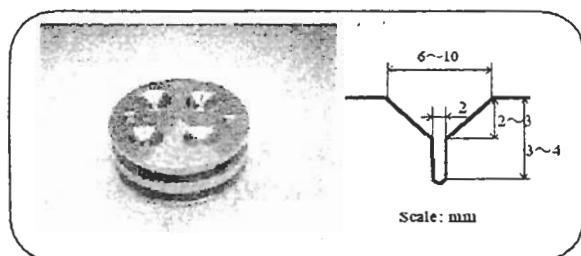


Figure 1. The outside view of holder and dimensions of hole.

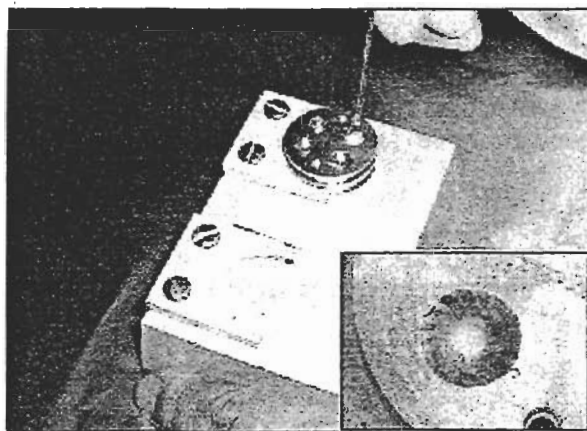


Figure 2. A photograph shows compacting powder to the holder prepared using spatula, and view from the top of the hole where powder is compacted (lower right).

排気時に内部に閉じこめられた大気が逃げられず、粉を吹き飛ばしてしまうからである。このホルダーはスパチュラとピンセット程度のみで試料調製が可能のため、吸湿や酸化などを防ぐ小型のグローブボックス内でも取り扱いが容易である。

予備排気室で排気する場合は、粉の飛散を避けるためにポンプを止めた状態から行う必要がある。可能ならニードル・バルブを介して徐々に排気するのが望ましい。筆者の経験では、セラミックスや BN などでは、よほど強く詰めなければ飛散することはない。

測定においては、ホルダーの設計上、傾斜は極力さける必要がある。帯電中和には電子中和銃を使用する。しかし、詰めた試料の表面の粗さに大きく影響される。表面が平坦であるほど、帯電中和に効果的であることは前に述べた。しかし、凝集粒子や塊状試料のように、形を保ちたい試料については、詰め方によって帯電中和が十分に行えない場合があり、試行錯誤が必要である。ホルダー表面に、さらに二次電子及び光電子放出効率の高い Au を蒸着すると、穴の周囲から電子中和銃や X 線励起により放出された電子が中和に寄与し、中和率が向上する可能性がある[2]。その他に、円錐部分の深さを 1mm 以下にし、導電性の細かいメッシュをかぶせることで、試料表面の電場を均一にし、表面の帯電をより抑えることができるのではないかと考えられる[3,4]。

2. ピンホール・マスク作成治具の作成

Auger 電子分光法で非導電性の材料を測定する場合は、分析部位近傍の帯電を逃がすため、周囲を金属ホイル覆ってマスクする方法がよく用いられる。穴をあけるには、針やピンセットの先などがよく用いられる。しかし、それらはホイルを突き破って穴をあけるため、エッジの鋭い穴をあけることはできない。そのため、穴のエッジが試料と十分に接触せず、帯電をうまく逃がすことができない場合が多々ある。

そこで、ホイルにエッジの鋭い穴を作るために便利な治具を作成した。使用したのは市販の芯径 0.3、0.5、0.7、0.9mm のシャープペンシルである。シャープペンシルは、芯径の種類が多く、かつ持ちやすく安価なため、多くの読者が容易に準備できて適当と考えた。シャープペンシルの先端を紙ヤスリで削り、ナイフ・エッジを形成した。作成した治具の外観と、これらの治具でアルミ・ホイルにあけたピンホールの拡大写真を図 3 に示す。治具であけた穴の直径は、シャープペンシルの芯径よりおよそ 0.2mm 程大きかった。それは、芯が滑らかに動くように、パイプの径がわずかに太くなっているためである。

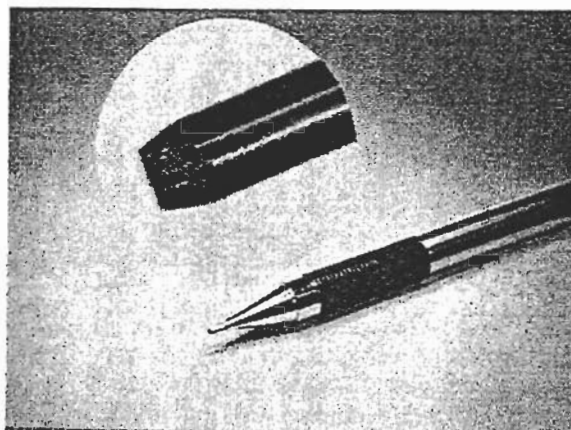
この治具の使用方法は、非常に簡単である。薬包紙をプラスチック板の上に置き、その上に金属ホイルを置く。そして、治具を上から垂直に押しあて、わずかに回すだけである。治具の先端に屑が詰まったときは、シャープペンシルに芯を入れて繰り出すことによって取り除くことができる。この治具を使うと、穴のエッジは鋭く、サンプルとの接触がよい。より大きい直径のシャープペンシルやパイプを使えば、大きい穴をあける治具も作ることができる。

ピンホール・マスクを試料上の測定部位に正確に合わせるのは非常に難しい。筆者

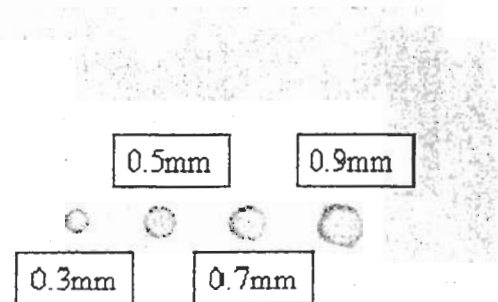
は位置を合わせるために光学顕微鏡を使用しており、その実例を紹介する(図 4 参照)。

使用した光学顕微鏡は、透過観察用と反射観察用の 2 つの光源が付いたものである。そして、透過光ユニットには集光用のコンデンサが備わっており、それは、試料用の X-Y ステージとは別に、X、Y、Z 方向へ動かすことができる。

試料はコンデンサの上に張り付け、そして、光学顕微鏡に取り付ける(図 4(b))。試料表面の高さは、X-Y ステージより僅かに低くする。次に、X-Y ステージの透過光用のスリットを通して試料を観察し、測定対象をコンデンサの X-Y 軸調整によって中央に合わせる。ピンホール・マスクの裏側には、予め、穴の近くに両面粘着テープを貼っておく。両面粘着テープを貼ったマスクを、X-Y 試料ステージ上の、スライド・ガラス用ガイドに取り付ける(図 4(c))。コンデンサーの上に載った試料の測定対象に、X-Y 試料ステージを動かしてマスクを合わせる。最後に、コンデンサを持ち上げ、試料とマスクを接触させる。この時、X-Y 試料ステージを動かさないように注意する。マスクは、両面粘着テープでサンプルに張り付く。しかし、それだけでは、穴のエッジと試料の接触は十分ではない。接触



(a)



(b)

Figure 3. (a) The outside view of the pinhole mask maker and a close-up view of a tip (in a circle); (b) pinhole mask on Aluminum foil made by those tools.

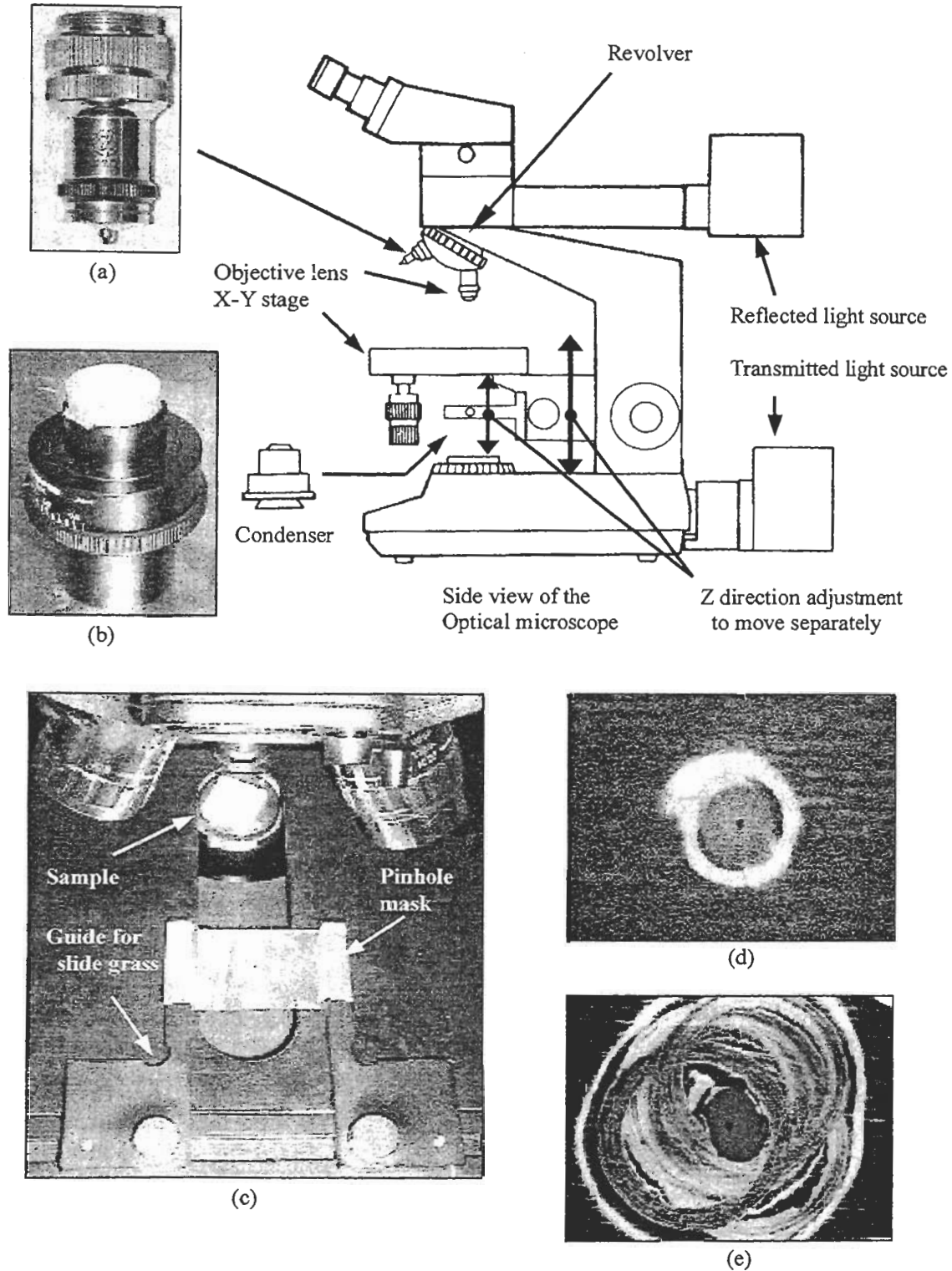


Figure 4. An example of setting method of the pinhole mask using an optical microscope: (a) the marking aperture (1mm); (b) the condenser lens on which a sample is put at the top; (c) a view of a sample and the pinhole mask from the upper side of X-Y stage; a view of a sample through a slit for transmitted light, and a pinhole mask attached to a guide for slide glass; (d) the sample observed through a pinhole mask; the pinhole is made with a tool of 0.3mm, and size of an analysis object found centrally is 0.05mm; (e) the figure shows an edge of a pinhole pushed with a marking adapter and contacted with a sample.

をよくするため、ピンセットの先で押すか、薬包紙で覆って、上から指で押す必要がある。便利な道具として、顕微鏡用マーキング・アダプタがある。筆者が使用したものは、先端に直径 1mm の金属パイプが付いたものである。このアダプタをサンプルの上に押しつけると、試料に中心から半径 0.5mm の円形の跡が付く。試料を少しずつ動かしながら、マーキング・アダプタを押しつけると、穴のエッジを試料に密着させることができる (図 4(e))。この方法は、マニピュレーターの様な機器を必要とせず、簡単である。

紹介したホルダーや治具は便利ではあるが、非導電性物質においては、試料表面の凹凸の状態により帯電中和が十分に行えない場合があり、試行錯誤が必要である。しかし、ホルダーや治具の作成方法は簡単であり、手法の一つとして是非試してもらいたい。

これらの治具やテクニックが、粉体や絶縁物を測定する多くの表面分析研究者の一助となることを望み、末筆とする。

参考文献

- [1] 富塚仁, 葛蒲明己: 表面科学 15 (7), 456 (1994)
- [2] 尾山貴司, 西澤真士, 山本宏: J. Surf. Anal. 3(3), 558 (1997)
- [3]* B. D. Conlin, M. V. Kulkarni, T. L. Smith and S. S. Way: IBM Tech. Disclosure Bull. 20(2), 615 (1977)
- [4]* 林健一, 伊藤由和: 東芝技術公開集 13(85), 175 (1995)

*私が知る限り、これらの方法[3,4]の XPS への応用は、XPS International の B. V. Crist 氏が研究していた。

*査読者: 諸橋智彦氏 (アルバックファイ)

表面分析における粉体・絶縁物の測定は、試料の前調製により測定の容易さが左右

され、プローブの条件設定と同じほど重要な手順であります。このような意味において今回の技術報告は、多くの読者に有用であり採用したアイディアは読者にも容易に準備でき掲載に値すると思います。

質問・コメント

[諸橋氏]

後半のアルミホイルに穴を開け試料を覆う方法について、試料との接触で裏面に両面粘着テープを採用しておりますが、一般にオージェ分析ではこのような工夫をしても試料傾斜が必要と考えられます。この場合、ホイル面と試料表面に厚さの違いが発生して傾斜時ホイル表面で分析対象が隠れてしまうことが懸念されます。これに関して何か知見はありますか? また、両面テープからの脱ガスで分析対象が汚染することが予想されますが何か知見はありますか?

[筆者]

ご指摘のとおり、傾斜を必要とする場合は、分析対象が隠れてしまう場合があります。筆者が応用した例としては、絶縁物中の僅かに導電性を持つ微小異物の測定例があります。また、アルミナ単結晶に応用したときは、傾斜が通常より 10 度前後少ない角度から測定が可能となりました。

両面テープからの脱ガスについては、3M 製の高真空用両面テープ (島津製作所より購入したもので、電顕用両面テープよりもアウトガスが少ない) を使用しており、これまでのところ、深刻な汚染は経験していません。しかし、他の両面テープと同様、使用量を極力少なくするよう、心がけています。

[諸橋氏]

この方法の採用による粉体・絶縁物試料測定の実例が示されておりましたが、是非検討頂き、実用として有用であることを検討・報告頂ければよいと思います。

[筆者]

いくつかの事例はあったのですが、機会を見て、ご紹介できればと考えています。

*査読者：志智雄之氏（日産アーク）

本技術報告は分かり易く書かれており、実際に表面分析を担当している人々が悩んで苦労している粉体試料の分析に有用な情報であり、実用的に役に立つ手法の提案だと思われるので掲載すべきだと思います。

質問・コメント

[志智氏]

粉末試料は、導電性の低い物質が多く、このため表面が凸凹していると部分帯電を起し易いと思われます。ご提案の溝の深さは1~2mm程度ですが、これをもっと浅くし内部に取り込まれたガス量を少なくし、上からスパチュラなどで抑えて表面を平らにすることは難しいでしょうか？

[筆者]

深さについては、任意に加工して試していただければと思います。筆者の使用している装置にはニードルバルブがなく、ポンプ停止状態から急激に排気が始まるため、試料を押さえすぎると、薄くても簡単に吹き飛ばしてしまいます。ニードルバルブを組み合わせて、ぜひ試していただければと思います。

[志智氏]

また、粉末を少しづつ入れ、穴径に近い径の棒で押しつけながら、内部に取り込まれたガス量を少なくしてサンプリングすることにより、粉の飛散を低減することはできないでしょうか？

[筆者]

いかに排気をソフトに行うかが鍵にな

ると思います。参考として、VG製の試料ホルダーを加工した下記の文献を紹介いたします。カップ状のホルダーの中央にホルダーを貫通する穴をあけ、カップの底にメッシュを置いて粉を詰め、ホルダーの下部から排気するものです。このホルダーには可動式の蓋が設けられており、測定時は、真空外から可動式のスティックで蓋をずらして測定します。ご参考になれば幸いです。

K. Hellgardt and D. Chadwick : Rev. Sci. Instrum. 67(11), 4025(1996)

[志智氏]

Ni等の導電性物質の細かいメッシュをかぶせて、中和銃と併用することにより帯電を抑える方法は有効だと聞いておりますが、やったことが無くていい加減な質問になりますが、「円錐部分の深さを1mm以下にして、・・・」と記載されていますが、メッシュと試料との距離を離しフォーカス点からずらしてメッシュの情報を抑える必要はなんでしょうか？

[筆者]

Crist氏によれば、電場の平均化効果は、試料面との平均距離が1mm以下でないと効果がないとのこと。氏は直径数十 μm の極細ワイヤーを使用した、数百 μm 間隔のメッシュを作成して使用しており、メッシュからの情報はきわめて少ないと言っています。メッシュを譲り受け、筆者の同僚が平板ホルダーでトレースした実験でも、同様な結果が得られていました。

投稿後にCrist氏から受けたコメントでは、数年前に住友化学(筑波)のTanaka氏が書いた論文があるそうです。また、Crist氏が最近Wiley & Sonsから出版した3冊のハンドブック集に、メッシュを使用したデータが収録されているとのこと。

[志智氏]

光学顕微鏡を使ったピンホールマスク取り付け方法は、微少部のXPS分析試料

の位置決めにも活用できる有効な手法だと思われます。使用する両面粘着テープはカーボンを含んだ真空対応の導電性両面テープがガス発生量も少なく、導電性も付与できて良いかと思われます。このあたりの記載もされてはどうか？

[筆者]

カーボンを含んだ両面テープも使用していますが、前出の高真空用両面テープに比べ、アウトガスが多いようです。筆者は、用途に応じて使い分けていますが、本報で紹介したピンホールマスクでは、マーキングアダプターで穴のエッジを押しつけ、かつ、かぶせた箔の一部をねじで押さえたり、さらに大きな金属製マスクで挟んで導通をとっています。

マスクとは直接関係ありませんが、過去に、直径数十ミクロン、長さ 3mm 程度の Si の針を、カーボンを含む導電性両面テープに張り付けて AES で測定した際、アウトガスによると思われるカーボンの増加を経験しました。針の両端のみを両面テープに張り付け、両面テープから 100 μm 程度離れたところを測定すると、カーボンの増加は認められませんでした。両面テープ全般にいえることと思いますが、使用は極力少なくし、測定部位からはなるべく離れた方がよいようです。

貴重なご指摘、ありがとうございました。