

講義

試料を取り付ける

當麻 肇

株式会社日産アーク
〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町1番地
tohma@nissan-arc.co.jp
(2000年1月14日 受付)

正しい試料準備と試料装着は、分析にとって非常に重要な作業である。試料の取り扱いが不適切であると、表面組成や状態の変化をもたらす、エラーの多い分析結果を得ることになる。

ここでは、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ホルダーへの取り付け方法について述べる。

Handling of Specimens

H. Tohma

NISSAN ARC, LTD., 1 Natsushima-cho, Yokosuka 237-0061,
tohma@nissan-arc.co.jp
(Received January 14, 2000)

Proper handling of specimens is particularly critical for surface analysis. Improper handling of specimens can result in erroneous data. This article describes handling and mounting of specimens to minimize the effects of sample preparation on the results obtained using surface sensitive analytical techniques.

1 はじめに

正しい試料準備と試料装着は、分析にとって非常に重要な作業である。試料の取り扱いが不適切であると、表面組成や状態の変化をもたらす、エラーの多い分析結果を得ることになる。試料調製の段階で不備があれば、どんなに適切な測定を行い、緻密なデータ処理を行ったとしても、得られた分析結果は正しい結果にはならない。ここでは、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ホルダーへの取り付け方法について述べる。

「試料調製」とは、「大口試料から試験室試料を得るために必要な一切の操作」を指す。つまり、分析供試体（テストピース）を次行程の分析手法で分析できる状態である試料（サンプル）にする作業を「試料調製」という（以下の文章では、分析供試体と試料の厳密な使い分けは行わない）。表面分析では切断・研磨・洗浄やホルダーへの固定の操作、真空チャンバー内に入れてからのひっかけ・破断やスパッタリング処理もこれに

あたる。

XPSやAESに代表される表面分析手法は、数nm程度の表面に敏感な分析手法である。そのため、要求される清浄さの度合いが、他の分析手法に比較してはるかに厳しい。また、表面の領域は大きな変化を受けやすいため、試料の取り扱いには特に注意が必要である。そこで、目的を十分理解した上で試料調製法を決定することが重要である。これらの要求は、分析者のみならず試料提供者にも認識される必要があります。

2 試料調製の前に

2.1 目視観察

分析前には、光学顕微鏡などを使用して目視観察を行うことが望ましい。分析位置を確認し、試料の現状を把握するためには必要な行為である。

表面分析では、真空条件下での測定が一般的である。そのため、測定時には試料が真空チャンバー内に導入される。分析前に実験室ではっきりと見えた特徴で

あっても、真空チャンバー内では位置合わせのための光学系・イメージング手段やのぞき窓からは容易に認識できない場合がある。ガラスのような透明な試料やウェハのような鏡面を持つ試料は光学的に焦点をあわせることは困難である。装置の持つイメージング手段では色の情報や形状が反映されにくい場合が多く、のぞき窓ではホルダーの傾斜等により試料面に死角ができたり照明が十分にあたらない場合に分析位置の認識が困難になる。これらの現象が予想される場合、分析位置が認識できるように目視観察の際に周辺の状態を把握しておくことが有効である。場合によって分析領域の近くに傷などを付けてマークしておくこと分析位置の認識に有効である。

2.2 装置特性の把握 / 測定領域

表面分析は、試料の特定の領域からの情報を取り込む手法である。入射プローブの経路や測定領域など使用する装置の特性を把握しておくことにより、効果的な試料を取り付け方法が可能となる。

測定領域は入射系と測定系に依存し、それぞれの分析手法・装置により異なる。XPSではX線を入射して光電子を測定し、AESでは電子を入射してオーグメント電子を測定する。また、XPSやAESの多くの装置はイオンガンが付属しており、イオンを照射して深さ方向分析等を行う。これらのX線・電子およびイオンの照射領域がズレていると正確な測定が行われない。電子・イオンは入射束を集束することが可能なため、ファラデーカップや軸調整用試料を使用して、測定強度によって照射領域を把握することが可能であるが、X線の場合は注意が必要な場合がある。

AESは入射系である集束電子ビームによる像から直接分析領域を決定できるため位置決定が容易であるが、XPSは入射するX線を考慮して分析位置を決定しないと効果的な分析が行えない。一般的なX線源には固定ターゲット型X線源と単色化X線源がある。固定ターゲット型X線源は、Al, Mgなどのターゲット材から広範囲にX線が照射される。単色化X線源は本来モノクロメーターにより制動X線の除去と特性X線の線幅縮小を目的としているが、X線

ビームを収束させる技術としても使われている。そのため、固定ターゲット型X線源と単色化X線源が同じ装置内にある場合でも照射領域の特性が微妙に異なる場合がある。

一般的にXPSは広範囲にX線を照射し、入射レンズの視野によって測定領域を定めるために実用的な測定領域は広い。しかし、最近では電子レンズ技術の向上によって、微小部領域の測定やイメージングが可能となっている。また、電子銃を用いて細く絞った電子ビームをアノードに照射し、発生したX線ビームをモノクロメーターで μm オーダーに集束させて微小部領域の測定を可能にした装置も市販されている。モノクロメートされたX線源を使用する場合や測定系に微小部測定用の電子レンズを使用している場合には、焦点位置のズレは感度やエネルギー分解能に影響を与えることがあるので注意が必要である。

3 試料の取り扱いについて

3.1 試料の履歴

試料の履歴は、その試料の取り扱いと前処理に影響を及ぼす。例えば、表面分析の試料は取り扱いに注意を払わなければいけないことが原則だが、試料が汚染されやすい環境にさらされた履歴を持つならば、清浄な環境に保持されていた試料に比較して、取り扱いや準備に払うべき注意は少なくても良い場合もある。

今日、表面分析は研究の分野のみならず、故障解析に利用される例は少なくなっている。試料が作動していた環境は油中や屋外などで、様々な汚染源が存在している場合が多い。また、故障解析の作業者が表面分析に詳しくない場合もあり、試料に対する注意も払われていない可能性がある。試料を素手で触っていたり、ビニール製の袋で保存したりしていることも少なくない。汚染の度合いのひどい試料を測定することは、正確な情報が得られないのはもちろんだが、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したり故障の原因になりかねない。あらかじめ関係者には表面分析の試料の取り扱いの注意は促すべきであ

る。また、可能ならば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。もし、汚染している試料を測定しなければならないのであれば、許される範囲で予備洗浄を行うことが必要である。予備洗浄には、試料に影響を及ぼさない純度の溶剤を使用しなければならない。洗浄により必要としている情報がなくならないように考慮することも重要である。

すでに他の分析手法により測定が行われている試料にも注意しなくてはならない。一般的に、試料に与える影響は、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手法に用いる場合は、影響の小さい順に分析を行うようにする。SEMやEPMAによって予備測定を行っておくことは表面分析手法の選択に有効である。しかし、それらの分析が行われた後の試料は表面分析に適した状態になっていない場合がある。特に、試料の帯電を減らすために表面に金やカーボンのコーティングが施されている場合は表面分析に不都合である。また、コーティングがない場合においても、電子ビームを照射された表面は試料が変質していたり、炭化水素により汚染している場合が考えられる。これらの場合には、未分析領域を選んで測定することになるが、基本的には影響の大きな分析手法の前に表面分析を行うか、同等である他の分析試料を測定することが望ましい。

また、当然のことながら毒性のある物質に関しては、特別に注意が必要である。分析の前には、可能な限り試料の履歴を調査し、情報を収集しておくことが正確な分析には必要である。

3.2 試料の汚染防止

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、試料を汚染させないことである。「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。

試料に限らず試料ホルダーなど真空チャンバー内に入るものはすべて、素手で触ることをさける。皮膚の脂は表面で移動しやすく、チャンバー内の真空を汚すおそれがある。試料を取り扱う際には、手袋や工具を利用し、できる限り汚

染を避ける。

手袋については、それ自身が汚染源にならないように材質に気を付けて使用する。粉の付着しているもの、溶媒により溶解しやすいものは避け、汗を透過させない材質のものを選択する。取り付け用の工具についても清浄な状態で使用するべきである。きれいな工具を使用することは、分析前に試料が汚染されないことの保証となる。ピンセットやドライバーなどは試料調製専用の工具を用意し、使用の前には純度の高い溶剤で洗浄を行う。試料を直接扱う工具は、試料に工具の物質が付着しないように材質にも気を付ける必要がある。また、試料が磁化することを防ぐために、必要に応じて脱磁処理を行う。

試料表面の埃や残留粒子を取り除く場合にも注意が必要である。息を吹きかけることは厳禁である。フロンガス系のクリーナーの吹き付けは表面にフッ素が残留する可能性があるので使用しない方がよい。工場エアーのように配管からの圧縮ガスを使用する場合、エアー中に油分や汚染粒子が混入している可能性が高いため、流路にフィルターを設けるなどの準備が必要である。また、ガスの流れは試料表面を帯電させることがあり、このために表面の汚染粒子を更に増加させる場合もあるので注意する。

3.3 試料取り扱いに関する注意

3.3.1 切断/機械加工

試料が大きかったり複雑な形状の場合、試料をホルダーに取り付けられるように切断や研削のような機械加工が必要となる。装置の真空度の低下を防ぐためにも、真空チャンバー内に導入できる試料の大きさは限られている。最近では200mm, 300mmウェハに対応する表面分析装置も市販され、比較的大きな試料ホルダーが利用可能になってきている。それでも、試料の大きさを調節するために切断や研削のような加工を行う場合の方が多し。この場合にも分析領域の汚染や変質の防止に注意を払わなくてはならない。切断の際に冷却液や潤滑油を使用するとこれらの成分が付着してしまうので、手鋸などを用いて乾式の切断を行う

方がよい。試料の材質によって湿式の切断が必要な場合は、分析領域の汚染を防ぐためにマスキングなどを行い、汚染の程度を最小限にとどめる工夫をする。また、作業中の発熱によって試料の変質を引き起こすことも考えられるために、切断速度を下げるなどして温度上昇を避けるように考慮する必要もある。切断加工によって試料が磁化してしまう場合もあるので、必要に応じて脱磁処理を行う。

3.3.2 試料のクリーニング

表面分析は試料表面に手を加えずに測定することが原則である。しかし、試料の測定領域が明らかに汚れている場合や油等で被覆されている場合には、測定前に汚染層や被覆層を取り除く必要がある。このとき、汚染物質だけを取り除いて、測定対象となる物質を残すように、汚染の種類に応じてクリーニング法を選ぶことが重要である。

油分による汚れや指紋等の皮脂による汚れなどの有機成分は、高純度の溶剤で除去が可能である。溶解度パラメーターを参考に、予想される有機物の種類にあわせて溶剤を選ぶ。一般的には、アセトン・エタノール・イソプロパノールおよびヘキサンなどの溶剤が使われる。アセトンなどの親水性の溶剤は大気中の成分を吸収するので注意する。これらの溶剤と超音波洗浄を組み合わせる。清浄な洗浄液で数回のとも洗いをを行うと効果的である。汚れの相互付着を避けるためにも、複数の試料を一緒に洗浄したり、洗浄液の再利用は行わない。清浄な洗浄液で数回のとも洗いをを行うと効果的である。試料表面に残った溶剤を自然乾燥させると、溶剤に溶けていた成分が濃縮されてしまうため、溶剤から取り出したらエアブローなどによりすばやく溶剤を除去する。

ポリマーの変質が分析目的の場合、可塑剤成分がバックグラウンドとなり、ポリマー自身の情報が十分に得られない場合がある。この場合、適当な溶剤を用いて、ソックスレー抽出により可塑剤の除去を行うと効果的である。抽出処理後の試料は弾性がなくなる場合があるので、破損しないように注意する。

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できる [1]。イオンスパッタにより測定表面が変化してしまうことを避けるため、イオンの加速電圧はできるだけ低い条件で行う。大気中での加熱 [2] や、真空中でのオゾンによる洗浄 [3] も検討されている。いずれの方法においても汚染物質を完全に除去することは困難である。また、クリーニングによる影響が残る場合があることも注意しなければならない。

3.3.3 保管・搬送

試料の搬送や保管の場合にも、表面の汚染や変質の防止には気を配る。試料を保管している時間が長いほど、表面が汚染される確率も高く、多くの注意が必要である。温度・湿度の影響についても注意が必要である。温度が高いと酸化が促進されるなど試料の変質を起こしやすい。低温の場合、湿気等の凝着などにより試料を汚染してしまうことが考えられる。

汚染や試料の変質の防止には超高真空中に保管するのが理想であるが、すべての試料について適用するのは現実的には困難である。一般的には、グローブボックス・真空槽やデシケータなどの制御された環境下にて保存するのが適当であろう。真空槽は試料の酸化や炭酸塩の生成などの変質を防ぐ点で優れている。ただし、真空排気にロータリーポンプを使用する場合、ロータリーポンプ油が真空槽内に浸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必要がある。デシケータは水分による酸化の進行や吸湿性物質の吸水を防ぐ効果が期待できる。保管・搬送の容器に関しては、微粒子や液体・ガスの拡散によって試料の表面を汚染させる恐れのあるものは避けなければならない。容器自身から可塑剤成分など揮発性物質が発生し、試料表面を汚染する場合もあるので注意する。測定領域の汚染や損傷を避けるためにも、測定領域が容器に接触しないようにする。試料より少し大きめのガラス製容器やステンレス製の容器内に試料を固定しておくのが一般的であろう。表面の接触がどうしても避けられない場合には、

清浄であることが確認されているアルミホイルや紙によって試料を包み、表面を保護する。一般的なアルミホイルは光沢面に有機物の付着が多い場合があるので、光沢のない面を試料側にして包むようにする。試料の保管・搬送に際して、試料に揮発性の物質が含まれている場合などは、試料間の相互汚染が発生する恐れがある。そのような場合には複数の試料を一つの容器に入れないようにする。

真空装置内で作製または処理した試料は大気にさらすと酸化・汚染を生じる。このような試料を大気にさらすことなく分析するために、特殊な密閉型容器を用いて試料を搬送することが行われる。真空装置間を移動させるには、各真空装置の試料導入部が共通化されている必要がある。ポンプを接続して保管の用途に使用することもできるものもある。この容器を用いて、不活性ガスで満たされたグローブボックス中からの試料を移動させ、処理面の酸化を抑制した測定をすることも可能である。分析装置に特性の前処理室 [4] やグローブボックス [5] を連結させて、処理の後に汚染にさらさずに分析ができる装置もある。

大気中で試料の搬送が行われる場合、試料をコーティングして測定面を保護する方法もとられる。金属試料は酸化防止のために油を塗っておき、測定直前に溶媒により油膜を取り除く。この場合、事前に油と溶媒の組み合わせ、測定面への影響について検討しておくことは必要である。また、深さ方向分析の場合には、ポリシリコンなどの均一膜でカバーすることもできる。コーティングが加熱や真空排気により除去されるものであれば、装置内で除去を行い、そのまま分析することも可能である [6]。

3.3.4 真空条件

表面分析では、超高真空条件下での測定が一般的である。そのため、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ことが多い。これらの物質は装置内やその後の分析試料の汚染にもつながるので注意する。

表面に入射したガス分子/原子がすべて付着すると仮定すると、 1×10^{-4} Paの圧力で

は1秒間に1原子層が形成される。一般的に酸素・水素・水蒸気・二酸化炭素・一酸化炭素やメタンなどの活性の高いガスの付着確率は高い。1原子層の形成にかかる時間は、真空槽の圧力・ガス種・表面の反応性・表面温度等によって変わってくる。しかし、真空の質が低い場合には測定表面に影響を与えることは明らかであり、試料がその汚染源とならないように取り扱いに関しては細心の注意が必要である。

未重合成分の多く残っているポリマーやほぼすべての液体は、蒸気圧が高いために超高真空下での測定が困難である。また、Hg, Te, Cs, K, Na, As, I, Zn, Se, P, Sなども蒸気圧が高いため注意して分析を行う。紙などの吸湿性のある試料・活性炭のように高い比表面積を持つ粉体試料や多孔質試料はガス放出量が多いため、試料量をなるべく少なくし、予備排気を十分長く行うことによって、測定時の真空度の低下に備える。

入射フラックスの影響にも注意を行う。AESの電子ビーム・XPSのX線・イオンパッタのためのイオンビームやそれぞれの線源から放出される熱などは、試料表面を変質させる場合も考えられる。十分な高真空状態になってから測定を行ったとしても、測定の開始とともにガスを放出し真空度を低下させる場合もある。分析表面からの成分の脱離や分析室の残留ガスと試料表面の反応を促進させる場合もあり得る。変質した分析結果は、必要としている情報を反映していないことも多い。このような現象に対しては、入射フラックスを低強度にしたり、短時間で測定を行うなどの対応を行う。

4 試料の取り付けについて

4.1 試料ホルダー

試料を固定し、装置内に導入するために各装置には試料ホルダーが準備されている。大きさや形状は装置により様々であり、試料を1列に装着する角柱状のものや面内回転も考慮した円盤状のものが一般的である。これらの試料ホルダー上に試料の固定を行う。深さ方向分析を多用する分析手法であるAESやSIMS (電子

分光法ではないが) に関しては、試料面の高さ・傾斜が測定結果に反映してしまう。そのため、全試料に対して試料面と高さ・傾斜が精度良く一致するように、試料面にカバーをかけ、内部のバネを用いて試料を下から上に押しつけて試料の固定を行う工夫もされている。このホルダーを使用すると、試料とアナライザーの相対的な位置やイオンスパッタリングの位置が固定されるため、再現性の良い測定が可能である。最近では比較的大型な試料ホルダーが準備されており、大型試料や多数の試料が装着が可能である。また、200mm, 300mm ウェハやハードディスク等の専用ホルダーも市販されている。

4.2 試料の取り付け法

4.2.1 一般的な試料の取り付け

表面分析は多くの材料が分析対象となる。このため、試料の形状も多岐にわたり、試料の取り付け方法にも工夫を要する。測定領域が広く、平面になるように心掛ける。試料を固定するためにネジや押さえ板などの治具が用いられるが、それらが測定領域に触れてはならない。また、それらが入射系・測定系の経路の障害にならないことも重要である。複雑な形状をしている試料は、試料自身が経路の妨害をしてしまわないように、方向に注意して試料を固定する。

4.2.2 板状試料

板状もしくはウェハ試料は取り扱いが最も容易な形状である。代表的な固定方法は、ホルダーの試料固定面にネジや押さえ板を用いて試料を固定する方法である。これらのネジや押さえ板がグラウンドへの導電パスとして働くことも期待できる。絶縁物の場合には測定領域の近くに導電物を配置させる。穴の開いた押さえ板を用いて、なるべく試料表面と密着させると帯電の防止に効果がある。

試料を押さえる余地のない小さい試料は、両面テープを用いて固定することが可能である。カーボン入りの導電テープを用いると、導電パスとしての働きが期待できる。使用するテープは真空中での使用に耐え、ガス放出による汚染を起こ

さないか調べておく。いずれにしても使用量は最小になるようにする。銀ペーストやろう付けは導通をとるのに有効であるが、固定する強度は弱いので、装置内で試料が脱離しないように十分に確認する。また、溶剤を使用している場合は、取り付け中に測定領域を汚染させたり、未乾燥のまま装置内に導入して真空を劣化させてしまわないように注意する。

高分子フィルムや箔のように剛性のない試料はホルダーから浮き上がらないように注意する。板状試料でなくても、比較的大きな固体試料は、これらの固定方法を参考にして行うとよい。

4.2.3 線状試料

ワイヤー・ファイバー・フィラメントなど線状試料の長手方向を測定する場合は、試料の線幅と入射ビームの径が問題になる。そのまま固定すると、下地である試料ホルダーにも入射ビームが照射され、その情報をバックグラウンドとして取り込んでしまう場合がある。十分に試料が準備できる場合は、試料を密に並べたり束ねることで下地を隠し、全視野に試料が入るように固定することによって、平均的な試料表面の測定ができる。試料が少ない場合やイオンスパッタリングを行う場合には、中央に窪みのあるホルダーを用いて、試料をそこに渡すように固定する。この固定法ならば、試料ホルダー表面に入射ビームが照射されたとしても、検出焦点から離れているためにバックグラウンドの影響は少ない。この方法は、試料の大きさが分析面積よりも小さい試料を測定するときにも応用でき、分析面積の広い装置を用いる時に有効である。試料を台座に固定して、ホルダー表面から離すことにより、試料全面からの情報を得ることができる。

4.2.4 粉体試料

粉体試料は、真空排気や大気導入の際に試料が飛散しないように注意することが最も重要である。いずれの固定法にしても作業はゆっくりと、注意を払って行わなければならない。

固定法で代表的なものは、金属箔や両面テープなどの導電性の基板の上に分散

させ、押しつけて固定する方法である。試料を下地が露出しないように十分な量を基板上に置いて、アルミホイルや紙など試料の表面を汚染させないものを挟み、その上から押さえつけた後、余分な試料をエアブローなどで除去する。インジウム箔は柔らかく、粉体や微粒子を埋め込みやすいためによく使用される。その他にニッケル・アルミ・銅などの箔も利用される場合もある。試料を付ける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性がよくなる。インジウムは合金化しやすく、活性なハロゲンを含む試料と反応する恐れがあるので注意する。両面テープは密着性が良く、取り扱いも比較的容易であり、XPSでは有効である。AESでは十分な導通をとることができない場合もあるので注意する。

比較的多量の試料が準備できる場合には、試料をディスク状のペレットに成形すると取り扱いが容易になる。この手法は、赤外分光法などでKBrのディスクを作製する錠剤成形機を用いて、試料に圧力をかけて成形を行う。成形後の試料は板状試料と同様に取り扱える。取り扱いが容易になるほか、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有利にもなる。ただし、圧力や温度によって変質する場合もあるので注意する。また、成形する際に金型の金属元素が試料に付着することがあるので、成形機を清浄に扱う必要がある。同一試料を何回か成形してから本試料を作成したり、分析面と金型の間にアルミホイルや紙など試料の表面を汚染させないものを挟んだり、成形後に表面を削り取ったりする工夫を行うと測定面の汚染を低減することができる。

試料が比較的まとまりやすい場合、穴の開いた試料ホルダーを用意して、穴に試料を詰め込む方法をとると容易に分析が可能となる [7]。試料の表面が分析対象でない場合は、乳鉢ですり潰してから扱うと、試料のまとまりが良くなる。また、粉体試料は比較的表面上に炭酸塩が生成しやすいが、すり潰すことによって表面の炭酸塩の存在を少なくする効果も期待できる。

4.2.5 絶縁物試料

絶縁物の測定時には、試料表面が帯電してしまい、正しいスペクトル測定の妨げとなる [8, 9]。帯電による電場の影響を抑えるためには、絶縁物試料を固定する際に測定領域の周辺を導通のあるもので覆い、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。この手法には、穴の開いた押さえ板や金属メッシュを用いると良い。電子回路基板上の配線部分のように、周辺は絶縁物で測定対象領域が導電性である場合には、導電性テープや銀ペーストを用いて、測定領域以外の配線部とホルダー間の導通をとることによって帯電を防止することができる。試料周辺に金属製の壁を設置し、そこから放出される電子によって帯電を防止する装着法もある [10]。

触媒のように金属酸化物上に金属微粒子を担持するなど、絶縁物と導電性物質が混在した系では、測定領域内の空間位置によって帯電状態が異なるという現象が起きる場合がある。このような現象は、不均一性帯電 (differential charging) と呼ばれる。この現象は絶縁物と導電性物質の種類や割合の違いによって様々な変化を起し、解析を困難にする。前出のように導通をとる方法が基本だが、場合によってホルダーと試料を完全に絶縁して、中和銃を使用した方が良好な結果を得られることもある [11]。

真空蒸着によって試料表面に金の薄膜を形成し、それをエネルギー基準として用いる方法もあるが、最適な蒸着量の決定や蒸着を精度よく再現しなくてはならないなどの配慮が必要となる。粉末試料の場合は、Al₂O₃やポリマーなどの粉末と混合して、それをエネルギー基準として用いたり、グラファイト・フッ化リチウム・カリウム塩・四酸化鉛・三酸化モリブデンの粉末を混合して導電性をもたせる方法が適用できる。

帯電現象は同じ材質の試料であっても、形状や固定法で変化してしまうことが多いため注意が必要である [12]。帯電現象を試料固定法の工夫のみで完全に解決することは難しい。装置に付属されている帯電中和機構を有効に利用したい。

4.3 試料のマーキング

測定位置が分析前に実験室ではっきりと認識できても、装置内では位置合わせのための光学系・イメージング手段やのぞき窓からは容易に認識できない場合がある。ガラスのような透明な試料やウェハのような鏡面を持つ試料は光学的に焦点をあわせることは困難であり、試料の端で位置を合わせる方法がとられる。このような場合、事前に分析領域の近くに目安となる印を付けておくと役立つ。ただし、測定領域を汚染する恐れがあるため、サインペンなどの揮発性物質を含んだものによるマーキングは避ける。マーキングには、ダイヤモンドペンや圧子で傷または圧痕を付けるのがよい。径の小さな穴の開いた押さえ板を用いるのも分析位置を探すのに有効である。

5 その他の試料調製法

5.1 深さ方向分析用試料の作成

深さ方向分析を行う場合には、分析したい領域が他の構成物質の下に位置する場合がある。この場合、目的となる層に影響を与えなければ、上層を除去してから分析を行うことが可能である。上層を完全に除去することが難しい場合でも、ある程度まで上層を薄くしておけば、時間の短縮につながる。また、イオンスパッタによる試料変化の影響を少なくできるため、深さ分解能を向上させる効果も期待される。上層側を除去するよりも基板を十分に薄くして分析を行う方が容易な場合もある。元素の拡散状況を分析するとき、高濃度領域から低濃度領域へ分析を進めると元素の打ち込みの影響が出てしまう場合がある。この場合には、基板を十分に薄くして逆方向に分析を行うなどの工夫がされる。

上層の除去を行う場合、通常は機械的な方法が実施される。剥離や破断する層が推定できるのであれば、試料を引っ張って剥離させたり、衝撃を加えて破断させるなどの機械的加工を行う。深さ方向分析に適用する場合には、露出した表面の粗さが深さ分解能に影響することに注意する。研磨によって上層を除去する方法もある。機械的研磨には、研磨剤と

分散媒が使用される。研磨剤には、アルミ酸化物・シリコン酸化物・クロム酸化物・マグネシウム酸化物・セリウム酸化物・シリコンカーバイト・ダイヤモンドなどの微粒子が使われる。潤滑・冷却の効果のために水や油が分散媒として使用される。これらの物質が分析に影響を与えないように注意する。

上層の除去のために、研磨液による化学研磨も利用される。研磨液として、金属成分を除去するために酸・塩基性溶液を、有機物の除去のために溶剤を利用することができる。目的の物質を除去する研磨液の選択が必要である。フッ酸は、シリコン酸化物は溶解するがシリコンやアルミを溶解しないので、シリコン酸化層のみを選択的に除去して、基板表面を露出させることなどの加工が可能である。化学研磨は、試料を研磨液に浸すことにより行われるが、研磨液の濃度・温度や浸せき時間によって処理条件は異なるので注意する。試料を電解液に浸し、外部から一定の電流または電圧を加えることにより、除去を行う電解研磨も利用される。最適な処理条件を選択・制御すれば、除去層の厚さをコントロールすることも可能である。

5.2 断面観察用試料の作成

断面観察用の試料の作製には、破断・研磨および集束イオンビーム(FIB)といった手法が利用される。装置内での位置合わせを簡便にするために、AESでは断面観察用のホルダーが準備されている。このホルダーは、試料固定面が傾斜しており、測定領域が上方向を向くように固定することができる。

測定箇所指定がない場合や破断を起こす位置を推定できる場合には、破断によって試料の断面を得る。この方法が最も測定領域の汚染が少ない。破断を起こす位置を限定するために、試料に切り込みを入れると効果的である。研磨によって断面を得る方法もある。機械的研磨には、研磨剤として硬質微粒子が、分散媒として水や油が使用される。これらの物質が分析に影響しないように研磨条件を検討する必要がある。軟らかい試料の場合には、研磨剤が試料中に埋め込まれる

こともある。また、研磨中の発熱によって表面が変質してしまう場合がある。これらを防ぐためにも、力をかけずに、できるだけゆっくりと研磨することが望ましい。試料を斜めにして研磨を行うと、ある深さにある薄い層の分析領域を拡大して露出させることができる。電子顕微鏡の薄膜試料作成手法であるボール研削法やラジアル切り出し法を適用すると、比較的容易に斜め研磨と同じ断面が得られる。研磨を行うときは、試料をマウントするために熱硬化樹脂などを用いることがある。このようなマウント用の物質は、分析室の真空環境に不適であり、試料の導通をとることが困難になる。そのため、ホルダーに固定化する前には、試料から樹脂を取りはずすとよい。

液体金属イオン源を用いたFIBによる切り出し法も利用される。FIBによりクレターを切り出し、その内側面を測定する。イオンビーム径は数十nmなので微細な加工が可能である。クレターの切り出しの際には、使用する分析法に適したクレター形状に加工をする。入射イオンビーム種が埋め込まれることやスパッタされた物質の再付着が起こり得るので注意する。装置によって、ビームによる試料表面の変質を防ぐための金属膜付け機構も用意されている。

いずれの加工による断面も汚染や変質している可能性があるため、測定前には必要に応じて低加速のイオンビームなどで表面の洗浄を行う。

5.3 化学修飾法 / 誘導体化分析法

有機分析の分野では、特定の官能基の有無を確認し、その量を見積もるために、目的官能基のみと反応して標識となる元素・構造を含んだ試薬を用いてラベル化し、その標識の検出から官能基の定量的な評価を行うことが行われている。XPSにおいて、ポリマー中の官能基の分析を行う場合、C1sのケミカルシフトは多くの官能基に対して似たようなシフト量を持つため、スペクトル形状からそれぞれの官能基の有無や定量的な評価を行うことは難しい場合がある。このような場合、ラベル化試薬を用いて試料の化学修飾を行い、標識元素を検出することに

よって、官能基の定量的評価に利用するとよい。溶液による誘導体化は、反応が不必要に内部まで進行して、試料の表面形状にまで影響したり、試料導入の真空排気に時間がかかるなどの難点がある。そのため、ガス反応による誘導体化が主流である。反応性が高いことと結合エネルギーの位置が適当なことから、ハロゲン系化合物の利用が多い。試料・試薬の種類、温度・時間などの反応条件によって反応率が変わるので予備実験により確認を行う。誘導体化した試料は時間とともに分解してしまうので、反応後は速やかに測定を行う。ほとんどの試薬は生体に対する反応性も高いので、その取り扱いには十分注意し、作業はドラフト中で行う。

5.4 装置内処理

大気にさらされた試料は酸化や汚染の影響を避けられない。そのため、理想的な測定表面を得るには、真空中で処理を行うことが有効である。装置によって、試料の処理を行ったり、特別な環境下にさらすための特性の真空チャンバーが用意されている。通常これらの真空チャンバーは、超高真空の分析室とバルブで仕切られており、適当な試料搬送機構が備わっている。

清浄表面を得る手段として、真空中での破断や研磨といった機械的処理を行う方法がある。比較的硬い酸化物などは、真空中で衝撃を加えて破断することにより、清浄な劈開表面が得られる場合が多い。試料を液体窒素温度で冷却することによって、破断させやすくすることができる。また、金属試料の多くは水素添加によって脆化し、粒界破断が起きやすくなる。予備実験として、大気中で試料をハンマーなどで叩いて破断し、破断面の確認をしておくことよい。

真空中の研磨は、ヤスリによるひっかきによってバルク物質の露出を行う。ヤスリは細手ダイヤモンドヤスリ・ステンレスワイヤーブラシが用いられる。このとき、ひっかきの領域が、分析領域より十分に広くなるように行う。比較的軟らかい金属試料や酸化物の清浄表面を得るのに有効である。粉末試料をペレット成

形したものを真空中で削ることによって汚染の少ない表面が得られる。硬い試料は表面に機械的な損傷を与えやすいので注意する。

装置内に加熱機構を備えたものも多い。加熱による表面存在物の内部拡散など試料の変化を分析することが可能である。試料の加熱を行いながら反応ガスを流すことのできる試料室もあり、触媒の性能評価や試料表面のガス吸着・放出を評価することができる[4]。加熱の方法としては、抵抗加熱・電子衝撃・水晶ランプ・レーザー・熱伝導による間接加熱などがある。真空中や酸素雰囲気中で試料を加熱することによる清浄化も行われているが、ほとんどの汚染物質が除去できる高温にまで加熱を行うことは難しい。耐熱金属やセラミックに限って実施した方がよい。いずれにせよ、加熱を用いる場合は、処理温度や雰囲気などを事前に十分検討し、装置の真空を劣化させないように注意する。

その他にも試料冷却機構や成膜装置を有するものもある。さらに、一つのチャンバーで複数の電子分光分析が可能なものや、低速電子線回折 (LEED), 反射型高速電子線回折 (RHEED) などの観察機能を組み込んだ装置もある。また、特殊な搬送用の密閉容器を用いれば、各機構を備えた装置が離れた場所にあっても、試料を大気にさらさずに処理・分析することが可能である。必要に応じてこれらの特殊機構を利用すると分析の適用範囲が広がる。

6 おわりに

以上、試料の取り扱いについて、自分の経験や知見を基に記述を行った。不十分な点は、試料取り扱いの総説 [13] や出版されている表面分析の成書 [14] を参照されたい。装置の自動化が進み、測定操作が簡単になったことにより、誰が扱っても比較的正しい測定をすることができるようになってきている。しかし、正しい分析を行うために、正しい試料準備と試料装着が重要であるのは明らかである。今回の内容が受講者の今後の参考になれば幸いである。

7 参考文献

- [1] 中村 誠, 岸田 悟, 鈴木峰晴, 電子材料グループ, *J. Surf. Anal.*, **2**, 403 (1996)
- [2] 柳内 克昭, *J. Surf. Anal.*, **1**, 395 (1995)
- [3] 小杉 亮治, 一村 信吾, 黒川 明, 小池 国彦, 福田 憲司, 鈴木 誠二, 大串 秀世, 荒井 和雄, *PSA99, PC-2, J. Surf. Anal.*, **6** (1999)
- [4] 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, *表面化学*, **19** 294 (1998)
- [5] 黒川 明, *J. Surf. Anal.*, **6**, 285 (1999)
- [6] Kowalczyk S.P., Miller D.L., Waldrop J.R., Newman P.G. and Grant R.W., *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**, 255 (1981)
- [7] 武内 豊, *PSA99, PC-7, J. Surf. Anal.*, **6** (1999)
- [8] 楠神 久人, 福島 整, 電子材料グループ, *J. Surf. Anal.*, **2**, 423 (1996)
- [9] 武内 豊, *J. Surf. Anal.*, **2**, 442 (1996)
- [10] 尾山 貴司, 西澤 真士, 山本 宏, *J. Surf. Anal.*, **3**, 558 (1997)
- [11] 森 行正, *PSA99, PC-5, J. Surf. Anal.*, **6** (1999)
- [12] 児島 淳子, *J. Surf. Anal.*, **2**, 322, (1996)
- [13] 堂前 和彦, *J. Surf. Anal.*, **4**, 14, (1998) Musket R.G., McLean W., Colmenares C.A., Makowiecki D.M. and Siekhaus W.J., *Appl. Surf. Sci.*, **10**, 143 (1982)
- [14] 志水 降一, 吉原 一紘 編, ユーザーのための実用オージェ電子分光法, 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 一紘 編, 固体表面分析 I, II, 講談社サイエンスティフィック (1995) 日本表面科学会 編, 表面分析技術選書 X線光電子分光法, 丸善 (1998)