CENTER NEWS
vol.39 No.2, 2020
141
センターニュース
九州大学中央分析センター

分析機器解説シリーズ（141）
Agilent 8900トリプル四重極ICP-MSの原理とアプリケーション事例のご紹介…… 1
アジレント・テクノロジー株式会社　西山　徹男　　吉田　由紀

トピックス
新型走査電子顕微鏡JSM-IT700HRのご紹介－使いやすさと高分解能観察の実現－…… 5
日本電子株式会社　科学計測機器営業本部　久延　良司

新シリーズ
X線光電子分光法入門　【3】　XPSスペクトル取得の実際…… 7
九州大学中央分析センター　三浦　好典

Center of Advanced Instrumental Analysis, Kyushu University

分析機器解説シリーズ（141）

Agilent 8900トリプル四重極 ICP-MSの原理とアプリケーション事例のご紹介

アジレント・テクノロジー株式会社　西山　徹男　　吉田　由紀

1　はじめに

ICP-MS（Inductively-coupled plasma mass spectrometer）は汎用の元素分析装置の中では、最も検出下限が低く、多元素同時分析もできることから、現在、水道水、排水、土壌等の環境分析から、鉄鋼、非鉄、レアメタル等の金属材料における不純物分析、食品中のミネラル・重金属分析、半導体製造プロセスにおける金属汚染管理まで広く用いられている。ICP-MSでは試料中の種々の分析対象元素をプラズマ（ICP）中で原子化・イオン化し、得られた各元素イオンを四重極などの質量分析器で質量別に選別してその個数をカウントする。これにより試料中の元素濃度を測る。しかし、同じ質量数（厳密には質量電荷比）を持つ異種イオン（干渉イオンという）が存在すると計測対象元素イオンと重ね合わせて計測され、検出下限を制限する。ICP-MSで検出下限を低減するには、多原子イオン干渉（ex. $^{56}Fe^{+}$への$^{40}Ar^{16}O^{+}$ 干渉）、同重体イオン干渉（ex. $^{40}Ca^{+}$への $^{40}Ar^{+}$ 干渉）、2価イオン干渉（ex. $^{24}Mg^{+}$への $^{48}Ti^{2+}$干渉）などのスペクトル干渉をいかに低減できるかが極めて重要になる。Agilent社ではこれらの干渉除去の手法として、1992年にシールドトーチCool plasma 法、2001年に四重極マスフィルタの前段にオクタポールリアクションセルを搭載したICP-MSを製品化し、これらの技術を駆使することにより、大部分のスペクトル干渉は除去することが可能になった。それによって、ICP-MSは様々なアプリケーション分野に広く普及し、現在、多くの種類のサンプルにおいて、ほとんどの元素でsingle pptレベルまでの定量分析が可能になってきている。しかしながら、特に、金属精錬産業や半導体産業から要求されるICP-MSへの検出下限への要求は年々厳しさを増してきて、最近では、検出下限はsub pptレベルが要求されつつあり、従来のICP-MS[注1)]では一部困難なアプリケーション事例が存在している。これらを克服する手段として、Agilent社は2012年にトリプル四重極ICP-MS[注2)]を製品化し、今まで困難であったスペクトル干渉をさらに低減することが可能になった。

また、従来の四重極マスフィルタを1器搭載するICP-MS（Single Quad -MS（シングル四重極MS））では、セル内で起こる反応機構の詳細については不明な点が多く、Black Boxであったが、トリプル四重極ICP-MSのMS/MS法を用いることにより、セル内の反応機構のかなりの部分が解明できる様になった。このことは学術的な進歩への貢献はもちろんであるが、pptレベルの品質管理が要求される分析において、得られた結果が実際のサンプル中の金属汚染なのかスペ

クトル干渉なのか切り分けもしやすくなった点もトリプル四重極ICP-MSの大きな長所といえる。

本報では、トリプル四重極ICP-MSの原理および機構及び、アプリケーション事例をご紹介する。

注1）四重極マスフィルタを1器搭載するICP-MS

注2）Agilent 8800（2012-2016），Agilent 8900（2016-）では図2に示す様に四重極マスフィルタ（Q1）-八重極（オクタポールリアクションセル）-四重極マスフィルタ（Q2）の構成を採用している。Agilent社では、この様にセル前段の四重極マスフィルタをQ1,セル後段のマスフィルタをQ2と呼んでいる。したがって、四重極は2個しかないが、IUPACの用語定義によると四重極の間にあるマルチポールセル（四重極、八重極など）を含めてトリプル四重極としているため、トリプル四重極ICP-MSという用語が使われている。また、ICP-QQQと略される。

2 Background Equivalent Concentration（BEC）

ICP-MSのスペクトル干渉の程度を示す指標としては、Background Equivalent Concentration（バックグランド相当濃度、以下BECと略）が広く用いられている（→図1）。

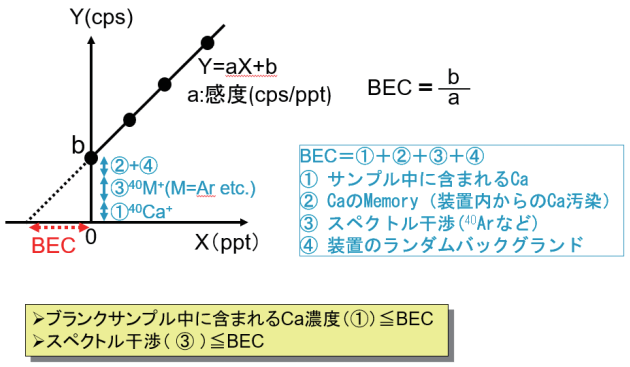


図1　検量線(ex.^{40}Ca)とBackground Equivalent Concentration(BEC)

例えば、^{40}Caを測定する際には、四重極に印加する直流と交流の電圧を*m/z*＝40のイオンが通過できる条件に設定する。今、blankサンプルにおいて検出器に到達する信号が1秒あたり100個だった場合、blankカウント値（y切片）はb＝100cps（cps: counts per second）となる。また、感度（検量線の傾きa）がa＝50cps/pptとするとBECは検量線を外挿したX軸との切片と原点の距離になるので、BEC＝b/a＝100（cps）/50（cps/ppt）＝2pptとなる。次にBECの数値解釈について説明する。blank100cps（＝BEC2ppt）の内訳は以下の①＋②＋③＋④の合計になる。①サンプル中に含まれるCa、②装置のMemoryとしてのCa（例えば、サンプルチューブやサンプリングコーンからのCaの溶出など）、③スペクトル干渉（^{40}Arなど）、④装置のランダムバックグランド（Photonノイズなど）。実際の分析で求めたいものは①であるが、この内訳の割合は、この検量線だけからは判別することができない。したがって、この場合、blank中に含まれるCaの濃度（①）はBEC値（2ppt）以下という表現になる。また同時にスペクトル干渉を示す濃度（③）もBEC値（2ppt）以下になるので、この場合Ar干渉は2ppt以下であることが言える。すなわち、BECを算出すれば、そのときの測定条件におけるスペクトル干渉の最大値がわかるので、ICP-MSのスペクトル干渉の程度を評価する数値指標としてBECは広く用いられている。

3 ICP-MSとICP-QQQの違い

従来のICP-MS（シングル四重極MS）とICP-QQQ（MS/MS）の違いを図2に示す。

シングル四重極MSはセル前段に四重極がないのに対して、ICP-QQQ（MS/MS）では四重極（Q1）が設置されている。両者の違いはセル入射イオンの違いにある。シングル四重極MSの場合は、プラズマ中でイオン化したイオン種が全てセルに入射する。ここで、セルガスに反応性の高いガスを用いた場合、測定元素イオンと干渉イオンの反応ガスとの反応性の違いにより、干渉イオンは除去できたとしても、これらのイオン以外のセル入射イオンとセルガスとの反応で生じるセル内副生成物イオンが新たな干渉を生じる可能性がある。例えば、Agilent社のシングル四重極MS（Agilent 7500,7700,7800,7900）ではOptionのセルガスとしてNH^3（→NH^3（10%）/He混合ガスとして使用）を導入することが可能であるが、セル入射イオンとNH_3の反応で、セル内で多くの種類のNH_3起因のクラスタイオンが生成され、これにより干渉を受ける元素も多く、実際の分析においてシングル四重極MSを使用した場合、NH_3ガスを使用できるアプリケーションは限定的である。特に金属管理濃度が低いレベルを要求される分析ではなおさらである。これに対して、ICP-QQQのMS/MSモードでは、Q1（セル前段の四重極）はイオン通過条件を測定元素イオンの質量数に設定するので、測定元素イオンおよびこれと同じ*m/z*をもつ干渉イオンのみがQ1を通過することができ、それ以外の不要なイオンは全て排除される。例えば図2では、MS/MS法で^{75}Asを測定する場合について示している。Q1を測定元素である$^{75}As^+$が通過できる条件（*m/z*＝75の質量電荷比をもつイオンのみが通過）に設定するので、プラズマ中でイオン化した多種多様なイオン（$^{1}H^+$,$^{12}C^+$,$^{14}N^+$,$^{16}O^+$,$^{40}Ar^+$,$^{35}Cl^+$,$^{59}Co^+$など）のほとんどがQ1で排除され、セルには測定元素の$^{75}As^+$を含む*m/z*＝75の質量電荷比をもつイオンのみ（$^{40}Ar^{35}Cl^+$,$^{59}Co^{16}O^+$など）が入射する。例えばセルガスに酸素を使用した場合、As^+は酸素と反応してAsO^+を生成するのでQ2をAsO^+の*m/z*＝91に設定し、これを計測する。このとき、Co^+のセル入射がQ1によって阻止されるためCo^+と酸素の反応によるCoO_2^+（*m/z*＝91）の生成が防止され、かつ、干渉イオンの$ArCl^+$やCoO^+は酸素と反応しない。したがって、Asの無干渉測定が可能となる。すなわちMS/MS法を用いると、セル内で起こる反応は*m/z*＝75のイオンが関与するもののみに限定されるので、シングル四重極MSの場合に懸念されるセル内副生成物イオン干渉をほとんど回避できるという大きな利点がある。ICP-QQQでは反応性の高いセルガス（NH_3、O_2など）をかなりの自由度をもって使える為、今まで困難であったスペクト

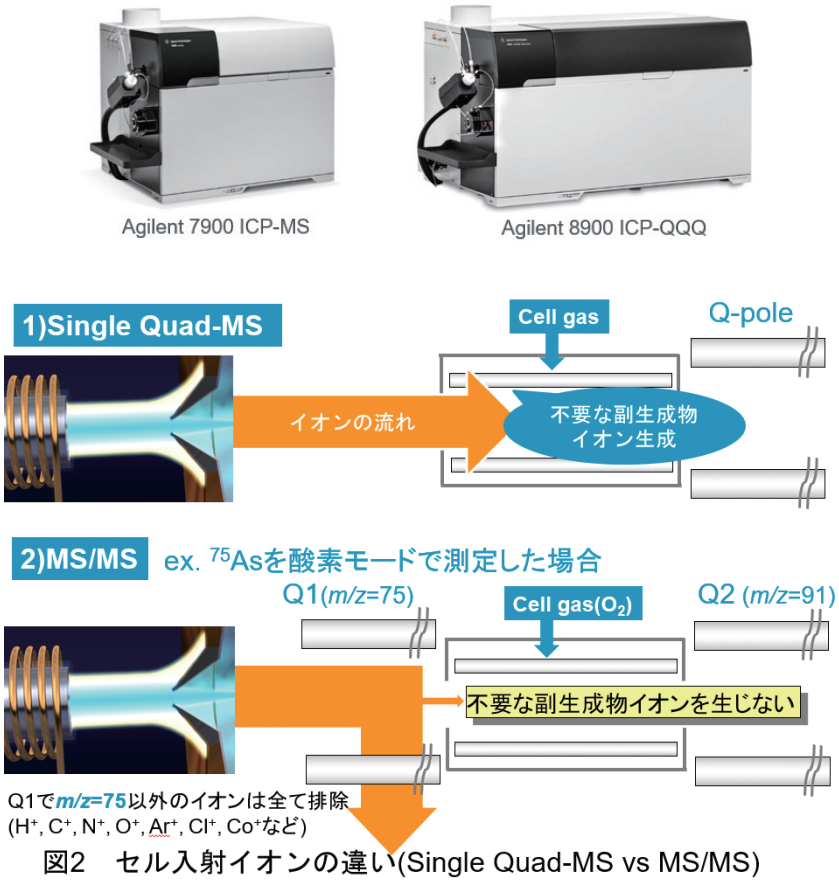


図2　セル入射イオンの違い(Single Quad-MS vs MS/MS)

ル干渉が除去(BEC低減)できる事例が増えてきた。

4　アプリケーション事例

4−1. ICP-MSで使用する試薬中の微量元素分析

半導体業界などでは使用する高純度試薬に含まれる微量元素を測定し評価する必要がある。しかし、ある種のマトリックスに含まれる一部の元素については従来のシングル四重極ICP-MSでは多原子イオン干渉等により、微量レベルの分析が困難な場合があった。

ICP-QQQにより可能になった測定例を紹介する。

HCl中のV、Cr、Ge、As

Clマトリックスで主に懸念されるスペクトル干渉としては、^{51}V ($^{35}Cl^{16}O$)、^{52}Cr ($^{35}Cl^{16}OH$)、^{72}Ge ($^{35}Cl^{37}Cl$)、^{74}Ge ($^{37}C^{37}Cl$)、^{75}As ($^{40}Ar^{35}Cl$) がある。これらの元素のBECを表1に示す。

表1　各元素のBEC

	V	Cr	Ge		As
セルガス	NH_3	NH_3	O_2	O_2	O_2
Q1/Q2	$^{51}V/^{51}V$	$^{52}Cr/^{52}Cr(NH_3)_2$	$^{74}Ge/^{74}Ge^{16}O$	$^{74}Ge/^{74}Ge^{16}O_2$	$^{75}As/^{75}As^{16}O$
BEC（ppt）	0.4	13	4	3	20

有機溶媒(IPA)中のP

リンは従来のシングル四重極ICP-MSでの分析が最も困難な元素の一つである。ここでは異なるセルガスで動作させた場合のBECの違いをご紹介する。(表2)

表2　各セルガスの違いによるBEC

セルガス	O_2	O_2+He	H_2		He
Q1/Q2	31→47	31→47	31→44	31→35	31→31
BEC（ppb）	0.082	0.027	0.038	0.008	800

このようにICP-QQQを使用することで今までは解決できなかったスペクトル干渉を効果的に除去することが可能となった。

4−2. マスシフトモードを使用した分析

ISOなどで指定されている60を超える元素のリストには、希土類元素（REE）などの多くの新規汚染物質が含まれている。REEは表流水や地下水では超低濃度で自然に発生するものである。その一方でREEは工業プロセスや製品での使用が増えているため、人為的発生による環境への影響が懸念される。REEの測定は、スペクトル干渉や高質量REEへの低質量REE酸化物イオンからの干渉が分析の妨げとなり従来のシングル四重極ICP-MSでは困難である。そこでICP-QQQによる酸素添加によるREE分析を紹介する。

前章でも紹介したが、Q1（セル前）を使用して、セルに入り反応する可能性があるイオンを制御する。

REEのメソッド検出限界（MDL）は、低濃度標準液（1% HNO3中にそれぞれ0.3 pptの REE）の9回繰り返し測定の3シグマから算出した。結果を表3に示す。

表3　各元素のMDL

元素	Q1/Q2	MDL（ppt）	元素	Q1/Q2	MDL（ppt）
Sc	45/61	0.127	Gd	157/173	0.078
Y	89/105	0.053	Tb	159/175	0.059
La	139/155	0.062	Dy	163/179	0.073
Ce	140/156	0.061	Ho	165/181	0.100
Pr	141/157	0.057	Er	166/182	0.092
Nd	146/162	0.066	Tm	169/185	0.079
Sm	147/163	0.096	Yb	172/188	0.096
Eu	153/169	0.082	Lu	175/191	0.052

ICP ジャーナル　2020 年 7 月− 81 号より抜粋

このように全てのMDLはサブpptレベルを示しており、天然環境水の測定に適していることがわかる。

5　おわりに

以上のように、ICP-QQQは従来のシングル四重極ICP-MSと比較して、以下の利点がある。

① スペクトル干渉のさらなる除去（BECの低減）が可能になった。
② 従来のシングル四重極ICP-MS、ではセル内で起こるセル入射イオンとセルガスの衝突によって生じる様々な反応についてはBlack Boxの面が多かったが、MS/MS法ではセル内での反応機構が解明しやすくなった。
③ 実際の分析において異常値が出たときに、サンプル中の金属汚染なのかスペクトル干渉なのかの切り分けに悩まされることも多いが、MS/MS法ではこれらの切り分けが比較的やりやすくなったと言える。

トピックス

新型走査電子顕微鏡JSM-IT700HRのご紹介 ー使いやすさと高分解能観察の実現ー

日本電子株式会社　科学計測機器営業本部　久延　良司

1 はじめに

2020年8月に販売開始された最新型走査電子顕微鏡「JSM-IT700HR」が今年度中央分析センターに導入されます。これに先駆けJSM-IT700HRを紹介します。

2 装置コンセプト

走査電子顕微鏡(SEM)はナノテクノロジー、金属、半導体、セラミックスや医学・生物学の分野など、様々な分野で活用され、益々その用途を広げています。また、使用される目的も基礎研究から製造現場、品質管理まで幅広くなっています。それに応じて、電子顕微鏡はリサーチ目的だけでなく、高画質データ取得の迅速化や分析を意識せず、より簡単に組成情報を確認したいという目的から汎用性が求められています。また技術革新と共に観察対象はナノスケール化している試料を日常的に観察したいという要求が高まっています。このような背景から、ショットキー電界放出電子銃を搭載したJSM-IT700HRが誕生しました。

3 JSM-IT700HR/LA[注1)]の概要

最高分解能1nm、最大照射電流300nA(従来機の約15倍)を発揮する電子銃は観察・分析に余裕を感じさせてくれます。さらに、シンプルな操作にこだわったグラフィカルユーザーインターフェイス(GUI)とコンパクト設計でありながらも直径200mmの大きな試料が入る試料室も装備され、さらに従来機から一新された架台による耐振性の向上により、「見える」よりさらに「楽に見える」を実現しました。

「使いやすく」の向上のため、新たにビームアライメント等のオート機能や観察分析時の「信号深さ表示機能」を追加いたしました。この機能はSEMのGUIに組み込まれ、測定している試料の分析深さ(目安)を知ることができ、元素分析の際に有効です。またチャージし易い試料に有効な低真空観察機能を標準搭載しています。

注1) JSM-IT700HRのラインアップ
JSM-IT700HR/LV：低真空観察機能を標準装備
JSM-IT700HR/LA：低真空観察機能及びEDS標準装備

4 JSM-IT700HR/LAの性能

JSM-IT700HRの仕様は下記の通りです。

5 主な特徴

5.1 インレンズショットキー電界放出電子銃の採用による高分解能観察

JSM-IT700HRは高分解能SEMで使われている電界放出電子銃(FE電子銃)を採用しており、加熱された金属表面に高い電界を掛けた時に起きるショットキー放出と呼ばれる現象を利用したショットキー電子銃が搭載されています。

これは、ショットキー電子銃とコンデンサーレンズが一体化されているため、電子銃から発生する電子を効率よく集めることができ、従来型よりさらに電流密度の高い電子線を得ることが可能です。これにより高輝度でS/Nの高い明瞭な像の取得や対物絞りの切り替えなしで高分解能観察から高速度元素マッピング、EBSD分析を行えます(最大300nAの電流を照射することが可能)。

以上のような高輝度電子銃に対応した電子光学系の改良、さらに耐震性能の向上、検出器のノイズ低減等により空間分解能が大きく向上しています。

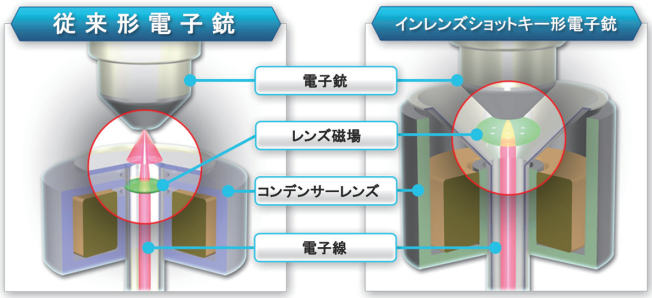
5.2 Zeromag機能による迅速な視野探し

Zeromagとはステージ位置に連動したCCD画像とSEM像が連動する新機能です。この機能は光学CCD画像とSEM像との境界を意識せずに操作できるため、作業効率を大幅に向上させることが可能です。

図1 JSM-IT700HRの外観と主な仕様.

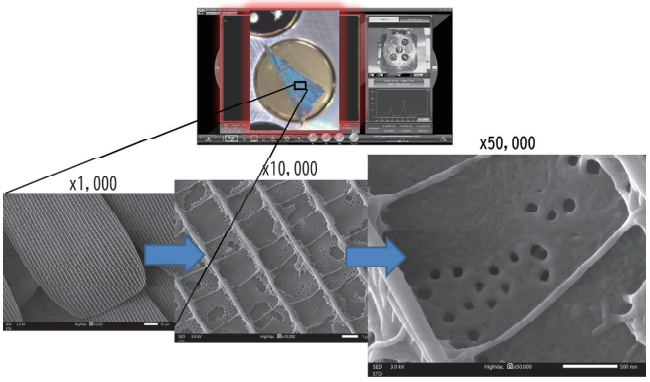
仕様	
分解能	高真空モード　1.0nm (20kV) 3.0 nm(1.0kV)
	分析時　3.0nm(15k 照射電流量3nA)
	低真空モード　1.8nm(15kV BED)
写真倍率	×5～×600,000
電子銃	インレンズショットキー電界放出電子銃
加速電圧	0.5 kV～30kV
照射電流	数pA～300nA
低真空圧力設定範囲	10Pa～150Pa
自動機能	ビームアライメント/フォーカス/非点/明るさ/コントラスト
最大試料寸法	200mm径×75mm高さ
試料ステージ	大型ユーセントリック式　X:125mm Y:100mm Z:80mm 傾斜:-10～90°　回転360°

図2 一般型電子銃とインレンズショットキー型電子銃.



CCDカメラで取得した光学像の中心部にSEM像のカーソルが表示され、CCD画像上で見たい視野を選択するとカーソルが移動します。倍率を拡大していくと自動的にSEM像に切り替わり拡大されていきます。このようにSEMに馴染みのない方でも光学顕微鏡やデジタルマイクロスコープのように簡単に操作することが可能となっています。

図3 Zeromagによる視野探し.



5.3 Live Analysis機能による効率の良い元素分析

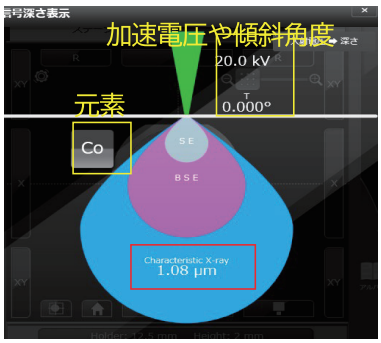
観察中においても常に測定視野の特性X線スペクトル、自動定性分析結果、主元素を表示します。注目する元素を指定してアラートを表示することもできます。

図4 JSM-IT700HR観察時のメイン画面.

5.4 信号深さ表示機能により試料の分析深さ(目安)をサポート

新開発した信号深さ表示機能は、SEMのGUIに組み込まれ、測定している試料の分析深さ(目安)を即座に知ることができます。元素分析の際に有効です。

図5 信号深さ表示.



特性X線の発生領域

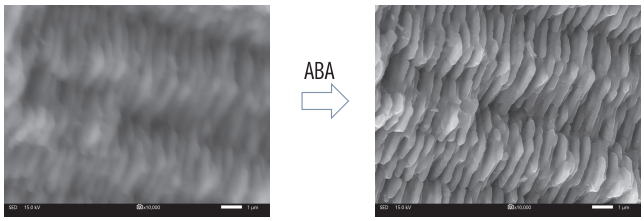
5.5 電子銃のオートビームアライメント(Auto Beam Alignment: ABA)の搭載

ビームアライメントは対物絞りを通過する電子ビームをアライメントコイルを使って対物レンズの軸に合わせる操作です。電子ビームが対物レンズの軸に一致していない場合、分解能や像質劣化の原因となります。

装置は様々な観察条件でビームアライメントデータのプリセットが行われています。実際の観察分析においては絞りの汚れやサンプルのチャージアップ、外部磁場の強さなど様々な要因に影響されることがあります。このため、質の高い画像を得るために、その都度電子ビームを調整し直すことが推奨されます。しかしながら、ビームアライメントは試料によっては、調整に多くの時間を要することもあります。

IT700HRはオートビームアライメント機能を搭載しており、誰でも簡単に調整可能であり、装置スペックを最大限に引き出して観察分析ができます。

図6 電子銃オートビームアライメントの効果



5.6 ドローアウト方式の大形試料室の採用

最大試料寸法は、最大試料直径:200 mmφ最大試料高さ:90 mmHとなっており、大きな試料もそのままの状態で観察することができます。最大積載量2 kgの高速・高精度モーターステージで快適に測定が可能です。

図7 JSM-IT700HR試料室.

新シリーズ

X線光電子分光法入門【3】XPSスペクトル取得の実際

九州大学中央分析センター　三浦　好典

今回は、日々のXPS測定を思い出しながら、XPSスペクトルを取得するまでの流れについて取説風に解説する。XPS測定を行いたい何らかの試料がすでに手元にあるとして話を進めるが、XPS装置の構成を概観することから始めたい。

1　装置構成

図1は分析センターに設置されているXPS装置の写真である。3つの真空チャンバーがXPS装置本体の中心を貫く。これらの真空チャンバーは写真に向かって左からそれぞれ試料導入室、試料処理室、試料分析室と呼ばれ、手動で開閉するバルブと電気的に駆動する電磁バルブの2か所で仕切られている（以下では、試料・・室を・・室と略す）。導入室と処理室はどちらもロータリーポンプとターボポンプ、分析室はイオンポンプ、によって排気され、計5台のポンプによって装置全体の真空が作り出される。処理室と分析室の圧力は常時10^{-9} Torrオーダーの超高真空（1気圧の1兆分の1）に保たれている。内圧の計測にはマグネトロンゲージが用いられ、箱型の真空モニターに圧力が表示される。

分析室にはデータ取得に必要な様々な機器が差し込まれている。図1の④、⑤で示したのはそれぞれモノクロX線銃とデュアルアノードX線銃である。モノクロのX線ターゲットはアルミニウム（Al）、デュアルのターゲットはマグネシウム（Mg）とAl、である。特性X線の半値幅は、前者のX線銃では湾曲型のシリコン結晶により単色化を行うため0.2 ～0.3 eV、後者ではMgの場合0.7 eV、Alの場合0.85 eV、である。分析室から真上に突き出ている円筒は静電レンズであり、その上に円筒形の分光器が置かれている。静電レンズを通過した光電子は分光器でエネルギー分光され、検出器に到達する。そして光電子のエネルギーが電気信号としてコンピュータに取り込まれ、スペクトルデータが保存される。分析室には試料のチャージアップを防ぐための中和機構と測定感度を上げるためのマグネットレンズも内蔵されている。分析室の後方にはイオンスパッタ用のイオン銃が差し込まれており、小さなシリンダーに入った圧縮アルゴンガスを使ってスパッタが行えるようになっている。その他、チャンバー内を照らす照明器具、CCDカメラ、TVモニター、赤色のレーザーが付いており、試料の分析室への出し入れや試料の分析場所を決める際に使用する。

分析室の右下側には様々なユニットが配置されていて、それらはX線の制御、装置本体とコンピュータとを通信させるインターフェイス、イオン銃の制御、イオンポンプの制御、などに使用される。

一方、装置本体の右後方にある冷却水送水装置を使って、X線ターゲット、処理室のターボポンプ、マグネットレンズの3か所を冷却するために水を循環させている。モノクロX線を使用する場合は、X線銃に内蔵されている細い管内に水を通すため加圧ポンプも動かして水を循環させる。水圧はフロースイッチによってモニターされており、流量がある程度以上にならないとX線銃の高電圧がかからない仕組みになっている。

装置本体の左側にある2本の窒素ガスボンベは、導入室を大気圧まで戻す際と差動排気バルブの開閉の際に使用する。差動排気バルブは分析室と処理室を仕切るバルブであり（先に記した電磁バルブとは別物）[1]、スパッタを行う場合は必ず開けて、アルゴンガスにより圧力の高くなった分析室をイオンポンプだけでなく、処理室のターボポンプと合わせて効率よく排気する。

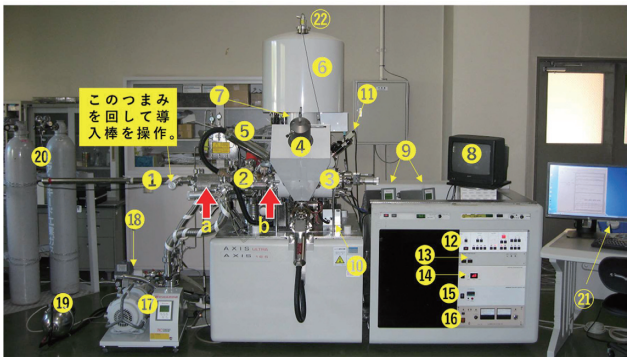


図 1.　XPS 装置（島津クレイトス社製　AXIS　ULTRA）。
①試料導入室、②試料処理室、③試料分析室、④モノクロ X 線銃、⑤デュアルアノード X 線銃、⑥分光器、⑦静電レンズ、⑧ TV モニター、⑨真空圧力モニター、⑩分析室内照明器具、⑪ CCD カメラ、⑫エミッションスタビライザー、⑬マグネットレンズの電源ユニット、⑭インターフェイス、⑮イオンエッチング制御ユニット、⑯ X 線電源、⑰ロータリーポンプとターボポンプ（試料導入室用）、⑱ロータリーポンプ（試料処理室用）、⑲加圧ポンプ、⑳窒素ボンベ、㉑冷却水循環装置、㉒レーザー。赤矢印 a の位置にマニュアルバルブ、b の位置に電磁バルブがある。イオンポンプは試料分析室の真下にあって、写真ではカバーされているため見えない。イオンスパッタ用のイオン銃は写真の反対側（分析室を挟んでモノクロ X 線銃と対称な位置）にあるためこの写真では確認できない。

2　試料のセッティングと装置への導入

XPS測定は10^{-9} Torrオーダーの超高真空中で行われるため固体試料（粉末でも構わない）のみ測定可能で、液体やゲル状の試料を装置の中に入れることは厳禁である。試料や試料を載せるホルダー（試料ホルダーと呼ぶ）を扱うときは必ずビニール手袋をしてピンセットを使用する。素手で触ると手についた汗や汚れに由来する元素（例えば、ナトリウムや塩素）、が検出されることがあるためである。また、揮発

[1] つまり、分析室と処理室を仕切るバルブは 2 か所にある。差動排気バルブはアルゴンスパッタを行うとき以外は閉じられている。

性コンタミネイションの付着は、チャンバー内の真空に悪影響を及ぼしてしまう。手袋は試料を装置に導入し終わるまで外さないようにする。

試料は導電性のあるカーボン両面テープを使って試料ホルダーに固定する。テープからのガスの放出をなるべく抑えるように試料の固定には必要最小限の量だけ用いるのが良い。試料のサイズは縦横15mm以下、高さ3mm以下。高さが3mmより高いと分析室の構造上、狙った測定位置にX線を照射することが出来ない。粉末試料の場合はカーボンテープに直接ふりかけて接着（粉末の量はミクロスパーテル1杯あれば十分）、あるいは粉末を押し固めたペレットにして接着させる。ホルダーに試料を固定したらホルダーや試料自身に埃が付着しているかもしれないのでエアブロアー（カメラのレンズ用）で吹き飛ばす。特に、粉末試料の場合はテープに付着していない粉があるのでしっかりブローする。埃を取り除こうとして息を吹きかけてしまうと、呼気の水分が試料に付着してしまうので注意すること。

試料を導入室に入れる準備が出来たら導入室に窒素ガスを流して大気圧にし、専用のジグを使って、試料ホルダーを導入室にある導入棒の先端部に挿入する。それから導入室の真空引きを開始する。ある程度の時間真空引きを行った後、マニュアルバルブをゆっくり開けて処理室の真空計で圧力を確認する [2]。圧力が10^{-7}Torr前半以下になっていれば分析室に試料を導入しても良い [3]。電磁バルブを開けて、3つのチャンバーの仕切りをなくし、導入棒を動かして、試料ホルダーを分析室に移動させる（図2）。その後再び導入棒を導入室まで戻して、マニュアルバルブと電磁バルブを閉じる。

すぐにX線を照射してスペクトル収集を行いたいが、そのまえにX線銃のウォーミングアップについて説明する。

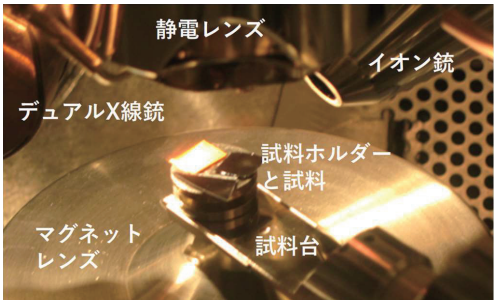


図 2. 試料をのせた試料ホルダーが分析室にセットされた状態。
静電レンズ、デュアルX線銃、イオン銃のそれぞれの先端が見える。ホルダーには板状の試料が3枚乗っている。その下にある円形の部分(写真の半分程度の面積を占める）がマグネットレンズ。その内部にはコイルが収められていて、コイルを冷却するために水が循環している。コイルの形状によりマグネットレンズの中央部が盛り上がっている。

3 X線銃のエイジング

X線銃のタングステンフィラメントに電流を流して熱電子を発生させ、フィラメントとターゲットの間に高電圧をかけて熱電子をターゲットに衝突させる（図3）。するとターゲット原子固有の波長をもつ特性X線が放出される [4]。

日々の測定では、X線銃にいきなり高電圧をかけて測定を始めるのは、X線銃自身にダメージを与えたり、チャンバー内の圧力を上昇させたりしてしまうため、必ずエイジングを行う [5]。エイジングは初めに電圧6 kV、エミッション電流 [6] 1 mAの低電圧低電流の設定でX線を出すことから始める。X線を出した直後は、分析室の圧力の上昇があり、しばらくすると圧力は低下し落ち着いてくる。それから、圧力を注意深くモニターしながら電圧を徐々に上げ、12 kVに届いたら続いてエミッション電流を5 mAまで徐々に上げる。そしてそのまま分析室の圧力が落ち着くのを待って、しばらくしてからX線銃をOFFにする。

X線銃のエイジングは導入室を真空引きしている間の時間を利用して行うのが効率的でよい。

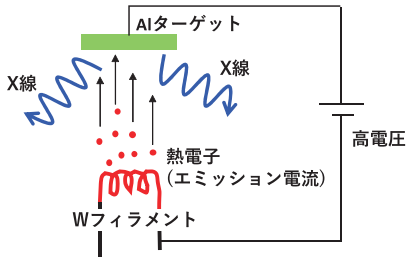


図 3. X 線の発生。
アルミニウム（Al）ターゲットを陽極側に接続し、タングステンフィラメントに電流を流す。すると、電流によりタングステンが熱せられ電子が放出される。この電子は熱電子とよばれるが、熱電子を高電圧で引っ張って Al ターゲットにぶつけると、Al の内殻電子の遷移により特性 X 線が発生する。エミッション電流の電流量は熱電子の数に比例する。

4 XPSスペクトル取得の実際

X線照射の前にまずは分析場所を決めなくてはならない。レーザー光、TVモニター、チャンバー内を照らす電球をONにして、TVモニターで試料を映し出し、分析したい位置、レーザー光、TVモニターのマーキングの3者が一致するように、マニュピレーターを使って試料台を手動で動かす。この位置では試料の分析位置、X線照射位置、アルゴンイオンエッチングの照射位置の三者が一致する。

次にコンピュータの画面でワイドスペクトル [7] を取得するための実験条件を表1のように設定する。レンズモードを

---

[2] 導入室には真空ゲージが付いていないので、処理室で確認する。
[3] ほとんどの試料では真空引きを 60 分間すれば十分に導入室の圧力が下がる。真空が良くならなければホルダーに取り付けた試料の量を減らすことを考えた方がよい。それでも良くならなければ XPS には向かない試料の可能性があるので測定を中止することも考える。
[4] 特性 X 線の発生機構は前回の解説で紹介した蛍光 X 線の発生と、励起源が電子か X 線かの違いを除いて、同様である。
[5] エイジング（ガス出し、ともいう）を行う理由は 2 つある。1 つは、高電流電圧をいきなり X 線銃のフィラメントにかけるとフィラメントが曲がったり断線したりすることがあるので、その防止をしなくてはならない。もう 1 つは、フィラメントに電流を流すとフィラメントからガスが発生しチャンバー内の圧力が上がってしまうため、測定前にはガスをある程度出し切っておく必要がある。
[6] エミッション電流とはフィラメントからターゲットに向かっていく熱電子の流れである。
[7] 1400 eV 程度の広いエネルギー幅のスペクトル。ワイドスペクトルは試料表面にどんな元素が存在しているのかを調べるため高感度な条件で取得する。

ハイブリッドの設定にすると、静電レンズと同時にマグネットレンズが作動する。マグネットレンズを使用すると、静電レンズへ導かれる電子の数が多くなり感度が上がるという利点がある。さらにハイブリッドの設定では分析面積が700×300ミクロンに設定される。分析面積の設定はX線のフラックス径を制御するのではなく静電レンズ部分に内蔵されているスリットを調整して行われる。また、高分解能なスペクトルを得たいので使用するX線源はモノクロX線銃を用いる。X線銃の電圧とエミッション電流は表1中の設定値で十分良好なスペクトルが取得できる。中和銃は熱電子を試料に供給する仕掛けで、絶縁物やそれに近い物質で問題になるチャージアップを軽減する効果がある。中和銃の設定にはフィラメント電流、フィラメント電圧、チャージバランス電圧の3つのパラメータがあり、試料に応じて調節するが、大体はデフォルト値で良好なスペクトルが得られる。パスエネルギーは分光器を通過する際の光電子のエネルギーである。試料からは様々な運動エネルギーの光電子が放出されるが、静電レンズ内で減速あるいは加速してどの光電子のエネルギーも設定したパスエネルギー値にしてから分光器を通す仕組みになっている。そうすることで、スペクトルのどのエネルギー領域でもエネルギー分解能が同じになる。パスエネルギーが高いと分解能は悪いが感度は良くなり、低いと分解能は良いが感度は下がる。スペクトルのエネルギー範囲はAl Kα線のX線のエネルギーが1486.6 eVであることを考慮して、それより100eV程度小さい1386 eVに設定する。ステップを1 eVとしているのでスペクトルデータの全データ点は1386点となる。このデータ点の1点1点を検出する時間（デュエル時間）を300msに設定し、スペクトルの積算を1回とする。

表1．ワイドスペクトルとナロースペクトル取得のための設定すべき実験パラメータ。

パラメータ	設定
レンズモード	ハイブリッド（静電レンズとマグネットレンズを同時使用）
X線源	AlのKα線（モノクロメーターを使用）
X線源の電圧電流	電圧：12 kV、エミッション電流：5 mA
中和銃	スペクトル収集時に作動
パスエネルギー	160 eV（ワイド(*)）/ 40 eVまたは20 eV（ナロー(*)）
スペクトル	エネルギー幅：1386 eV（ワイド）/ 18~40 eV（ナロー）
	ステップ：1 eV（ワイド）/ 0.1 eV（ナロー）
	デュエル時間：300 ms（ワイド）/ 200 ms（ナロー）
	積算回数：1（ワイド）/ 複数（ナロー）

(*)ワイドはワイドスペクトル、ナローはナロースペクトルの取得における設定。

これでようやく測定を開始することが出来る。開始後、約7分後にはワイドスペクトルの取得が完了する。

次に、ワイドスペクトルのシグナルの帰属を行い、その中から注目したい元素の電子軌道を複数選んで（例えば、炭素の1s軌道（C1s）、銅の2p軌道（Cu2p）、金の4f軌道（Au4f）など）、ナロースペクトル[8]の測定を高分解能で行う。実験条件を表1のスペクトルの欄に示すような高分解のスペクトルが得られる設定に変更する。積算回数はシグナル対ノイズ比（S/N）の向上ために複数回行う[9]。ナロースペクトルではXPSならではの知見、化学結合状態や酸化数の情報、が得られることがあり、さらに、複数の元素のシグナルの積分強度を比較することによって相対濃度の知見を得ることもできる。C1sシグナルはエネルギー補正に使うので必ず測定することにしている。ナロースペクトルの測定時間は着目する元素の数と積算回数に依存するため、分析目的により変わってくる。

ナロースペクトルを収集した後、X線銃の電源をOFFにし、試料を装置内部から取り出したところで測定終了となる。

参考文献

[1] Shimadzu Cooperation、AXIS ULTRA ユーザーズマニュアル
[2] 日本表面科学会編、『X線光電子分光法』、丸善株式会社（1998年）

[8] 18eV～40eVの狭いエネルギー幅のスペクトル。
[9] 積算回数をn回とすると$\sqrt{n}$に比例してS/N比が大きくなり、シグナルが際立ってくる。

CENTER NEWS　第141号　令和2年12月25日発行

九州大学中央分析センター（筑紫地区）
〒816-8580　福岡県春日市春日公園６丁目１番地
TEL 092-583-7870／FAX 092-593-8421

九州大学中央分析センター伊都分室（伊都地区）
〒819-0395　福岡市西区元岡744番地
TEL 092-802-2857／FAX 092-802-2858

ホームページアドレス　http://bunseki.kyushu-u.ac.jp/bunseki/