



東北大学



表面分析のご案内

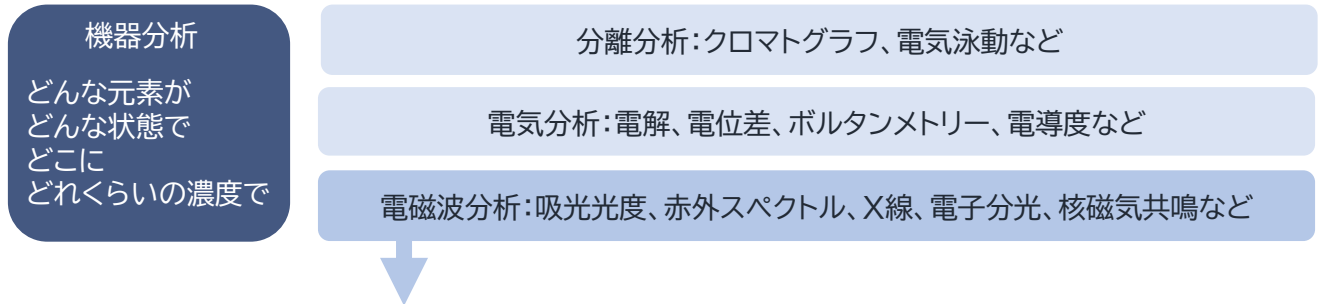
総合技術部 分析・評価・観測群 表面分析チームでは、SEM-EDS等では難しかった試料の元素分析や化学状態分析などについて、ToF-SIMS、AES、XPS、EPMA、XRFなどを使用して、最適な分析を行います。

分析・評価・観測群 表面分析チームは表面分析のスペシャリストです。

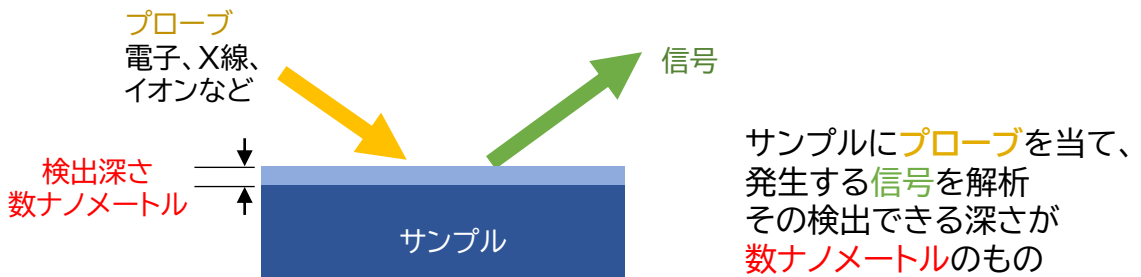


総合技術部 分析・評価・観測群 表面分析チーム

表面分析とは？



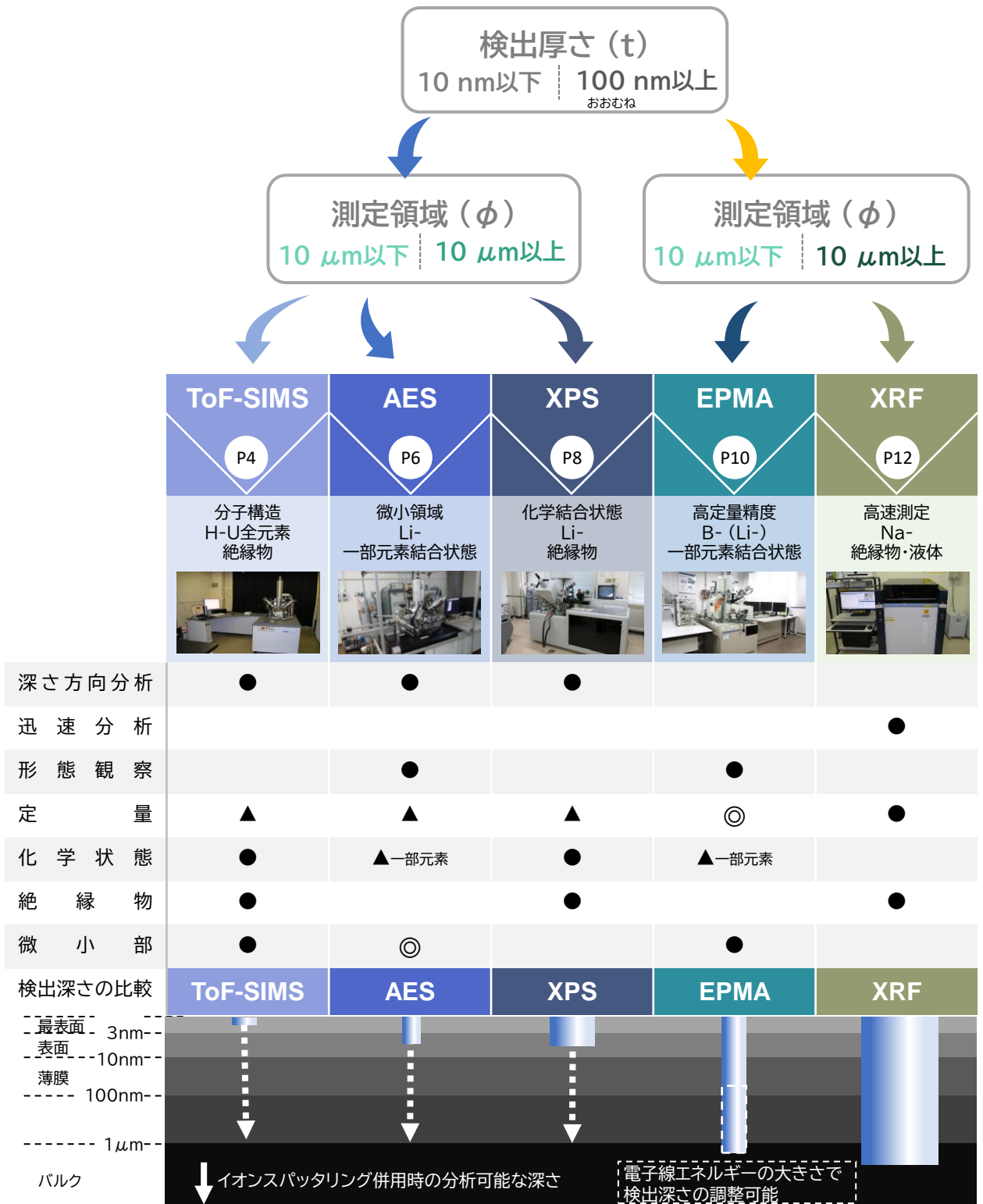
表面分析: 固体表面の組成や化学状態などを分析する方法



各分析手法の特長 (一般的な値)

	ToF-SIMS	AES	XPS	EPMA	XRF
入射(プローブ)	イオン	電子線	X線	電子線	X線
検出信号	二次イオン	オージェ電子	光電子	特性X線	蛍光X線
得られる情報	元素 分子フラグメント 深さ方向分布	元素(一部化学 状態) 深さ方向分布	元素 化学結合状態 深さ方向分布	元素 (一部化学状態)	元素
最小分析領域	1 μ m	10nm	10 μ m	50nm	10 μ m
分析深さ	1nm	数nm	数nm	数 μ m	数 μ m
検出下限濃度	ppm	0.1%	0.1%	0.01%	0.1%
長所	有機物の分子構造 絶縁物	微小領域	結合状態分析 絶縁物	定量性 微小領域	短時間での測定 絶縁物・液体
短所	定量	絶縁物	空間分解能	軽元素	軽元素

固体表面の組成分析装置の選択フロー



ToF-SIMS

Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

飛行時間型二次イオン質量分析法

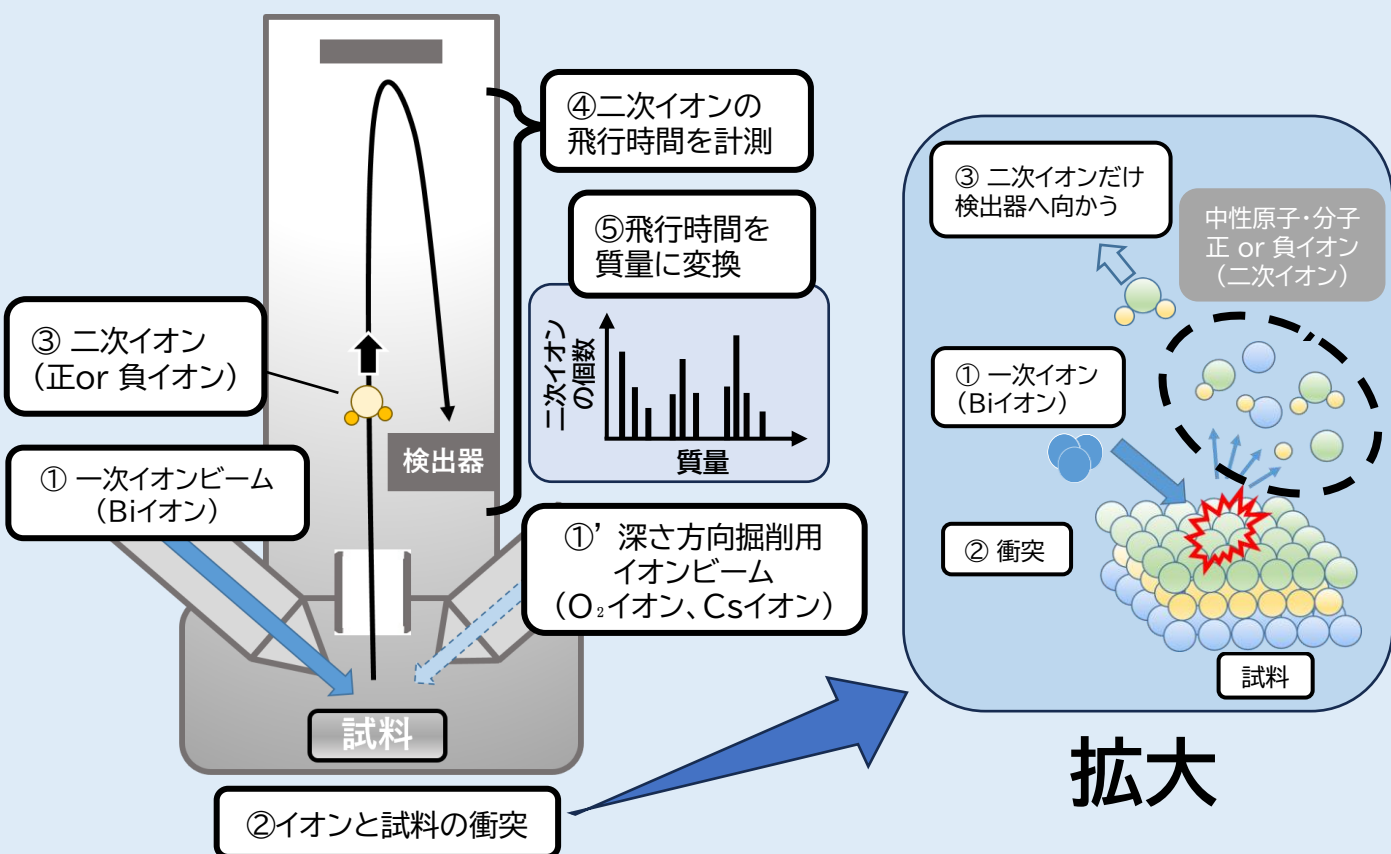
特徴

固体表面の無機・有機成分を、その質量により特定する分析手法。
これらの成分の二次元分布や深さ方向の濃度分布を調べることも可能。

- 表面から1~2 nm以下の全元素・分子の種類をほぼ非破壊で特定できる
- 表面から数 μm 以下の深さ領域の元素の種類を特定できる ※測定場所は破壊される
- 含有量の測定が可能 ※一部の元素を除く
- 100万分の数%の少量の元素でも特定できる場合がある
- 試料の導電性の有無によらず測定が可能
- 水分を多く含む試料は測定できない場合がある
- 凹凸の大きい試料は測定できない場合がある

原理

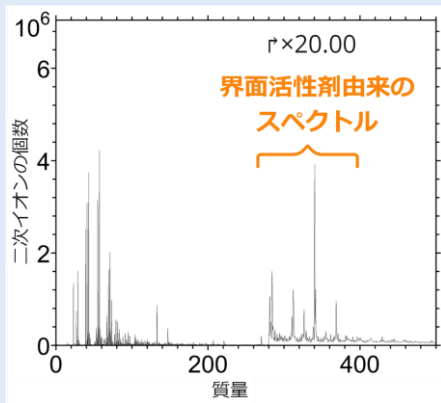
一次イオン(Biイオン)を試料に照射すると、照射部の原子・分子の一部が、試料外へはじき出される。このうちイオンとなったものを二次イオンと呼ぶ。
二次イオンは、その質量によって検出器に到達(飛行)する時間が異なる。
この飛行時間を計測し質量に変換することで、原子や分子の種類を特定する。



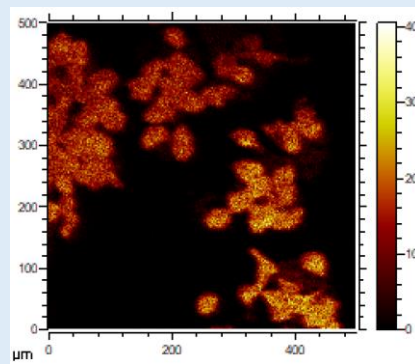
事例1 ・皮膚(角層)表面の有機成分の二次元分布



テープで採取した皮膚を分析

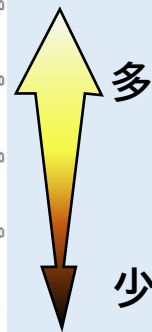


質量スペクトル



界面活性剤*の分布

*洗剤などに含まれる添加剤



分布量

事例2 ・シリコンウェハー上の熱酸化膜(膜厚;100 nm)の深さ方向の元素・分子の分布

測定方向

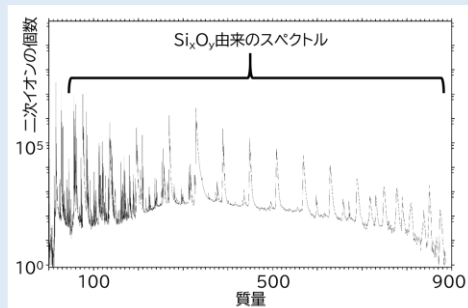


熱酸化シリコン膜

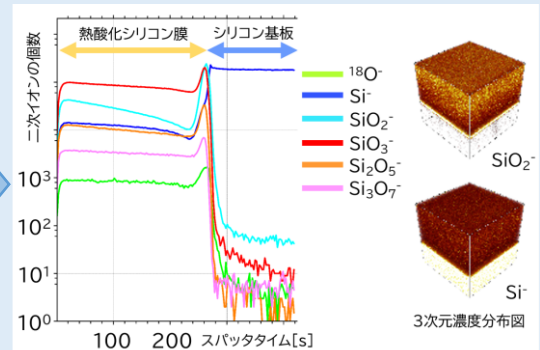
100 nm

シリコン基板

熱酸化シリコンの構造



質量スペクトル

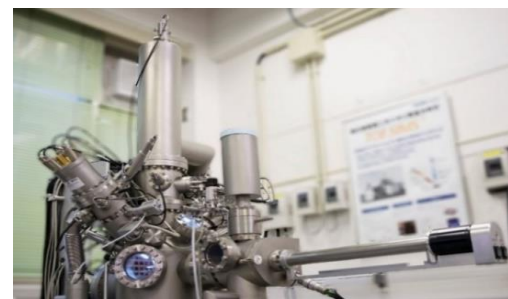


三次元の濃度分布

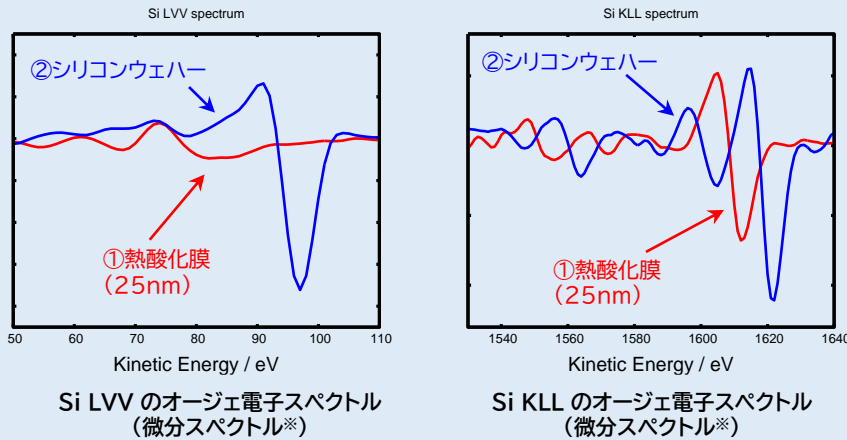
装置利用 ・TOF.SIMS 5 (IONTOF社製)

多元研

- 利用料金(税込)
 - 多元研内:4234円 /時間
 - 学内:6181円 /時間
 - 学外:7875円 /時間
 - ※測定とデータ解析料込
- 依頼測定のみ対応
- 支援・対応など
 - 操作支援、測定アドバイス
 - 利用後の相談など



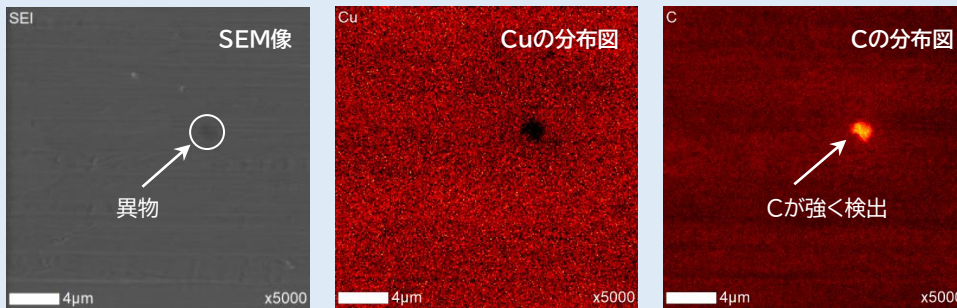
事例1 ・シリコンウェハー上の熱酸化膜(25 nm)の測定



※オージェ電子スペクトルは一般に微分スペクトルとして表現することが多い

- シリコンウェハー上の①熱酸化膜の測定を行った後、Arイオンスパッタリングで熱酸化膜を除去し、②シリコンウェハーの測定を行い、オージェ電子スペクトルの比較を行った
- 熱酸化膜とシリコンウェハーのスペクトル形状は大きく異なっており、オージェ電子分光法では化学結合状態を推定することも可能

事例2 ・Cu製ミクロングリッド表面に付着した微細な異物(stain)の測定



- 異物からはCが強く検出され、有機系の付着物と推定された
- SEM-EDS法等の特性X線を用いた測定では困難な極表面の微小部の測定が可能

装置利用

- ・PHI 710(アルバック・ファイ製)
- ・JAMP-9510F(日本電子製)

工学部

- 同軸円筒鏡型検出器で凹凸のある試料の測定が適する
- エンクロージャに格納されており、外部からの音響振動や温度変化の影響を受けにくい



PHI 710 (アルバック・ファイ製)
工学研究科 マテリアル・開発系 教育研究棟

- 静電半球分光器で高いエネルギー分解能を持つ
- 試料パーキングが付属し、迅速な試料交換が可能
- アクティブ磁場キャンセラーにより磁場変動の影響を軽減



JAMP-9510F(日本電子製)
青葉山新キャンパス レアメタル総合棟

特徴

固体表面に存在する、元素の種類、量、化学結合状態を分析する手法。イオンスパッタリングを併用して試料を削りながら分析することで、深さ方向の濃度分布を調べることも可能。

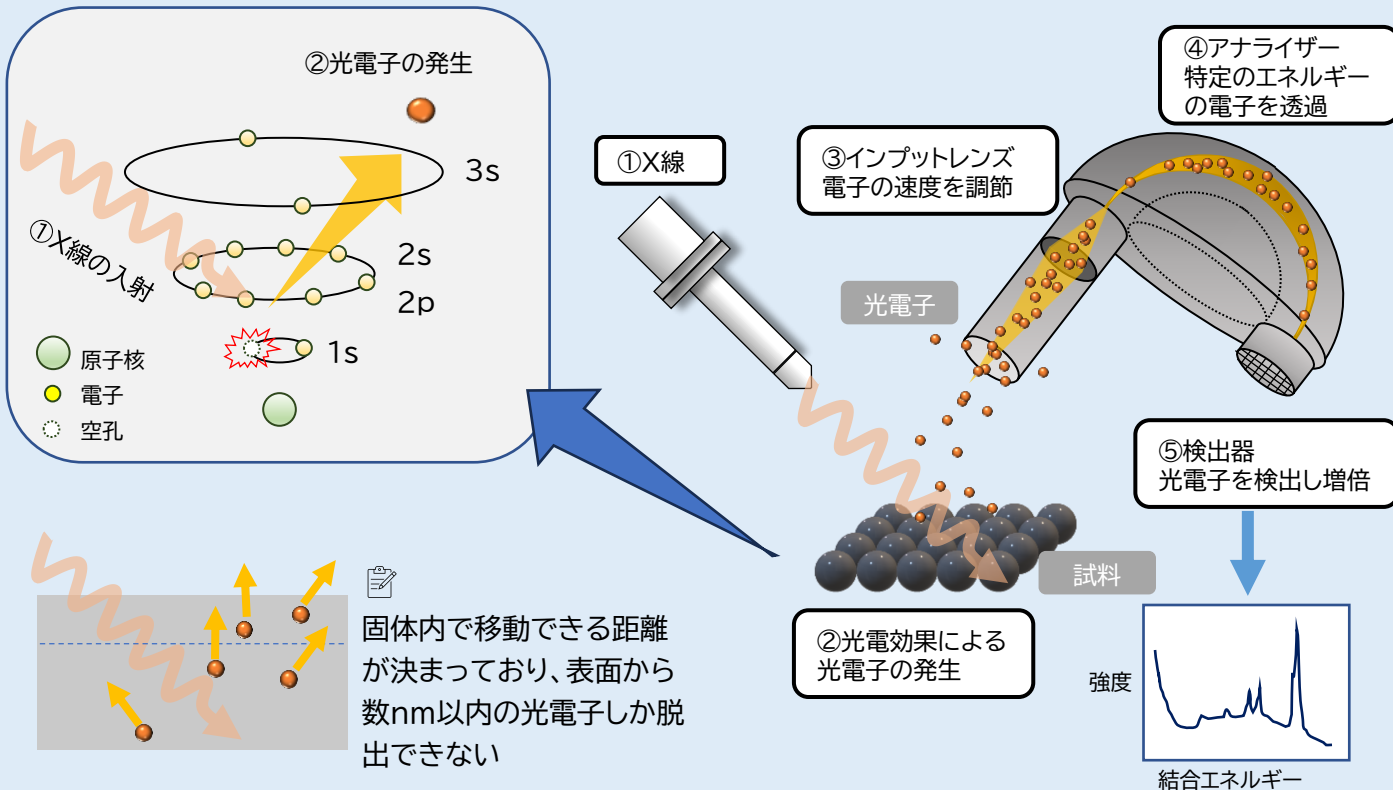
- 表面から数 nm以下の元素の組成、化学結合状態をほぼ非破壊で特定できる
- イオンを照射し試料を削りながら(スパッタリング)、表面から最大1 μm 程度の深さ領域の元素分布を測定できる ※測定場所は破壊される
- 試料を傾けることにより、試料を破壊せずに10 nm程度の深さまで化学状態の分布を測定できる
- 含有量の測定が可能 ※5%程度の誤差を含む
- 試料の導電性の有無によらず測定が可能 ※絶縁物には中和銃を使用
- 超高真空中で分析するため、水分や放出ガスを多く含む試料は測定できない
- 専用の試料移送容器を使用することにより、大気にさらさずに分析できる
- 分析面積は、10 μm ~数 mm径

原理

X線を試料に照射すると、光電効果により**光電子**が放出される。

光電子の運動エネルギーは原子間の結合エネルギーに対応しており、元素固有の値を持ち、化学結合状態によりわずかに変化する(化学シフト)。

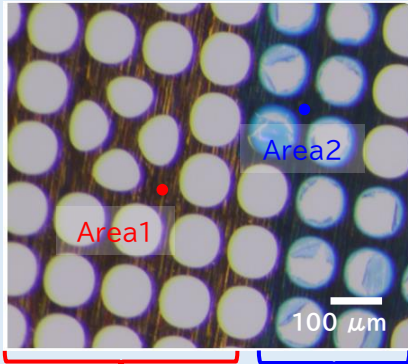
このエネルギーと量を計測することで、元素の種類と量、化学結合状態を特定する。



事例1

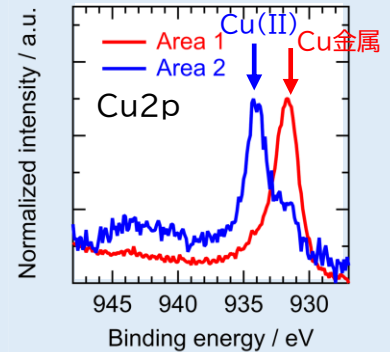
・蛍光青色インクとTEM用Cuマイクログリッドの分析

Cuマイクログリッドに蛍光インクを塗布したサンプル



塗布されていない部分

青色蛍光インクを塗布した部分



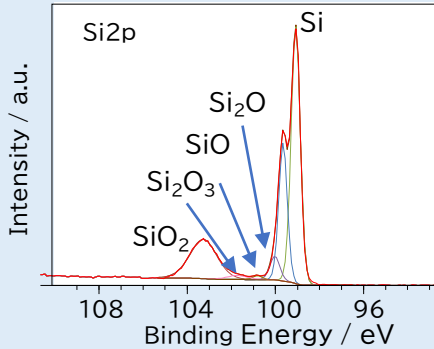
XPSナロースペクトル(Cu2p)

ピークエネルギーにより、Cuメッシュ由来のCu金属、蛍光インクに含まれるCu(II)を判別

事例2

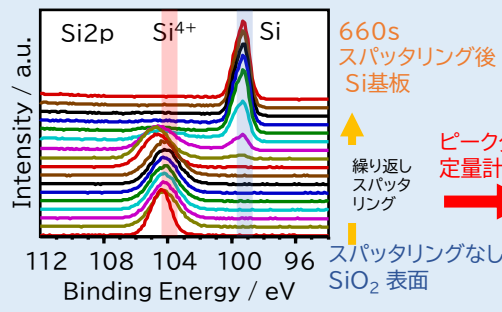
・シリコンウェハー(1:自然酸化膜、2:熱酸化膜(100 nm))の分析

1. シリコンウェハー(自然酸化膜)の化学状態分析 (SiとOの化学結合状態)

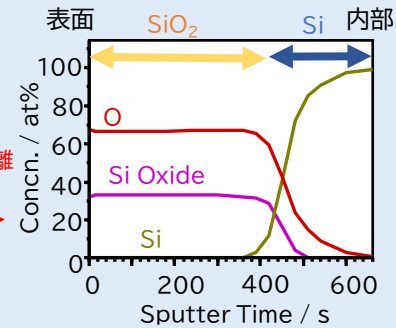


XPSナロースペクトル(Si2p)

2. シリコンウェハー(熱酸化膜)の深さ方向の化学状態別濃度分布



スペクトルの変化と元素の深さ方向の分布

100nm SiO₂
シリコン基板

装置利用

- ・PHI5000 VersaProbe II : MaSC, PHI5600 (アルバック・ファイ製) : 多元研
- ・AXIS-ULTRA (島津Kratos製) : 工学部、金属材料研究所
- ・Theta Probe (サーモサイエンティフィック製) : 工学部

工学部

MaSC

金研

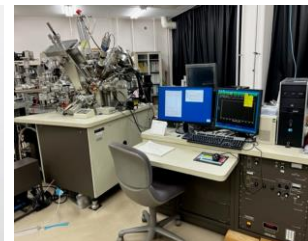
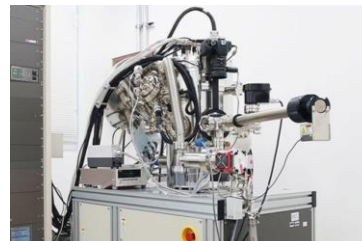
多元研

● 利用料金(税込)

学内:1500円 /時間~

使用する装置、利用者の所属によって異なります
別途、基本料金や技術料などがかかる場合もあり

● 依頼分析のみ対応の装置もあり



EPMA

Electron Probe Micro Analysis
電子線マイクロアナリシス

特徴

固体表面に何の元素が含まれているか(定性分析)、どのくらい含まれているか(定量分析)、どのように分布しているか(元素分布)を調査する分析手法。

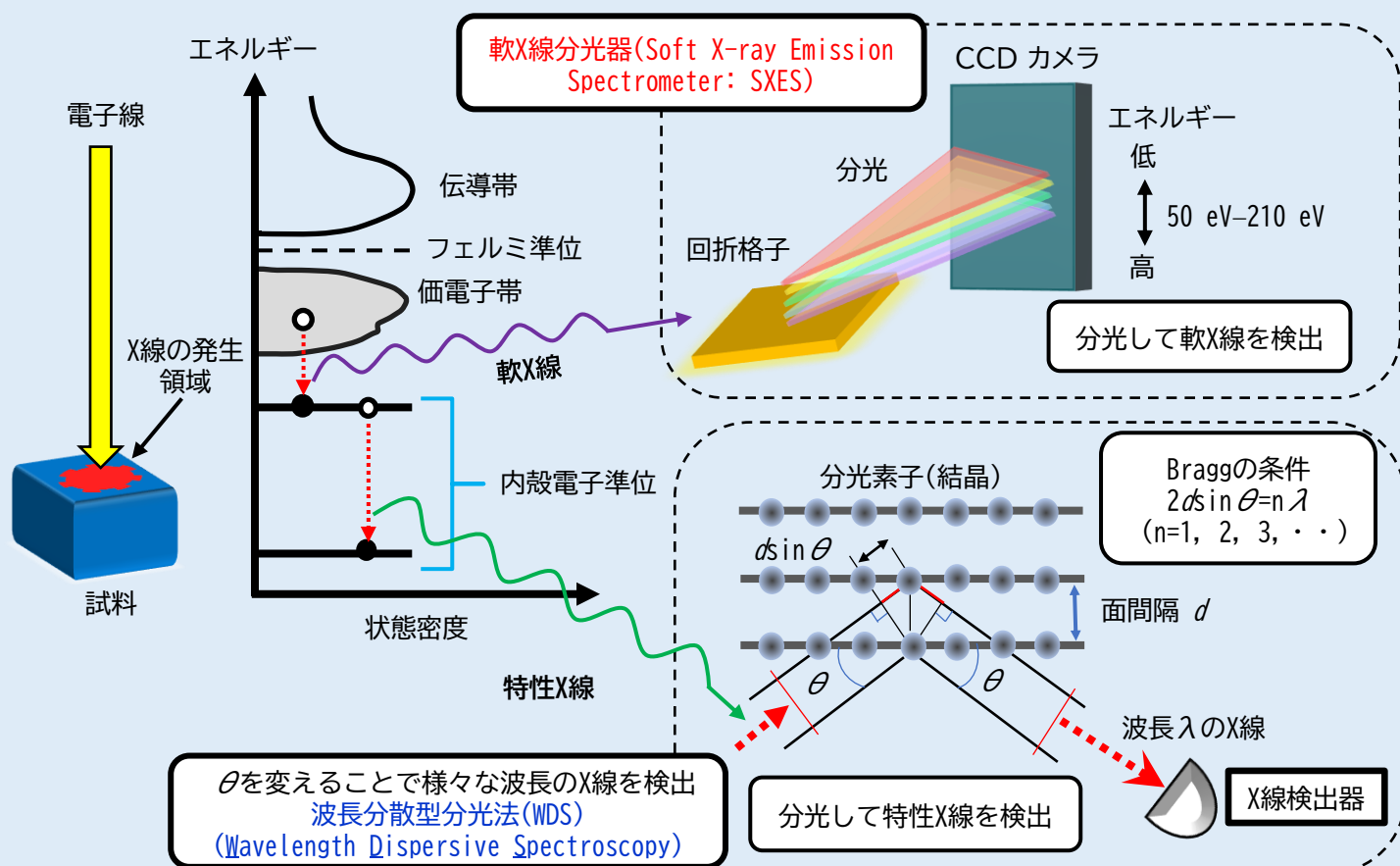
また、JXA-8530Fの場合、オプションの軟X線分光器(Soft X-ray Emission Spectrometer: SXES)でエネルギー分解能の高い化学状態分析も可能。

- (EPMA) 電子線を照射することで、一般的に固体試料表面から1 μm 程度の深さに及ぶ領域でのBe~Uの元素分析が可能。また、高い精度の含有量の測定が可能。
- (EPMA) 基本的に非破壊分析(電子線に弱い試料はダメージあり)
- (SXES) 電子顕微鏡の高い空間分解能を有しつつ、化学状態分析も可能となった。
- (SXES) 高いエネルギー分解能(約0.1 eV)を有することで価電子のエネルギー状態が得られる。
- (SXES) 試料の状態ではLiの化学状態分析も可能で、また化学状態のマッピング分析可能。
試料は乾燥の必要あり。導電性試料のみ測定可。(絶縁物はカーボンコーティング等必要)

原理

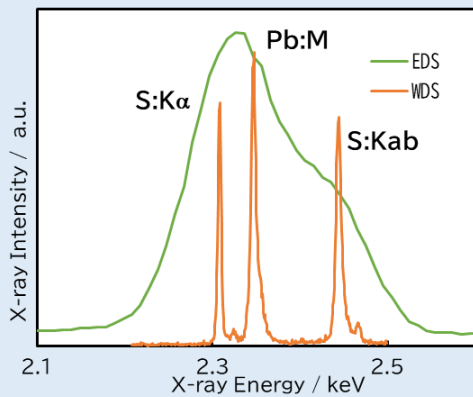
EPMA: 試料に電子線を照射した際に、**特性X線**が発生する。特性X線は原子によって固有のエネルギーを持つことから、分光素子で検出することで原子の種類を特定できる。

SXES: 回折格子とX線CCDカメラを使用することで、試料の含有元素から生じた**軟X線**を高いエネルギー分解能で分光することにより化学結合状態分析ができる。



事例1

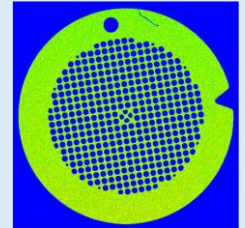
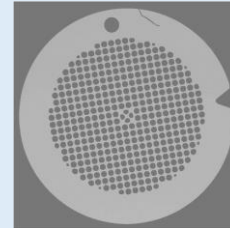
- ・EPMAによるエネルギー分散型X線分光法(EDS) vs WDSのエネルギー分解能
- ・TEM用Cuマイクログリットの広範囲Cu面分析



EDS vs WDSスペクトル(PbS:硫化鉛)

- EDSではエネルギー分解能が低い
⇒ PbとSのピーク分離が困難
- WDSは波長分解能が高い
⇒ ピーク分離が容易

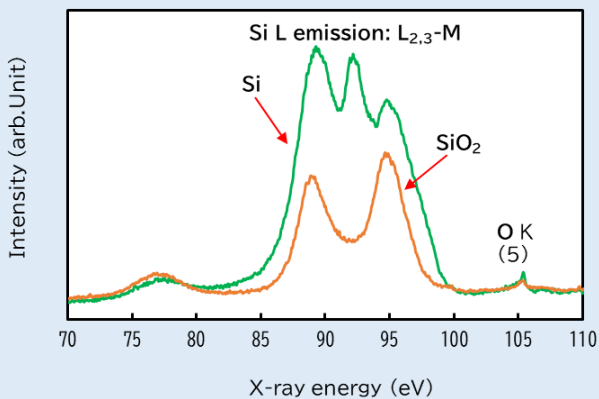
(左)反射電子像
(右)元素マッピング像 Cu K α
分析範囲 3.2 mm x 3.2 mm



元素分析(銅の分布)

事例2

- ・SXESによるシリコンウェハー上の熱酸化膜(100 nm)の化学状態分析



加速電圧:5 kV
照射電流:100 nA
測定時間:5 min

加速電圧:2 kV
照射電流:100 nA
測定時間:20 min

- 電子線の加速電圧を変化させることで、表面とバルクのスペクトルをそれぞれ測定することができる。(低加速電圧ほど得られる情報は浅くなる。)
- 加速電圧 5 kVではSi基板のスペクトルが、2 kVではSiO₂膜のスペクトルが観察された。

SiとSiO₂のSi L発光の違い

装置利用

- ・FE-EPMA JXA-8530F (日本電子製) : 金属材料研究所、産学連携先端材料研究開発センター(MaSC)
- ・EPMA-1720HT(島津製作所製) : 工学部

工学部

MaSC

金研

JXA-8530F

- 分析元素範囲: ⁵B~⁹²U
- X線分光器数:WDX4ch
- SXES(MaSC)
- EBSD:電子後方散乱回折(金属材料研究所)



1720HT

- 分析元素範囲:⁵B~⁹²U
- X線分光器数:WDX5ch
- 高いX線取り出し角度(52.5°)のため半球の穴の底の異物などの分析可能



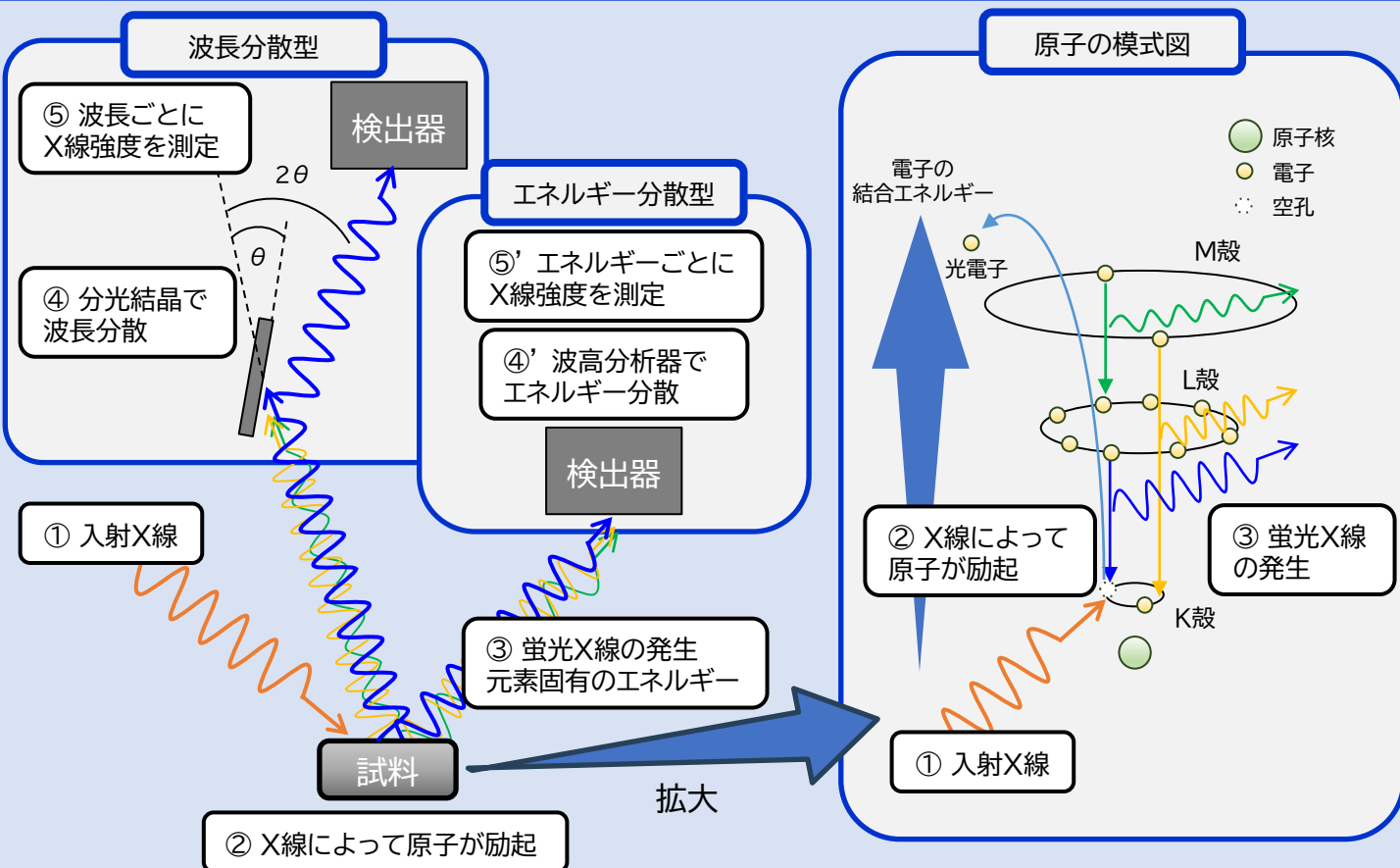
特徴

固体・液体に含まれる元素をX線を用いて非破壊で特定する分析手法。
元素の種類(定性)だけでなく、おおまかな量(半定量)を分析可能。
濃度が既知の標準試料を用いることで正確な定量分析が可能。

- 固体・液体に含まれる元素の種類を非破壊で特定できる ※一部の元素を除く
- 元素のおおまかな含有量も測定可能(半定量分析) ※定量分析には標準試料が必須
- 導電性の有無によらず、前処理をしなくても測定できる ※検出効率向上には前処理が必要
- 測定対象は微量の粉末から鉱石、電子基盤、オイルや水溶液と多岐にわたる
- 測定時間は数十秒から十数分程度と短く、多試料の自動測定が可能 ※一部の装置を除く
- 測定手法で波長分散型分光法(WDX)とエネルギー分散型分光法(EDX)に分けられる
- WDXは高分解能のため複雑な組成の分析に秀でて、EDXは数十秒からの迅速測定が可能

原理

X線を試料に照射すると、元素固有のエネルギーを持った**蛍光X線**が発生する。
蛍光X線の波長やエネルギーと強度を測定することで、元素の種類と量を特定できる。
検出方法によって、エネルギー分散型と波長分散型に分けられる。

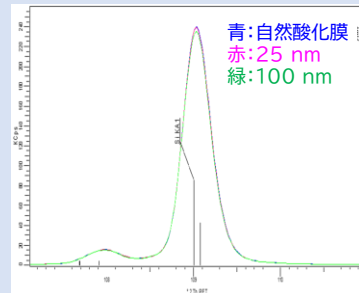
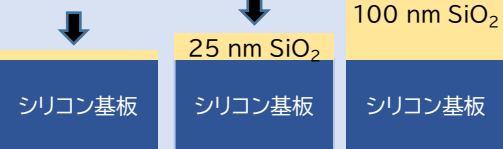


事例1

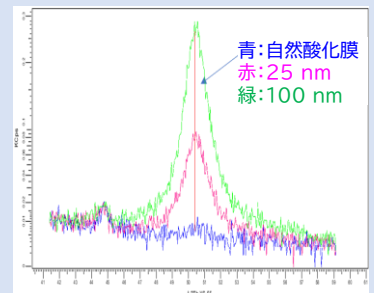
・シリコンウェハーの定性分析(自然酸化膜、25 nm, 100 nm熱酸化膜)

- 大気中で形成した酸化膜(自然酸化膜)
- 酸素雰囲気中の加熱で形成した酸化膜(25 nm)
- 酸素雰囲気中の加熱で形成した酸化膜(100 nm)

測定方向



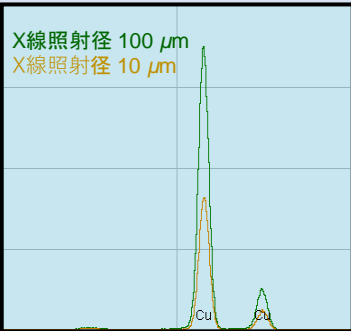
Siの蛍光X線スペクトル



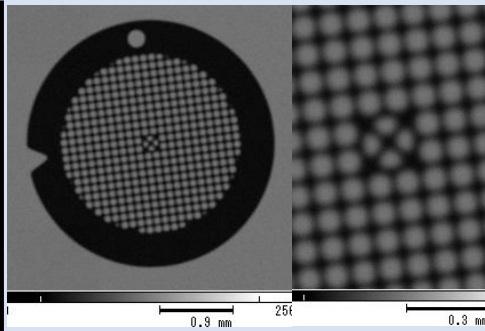
Oの蛍光X線スペクトル

事例2

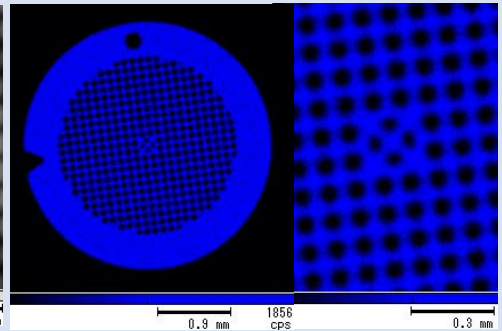
・TEM用Cuミクロングリッドの定性分析・元素分布



Cuの蛍光X線スペクトル



透過X線像



Cuの2次元分布

分布量

装置利用

- ・波長分散型XRF(Bruker AXS S8 Tiger, Rigaku Supermini)
- ・エネルギー分散型XRF(HORIBA XGT-5000)

工学部

通研

波長分散型



- 真空またはHe雰囲気中で固体・粉体・液体が測定可能
- 試料を自動で交換できるため複数試料の連続測定が可能
- C(炭素)～U(ウラン)またはF(フッ素)～Uが分析可能

エネルギー分散型



- 大気雰囲気中で測定可能
- X線を細くして微小部の測定が可能
- 元素の2次元分布の測定が可能
- Na(ナトリウム)～Uが分析可能

Q&A

Q1 分析できない試料はありますか。

A1 高真空内で分析するため、液体試料やガスを多く放出する試料はできません。
(一部のXRFでは測定可能です)

Q2 分析を依頼するにあたって、必要な情報を教えてください。

A2 分析の目的、内容、試料数、大きさ、含有元素、濃度、破壊の可否、希望納期など、できるだけ多くの情報を教えてください。また、安全性を確認できない分析には対応しかねます。

Q3 試料取り扱いの注意点を教えてください。

A3 試料は素手で触らず、清浄なピンセットで分析面に触れずにお取り扱いください。また、印を付ける場合は、担当者にご相談ください。マジックインキ等の使用ができない場合もあります。

Q4 試料の受け渡しはどのようにすればよいですか。

A4 薬包紙に包むか、清浄なプラスチック容器に動かないように軽く固定などして、表面汚染と破損の防止対策を行った上で、直接持ち込むか、学内便でお送りください。

Q5 測定後の試料は返却してもらえますか。

A5 可能です。切断した小切片等も返却希望の場合はあらかじめご連絡ください。ただし、エッチング等を行った場合は、一部損傷を受けていることをご了承ください。

Q6 立ち合い分析はできますか。

A6 可能ですが、感染症の流行等により制限する場合があります。

Q7 利用料金はいくらかかりますか。

A7 使用装置や分析目的によりますので、予めご確認ください。

基本的に、事前の相談が必要です。

分析の流れ

お問い合わせ

コアファシリティ統括センターにご相談ください。研究基盤利用相談窓口相談フォームがございます。
<https://www.cfc.tohoku.ac.jp/contact/>
総合技術部で内容を確認し、適切な部門から返信いたします。

打ち合わせ

実際に対応が可能か、サンプルや測定内容について詳細にお伺いいたします。
サンプルの作製方法や形状、数量、組成、取り扱い上の注意点、また具体的にどのようなデータが必要なのか(定性 or 定量分析など)できるだけ多くの情報をお知らせください。
使用装置や測定内容によっては、使用料金等がかかりますので、手続き等をご案内いたします。

分析・解析

分析・解析を行います。
ご希望があれば立ち合い分析も可能です。

報告

データをご報告いたします。ご質問やご要望があれば、追加で対応いたします。

お問い合わせ



コアファシリティ統括センター
研究基盤利用相談窓口

<https://www.cfc.tohoku.ac.jp/contact/>



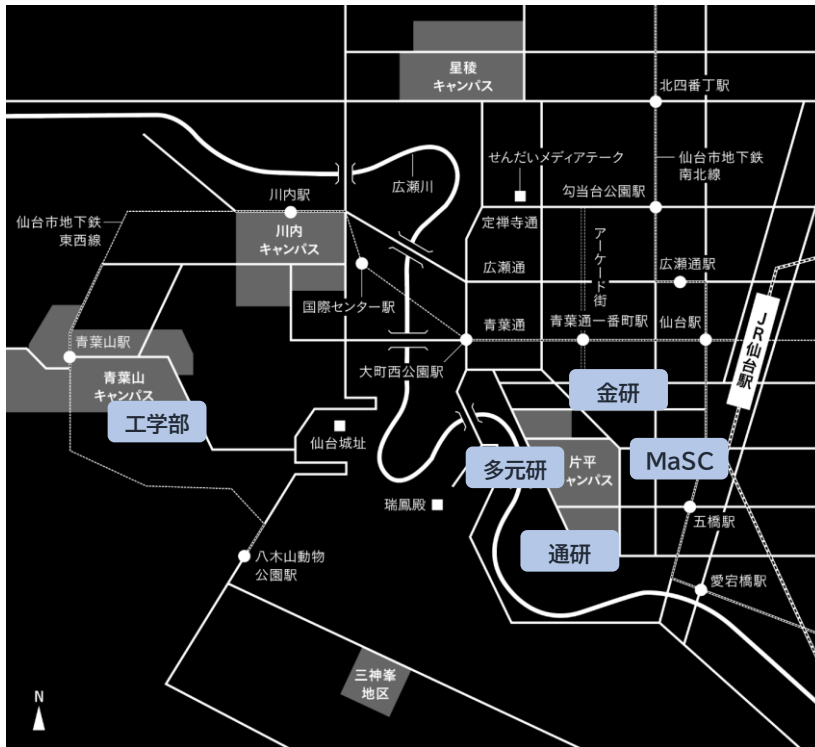
お問い合わせ



Tohoku University

コアファシリティ統括センター
研究基盤利用相談窓口

<https://www.cfc.tohoku.ac.jp/contact/>



掲載データ取得装置設置部局

片平キャンパス

金研: 金属材料研究所

多元研: 多元物質科学研究所

通研: 電気通信研究所

MaSC: 産学連携先端材料研究開発センター

青葉山キャンパス

工学部: 工学部・工学研究科

東北大学 事業支援機構 総合技術部

〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1

<https://www.tech.tohoku.ac.jp/>

発行日: 2023年12月13日

分析・評価・観測群 表面分析チーム