

XPS における Ar イオンエッチングの功罪 ～ 鉱物試料分析時の気づき～

○杉山 博則^{a)}、山戸 博晃^{a)}、下野 慎也^{a)}

^{a)}金沢大学 総合技術部 機器分析部門

1.はじめに

本学に設置された X 線光電子分光装置(XPS)「JPS-9010MC」(日本電子製)は、2016 年 3 月に導入された学内唯一の共用 XPS 装置である。本装置はナノマテリアル研究所の教員が管理責任者として運用しており、総合技術部機器分析部門に所属する技術職員 3 名が、維持管理および測定支援業務を担当している。

XPS は超高真空下での測定を必要とし、試料搬送や装置の立ち上げ・終了操作など、操作が煩雑な面もある。そのため、初めて利用する研究室や学生・教員に対しては、操作説明や測定時の支援が必要となる。これらのサポートも技術職員の重要な業務の一つである。近年では、装置管理者の研究グループ以外からの利用も増加傾向にあり、装置の学内での認知度が徐々に高まりつつある。

今回、放射化学研究室の学生より「石鉄隕石中の鉄の化学状態を分析したい」との技術相談を受け、初めて XPS を利用する研究室であったことから、試料調整方法、測定準備、当日の操作支援など多岐にわたる技術対応を行った。分析対象となったのは石鉄隕石および比較用のカンラン石であり、両者に対して Ar イオンエッチングによる前処理を実施した。この処理により、表面を清浄化できる一方で、元素の化学状態が変化する可能性が示唆される結果が得られた。

本報告では、カンラン石をモデル試料として用い、XPS 測定における Ar イオンエッチングの影響について検討した結果を紹介する。

2.JPS-9010MCおよび維持管理・測定サポート業務について

JPS-9010MC(図 1)は、日本電子製の X 線光電子分光装置(XPS)である。本装置は、Mg/Al ツインターゲット X 線源を搭載しており、測定対象に応じて X 線源を適宜切り替えることが可能である。加えて、フラッドガン、高速エッチングイオン銃、X 線モノクロメータ、マイクロ分析ユニット、さらにガスクラスタイオンビームユニット(GCIB)など、多様なオプション機能を備えている。試料の深さ方向分析を目的とした試料駆動ユニットも装着されており、自動デプスプロファイル測定にも対応している。



図 1 日本電子 JPS-9010MC

本装置は 2016 年 3 月に導入されて以降、当時の理工研究域所属の技術職員 3 名によって、維持管理、運用および測定サポートが行われてきた。業務の一環として、月に 1 度の定期作業日を設定し、エネルギー較正や使用頻度の低い X 線ターゲットの焼き出し、さらには測定技術の研鑽などを実施している。2018 年に総合技術部が設置された後も、機器分析部門に所属する同 3 名の技術職員が本装置の管理業務を継続して担当している。

近年では運用コストの見直しも進められており、昨年度には Ar ガス購入費用の削減を目的として、高速エッチングイオン銃(従来:10 L, G3 グレード)および GCIB ユニット(従来:47 L, G1 グレード)に使用する Ar

ガスを、10 L 規格の G1 グレードに統一するための供給経路改修工事を実施した。あわせて、腐食の進行していた冷却水配管の改修工事も行い、装置の安定運用に資する対応を行っている。

3. 鉱物(カンラン石)試料の準備および測定

分析には、放射化学研究室より提供された粒径約 5 mm のカンラン石試料を用いた(図 2)。提供された複数の粒の中から、比較的大きく、平坦な表面が得られやすいものを選定し、研磨装置により機械的に加工した。仕上げには、粒度 P4000 の SiC 耐水研磨紙を用い、最終的に厚さ約 1 mm の板状に成形した。得られた平滑な表面は、XPS 測定における測定精度と再現性の確保に寄与する。

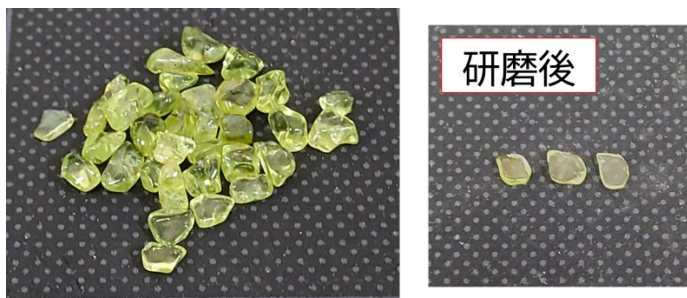


図 2 カンラン石(研磨前および研磨後)

研磨後の試料は、導電テープを用いて XPS 試料ホルダーに固定し、測定中はフラッドガンによる帯電中和を併用した。本研究では、Ar イオンエッチングの影響を評価するため、準備した試料に対して以下の 3 条件で測定を行った。

1. 未処理(エッチングなし)
2. Ar イオンエッチング 1 回処理後(800V、60 秒、間欠エッチングレート 50%)
3. Ar イオンエッチング 2 回処理後(同条件で繰り返し処理)

これにより、エッチング処理の有無および処理回数が元素の化学状態やスペクトルに与える影響について比較検討を行った。

4. 鉱物(カンラン石)試料の測定結果および考察

図 3 に、Ar イオンエッチングの処理回数(0 回、1 回、2 回)を変化させた際の Wide scan スペクトルを示す。エッチング未処理(0 回)の試料では、表面に存在する C 1s(カーボン)由来のピークが顕著であり、カンラン石の主成分である Mg、Si のピークは比較的小さかった。一方、エッチング回数を重ねるごとに、C のピーク強度は低下し、Mg や Si のピーク強度は増加する傾向が見られた。また、エッチング後のスペクトルには Ar(Ar 2s, 2p)由来のピーク、および Fe(Fe 2p)由来のピークが現れたことから、Ar イオンエッチングによって表面の炭素汚染が除去され、基材に含まれる元素がより明瞭に観測されたものと考えられる。

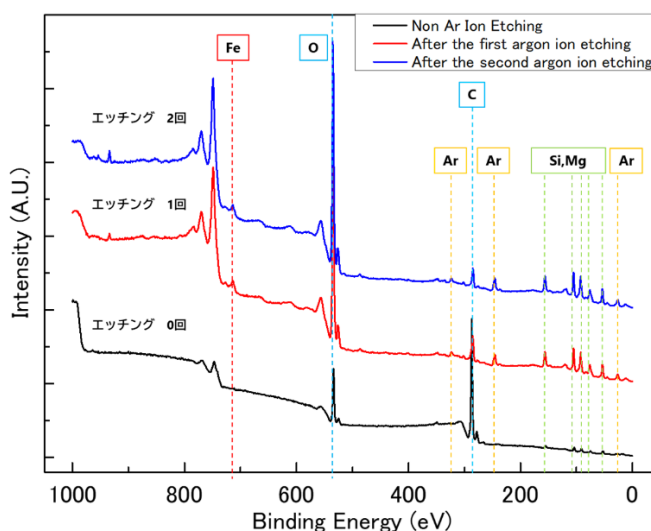


図 3 Wide scan 測定結果

さらに、Fe の化学状態の評価のため、Fe 2p_{3/2} 領域の Narrow scan スペクトルを取得した。エッチング 1 回処理後のスペクトルでは、Fe²⁺に由来する約 712 eV 付近のピークに加え、金属鉄(Fe⁰)に由来する約

708 eV 付近のピークが確認された。カンラン石には本来含まれない Fe^0 が検出されたことから、Ar イオンエッチングによって部分的な還元反応が起こり、 Fe^{2+} が Fe^0 に変化した可能性が示唆される。同様のピーク構造は 2 回目のエッチング後にも観測されたが、708 eV 付近の Fe^0 ピークの相対強度はさらに増大しており、エッチング回数に比例して還元が進行していることがうかがえた。

これらの結果から、Ar イオンエッチングは表面に吸着した汚染物質(例:炭素化合物)の除去に有効である一方、処理条件によっては、試料自体の化学状態を変化させるリスクがあることが明らかとなった。また、スペクトル中に Ar のピークが現れたことから、 Ar^+ イオンが試料表面に取り込まれている可能性も示唆された。

特に、カンラン石のように多様な金属イオン(例: Fe^{2+})を含む鉱物試料では、還元反応や構成元素の状態変化に留意する必要があり、Ar イオンエッチングの処理条件は慎重に検討すべきである。本結果は、鉱物や酸化物系材料の XPS 分析において、前処理工程が分析結果に与える影響を考慮する重要性を示している。

5. まとめ

本報告では、鉱物試料(カンラン石)を用いて、XPS 測定における Ar イオンエッチング処理の影響を評価した。Wide scan の結果から、エッチングによって表面の炭素汚染が除去され、Mg や Si などの構成元素のピーク強度が増加することが確認された。一方、Narrow scan により、 Fe^{2+} に加えて本来カンラン石中に存在しない Fe^0 由来のピークが観測され、エッチング処理が試料中の鉄の化学状態に変化を与える可能性が示唆された。

さらに、エッチング回数の増加に伴い Fe^0 の割合が増加する傾向も確認され、 Ar^+ イオンによる還元作用や Ar の取り込みといった副次的な影響も明らかとなった。これらの結果から、Ar イオンエッチングは表面清浄化に有効な手段である一方で、試料の化学的・構造的性質を変化させるリスクも内在していることが分かった。

特に、多様な金属元素を含む鉱物試料においては、測定結果の解釈に大きな影響を与えうるため、エッチング条件の最適化と、事前の検討が不可欠であることが示された。

謝辞

本実験を実施するにあたり、サンプルを提供していただいた金沢大学理工研究域物質化学系教授佐藤先生、放射化学研究室和泉様に深謝いたします。