

走査型赤外顕微鏡(SIRM/IR μ s)の表面分析への応用

Application to surface analysis using Scanning Infrared Micro-probe/IR μ s

Will Wihlborg

Microscope Product Manager, Spectra-Tech Inc.

(株)エス・ティ・ジャパン 喜多川 信義

S.T. Japan Inc. Nobuyoshi Kitagawa

表面分析装置の代表的なものとしてSEM, SIMS, XPS(ESCA)等がよく知られており、その高い空間分解能で1ミクロン以下の原子情報を得ることができることから表面分析では欠かせない装置になっている。しかし、表面の分子構造についての情報は取りにくいという欠点も見逃せない。

一方、赤外顕微鏡を使った分析法が、分子情報を多く与えていることから、有機分析のみならず無機分析にも広く利用されている。しかし、通常の反射対物鏡を用いた測定では、表面分析に於ける感度に問題があり、十分な情報をとることができなかった。それを解決したのが高感度反射対物鏡とATR反射対物鏡を用いた測定である。

これらを利用した測定例と比較データを以下に示し、その優秀性を説明する。

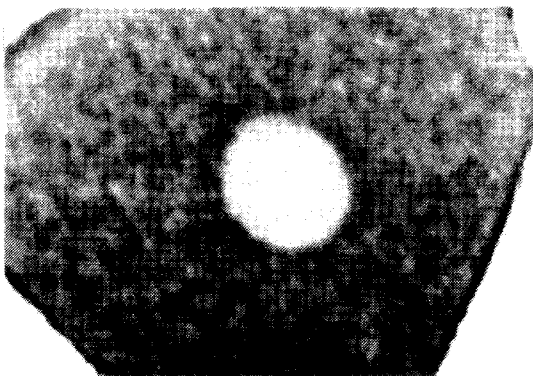


Fig. 1 異常部の写真

1) 面分析の代表例—透過測定によるフィルム異常部(Fig. 1)のマッピング測定。写真用フィルムのこうした異常部は、よく見られるユー

ザーからのフィルム会社に持ち込まれるクレーム例である。

Fig.2に正常部と異常部の透過スペクトルを示す。(異常部に現れる) 1730cm^{-1} と 972cm^{-1} のピーク強度比を異常部位付近についての3DプロットをFig.3に示した。このことから異常部位に異物が付着したのではなく、単純な酸化が起きていることを示していることがわかる。

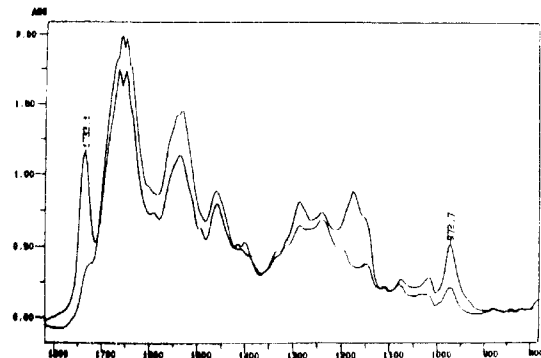


Fig. 2 正常部と異常部のスペクトルの比較

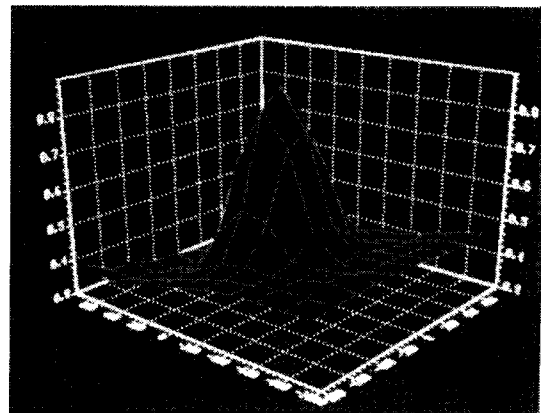


Fig. 3 1733cm^{-1} と 972cm^{-1} Peakの比による3Dプロット

2) 線分析の代表例-三年間外気に晒したペットボトルの表面から内部へのラインマップ。

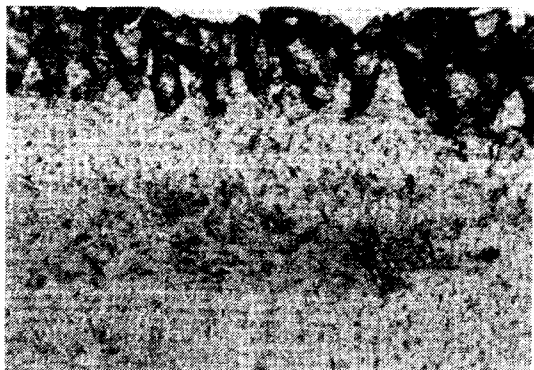


Fig. 4 サンプルの断面の顕微鏡写真

サンプル表面(写真上側)、表面から400 μm 及び1mm入った位置でのスペクトルを代表例としてFig. 5に示した。また表面から各深さにおける1712 cm^{-1} と1163 cm^{-1} のピークの強度比をプロットしたものをFig. 6に示した。深さ1mm以上では、その比は殆ど変化が認められなかったため、このプロットから酸化による変化が表面から3年間で徐々に1mm強起こっている事が推測できる。

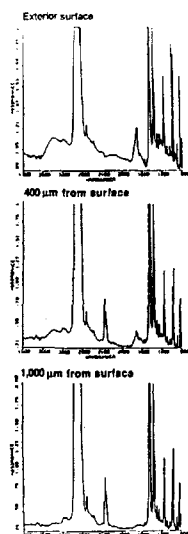


Fig. 5 上から外側のスペクトル、表面から400ミクロン、1mm入ったスペクトル

3) 反射吸収法(RAS)の限界-ポリエチレンフィルム薄膜の透過測定と反射測定(RAS)でのピーク強度の比較。

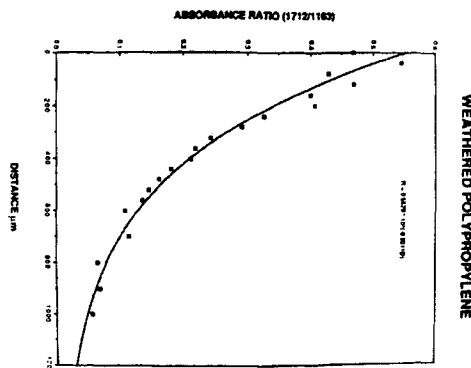


Fig. 6 1163 cm^{-1} と1712 cm^{-1} のピーク比によるプロット

反射測定における代表的な方法にRAS反射吸収法がある。下の表は0.15ミクロンのポリエチレンフィルムの透過測定と反射測定(RAS)でのピーク強度の比較である。よく反射をする金属等のサブストレート上のサンプルは、一定の厚みがあるとRAS法により良好なスペクトルが得られることはよく知られている。しかし、0.15ミクロンのように薄いサンプルだと逆に強度が透過より下がってしまうことを図7のデータが示している。(T/RASが1より大きい。)この限界を克服したのが高感度反射法である。

Table 1. Comparison of the infrared spectrum of polystyrene by transmission with that by reflection-absorption for a thin film.

Data type	Polystyrene absorbance band (cm^{-1})			
	2925	1601	1455	700
Wavelength (μm)	3.418	6.246	6.872	14.85
Thickness				
micrometers	0.15	0.15	0.15	0.15
wavelength / micrometers	0.0438	0.0240	0.0218	0.0101
Absorbance				
Transmission (T)	0.0145	0.0029	0.0102	0.035
Reflection-absorption (RAS)	0.0075	0.0009	0.0018	0.001
Ratio (T / RAS)	1.93	3.22	5.67	35

Fig. 7 薄膜測定に於ける透過と反射(RAS)のスペクトル強度の比較表

Fig. 8に新しく開発された高感度反射対物鏡の光学図を示した。理論的に極薄膜では、微弱な反射光強度の増強することが知られている65度から85度の入射光を取り出すことを実現している。

4) 高感度反射測定例-高感度反射対物鏡を用いたハードディスク上のルブリカント(油皮膜)

GRAZING ANGLE MICROSCOPE OBJECTIVE

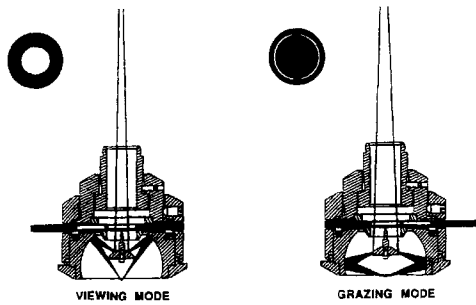


Fig. 8 高感度反射対物鏡の光学図

の検出。

ハードディスク上のルブリカント等ごく薄いサンプルには、高感度反射法が有効な手段であり、この手法が反射対物鏡で行えるのが理想であるの言うまでもない。以下にその高感度反射対物鏡（GAO）と通常の反射対物鏡（15Xオブジェクトィブ）を使って取ったスペクトルの比較を示す

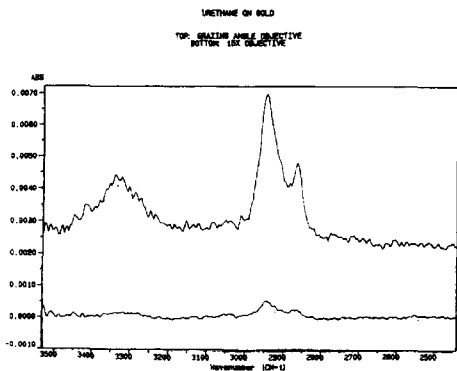


Fig. 9 金ミラー上のウレタンのGAOと15Xオブジェクトィブでの比較

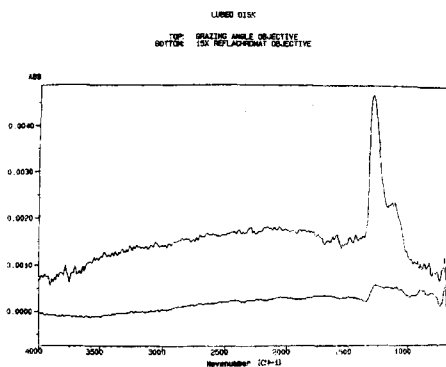


Fig. 10 ハードディスク上ルブリカントのGAOと15Xオブジェクトィブでの比較

(Fig. 9-11)。高感度反射法の優秀なことが明瞭に示されている。測定可能な厚みは、サンプルの状態によるが、シングル・オンストロームまで可能になってきている。数十オンストロームは、何れ問題なく測定可能である。

また、この高感度反射対物鏡を使ったマッピング測定で薄膜や、ハードディスク等の面分析が可能になったことも特筆できる。

5) 顕微ATRオブジェクトィブの特徴と測定例 - 顕微ATR法

顕微ATR法で重要な点は、他の測定法でも同様だが、目で見てサンプルを特定できるか否かである。また、定量における信頼性は、サンプルとクリスタルの接触の度合いで決まってくる。従って接触状態が確認出来る事も重要な要素になってくる。これらを全て満たすATR反射対物鏡が新たに開発されたので紹介する。

ATR測定で欠かせないのが潜り込み深さである。(試料と測定目的によってクリスタルを選択できる。)下に各クリスタルの屈折率と潜り込み深さの関係を示す。

クリスタルの屈折率と潜り込み深さの関係
(サンプルの屈折率1.5, 1000cm^{-1} に於ける)

	Depth of Pen.	RI
Diamond ATR Objective	$2.0 \mu\text{m}$	2.4
ZnSe ATR Objective	$2.0 \mu\text{m}$	2.4
Ge ATR Objective	$0.66 \mu\text{m}$	4.0
Ge Slide-on(w/15X Obj)	$1.65 \mu\text{m}$	4.0

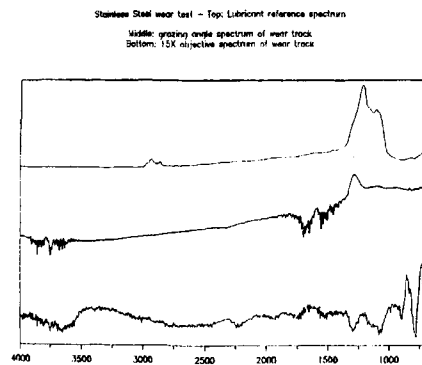
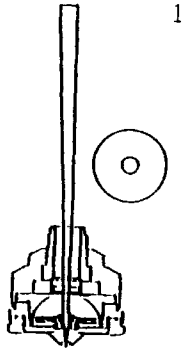


Fig. 11 スチールワイヤー上のルブリカントのGAOと15Xカセグレンでの比較

このATR対物鏡（カセグレン）には、3種類のモードがあり、下にそれぞれの光学図を示す。

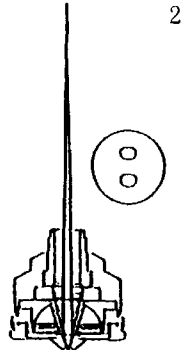
1. 可視モード

半球のATR結晶を通してサンプル位置を特定する。結晶をレンズとして使っているので像が鮮明である。また、暗視野も利用出来、反射光のみでは、見にくいサンプルも容易に特定出来る。



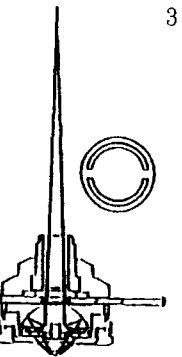
2. コンタクト・モード

ステージを上げる事によりサンプルを結晶に接触させる。結晶がサンプルに接触する前は、結晶の表面が見えている。サンプルが結晶に接触するとクリティカルアングルが崩れて暗くなる。それにより、サンプルの接触が確認出来る。



3. ATRモード

スライド・アパーチャーをATRモードに切り替え測定する。37から50度の光のみを入射させるのでスペクトルに歪み（ディストーション）が起こらない。



以下のスペクトルは、ZnSeとシリコン結晶を使いそれぞれ厚みの分かっているフィルムをフロッピーディスクの上に置き測定した例である。(Fig.12-1~4)これらのデータから、もぐり込みが、サンプルの厚み以上であっても表面膜のスペクトルが確実に測定されており、下地の影響を受けていないことがわかる。このことから、かなり薄いサンプルに対応出来ることが推測でき、通常のATR側がある程度以上の厚みを要することと対照的である。

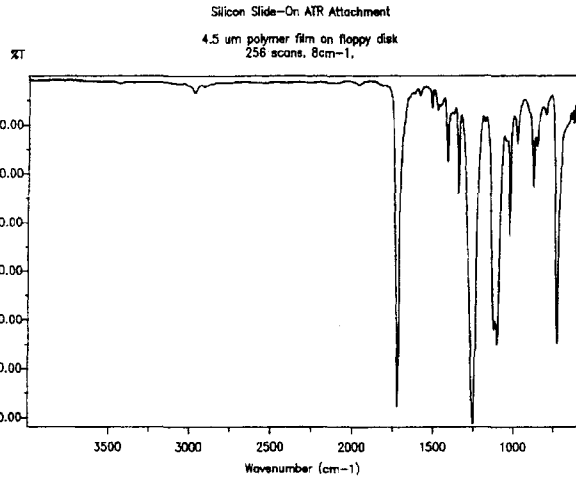


Fig.12-1 4.5um Film w/Silicon Slide-on

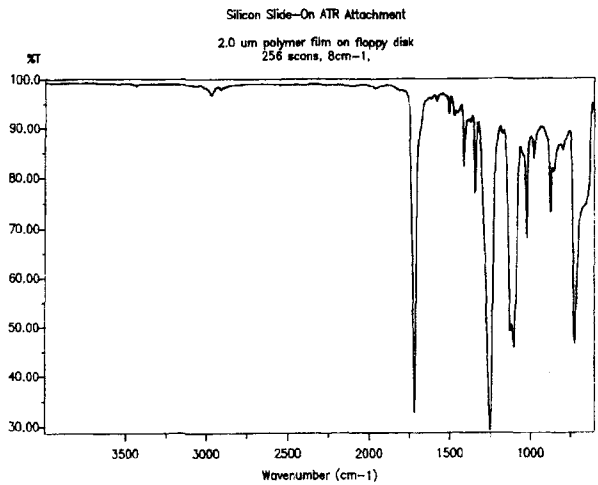


Fig.12-2 2um Film w/Silicon Slide-on

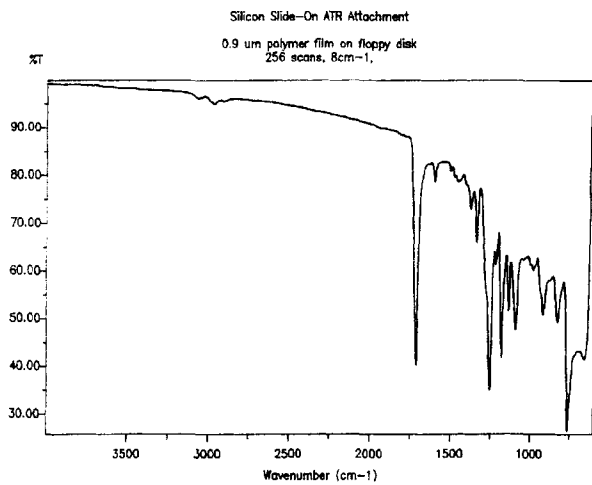


Fig.12-3 0.9um Film w/Silicon Slide-on

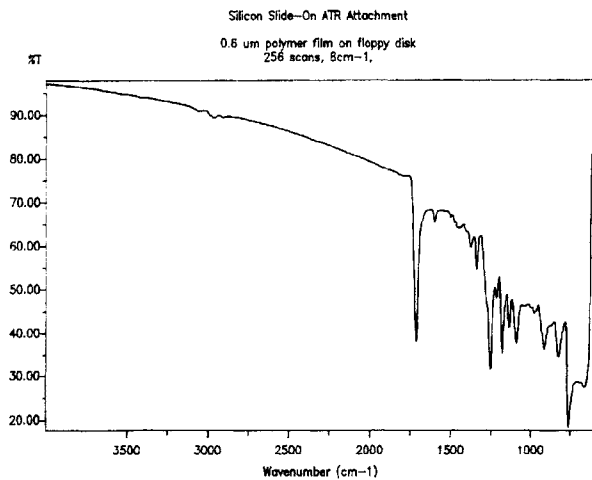


Fig.12-4 0.6μm Film w/Silicon Slide-on

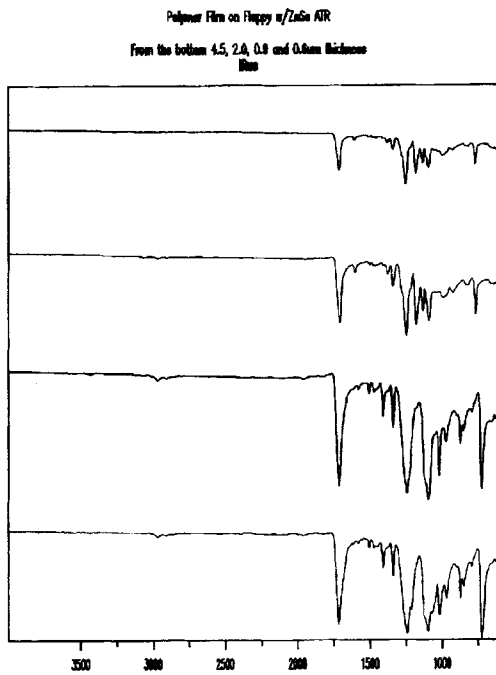


Fig.13 4.5, 2.0, 0.9 & 0.6μm Film/ZnSe ATR Objective

Fig.13はより潜り込みの大きなZnSeを用いて同様な測定を行った結果を示した。Fig.12と同じく極薄膜での測定が可能であることを示している。

高感度ATR測定は透過スペクトルに比べてよりフッ化物の情報が多。例えばFig.14に示したように透過でとった方では、見落してしまうCF結合に基づく特性吸収が1200cm⁻¹付近にはっきり観測される。

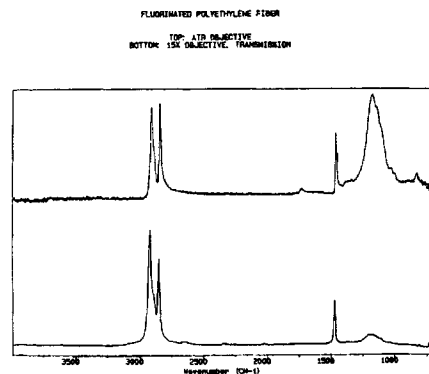


Fig.14 フッ化物処理したポリエチレン・ファイバーのATRスペクトルと透過スペクトル

また、カーボン等の高い屈折率を持ったサンプル測定では、Geのような高い屈折率のクリスタルが有効である。以下に、ZnSeとGeでのカーボンを多く含んだサンプルでの測定比較を示す。(Fig.15) 図からわかるようにGeのクリスタルの方が格段に優れている。

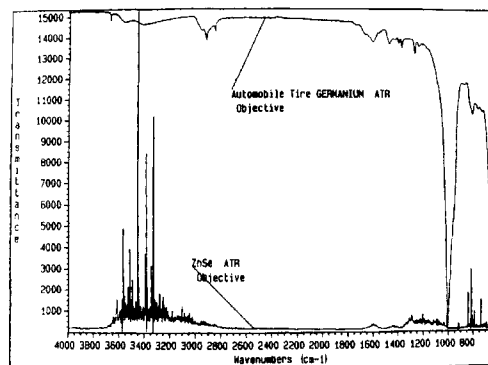


Fig.15 ZnSe & Geの比較

ATR測定には、密着性の点から疑問視する向きが多い。そこでコンタクトアラートと呼ばれる圧力センサーを使って定量実験を行った。接触圧を一定になるよう調整して7ヶ所を測定した結果をFig.16に示した。これらのデータ誤差は、0.1%以内であった。このことは、ATR法を用いた定量測定が可能であることを示している。

これら全ての測定は、SIRM/IR_μs(Spectra-Tech社製)で行った。この装置は現在ステージを動かして行うマッピング(Fig.1~6)の他に、同一箇所を測定しその経時変化をプロット出来る

機能も記載しているが、その測定の紹介はまたの機会に行うことにする。

最後に、装置の光学図 (Fig.17) を示す。

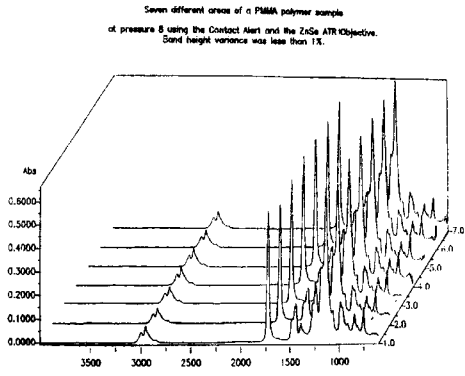


Fig.16

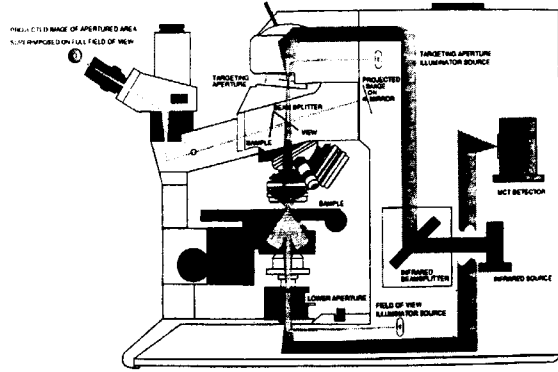


Fig.17