

ー表面分析実用化セミナー'11ー

「日常的な分析業務における JIS 並びに ISO 規格の利用」 の質疑応答集

永富 隆清*

大阪大学 大学院工学研究科 生命先端工学専攻 物質生命工学講座

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

*nagatomi@mls.eng.osaka-u.ac.jp

(2011 年 8 月 26 日受理)

2011 年 7 月 20 日 (水) (東京地区) 並びに 7 月 22 日 (金) (大阪地区) に、表面分析研究会 (SASJ: Surface Analysis Society of Japan) 主催 (VAMAS (The Versailles project on Advanced Materials and Standards) TWA (Technical Working Area)-2-SCA (Surface Chemical Analysis) 国内対応委員会 共催) で「ー表面分析実用化セミナー '11ー 日常的な分析業務における JIS 並びに ISO 規格の利用」と題したセミナーを開催しました。本セミナーでは、表面化学分析 (特に、X 線光電子分光法 (XPS: x-ray photoelectron spectroscopy), オージェ電子分光法 (AES: Auger electron spectroscopy) 並びに二次イオン質量分析法 (SIMS: secondary ion mass spectrometry)) に関する日本工業規格 (JIS: Japanese Industrial Standards) と国際標準規格 (ISO: International Organization for Standardization) に関して、既に成立している規格から日常業務において最も重要と考えられる規格を選択し、各規格を理解するために必要な基本的な事項から実際の使い方まで、実用的な観点からの解説を行い、日頃の分析業務へ JIS 並びに ISO 規格を活用できるようになることを目指しました。本年度のセミナーでは講師として、実際に日常的な分析業務に携わっておられる方々を中心にお願ひし、その結果、質疑応答では、セミナーに参加できなかった SASJ 会員の皆様にも非常に有用であると思われる議論が多数交わされました。そこで今回のセミナーでは、セミナーでの質疑応答を Q&A 形式に要約して本誌へ掲載するとともに、Web [<http://www.sasj.jp/seminar/iso-seminar11/index.html>]でも一般に広く公開することにいたしました。ここに掲載された質疑応答が皆様の日常分析業務のお役に立てば幸いです。

SASJ Saloon

Questions and Answers Discussed at JIS-ISO Seminar 2011

T. Nagatomi*

Department of Material and Life Science, Graduate School of Engineering, Osaka University

Suita, Osaka 565-0871, Japan

*nagatomi@mls.eng.osaka-u.ac.jp

(Received: August 26, 2011)

SASJ (Surface Analysis Society of Japan) organized the seminar on the practical application of JIS and ISO standards for surface chemical analysis to daily routine analysis. During discussion, there were a lot of questions, comments and answers which were believed to be useful and fruitful for the rest of the members of SASJ who could not attend the seminar. Therefore, we decided to open questions and answers by writing this article to JSA (Journal of Surface Analysis) and web page, both of them are freely available. We hope these questions and answers would be helpful for your daily routine analysis.

1. はじめに (セミナー概要)

表面分析に関する国際規格は国際標準化機構 (ISO: International Organization for Standardization) で議論され、国際的な合意のもと現在では 42 件の ISO 規格が成立し、これら ISO 規格のうち 17 件は日本の国家標準である日本工業規格 (JIS: Japanese Industrial Standards) として翻訳されています。JIS 規格や ISO 規格で取り扱われている事項は、表面分析装置のメンテナンスや試料の取り扱い、各種材料の分析法、計測データの処理、測定結果の報告など多岐にわたっています。

ところで日常的分析業務において、これらの規格はどの程度利用されているのでしょうか? 装置のメンテナンス時に行われるもの、測定ソフトや解析ソフトに組み込まれているものも多く、ユーザーにとっては直接目に見えないところで利用されている規格も多数あります。また JIS や ISO 規格ではなく、各部署に伝わる技術やノウハウ、社内標準に従って業務が行われる場合も多く見られます。しかしながら、産業のグローバル化に伴って分析評価の重要性が世界的に再認識され、国際標準に従った分析評価 (測定・解析・報告) が不可欠となっています。

そこで表面分析研究会 (SASJ: Surface Analysis Society of Japan) では、JIS 及び ISO 規格に関する実用セミナーを企画いたしました。本年度のセミナーでは解説する規格を一新し、日常的分析業務において高い信頼性と再現性で高精度な分析を行うために不可欠である規格やユーザー自身が知っておくべき規格等を中心に、分析の実務担当者の意見をもとに選定いたしました。また講師には、現在分析の実務に携わっておられる方を中心にお迎えし、より実用的なセミナーとなるように構成いたしました。

本セミナーでは、各規格を理解するために必要な基本事項の説明から実際の使い方まで実用的な観点から各規格に合わせた解説を行い、日頃的分析業務へ直接生かせるような講演を行います。ぜひ企業、研究所等の現場で実際に表面分析に携わっておられる多数の方々に参加していただき、日常業務に役立てていただきたく存じます。

なお、各講演の概要等の詳細は次節に示します。また Web ページ[1]でご確認いただくことも可能です。

2. セミナープログラム

本セミナーのプログラムを紹介します。今回のプログラムでは、各講演の要旨を掲載し、各講演の講

演概要と目標などを事前にお知らせしています。これらを参考に、質疑応答集をご覧くださいと思います。

2.1. 東京地区プログラム

日時: 7月20日 (水) 10:00-17:00

場所: キャンパス・イノベーションセンター東京

1. SIMS-S-SIMS における相対強度軸目盛の繰り返し性と整合性 (ISO 23830)

-正しい強度の計測-

Static-SIMS は材料の最表面に存在する化学種の同定や、ポリマーブレンドなどの混合物の定量的な評価に用いられます。本規格にはこれらの評価を行う際に重要となる繰り返し性や相対強度の整合性についての評価について述べられています。

セミナーではこの規格に従って繰り返し性の評価が行えることを目指します。

伊藤博人 (コニカミノルタテクノロジーセンター (株) 先端材料技術研究所 分析技術室)

2. SIMS-シリコン内のボロンの深さ方向分布測定方法 (JIS K 0164, ISO 17560)

-正しい深さ校正-

本規格には、ダイナミック SIMS を用いてシリコン中のボロンの深さ方向分布を測定するための方法が記述されています。

セミナーでは、SIMS 測定の手順や深さ方向の校正、相対感度補正係数を用いた定量などについて概説し、SIMS による微量元素の深さ分析の一連の流れが理解できるようになることを目指します。

阿部芳巳 ((株)三菱化学科学技術研究センター 分析物性センター)

3. SIMS-多層デルタ参照物質を用いたシリコンのスパッタ深さの校正法 (ISO 23812)

-最表面から内部までの正しい深さ校正-

本規格には、多重デルタ参照物質を用いた SIMS 深さ方向分析の深さスケールを校正する手順が記述されています。適用対象は、50 nm 未満の浅い領域におけるシリコンですが、スパッタ速度が安定していない表面遷移層には適用できません。

セミナーでは、多重デルタ参照物質を用いたスパッタ速度の決定方法と得られたスパッタ速度を用いた分析対象試料の深さ校正について概説します。

この規格に従って、浅い SIMS 深さ方向分析におい

て、表面遷移層の影響を受けずに深さスケールを校正することを目指します。

大友晋哉 (古河電気工業(株) 横浜研究所解析技術センター)

4. スパッタ深さ方向分析—スパッタ深さ測定法 (TS K 0012, ISO/TR 15969)

—様々なスパッタ深さ測定法—

本技術報告書には、スパッタ深さ方向分布測定におけるスパッタ深さを測定するための指針が示されています。

セミナーでは、AES/XPS で現在最も一般的に用いられている SiO₂ 換算膜厚に重点をおきながら、各種測定方法を概説します。

—スパッタ深さ方向分析—スパッタ速度の測定法：メッシュレプリカ法 (ISO/TR 22335)

—正しいスパッタ速度の測定—

本技術報告書には、AES/XPS によるスパッタ深さ方向分布測定においてスパッタ速度を決定する方法(メッシュレプリカ法)が示されています。

セミナーでは、この方法の手順や注意点について概説します。

佐藤美知子 (富士通クオリティ・ラボ(株) 材料分析事業部)

5. XPS—装置性能を示す主要な項目の記載方法 (JIS K 0162, ISO 15470)

—異なる XPS 装置の結果と比較—

AES—装置性能を示す主要な項目の記載方法 (JIS K 0161, ISO 15471)

—異なる AES 装置の結果と比較—

両規格では、X 線光電子分光器およびオージェ電子分光器について、装置性能を比較するための項目を記載する方法について述べられています。

セミナーでは、装置の性能を記述する各項目について説明し、装置間の性能比較の問題点を理解した上で、装置購入者がこの規格に従って装置性能を読み取ることができるようになることを目指します。

眞田則明 (アルバック・ファイ(株) 市場開発部)

6. AES—帯電制御と帯電補正に用いた手法の報告方法 (ISO 29081)

—絶縁物の正しい AES 分析—

本規格には、オージェ電子分光法 (AES) により絶縁性試料を測定する際の効果的な帯電制御方法や、帯電補正に用いた手法の報告方法の指針が示されて

います。

セミナーでは、実用的な各種帯電制御方法に重点をおいて概説します。

荒木祥和 ((株)日産アーク マテリアル解析部)

2.2. 大阪地区プログラム

日時：7月22日(金) 10:00-17:00

場所：島津製作所 関西支社 マルチホール

1. 各手法共通—分析試料の前処理と取り付けに関するガイドライン (ISO 18116)

—正しい結果を得るための試料前処理と取り付け

二

本規格では、表面分析を実際に行う者(分析実施者)に対して、AES, SIMS, XPS などの分析で要求される特別な試料の取扱条件、例えば、表面処理の方法や試料の装着法に関する指針が示されています。

セミナーでは、正しい結果を得るための試料前処理と取り付け方法について概説します。

各手法共通—分析前の試料の取り扱い (ISO 18117)

—正しい結果を得るための各種試料の扱い方—

本規格では、表面分析のサービスを受けるユーザー(依頼者)に対して、AES, SIMS, XPS などの分析で要求される試料の取り扱い、準備、保管と搬送についての指針が示されています。

セミナーでは、正しい結果を得るための各種試料の扱い方について概説します。

柳内克昭 (TDK(株) ヘッドビジネスグループ解析チーム)

2. XPS—分析のガイドライン (ISO 10810)

—正しい XPS 分析を効率よく行うために—

本規格には、効率的で有意義な分析結果を得るための XPS 操作方法が記されています。

セミナーでは、分析に取りかかる前に把握・考慮しておかなければならない事項や、実際に分析を行う際の手順・方法について概説します。この規格に沿って、効果的で正確な分析が行えるようになることを目指します。

藪林豊 (京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻 教育研究支援室)

3. XPS—帯電制御と帯電補正に用いた手法の報告方法 (ISO 19318)

—絶縁物の正しい XPS 分析—

本規格には、XPS 法による絶縁性試料の分析結果を報告する際に、内殻電子の結合エネルギーと共に記述すべき、測定に用いた帯電制御と帯電補正の報告方法の指針が示されています。

セミナーでは実用的な帯電制御方法、帯電補正方法について概説します。

高野みどり (パナソニックエレクトロニクスデバイス(株) 品質改革センター)

4. スパッタ深さ方向分析—層構造系標準物質を用いた最適化法 (JIS K 0146, ISO 14606)

—高精度スパッタ深さ分析のための装置パラメータの最適化—

本規格には、スパッタ深さ方向分析におけるイオン銃の最適化のための手順が示されています。

セミナーでは、イオン銃の最適化の指標となる深さ分解能に関し、測定方法や影響を与えるパラメータについて概説します。

石津範子 (パナソニック(株) マテリアルサイエンス解析センター)

5. 中エネルギー分解能 AES—元素分析のためのエネルギー軸目盛の校正 (ISO 17973)

—正しい AES 分析—

高エネルギー分解能 AES—元素と化学状態分析のためのエネルギー軸目盛の校正 (ISO 17974)

—正しい AES 分析—

XPS—エネルギー軸目盛の校正 (JIS K 0145, ISO15472)

—正しい XPS 分析—

本規格では、AES と XPS による定性分析及び化学状態分析を行うための、装置の運動エネルギー目盛軸の検査と校正方法が記述されています。

本セミナーでは、何故目盛軸の検査と校正が必要なのか、装置の動作原理を含めて、校正の方法・手順について概説します。

岩井秀夫 ((独)物質・材料研究機構 中核機能部門 分析支援ステーション)

6. AES & XPS—均質物質定量分析のための実験的に求められた相対感度係数の使用指針 (ISO18118, JIS K 0167)

—均質物質の正しい定量分析—

本規格では、相対感度係数を用いて行う AES 及び XPS による均質物質の定量分析の方法について述べられています。

セミナーでは、相対感度係数の種類や定義などについて説明するとともに、この相対感度係数を用いた定量分析の方法・手順について概説します。この規格に従って定量分析を行えるようになることを目指します。

永富隆清 (大阪大学 大学院工学研究科 物質生命工学講座)

3. 質疑応答集

2011年7月20日 東京地区

3.1. SIMS—S-SIMS における相対強度軸目盛の繰り返し性と整合性 (ISO 23830)

[Q 1-1]

本規格が実際の現場でどこまで適用できそうか?

[A]

装置によっては条件を満たすことができているかどうかわからない部分もあるので、全ての装置で適用できるかという点、やや疑問な点もある。

[Q 1-2]

装置によっては本規格の適用が難しい点があるとのことであるが、適用するのを難しくしている最も大きな要因の一つは何か?

[A]

メーカーや装置によるが、一般的に一次イオン電流の測定が難しいことが理由である。ファラデーカップが標準でついている装置では一次イオン電流を測定できる可能性があるが、ついていない装置では非常に難しく、特に試料ホルダーからの試料電流では測定値が一次イオン電流として正しいとは言い難い。また、一次イオンを直流で照射している場合はイオン電流を測定できるが、パルスにすると 0.1 pA という、装置搭載のピコアンペア計では安定に再現性よく測定できない低いオーダーになってしまうため、一次イオン電流値の評価が難しい。

[Q 1-3]

本規格では、一次イオン電流値として 0.1 pA 以下という安定に測定できない低い値が規定されていることになるが、そのような状況でも実用レベルで本規格を用いるにはどうすればよいか?

[A]

スタティックリミットを満たす十分低い一次イオン電流 (電流値そのものは不確かでもよい) で測

定し、繰り返し性と恒常性を確認するとよい。

[Q 1-4]

手順は今回の紹介でトレースできそうだが、規格の中に再現性や恒常性の値について、この範囲までなら許容できるといった指針は示されているか？

[A]

規格内では特に示されていない。恒常性の評価指針は実施する側で設定する。規格内の文献 [1,2] に例がある。

[1] I. S. Gilmore and M. P. Seah, "Static SIMS inter-laboratory study", *Surface and Interface Analysis*, 2000, Vol. 29, pp. 624-637.

[2] I. S. Gilmore, M. P. Seah, and F. M. Green, "Static TOF-SIMS - a VAMAS interlaboratory study. Part 1 Repeatability and reproducibility of spectra", *Surface and Interface Analysis*, 2005, Vol. 37, pp. 651-672.

[Q 1-5]

テキストにある管理図の許容限界は？

[A]

文献 [3] からの引用であるが、許容限界は10%に設定してある。

[3] F. M. Green, I. S. Gilmore, J. L. S. Lee, S. J. Spencer and M. P. Seah, "Static SIMS-VAMAS interlaboratory study for intensity repeatability, mass scale accuracy and relative quantification", *Surface and Interface Analysis*, 2010, Vol. 42, pp. 129-138.

[Q 1-6]

繰り返し性に影響を与える因子にはどのようなことが考えられるのか？また気をつけるべきなのか？

[A]

比較的影響が大きいと感じるのは試料帯電の補正とダメージの様に思う。ダメージには真空中での揮発も含まれると感じている。中和に用いる電子線でもダメージを受けてピーク強度が変動する材料があるように感じる。Static Limit を超えない範囲で少し測定時間を変えて測定してみて、あまり大きな変動がないことを確認することもある。

[Q 1-7]

スピコートした膜で評価する場合は安定したサンプルなので問題ないとは思いますが、実試料、例えば表面処理した数ミクロンのポリマー粒子の表面解析を行う場合などでは、サンプリングの仕方が繰り返

し性に影響を与えることがあると思う。そのようなサンプルを繰り返し性よく測定するためのサンプリング方法がもしあれば教えていただきたい。

[A]

インジウム箔への埋め込みは比較的効果がある。表面処理したシリカは、葉さじの平らな面でこするように付着させたところうまく（平坦に）埋め込まれることがあった。また、赤外測定のようにペレットにして切断して測定したこともある。いずれも平坦な場所を測定（できるような場所を作る）することが重要なように思う。その際も帯電補正を確実に行う必要があると思われる。

3.2. SIMS—シリコン内のボロンの深さ方向分布測定方法 (JIS K 0164, ISO 17560)

[Q 2-1]

本規格はD-SIMSを用いたSi中のBの深さ分析に限定されているが、広く用いられるようになってきたToF-SIMSを用いた深さ分析を行う上で役立つような情報は本規格に含まれていないか？

[A]

Si中のB分析などの高感度分析はD-SIMSの独断場であるので、ToF-SIMSによる(D-SIMSに比べて感度が低い)深さ分析を行う上で本規格が参考となるような点を示すことは難しい。ただしバルク中の微量元素を対象とするときには感度補正係数の考え方などはそのまま使えるはずである。

[Q 2-2]

ToF-SIMSを使ったデプスでは主にデュアルイオンビームが採用されており、スパッタ用のイオン銃とSIMS測定用のイオン銃が異なる。イオン種によって二次イオン強度が変わり、ToF-SIMSの深さ分析もだいたい高感度化が進展してきているのではないか？

[A]

本規格が規定しているSi中のBなど微量元素の検出感度については、やはりD-SIMSには適わない。むしろ、ToF-SIMSを使った深さ分析は、有機物のモレキュラーデプスプロファイリングをはじめ、主成分の深さ分析の用途にこそ有用と思う。

[Q 2-3]

スパッタ時間を深さに換算するためにスパッタ深さを測定する必要があり、そのために触針式段差計(スタイラス)がよく用いられるが、測定値のばら

つきが非常に大きいことなどが問題となる場合が多い。この点に関して問題はないか？

[A 1]

できるだけスタイラスを用いたスパッタ深さ測定を精度よく行うために、メッシュレプリカを用いたスパッタ深さ測定法が ISO で規定されており (ISO/TR 22335)、この ISO 規格を用いるのが一つの方法である。また SIMS の場合は、何箇所かスパッタしてその深さを測って平均する方法を用いるとスパッタ深さ測定における誤差を抑えられる。しかしながら、いずれにしてもスパッタ深さの正確な測定は案外難しいと考えられる。

[A 2]

本規格が作成された当時と比べて、最近のスタイラスは精度が高くなっている。XPS などでもマスクを使って深さ分析を行えば、比較的正しくスパッタ深さを測定できる。

[Q 2-4]

Si 半導体以外のデバイスにおける積層膜系でも、不純物として含まれる B の深さ分析が必要な場がある (ただし Si 中の B に比べて B 濃度がもっと高い)。Si 中の B 分析だけでなく、そのような場合にも SIMS による深さ分析が有効であるが、そういう場合に、この規格を参考にできないか？

[A]

本規格では注入量が明らかな標準試料を使ってバルク中の微量元素を定量する方法を規定しており、標準試料をそもそも用意できない系や、表面近傍の組成遷移層が問題となる極薄膜の場合には参考にはできないのではないかと考えている。

3.3. SIMS—多層デルタ参照物質を用いたシリコンのスパッタ深さの校正法 (ISO 23812)

[Q 3-1]

本規格を適用するために使用するべき多層デルタ試料について規格内で規定されているが、この規定に従って多層デルタ試料を作製・評価するのは非常に困難であり、購入等できるとよい。実際に入手するにはどうすればよいか？

[A]

規格では入手法は述べられていない。販売されているとは思いますが、一般に購入することは難しい。実用的なスパッタ深さ分析の観点からも、このような多層デルタ試料は有用、不可欠であり、販売されるとよいと考えている。

[Q 3-2]

NIST などの機関が標準試料を出しているが、SIMS 用の標準試料は存在しないのか？

[A]

いまのところ、SIMS 専用の多層デルタドーブ標準試料として容易に入手できるものは存在しない。日本の SIMS-WG で作製したデルタドーブ試料の販売を表面分析研究会 (SASJ) で行うことが検討されており、販売される可能性がある。

[Q 3-3]

デルタドーブ層の位置の決め方として 4 つの方法が述べられているが、どの方法が一番よいか？

[A 1]

ピークトップをデルタ層の位置とする方法が最も使いやすい (安定に求められるという観点で)。ただし、いずれの方法を用いても本来のデルタ層の位置とは違う値が得られるため注意が必要である。

[A 2]

経験的に重心を用いるのがよい場合が多い。

[Q 3-4]

AES でも多層デルタドーブ試料を高感度でスパッタ深さ分析できることが最近報告されているが、AES の場合はデルタ層の位置をどのように決めているのか？

[A 1]

まだ AES によっても検出できることが分かった段階である。どのようにデルタ層の位置を決めるかなどは難しい問題のため、現在はデルタ層の位置を決めたりスパッタレートを求めたりはしていない。今後議論する予定である。

[A 2]

ピークトップで決めると、測定ごとに位置が異なってしまう場合があるので注意が必要である。

[A 3]

SIMS は AES や XPS に比べてデータ点が多くダイナミックレンジも広いので、ピークトップでデルタ層の位置を決める方法が使いやすい。

[Q 3-5]

例えば Si/Ge 多層膜の SIMS プロファイルなど、界面に異常ピークが現れる場合があるが、このような場合にはどのように界面位置を求めるのがよいのか？

[A 1]

例えばピーク位置を界面位置と決めるなど、常に同じ定義を使うのが再現性という観点からよいと考えられる。ただし、本来の界面位置ではない点には注意する必要がある。

[A 2]

界面位置の決め方については、現在 AES, XPS に関する ISO を議論している委員会で検討している。表面分析研究会の会員を対象に「日常の分析において、どのように界面位置を決めているか？」などについてアンケートを実施する予定であるので、是非本アンケートへ回答していただきたい。その回答が将来の ISO 規格に採用される可能性もある。

[Q 3-6]

ToF-SIMS によるスパッタ深さ分析において本規格が参考となる点はあるか？

[A]

本規格で規定されている多層デルタ構造は ToF-SIMS においても有効であると考えられる。有機膜で構成されるデルタ層のような試料ができれば非常に便利であり、実用分析レベルで、本規格を参考に用いることができると考えられる。ToF-SIMS の場合の有機物デルタ層試料では、D-SIMS で用いられる多層膜試料よりも、もう少しスペーサーの厚さが厚い方が使いやすい。ただし有機物分析の場合は、モレキュラーデプスプロファイリングを実施できる装置が限定され、まだ汎用化には遠い状況である。

3.4. スパッタ深さ方向分析—スパッタ深さ測定法 (TS K 0012, ISO/TR 15969)

スパッタ深さ方向分析—スパッタ速度の測定法：メッシュレプリカ法 (ISO/TR 22335)

[Q 4-1]

スパッタ深さ分析後のスパッタ深さを測定するためにメッシュレプリカ法を試みたことがあるが、例えばアルミホイルを被せてホルダーへセットした時に試料との間に隙間があいてしまい、うまくいかないことが多い。どうすればよいか？

[A]

手袋をはめた手で、アルミホイルごとメッシュを試料へ押さえつけて密着させるとよい。スパッタ深さプロファイルを測定して、メッシュのある場合と無い場合でプロファイルに差がなければ、手で押さえても問題なく測定できていると考えられる。

[Q 4-2]

今回紹介された規格のようにスパッタ深さの絶対値を計測することは、日常の分析で必要となることが多いか？

[A 1]

日常的には、SiO₂ 換算のスパッタリングレートをを用いることが多い。このときスパッタ時間を深さに換算するためには、相対スパッタリングレートが必要となるが、通常は表面分析研究会の Web [Sputter Etching Rate Database (SERD)] から入手したりする。ただし、日常業務でよく測定する測定系については、実際のスパッタレートをメッシュレプリカ法で求めておくべきだと考えてはいる。

[A 2]

最近では複合材料も多く、試料の構造・組成やスパッタリング条件によってもスパッタリング収率が変わってしまうため、これまでのように単膜のスパッタリング収率を用いることにあまり意味がなくなっている。また、例えば試料の熱処理の有無などによるプロファイルの違いなど、日常業務ではプロファイルそのものを議論するほうが重要な場合も多い。

[Q 4-3]

界面深さ位置を測る手法として XRF や化学分析が含まれているが、これらの手法でどのように界面位置を決めるのか？

[A]

全量を溶かした化学分析など、膜厚を決める手法として掲載されていると考えられる。

3.5. XPS—装置性能を示す主要な項目の記載方法 (JIS K 0162, ISO 15470)

AES—装置性能を示す主要な項目の記載方法 (JIS K 0161, ISO 15471)

[Q 5-1]

最近、XPS の X 線源として Al や Mg とターゲットが異なる線源があるが、本規格で規定されている項目のみで比較検討することは可能か？

[A]

基本的に本規格に従って比較すればよいが、Mg や Al といった汎用の X 線源以外を用いた場合の装置特性に関する情報について、この規格に従って記述できるだけの十分な情報を装置メーカーが持っているかどうかは不明である。

[Q 5-2]

ユーザーが一般的な Mg や Al と異なる X 線源を用いて何をやりたいか（例えばこれまでやってきた測定を高精度にしたいのか、あるいは新しいことをやりたいのか）によって、必要となる情報が異なると考えられるが、ユーザーはどのように装置性能等を比較・検討すればよいか？

[A]

例えば X 線のエネルギーが高いことを利用して深いところからの情報を得て膜厚を測定することを目的とする場合は、汎用の Al や Mg 線源のような詳細な装置情報は提供できない可能性が高いと推察される。逆に高分解能分析等も対象とする場合は Mg や Al と同等の情報が提供される可能性が高い。ユーザーが求めることとメーカーが提供できることをうまくマッチングさせることで、双方にとって有益な装置情報の共有が可能となると考えられる。

[Q 5-3]

XPS に対する規格において、「絶縁物分析の場合に試料の大きさに制限があるときは記載する」という規定があるが、これはどういうことか？

[A]

おそらく現在市販されている装置ではなく、例えば試料表面をメッシュで押さえて帯電を抑制する方法など、昔の装置（手法）が該当していると考えられる。現行の装置では、絶縁物試料に対して試料サイズが制約を与えることは殆どない。

3.6. AES—帯電制御と帯電補正に用いた手法の報告方法 (ISO 29081)

[Q 6-1]

In への埋め込みによって帯電を抑えて測定する手法が紹介されたが、埋め込み法は In に限定されているのか？

[A]

限定はされていないが、In は柔らかくて埋め込みをしやすいため一般に用いられている。

[Q 6-2]

帯電が生じたときの二次電子収率曲線の変化はどのように理解すればよいのか？

[A]

もともとの曲線（破線）に対して、帯電が進むと二次電子が出にくくなったり出やすくなったりするため、二次電子収率曲線が変化する。AES では多く

の場合、p. 6-10 上段の図に示すように全エネルギー領域にわたって σ は小さくなる方向に進む。これは、 $\sigma > 1$ で表面が正帯電している場合に内部で生成した電子が表面から飛び出すとき、その正電荷にトラップされることによって二次電子が減り、ゆえに σ が小さくなるためである。

[Q 6-3]

In へ埋め込む時に乳鉢ですりつぶすのはなぜか？

[A]

粉末試料の場合に、粉末の表面と内部で組成が違う時などに、粉末の全体的な情報を得たいときは乳鉢ですりつぶして分析する方法をよく用いる。逆に粉末の表面の組成を知りたいときなどは、すりつぶさないで分析する。

[Q 6-4]

帯電を抑えるために用いている導電性グリッドは装置についてくるものなのか？

[A 1]

多くの場合、TEM 用に販売されているメッシュを利用している。

[A 2]

自分でアルミホイルに穴をあけてメッシュ代わりに用いるとよい。ピンセットで穴を開ける方法がよく用いられるが、シャープペンシルの先端を使うと比較的きれいに穴があく。

[Q 6-5]

帯電が起きるために普通の方法ではうまく測定できない試料に対していろいろと工夫した結果上手く測定をできた時は、なかなかそのノウハウを公開できないと思うが、どうか？

[A]

会社として公開してよい範囲で公開するしかない。

[Q 6-6]

一次電子線のデフォーカスによって帯電を避けるときは、そのフォーカス量はどのようにして確認するのか？

[A]

測定後の SEM 像で確認している。

2011年7月22日 大阪地区

3.7. 各手法共通—分析試料の前処理と取り付けに関するガイドライン (ISO 18116)

各手法共通—分析前の試料の取り扱い (ISO 18117) [Q 7-1]

カーボンテープなど導電性粘着テープで試料を固定した時(ただしテープからの脱ガスによる汚染は除くとすると)の、データ(ピークエネルギー)の信頼性はどのように考えればよいか?

[A]

試料が浮いている場合などはチャージアップが起きる。表面側からしっかり押さえて(アルミホイルでも押さえるなど)表面側で導通をとると、チャージアップの問題なく測定できることが多い。粘着テープはできるだけ小さくして貼り付ける。できれば試料からはみ出さないように貼るのがよい。はみ出した場合はアルミホイルで覆う。はみ出した部分がAr エッチングなどで叩かれるとカーボンが試料表面に付着することがあるので注意。

[Q 7-2]

2つの試料の表面を向かい合わせてくっつけて周囲をPTFEテープでくるんで試料を保存する方法は、どういう試料で使えるのか?例えば凹凸のある試料は使えないのではないのか?傷がつかないようにするにはどうしたらよいか?

[A]

表面の汚れを見たい場合などによく使う。汚れが転写しやすい場合は使えない。金膜試料の場合、表面をはりあわせると離れなくなった経験もあるので、材料によっては注意が必要。Si基板上に成膜した試料を取り扱うことが多いが、表面同士をこすったりしない限り傷はつかない。表面同士の接触を避けたい場合、試料間にOリングをはさむと表面同士の接触を防ぐこともできる。ただし間に空気が入ってしまうため、空気によって変質するなどの影響があるので注意が必要。基本的には、生産ラインで作ったときの状態を保存したいために用いているので、例えば数日間など、分析するまでの待ち時間の間、表面汚染などの状態を保存できればよい。

3.8. XPS—帯電制御と帯電補正に用いた手法の報告方法 (ISO 19318)

[Q 8-1]

不均一帯電を避けるために、試料を接地させずに

均一に帯電させる方法が紹介されたが、感度やデータの信頼性などに問題はないか?

[A]

感度は落ちる可能性がある。信頼性は何度か測定して、変化していかないかなどを調べて確認するとよい。

[Q 8-2]

金属壁で囲んで帯電を抑制する方法で、一方だけ壁がないのはなぜか?

[A]

検出器の方向をあけてある。

[Q 8-3]

試料加熱によって帯電を緩和できる理由は?

[A]

熱的な電子の励起によって導電性がよくなるだけでなく、200°C程度の加熱の場合、加熱によって試料周りから出てくるコンタミが試料表面へ吸着することで導電性が出ている場合もある。

[Q 8-4]

クレイトスの装置で磁場レンズタイプの装置における帯電中和に関する記述があるが、クレイトスのXPSではこの機構が標準で搭載されているのか?

[A]

磁場レンズを搭載したタイプでは標準で搭載されている。

3.9. スパッタ深さ方向分析—層構造系標準物質を用いた最適化法 (JIS K 0146, ISO 14606)

[Q 9-1]

SiO₂/Si 試料で界面位置を求めるときに酸素の深さプロファイルから界面位置を決めているが、Siは使ってよいか?

[A]

Siはケミカルシフトの影響が大きいためあまり使わないようにしている。

[Q 9-2]

Siのプロファイルと酸素のプロファイルで界面位置がずれているが、例えば面積を強度でとれば、そのようなずれは無くなるのか?

[A]

ピークによって電子のエネルギーが異なるため情報深さが違うので、殆どの系で、界面位置を決める

のどのピークを用いるかで界面位置が変わってしまう。まだ界面位置の決め方に関する国際規格はなく、現在、国際規格作成に向けて議論が進められているところである。

[Q 9-3]

ザラー回転とは？

[A]

試料ホルダーが回転する。試料表面が表面内でまわることで、試料表面へイオンが色々な方向から照射されて表面荒れが抑えられる手法である。

[Q 9-4]

Ta 酸化物は標準試料として用いられているが選択スパッタが起きる系である。標準試料として問題はないか？

[A 1]

最表面近傍をスパッタしている時に選択スパッタによって変化するが、すぐに安定になって変化しなくなるので、その点を除けば使える。

[A 2]

スパッタによって酸素が抜けて Ta の価数が変わっても、XPS では面積をとるので、あまり影響はないようである。

[A 3]

多結晶の Ta 酸化膜試料の場合、表面にグレインバウンダリーが存在するため、オージェで分析すると、グレインバウンダリーに電子線があたって再現性のない結果が得られてしまう。そのため多結晶の Ta 酸化膜は標準試料としてあまりよい試料とは考えていない。

[A 4]

Ta 酸化膜の質は作製法に強く依存するので注意が必要。深さ分析用の標準試料としてはアモルファスがよい。

[Q 9-5]

深さ分解能の点では、JIS でも規定されているように一般には脱出深さが浅いピーク（運動エネルギーの低いピーク）を使った方がよいので、O-KLL によるプロファイルよりも Si-LVV でプロファイルを描いた方が深さ分解能という意味ではよいのではないか？

[A]

Si はケミカルシフトが大きいので酸素を使うようにしているが、当然、Si-LVV を用いた方が深さ分解

能は高い。

[Q 9-6]

SiO₂ のスパッタ深さ分析の場合、SiO₂ 膜の損傷によって酸素が減少する可能性があるが、電子線ダメージはどのように考えるのか？

[A 1]

イオンによる損傷と電子線による損傷がある。電子線ダメージをできるだけ減らして測定している。電子線は走査するよりもデフォーカスでダメージを減らしている。

[A 2]

絶縁物の AES 分析では、走査面積で電流密度を変えると操作領域内で不均一帯電を起こすため、一般にデフォーカスさせて電流密度を下げる方がよいとされている。

[Q 9-7]

標準試料の表面汚染はどのように取り除いて分析を行うのか？

[A]

厳密には取り除いた方がよいが、必要な場合以外は行わない。酸化物表面の汚染（主に炭素）を除去するときは試料加熱をよく使う。

[Q 9-8]

表面汚染の不均一性は気にする必要はないか？

[A]

難しい問題ではあるが、例えば多層膜を使えば、1 層目は参照値で 2 層目以降しか値付けされていないので、表面汚染が気になる場合は多層膜試料を用いるとよい。

3.10. 中エネルギー分解能 AES—元素分析のためのエネルギー軸目盛の校正 (ISO 17973)

高エネルギー分解能 AES—元素と化学状態分析のためのエネルギー軸目盛の校正 (ISO 17974)

XPS—エネルギー軸目盛の校正 (JIS K 0145, ISO15472)

[Q 10-1]

強度軸の直線性などを調べる時にピーク強度の比をとると、絶対値が変わっても分からない。このような強度比をとる方法は装置の管理としてよいのか？

[A]

本来は問題である。強度そのものも確認すべき

である。同じ系に対して同じ測定をして強度が変わった場合、殆どの装置（ソフトウェア）に分析器の透過関数の補正機能がついているので、その補正をすれば問題ない。ただし強度の変化があまりにも大きい場合は装置の故障が考えられるため、メーカーに連絡するべきである。

[Q 10-2]

1 ヶ月程度に一回はチェックするように、というのは、装置はこれぐらい日が経つとずれるという理解でよいか？

[A]

そういうことである。特に XPS はエネルギー軸が重要なので、定期的にエネルギー軸のチェックをした方がよい。

[Q 10-3]

この規格に従うとエネルギー軸の検査に非常に時間がかかってしまうが、実用レベルではどうすればよいか？

[A]

日常的に測定している試料についてピークエネルギーを定期的に調べるのがよいと考えられる。例えば XPS では、ピークエネルギーのズレに対する δ を 0.2 eV と決めて、日常的に測定する試料のピークでピークエネルギーのずれがないかチェックするとよい。

3.11. AES & XPS—均質物質定量分析のための実験的に求められた相対感度係数の使用指針 (ISO18118, JIS K 0167)

[Q 11-1]

定量分析の際、3 種類ある感度係数のうちどれを用いるとよいか、という判断基準はあるか？また、定量値の精度を報告することはできるか？

[A 1]

基本的には平均マトリクス相対感度係数または原子相対感度係数を用いるのがよいとされている。他の測定法、例えば蛍光 X 線などを用いてバルクを定量できる場合、その値を参考にして、各相対感度係数で得られた値からどれを用いるかを判断するのも一つの方法である。ただし、表面とバルクで組成が同じとは限らず（多くの場合異なる）、表面の組成を絶対的に定量する方法もないので、どの値が正しいかは評価できない。少なくとも ISO 規格であるので、「ISO に規定されている手順に従って〇〇感度係数

を用いて定量したら組成が△△と得られた」と報告するべきである。

[A 2]

定量値の精度は評価できない。一番の理由は表面の組成を絶対的に評価する手法がないためである。報告では、ISO で述べられている通り、平均マトリクス相対感度係数の場合の「ばらつきは〇〇%」という風に報告するのがよいと考える。ただしこの平均マトリクス相対感度係数の「ばらつき 3%」そのものは一種のトリックで求められた値であり、組成の真値からのばらつきが 3%という意味ではないことは注意する必要がある。

[Q 11-2]

平均マトリクス相対感度係数は、図中のヒストグラムが世の中のすべての元素をカバーしていると仮定しているために精度が高いのか？ そうであれば、常に平均マトリクス相対感度係数を使用するほうが良いのか？

[A]

日常的な業務を考えると、元素相対感度係数よりも原子相対感度係数の方が簡単な計算で精度が上がるので、元素相対感度係数よりも原子相対感度係数を用いるほうがよい。平均マトリクス相対感度係数は ISO で推奨されているが、計算の手間が莫大で、かつ定量値の精度がどの程度上がったかも評価できないので、ルーチン業務では原子相対感度係数がよいというのが講演者の率直な意見である。

[Q 11-3]

平均マトリクス相対感度係数を用いたときに、例のように 2 種類の金属からなる合金の密度がそれぞれの純物質の間でない場合、密度として間の値を用いる方がよい定量値を与えるのではないか？

[A]

密度だけでなく非弾性平均自由行程も同じで、単純にはこれらは合金を構成する 2 種類の純物質に対する値の間にくるのが妥当である。おそらく間の値を用いると定量値は高くなると推定されるが、その場合、密度や非弾性平均自由行程にその値を用いた根拠がないので、ISO に準拠した定量を行うのであれば、やはり平均マトリクスに対する値を用いるべきである。

[Q 11-4]

金属酸化物などの化合物を定量する場合、単体の

標準試料を用いるのがよいのか？それとも化合物がよいのか？例えば、純金属と酸化物金属では金属原子の原子密度などが異なるが、そういう点は問題にならないのか？

[A]

化合物と純物質との原子密度の差は、元素相対感度係数を求めるときに化合物における元素の組成 X_i で補正をするので、原理的には純金属でも化合物でも良い。同じ理由で、原子相対感度係数の場合も問題ない。ただし元素相対感度係数を求めるときに参照試料中の i 元素の強度 I_i^{ref} を考えると、定量する未知試料と近い参照試料を用いた方が、 I_i^{ref} そのものが未知試料と似たマトリクス効果を含むことになるため、定量する未知試料と似た標準試料を用いた方がよいと考えられる。

4. まとめにかえて

今回初めての試みとして、本年度のセミナーの質疑応答を公開しました。JIS 並びに ISO 規格に関する本セミナーは、来年度以降も内容の充実を図りながら継続して開催していく予定です。SASJ 会員の皆

様には、今回の質疑応答を参考にしていただき、次年度以降のセミナーへのご参加、あるいは講師としてご協力いただければと思います。

SASJ では今後も、表面分析技術の向上を目指し、種々の活動を行って参りますので、会員皆様のご協力をお願いいたします。今後ともよろしくお願い申し上げます。

なお、本セミナーで配布した講演資料冊子（講演の PowerPoint を集めたもの）については、SASJ にて販売しておりますので、ご希望の方は筆者まで御連絡ください。

5. 謝辞

今回のセミナー開催に向けて多大なご協力をいただきました講師の皆様へ厚く御礼申し上げます。また、本質疑応答集を作成するにあたっては講師の皆様にはご協力いただきました。ここに謝意を表します。

6. References

[1] <http://www.sasj.jp/seminar/iso-seminar11/index.html>.