

## ー表面分析実用化セミナー'12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

(2012年9月5日受理)

2012年7月12日(木)(大阪地区)並びに7月31日(火)(東京地区)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'12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、分析の実務担当者の意見をもとに選定した、日常の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を中心に解説しました。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、実用的な「聞けば使えるセミナー」を目指しました。その結果、セミナーの質疑応答では、昨年同様、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も、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-seminar12/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 2012

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: September 5, 2012)

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 47 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 規格に関する実用的なセミナーを企画いたしました。本年度のセミナーでは、分析の実務担当者の意見をもとに選定した、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を中心に解説します。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、実用的な「聞けば使えるセミナー」を目指します。

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、日頃の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、質疑応答集をご覧いただければと思います。

### 2.1. 大阪地区プログラム

日時: 7月12日 (木) 10:00-17:00

場所: キャンパスポート大阪

#### 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) 開発推進センター 分析技術室)

#### 2. SIMS-ToF-SIMS における質量軸校正 (ISO 13084)

##### -正しい質量校正-

本規格には、各々の機関で準備できる材料を用いて、ToF-SIMS の装置パラメータを最適化する方法と ToF-SIMS 装置の質量軸を校正する手順について述べられています。

セミナーでは、この規格に従った ToF-SIMS の質量軸校正ができるようにな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)

### 3. スパッタ深さ方向分析ースパッタ深さ測定法 (TS K 0012, ISO/TR 15969)

#### ー様々なスパッタ深さ測定法ー

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 SiO<sub>2</sub> 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ースパッタ速度の測定法：メッシュレプリカ法 (ISO/TR 22335)

#### ー正しいスパッタ速度の測定ー

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一つの方法 (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) マテリアル事業部)

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

#### ー異なる XPS 装置の比較ー

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

#### ー異なる AES 装置の比較ー

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)

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

#### ー絶縁物の正しい AES 分析ー

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)

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

#### ー絶縁物の正しい XPS 分析ー

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(株) デバイス社)

## 2.2. 東京地区プログラム

日時：7月31日(火) 10:00-17:00

場所：きゅりあん (品川区立総合区民会館)

### 1. 各手法共通ー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)

#### ー正しい結果を得るための試料前処理と取り付け

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。

#### 各手法共通ー分析前の試料の取り扱い (ISO 18117)

#### ー正しい結果を得るための各種試料の扱い方ー

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ー分析のガイドライン (ISO 10810)

#### ー正しい XPS 分析を効率よく行うためにー

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. AES & XPS—空間分解能の決定 (ISO 18516)

#### —空間分解能を知るために—

本規格には、AES および XPS における 2 次元方向の空間分解能の測定方法が示されています。これは、装置の性能を把握するためだけではなく、実際に狙った場所が測定できているかどうかを確かめるための指針にもなります。

#### AES & XPS—空間分解能、分析領域及び分析器から見える試料表面領域の決定 (ISO/TR 19319)

#### —分析領域を知るために—

本技術報告には、AES および XPS において、2 次元方向の空間分解能、分析領域、アナライザーから見た試料領域を測定するための情報が示されています。

セミナーでは、主に ISO 18516 に示された 2 次元方向の空間分解能の測定方法を説明し、さらに空間分解能を理解する上で重要な情報を TR 19319 から紹介します。

高橋和裕 ((株)島津製作所 分析計測事業部 Kratos XPS 課)

### 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) 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 材料分析ステーション)

### 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

2012 年 7 月 12 日 大阪地区

### 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]

「1. 参照試料の入手」に参照試料として用いる PTFE テープに関して「後に行うチェックのために、表示を行い、保存する」と記述があるが、「表示」とは何を表示するように規定されているのか？

#### [A]

明記はされていないが、購入日など、試料の履歴のことだと思われる。

#### [Q 1-2]

「繰り返し性」と「恒常性」は規格でよく使われる言葉であるが、どういう風に使い分けられているのか？

#### [A]

共に、例えば強度を測定した場合に同じ条件であれば同じ強度が得られることを評価するものである。

「繰り返し性」とは連続した測定で同程度の値が得られるかどうかの評価のことであり、「恒常性」とは例えば3ヶ月という長周期で調べた場合に同程度の値が得られているかどうかの評価のことである。

[Q 1-3]

「繰り返し性」と「恒常性」を評価する時で異なるピークを使うのは何故か？

[A]

恒常性ではスペクトル全体を評価するためスペクトルパターンが重視され、繰り返し性の時とピークが異なると考えられる。そのため恒常性の評価ではピーク強度比で評価されると思われる。

[Q 1-4]

管理図における許容限界について、電子分光で「acceptance limit」という単語が用いられるが、SIMS (ISO23830)では「percentage limit」が用いられているようである。何か意味があるのか？

[A]

あまり気にしたことがなく、どのような意味があるか正確には知らない。英単語のニュアンスからは、「percentage limit」は単に「ある値に対してパーセントで示された限界」、「acceptance limit」は「受け入れられる限界」と思われる。どちらも同様の限界値を与えるものであるが、ニュアンスとしては「acceptance limit」の方が日本語の「許容限界」に近いと思われる。

[Q 1-5]

警戒限界を超えたときは何を調整するのか？

[A]

いろいろな装置起因の原因があり、その都度検討が必要である。電子分光の例で言うと、管理限界を超えたら元に戻って装置の調整から始めるのだと考えられる。

[Q 1-6]

ToF-SIMS 分析の試料のセッティングでセッティングが難しい試料はどうすればよいか？

[A]

場合にもよるが、セッティングが難しい試料を固定する際に、メッシュで抑える方法を使うことがよくある。

[Q 1-7]

ビーム径を毎回同じにして測定するように規定されているが、毎回ビーム径を一致させることは容易にできるか？

[A]

普段の条件で調整すれば十分満たされる条件が規定されている。

[Q 1-8]

強度軸の校正に関する本規格内で、参照試料測定時の質量校正について述べられているが、この次の紹介にあるように質量軸校正の規格も存在する。これらの使い分けはどのようにすればよいのか？

[A]

まず ToF-SIMS では、スペクトル測定ごとに質量軸の校正が必要であることが重要である。ToF-SIMS 装置の強度軸の恒常性を評価する場合は、この規格内で述べられている校正に従えばよいだろう。実際の分析では、次に紹介される質量軸校正の規格を使って広い質量範囲（規格では最大質量の55%までを校正することになっている）に対して校正すべきである。

[Q 1-9]

本規格で用いることになっている参照試料 (PTFE テープ) は長期間の保存に対して安定か？

[A]

数年は使えると思う。もちろん参照試料の保存環境に依存するが、リール型の巻かれたものを使用し、使用するたびに先頭から20cmを廃棄してから試料として用いる分を切り取るため、中の方は大丈夫だと考えられる。

[Q 1-10]

繰り返し性について評価値として分散を求めるが、その値に制限はないのか？

[A]

繰り返し性の評価は装置の特性を知るために行うため、得られる分散値に対して制限はない。恒常性の限界は使用者が値を決める。

### 3.2. SIMS - ToF-SIMS における質量軸校正 (ISO 13084)

[Q 2-1]

試料作製でアルミホイル上に試料を準備すると規

定されているが、薬包紙などを用いてよいのか？

[A]

規格にはアルミホイル以外は記載されていないが、試料を汚染しないことが重要であり、薬包紙でもよいのではないかと考えられる。

[註釈] アルミホイルに関しては、規格では「巻かれていたアルミホイルから新たに開いた光沢面側を用いる」と記述されている。しかし、光沢面側は光沢無し面よりも汚れているというのが定説であり、アルミホイルを用いる場合は光沢無し面を用いた方がよいと考えられる。

[Q 2-2]

濃度 1 mg/ml の THF 中 PC 溶液を 100 ml 準備して 0.2 ml 程度ずつしか使用しないが、試料（溶液）の長期保管は可能か？またその場合、どのようにすればよいのか？

[A]

吸湿性などがあるので規格内では 1 ヶ月までと規定されている。その間（作製後 1 ヶ月間）は、質量軸校正に使うてよいことになる。

[Q 2-3]

試料作製の際の滴下量は多すぎることはないか？

[A]

スピンドーターを使用できない場合には、自然乾燥させてもよいと記述があるが、滴下液がドロブレットになるか、きれいに伸びるか、実際にこの方法を試したことがないため、正確には分からない。規格内でも「平坦ではない PC 薄膜になり、ピーク強度が変動する可能性があるため、スペクトルの比較には注意が必要」と記載されており、きれいに伸びない可能性がある。

[Q 2-4]

強度軸の校正の講演でも質問が出たが、強度軸の校正と質量軸の校正の関係はどのように考えればよいのか？

[A]

まず強度軸を校正してから、この規格に従って質量軸を校正する。質量軸校正ではスペクトル強度とピーク形状も重要になるので、この順番の方が適切と考える。

[Q 2-5]

実際の業務で質量確度の評価はどうすればよい

か？毎回評価が必要か？

[A]

通常のメンテナンスで質量確度はクリアできているとして使用しているのが現状と考えられるが、質量確度が悪い状態で使用している可能性も否定できない。規格では、使用装置の質量確度のばらつきが最小になるように設定するだけであり、その最小値の範囲や推奨値等はまだ規定されていないため、評価は難しいと思われる。ただし、装置の状態を把握しておく観点からは、意味があると思われる。

[Q 2-6]

スペクトルの測定条件として、最大質量が少なくとも 800 u 以上と規定されているが、質量軸校正に関する部分の記述では、同定するピークの質量の 55% までとも記載されている。例えば同定したいピークが 500 u ぐらいだった場合は、どちらを優先すればよいのか？

[A]

同定したいピークが 500 u だった場合は 800 u 以上という条件が優先される。800 u 以上という記述は、装置の特性を調べる前半の手順内 4.3.3 で、既知の PC 試料の測定条件の 1 つとして示されている。ただし、4.3.3 の冒頭で通常の測定条件と測定時間を選択するよう示されていること、実際の試料の質量軸校正に関する後半の手順 4.6 には測定条件の記述がないことから、前半の手順内に示されている測定条件に関する内容を、後半の手順 4.6 の実際の試料の測定においても適用されるのが自然である。

[Q 2-7]

この規格を実際に使うとするとどのようにすればよいのか？

[A]

前半の手順 4.1~4.5 は既知の試料で装置の特性を調べる手順になっているが、通常はこの部分は行われていないと思われる。一般には手順 4.6 の実際の試料に対して得られたスペクトルの質量軸校正から行われている。前半の装置特性の部分は、装置パラメータとして調べておく意味があると思われる。

[Q 2-8]

質量確度のばらつきのところでも例として示されている結果を見ると、炭素鎖の長さが同じ場合、H の数が増えると質量確度が右上がりになっているが、何か傾向があると考えてよいのか？

[A]

傾向はあると考えられる。質量軸校正手順が改善され、その傾きが小さくなった場合、質量確度が向上したことを意味する。同様の傾向があることが、先日開催された第39回表面分析研究会でTOF-SIMSワーキンググループから報告されたことから、いろいろな試料等で同じような傾向があると考えられる。

[A 2]

幾つかの質量校正ピークの組み合わせに対して、傾きを調べることで、質量確度が向上に繋がる可能性がある（例えば、同じ炭素鎖の長さのグループの真ん中付近のピークを質量校正に使うなど）。ただし、現状では、試料ごと、ピークごとに飛行時間の校正の係数 A, B が異なることから、測定ごとに質量確度のばらつきを調べた方が、質量確度は向上する。

[Q 2-9]

質量確度を評価する試料として、PC 溶液を作製するのではなく、市販の成形済みの PC は使えないか？

[A]

測定時のチャージアップが一番の問題と考える。導通を確保できるため、また、形成済みの PC では添加剤の影響もあり得るため、規格にある手順に従って作製した試料の方がよいと考える。

### 3.3. 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 3-1]

メッシュレプリカ法でスパッタした後の凹凸の測定結果からどのようにスパッタ深さを求めればよいかの手順は具体的に示されているか？

[A]

特に示されていない。本規格が ISO ではなく TR (技術報告) のためと思われる。

[Q 3-2]

エッチングの際にザラー回転の有無でエッチングレートの違いは生じるか？また、ザラー回転を用いる場合にメッシュレプリカ法は使えるか？

[A]

基本的には変わらないはずであるが、経験的には、回転軸をうまく合わせる事が難しいために、ザラー回転を用いるとエッチングレートは一般的に低

くなる。また、回転軸が合っていないと測定位置のズレも生じ、メッシュ開口部を正確にねらって測定することも難しいと思われる。

[Q 3-3]

回転すると削れなくなる時があるが、何が問題か？

[A 1]

試料の平坦性に問題があるか、回転軸やイオン照射位置のずれなどがあると思われる。

[Q 3-4]

メッシュレプリカ法はイオンの斜め入射に使えるか？

[A 1]

メッシュに高さがあるため、あまりすれすれの場合は使えない。垂直に近くなるほどクレータ深さの測定という点では使いやすくなるが、表面荒れが起きやすくなる傾向があるので、注意が必要である。開口の広いメッシュもあるので、条件に合わせてメッシュサイズを選択するのもよい。

[Q 3-5]

エッチングレートを求めたりする場合、界面位置の決め方が問題となると思われる。例えば SiO<sub>2</sub> 試料でも、深さプロファイルを得るのにどのピークを用いるかで 50%強度の位置が変わるがどのようにすればよいか？

[A 1]

現時点では、求め方は規定されていない。自分でやり方を決め、例えば平坦なところや最大となることを基準 (100%) として 50%強度の位置を界面としたなどと予め定義した上で報告・検討することが多い。

[Q 3-6]

界面位置を決める手順を規定する規格については、現在作成が進められているということであるが、どのような状況か？また、例えば単純な SiO<sub>2</sub>/Si などであればよいが、多層膜ではどのようにすればよいか？

[A]

現在国際的にアンケートを実施して、実際の分析でどのような規定が必要かについて調査し、規格作成に向けた情報の収集を行っている段階である。全てのケースに適応できる規格とすることは難しいと

は考えているが、単純は系だけでなく多層膜なども視野に入れ、できるだけ現実の系に適用できる規格を作れるように議論を進めているところである。

### 3.4. 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 4-1]

「装置の応答関数の時間に依存した変化が無視できる条件を記載」と記述されているが、応答関数は必ず時間変化するものだと思う。依存しない、と言ってしまうと定量測定等に影響はないか？

##### [A]

メーカーによって補正方法等は異なるが、応答関数が増減しないことはあり得ない。装置の応答関数が増減したのか試料の組成が増減したのかを判断するには、定期的に強度軸の恒常性等を規格 (ISO21270, 24236, 24237) に従って調べておいた方がよい。

##### [Q 4-2]

角度分解 XPS における検出角の定義が分かりにくいのか？

##### [A 1]

指摘の通り非常に分かりにくい。

##### [A 2]

ISO では、角度は試料表面垂直方向から測った値として規定されているが、特に XPS の検出角度については、試料表面から測った角度も多用されているのが現状で、注意する必要がある。

##### [Q 4-3]

ユーザーのために装置性能を示す規格とあるが、ユーザーにとってもメーカーにとっても難しい規格と思う。どうあればユーザーにとって役立つか？

##### [A]

メーカーも勉強しないといけないことが多い。また、メーカーが気づかないことなども意見をいただいてフィードバックできればと思う。

##### [Q 4-4]

規格として規定されているが、実際のカatalogなどに記載されているのか？

##### [A 1]

絶対的なルールではないので掲載されていない場合も多いが、記載されているほうが丁寧という印象がある。Catalogでは、本規格で規定されている共通スペックよりも、各メーカーの特徴などの方がよく記載されていると思われる。

##### [A 2]

非常に細かい部分まで規定されているが、日常的分析で得られる分析値の正確さなどを検討する上では、ユーザーとしても知っておいた方がよいものも含まれている。

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

##### [Q 5-1]

オスミウムコートに関して、試料にもともと付いていたコンタミか、オスミウムコート中やコート後に付着したコンタミであるか、どのように判断すればよいか？

##### [A]

オスミウムコートした後、スパッタしてオスミウムを少しずつ削りながら測定することが多い。多くの場合、炭素、酸素による汚染が少なく帯電も少ないオスミウムコート量の条件が見つかる。スパッタし過ぎてしまう場合もあり、そういう場合はもう一度オスミウムを蒸着して最適条件を探す。

##### [Q 5-2]

ガス暴露を行うことで帯電を防ぐことがあるとのことだが、導入するガスは何か？

##### [A 1]

酸素が多い。ただし試料は金属酸化物の場合である。帯電だけでなく損傷も防げる。導入するガスの圧力は  $10^{-4}$  Pa 程度と比較的高い。

##### [A 2]

SEM では試料汚染等を気にしない場合が多いので、ガスを導入して観察することが結構ある。

##### [Q 5-3]

FIB デポを使って電気が流れるラインを作る方法が報告されているが有効性はどうか？

##### [A]

FIB でデポした付近では帯電を防げることが多い。局所領域を分析できる AES では有効である。分析領域が広い XPS では難しいと予想される。



[Q 5-4]

不均一帯電の問題はないか？

[A]

AES では微小領域を選べるので XPS などに比べると比較的避けることができる。ただし測定中にピークシフトが起きる場合も多く、シフト量が少ない状況を見つけて測定することも多い。その場合、必ずしも試料全体の情報でない可能性があることを認識しておくべきである。

[Q 5-5]

いろいろな手法が紹介されているが、まず試してみるのにはどの方法がよいか？

[A]

基板上の薄膜でない場合は、傾斜して加速を下げてデフォーカスを一度にやることが多い。

[Q 5-6]

試料傾斜による帯電制御が一番有効と考えればよいか？

[A]

試料によっては二次電子収率が大きく変化することもあり、必ずしも一番有効とは言えない。また、傾斜するとビームが広がるため、分析箇所を狙って測定する場合は傾斜すること自体が問題となることもあるので注意が必要である。

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

[Q 6-1]

以前 C 1s を使ったエネルギー値の補正に関して議論されたとの話があったが、どの値にするのが一番よいという結論になったのか？

[A 1]

実際に使われている値としては 284.6 eV が一番多かった。一般的な値は 284.6~285 eV である。歴史的には、エネルギー軸の基準となるフェルミエッジを決めるための物質が変更されたことが何度かあり、その度に C 1s のエネルギー値も変わってきた。その結果、日常的にユーザーが参照するハンドブックに掲載されているエネルギー値にもばらつきがあり、ユーザーが用いるハンドブックやメーカーのマニュアルに依存して、用いられる C 1s の値が変わる傾向がある。どの値が最も良いか、という質問に対して

は的確な回答がないのが現状である。

[A 2]

C 1s を基準にエネルギー軸を補正する場合の注意点として、炭素汚染の付着量に依存してピークエネルギーがシフトし、ある程度付着するとシフトが飽和するので、ある程度炭素汚染がついていないといけないことが挙げられる。

[Q 6-2]

分析依頼者から帯電補正等について報告を求められることはあるか？

[A]

実際には中和法等に興味を持たれることは少なく、得られた結果のみ求められることが多い。ピーク位置の違いなどを報告する時に、分析結果を報告する立場としては必要だと考える。また、測定記録としても重要である。分析の経験を持っている依頼者からは帯電補正等に関する情報を求められることが比較的多い。

[Q 6-3]

帯電制御や帯電補正は分析会社のノウハウが多く、公開されないというイメージを持っている。ISO 規格としてはどのように規定されているのか？

[A]

義務ではない。分析結果の信頼性や妥当性を保証するという観点では、帯電制御や帯電補正に関しても報告する方がよいと考える。

[Q 6-4]

C 1s でエネルギー値を補正するとき、試料がポリマーなど炭素を含む場合は使えるのか？

[A 1]

ポリマーの種類によるが、炭素汚染は C-H や C-C 結合由来のため、これら以外の特徴的な C に起因する結合があればそれを基準とすることができる。

[A 2]

フラーレンにフッ素をつけた試料で C-F しかない試料の分析をした場合は、大気中に試料を保存することで炭素汚染をつけて、この汚染による C 1s ピーク位置を基準にしたことがある。ただし汚染量の増加に伴ってピーク位置がいくらかシフトするため、汚染量に注意する必要がある。

[Q 6-5]

スパッタ清浄化した後の表面に対しては、エネル

ギー基準をどう考えるか？

[A]

炭素汚染がなくなるため C 1s での補正は難しいが、例えば導電性試料の場合などは、金属ピークを使うこともできる。導電性試料でない場合は、オージェパラメータを使う方法などもある。

### 3.7. 全体討議

[Q 7-1]

今回紹介した規格は日常業務で使える規格と考えられるか？また、セミナーを聞いてどのような感想や意見を持たれたか？

[A 1]

参考になる。非常に細かいところまで規定されているものもあり、全てを求められると厳しい面もある。

[A 2]

普段自身が行っている方法が正しいかどうか判断する上で参考になる。

[A 3]

これまで使ったことがない方法の紹介もあったため、試してみたいと思う。役立つ情報も多く含まれている。

[A 4]

ToF-SIMS を使っているため、縦軸、横軸の校正は参考になった。粉末試料を扱うことが多く、質量校正に対する試料の凹凸の影響などを知りたいと考えている。

[A 5]

最近では導電性の微粒子などで形状効果を調べた結果が報告され始めている。

[A 6]

職場で ISO や JIS に従った分析を行うことになったため、大変参考になった。

[A 7]

分析を依頼したときに会社によって報告結果が異なることなどもあり、国際規格の重要性を最近感じている。

[A 8]

自分達が社内標準的に用いてきた手法が含まれていたことで、自分たちの手法が正しかったことが分かった。また、これまで知らなかった方法も紹介され、参考になった。

[A 9]

独自の手法が妥当かどうかを判断する参考になっ

た。

[A 10]

同じ土俵で議論するための共通言語として ISO が重要と感じた。

[A 11]

ISO や JIS については、普段自分で調べることがないので参考になった。また、実用的な例が紹介されているのも参考になった。

2012 年 7 月 31 日 東京地区

### 3.8. 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 8-1]

試料を保管する際、薬包紙やアルミホイルで包むなど、いろいろな方法を使っているが、どのように保管するのが一番よいか？

[A 1]

XPS, AES の場合、比較的よい状態で保管できる方法が多く、薬包紙で包むだけでも十分汚染を避けて保管できる。アルミラミネート（封止）なども良い方法である。ただし、試料表面が包む素材に触れると、試料表面へ相手の材料や汚染が転写される場合があるため、試料表面へは何も接触しないように保管する。半導体用の保護テープなども適用しやすい場合がある。

[A 2]

ToF-SIMS では、例えばアルミホイルで試料を包むとアルミニウムが試料表面へ転写されることなどがあり、特に SIMS は検出感度が高いため転写された汚染を検出してしまうので、保管時は注意が必要である。

[Q 8-2]

斜め研磨した試料の研磨面を試料ホルダー表面に対して精度よく平行に固定するための方法はあるか？

[A]

研磨した角度と同じ角度で傾斜した治具を作製しておき、これを介して試料ホルダーへ固定するなどがよいと考えられる。

[Q 8-3]

アルミ箔などで包んで試料が持ち込まれる場合が

多いが、この包んだ試料を入れるケースそのものによる汚染の影響は考える必要はないか？

[A]

それほど多くはないが、経験では、塩化ビニール系材料を使ったケースで試料を保管すると塩素が汚染として検出される場合がある。こういう汚染の有無を確認するため、ケース等に由来する汚染が表面に存在しないかを分析を実施する前に確認するようにしている。

[Q 8-4]

金属酸化物などの選択スパッタが起きる系に対してスパッタ深さ分析による深さ方向定量分析を行う場合、スパッタリング収率の比の文献値を使って感度係数を補正するとよい定量値が得られると説明があったが、実際の系で、どの程度正しい値が得られると考えればよいか？

[A]

選択スパッタによる状態の変化はしばらくスパッタを続けると飽和するため、バルク内の組成が深さ方向で均一であれば、それなりの定量値が得られると考えている。

[Q 8-5]

選択スパッタはイオン種などで変わるのか？

[A]

選択スパッタは、イオン種やエネルギー、イオンの入射角度によっても変わる。そのため、定量分析を行う際にスパッタリング収率で感度係数を補正する場合は、実験条件に合ったスパッタリング収率を用いて選択スパッタによる感度係数の補正を行うことが推奨される。

[Q 8-6]

試料表面とバルクで組成が異なる試料のスパッタ深さ分析を行う場合、選択スパッタの影響はどのように補正すればよいか？

[A]

バルクと表面で組成が異なると選択スパッタも表面とバルクで異なると予想されるので、その差はプロファイルに現れるため、そのような場合も補正が可能であると考えられる。

[Q 8-7]

ISO18116 ではいろいろな項目が記載されているが、分析を行う際に各事項を記録するように規定さ

れているのか？

[A]

本規格では、一部の項目を除いて記録することは規定されていないが、経験上、記録した方がよいと考える。また、分析担当者が実施内容を記録に残すことで、分析の信頼性が向上することから、記録は非常に重要である。

[Q 8-8]

ISO18117 のガイドラインは分析依頼者のためのものとのことであるが、どのように使えばよいか？事前の打ち合わせ等で教えたり、確認してもらったりするのか？

[A]

事前の打ち合わせの際に話をして、試料の取り扱い方などの注意事項を伝えるようにしてこの規格を使うとよい。取り扱いの記録は、トレーサビリティの向上という点から、分析担当者が行う方がよい。

### 3.9. XPS—分析のガイドライン (ISO 10810)

[Q 9-1]

強度の再現性と恒常性について Cu 2p<sub>3/2</sub> と Cu 3p のピーク強度比で評価しているが、強度ではなく比を用いることにどういう意味があるのか？

[A]

装置の暖気運転が不十分な場合に起きる装置の状態の変動や、分析中に X 線源や検出器の変動などが起きた場合、各ピーク強度は変動するが、ピーク強度比を求めれば一定となるため、比を求めて評価する方がよい。

[Q 9-2]

繰り返し性と恒常性を調べるときに用いる Cu 試料に対して 1%硝酸での洗浄が必要と明記されているが、硝酸による洗浄は必要か？

[A]

表面汚染がひどい場合などに使うとよいと述べられている。表面汚染の量がイオンスパッタで除去できる程度であれば、硝酸でエッチングしなくても問題ない。

[Q 9-3]

制動 X 線を使うとはどういう意味か？

[A]

一般に分析には特性 X 線が用いられるが、それよ

りも高いエネルギーの制動 X 線を利用することによって、より内殻のオージェピークを測定できる。高エネルギーの制動 X 線を使うと低結合エネルギー側（高運動エネルギー領域、通常の X 線源を用いた測定ではマイナスの結合エネルギー領域になる）にピークが現れる。装置によって測定できる結合エネルギーの範囲が異なり、この測定を実施できる装置と実施できない装置がある。

[Q 9-4]

強度軸の繰り返し性と恒常性を評価する場合、測定ごとに試料位置の調整が必要であるが、ステージコントローラがある時はどのようにするのがよいか？

[A]

試料位置調整の繰り返し性を調べるためであるので、自動で行うのではなく、自分で調整しなければならない。強度が最大になるように試料高さを合わせるなどの方法を用いると調整しやすい。

[Q 9-5]

本 ISO 規格に関連する新規 ISO 並びに JIS 規格に関する情報について

[A 1]

8-3 ページに出てきた薄膜分析については、近年中に均質な薄膜の分析に関する ISO 規格が発行される予定である。

[A 2]

また、XPS 装置における強度軸の繰り返し性と恒常性に関する ISO 規格 (ISO24237) については現在 JIS 化が進められており、近年中に JIS として発行される予定である。

### 3.10. AES & XPS—空間分解能の決定 (ISO 18516)

#### AES & XPS—空間分解能、分析領域及び分析器から見える試料表面領域の決定 (ISO/TR 19319)

[Q 10-1]

分光器の応答関数とは何か？

[A]

分光器が見ている試料上の領域について、その領域内の各場所からの信号電子がどの程度分光器に取り込まれて検出されるかを表す関数である。例えば「top hat 型の応答関数」とは、分光器が見ている領域から放出された電子が 100%分光器へ入って検出され、その領域以外から放出された電子は分光器に

入らない場合に相当する。実際には、例えば領域の端ではぼけがあるため応答関数はなまった形状になり、ガウシアン型や、ガウシアンにローレンツ関数が混ざった形状となることが多い。

[Q 10-2]

gold-island 法を用いて空間分解能を測定する場合は、粒子の形状が重要であると考えられるが、この規格において gold-island の形状に対して求められる条件などは規定されていないのか？

[A]

特に規定はされていない。Au 微粒子には直線的なエッジ部分が必ずあるので、そこを使えば問題なく測定できるため、試料形状を気にする必要はあまりない。

[Q 10-3]

Au 微粒子を用いて AES 装置の空間分解能を測定する場合に Au 微粒子試料の清浄化が必要とのことであるが、規定されている程度まで試料全体にわたって清浄化できるか？

[A]

他のグリッドを用いる場合なども同様で、Au 微粒子試料は表面が平坦な試料ではないため全体を規定通りのレベルまで清浄化することは難しい。ただし、多くの他の規格では清浄度が必須条件として規定されているのに対し、本規格では清浄化の程度は推奨であるため、できるだけ清浄化すればよいことになる。

[Q 10-4]

Au 微粒子を使った空間分解能測定の例として示されているプロファイルでは 0%と 100%の領域にプラトーが見られないが、この規格では 0%と 100%の決め方は規定されていないのか？

[A]

特に規定されていない。規格内に示されている例では、100%にはプロファイルの最大値、0%には最小値を採用していると思われる。実際の分析でもそのように設定して、設定内容を報告書等に明記すればよいと考える。

[Q 10-5]

Au 微粒子を用いて空間分解能を測定する場合、予想空間分解能の 10 倍以上の粒径が必要とのことであるが、最後に示されている例では粒子の大きさが

予想空間分解能の 10 倍よりもずっと小さいと思われるが、規格内で特に説明等は行われていないのか？

[A]

規格内に掲載されているプロファイルの例では、Au 微粒子の粒径が予想空間分解能の 10 倍よりも小さくプロファイルにプラトーが見られないため、あまりよい例とは言い難い。そのような場合は、粒径に依存してプロファイルの最大値が変化し、分解能も変わってしまうためである。ただし、あまり粒径が大きすぎても測定範囲が広すぎ、分解能を精度よく求めることができなくなるため、Au 微粒子の粒径としては大き過ぎず、また小さ過ぎない適度な大きさが必要である。

[Q 10-6]

ここではグラファイト上 Au 微粒子などが空間分解能を測定するための試料として用いられている。しかしながら SEM などの空間分解能を測定する場合、例えば近接する Au 微粒子の隙間の長さを測定し、その最小値を求める方法（ダークスペース分解能）を用いる方が一般的で、AES 装置の SEM 空間分解能の仕様にも採用されている。この点についてはどのように考えればよいか？

[A]

ダークスペース分解能は SEM で一般に用いられることが多い。本規格は AES と XPS を対象とした規格であり、SEM については別の規格があるので、それぞれに適した方法で空間分解能を求めればよいと考える。

[Q 10-7]

分析器の応答関数が単純なガウシアン型の場合を考えると、空間分解能の値は分析領域の半分程度の値になり、実際に分析する領域は空間分解能で与えられる領域より広い。これら分析領域と空間分解能の関係はどのように考えればよいか？

[A]

分析器の応答関数が分析領域の端で裾を引いて広がっている場合などは判断が難しいが、一般に分析器がガウシアン型の応答関数をもっていれば、空間分解能の 2 倍程度の領域からの情報が入っていると考えればよい。

### 3.11. スパッタ深さ方向分析一層構造系標準物質を用いた最適化法 (JIS K 0146, ISO 14606)

[Q 11-1]

深さ分解能の一般的な定義に関して、強度が 0% から 100%へ変わるところと 100%から 0%へ変わるところで分解能が異なると考えられるが、両者で空間分解能が異なるとして分析結果を取り扱えばよいか？例えば Si 基板上的 SiO<sub>2</sub> 膜の場合、膜の酸素ピークを用いるのと基板の Si ピークを用いる場合で分解能が変わると思われる。

[A]

SiO<sub>2</sub>/Si 試料のスパッタ深さ分析において Si と酸素のピークを使う場合、電子のエネルギーが Si と酸素ピークで異なるため深さ分解能も異なる。そのため異なるピークで深さ分解能を比較するのはあまり意味がないと考える。

[Q 11-2]

埋め込み膜の場合などは、埋め込み膜によるプロファイルの立ち上がり側と立ち下がり側で深さ分解能が変わる場合が多いが、そういう場合はどのように取り扱えばよいか？

[A 1]

まずは分析者が見たい方の界面に注目するべきである。両方を見たい場合、一般に深い側の界面の方が浅い側の界面よりも深さ分解能が悪くなる傾向があるため、どちらの界面での値を用いるかではなく、そういうことも考慮したプロファイルの解析が必要である。

[A 2]

この規格自体は、測定条件を変えて深さ分解能を測定し、深さ分解能が高いか低いかを判断しながら測定条件を最適化するための規格である。実際の分析試料において界面でのプロファイルのなまりが見られる場合に、このなまりが試料中の元素の拡散によるかどうかを考えるのは、この規格で規定されている内容とは別の話である。

[Q 11-3]

スパッタ領域に比べて分析領域をできるだけ狭く設定する方が、深さ分解能が高くなるとのことであるが、スパッタ領域と分析領域の面積の最適な割合は決まっているか？

[A]

この規格では規定されておらず、最適な割合に関する報告もない。分析に使える時間や試料の損傷な

どの条件を考慮して許される分析条件の範囲を検討し、その範囲内で最適な条件を選択するのがベストであると考ええる。

[Q 11-4]

スパッタクレータの中心付近の平坦な領域を分析する方が深さ分解能が高いとの説明があったが、平坦な領域と分析領域の面積の兼ね合いがあると考ええるが、どのように考えればよいか？

[A]

少なくとも、スパッタクレータ中心部の平坦な領域を広げる必要がある。そのためにはイオン銃のアライメントを適切に行っておくことが必須条件であり、イオン銃の調整に注意が必要である。

[Q 11-5]

イオンの入射角を大きくすれば（すれすれ入射に近づければ）深さ分解能は必ず向上するのか？

[A]

一般にイオンの入射角の増加に伴って深さ分解能が向上するが、おおよそ 70 度程度で飽和することが報告されている。

[Q 11-6]

深さ分解能を求める時に強度の 16%と 84%という値が出てくるが、この値にはどのような意味があるのか？

[A]

界面でのプロファイルのなまりがガウス関数で表される場合の、 $2\sigma$  ( $\sigma$  は分散) に相当する。

[Q 11-7]

この JIS (ISO) は規格ではなく技術報告であるため、厳密な手順を規定しているのではない。日常的な分析を行う場合、条件を変えながら深さ分解能を測定して深さ分解能が最適となる条件を見つけるのは現実的ではないため、日常的に用いる範囲で探す、ということであるが、日常の分析では分解能の評価や装置のメンテナンスに関してどのようにルーチン化するのが実用的か？

[A]

例えば、週の初めに必ず  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  試料に対して深さ分析を行い、深さ分解能とエッチングレートを確認することで、装置の状態が維持できているかどうか判断できる。

[Q 11-8]

D-SIMS にこの規格を適用する場合について

[A1]

D-SIMS における深さ分析もこの規格に含まれているが、D-SIMS では一般に深さ分解能を求めるのに 16%-84%の定義は用いず、強度を対数表示して、その直線性と傾きを評価することが多い。

[A2]

D-SIMS の深さ方向分析の測定条件として、一次イオンの加速電圧、電流値、入射角などのスパッタリング条件や、スパッタ領域に対する分析領域の電気ゲートによる設定条件などがある。D-SIMS の深さ方向分析は、AES の深さ方向分析より測定時間が短い場合が多いため、多数の測定条件を系統的に変えることで、適した深さ分解能とダイナミックレンジが得られる測定条件を探して分析することができる。

[Q 11-9]

SIMS における深さ分解能について

[A]

SIMS の場合はダイナミックレンジが広く 16%-84%の定義で求まる深さ分解能では意味がない。SIMS で得られる深さプロファイルの強度（縦軸）を対数プロットすると、ピークに至る前の leading edge とピーク後の trailing edge それぞれで直線（線形）領域が見られる。このプロファイルの直線領域の傾き（decay length と言う）を用いて深さ分解能を評価する ISO 規格（ISO20341）が成立している。

3.12. 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 12-1]

エネルギー軸を校正する場合、必要な元素の必要なピークのみ測定すればよいのか？あるいは、例えば 0~2000 eV と広く測定してもよいのか？

[A]

測定時間がかかるので、必要などころだけ測定すればよい。規格でもそのように規定されている。

[Q 12-2]

試料として Au, Ag, Cu を用いることとあるが、試料は変えてもよいか？

[A 1]

試料については、規格内で Au, Ag, Cu と規定されており、各ピークについて基準となるエネルギー値が規定されているため、エネルギー軸の校正にはこれらの試料を用いる方がよい（他の試料ではエネルギー値が規定されていない）。日常的な分析業務を考えると、規格内で述べられているように、日常的に測定する試料（帯電や化学状態の変化がなければ、Au, Ag, Cu 以外でよい）からのピークのエネルギー値をチェックしておく、エネルギー軸校正が必要かどうかの判断基準になるので便利である。

[A 2]

用いる試料については、同一試料を保管しておいて繰り返し使用するよう規定されている。長期間使用すると表面荒れ等が増える場合などもあり、別途新しい試料を準備して用いても問題ない。

3.13. 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 13-1]

平均マトリクス相対感度係数 (AMRSF) の説明のところで、計算に必要なデータが入っているソフトウェア COMPRO が紹介されているが、その中で AMRSF を計算できるのか？

[A]

AMRSF そのものの計算機能はなく、単体に対する原子密度や TPP の式を使った IMFP の計算、背面散乱因子の計算などが行える。これらの値も多くは単体に対する値で、化合物のデータは基本的に入っていないかと思う。

[Q 13-2]

定量値の不確かさにかかわる因子として試料形状が挙げられているが、粒子などの球状の試料に適用できる相対感度係数の式があったら紹介してほしい。

[A]

粒子に適用できる定量の式や相対感度係数は報告されていない。表面荒れが存在する場合の強度については、シミュレータを使った計算結果などが報告されている。XPS を使った Au ナノ粒子などの分析が行われ始めているが、特に粒子に対する式ではな

く、一般の定量が行われている。スパッタエッチングに関しては、最近、粒状の試料をスパッタ深さ分析した時の深さプロファイルについて理論的に検討された研究が行われ始めている。

[Q 13-3]

Au-Cu 合金の例において、実際の合金の組成が示されているが、どのような方法で得た値か？

[A]

EPMA で得られた値である。表面を研磨した試料が使われていると思う。EPMA は極表面だけでなく内部を見ることができ、ZAF 法に代表される定量補正法が確立した分析手法であるため、合金などのバルクに対して定量精度が高い。

[Q 13-4]

今回の相対感度係数を用いた AES による Au-Cu 合金の定量では、AES による定量値が EPMA で得られた値と異なっている理由について、試料内部まで見える EPMA で得られたバルクの組成値と、試料表面のみを定量する AES で得られた定量値が違っていても特に問題ないと思うが、そういう理解でよいか？

[A]

Au-Cu 合金の AES による定量を行う際はイオンスパッタによる清浄化が行われているが、Au-Cu 合金の AES による定量値は EPMA による定量値と比較的によく一致するためイオン誘起の表面偏析が起きない系と言われている。しかしながら、AES で高エネルギーと低エネルギーのピークを使って定量すると定量値に系統的なズレがあり、わずかであるが表面偏析が起きる系であるという報告がある。この表面偏析で定量値の差を系統的に説明できるようである。

[Q 13-5]

AES で分析する場合に表面偏析が起きるのであれば、TEM 試料のように薄くして比較してはどうか？

[A]

試料厚さにもよるが、AES で一次電子を透過させて分析することを考えると、試料が非常に薄くバルクではなくなる可能性がある。また、AES では試料形状に拠らず極表面を見ることには変わりがなく、表面偏析という点では改善できるとは考えられない。

[Q 13-6]

定量を行う際、感度係数はメーカーが提供する解

析ソフトに入っているが、定量に使うピーク（遷移）を変えることがある。AES で peak-to-peak で定量を行う場合はあまり問題ないが、XPS の場合はバックグラウンドをどのように引けばよいのか、など疑問に感じる時がある。どのように解析すればよいか？

[A 1]

感度係数については、メーカーが提供している値が常に正しいかどうかは疑問である。装置の経年変化もあるので注意が必要である。AES についても装置の状態や種々の分析条件等で変化するので注意が必要である。

[A 2]

XPS の感度係数についてはハンドブック等にも掲載されているが、各元素の基本ピークについても、メーカーがどのようにバックグラウンドを引いて感度係数を求めたかなどの情報は提供されていない。そのため、結局はどのピークを使っても同じで、正しい定量値を得ようとするのであれば自分で感度係数を測ることになる。

[A 3]

よい定量値を得るためには、自分で感度係数を測定するのが一番よい方法であるが、この時の注意点として、測定したい試料が化合物等の場合が殆どであるので、標準試料としてできる限り単体ではなく、測定したい試料に近い組成の標準試料を用いるとよい。

[Q 13-7]

例えば SiO<sub>2</sub>/Si 系の AES 分析では、SiO<sub>2</sub> と Si の感度係数が大きく違う。どのようにすればよいのか？

[A]

Si と SiO<sub>2</sub> の Si-LVV はピーク強度の変化が特に顕著な系の一つである。これに対して SiO<sub>2</sub>/Si を XPS で分析すると、密度が異なるにも関わらず Si 2p 強度は SiO<sub>2</sub> と Si で殆ど変わらない。遷移金属酸化物の XPS 分析などでは金属と酸化物で強度の変化が大きい。同じ元素からのピークでも系（組成）で感度係数が大きく変わるため、正しい定量値を得るためには似た系を標準試料として用いて感度係数を測定し、定量を行うことを勧める。

[Q 13-8]

XPS の場合に、主に定量に使うピークが他の元素の重なりがある場合、どのように定量すればよいか？また、低結合エネルギー側にあるピークのバックグラウンドのために強度が階段状に高くなってい

る場合もあるが、どのようにすればよいか？

[A 1]

例えばいくつかの標準試料に対してスペクトルを測定し、それらのスペクトルでピークやスペクトルを綺麗に分離できるのであれば、その方がよい。また、ピーク合成を使うのも一つの方法である。ただしピークが完全に重なってしまい、状態も変わってうまく分離も出来ない場合などは、メインピーク以外の別のピークを使う方がよい。メインピーク以外は強度が弱いことも多いので、別のピークに対してそれなりの強度が得られている必要があり、その場合はそれなりの定量値が得られる。

[A 2]

XPS では高結合エネルギー側でバックグラウンドが高くなるが、これは低結合エネルギー側にあるピークに起因するバックグラウンドによるもので、比較的平坦な（強度が変化しない）バックグラウンドの上に乗っている場合も多い。この場合は、そのバックグラウンドは一定強度のバックグラウンドとして除去すればよい。

### 3.14. 全体討議

[Q 14-1]

スパッタ収率のデータベースは存在するか？

[A 1]

ISO としてのデータベースはない。いくつか論文等はあるが限られた系に対するもので、多種多様な試料に対するまとまったデータベースは存在しない。

[A 2]

表面分析研究会の SERD プロジェクトのデータベースがあり、SiO<sub>2</sub> に対する相対スパッタレートが掲載されており、比較的充実している。

[A 3]

単体元素のスパッタ収率については、摂南大の井上研究室の Web で計算できる。これは経験式を用いた計算値である。

[Q 14-2]

表面分析装置の今後の方向性について

[A]

感度、分解能の向上を目指した開発は続けられている。しかしながら、急激にかつ大幅に感度や分解能が向上するような画期的な開発は難しい。むしろ最近ではコンピュータの高性能化が進んでいるため、測定の更なる自動化や高精度な定量分析の自動化な



ど、ソフトウェア面での著しい進捗が期待される。

**[Q 14-3]**

ソフトウェアの開発という意味で、測定条件などの指針を自動で与えてくれるエキスパートシステムの今後はどうか？

**[A]**

装置の設定など、測定条件として明らかな間違いを指摘するようなシステムは開発が進んでいる。また、ある特化した系だけに限定して用いるのであれば、エキスパートシステムのようなシステムの開発が行われており、既に用いられている。広い範囲で適用でき、詳細な条件設定や解析について自動で指針を与えてくれるシステムの開発はまだまだ難しく、課題が多いと考える。

**[Q 14-4]**

XPS のピーク位置の補正の正しさの議論は今後どうなるか？

**[A]**

6-11 ページに掲載されているように、現在使われている C 1s の補正值の調査などは行われている。最も広く用いられている値を調べることは可能であるが、最も正しい値を決めるのは非常に難しい。

**4. まとめにかえて**

本年も昨年同様、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。また、セミナーの内容等についてもご意見を頂ければと思います。

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-seminar12/index.html>.