

巻頭言

「分析遍歴」
“Pilgrimage on Analytical Techniques”

表面化学分析の標準化活動にお誘いいただいた二十数年前、鉄鋼材料の化学分析は JIS 規格に則って行われていたが、AES, XPS, SIMS などの JIS 規格は存在しなかった。SIMS においては、Si 中の B や As が比較的高い精確さで定量するための手順が確立されていたが、AES や XPS による深さ方向分析における定量値は精確であるといえる状況ではなかった。ISO 規格やそれに基づく JIS 規格が整備されつつある現在、表面分析の定量値を左右する要因が整理され、分析目的毎に適切な手順をふむことができるようになってきた。その標準化活動の原動力は今も行われているラウンドロビンテストであり、多くの人が同じ試料を測定し同じ土俵で意見を出し合うことが表面分析の発展に大きく寄与してきたと思う。

筆者の分析経験（失敗の経験）を少し紹介させていただく。もう三十年以上も前になるが、気液界面で合成した配位高分子の単分子膜を Langmuir-Blodgett 法で積層し、その半導体特性を調べていた。ジチオオキサミドという配位子と金属イオンの反応によって配位高分子となるのであるが、それが 1:1 の化学量論比になっているかどうかを確かめようとした。供試料は微量（数 μg ）であることから、当時使われ始めたばかりの粒子線励起 X 線分析法（PIXE）を用いて定量したが試料損傷が大きく配位子（有機物）の割合が低くなった。そこで、測定に要する照射量を 2 桁くらい下げられるラザフォード後方散乱分析法（RBS）に変更した。それでもビーム損傷の影響のためか定量値のばらつきが大きく、正確な組成はわからずじまいとなった。

会社に就職してから表面分析により鉄鋼材料の分析検討を行うことになった。鉄鋼中の析出物を、化学分析のように抽出分離するのではなく、直接分析する方法を模索した。鉄粉と析出物の粉末を所定の割合で混合し成形した試料を用いて SIMS や AES による定量方法を検討してから実際の析出物試料を分析してみた。化学分析した値とは一致しなかったものの、少量でも分析できるとか局所分析には使えそうだという感触は得られた。しかし、実際の試料に適用する機会は殆どなかった。

次に、鉄鋼中に固溶している元素の SIMS による定量分析にかかわることになった。高純度鉄に目的元素をイオン注入して感度係数を求めておく。実際の試料に対して、一次イオンを絞って濃化領域を避けながら何カ所か深さ方向分析し、二次イオン強度の最低値を示す領域を固溶領域とみなして定量する。化学分析では、全濃度から析出物の濃度を差し引くことで固溶濃度を算出するため、濃度が低くなるほど誤差が大きくなる傾向にあるが、直接分析の SIMS ではそのようなことはない。この方法は今でも実際の試料に適用されている。

AES, XPS, SIMS を一通り経験したところで、高分解能 RBS に出会った。表面から数 nm 程度の極浅領域における深さ方向分解能と定量の精確さは、AES や XPS とは別次元であった。しかしながら万能の分析装置は存在しない。軽元素の感度の低さや重元素の重なり、多重散乱やエネルギーロスストラグリングなど、原理的に超えられない課題には大いに悩まされた。LB 膜の分析の失敗で始まった分析遍歴であるが、様々な分析手法に触れることによって、少しずつではあるが、それぞれの適切な使い方や限界がわかってきたように思う。

笹川 薫（コベルコ科研）