

談話室

『日常的な分析業務における JIS 並びに ISO 規格の利用 — 表面分析実用化セミナー '16 —』での質疑応答の紹介

永富 隆清*

旭化成株式会社 基盤技術研究所

〒416-8501 静岡県富士市鮫島 2-1

* nagatomi.td@om.asahi-kasei.co.jp

(2017年2月1日受付)

本年度も表面分析研究会 (SASJ) 主催で、実用上重要である国際規格は国際標準化機構 (ISO) 規格を紹介する ISO セミナー2016 を、2016年12月8日 (木) ~9日 (金) の2日間にわたり機械振興会館にて開催した。本セミナーは JASIS で行っている初心者向けセミナーとは異なり、ある程度表面分析の経験を積んだ方を対象にしており、紹介する対象が ISO 規格であることもあって講義内容のレベルも高めに設定されている。これまでも毎年、セミナーで紹介する ISO 規格を見直しながら実用的な「聞けば使えるセミナー」を目指して、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て開催してきた。さらに本年度は、これまでの講義に比べてより実用的な講義とすべく新たな取り組みとして、実技を通して規格に記載されている手順等を学べる実習も取り入れて開催した。その結果、本年度は過去に受講された方がもう一度受講されるケースも見受けられ、最終的な参加登録者数は 19 人であった。また、実習があったため他のセミナーに比べて理解のレベルが高くなった、との受講者からの意見が多く、質疑応答でのやりとりも活発であった印象である。残念な点としては、実習も取り入れたため、想定よりも各講演の質疑応答の時間が不足気味であった点である。本セミナーの質疑応答では、表面分析従事者にとって役立つ内容も含まれていたため、以下、本記事として紹介する。内容を変えない範囲で簡潔に記載したが、会場内の聴講者からのコメントが求められたり、質疑のやりとりが続いたケースも多々あるため、QとAは必ずしも質問者と講演者の発言のみではない点はご了解いただきたい。皆様の日々の業務の参考になれば幸いである。

ISO18116 分析試料の前処理及び取り付けに関するガイドライン

ISO18117 分析前の試料の取り扱い

山内康生 (矢崎総業株式会社)

【規格の内容】 分析試料の取り扱いや前処理に関する規格。分析担当者が注意すべき点、分析依頼者側が注意すべき点のガイドライン。

【実習内容】 実際に試料ホルダーを用いて、低導電性試料を中心にマウント方法について実演。参加者も自分でマウントを実施。

Q: すれすれ入射による深さ分解能の向上について、イオン入射角度を大きくすると AES スパッタ深さ分析の深さ分解能が向上するのはなぜか？

A: ミキシングの影響が小さくなるため。

Q: XPS でも有効か？

A: 低結合エネルギーの電子を検出する場合は効果は少ないが、効果はある。

A: AES/XPS いずれの場合でも、通常のフラットホルダーでは角度調整の自由度が小さく、一次ビームとイオンの角度の両方を調整することが難しい。ホルダー表面が傾斜したホルダーが必要。

Q: カーボン系有機物、特に粉体の定量を行う場合にはマウント方法も重要であると感じている。どのようにマウントするのがよいか？

A: サンプルにもよるが、プリンターのトナーがよい例と思う。サンプルをマウントする際に押しつけることで壊したくないケースでは、カップに入れて測ることが多い。粉体は絶縁物が多いので、できるだけ表面をフラットにして帯電抑制することが必須である。

A: 周囲の炭素の信号を拾うことがあるので、マウン

トに注意する。当然ながら周辺部材にはカーボン系を避けた方がよい。In 箔は炭素を含まないので使いやすいことが多い。

A: 中和条件はメーカー/装置でまったく異なるので、各装置ごとに適した条件を確認するのがよい。

C: 試料の取り付け方法について、3M で ToF-SIMS でも使用できるテープが販売されている。脱ガスが少ない。ただし導電性なし。

Q: 試料前処理技術について、ボール研磨とはどのような方法か？ 斜め研磨との違いは？

A: 最近はあまり見ない。電頭のスプリングで使うディンプレーが近い。斜め研磨は角度を決めるのが難しいが、ボール研磨はボールの形状で決まるので比較的深さ換算しやすい。

A: 必要な角度で研磨できる研磨治具を独自に作る人が多い。

A: 膜厚が分かっている層があれば、干渉顕微鏡で測定して角度を求めることができる。

ISO18516 空間分解能の決定

ISO/TR19319 空間分解能、分析領域および分光器から見える試料表面領域の決定

齋藤健 (サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社)

【規格の内容】 電子分光装置の空間分解能と分析領域の考え方や測定法についてのガイドライン

【実習内容】 実測例を交えながら、いくつかの手法で空間分解能を測定するときの測定手順について紹介

Q: ストレートエッジ法で用いるのによいエッジ部材は何か？

A: 規格内で Ag スリットが推奨されているが、無い場合は Si ~ Ag を蒸着して劈開したものを使うことが多い。ただし Ag はすぐに酸化するので注意が必要。

Q: ストレートエッジ法でラインプロファイルを測定して分解能を求める際、詳細な手続きは決まっているか？

A: 決まっていない。測定点数としては規格内では最低 5 点と記述されている。実際にはガウス関数の積分形 (エラー関数) に近い形になるため、エラー

関数をフィッティングして求めることが多い。

A: サーモフィッシャー、JEOL の装置付随のソフトではエラー関数フィッティングを行っている。

Q: ドリフトについて、どのように記載すればよいのか？ ドリフトが大きい場合など。

A: 規格の中では、ドリフトレートやドリフト量で記載することが推奨されている。

A: サンプルとしてドリフトが大きいものは使わないのが基本であろう。また、測定に時間をかけないようにすることも重要。

Q: 金粒子のサンプルでは粒の形がいびつなケースが多いがどのように対応すればよいのか？

A: よさそうな形状を持つ粒子を探すのが基本である。

Q: 空間分解能の測定ではビームのラスタあるいはステージの移動が必要とのことであったが、ステージスキャンやビーム移動距離の精度に関しては規定されているか？

A: 本規格の中では定まっていない。装置性能に依存する。ステージについてはバックラッシュなども気にしなければならない。certify されたスケールなどを校正に使うとよい。

ISO13424 XPS 薄膜分析の結果報告

吉川英樹 (国立研究開発法人 物質・材料研究機構)

【規格の内容】 XPS による薄膜分析の結果報告のガイドライン。膜厚測定法、深さ方向濃度分布測定法などについて紹介。

【実習内容】 薄膜サンプルについて、ピーク強度が分かっているときの膜厚計算を複数手法で実施。

Q: 実習で 3 種類の式を用いたが、実際の膜厚測定に使うとよい式はどれか？

A: 同一試料の薄膜からと基板からの信号の強度比から膜厚を求める (3-7) の式が、完全に同一実験条件下で得た信号の強度比を使っているため、実験上使い勝手が良い。しかしながら、この ISO 規格内では、薄膜試料と薄膜 (または基板) と同じ組成を持つバルク試料との強度比から膜厚を求める式が推奨されている。この場合、実験条件を極力揃えるために、薄膜試料とバルク試料の 2 つの試料を常にセットで測定する必要がある。

Q: 有効減衰長さは膜厚に依存すると説明があったが、今回の実習では膜厚が未知にも関わらず値が与えられていた。なぜ与えることができたのか？

A: 今回の実習では膜厚を無視した式で計算した(冊子 3-8 ページ)。

ISO18118 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

永富隆清 (旭化成株式会社)

【規格の内容】 XPS, AES における相対感度係数を用いた均質物質の定量に関するガイドライン。感度係数の定義から実際の計算方法まで紹介。

【実習内容】 合金について、ピーク強度をもとに、複数の感度係数を使った定量計算を実施。

Q: 実習で定量を行った試料の定量値はどのように測定した値か？

A: 確か EPMA による定量値だったと思う。

Q: 同一金属を含む、組み合わせ元素が異なる化合物を、異なる感度係数で定量したような報告はあるか？ 酸化銅と水酸化銅など。

A: あまりそういう報告はなく、見たことがない。

A: 定量の観点で言うと、調べたい未知試料と元素の組み合わせなどができるだけ似たものを準備して、元素相対感度係数を測定するのが、よい定量値を得るためのコツである。

Q: 定量について、装置のソフトウェア内蔵の RSF を使うと定量値が正しくないことが多いとのことであったが、依頼者へは何を伝えるべきか？

A: 定量値には誤差を含むことを伝える。できれば強度で議論する方がよい。半定量分析と言う方が近いかもしれない。

Q: どういう RSF を使ったのかなど、依頼者へ伝えるべきか？

A: トレーサビリティを確保するという観点であれば伝える方がよい。装置名、ソフトウェアのバージョン、場合によっては使った RSF の値を報告書に記載するのがよい。

ISO23830 S-SIMS における相対強度軸目盛の繰り

返し性と整合性

ISO17862 単一イオン計数飛行時間型分析器の強度スケールの線形性

飯田真一 (アルバック・ファイ株式会社)

【規格の内容】 ToF-SIMS における強度軸に関する規格。日常的に得られる強度の繰り返し性の確認と、強度の数え落とし補正に関するガイドライン。

【実習内容】 強度の数え落としについて確率計算を実施。

Q: 繰り返し性を調べるための計算について、各計算を行う理由を段階を追って説明して欲しい。

A: (概要説明後) 最終的には相対標準偏差で判断している。

Q: PTFE テープで強度をモニターするのではなく、日常的に測っているようなもので、毎日チェックするような場合に適した試料などはないか？ また日常的な作業の中で繰り返し性/恒常性を確認する方法はないか？

A: 安定で帯電中和ができることなどが重要。PET フィルムをよく使っている。PTFE よりフィルムが硬く取り扱いやすいことが理由。

A: ある測定時間でのピーク強度(カウント数)をモニターしておけば、ある程度異常の有無を確認できる。

A: 規格では 3 か月に一度確認するようにと規定されているが、実情では半年に一度程度でよい場合が多いと思う(3 か月に一度実施するのが理想ではある)。ただし、装置メンテの前後などは確認しておく方がよい。

ISO13084 ToF-SIMS における質量軸校正

伊藤博人 (コニカミノルタ株式会社)

【規格の内容】 ToF-SIMS の質量軸校正についてのガイドライン。

【実習内容】 マススペクトルのピーク強度が与えられた時の質量確度の計算

Q: 内部標準法の添加物の分布の均一性について注意する必要があるか？

A: 均一に分布させないとうまく測定できないケースもある。

ISO19318 XPS 帯電制御と帯電補正に用いた手法 の報告方法

高野みどり (パナソニック株式会社)

【規格の内容】 XPS 測定における測定時の帯電制御法と測定結果に対する帯電補正法に関するガイドライン。

【実習内容】 低導電性試料の試料ホルダーへのマウント法について実演. 次の AES の帯電制御/補正に関する規格と一緒に実習を実施した。

Q: Au 蒸着について、厚すぎると不可とのことであったが、パウダーをふりかける方法があると聞いたことがある。

A: Au を蒸着するとそれなりの厚さになってしまう。あまり聞いたことはない。パウダーで帯電を制御できるのか、パウダー由来のピークを基準に使えるのか？ という点が疑問である。非単色化 X 線源で測定した場合の帯電補正用として用いている可能性はある。

Q: 定期的に Au ピークを測定して装置をチェックすることがあると聞いたことがある。

A: おそらく帯電補正のための作業ではなく、エネルギー軸を確認する作業だと思われる。毎日ピーク位置をチェックすることは時間的に難しいが、装置には経時変化があるため、ISO 規格に従って定期的に測定してエネルギー軸が合っているかチェックする必要がある。

Q: 粉体のスパッタ深さ分析。XPS では局所を狙えないが実施可能か？

A: 球体をスパッタするため、XPS で測定すると内部だけでなく表層も測定することになるが、内部の情報を得ることは可能である。

Q: 粉体をすりつぶすことは有効か？

A: 内部を知りたいときは有効なこともある。すりつぶしたことによって露出した内部の化学結合状態が変化するリスクがある。ただし粉体の表層の状態を知りたい場合は使えない。

ISO29081 AES 帯電制御と帯電補正に用いた手法 の報告方法

荒木祥和 (株式会社日産アーク)

【規格の内容】 AES 測定における測定時の帯電制

御法と測定結果に対する帯電補正法に関するガイドライン。

【実習内容】 低導電性試料の試料ホルダーへのマウント法について実演. 前の XPS の帯電制御/補正に関する規格と一緒に実習を実施した。

Q: 絶縁物分析ではすぐに XPS を使ってしまう傾向があるが、微小部を調べたい時には入射角度を大きくすると AES でも分析できる。ただしビームの広がりが出てしまうため困ることが多い。対策はあるか？

A: 帯電を抑えつつできるだけ分析面積を狭くできるように、電子線加速電圧や電流密度などの条件を検討することが多い。

Q: 粉体等でスパッタして測定するケースの紹介があったが、どういう情報が欲しい場合に実施するのか？

A: 粉体の場合、外と中で状態が異なることが多いので、粒子の外側と、スパッタして外部を除去してから内部を測定することが意外と多い。XPS では粒子 1 個を狙えないため、こういうケースでは AES を使うことが多い。

Q: セラミックスの分析の場合、XPS の方が分析しやすいが、微小領域を調べるために AES を適用することが多い。しかしながら、セラミックスの分析では試料傾斜すると凹凸が測定に与える影響が問題になるケースが多い。蒸着すると表面を覆ってしまうため、あまり蒸着は行いたくない。何か方法はありますか？

A: 測定部以外をアルミホイルで覆う、などがよく用いる方法である。

参加者の感想

- ・これまで測定することのみが業務の中心になっていたが、色々なことに注意しながら測定しなければならないことが今回分かった。講演資料に、測定をする際にどうすればよいかなど、注意点と測定データを併せて掲載されているとよいと思う。
- ・社内で測定そのものについて議論する機会はあったが、今回のように外部の人とも議論できたのはよかった。事前に講演のアジェンダのようなものが配られると、用語を調べておくなど予習ができてよかった。

- ・単に装置を使うことが多かったが、今回セミナーに参加して勉強になった。資料が白黒のためわかりにくいところがあったので、白黒印刷に配慮した色使いにしていただけると助かる。
- ・よい勉強になった。今後も SASJ と交流していければと思う。
- ・今年は実習があり、理解の助けになってよかった。計算が主な作業となる規格についても、昨年までの講演だけの時と比べて、実習で手を動かさせたため理解が深まった。
- ・前回（数年前）参加した時と比べて内容が実用的に変わっていた。前はハード的な規格が多かった印象がある。
- ・装置メーカーの社員としても学ぶことが多く参考になった。

謝辞

本年度のセミナーではこれまでの ISO 規格の紹介に加え、実習も取り入れるという新たな試みを行いました。結果、聴講者からの感想もよく、実用的なセミナーになりました。ここで講師をお引き受けいただいた各氏（山内康生（矢崎総業株式会社）、齋藤健（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社）、吉川英樹（国立研究開発法人 物質・材料研究機構）、飯田真一（アルバック・ファイ株式会社）、伊藤博人（コニカミノルタ株式会社）、高野みどり（パナソニック株式会社）、荒木祥和（株式会社日産アーク））に謝意を表したいと思います。