

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 '17 —』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

(2018年2月5日受付)

2017年度も表面分析研究会 (SASJ) 主催の ISO セミナー『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 '17—』を2017年12月7日(木)~8日(金)に機械振興会館 会議室 B3-2にて開催した。本年度も、昨年度から取り入れた実習を行い、参加者からは理解の助けとなった、などの好意的なご意見をいただきました。本年度講演をお引き受けいただいた飯田真一(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)、吉川英樹(国研研究開発法人 物質・材料研究機構)、松村純宏(株式会社 HGST ジャパン)、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)、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)の各氏のご尽力に感謝したい。また、運営にご協力いただいた高橋和裕氏(株式会社島津製作所)にも謝意を表したい。

本年度も質疑応答では、表面分析初心者にとって有意義な内容も多く含まれたことから JSA 誌へ記事を掲載することとした。以下、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。

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 23830:2008)

SIMS—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 (ISO17862:2013)

by 飯田真一 (アルバック・ファイ(株))

Q: 4.7.6 の強度の繰り返し性の計算で、ピーク強度の相対シグマの値はどれぐらいになるのか?

A: 経験上、通常は 10^{-3} や 10^{-4} のオーダーになる。ただし ISO ではいくらにならないといけないか、というような規定はない。

コメント: 不感時間の測定では、一次イオンのパルス幅を長くして、感度の良いピークで計測すればピークが明瞭に割れるため、計測しやすくなる。

Q: 不感時間とはトータルカウント数に対して決まるものか?

A: あくまで単一ピークに対して考慮するものである。

Q: 微量なモノを見る時に、不感時間があるために大きなメインピークによって見えなくなることはないのか?

A: 微量なモノを見るために一次イオン電流を高くすると、メインピークが飽和してしまう

Q: 強度の繰り返し性の規格の 4.5.2 に示されているビーム径に対する条件 $d > 2R/X$ (d : ビーム径, R : ラスターの幅, X : 1 ラインあたりのピクセル数) の意味は?

A: イオンビームのビーム系をピクセルあたりの試料上のサイズよりも大きくなるように d を決めていく。各照射点でできるだけ広く均一に一次イオンを照射してダメージを抑えるためである。

Q: 強度の繰り返し性の規格の 4.5.3 の total acquisition time (T) について、ドーズ量の計算のところをもう一度説明して欲しい。

A: パルスイオンを連続ビームとして電流を計測しているの、イオンドーズ量の計算にはパルスの周波数などのパラメータが必要である。パラメータの確認方法が不明の場合はメーカーに問い合わせればよい。

Q: 恒常性で管理値を各自で決める、と説明があった。メーカーとして推奨値はあるのか？

A: 特にメーカーの推奨値は決めていない。ユーザーが状況(試料や目的)に応じて決めるのがよい。

Q: 数え落とし補正の規格。インジウムの同位体の例。最近の装置は飽和を補正しているのでは？

A: ソフトウェアの補正機能をオフして測定した結果である。

Q: 数え落としの確認を自分で行った後、ソフトウェアの補正が有効か確認できる、と説明があった。実際のソフトウェアで補正が正しくない場合はあるのか？

A: 確認した経験では、ソフトウェアで正しく補正できている。補正が効かないケースはあまり考えられないが、強いピークのカウントレートが高すぎる(パルスあたり5個などのオーダー)場合は正しく機能しないと考えられる。例えば補正しているにも関わらず同位体比がおかしい場合などは、一次イオンビームが高過ぎることが考えられる。

SIMS - ToF-SIMS における質量軸校正 (ISO 13084:2011)

by 伊藤博人 (コニカミノルタ(株))

Q: 質量校正に用いるピークとして、通常は装置メーカー推奨の炭化水素系のピークを選ぶことが多いが、実用的にはどうか？

A: 試料によっては炭化水素系のピークが出ないものもあり、試料に合わせるのがよい。経験上、例えば F を含む試料であれば、F を含むピークを選択するなど、調べたいマスピークのフラグメントピークなどを選択するのがよい。

Q: 質量軸の校正は自分たちで構成に使う試料を選択することになるのか？メタルなら〇〇、など、試料にあわせた標準試料は提供されているのか？

A: 質量軸校正は測定ごとに行うべきもののため、標準試料の提供は難しい。規格は PC で手順が規

定されているので PC でなければ ISO に準拠したとは言えないことになる。

Q: 反応系の測定について。個別では MS ピークを同定しているが混合した時に不明なピークが出てくる系がある。そういう系でピークの同定は可能か？

A: 想定外のピークが出てくる場合は同定は難しい。最近市販されている MS/MS などを適用するのも一つの方法である。

Q: 標的の質量の 55% のマスピークを校正に用いることが進められているが、理想的にはより重いマスピークで挟む方がよいが、それはよいのか？

A: その方がよい。ただし、より重いマスピークで同定できているモノが必要である。

Q: 質量のズレについて、許容範囲は ISO で規定されているか？

A: 本来はゼロでなければならないが、特に ISO で規定はない。

XPS-薄膜分析の結果報告 (ISO 13424:2013)

by 吉川英樹 ((国研)物質・材料研究機構)

Q: IMFP とエネルギー損失関数の関係を理解できなかった。もう一度説明していただきたい。

A: エネルギー損失関数の縦軸は、信号電子が物質内でそれぞれのエネルギー損失を受ける確率に相当するものである。エネルギーが低い電子では、それより低エネルギー値になるエネルギー損失関数の一部分しかエネルギー損失に寄与せず、エネルギーを失えなくなるため IMFP が長くなる。エネルギー損失関数がピークを持つ数十 eV になるとエネルギーを失う確率が高くなり IMFP が短くなる。エネルギー損失関数のピークを越えて電子のエネルギーが高くなるとエネルギー損失量 (eV) と電子のエネルギーのオーダーの違いが大きくなってエネルギーを失いにくくなり、再び IMFP が長くなる。

Q: Si 基板上の HfO₂ 膜の膜厚測定の実習。Hf あるいは酸素、どちらのピークを使って膜厚を求めればよいのか？

A: どちらを使ってもよい。今回はどちらを使ってもおおよそ同じ膜厚値が得られる。

Q: NIST のソフトウェアは自由に使用可能か?

A: 特に制限はない

Q: アモルファスと結晶で IMFP は変わるのか?

A: 通常はアモルファスの方が密度が低い
ため IMFP は長くなる。まずは結晶で計算しておいてアモルファスの密度が分かっているならば密度で補正すればよい。

※注記: ただし結晶性試料で、放出される信号強度に回折が影響を与える可能性がある点に注意。

Q: 膜厚測定。強度を求めるときにバックグラウンド除去や波形分離する。これらが膜厚値に影響を与えるが、どのようにすればよいか?

A: 薄膜試料のバルクのピークを使う場合は、バルク試料とピーク形状が近くなるため、比較的同じようにピークの処理を行え、よい値が得られやすい。

A: メーカー提供の感度係数等では、感度係数測定時のピーク処理が不明のため、注意が必要である。

※注記: ここでいう注意とは、感度係数を使用する場合は、感度係数測定時と同じ条件でバックグラウンド処理は波形分離をする必要があるため、これらの操作を行うときには、できる限り感度係数測定時と同じ操作を行うように注意しなければならない。という意味である。感度係数測定時と異なる操作を行った場合は、これに由来する誤差が含まれることになる。

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 (JIS K 0167:2011, ISO18118:2015)

by 永富隆清 (旭化成(株))

Q: 定量における XPS の試料の高さについて。オートでの高さ調整の精度はどの程度あるのか? あるメーカーの装置では統計誤差以上にずれている傾向があると感じる。

A: 通常は強度が大きくはずれない調整アルゴリズムになっていると思われる。あるメーカーではピーク位置を荒く探した後細かくサーチして多項式フィットで最適 Z を探すようなアルゴリズムになっている。メーカーに確認していただくのがベ

スト。

Q: 相対感度係数について。装置のソフトで定量を行ってきたが、定量を行う場合、どうやって精度をあげていけばよいのか?

A: ソフトウェアに入っている RSF の種類を装置メーカーに確認する。もし ERSF の場合は ARSF に変更すれば精度が上がる。AMRSF は装置メーカーがソフトウェアへ取り入れようとしているところである。AMRSF を使用したい場合は、実習で使用した 2 元素に対する EXCEL ファイルをもとにすれば自分でも計算できる。

Q: 20 年前の装置を使っている。つまみを変更してはいけない、と引き継ぎ時に指定された設定が複数存在する。定量をするとき、最近の装置では装置の設定をあまり気にしなくてよいとの話であったが、どれぐらい古い装置は気にしなければならないか?

A: 最近の装置では気にしなくてよいのは、経時変化が小さいという意味である。設定を変えると RSF が変わるのは、最近の装置でも昔の装置でも同じである。昔のアナログの装置は設定を変えた時に元に戻すことが難しい、という面はある。

A: 経時変化については、講演中にもあった通り、定期的に RSF や同一試料からの信号強度などをモニターして記録しておくといよい。変化があったときにすぐに気づくことができる。

Q: Li の AES 分析などでは、ピークが弱く、バックグラウンドが大きい場合もあり定量が難しい。定量性をあげるにはどうすればよいか?

A: Li の AES は難しい系だと思う。バックグラウンドの除去という意味では、できるだけ近い状態の標準試料を準備してバックグラウンドの形を決めて除去するなど方法の一つである。

Q: Li の定量は AES が難しいとなると ToF-SIMS になってくるのか? ToF-SIMS は定量が難しい技術である。

A: ToF-SIMS では難しい。定性的なマッピングなどはよく行われているようである。量の相対比較などはできる場合もある。その場合は、母材のピーク強度で規格化して比較することなどがある。母材でなく total count を用いると汚染など、特に強度が高いところに引っ張られることがあるため、

経験的には母材の方がよい場合が多い。

Q : COMPRO をダウンロードして試してみた。
Multipak と機能が大きく変わらないように感じた。
どういところで使うのがよいか？

A : 多くの機能が似ているが、COMPRO 単独の機能もあるので、そういう機能が欲しい時は有効である。機関内で複数のメーカーの装置がある場合の比較などにもよい場合がある。

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 (JIS K 0154:2017, ISO 18116:2005)

各手法共通－分析前の試料の取り扱い (ISO 18117:2009)

by 松村純宏 ((株)HGST ジャパン)

Q : 試料を受け取った時に試料が両面テープで固定されていて、外す時に試料がまがってしまうことがある。粘着力が弱いテープなど、お奨めのものはないか？

A : SEM で用いるようなテープであれば、使用されている部材も明らかたため、表面分析用試料の固定にもよい。厚めのテープの方がピンセットで試料を挟みやすく都合がよい。文房具店などで販売されているテープは含まれているモノが不明なため避けた方がよい。

A : 一般的に販売されている両面テープのうち、表面分析に使いやすい両面テープとして3M製の665がある。

A : テープで裏面のほぼ全面を固定するのではなく、端だけ固定する方が安全である。

A : ゲルパックなども使いやすい。

AES & XPS－空間分解能の決定 (ISO 18516:2006)

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 19319:2013)

by 齋藤健 (サーモフィッシャーサイエンティフィック(株))

Q : 1本のラインで分解能を求めているが、複数本足し合わせたプロファイルで求める方が精度が高くなるのではないか？

A : ナイフエッジの直線性がよくなければ足し合わせることができない。複数本測定して得られた分解能を平均する方が精度が高くなる。

Q : Au 粒子を用いて AES の空間分解能を求めるときに、垂直にラインプロファイルを測る方法はあるか？

A : 界面が最もシャープなプロファイルを選べばよい。

XPS－帯電制御と帯電補正に用いた手法の報告方法 (ISO 19318:2004)

by 高野みどり (パナソニック(株))

Q : 積算が少ない時は問題なかったが、積算を多くするとスペクトル形状が変化することがあった。

A : 変化しない範囲で測定することになる。メッシュで押える、アルミホイルで覆うなど、導電性をできるだけ確保する、測定場所を変えながら測定する、などが対策として有効なケースがある。

A : 試料ダメージの可能性もある。

Q : 不均一帯電の見分け方。慣れていないと難しい。コツなどあるか？

A : 複数の元素のピークを見て、同じようなピークシフトやテールが見られる場合は、不均一帯電の可能性が高い。

A : 不均一帯電が起きている場合は、試料の形状(突起部や凹凸)によって中和銃の電子が適切に照射されていない場合があるので、試料の状態を確認して修正すると改善することがある。

AES－帯電制御と帯電補正に用いた手法の報告方法 (ISO 29081:2010)

by 荒木祥和 ((株)日産アーク 機能解析部)

Q : AES の帯電に関する規格で説明があった断面の分析。TOF-SIMS で同様のことを行う場合、蒸着やエッチングなど再現性よく行うにはどうすればよいか？

A : 蒸着・エッチングとも定常状態になるまでレートが変動することも多く、処理時間に対する蒸着の膜厚やエッチング深さの再現性を向上させるには、全体の処理時間に対する定常状態の時間を長くするとよい。

A : TOF-SIMS の場合はマイクロームによる切片作製の方が適している。



図1. 実習の風景1. 熱分析用のアルミ製パンへ粉体試料を詰めてペレット状に固めてマウントする様子.

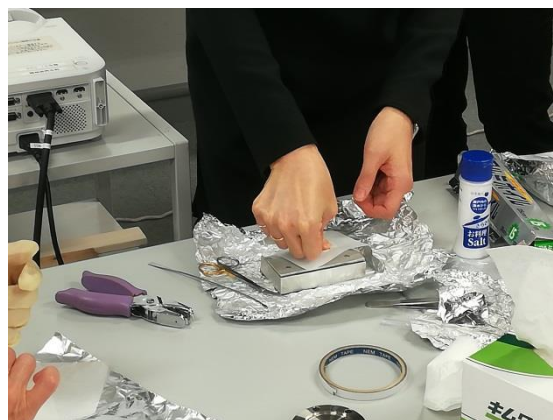


図2. 実習の風景2. インジウム箔へ試料をマウントする様子.

絶縁物試料のサンプリングに関する実習風景

今回のセミナーで行った絶縁物試料のサンプリングの実習について、その様子を撮影した写真を掲載する。講師の方が実演しながら説明しつつ、受講者一人一人が実際にサンプリングした。

最後に、過去のISOセミナーについてもJSA記事[1-3]に質疑応答が紹介されているので参考にしていたければ幸いである。

参考文献

- [1] 永富隆清, *J. Surf. Anal.*, **18**, 121 (2011).
- [2] 永富隆清, *J. Surf. Anal.*, **19**, 99 (2012).
- [3] 永富隆清, *J. Surf. Anal.*, **23**, 181 (2017).