

連載 (エクステンディッド・アブストラクト)

初心者のための実用表面分析講座「分析現場ですぐに役立つ表面分析のノウハウと知識」

## 表面分析概論

柳内 克昭\*

TDK株式会社 〒272-8558 千葉県市川市東大和田2-15-7

\* kyanagi@jp.tdk.com

(2018年7月26日受理; 2019年1月1日掲載決定)

## Introduction to Surface Analysis

Katsuaki Yanagiuchi\*

TDK CORPORATION, 2-15-7, Higashi-Ohwada, Ichikawa, Chiba 272-8558, Japan

\* kyanagi@jp.tdk.com

(Received: July 26, 2018; Accepted: January 1, 2019)

### 1. はじめに

今日、新素材、デバイスの開発から生産管理、故障解析に至るあらゆる分野で表面分析が広く用いられている。特にデバイスなどの開発や製造において、基板材料や積層する薄膜などの材料表面及び界面の状態がデバイス特性に作用し、新たな機能が発現することもあれば、不具合を起こす場合もある。静電破壊や加熱プロセスにおける温度による熱的なダメージから膜構造や結晶性が変化することもある。

界面、表面の状態を把握し、制御することが重要であり、それぞれの特長を生かして、組み合わせることによって、必要な特性を満たす製品が作られている。これら界面およびそれぞれの薄膜表面の研究が、さらにデバイスの性能向上に重要な役割を果たしている。

材料表面の特徴を明らかにするための表面分析法は、対象とする試料に電子、X線、イオンなどを照射し、これらと固体表面との相互作用によって発生またはエネルギーを損失した電子、X線、イオン、光などの信号を検出し、得られたスペクトルを解析して、表面の組成及び構造、膜厚などを推定する方法である。これら表面分析法を有効に活用し、デバイスの製造プロセスで発生する不具合の原因解析や新製品開発のための各材料表面のキャラクタリゼーションが行われている。

ISO TC201 (表面化学分析) の scope で表面化学分析法について以下のように示されている。

「電子、イオン、中性原子、分子、光子を試料に照射し、散乱または放出された電子、イオン、中性原子、分子、光子を検出する方法 (表面をスキャンするプローブ法を含む) で表面近傍 20 nm 以下を扱うもの」

この定義に基づき、表面を対象としたいくつかの分析法について、次の項で述べる。

### 2. 薄膜、多層膜分析に用いられる分析手法

固体表面の構造が変われば、バルクの性質とは異なり、化学的、光学的、電気的などの性質が変化する。また、表面では、吸着や酸化など表面反応の進行によって、表面の性質が変化する。物理的性質は、表面あるいは界面にある原子の種類、その組成、幾何学的な配列によって決まる。

表面および界面で起こる吸着、表面酸化、腐食、表面処理、熱処理、界面拡散など多くの現象を調べるために、X線、電子、イオンを利用した分析法が用いられている。

#### 2.1 X線を用いた分析手法

図1にX線と固体表面との相互作用を示す。X線を固体表面に照射すると光電効果によって、光電子

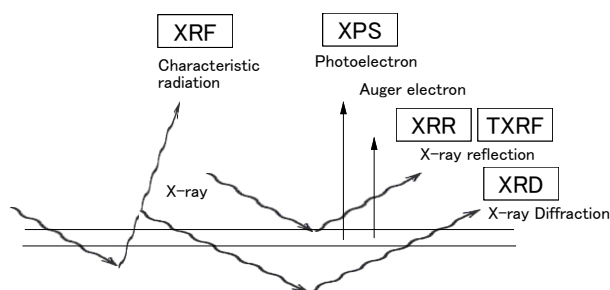


図 1. X 線を用いた分析手法の概念図

が放出される。その際にできた空孔に外殻の電子が遷移する。その時に特性 X 線が放出される。同時にオージェ遷移が起こる。X 線は、 $0.1^\circ$  程度の低角で入射すると全反射する。また、結晶格子によって回折を起こす。これらを利用して物質の構造や組成などが調べられる。

X 線を一次励起源とした主要な分析手法の一覧を表 1 に示す。

バルク材料に対して、一般に用いられている X 線を使った分析法に、蛍光 X 線分析 (X-ray fluorescence spectroscopy: XRF) [1] や X 線回折法 (X-ray Diffraction: XRD) [2] がある。これらは、薄膜材料に対しても、広く応用されており、ファンダメンタルパラメーター (FP) 法を用いた薄膜多層膜の組成及び膜厚測定が XRF で行われている。XRD は、結晶構造の解析には、不可欠な手法である。薄膜材料の表面構造を直接解析するために、X 線を全反射近傍で小角入射するインプレーン回折が測定可能な装置が近年では、市販されている。

薄膜を評価するための X 線を使った分析法としては、全反射蛍光 X 線分析 (Total reflection X-ray fluorescence analysis: TXRF) , X 線反射率測定法 (X-ray reflectivity: XRR) [3], X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) [4] が挙げられる。

X 線の平行ビームを極低角度で入射させることによって、表面の微量な元素分析を可能にした TXRF は半導体におけるシリコン基板表面の汚染物質の検出に用いられている。

XRR は、大気中で測定できることが利点のひとつであり、積層膜の膜厚や密度、ラフネスの情報が得られる [5]。

薄膜および多層膜の表面および表面近傍の深さ方向の構造や状態を調べるためには、XPS が有効である。固体表面に X 線を照射したときに光電効果によって光電子が放出される。そのエネルギーを測定

表 1. X 線を用いた分析手法一覧

手法	一次励起源	検出	情報	空間分解能	検出深さ
XPS	X線	光電子	元素・化学状態	30 $\mu\text{m}$	1~5 nm
XRD	X線	回折	結晶構造	10 mm x 20 mm	数 $\mu\text{m}$
XRF	X線	特性X線	組成	30 mm $\phi$	数 $\mu\text{m}$
XRR	X線	反射X線	膜厚・表面粗さ	10 mm x 20 mm	数 nm
TXRF	X線	特性X線	微量元素	10 mm x 20 mm	数 nm

することで XPS スペクトルが得られる。エネルギー値とスペクトルの強度を解析することによって、固体表面の組成及び電子状態の情報を得ることができる。光電子の運動エネルギーは、1.5 keV 以下で表面に出てくるまでに多くは減衰してしまうため、深い位置で発生した光電子は検出することができない。この減衰深さは、非弾性平均自由行程 ( $\lambda$ ) で示され、数 nm であることから、得られる情報は固体表面の近傍に限られる。

X 線は、電子ほど絞れないために局所的な分析が難しく、XPS を除いては、ミリオーダーの広い領域に渡って均一な材料が必要なことが多い。XPS では、単色化された X 線を試料表面に集束するモノクロ X 線源や照射領域を制限する方法、放出された光電子を電磁レンズで絞る方法 [6] で分析領域の微小化が図られた。空間分解能は検出感度との兼ね合いで決まり、実用上は 30  $\mu\text{m}$  程度である。マッピングなどによって空間分解能の向上が図られているが、現状は、ミクロンオーダーが限界であり、ナノ領域は、電子を利用する分析法に委ねられている。

また、従来の XPS より深い領域を分析する手法として数 keV~十数 keV の硬 X 線を励起光として用いる硬 X 線光電子分光 (Hard X-ray photoemission spectroscopy: HAXPES) [7,8] が近年実用されている。

## 2.2 電子を用いた分析手法

表 2 に示す通り、電子を使った分析法は、走査電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM) [9] や透過電子顕微鏡 (Transmission electron microscope: TEM) [10], SEM や TEM と組み合わせて利用するエネルギー分散型 X 線分析法 (Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDS) , EDS と類似した手法で波長分散方式の検出法で定量性に優れた電子線マイクロアナリシス (Electron probe micro analysis: EPMA) [11] がある。薄膜および多層膜を分析するためには、XPS 同様、オージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy: AES) [12]

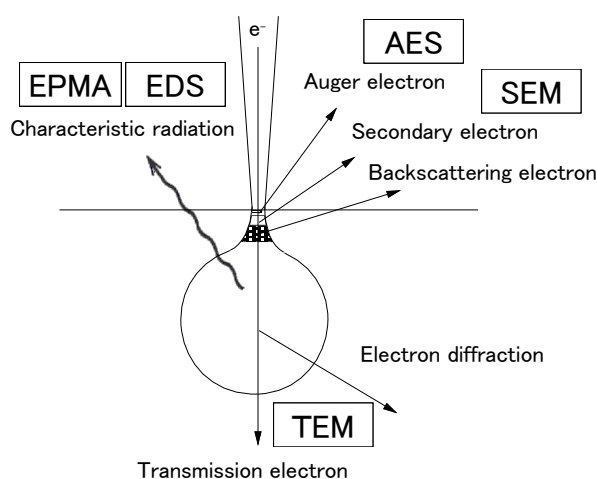


図 2. 電子を用いた分析手法の概念図

が広く利用されている。

SEM や TEM は、物質の表面形状や結晶構造などありのままの姿を高倍率に拡大して直接観察する方法である。SEM は、固体表面から放出される 50 eV 程度のエネルギーを有する二次電子を使うことで表面の凹凸を見ることができる。加速エネルギーを低くすることによって、より表面の形状が明らかになる。近年、低加速電圧での分解能が向上し、1 kV 以下でも観察ができるようになった。また、試料表面近傍およそ 50 nm の領域で散乱された反射電子を利用すると組成に依存したコントラストが得られ、およそその構造を把握することができる。

TEM は、原子構造に迫る分解能で観察が可能である。透過像には、2 種類ある。結晶面に散乱されず直進する波を結像したものが明視野像である。一方、結晶面で回折された電子の中から一つの結晶面からのものを選んで透過させ、結像させたものが高角散乱環状暗視野 (High-angle annular dark field: HAADF) 像である。コントラストは、明視野と逆となり、SEM の反射電子像と同様、コントラストの違いは、組成を反映している。これ以外に回折像や格子像が得られる。同様な手法として走査透過電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscope: STEM) がある。電子の焦点を試料位置として、電子を走査して、透過像を得る方法で SEM 同様の操作性で TEM 並の像が得られる。また、試料位置で最小のビーム径となっていることから、EDS 分析の際、空間分解能が有利になるという特徴がある。

EDS は、SEM, TEM, STEM と組み合わせられて使用されることが多く、分析したいポイントを観察

表 2. 電子を用いた分析手法一覧

手法	一次励起源	検出	情報	空間分解能	検出深さ
AES	電子	オージェ電子	元素・深さ分布	20 nm	1~5 nm
SEM	電子	二次電子 反射電子	観察	0.5~2 nm	2~3 nm
TEM	電子	透過電子	観察・結晶構造	0.1 nm	
STEM	電子	透過電子	観察・結晶構造	0.24 nm	
EDS	電子 X線	特性X線	組成 元素マッピング	0.5 μm	1 μm
EPMA	電子	特性X線	組成 元素マッピング	0.5 μm	1 μm

しながらすばやく手軽に選択できることが、最大のメリットである。EPMA も薄膜材料の定量分析や異常箇所分析、元素マッピングに使われている。ステージを走査し、ミクロンオーダーの空間分解能でミリオーダーの広域マッピングが広く利用されている。

図2に示すとおり、EDS や EPMA では、照射された加速電子が試料中で散乱することで X 線の発生領域が広がり、電子ビーム径がナノオーダーであっても固体内部で励起された特性 X 線の領域がおよそ 1 μm となるため、分析領域がミクロンオーダーとなる。TEM, STEM の試料は、50 nm 以下の薄膜切片である。この場合の EDS では、分析領域が、試料厚みに影響されるため、より微小な領域の分析が可能となる。オージェ電子は、光電子の場合と同様、表面から数 nm の領域から放出される。AES での分析領域は、電子ビーム径に依存するが、電子の散乱の影響でビーム径よりは広がっている。現在は、検出器の性能に制限されており、ある程度の電流密度が必要である。そのために電子が絞れず、分析領域が実用上 20 nm 程度に留まっている。

### 2.3 イオンを用いた分析手法

表 3 に示す通り、イオンを用いた分析法としては、二次イオン質量分析 (Secondary ion mass spectrometry: SIMS) とラザフォード後方散乱分光分析法 (Rutherford backscattering spectrometry: RBS) [13, 14], TEM 用の試料作製や SEM と組み合わせられて用いられる集束イオンビーム (Focused ion beam: FIB) [15] などがある。

図 3 にイオンビームと固体表面との相互作用を示す。SIMS は、固体表面に Ar, Cs, O イオンを照射し、スパッタリングによってはじき飛ばされ、イオン化された元素の質量を分析する手法で検出感度と質量分解能が高く、微量元素の 3 次元分布測定など半導体の分野で多く用いられている。特に時間飛

表 3. イオンを用いた分析手法一覧

手法	一次励起源	検出	情報	空間分解能	検出深さ
(TOF) SIMS	$\text{Bi}_x^+, \text{Au}_x^+$ $\text{Ga}^+, \text{Cs}^+, \text{O}_2^+$	二次イオン	元素・化学結合	数 $\mu\text{m}$	1原子層
FIB	$\text{Ga}^+$	二次電子	観察・加工	5 nm	20 nm
HRBS	$\text{He}^+$	後方散乱イオン	組成・深さ分析	0.1~1 mm	0.2 nm
3DAP	電界	イオン	3次元元素マッピング	0.5 nm	1原子層

行型(Time of flight: TOF)-SIMS は薄膜および有機物、生体材料の分析など用途に広がりを見せている。Bi, Au, Ga イオンや  $\text{C}_{60}$ , Ar のクラスターイオンをパルス照射し、数原子層レベルで剥ぎ取っていく手法である。

RBS は、H や He のような軽元素のイオンを高加速で固体表面に照射すると、原子核とのクーロン力によって後方に散乱される。このときの変化したエネルギーを測定することで元素組成と組成の深さ分布を非破壊で知ることができる。標準試料を必要とせずに定量分析が可能とされており、組成や膜厚の標準値を決めるために用いられている。しかし、これまでは、1~2 MeV の高加速が必要で、加速器を有する機関は限られていた。また、膜厚分解能も一般に 10 nm 程度であったが、中エネルギー (300~500 keV) の加速器と磁場型エネルギー分析器を用いた高分解能 RBS (High-resolution RBS:HRBS) [16,17] が薄膜分析の手法として実用化された [18]。

また、薄い試料を作製する手法として、急速に発達した FIB を利用することが有効である。これまで TEM 観察用の試料は、樹脂に包埋した試料をマイクロトームで薄く切り出すか、研磨にて、できるかぎり試料片を薄くし、さらに Ar ミリング法で試料に穴をあけて、その薄くなったエッジ部を観察する方法が用いられていた。FIB を活用することによって、TEM 用の試料片の作製が容易になり、スピードアップも図られている。

近年、界面の材料の相互拡散などを原子レベルで明確に把握するために期待される手法として 3次元アトムプローブ (3DAP または Atom Probe Tomography: APT) 法が注目されている [19,20]。

3DAP 法は、サブナノメートルの空間分解能で試料を構成する元素を高感度で 3次元分布を得ることができる分析手法である [21-25]。針状にした試料の先端部にグリーンレーザーや紫外線(UV)レーザーなどのパルスレーザーを照射して電界蒸発を補助

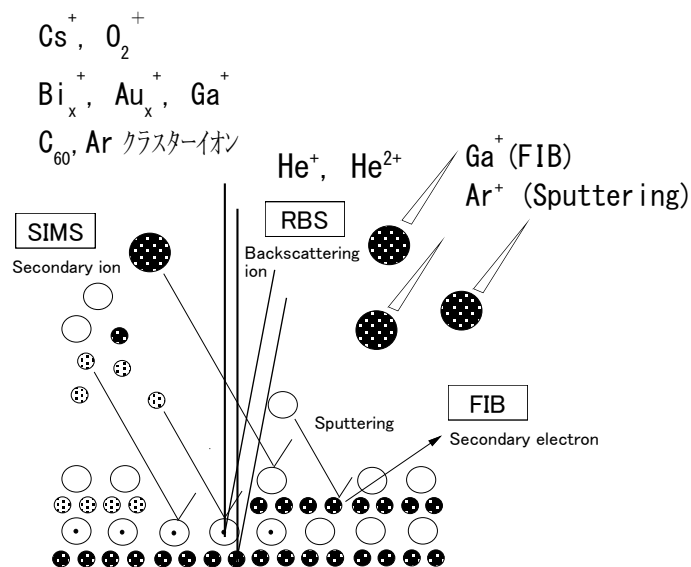


図 3. イオンを用いた分析手法の概念図

するレーザーアトムプローブの出現によって半導体材料や絶縁物への測定などに適用範囲が広がりつつある [26-29]。

### 3. キャラクターリゼーションとソリューション

材料開発や故障解析など各分野で課題は異なれども特性改善や不良改善などの課題解決 (ソリューション) が求められている。これら表面分析手法を用いて、組成、面内分布、深さ分布、3次元分布や構造、表面形状、3次元形状、化学状態、電子状態などを明らかにし、材料や製品などの特徴を知る (キャラクターリゼーション) ことがソリューションに向けた一つの重要な情報である。

これらの情報を正しく得るためには、それぞれの手法の原理や空間分解能、深さ分解能、感度、検出限界、ダメージやチャージアップなどの影響、最適な条件などを理解し、適切に用いる分析担当者側の知識が重要になってくる。

また、分析の知識だけでなく、試料側についても理解しておく必要がある。材料物性や特性はもちろん関連する物理的、化学的現象や製造プロセスに至るまで幅広い知識が、ソリューションには必要である。

### 4. 最後に

本講座では、現場で表面分析装置を扱い始めたばかりの方を対象にしている。

まずは、「何を知りたいのか」を知ることから始ま

りまる。次に「どうやって調べるか」ということで分析手法の選択になる。用途別の分析手法の一覧を附属2にまとめた。その略語は附属1に示したので参考にしていただきたい。また、本稿で示した手法の多くが、ISO/TR 15969:2001 Surface chemical analysis - Depth profiling - Measurement of sputtered depth.に紹介されている。

そして、表面分析でキャラクターレーションすることになった場合、この後の講義を参考に原理およびさまざまなノウハウ、配慮すべき点などを学んでいただき、ソリューションにつなげていただけたら幸いである。

## 5. 参考文献

- [1] 河合潤, 蛍光X線分析, 共立出版 (2012).
- [2] カリティ著, 松村源太郎訳, X線回折要論, アグネ承風社 (1980).
- [3] 桜井健次, X線反射率入門, 講談社サイエンティフィック (2009).
- [4] 日本表面科学会編, X線光電子分光法, 丸善 (1998).
- [5] 桜井健次, 日本金属学会会報, 32, 32 (1993).
- [6] 柳内克昭, 杉原洋, 藤井岳直, 内田建, 加藤勲, 日本分析化学会 第28回X線分析討論会講演要旨集, 3-4 (1992).
- [7] H. Yoshikawa, I. Matolínová and V. Matolín, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **190**, 127 (2013).
- [8] H. Oji, Y. Cui, J. Son, T. Matsumoto, T. Koganezawa and S. Yasuno, *J. Surf. Anal.* **21**, 121 (2015).
- [9] 日本表面科学会編, ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡, 丸善 (2004).
- [10] 日本表面科学会編, 透過型電子顕微鏡, 丸善 (2009).
- [11] 日本表面科学会編, 電子プローブ・マイクロアナライザー, 丸善 (1998).
- [12] 日本表面科学会編, オージェ電子分光法, 丸善 (2001).
- [13] W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, Backscattering Spectroscopy, Academic Press, New York (1978).
- [14] 大西孝治, 堀池靖浩, 吉原一紘編, 固体表面分析II, 第9章 ラザフォード後方散乱法, 講談社サイエンティフィック (1995).
- [15] 平坂雅男, 朝倉健太郎編, 電子顕微鏡研究者のためのFIB・イオンミリング技法Q & A, アグネ承風社 (2002).
- [16] K. Kimura and K. Nakajima, *Surf. Sci.* **22**, 431 (2001).
- [17] K. Kimura, M. Kimura, Y. Mori, M. Maehara and H. Fukuyama, *Application of Accelerators in Research and Industry*, ed. by J. L. Duggan and I. L. Morgan, p.500 - 503, The American Institute of Physics (1999).
- [18] K. Yanagiuchi and W. Shiramura, *J. Surf. Anal.* **9**, 160 (2002).
- [19] A. Cerezo, T. J. Godfrey and G. D. W. Smith, *Rev. Sci. Instrum.* **59** (1988).
- [20] 宝野和博, 弘津禎彦, 金属ナノ組織解析法, アグネ技術センター, p.235 (2006).
- [21] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette and B. Deconihout, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 043705 (2006).
- [22] T. F. Kelly and M. K. Miller, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 031101 (2007).
- [23] K. Hono, T. Ohkubo, Y. M. Chen, M. Kodzuka, K. Oh-ishi, H. Sepehri-Amin, F. Li, T. Kinno, S. Tomiya and Y. Kanitani, *Ultramicroscopy* **111**, 576 (2011).
- [24] D. J. Larson, D. Lawrence, W. Lefebvre, D. Olson, T. J. Prosa, D. A. Reinhard, R. M. Ulfing, P. H. Clifton, J. H. Bunton, D. Lenz, J. D. Olson, L. Renaud, I. Martin and T. F. Kelly, *J. Phys. Conf. Ser.* **326**, 012030 (2011).
- [25] D. J. Larson, T. J. Prosa, B. P. Geiser and W. F. Egelhoff Jr., *Ultramicroscopy* **111**, 506 (2011).
- [26] K. Kobayashi, J. Takahashi, K. Kawakami, *Ultramicroscopy*, **111**, 600 (2011).
- [27] K. Kubota, Y. Ishida, K. Yanagiuchi, Y. Shimizu, Y. Takamizawa, Y. Nozawa, K. Toyama, N. Ebisawa, K. Inoue, K. Nagai, *J. Surf. Anal.* **21** A-1(2014).
- [28] K. Yanagiuchi, *J. Surf. Anal.* **21**, A-55 (2014).
- [29] 廣澤渉一, 小椋智, 芹澤愛, 小宮良樹, 里達雄, *軽金属* **64**, 542 (2014).



## 附属 1 略語

AA	: 原子吸光光度計 (Atomic Absorption spectrometer) : JIS K 0215
AES	: オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy) : ISO18115, JIS K 0147
AFM	: 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope) : JIS K 0215
CD	: 微小寸法, 限界次元, 測長 (Critical Dimensional)
CT	: コンピュータ断層撮影法 (Computed Tomography) : JIS B 7442
EDS	: エネルギー分散分光法 (energy-dispersive spectrometry) : ISO23833
EELS	: 電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy) : ISO18115, JIS K 0147
EPMA	: 電子線マイクロアナリシス (Electron Probe Microanalysis) : ISO18115, JIS K 0147, JIS K 0211
FIB	: 集束イオンビーム (Focused Ion Beam) : ISO15932
FT	: フーリエ変換 (Fourier Transform)
GC	: ガスクロマトグラフィ (Gas Chromatography) : JIS K 0214
GD	: グロー放電 (Glow Discharge)
GPC	: ゲル浸透クロマトグラフィ (Gel Permeation Chromatography) : JIS K 0214
HRBS	: 高分解能ラザフォード後方散乱分光分析法 (High-resolution Rutherford Backscattering Spectrometry): ISO18115, JIS K 0147
IC	: イオンクロマトグラフィ (Ion Chromatography) : JIS K 0214
ICP	: 誘導結合プラズマ (Inductively Coupling Plasma) : JIS K 0212
ICP-AES	: ICP 発光分光分析法 (ICP Atomic Emission Spectrometry) : JIS K 0212
IR	: 赤外分光光度計 (Infrared Spectrophotometer) : JIS K 0215
LC	: 液体クロマトグラフィ (Liquid Chromatography) : JIS K 0214
MS	: 質量分析計 (Mass Spectrometer) : JIS K 0215
NMR	: 核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance) : JIS K 0215
SEM	: 走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope) : ISO18115, JIS K 0147
SIMS	: 二次イオン質量分析法 (Secondary-Ion Mass Spectrometry) : ISO18115, JIS K 0147
STEM	: 走査透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope) : ISO15932
TDS	: 昇温脱離スペクトル分析 (Thermal Desorption Spectroscopy) : JIS K 0215
TOF	: 飛行時間 (Time Of Flight) : ISO18115, JIS K 0147
TEM	: 透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope) : ISO15932
XMCD	: X 線磁気円二色性 (X-ray Magnetic Circular Dichroism) : JIS K 0212
XPS	: 光電子分光分析法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy) : ISO18115, JIS K 0147
XRD	: X 線回折法 (X-Ray Diffraction) : JIS K 0215
XRF	: 蛍光 X 線分析法 (X-Ray Fluorescence) : JIS K 0215
XRR	: X 線反射率測定 (X-Ray Reflectivity) : ISO18115, JIS K 0147

商取引, 論文, 国際的な技術討論など, 公式な場で使用する用語は, 以下に記載の定義に従うことが望ましい  
2013 年度版 ISO 18115-1「一般的用語及び分光学のための用語」

ISO 18115-2「走査プローブ顕微鏡のための用語」

用語は一般性が高いため, 無償で公開され, 下記, Web サイトで閲覧できるようになった。(ただし, 英文のみ)

1. Surface Analysis Society of Japan (SASJ)  
<http://www.sasj.jp/iso/ISO18115.html>
2. 国立研究法人 産業技術総合研究所 (AIST)  
[http://www.aist.go.jp/aist\\_e/dept/iso.html](http://www.aist.go.jp/aist_e/dept/iso.html)

上記, ISO は翻訳され, 日本工業規格 (JIS)として出版されている。

JIS K 0147-1:2017 (ISO 18115-1:2013)

表面化学分析—第 1 部: 一般用語及び分光法に関する用語

JIS K 0147-2:2017 (ISO 18115-2:2013)

表面化学分析—第 2 部: 走査型プローブ顕微鏡に関する用語

## 附属 2 用途別分析手法一覧（一次励起源に用いるプローブ毎に整理した）

検査項目	X線	電子	イオン	その他
表面分析	XPS	AES	TOF-SIMS	AFM
元素の定性 簡易定量	XPS	AES	SIMS	
		EELS		
	EDS	EDS		
	EPMA	EPMA		
微小構造・観察		SEM	FIB/SEM	AFM
		STEM		
		TEM		
結晶構造解析	XRD			
膜厚測定	XRR		HRBS	エリプソメトリー
3次元解析	X線 CT	電子線トモグラフィ	3DAP	CD-AFM
			FIB/SEM トモグラフィ	
磁氣的観察	XMCD	電子線ホログラフィ		MFM
組成分析	XRF		ICP-MS	ICP-AES
	EDS	EDS	GD-MS	IC
	EPMA	EPMA		AA
有機分析			TOF-SIMS	AFM-IR (nano-IR)
			LC-MS	FT-IR
				FT-Raman
				LC
				GPC
有機構造解析				NMR
ガス分析			GC-MS	GC
			TDS	
その他観察装置				実体顕微鏡
				金属顕微鏡
				レーザー顕微鏡
				深紫外線顕微鏡
				高温観察装置
				白色干渉顕微鏡

## 査読コメント、質疑応答

### 査読者 1. 鈴木 峰晴 (物質・材料研究機構)

初心者向けに良くまとめられていると思いますが、数点コメントさせていただきます。

#### [査読者 1-1]

2.2節の最後でAESの場合のピーク分離法を取り上げていますが、他の分光法では信号解析に関して何も記述されておらず、浮いた感じがします。

#### [著者]

データ処理の部分は、それぞれの手法の講義に委ねることとして本概論からは削除しました。

#### [査読者 1-2]

2.3「イオン散乱分光法」は、ISS: Ion Scattering Spectroscopy ではないでしょうか。

#### [著者]

ラザフォード後方散乱分光分析法に変更しました。

#### [査読者 1-3]

本稿で紹介されている手法の多くが、ISO/TR15969 に紹介されています。ISO はスパッタリング深さの測定法というタイトルですが、化学分析まで含まれていて、初心者の参考になると思います。

#### [著者]

「4. 最後に」の中断に「また、本稿で示した手法の多くが、ISO/TR 15969:2001 Surface chemical analysis - Depth profiling - Measurement of sputtered depth. に紹介されている。」と追記しました。

#### [査読者 1-4]

標準化活動に関して何も触れられていませんが、講座の趣旨とは乖離しない程度に紹介されたいかがでしょうか。柳内さんご自身も深く関わっておられますから。

#### [著者]

冒頭で ISO TC201 の scope については紹介しています。用語のところでも ISO と JIS を参照してい

ます。標準化活動を表面分析の概要には含めにくいこと、また、ISO に関しては別途 JSCA 主催 ISO セミナーを JASIS コンファレンスで行っていることから、ここでは、詳しく述べないことにします。

#### [査読者 1-5]

XPS の分析領域微細化には、「X 線励起のための電子線を絞り込む方法」もあるはずです。

#### [著者]

「試料表面に集束するモノクロ X 線源」を追記しました。

#### [査読者 1-6]

図2の説明で、電子線を入射した際の X 線の広がりやを記述していますが、電子の散乱は考慮しなくてよろしいですか。

#### [著者]

「電子の散乱の影響でビーム径よりは広がっている」と追記しました。

#### [査読者 1-7]

RBS では「元素情報と深さ方向の分布の情報を非破壊で得ることができる」と記述されていますが、(1)どのような元素情報でしょうか、また(2)何の深さ方向の分布の情報なのか述べたいかがでしょうか。

#### [著者]

「元素組成と組成の深さ分布を非破壊で知ることができる」と書き換えました。

#### [査読者 1-8]

本稿では空間分解能に関しては触れられていますが、定量(検出限界)に関して全く触れられていません。分析を担当する方の多くは「何がどの程度で分析できるか」を知りたいと想像します。ですので、各々の程度の定量性があるのか、もし紙面に余裕があるのであれば、相対感度法(AES, XPS, SIMS), ZAF 補正法(EPMA), RBS でのシミュレーション等があることを簡単に紹介したいかがでしょうか。詳細は引用する教科書に譲れば良いと思います。



**[著者]**

定量に関しては、それぞれの手法の中で述べる内容であり、概要では詳しく書けませんので、ここでは立ち入らないことにしました。

**査読者 2. 橋本 哲 (JFE テクノリサーチ)**

この原稿は、表面分析を使う初級者を対象にした解説記事であり、本誌に掲載する価値が高いものであり、掲載すべきものと考えます。内容に関しては特に変更意見はありません。

ただし、対象者を考慮し、説明をわかりやすくしていただきたい点と、確認していただきたい用語があります。特に用語に関しては、なお、私の個人的な思想が強い部分もあると思いますので、意見には固執しませんが、一度確認をお願いします。

**[査読者 2-1]**

“ファンダメンタル パラメーター (FP) 法を用いた薄膜多層膜の組成及び膜厚測定が XRF で行われている。”とあります。鉄鋼分析では FP 法を使わないこと（検量線法を使うこと）が基本ですが、薄膜の定量では、標準試料が入手できないことが要因だと思いますが、FP 法は一般的に使われていますか？ そうであれば、特に変更の必要はありません。

**[著者]**

薄膜ではよく使いますのでそのままとします。

**[査読者 2-2]**

“また、試料表面近傍およそ 50 nm の領域で弾性散乱された反射電子を利用すると組成に依存したコントラストが得られ、～”で、反射電子像の説明がされています。わかりにくくなるかもしれませんが、反射電子像に寄与しているのは、弾性散乱だけでなく、非弾性散乱も寄与しますので、表現を考えてください。

**[著者]**

弾性を削除し、単に散乱された反射電子としました。

**[査読者 2-3]**

“結像させたものが暗視野像である。コントラストは、明視野と逆となり、SEM の反射電子像と同様、コントラストの違いは、組成を反映している。”と

あります。これは、HAADF-STEM 像のことではないでしょうか？ そうであれば、暗視野像でなく、HAADF-STEM 像としてください。

TEM における暗視野像が、明視野像と相補的になるのは、結像に寄与する回折波が異なるためであり、一般の暗視野像は、直接は組成は反映していません。一方、HAADF 像はこの弾性散乱の寄与でなく、もっと広角に散乱する熱散漫散乱を結像しており、この散乱強度に、原子番号の寄与が入ってくるから、組成コントラストが得られます。

なお、以下の修正は必要ないですが、“明視野像は、 $G=0$  ですが、結晶面に散乱されない”の意図の確認をお願いします。

すなわち、TEM における明視野像は、 $G=0$  ですが、結晶面に散乱されないのではなく、 $G=0$  の波と  $G=K$  の波が強く相互作用した結果、 $G=0$  として試料外に散乱されたものを結像した像であり、結晶面で強く散乱されています。特に、消衰距離（弾性散乱の平均自由行程に相当。）より十分薄いときを除き（10 nm 程度より薄いくらい）、この効果が現れます。しかし、動力学的散乱理論の説明が必要になるので、簡略に書かれたのだと思います。そこで、修正は必要ないとなりました。

**[著者]**

ご指摘の通り修正しました。

**[査読者 2-4]**

透過型電子顕微鏡、透過走査型原子顕微鏡で、最近では、顕微鏡学会でも、“型”を入れない、透過電子顕微鏡、透過走査電子顕微鏡を使っていますので、こちらに修正してください。なお、巻末の付属 1 の略語集では、後者の表現にされています。

**[著者]**

修正しました。

**[査読者 2-5]**

“電子線プローブマイクロアナリシス”は、“電子プローブマイクロアナリシス”，または“電子線マイクロアナリシス”のいずれかだと思います。私は前者が好きなのですが、JIS では後者が採用されています。なお、巻末の付属 1 の略語集では、後者の表現にされていますので、統一した用語にしてください。

**[著者]**

修正しました.

**[査読者 2-6]**

“2.2 の表題の電子線を用いた分析手法など” で使われています “電子線” は “電子” ではないでしょうか？

これはかなり思想が強いことはわかっており、著者の判断に委ねますが、一度考えてください。私は、電子の波動性も物質波として現れなので、波のイメージが強い “電子線” は使うべきでないと考えています(大学で、回折に関する教育を受けました。)。この意味で、Electron Diffraction の和訳は、電子回折であり、電子線回折でないと思います。電子顕微鏡分野の先生でも、“電子線” を使われる方はいらっしゃると思いますが、個人的には誤用であるとは言わないまでも、適切ではないと思っています。

**[著者]**

「電子を用いた分析手法」に修正しました。併せて、「イオンビームを用いた分析手法」を「イオンを用いた分析手法」に変更しました。