

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 '18 —』での質疑応答の紹介

山内 康生,^{1*} 荒木 祥和,² 高野 みどり,³ 松村 純宏⁴

¹ 矢崎総業株式会社, 〒410-1194 静岡県裾野市御宿 1500 番地

² 株式会社日産アーク, 〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町 1 番地

³ パナソニック株式会社オートモーティブ&インダストリアルシステムズ社, 〒571-8506 大阪府門真市大字門真 1006 番

⁴ 株式会社 HGST ジャパン, 〒252-0888 神奈川県藤沢市桐原町 1 番地

* yasuo.yamauchi@jp.yazaki.com

(2019 年 5 月 15 日受理)

1. はじめに

表面分析研究会 (SASJ) では, 日常的な分析業務を行う上で重要な日本工業規格 (JIS) および国際標準化機構 (ISO) 規格を解説するセミナーを, 2010 年より毎年開催しており, 2018 年度は 12 月 10 日 (月) ~ 11 日 (火) に島津製作所東京支社において開催されました. 本セミナーでは講義を通して規格の内容を学び, 実習を通して規格に示された手法を学ぶことができる実践的な内容となっています. 実習は各講師が工夫を凝らし, セミナー参加者が業務ですぐに活用できることを意識した内容となっております.

本セミナーの質疑応答においては参加者と講師の間で多数の議論が交わされ, その内容は SASJ 会員にとって参考になると思われることから, JSA 誌に掲載しております. 質疑応答の内容が皆様の分析業務を進めるうえでご参考になれば幸いです. なお, 過去の ISO セミナーでの質疑応答集 [1-4] が JSA 誌に掲載されており, こちらも皆様のご参考になれば幸いです.

2. 質疑応答

各講義において議論された質疑応答の内容を紹介します.

2.1. 各手法共通—分析試料の前処理と取り付けに関する指針 (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)

—正しい結果を得るための試料の取り扱い— 山内康生 (矢崎総業)

(執筆: 荒木, 高野)

Q: ヤモリテープ [5] を利用した粉体サンプリングにおいて, ヤモリテープを潰したと説明があったが, どのように潰したのか.

A: 薬包紙をかぶせて上から押さえつけた. この上に粉体を軽く撒いた. この処理を行った方がドリフトは少なかった.

Q: 試料台の洗浄後に加熱して溶剤を揮発させる処理について, 装置メーカーからは試料台が温かい状態で装置に導入した方が良いと聞いたが本当か.

A: 試料の性状による. 有機物など加温で変質するものは避けた方が良い. 金属も熱が伝わり変質することが懸念される. 最近の XPS では, 試料台自体に機構が入っていたりするため, 加熱できないものもある. 加温された状態から冷えるときに周囲のコンタミネーションを表面に吸着する可能性がある.

Q: プラスチック製の真空デシケータは, 容器からのガス放出により, かえって試料にコンタミネーションが付着するのではないか.

A: TOF-SIMS 測定では容器からのガス成分が検出されることがある. 窒素充填しておけば, 酸化を防ぎつつ容器からのガス放出も抑えられる.

Q: ピンセット等の拭き取りに使用する高純度エタノールの純度はどの程度か.

A: 特級を使用している.

Q: アルミホイルでくるんだ試料から, アルミニウム (Al) が検出されることはないか.

A: 経験上ないが, Al の有無を調べたい試料ではアルミホイルは使用していない. アルミホイルは光沢がない面の方が清浄なので, 試料に触れる側はこちらを使用する.

Q: 粉体をスパッタエッチングして分析することがあるか.

A: インジウム (In) 箔やカーボンブロックなどに埋めてエッチングすることはある. 粒子サイズにもよるが, 一つの粒子を狙ってエッチング, 測定を行うこともある.

2.2. 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)

– 空間分解能と分析領域を知るために –

齋藤健 (サーモフィッシャーサイエンティフィック ㈱)

(執筆: 荒木, 高野)

Q: ユーザーから空間分解能に対する問い合わせはどんなものがあるか?

A: 装置購入前の問合せが最も多い. 10 μm の空間分解能だから 10 μm の試料が測れるかといった質問がある. 実際には入射ビームに拡がりがあるため, 空間分解能と同じ試料サイズの場合, 試料の周辺の情報も含まれる. 空間分解能の 2 倍くらいの試料サイズがあると, 試料のみの情報が得られる.

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

– 絶縁物の正しい XPS 分析 –

高野みどり (パナソニック ㈱)

(講義 3 の質疑は講義 4 と合わせて行われました)

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

– 絶縁物の正しい AES 分析 –

荒木祥和 (㈱日産アーク)

(執筆: 山内)

Q: オスミウム蒸着について, 測定箇所をエッチングした方がよいか? オスミウムコートの特徴は?

A: オージェ電子の検出 (深さ) が元素によっては 1 nm 程度と浅いため, コーティングを除去した方が鮮明なマッピングが取得できる. オスミウムはカーボンや金・白金に比べて付きまわりがよく, 薄く均一な膜ができる.

Q: インジウム箔とカーボン試料台の使い分けは?

A: インジウムはスパッタにより試料への再付着が起こるため, 深さ方向分析を行うときはカーボン試料台を用いる.

2.5. XPS – 薄膜分析の結果報告 (ISO 13424:2013)

– 正しい薄膜分析 –

吉川英樹 ((国研)物質・材料研究機構)

(執筆: 松村)

Q: 有効減衰長さを求めるのに必要な輸送平均自由行程は, 弾性散乱の平均自由行程ということか?

A: はい. 通常, XPS で測定しているエネルギー領域では弾性散乱補正因子 (非弾性平均自由行程に対する有効減衰長さの比) は 0.7 から 0.9 くらいの値になる.

Q: 角度分解測定等で試料表面に対する法線と検出器の角度は 58 度までが推奨されているということであった. これ以上の角度にした場合, 逆に有効減衰長さが増えるというような説明だったと思うが, この部分について, もう少し説明をお願いしたい.

A: 推奨角度は 58 度以下だが, これを少しでも越えるとだめだということではなく, ある程度は角度を大きくしていくと, より表面に近いところからの信号が強くなっていく. 実際に ISO で示されている角度分解の例でも 70 度くらいまで測定している. 但し角度を大きくすると, X 線光電子が発生した場所から検出器の方向に向かってくるのではなく, 例えば最短距離で試料表面から出る方向に進み,

表面から出る直前に弾性散乱により検出器の方向に進むようになった電子を検出することがある。このショートカットする電子による効果は角度が増えると大きくなっていき、80度くらいまでいくと逆転してショートカットによる効果が大きくなっていく。物質やX線光電子の運動エネルギーにもよるが、70度までは逆転しない。それを超えると逆転することがあり得るので、70度以上の角度での測定はやめたほうが良い。

Q: ISO ではどの方法で薄膜の膜厚を測定するのが良いか言っているのか? 異種のXPSピークを比較する方法だと測定するピークが多いが、精度が良いのか?

A: ISO では特にどれが良いとしておらず、どれかを使うように記されている。異種のXPSピークを比較する方法だと、2種のバルク試料のXPSの強度比は実測だけでなく計算で求めることもできる。同一の測定を繰り返して行う場合は同じ方法を用いるのが良い。

2.6. 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 (JIS K 0167:2011, ISO18118:2015)

—均質物質の正しい定量分析—

永富隆清 (旭化成㈱)

(執筆者: 松村)

Q: AES及びXPSでの定量で、同じ元素でも化学結合状態の違いによりピーク形状が違っている場合はどうすればよいのか?

A: ISOではこれに関する指針はない。但しバックグラウンドの引き方等、一度決めたらその方法で統一して行うのが良い。

2.7. SIMS—S-SIMSにおける相対強度軸目盛の繰返し性と恒常性 (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)

—正しい2次イオン強度計測のために—

飯田真一 (アルバック・ファイ㈱)

(執筆者: 松村, 山内)

Q: 線形性チェックで説明されていた、不感時間補正機能はどのメーカーの装置にもあるか?

A: だいたいどこでもある。PHIの装置では解析ソ

フトの設定で補正するかどうかが選択できる。メーカーによっては自動的に補正されているところもある様子。

Q: 恒常性については評価しているか?

A: 社内基準に基づいて1か月に1度程度実施している。

Q: TOF-SIMSでのテフロンでの測定で、帯電中和をしている時にCF結合を壊さないか?

A: TOF-SIMSでは、一次イオンでフラグメント化されてしまうので、中和銃の電子線によるダメージはほとんど見られない。

Q: 恒常性の確認で示されている例では徐々に高質量で感度が低下しているが、これは通常起こり得ることか?

A: マルチチャンネルプレートが劣化した場合、高質量で感度が低下することがあり得る。劣化すると高質量の感度が悪くなるので、基本的にはA1/A2だと、A2の方がA1よりも高質量のピーク強度なので右肩上がりのグラフになる。劣化が激しくなると、最終的には交換しないとイケない。

Q: 検出器の不感時間が50 nsということだが、質量が1 u違った時にどれだけ時間が違っているか?

A: 講演資料で示している例では1000-2000 nsくらいなので、不感時間の影響を受けるのは同じ質量のピークのみ。

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

—正しい二次イオン質量を得るために—

伊藤博人 (コニカミノルタ㈱)

(執筆者: 松村, 山内)

Q: 水素イオンを質量軸校正に使用しないのはなぜか?

A: 原子イオンは質量軸校正イオンに含めないとされており、水素も原子イオンであるため。初めの質量軸校正には水素イオンは有用なので、初めだけ用いる。

Q: 装置パラメータの調整について、変更できる装置パラメータがたくさんある場合、それらの値を

変えて測定するのが大変そうだが、どれくらい測定に時間がかかるか？

A：講師が使用している装置では、変更できるパラメータは1つ。装置によってはいくつもあるのかもしれない。パラメータ調整の測定自体は2-3時間くらいだが、その後のピークの位置の読み取り、データ整理が大変。

Q：TOF-SIMSで粉体や髪の毛など、凹凸のある試料を分析する際はどうしたらよいか？

A：ワイヤや球体用に二次イオンの軌道計算を行って、最適化したホルダを（PHIが）作った。直径500 μmまでのワイヤや球体に対応している。

Q：前述の球体用ホルダで、二次イオンの軌道に質量依存性などはないか？

A：ない。

3. 謝辞

本セミナーの開催にあたり講師の皆様のご尽力と本質疑応答集の作成へのご協力に感謝いたします。また会場手配と運営にご協力いただきました高橋和裕氏（榊島津製作所）にも謝意を表します。

4. 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).
- [4] 永富隆清, *J. Surf. Anal.*, **24**, 227 (2018).
- [5] 湯峯卓哉, 前野洋平, *J. Surf. Anal.*, **22**, 31 (2015).