

表面分析研究会活動経過報告

'96 無機材料分科会アンケート調査結果

堂前和彦*, 材料別分科会無機材料グループ

*(株)豊田中央研究所 〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41-1

材料別分科会では一昨年よりデータベースに蓄積するためのデータ測定を行っている。これまでのところスペクトルに対するランク付けの基準が決まっていないため、いずれの分科会においても2回目のデータ取得活動には入っていない。無機材料分科会では、初回の測定データの見直しをしたところ、いくつかの問題点や疑問点が生じてきたため、全機関で同一試料を用いたラウンドロビン分析を行うことが提案された。そこで、このラウンドロビン分析に対する意見を含め、今後の分科会活動の参考とするためのアンケート調査を行った。

調査項目は、1) 第1回データ収集およびコンピュータの使用環境に関して、2) ラウンドロビン分析の内容に関して、3) 今後の無機材料分科会活動に関してである。アンケート実施期間は'96年1月で、配布20機関に対して、16機関(17名)からの回答を得た。ここでは、この調査結果と第5回無機材料分科会('96.2.8 於名古屋)での討論の結果を報告する。

1. データ収集とコンピュータ環境に関して
 - 1-1. 第1回のスペクトル測定データ
提出した: 12, 未提出: 5
 - 1-2. すでに提出された機関に対して
データ提出までに困った点
 - ・データファイル数が多くデータシートの記入が大変なので、記入フォーマットをFD等で配布してほしい。
 - ・当時はCOMPROが利用できず、データ変換は他機関で行ってもらった
 - ・データ変換プログラム(PTOV2)がファイル名を変えてしまう。8文字のファイル名が使えない。
 - ・表面のクリーニング方法
 - ・チャージアップ対策
 - 1-3. 未提出の機関に対して
未提出の理由
 - ・試料が届いていない
 - ・利用できる装置がない: 2
 - ・測定時間がない: 2
 - 1-4. データ提出に関するその他の意見
こんな試料固定法もあるということで試みてみたが、スペクトルとしては良いデータにならず、提出後スペクトルの良し悪しだけが注目されて気まずい思いをした。
 - 1-5. COMPROの使用環境
パソコン(かっこ内は近日中に対応)
DOS/V: 3, NEC: 11, 両方: 1(2), なし不明: 2
OS
3.1 and 95: 3, 3.1: 9, DOS-5: 1, 不明: 2
 - 1-6. COMPROの状況
使用できる: 9
データ転送、変換ができない: 2
インストールしてない: 2
立ち上がらない: 2(パソコンを変えたら動作しない, VB4をインストールしたら動作しない)
 - 1-7. COMPROに関する意見
 - ・使い勝手において改良したい点が多い
 - ・データ変換に旧バージョンを使わなければならず手間がかかる
 - ・データ出力に対して自由度が少ない
 - ・バグレポートを報告してほしい
 - ・日本語マニュアルを作成してほしい: 3
 - ・Mac版COMPROを作成してほしい
 - ・利用していない
 - ・95上では変換プログラムが動作しない
 - 1-8. FD配布に際しての希望フォーマット
1.25MB: 5, 1.44MB: 9
 - 1-9. 希望する連絡手法
FAX: 8, e-Mail: 8(2)

データ提出に関しては、データ変換に関する問題と試料表面のクリーニングに関することが多数報告された。参加者のほとんどがデータ提出済みであったので、データ変換が不可能という報告はなかったが、変換の手間がかかりすぎるという指摘が多かった。また、COMPROの使い勝手に関してもいくつか指摘がされた。これらの問題点に関しては、武内氏を通して共通環境整備作業部会に報告してもらうことにした。

連絡方法に関しては、FAXとe-Mailがほぼ同数で、現状では連絡にe-Mailを中心に用いるのは無理であるが、確実に利用者が増加している。

2. ラウンドロビン分析に関して

試料：単結晶 Al_2O_3

AES分析

2-1. AESラウンドロビンへの参加

参加：9, まとめ役をしてもよい：大塚

2-2. 選択すべきパラメータおよびその値に関する意見

- ・加速電圧と試料電流の関係をパラメータ化する
- ・1) 加速電圧、電流密度 or 照射電流量、電子線入射角の3項目を検討し、帯電に対して適切な測定条件を求める 2) 加速電圧、電流密度 or 照射電流量の2項目と試料ダメージの関係(ピーク形状変化)を調べる 3) 分解能などのパラメータについての比較をする
- ・電流密度の測定方法が問題
- ・装置(メーカー別)によりどのパラメータが最も影響するかを比較し、様子が把握できた時点でラウンドロビンを開始
- ・まず、電子線による影響を明確にしてから、イオン照射等の試料処理に伴う問題へ進める

XPS分析

2-3. XPSラウンドロビンへの参加

参加：10, まとめ役をしてもよい：福島(測定は不可)

2-4. 前処理等によるクリーニング方法に関して検討してほしい項目

- ・真空中加熱：2
- ・アニール、真空研磨・破断、Arスパッタリング、アセトン洗浄、化学エッチング
- ・クリーニングによる帯電量の変化
- ・特殊な処理は可能な機関に検討してもらう
- ・イオンエッチング条件とクリーニング効率

2-5. 可能な処理方法

ex situ

加熱(高真空～大気中, $\sim 1300^\circ C$)

アニール：4

in situ

真空中加熱：6

ガス雰囲気中加熱：3

蒸着：3

研磨、ひっかけ：2

破断：2

中性粒子スパッタ：1

AESでは、ULVACの大塚氏より Al_2O_3 の分析事例が紹介され、無機材料のような絶縁物試料を測定することの困難さが示された。そこで、今度のラウンドロビン分析では測定可能な測定条件の範囲を明確にすることを目的に実施することにした。まとめ役には大塚氏(ULVAC)と佐藤氏(三菱化学)になってもらった。

XPSでは試料表面のコンタミネーションを除き清浄な表面を得ることと、望むべき表面を得ることが重要な課題であることは共通認識となっている。今度のラウンドロビン分析では清浄化を目的としているが、大気中熱処理での清浄化方法に関しては、TDKの柳内氏の実験結果や忠北大の姜熙載氏のコメントから最低でも $4\sim 500^\circ C$ 、できれば $800^\circ C$ 以上の加熱が望ましいことが明確になった。そこで、洗浄化の方法として大気中での加熱の他に有機溶媒による洗浄、in situ 破断、および in situ でのガス中加熱を比較することにした。洗浄方法に関しては鈴木氏(キャノン)より助言が得られた。XPSのまとめ役には桜田氏(鋼管計測)と柳内氏(TDK)になってもらった。

3. 今後の無機材料分科会活動に関して

3-1. チャージアップ補正方法に対する進め方に関する意見

- ・Crist氏の方法を確認するラウンドロビンの実施
- ・粉末試料に対する標準物質の混合法の検討
- ・いくつかの機関(装置、線源別のグループにして)でいくつかの方法の検討
- ・分科会ではなく全体で取り上げるべき問題ではないか。現在は再測定が必要ないような測定法を心がける
- ・チャージアップ量を他の手法で確認できないか? 測定条件や装置によるチャージアップ量の

変化を把握するのにもひとつの考え方

- ・ 1) 古曳先生の経験を元に現状を共有化する。2) 数人の WG で代表的な補正方法をいくつか検討し、全体でディスカッションする
- ・ 不均一構造の試料では均一試料とチャージアップの生じ方が異なることも考慮しなければならない

3-2. 今後のデータベース用試料に対する希望

- ・ 入手しやすく測定が難しくなさそうなものを周期律順に手当たり次第(ex. BN, B₂O₃, CaCO₃, AgNO₃, CaF₂, LiF, Ne in Graphite …)
- ・ 酸化物系試料の単結晶と粉末の比較
- ・ 安定な酸化物
- ・ Fe, Cr, Ti の酸化物
- ・ 同一元素を含む材料をセットで (ex. Si, SiO₂, SiNx, SiC)
- ・ 一般的な材料と特殊な試料 (例えば無機材研の炭化物) を平行して測定する
- ・ 市販されている標準試料が表面分析の標準として使えるかを確認する
- ・ 試料の履歴 (研磨の有無, 洗浄方法, 熱履歴) や粉末の粒径等を予め調べておく必要がある

3-3. その他、材料別分科会への要望

- ・ 輪講方式による話題提供

チャージアップ補正方法に関して、アンケートでは各種の実験等も提案されたが、第4回材料別分科会までの議論で、決定的な補正方法は見あたらず当面は分科会でもラウンドロビン試験的な行動は予定しないことが確認されている。そこで、福島氏(無機材研)からの提案で、会員のこれまでのチャージアップに関する苦労話や対応策等を紹介してもらい、それぞれのケーススタディを進めることにした。

今後のデータベース用試料に関する希望では、比較的一般的な無機材料が提案された。第5回無機材料分科会では、この点に関してほとんど議論できなかったの、次回に詰めていきたい。

Report of a Questionnaire in Inorganic Materials Group in 1996

Kazuhiko Dohmae*, Inorganic Material Group

*Toyota Central R&D Labs. Inc.

41-1, Yokomichi, Nagakute, Nagakute, Aichi 480-11

In Inorganic Material Group (IMG), a questionnaire was conducted in January 1996. This report describes results of the questionnaire and discussion at 5th meeting of IMG. The questionnaire was formed by three part, 1) about spectra acquisition procedure and computer environment, 2) about next Round-Robin measurements at IMG, 3) about future activity of IMG.

1. Spectra acquisition procedure and computer environment

Main problems of spectra acquisition procedure were about data-translation and cleaning methods for the sample surface. There were complaints against the complicated procedure on data-translation in many answers.

2. Next Round-Robin measurements at IMG

We discussed about purposes of next Round-Robin measurements at last meeting. The purpose of AES Round-Robin is to make the conditions of insulator analysis clear. Ohtuka (ULVAC) and Satoh (Mitsubishi Chemical) are conducting the AES Round-Robin. The purpose of XPS Round-Robin is to compare cleaning methods for oxide sample. The methods being attempted are heating in air, washing with solvents, cleaving sample in situ and heating in oxygen without exposing to air. The XPS Round-Robin is being conducted by Sakurada (Kokan Keisoku) and Yanagiuchi (TDK).

3. Future activity of IMG

It had been recognized that there no perfect procedure to correct charge-up. We should have case studies for our trial and difficulty of charge-up corrections.