

— 表面分析実用化セミナー '11 —

# 日常的な分析業務における JIS並びにISO規格の利用

◆東京地区

日時： 7月20日（水）10:00—17:00

場所： キャンパスイノベーションセンター東京  
2階 多目的室1

◆大阪地区

日時： 7月22日（金）10:00—17:00

場所： 島津製作所 関西支社 マルチホール

【主催】 一般社団法人表面分析研究会



【共催】 VAMAS TWA-2（表面化学分析）国内対応委員会

# — 表面分析実用化セミナー '11 —

## 日常的な分析業務における JIS 並びに ISO 規格の利用

2011 年 7 月 20 日（水）、22 日（金）

主催 一般社団法人 表面分析研究会

共催 VAMAS TWA-2（表面化学分析）国内対応委員会

表面分析に関する国際規格は国際標準化機構（ISO）で議論され、国際的な合意のもと現在では 42 件の ISO 規格が成立し、これら ISO 規格のうち 17 件は日本の国家標準である日本工業規格（JIS）として翻訳されています。JIS 規格や ISO 規格で取り扱われている事項は、表面分析装置のメンテナンスや試料の取り扱い、各種材料の分析法、計測データの処理、測定結果の報告など多岐にわたっています。

ところで日常の分析業務において、これらの規格はどの程度利用されているのでしょうか？装置のメンテナンス時に行われるもの、測定ソフトや解析ソフトに組み込まれているものも多く、ユーザーにとっては直接目に見えないところで利用されている規格も多数あります。また JIS や ISO 規格ではなく、各部署に伝わる技術やノウハウ、社内標準に従って業務が行われる場合も多く見られます。しかしながら、産業のグローバル化に伴って分析評価の重要性が世界的に再認識され、国際標準に従った分析評価（測定・解析・報告）が不可欠となっています。

そこで表面分析研究会（SASJ）では、JIS 及び ISO 規格に関する実用セミナーを企画いたしました。本年度のセミナーでは解説する規格を一新し、日常の分析業務において高い信頼性と再現性で高精度な分析を行うために不可欠である規格やユーザー自身が知っておくべき規格等を中心に、分析の実務担当者の意見をもとに選定いたしました。また講師には、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、より実用的なセミナーとなるように構成いたしました。

本セミナーでは、各規格を理解するために必要な基本事項の説明から実際の使い方まで実用的な観点から各規格に合わせた解説を行い、日頃の分析業務へ直接生かせるような講演を行います。ぜひ企業、研究所等の現場で実際に表面分析に携わっておられる多数の方々に参加していただき、日常業務に役立てていただきたく存じます。

問い合わせ先：

表面分析研究会セミナー担当 永富隆清（大阪大学）

nagatomi@mls.eng.osaka-u.ac.jp

## ◆東京地区プログラム

日時：7月20日（水）10:00－17:00

場所：キャンパス・イノベーションセンター東京 2階 多目的室1

〒108-0023 東京都港区芝浦3-3-6 TEL: 03-5440-9020

<http://www.cictokyo.jp/index.html>

### 1. 10:00－10:50 ..... 1-1~1-20

#### 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）

##### －正しい強度の計測－

Static-SIMSは材料の最表面に存在する化学種の同定や、ポリマーブレンドなどの混合物の定量的な評価に用いられます。本規格にはこれらの評価を行う際に重要となる繰り返し性や相対強度の整合性についての評価について述べられています。

セミナーではこの規格に従って繰り返し性の評価が行えることを目指します。

伊藤 博人（コニカミノルタテクノロジーズセンター(株) 先端材料技術研究所 分析技術室）

### 2. 10:50－11:40 ..... 2-1~2-20

#### SIMS－シリコン内のボロンの深さ方向分布測定方法（JIS K 0164, ISO 17560）

##### －正しい深さ校正－

本規格には、ダイナミック SIMS を用いてシリコン中のボロンの深さ方向分布を測定するための方法が記述されています。

セミナーでは、SIMS 測定の手順や深さ方向の校正、相対感度補正係数を用いた定量などについて概説し、SIMS による微量元素の深さ分析の一連の流れが理解できるようになることを目指します。

阿部 芳巳（(株)三菱化学科学技術研究センター 分析部門横浜分析センター機能解析グループ）

（昼食：11:40－13:00 各自でお取りください）

### 3. 13:00－13:50 ..... 3-1~3-16

#### SIMS－多層デルタ参照物質を用いたシリコンのスパッタ深さの校正法（ISO 23812）

##### －最表面から内部までの正しい深さ校正－

本規格には、多重デルタ参照物質を用いた SIMS 深さ方向分析の深さスケールを校正する手順が記述されています。適用対象は、50 nm 未満の浅い領域におけるシリコンですが、スパッタ速度が安定していない表面遷移層には適用できません。

セミナーでは、多重デルタ参照物質を用いたスパッタ速度の決定方法と得られたスパッタ速度を用いた分析対象試料の深さ校正について概説します。この規格に従って、浅い SIMS 深さ方向分析において、表面遷移層の影響を受けずに深さスケールを校正することを目指します。

大友 晋哉（古河電気工業(株) 横浜研究所解析技術センター）

4. 13:50—14:40 ..... 4-1~4-16

スパッタ深さ方向分析—スパッタ深さ測定法 (TS K 0012, ISO/TR 15969)

—様々なスパッタ深さ測定法—

本技術報告書には、スパッタ深さ方向分布測定におけるスパッタ深さを測定するための指針が示されています。

セミナーでは、AES/XPS で現在最も一般的に用いられている SiO<sub>2</sub> 換算膜厚に重点をおきながら、各種測定方法を概説します。

スパッタ深さ方向分析—スパッタ速度の測定法：メッシュレプリカ法 (ISO/TR 22335)

—正しいスパッタ速度の測定—

本技術報告書には、AES/XPS によるスパッタ深さ方向分布測定においてスパッタ速度を決定する一つの方法(メッシュレプリカ法)が示されています。

セミナーでは、この方法の手順や注意点について概説します。

佐藤 美知子 (富士通クオリティラボ(株) 材料分析事業部)

(休憩：14:40—15:00)

5. 15:00—15:50 ..... 5-1~5-19

XPS—装置性能を示す主要な項目の記載方法 (JIS K 0162, ISO 15470)

—異なる XPS 装置の結果と比較—

AES—装置性能を示す主要な項目の記載方法 (JIS K 0161, ISO 15471)

—異なる AES 装置の結果と比較—

両規格では、X線光電子分光器およびオージェ電子分光器について、装置性能を比較するための項目を記載する方法について述べられています。

セミナーでは、装置の性能を記述する各項目について説明し、装置間の性能比較の問題点を理解した上で、装置購入者がこの規格に従って装置性能を読み取ることができるようになることを目指します。

真田 則明 (アルバック・ファイ(株) 市場開発部)

6. 15:50—16:40 ..... 6-1~6-23

AES—帯電制御と帯電補正に用いた手法の報告方法 (ISO 29081)

—絶縁物の正しい AES 分析—

本規格には、オージェ電子分光法 (AES) により絶縁性試料を測定する際の効果的な帯電制御方法や、帯電補正に用いた手法の報告方法の指針が示されています。

セミナーでは、実用的な各種帯電制御方法に重点をおいて概説します。

荒木 祥和 ((株)日産アーク マテリアル解析部)

7. 16:40—17:00

総合討論

## ◆大阪地区プログラム

日時：7月22日（金）10:00～17:00

場所：島津製作所 関西支社 マルチホール

〒530-0012 大阪市北区芝田1丁目1-4 阪急ターミナルビル14階

TEL: 06-6373-6522

<http://www.shimadzu.co.jp/aboutus/company/access/kansai.html>

### 1. 10:00～10:50 ..... 7-1～7-14

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（ISO 18116）

—正しい結果を得るための試料前処理と取り付け—

本規格では、表面分析を実際に行う者（分析実施者）に対して、AES、SIMS、XPSなどの分析で要求される特別な試料の取扱条件、例えば、表面処理の方法や試料の装着法に関する指針が示されています。

セミナーでは、正しい結果を得るための試料前処理と取り付け方法について概説します。

各手法共通—分析前の試料の取り扱い（ISO 18117）

—正しい結果を得るための各種試料の扱い方—

本規格では、表面分析のサービスを受けるユーザー（依頼者）に対して、AES、SIMS、XPSなどの分析で要求される試料の取り扱い、準備、保管と搬送についての指針が示されています。

セミナーでは、正しい結果を得るための各種試料の扱い方について概説します。

柳内 克昭（TDK(株) ヘッドビジネスグループ解析チーム）

### 2. 10:50～11:40 ..... 8-1～8-20

XPS—分析のガイドライン（ISO 10810）

—正しいXPS分析を効率よく行うために—

本規格には、効率的で有意義な分析結果を得るためのXPS操作方法が記されています。

セミナーでは、分析に取りかかる前に把握・考慮しておかなければならない事項や、実際に分析を行う際の手順・方法について概説します。この規格に沿って、効果的で正確な分析が行えるようになることを目指します。

藺林 豊（京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻 教育研究支援室）

（昼食：11:40～13:00 各自でお取りください）

### 3. 13:00～13:50 ..... 9-1～9-18

XPS—帯電制御と帯電補正に用いた手法の報告方法（ISO 19318）

—絶縁物の正しいXPS分析—

本規格には、XPS法による絶縁性試料の分析結果を報告する際に、内殻電子の結合エネルギーと共に記述すべき、測定に用いた帯電制御と帯電補正の報告方法の指針が示されています。

セミナーでは実用的な帯電制御方法、帯電補正方法について概説します。

高野 みどり（パナソニックエレクトロニクスデバイス(株) 品質改革センター）

4. 13:50—14:40 ..... 10-1~10-9

スパッタ深さ方向分析—層構造系標準物質を用いた最適化法  
(JIS K 0146, ISO 14606)

—高精度スパッタ深さ分析のための装置パラメータの最適化—

本規格には、スパッタ深さ方向分析におけるイオン銃の最適化のための手順が示されています。

セミナーでは、イオン銃の最適化の指標となる深さ分解能に関し、測定方法や影響を与えるパラメータについて概説します。

石津 範子 (パナソニック(株) マテリアルサイエンス解析センター)

(休憩：14:40—15:00)

5. 15:00—15:50 ..... 11-1~11-35

中エネルギー分解能 AES—元素分析のためのエネルギー軸目盛の校正 (ISO 17973)

—正しい AES 分析—

高エネルギー分解能 AES—元素と化学状態分析のためのエネルギー軸目盛の校正  
(ISO 17974)

—正しい AES 分析—

XPS—エネルギー軸目盛の校正 (JIS K 0145, ISO15472)

—正しい XPS 分析—

本規格では、AES と XPS による定性分析及び化学状態分析を行うための、装置の運動エネルギー目盛軸の検査と校正方法が記述されています。

本セミナーでは、何故目盛軸の検査と校正が必要なのか、装置の動作原理を含めて、校正の方法・手順について概説します。

岩井 秀夫 (独)物質・材料研究機構 中核機能部門 分析支援ステーション)

6. 15:50—16:40 ..... 12-1~12-20

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 (ISO18118, JIS K 0167)

—均質物質の正しい定量分析—

本規格では、相対感度係数を用いて行う AES 及び XPS による均質物質の定量分析の方法について述べられています。

セミナーでは、相対感度係数の種類や定義などについて説明するとともに、この相対感度係数を用いた定量分析の方法・手順について概説します。この規格に従って定量分析を行えるようになることを目指します。

永富 隆清 (大阪大学 大学院工学研究科 物質生命工学講座)

7. 16:40—17:00

総合討論

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)

—正しい強度の計測—

コニカミノルタテクノロジーセンター(株)

伊藤 博人



# 1. 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)

コニカミノルタテクノロジーセンター(株)  
材料技術研究所 分析技術室  
伊藤 博人

The essentials of imaging

1

## 二次イオン質量分析法(SIMS)に関連するISO規格

ISO 17560:2002

Surface chemical analysis -- Secondary-ion mass spectrometry -- Method for depth profiling of boron in silicon

ISO 18114:2003

Surface chemical analysis -- Secondary-ion mass spectrometry -- Determination of relative sensitivity factors from ion-implanted reference materials

ISO 20341:2003

Surface chemical analysis -- Secondary-ion mass spectrometry -- Method for estimating depth resolution parameters with multiple delta-layer reference materials

ISO 23812:2009

Surface chemical analysis -- Secondary-ion mass spectrometry -- Method for depth calibration for silicon using multiple delta-layer reference materials

ISO 14237:2010

Surface chemical analysis -- Secondary-ion mass spectrometry -- Determination of boron atomic concentration in silicon using uniformly doped materials

ISO 12406:2010

Surface chemical analysis -- Secondary-ion mass spectrometry -- Method for depth profiling of arsenic in silicon

2



静的二次イオン質量分析法 (Static-SIMS) に関するISO規格

ISO 22048:2004  
Surface chemical analysis -- Information format for static secondary-ion mass spectrometry

ISO 23830:2008  
Surface chemical analysis -- Secondary-ion mass spectrometry --  
Repeatability and constancy of the relative-intensity scale in static  
secondary-ion mass spectrometry

ISO 13084:2011  
Surface chemical analysis -- Secondary-ion mass spectrometry --  
Calibration of the mass scale for a time-of-flight secondary-ion mass  
spectrometer

3

強度軸の校正に関するISO規格 (XPS, AES)

ISO 21270:2004  
Surface chemical analysis -- X-ray photoelectron and Auger electron  
spectrometers -- Linearity of intensity scale

ISO 24236:2005  
Surface chemical analysis - Auger electron spectroscopy -  
Repeatability and constancy of intensity scale

ISO 24237:2005  
Surface chemical analysis - X-ray photoelectron spectroscopy -  
Repeatability and constancy of intensity scale

4

## Introduction

### ● 静的二次イオン質量分析 (Static-Secondary Ion Mass Spectrometry)

- ① 表面に存在する化学種の同定
- ② 混合物 (たとえばポリマーブレンド) の定量

にしばしば用いられる

- ① 定量は通常  
相対信号強度、参照物質との比較  
で行われる

### ● 繰り返し性 (Repeatability) 変化 (が起ったこと) を理解することに対し重要

### ● 相対強度の恒常性 (Constancy of relative intensities) 業務の履歴、装置の状況把握に対し重要

5

### ● 静的二次イオン質量分析 (Static-Secondary Ion Mass Spectrometry)

- ② 表面に存在する化学種の同定  
スペクトルライブラリとの合致を評価して行う

装置の繰り返し性、安定性が重要

### ● 2種の不確かさを挙げる事ができる

- i. 正イオンの相対強度測定における繰り返し性
- ii. 正イオンの相対強度の経時変動

6

- ④ 何故繰り返し性が重要か？

違いがあるか？  
どのように変化するか？

を見極めるため

- ④ 繰り返し性に欠けると試料間の差について誤った結論を出すことになる。

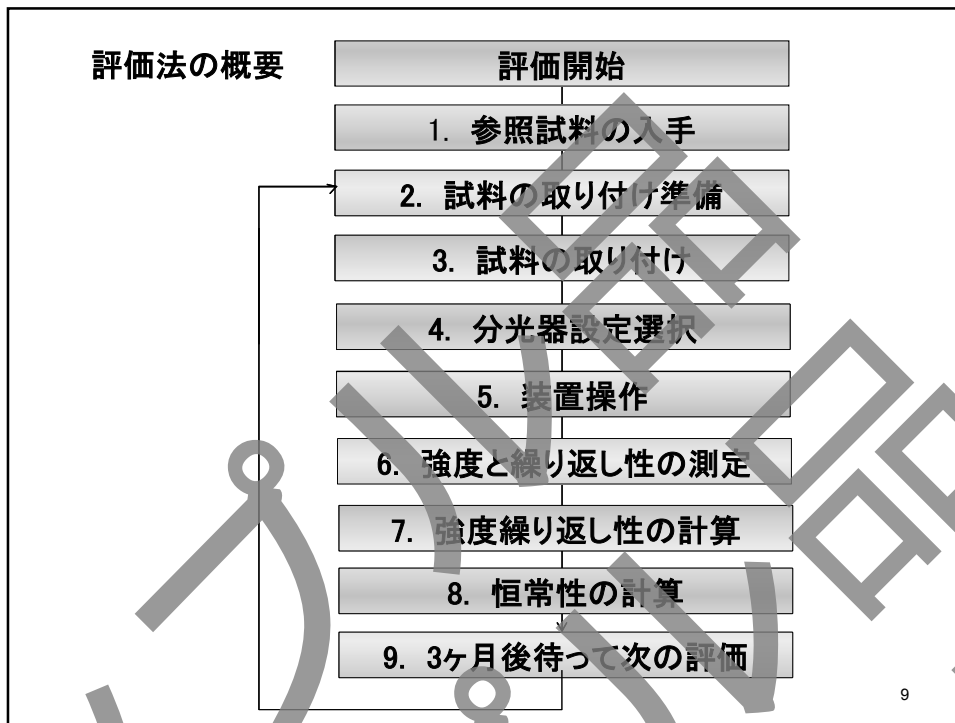
- ④ 装置起因の繰り返し性にかかわる因子
  - イオン源の安定性
  - 帯電補正
  - 検出器の設定
  - 試料の配置に対する装置の感度
  - データ取得条件
  - データの処理方法

7

#### 当該ISO規格の目的と適用範囲

- ④ 装置の相対強度軸の再現性と恒常性を確認する簡便な方法を記述する
  - 装置の挙動の特徴を把握
  - 操作手順の改善や装置パラメータ再設定
- ④ この方法は定期的に行われるべきであり、製造業者などによって正しく動作していることが確認されている装置で測定されたデータであれば有用なものとなる
- ④ この手法は、試料としてPTFE(ポリ(テトラフルオロエチレン))を使用し、電荷の安定化を行うことのできるS-SIMSのスペクトロメータに適用可能
- ④ 下記は目的外
  - 装置の不具合箇所を特定すること  
(時間がかかり、専門知識と器具、工具が必要)
  - ただし、S-SIMSにおける相対強度の繰り返し性、変動という基本的な問題について対応するように設計されている


8



1 ～参照試料の入手～

- 参照試料  
reference sample、評価に用いる試料
- PTFEテープ(リール)  
配管用  
後に行うチェックのために、表示を行い、保存する  
たいてい長さ12m、幅12mm、厚さ0.075mm

評価開始
1. 参照試料の入手
2. 試料の取り付け準備
3. 試料の取り付け
4. 分光器設定選択
5. 装置操作
6. 強度と繰り返し性の測定
7. 強度繰り返し性の計算
8. 恒常性の計算
9. 3ヶ月後待つて次の評価




10

2 ～試料の取り付け準備～

試料はパウダーフリーのポリエチレン製手袋をして  
清浄な金属製のピンセットで扱う

⚠ しばしばクリーンルームで用いられるビニル手袋は用いない  
成型時の離型剤がコーティングされている  
⇒ 離型剤は移動しやすいため、すぐに試料を汚染する  
汚染はデータの質、繰り返し性の低下をもたらす



評価開始	
1.	参照試料の入手
2.	試料の取り付け準備
3.	試料の取り付け
4.	分光器設定選択
5.	装置操作
6.	強度と繰り返し性の測定
7.	強度繰り返し性の計算
8.	恒常性の計算
9.	3ヶ月後待って次の評価

11

3 ～試料の取り付け～

- PTFEの巻きの先頭から20cmを廃棄
- 清浄なハサミを用いて適切な大きさの試料に切り取る

巻き出して新鮮な表面を分析する

⚠ 注意点: 試料を清浄化してはいけない

- 機械的な固定方法を用いて平坦な表面となるように  
試料ホルダーに試料をとりつける。

⚠ 注意点: 粘着テープは使用しない

- 試料の裏面の導通を確保する(導電性の面と接触させる)

- 💡 飛行時間型あるいは磁場型の様に高い引き出し電圧を用いる場合、  
試料背面の孔は質量分解能、繰り返し性の低下をもたらす
- 💡 3か月ごとに繰り返し測定が必要になるため、新鮮な試料が必要で  
恒常性評価のためには同じ巻きからサンプリングする必要がある

評価開始	
1.	参照試料の入手
2.	試料の取り付け準備
3.	試料の取り付け
4.	分光器設定選択
5.	装置操作
6.	強度と繰り返し性の測定
7.	強度繰り返し性の計算
8.	恒常性の計算
9.	3ヶ月後待って次の評価

12

## 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

(ISO 18116)

—正しい結果を得るための試料前処理と取り付け—

分析前の試料の取り扱い

(ISO 18117)

—正しい結果を得るための各種試料の扱い方—

TDK(株)

柳内 克昭

## 実用表面分析セミナー 11

- 日常的な分析業務におけるJIS並びにISO規格の利用 -

主催：一般社団法人 表面分析研究会  
TDK株式会社 ヘッドビジネスグループ  
柳内 克昭

1. 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 (ISO 18116)
  - 正しい結果を得るための試料前処理と取り付け -
2. 各手法共通 - 分析前の試料の取り扱い (ISO 18117)
  - 正しい結果を得るための各種試料の扱い方 -

### ISO 18116 試料の前処理と取り付け

本規格では、

**表面分析を実際に行う者(分析実施者)**

に対して、AES, SIMS, XPSなどの分析で要求される特別な試料の取扱条件、例えば、表面処理の方法や試料の装着法に関する指針が示されている。

## ISO 18117 分析前の試料の取り扱い

本規格では、  
**表面分析のサービスを受けるユーザー（依頼者）**  
 に対してAES, SIMS, XPSなどの分析で要求される試料の取り扱い、準備、保管と搬送についての指針が示めされている。

## ISO 18116 試料の前処理と取り付け

### 5. 概要

- 表面汚染を避ける。または、最小限度にとどめる。
- 元の(分析すべき)表面状態を保護しながら、試料準備と取り付けを行うことが、最終ゴール
- 素手で扱ってはいけない
- 指紋、ハンドクリームなどオイル類が真空に影響
- AESやSIMSでは電子線やイオンビームがダメージやチャージアップなどを引き起こす。



## 6. 外観検査

- 光学顕微鏡で、まず、外観を確認
- 残留物、パーティクル、指紋、付着物、汚れ、異物などないかを確認 (ラボノートなどに記録)
- 分析箇所をわかりやすくするためのマーカーなど次の測定に影響しないことを確かめる。
- 引っかいた時に発生したパーティクルやマジックインキの拡がりによる汚れ、チャンバーや試料ホルダーへの付着による二次汚染を確認する。
- イオンパッチ、電子線照射、X線照射、真空排気による影響を可能な限り、確認する。

## 7. 試料について考慮すべき事柄

### 7.1 試料の履歴 (手元に届くまでの経路) [ISO 18117 7.2]

- 健康と安全性
- 毒物、有害物には特に注意
- 明らかに汚れている時は、有機溶剤で洗浄 (参照12.7)  
もちろん、材料に影響のないものについて

### 7.2 求められる情報

### 7.3 他の分析手法で分析された試料 [ISO 18117 7.3]

- 例えば、SEM観察での導電性コーティング、表面汚染、変質など

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

(ISO18118, JIS K 0167)

—均質物質の正しい定量分析—

大阪大学

永富 隆清

## 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 '11 —

ISO18118, JIS K 0167

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

— 均質物質の正しい定量分析 —

永富隆清

大阪大学 大学院工学研究科  
物質生命工学講座

1/40

### 本講演の概要

ISO18118, JIS K 0167

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

— 均質物質の正しい定量分析 —

本規格では、**相対感度係数**を用いて行うAES及びXPSによる**均質物質の定量分析**の方法について述べられています。セミナーでは、**相対感度係数の種類や定義**などについて説明するとともに、この相対感度係数を用いた**定量分析の方法・手順**について概説します。



**この規格に従って定量分析を行えるようになることを目指します。**



2/40

## 本講演のアウトライン

Osaka Univ.

1. 相対感度係数(RSF: relative sensitivity factor)を用いた定量分析とは？
  - 相対感度係数(RSF)の概要と基本的な考え方—
2. 相対感度係数(RSF)の測定と未知試料の分析
  - 特に注意すべき測定条件—
3. 相対感度係数(RSF)を用いた定量分析の方法・手順
  - 実際にやってみよう—
  - 3-1. 相対感度係数(RSF)の種類
  - 3-2. 元素相対感度係数(ERSF: elemental RSF)を用いた定量方法
  - 3-3. 原子相対感度係数(ARSF: atomic RSF)を用いた定量方法
  - 3-4. 平均マトリクス相対感度係数(AMRSF: average matrix RSF)を用いた定量方法
4. 定量分析結果の不確かさに影響を与える要因
  - 測定・分析において注意すること—
5. まとめ

3/40

## AESで得られるピーク強度

Osaka Univ.

$$I_i = \frac{\Omega}{4\pi} T \sigma_i \omega_i^A \frac{I_0}{\cos \theta} X_i N (1+r_i) Q_i \lambda_i \cos \alpha$$

$T$ : 強度-エネルギー応答関数 (透過関数+検出効率)

$I_0$ : 入射電子強度

$\lambda_i \cos \alpha$ : オーシエ電子の脱出深さ  
 入射電子が走る距離は  $1/\cos \theta$  倍

$Q$ : 弾性散乱補正係数 (弾性散乱によってどこかへ行ってしまう)

$\alpha$ : 検出角

$\Omega/4\pi$ : 検出立体角

$r_i$ : 背面散乱補正係数 (背面散乱電子によるオーシエ電子発生)

$\lambda_i$ : 非弾性平均自由行程

$\sigma_i \omega_i^A$ :  $i$ 原子からオーシエ電子が放出される確率

$\sigma_i$ : イオン化断面積

$\omega_i^A$ : オーシエ遷移確率 ( $0 \leq \omega_i \leq 1$ )

$X_i N$ : 単位体積当りの  $i$ 原子の数  
 $X_i$ : 原子濃度 ( $0 \leq X_i \leq 1$ )  
 $N$ : 原子密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$\theta$ : 入射角

表面

4/40

### XPSで得られるピーク強度

Osaka Univ.

$$I_i = \frac{\Omega}{4\pi} T \sigma_i \omega_i^A \frac{I_0}{\cos \theta} X_i N (1+r_i) Q_i \lambda_i \cos \alpha$$

$T$  : 強度-エネルギー-応答関数 (透過関数+検出効率)

$I_0$  : 入射X線強度

$\lambda_i \cos \alpha$  : 光電子の脱出深さ

$Q$  : 弾性散乱補正係数 (弾性散乱によってどこかへ行ってしまう)

$\alpha$  : 検出角

$\Omega/4\pi$  : 検出立体角

入射X線が走る距離は  $1/\cos \theta$  倍

$\theta$  : 入射角

表面

$\lambda_i$  : 非弾性平均自由行程

$X_i N$  : 単位体積当りの  $i$  原子の数

$X_i$  : 原子濃度 ( $0 \leq X_i \leq 1$ )

$N$  : 原子密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$\sigma_i$  :  $i$  原子から光電子が放出される確率

$\omega_i$  : 光イオン化断面積

XPSでは...  
 $r_i = 1$   
 $r_i = 0$   
 とすればよい  
 →以降はAES  
 で説明

5/40

### 均質物質の定量分析—標準試料との強度比—

Osaka Univ.

▶ 未知試料(unknown)の定量分析では、組成が既知の標準試料(reference)に対して得られたピーク強度との比をとる。

🧐 装置パラメータ等を考慮する必要がなくなるため。

🎯 残ったパラメータ(マトリクス効果)を上手く考慮することで定量精度が格段に向上する。

👉 **本規格の狙い** 📌

▶  $\frac{\text{(未知試料からの元素 } i \text{ のピーク強度)}}{\text{(標準試料からの元素 } i \text{ のピーク強度)}} = \frac{I_i^{\text{unk}}}{I_i^{\text{ref}}}$  を求めると...

$$\frac{I_i^{\text{unk}}}{I_i^{\text{ref}}} = \frac{\frac{\Omega}{4\pi} T \sigma_i \omega_i^A \frac{I_0}{\cos \theta} X_i^{\text{unk}} N^{\text{unk}} (1+r_i^{\text{unk}}) Q_i^{\text{unk}} \lambda_i^{\text{unk}} \cos \alpha}{\frac{\Omega}{4\pi} T \sigma_i \omega_i^A \frac{I_0}{\cos \theta} X_i^{\text{ref}} N^{\text{ref}} (1+r_i^{\text{ref}}) Q_i^{\text{ref}} \lambda_i^{\text{ref}} \cos \alpha}$$

👉 **比をとることでパラメータが消える。** 🧠

6/40

## 均質物質の定量分析—マトリクス補正因子の導入—

Osaka Univ.

▶比を取ると結局...

$$\frac{I_i^{\text{unk}}}{I_i^{\text{ref}}} = \frac{X_i^{\text{unk}} N^{\text{unk}} (1+r_i^{\text{unk}}) Q_i^{\text{unk}} \lambda_i^{\text{unk}}}{X_i^{\text{ref}} N^{\text{ref}} (1+r_i^{\text{ref}}) Q_i^{\text{ref}} \lambda_i^{\text{ref}}}$$

簡単になる...  
けれども  
解くのは難しい...

▶未知試料中の元素  $i$  の組成  $X_i^{\text{unk}}$

$$X_i^{\text{unk}} = X_i^{\text{ref}} \left( \frac{I_i^{\text{unk}}}{I_i^{\text{ref}}} \right) \frac{N^{\text{ref}} (1+r_i^{\text{ref}}) Q_i^{\text{ref}} \lambda_i^{\text{ref}}}{N^{\text{unk}} (1+r_i^{\text{unk}}) Q_i^{\text{unk}} \lambda_i^{\text{unk}}}$$

$$= X_i^{\text{ref}} \left( \frac{I_i^{\text{unk}}}{I_i^{\text{ref}}} \right) F_i$$

ただし  $F_i = \frac{N^{\text{ref}} (1+r_i^{\text{ref}}) Q_i^{\text{ref}} \lambda_i^{\text{ref}}}{N^{\text{unk}} (1+r_i^{\text{unk}}) Q_i^{\text{unk}} \lambda_i^{\text{unk}}}$   $F_i$ : マトリクス補正因子



マトリクス補正因子  $F_i$  は未知試料 ( $n$ 成分系) の組成  $X_i^{\text{unk}}$  ( $i=1-n$ ) に暗に依存する ( $N^{\text{unk}}, r^{\text{unk}}, Q^{\text{unk}}, \lambda^{\text{unk}}$ ).

7/40

## 均質物質の定量分析— $n$ 成分系の場合—

Osaka Univ.

▶ $n$ 成分系の場合の組成は...

$n$ 成分の組成を足して  
1になるように規格化する.



ISOでは抜けている

$$X_i^{\text{unk}} = \frac{X_i^{\text{ref}} \left( \frac{I_i^{\text{unk}}}{I_i^{\text{ref}}} \right) F_i}{\sum_{j=1}^n X_j^{\text{ref}} \left( \frac{I_j^{\text{unk}}}{I_j^{\text{ref}}} \right) F_j}$$

⚠ マトリクス補正因子  $F_i$  が未知試料 ( $n$ 成分系) の組成  $X_i^{\text{unk}}$  ( $i=1-n$ ) に依存する (右辺も  $X_i^{\text{unk}}$  の関数) ため、反復法で解かなければならない。

⇨ 解けるが手間がかかる。

- 方法(1) 簡略化(近似)する。 ⇨ 定量分析の正確さが低い。
- 方法(2) 相対感度係数を用いる。 ⇨ 正確さは、用いる相対感度係数の種類に依存する。

8/40

## 均質物質の定量分析の簡略化—仮定—

### ▶ 仮定

- 原子密度,  $N$
- 背面散乱補正係数,  $r$
- 弾性散乱補正係数,  $Q$
- 非弾性平均自由行程,  $\lambda$

$$F_i = \frac{N^{\text{ref}} (1+r_i^{\text{ref}}) Q_i^{\text{ref}} \lambda_i^{\text{ref}}}{N^{\text{unk}} (1+r_i^{\text{unk}}) Q_i^{\text{unk}} \lambda_i^{\text{unk}}}$$

が標準試料と未知試料で等しい

$$F_i \cong 1$$

### ▶ 標準試料は単体

$$X_i^{\text{ref}} = 1$$


$$X_i^{\text{unk}} = \frac{X_i^{\text{ref}} \left( \frac{I_i^{\text{unk}}}{I_i^{\text{ref}}} \right) F_i}{\sum_{j=1}^n X_j^{\text{ref}} \left( \frac{I_j^{\text{unk}}}{I_j^{\text{ref}}} \right) F_j} \rightarrow X_i^{\text{unk}} = \frac{\left( \frac{I_i^{\text{unk}}}{I_i^{\text{ref}}} \right)}{\sum_{j=1}^n \left( \frac{I_j^{\text{unk}}}{I_j^{\text{ref}}} \right)}$$

## 均質物質の定量分析の簡略化—標準物質を用いた定量—

$$X_i^{\text{unk}} = \frac{\left( \frac{I_i^{\text{unk}}}{I_i^{\text{ref}}} \right)}{\sum_{j=1}^n \left( \frac{I_j^{\text{unk}}}{I_j^{\text{ref}}} \right)}$$

$n$ 成分それぞれに対して単体標準試料からの強度  $I_j^{\text{ref}}$  を測定すれば、未知試料からの  $i$  元素のピーク強度  $I_i^{\text{unk}}$  から、未知試料に含まれる  $n$  成分それぞれの組成  $X_j^{\text{unk}}$  を推定できる。

しばしば用いられる式ではあるが...

 **定量分析は簡単にできるが、正確さは低い。**

 **マトリクス効果が大きい**ため。

$F_i \approx 1$  と近似したが...

AESでは  $0.1 \leq F_i \leq 8$

XPSでは  $0.3 \leq F_i \leq 3$

程度の値を持つ。

実は、元素相対感度係数を自分で測定した定量分析と同じ式です。(スライド29参照)

•  $F_i$  が10倍変わると組成が...  
0.1% ⇔ 1% はあり得るが、  
10% ⇔ 100% はあり得ない。



## 相対感度係数の導入

▶ 相対感度係数(relative sensitivity factor) :  $S_i^{RSF}$

$i$  元素の標準試料(組成  $X_i^{ref}$ )に対して得られたピーク強度  $I_i^{ref}$  を、ある基準物質 (key)からの基準ピークの強度  $I_{key}$  で規格化した値

$$S_i^{RSF} = \frac{I_i^{ref} / X_i^{ref}}{I_{key}}$$

▶ 基準物質の基準ピーク

- AES : Ag単体の  $M_{4,5}VV$  ピーク
- XPS : LiFの F 1sピーク

一般にハンドブックに掲載されている相対感度係数

↓  
元素相対感度係数 (elemental RSF)  $S_i^E$  に相当 (全てのRSFの基本となるRSF)

比の方が強度よりも扱いやすい

$$X_i^{unk} = \frac{X_i^{ref} \left( \frac{I_i^{unk}}{I_i^{ref} / I_{key}} \right) F_i}{\sum_{j=1}^n X_j^{ref} \left( \frac{I_j^{unk}}{I_j^{ref} / I_{key}} \right) F_j} \rightarrow X_i^{unk} = \frac{\left( \frac{I_i^{unk} F_i}{S_i^{RSF}} \right)}{\sum_{j=1}^n \left( \frac{I_j^{unk} F_j}{S_j^{RSF}} \right)} \rightarrow X_i^{unk} = \frac{\left( \frac{I_i^{unk} F_i}{S_i^E} \right)}{\sum_{j=1}^n \left( \frac{I_j^{unk} F_j}{S_j^E} \right)}$$

11/40

## 相対感度係数を用いた定量分析の考え方

▶ さらにマトリクス補正因子を無視( $F_i = 1$ )すると...

$$X_i^{unk} = \frac{\left( \frac{I_i^{unk} F_i}{S_i^E} \right)}{\sum_{j=1}^n \left( \frac{I_j^{unk} F_j}{S_j^E} \right)} \rightarrow X_i^{unk} = \frac{\left( \frac{I_i^{unk}}{S_i^{RSF}} \right)}{\sum_{j=1}^n \left( \frac{I_j^{unk}}{S_j^{RSF}} \right)}$$

- 相対感度係数(RSF)を用いた定量分析の**基本式**
- ハンドブックに掲載されているERSFを用いた定量の式

▶ マトリクス補正因子を無視しているのに、定量分析の正確さが向上する?

▶ マトリクス効果を近似的に取り入れたRSFを用いて分析する。

$$S_j^{RSF'} = \frac{S_j^E}{F_j}$$

反復法で解くのではなく、RSFを与えることで一発で解く。

12/40