

— 表面分析実用化セミナー '16 —

日常的な分析業務における JIS並びにISO規格の利用

日時：2016年12月8日(木) 10:00 - 17:00

2016年12月9日(金) 10:00 - 17:00

場所：機械振興会館 会議室 B3-1

主催：一般社団法人 表面分析研究会



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 '16 －

主催：一般社団法人 表面分析研究会

協賛：日本表面科学会，日本真空学会，応用物理学会，日本分析化学会，日本金属学会，表面技術協会，日本顕微鏡学会，日本分析機器工業会（順不同）

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65件のISO規格が成立し、これらISO規格のうち23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。

ところで日本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、国際標準に沿った分析評価（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 規格に関する実用的なセミナーを2010年より開催しております。本年度も、分析の実務担当者の意見をもとに選定した、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を中心に解説します。講師には、現在分析の実務に携わってらられる方を中心にお迎えし、実用的な「聞けば使えるセミナー」を目指します。

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、日々の分析業務へ直接生かせるような講演を行います。さらに本年度は新たな取り組みとして、実技を通して規格に記載されている手順等を学べる実習も取り入れることとなりました。そのため、これまでに受講いただいた講義に比べ、より実用的な講義となっております。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。

日時：2016年12月8日(木)－12月9日(金) 10:00－17:00

場所：機械振興会館 会議室 B3-1

住所：105-0011 東京都港区芝公園3-5-8 TEL:03-3434-8216

<http://www.jspm.or.jp/kaigishitsu/index.html>

プログラム :

12月8日(木)

10:00-11:20

1-1~1-26

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 18116:2005)

– 正しい結果を得るための試料前処理と取り付け –

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各種試料の扱い方 –

山内康生 (矢崎総業(株) 技術研究所)

11:20-12:40

2-1~2-23

2. **AES & XPS** – 空間分解能の決定 (ISO 18516:2006) – 空間分解能を知るために –

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)

– 分析領域を知るために –

齋藤健 (サーモンインジニアサイエンティフィック(株))

(昼食 : 12:40-13:40 各自でお取りください。)

13:40-15:00

3-1~3-15

3. **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)

15:00-16:20

4-1~4-22

4. **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, ISO 18118:2015) – 均質物質の正しい定量分析 –

永富隆清 (旭化成(株) 基盤技術研究所)

(休憩 : 16:20-16:30)

16:30-17:00 全体討論

12月9日(金)

10:00-11:20

5-1~5-39

5. **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)

– 正しい強度の計測 –

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)

– 正確な2次イオン強度計測 –

飯田真一 (アルバック・ファイ(株) 分析室)

11:20-12:40

6-1~6-10

6. **SIMS** – ToF-SIMSにおける質量軸校正 (ISO 13084:2011) – 正しい質量校正 –

伊藤博人 (コニカミノルタ (株) 開発統括本部 要素技術開発センター)

(昼食 : 12:40-13:40 各自でお取りください。)

13:40-15:00

7-1~7-18

7. **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(株) オートモーティブ&インダストリアルシステムズ社)

15:00-16:20

8-1~8-22

8. **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 ((株)日産アーク 機能解析部)

(休憩 : 16:20-16:30)

16:30-17:00

全体討論

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 18116:2005)

—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 18117:2009)

—正しい結果を得るための各種試料の扱い方—

矢崎総業(株) 技術研究所

山内 康生



実用表面分析セミナー '16

- 日常的な分析業務におけるJIS並びにISO規格の利用 -

矢崎総業(株) 技術研究所
山内 康生

1. 分析試料の準備及び取付けに関するガイドライン (ISO 18116:2005)

- 正しい結果を得るための試料前処理と取り付け -

2. 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各種試料の取り扱い -

1/52

YAZAKI Research and Technology Center

YAZAKI

本日の目的

1. ISO規格の紹介

- ISO18116とISO18117の概要を紹介する
- ISOに記載している試料の取り扱い方法および前処理方法のうち、有効な手法について、具体例を示しながら紹介する

2. 実習

- 線材試料の取付け
線を固定する際の注意点を理解する
- 粉体試料の取付け
カーボンブロックを用いた粉体の取付け方法を学ぶ

2/52

YAZAKI Research and Technology Center

YAZAKI

ISO18116/ISO18117の構成

ISO18116（分析者）	共通	ISO18117（依頼者）
1 適用範囲	共通	1 適用範囲
2 引用規格		2 引用規格
3 用語及び定義		3 用語と定義
4 記号及び略語		4 記号および略語
5 一般要求事項（試料表面の清浄さ）		5 本規格の構成（規格の全体像）
6 外観検査（初期状態を確認）		6 一般要求事項と試料のクラス分け（試料表面の清浄さ）
7 試料について考慮すること（履歴、どんな分析をするか）		7 試料の影響（履歴、事前の分析）
8 試料の汚染源（道具、環境、分析装置など）		8 試料を取扱う際の試料汚染源（汚染を最小化するには）
9 試料保管及び搬送（保管・搬送における汚染）		9 試料の保管と搬送（保管・搬送における汚染）
10 試料の取付手順（粉末、線など試料形態による手法の違い、効果的な方法）		10 試料履歴に基づく情報（履歴は分析者にとって重要な情報）
11 試料汚染を低減する方法		11 試料提供者への取り扱い手順教育（分析者は依頼者を教育すべき）
12 試料前処理技術		参考文献
13 破断、へき開及び引っかき		
14 特殊な取扱方法		
参考文献		

※本講演では共通部分のISO18116を基本に紹介する

✓ ISO18116は、よい分析を行うために分析者が注意すること、ISO18117は、よい分析が行われるために依頼者が注意することが示されている

1. Scope（適用範囲）

ISO 18116

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

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る。

✓ ISO18116とISO18117は、同じ内容が記載された項目があるため、本講義ではISO18116を基本として説明を行う

2. 引用規格 / 3. 用語と定義

2. 引用規格 [ISO 18117 3]

ISO 18115の最新版を適用する。

ISO 18115-1:2013

Surface chemical analysis
-- Vocabulary -- Part 1: General terms and terms used in spectroscopy

ISO18117に同様の記載がある場合、このように記載する

3. 用語と定義 [ISO 18117 3]

ISO18115を適用する。

5/52

YAZAKI Research and Technology Center

YAZAKI

用語へのリンク -SASJウェブサイト

用語は無料閲覧可能 SASJホームページにリンク <http://www.sasj.jp/>

SASJ 表面分析研究会
Surface Analysis Society of Japan

ミーティング

機関誌JSA

お知らせ

WG

研究会について

Vocabulary for Surface Chemical Analysis (ISO 18115:2013)

Vocabulary of Definitions for ~900 Terms for Surface Chemical Analysis - ISO

The surface chemical analysis vocabulary provides the definitions for some 900 surface chemical analysis terms in the two ISO International Standards:

- 1) ISO18115-1:2013(E) - Surface chemical analysis - Vocabulary -- Part 1, General terms and terms used in spectroscopy
- 2) ISO18115-2:2013(E) - Surface chemical analysis - Vocabulary -- Part 2, Terms used in scanning-probe microscopy

These documents, available from ISO (International Standards Organization in Geneva) or your National Standards Body, cover the terms used in surface analysis spectroscopies such as Auger electron spectroscopy (AES), secondary ion mass

6/52

YAZAKI Research and Technology Center

YAZAKI

XPS

薄膜分析結果の報告 (ISO 13424:2013)

—正しい薄膜分析—

(国研)物質・材料研究機構

吉川 英樹

ISOセミナー

—XPS—薄膜分析の結果報告 (ISO 13424:2013) —正しい薄膜分析—

吉川英樹

YOSHIKAWA.Hideki@nims.go.jp

(国立研究開発法人 物質・材料研究機構)

ISO 13424規格の目的

X線光電子分光法を使って、ナノ薄膜の膜厚や組成ならびに化学状態の深さ分析を(主に非破壊で)求める方法とその結果報告の仕方を示す。

本日のセミナーで特にご理解頂きたい内容

XPSの薄膜分析で登場する重要な用語(平均自由行程 IMFP, 有効減衰長さ effective attenuation length, 平均脱出深さ mean escape depthなど)の意味

ISO 13424 目次

1 Scope, 2 Normative references, 3 Terms and definitions, 4 Abbreviated terms

5 Overview of thin-film analysis by XPS.

5.1 Introduction	→ Annex A (informative) General XPS
5.2 General XPS	→ Annex B (informative) Angle-resolved XPS
5.3 Angle-resolved XPS	→ Annex C (informative) Peak shape analysis
5.4 Peak-shape analysis	→ Annex D (informative) XPS with sputter-depth profiling
5.5 Variable photon energy XPS	
5.6 XPS with sputter-depth profiling	

6 Specimen handling

7 Instrument and operating conditions

- 7.1 Instrument calibration
- 7.2 Operating conditions

8 Reporting XPS method, experimental conditions, analysis parameters, and analytical results

- 8.1 XPS method for thin-film analysis
- 8.2 Experimental conditions
- 8.3 Analysis parameters
- 8.4 Examples of summary tables
- 8.5 Analytical Results

ISO 13424 5節の項目

Table 1 — XPS methods for the characterization of thin films on substrates and for samples with composition varying with depth

Clause	Method	Sample morphology	Film thickness less than three times MED?	Information obtained	Additional information
5.2	General XPS	Single and multiple films on a flat substrate	5 nm程度	Layer order, film thickness, and film composition	Annex A
5.3	Angle-resolved XPS	Multiple films on a flat substrate Sample with composition varying with depth		Film thickness and film composition Composition as a function of depth	Annex B
5.4	Peak-shape analysis	Multiple films on a flat substrate Sample with composition varying with depth		Film thickness and film composition Composition as a function of depth	Annex C
5.5	Variable photon energy XPS	Multiple films on a flat substrate Sample with composition varying with depth	最大20~30 nm程度	Film thickness and film composition Composition as a function of depth	
5.6	XPS with sputter-depth profiling	Multiple films on a flat substrate Sample with composition varying with depth	最大1 μm程度	Film thickness and film composition Composition as a function of depth	Annex D

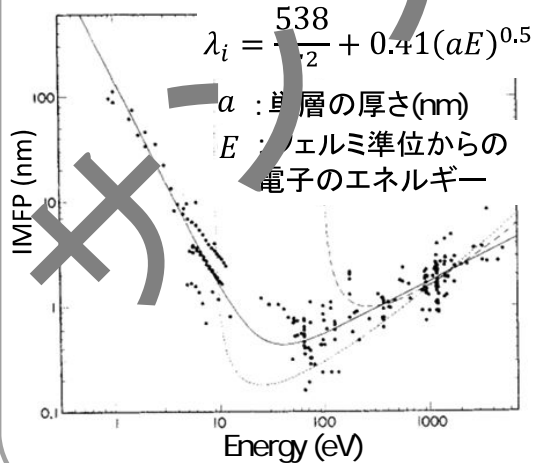
ISO 13424のイントロダクションの部分

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is widely used for the characterization of surfaces of materials, especially for overlayer thin films on a substrate. The chemical composition of the near-surface region of a thin film can be determined by XPS. If the film has a uniform thickness and the thickness is less than about three times the mean escape depth (MED) for the measured photoelectrons, the film thickness and the depth distribution of elements or chemical states of elements in the film can be determined by angle resolved XPS or peak-shape analysis. For thicker films, the depth distributions of elements in the film can be obtained by sputter-depth profiling. Possible lateral inhomogeneities in film thicknesses or depth profiles can be determined if the XPS system has sufficient lateral resolution. These XPS applications are particularly valuable for characterizing thin-film nanostructures since the MED is typically less than 5 nm for many materials and common XPS measurement conditions.

XPSの観察深さをどのように見積もるか？

値のオーダーさえ合えば良い場合

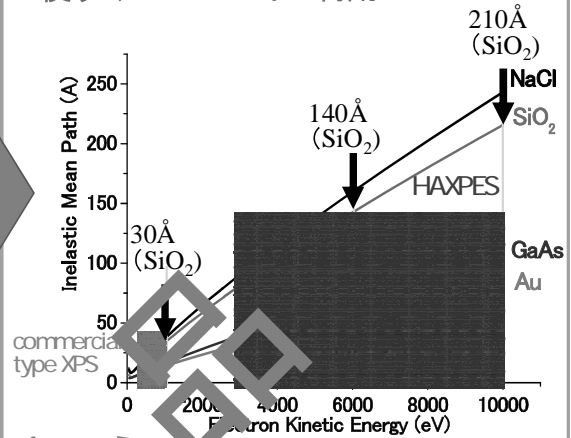
物質依存性を無視して、光電子の運動エネルギー依存性を考慮したユニバーサルカーブを使う



M.P. Seah and W.A. Dench, Surf. Interf. Anal. 1, 2 (1979)

30%程度のズレを許容する場合

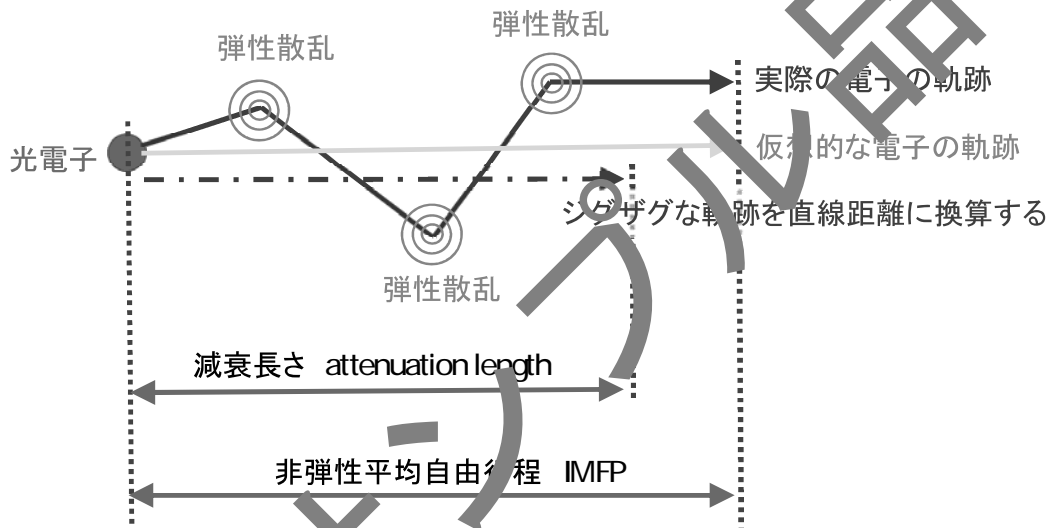
物質ごとに光電子の運動エネルギー依存性を考慮したIMFPの値を使う → TPP-2M式の利用



XPSの観察深さの見積のズレを約10%以下にするには？

光電子が(試料中の原子のポテンシャルによる)弾性散乱を受けて軌跡がジグザグになる(遠回りをする)効果を考慮する必要がある。

→ 遠回りによって電子が(直線距離に換算して)短い距離で減衰する



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 20330:2005)

—正しい強度の計測—

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

(ISO 17862:2013)

—正確な2次イオン強度計測—

アルバック・ファイ(株) 分析室

飯田 真一

ISO 23830: 2008

S-SIMSにおける相対強度軸目盛の繰り返し性と整合性 －正しい強度の計測－

ISO 17862: 2013

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 －正確な二次イオン強度計測－

アルバック・ファイ株式会社 分析室

飯田 真一

表面分析実用化セミナー'16

2016年 12月9日 (金)

ULVAC-PHI, INC.

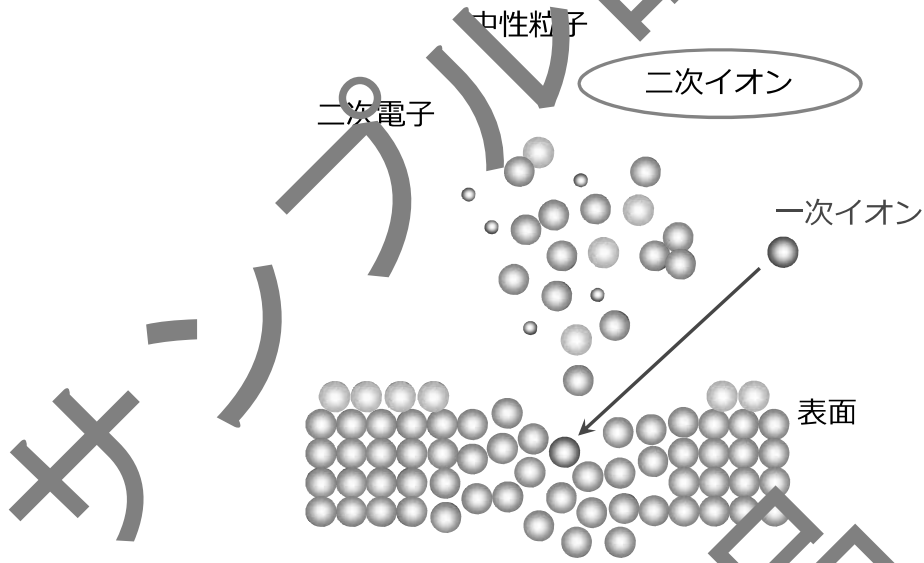
Copyright © 2016 ULVAC-PHI, INCORPORATED. All rights reserved.

アウトライン



- ISO 紹介の前に
- S-SIMSにおける相対強度軸目盛の繰り返し性と整合性
- 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

SIMS (二次イオン質量分析法)



SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) 二次イオン質量分析法

スタティックSIMSとは



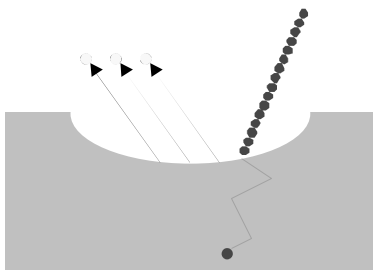
スタティックSIMS ← ダイナミックSIMS

照射する一次イオンの量 $> 1 \times 10^{13}$ 個/cm² : ダイナミックSIMS (D-SIMS)

照射する一次イオンの量 $< 1 \times 10^{13}$ 個/cm² : スタティックSIMS (S-SIMS)

ダイナミック SIMS

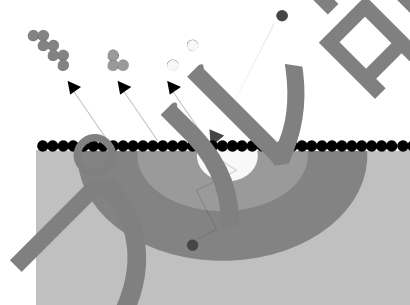
イオンビーム



- 試料はスパッタ除去される
- 元素分析
- 深さ方向元素分析

スタティック SIMS

イオンビーム

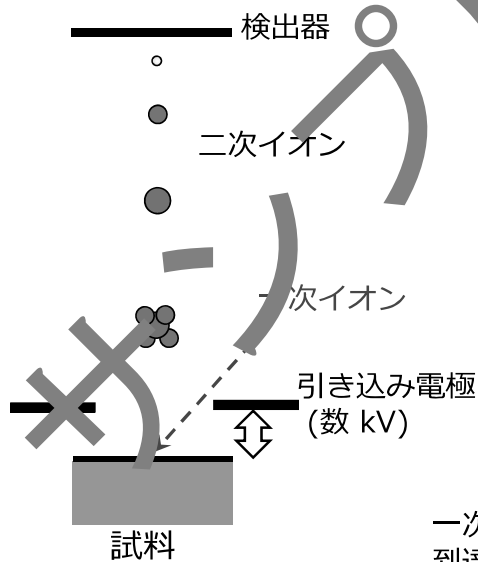


- 表面が破壊される前に分析終了
- 極表面分析
- 元素および分子分析

TOF-SIMS (飛行時間型二次イオン質量分析法)



TOF-SIMSはスタティックSIMSの中の1つで、二次イオンの飛行時間から質量を算出する手法である。



パルス化した一次イオンを固体表面に照射すると、表面から二次イオンが放出される。

放出された二次イオンはアナライザに引き込まれ、質量の小さい順に検出器に到着する。

指定の質量までの二次イオンを取得した後、次のパルスを照射する。

一次イオンパルスを発射してから、二次イオンが検出されるまでの時間 T は、

$$T = a + b\sqrt{M}$$

一次イオンが試料に到達するまでの時間

二次イオンが検出器に到達するまでの時間
(M の平方根に比例)

TOF-SIMSにおけるスペクトル測定



- 質量範囲 原理的には制限なし。
実質、 m/z 2,000程度まで。
- 質量分解能 平坦な試料で $M/\Delta M$ 10,000
- 多価イオン ほとんどが1価であるため、考慮に入れなくてもよい。

AES

帯電制御と帯電補正に用いた手法の報告方法

(ISO 20081:2010)

— 絶縁物の正しい AES 分析 —

(株)田産アーク 機能解析部

荒木 祥和



2016.12.9
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 '16 -

**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 -**

株式会社日産アーク
機能解析部
荒木 祥和 (あらか さわ)
araki@nissan-arc.co.jp

日産アーク
Partner

対象となるISO

**ISO 29081 :2010(E) (ISO TC 201/SC 5)
Surface chemical analysis -
Auger electron spectroscopy -
Reporting of methods used for charge control
and charge correction**

このISOの目的

帯電制御や帯電補正に用いた方法をAESの分析結果に
きちんと報告することで、そのデータの信頼性・妥当性
を保証する。

関連するISO

用語や定義などの参照

ISO 18115 : Vocabulary

装置エネルギー軸の校正

ISO 17973 :

Medium resolution Auger electron spectrometers -
Calibration of energy scales for elemental analysis

ISO 17974 :

High resolution Auger electron spectrometers -
Calibration of energy scales for elemental analysis

本ISOのXPSバージョン

ISO 19318 :

XPS - Reporting of methods used for charge control
and charge correction

3

NISSAN ARC
Nissan Analysis and Research Center

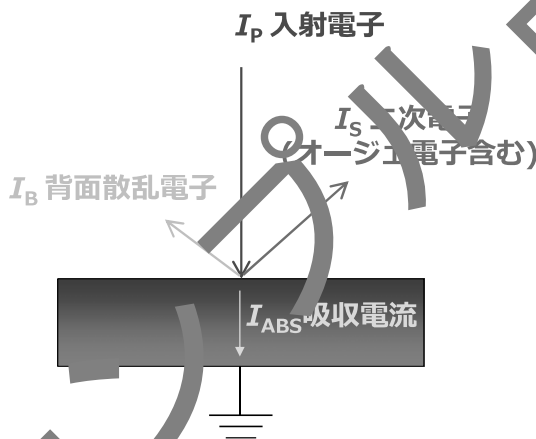
本日のアウトライン

1. 帯電現象の考察に基づいた
効果的な帯電除去方法
2. 帯電制御および帯電補正に
用いた手法の報告方法

4

NISSAN ARC
Nissan Analysis and Research Center

電子線を照射したときの蓄積電荷 I



一次電子線を試料に照射したときに試料に蓄積される電荷 I は、

$$I = I_p - (I_B + I_s + I_{ABS})$$

導電性試料の場合、 I_{ABS} はアースに流れ、 $I = 0$

絶縁性試料の場合、 I_{ABS} が流れず試料に蓄積される ($I > 0$)

試料中でのチャージバランス

田沼 隆夫他, ユーザーのための実用オージェ電子分光法, 志水隆一・吉原一紘編, 第4章, pp. 93. 共立出版 (1989).

5

NISSAN ARC
Nissan Analysis and Research Center

電子線を照射したときの蓄積電荷 I

蓄積電荷 I によって引き起こされる様々な問題

- 負電荷でオージェ電子が加速され、運動エネルギー値が高エネルギー側にシフト
- 放電によりゴーストピーク発生
- 一次電子線のドリフト
- 熱による化学的変質, 物理的なダメージ

蓄積電荷 I をゼロに近づけるには?

6

NISSAN ARC
Nissan Analysis and Research Center