

談話室

JASIS コンファレンス 2018

『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』における質疑応答の紹介

眞田 則明^{1,*}

¹ アルバック・ファイ株式会社
〒253-8526 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2500
* noriaki_sanada@ulvac.com

(2018 年 11 月 5 日受付)

JSA 誌では、過去 2 回、JASIS コンファレンスでの初心者向けセミナーの質疑応答の記録を掲載している[1,2]。今年度も、これに引き続き、質疑の内容を報告する。毎年の記事掲載となるが、今回は、JSA 本誌に講演内容の記事を掲載したこともあり、最近のセミナーの状況についても詳しく紹介することとしたい。

2018 年 9 月 6 日(木)、幕張メッセ国際会議場 104 会議室において、表面分析研究会 (SASJ) 主催の表面分析初心者向けセミナー『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」』を、JASIS 併設の「JASIS コンファレンス」の一部として開催した。「JASIS」は、Japan Analytical & Scientific Instruments Show の頭文字であり、2012 年の第 50 回分析展 (日本分析機器工業会主催) と第 35 回科学機器展 (日本科学機器協会主催) から、合同展の統一名称として使用されている。その JASIS コンファレンスでは、分析および科学機器に関連した 30 件を超えるセミナーが毎年実施されている。表面分析研究会 (SASJ) は、JASIS の前身である「分析展 (JAIMA)」の時代から、同コンファレンスに参加しており、主として初心者向けの講座を開催してきた。

表 1 に、JASIS コンファレンスとなった 2012 年以降の SASJ 主催セミナーの実施記録をまとめて示した。従来は、本セミナーは XPS と AES を中心に初心者向けの解説をおこなってきたが、2014 年以降、これらに TOF-SIMS を加えた実用的な表面分析 3 種の初心者向け講座として現在に至っている。

また、JSA に掲載された 2007 年度の JAIMA コン

ファレンス[3]から 10 年を経過し、内容と講師の変更があり、本号[4]から数回に分けて SASJ セミナーの原稿記事を掲載する予定としているので、こちらにもぜひ参照されたい。

昨年度に引き続き講演をお引き受けいただいた柳内克昭氏 (TDK 株式会社)、吉原一紘先生 (物質・材料研究機構)、荒木祥和氏 (株式会社日産アーク)、伊藤博人氏 (コニカミノルタ株式会社)、荻原俊弥氏 (国立研究開発法人 物質・材料研究機構)、島政英氏 (日本電子株式会社) の各氏のご尽力に感謝する。また、開催準備にご協力いただいた山内康生氏 (矢崎総業株式会社) と松村純宏氏 (株式会社 HGST ジャパン)、運営全体にご配慮いただいた永富隆清会長 (旭化成株式会社)、高橋和裕氏 (株式会社島津製作所) に、謝意を表する。

以下、当日の質疑応答を記載する。Q と A、会場からのコメント C、が必ずしも質問者と講演者の発言に対応しない点があるが、構成上ご了解をいただきたい。

初心者向けの講座とはいえ、長年の分析経験者にとってもうっかり忘れていたり、ハッと気づくことがある貴重な講義と質疑応答がおこなわれることは、読者の皆様もご承知のことと思う。本記事が、分析に携わる皆様の日々の業務の参考になるところがあれば幸いである。

「表面分析概論」 柳内 克昭 (TDK 株式会社)

Q: 3D アトムプローブでは、試料作製が難しいと聞いているが、実際にはどのようにしているの

か？

A：試料により異なる。薄膜試料の場合、クーポンと呼ぶ細く切り出した試料を Si ウェハの上に立て、FIB によって針状にしていくようにして作製している。

FIB の技術が難しい。デポしたところをきちんとくっつけないと、電圧をかけたときに吹っ飛んで検出器を壊してしまうこともある。積層膜のうちの、見たい層ギリギリを針の先にするにも必要。

一方、バルク試料の場合は、作りやすく、電界研磨という方法が使える。針に電界をかけて先端を細くしていく。

Q：深さ方向の分析深さが nm 以下の手法があるということだが、さらに pm オーダーになるような分析手法の開発の可能性はあるか？

A：3D アトムプローブ、TOF-SIMS などは、原子・分子オーダーになっている。これらが限界に近いと思われる。

Q：表面分析の用語の解説がウェブページに掲載されているとのことだが、最新のものが見られるのか？

A：ISO については、

<http://www.sasj.jp/iso/ISO18115.html>

http://www.aist.go.jp/aist_e/dept/iso.html

に 2013 年度版（最新版）が掲載されている。

日本語（JIS）K0147 については、2004 年版をウェブで見ることができる。

「AES/XPS/SIMS の基礎」 吉原 一紘（物質・材料研究機構）

Q：人工知能 AI が現実的になるとともに限界もみえてきていると考えているが、表面分析において何が自動化され、何が分析担当者の仕事になるのか、考えを聞きたい。また、分析担当者が、何を勉強したらいいのかについてアドバイスがほしい。

A：アドバイスするのはおこがましいが、基礎だけは把握する必要があると思う。

自動化されるのは、装置のメンテナンスではないか。以前は、メーカーの中でも「情報が漏れるので装置をインターネットに繋げることができない」という声が多かったが、いずれ解決していく問題と感している。今後、分析担当者が装置をいじる必要はなくなっていき、原理を知っていて分析を進めることが価値になる、重要な仕事になるのではないかと。

「試料の取り扱いと試料前処理」 荒木 祥和（株式会社日産アーク）

Q：損傷曲線を作成してダメージのない条件で測定するところで、未知試料の場合、事前に条件をみることができないので、弱い条件で確認しながら分析を進めるといったことをすると思うが、他にどのような工夫があるか？

A：マスクを測定位置に近づけて、できるだけ熱ダメージを逃がすようにしている。また、測定位置と離れた部位を使いデプスモードでイオンスパッタせずにピークの時間変化を確認し、その結果をみて測定位置での分析をする、というようなことをしている。

Q：絶縁物分析に用いるオスミウム（Os）コーティングは樹脂の部分だけに蒸着されているのか。

A：樹脂の部分と金属の部分の両方に蒸着されている。測定部のみイオンスパッタで除去して分析する。

Q：Os を除去しないで測定したことはあるか？除去しない方がいい場合があるか。

A：1 nm 未満の膜厚制御ができれば、Os を除去しなくても高エネルギー側のオーজেピークは検出できる可能性があるが、低エネルギー側のオーজেピークが検出しにくかったり、試料由来のオーজেピークの強度が減ってしまったりするので、基本は測定部位のみ Os を除去した方がよい。

Q：試料のハンドリングで使っている、清浄な手袋を具体的に紹介して欲しい。

A：パウダーフリーの使い捨てのゴム手袋（クラテック手袋等）を使っている。

C：われわれは、商品名「サクラメント手袋」を使っており、問題を感じていない。

Q：試料損傷として、強度が下がる以外の現象があるか？

A：硫酸塩が硫化物になるなど、強度以外に化合物変化（還元等）もある。

Q：それらはノウハウか？ 書籍に載っているのか？

A：一部、教科書にも載っている。

Q：表面汚染について、試料袋による表面汚染で、アミドやパラフィンが出てくるとのことだが、

FTIR のような有機分析ではない場合には、気にしなくてよいだろうか？

A：FTIRだと微量で問題にならないかも知れない。XPS や AES のような表面分析だと汚染が検出されてしまい、問題になる。

Q：われわれは実際に紹介されたようなビニール袋を使っている。薬包紙でもいいのだろうか？

A：薬包紙は結構きれいだが、といわれている。

C：ビニール袋は 例外なく添加剤の付着がある、といつてよい。

Q：AES のチャージアップ対策で薄片化という話があったが、どのくらいの厚みにするのがいいか？

A：膜厚は 200~300 nm 程度としている。TEM のような 10 nm 未満の薄膜は必要ないが、熱や電子が逃げるように工夫している。

「初心者のための TOF-SIMS 分析の勘どころ」伊藤 博人 (コニカミノルタ株式会社)

Q：SIMS 陽イオンを衝突するだけで、なぜ二次イオンがでてくるのか？

A：詳細については分からない部分もある。イオンは集束できるので、制御しやすい。以前は高速中性粒子を用いる方法もあったが、イオンの方が収束させやすいなど扱いやすいので、発展している。

Q：なぜ重いイオンを使うのか？

A：高質量のイオンがでやすくなる。有機物は高質量のイオンが見たい場合があるので、クラスターイオンを使う。

Q：質量軸校正のところ、数え落としという話があったが、具体的にどういうことなのか

A：一度にたくさんのイオンが入ると計測できなくなる。そのときに、ピークの形がおかしくなる。

Q：数え落としの有無はどうやって判断するのか？

A：(数え落としは必ず発生する現象であるが)測定条件に依存して、このくらいのカウントでは問題になる、ということになる。

Q：一次イオンをサンプルに当てたときに、メモリーになることはあるか？

A：ある。一次イオンが Ga の場合は、69 のピークが出る。

Q：横軸が質量ということだが、m/z と書いてあったり、m で書いてあったりする。基本的には1価と考えていると思うが、2価イオンは無視してもよいのか？

A：正しい表記は m/z と考えている。TOF-SIMS の場合は、たいていシングルである。

Q：差スペクトルを取ったときに、強度の規格化はどのようにしたのか？

A：ここでは一番強いピークを使った。

Q：試料作製のところで、斜めにフィルムカットするという話があったが、作製のコツはあるか？

A：何枚も張り合わせる。影響のない接着剤を調べて、それを使って貼り合わせる。

「初心者のための AES 分析の勘どころ」萩原 俊弥 (国立研究開発法人物質・材料研究機構)

Q：傾斜したときのオージェ電子の強度が上がる現象について知りたい。検出されるオージェ電子が検出器に向くので強度が上がるのか？ それともスポット面積の影響なのか？

A：両方だと思われる。

Q：スポットをデフォーカスすると強度があがるということか？

C：デフォーカスした場合は、面積に反比例して電流密度が下がるので、強度は変わらない。

C：試料を寝かすことによって電子が浅いところを走る距離が長くなる効果を使って強度が増えている。電流は変わっていない。

Q：最初の方で半球型のエネルギー分解能を変えたデータがあったが、どういうときにどういうものを選んだらいいか、コメントはほしい。

A：感度が必要なときは0.5%がよいが、ピークの形状を解析するときにはエネルギー分解能がよい方がいい。互いに相反するので、目的によって選択する。

Q：AES を2台持っているとのことだが、オプションが違うなどの理由があるのか？

A：基本的に同心半球型と同心円筒型で分光器が異なる。同心半球型は XPS でよく用いられる分光器で、分光器が電子銃と非同軸である。同心円筒型は電子銃と分光器が同軸で、表面に凹凸があっても

測定しやすいという特徴がある.

Q: 冷却ステージは?

A: 専用の冷却ステージをメーカーに作成して貰った.

Q: 深さ方向分析で深さ分解能を議論するときに, 強度 16%と 84%という話があったが, デプスプロファイルではその数字が採用されるのか?

A: Gauss 関数で 2σ というところで使っている. 以前は 90%—10%という数字が使われたことがある.

Q: 累積は誤差関数になっていて累積ではないほうは Gauss 関数になっていると仮定していると思うが, どのくらい正しいのか?

A: 多少ずれているものもあれば, よく合うものもある. 材料や条件によって合うものと合わないものがあることは経験している.

Q: 強度 100%は平均なのか最大値なのか?

A: 基本的には平均をとっている. 実際には, 目で見て平均となるように線を引いている.

Q: 規格はないのか?

A: 規格には 100%をどうするか, については載っていなかったと思う.

「初心者のための XPS 分析の勘どころ」 島 政英 (日本電子株式会社)

Q: ピーク位置の比較で Cls を 284.7 eV にしているが, どのようにして決めたものか? 規格としてあるのか?

A: 今回はこうした, というものである.

Q: XPS の特徴で化学状態分析の例で例外的に反対側のシフトもあると聞いたが例を教えて欲しい.

A: 遷移金属で電子状態が変わったり, Ag_2O と AgO で逆にシフトすること, などが知られている.

参考文献

- [1] 永富隆清, *J. Surf. Anal.*, **23**, 111 (2016).
- [2] 永富隆清, *J. Surf. Anal.*, **24**, 64 (2017).
- [3] 吉原一紘, 岩井秀夫, 荒木祥和, 佐藤美知子, 萩原俊弥, 斉藤健, *J. Surf. Anal.*, **17**, 94 (2010).
- [4] 吉原一紘, *J. Surf. Anal.*, **25**, 122 (2018).