

— 表面分析実用化セミナー '12 —

日常的な分析業務における JIS並びにISO規格の利用

◆大阪地区

日時： 2012年7月12日（木）10:00—17:00

場所： キャンパスポート大阪 ルームE

◆東京地区

日時： 2012年7月31日（火）10:00—17:00

場所： きゅりあん（品川区立総合区民会館）
6F 大会議室

【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

【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，日本質量分析学会，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

— 表面分析実用化セミナー '12 —
日常的な分析業務における JIS 並びに ISO 規格の利用

2012 年 7 月 12 日（木），31 日（火）

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
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，日本質量分析学会，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

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 51 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 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 規格に関する実用的なセミナーを企画いたしました。本年度のセミナーでは，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お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

◆大阪地区プログラム

日時：7月12日（木）10:00-17:00

場所：キャンパスポート大阪 ルームE

〒530-0001 大阪市北区梅田 1-2-2-400 大阪駅前第2ビル 4F

TEL: 06-6344-9560

<http://www.consortium-osaka.gr.jp/index.html>

1. 10:00-10:55 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)

ー正しい強度の計測ー

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) 開発推進センター 分析技術室)

2. 10:55-11:50 2-1~2-11

SIMS-ToF-SIMS における質量軸校正 (ISO 13084)

ー正しい質量校正ー

本規格には、各々の機関で準備できる材料を用いて、ToF-SIMS の装置パラメータを最適化する方法と ToF-SIMS 装置の質量軸を校正する手順について述べられています。

セミナーでは、この規格に従った ToF-SIMS の質量軸校正ができるようにな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)

(昼食：11:50-12:45 各自でお取りください)

3. 12:45-13:40 3-1~3-16

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

ー様々なスパッタ深さ測定法ー

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 SiO₂ 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ースパッタ速度の測定法：メッシュレプリカ法 (ISO/TR 22335)

ー正しいスパッタ速度の測定ー

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) マテリアル事業部)

4. 13:40—14:35 4-1~4-15

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。

眞田 則明（アルバック・ファイ(株) 市場開発部）

（休憩：14:35—14:50）

5. 14:50—15:45 5-1~5-21

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）

6. 15:45—16:40 6-1~6-18

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るべき、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(株) デバイス社）

7. 16:40—17:00

総合討論

◆東京地区プログラム

日時：7月31日（火）10:00－17:00

場所：きゅりあん（品川区立総合区民会館） 6F 大会議室

〒140-0011 東京都品川区東大井 5-18-1 TEL: 03-5479-4100

<http://www.shinagawa-culture.or.jp/hp/menu000000300/hpg000000242.htm>

1. 10:00－10:55 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. 10:55－11:50 8-1~8-19

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：11:50－12:45 各自でお取りください）

3. 12:45－13:40 9-1~9-20

AES & XPS－空間分解能の決定（ISO 18516）

－空間分解能を知るために－

本規格には、AES および XPS における 2 次元方向の空間分解能の測定方法が示されています。これは、装置の性能を把握するためだけではなく、実際に狙った場所が測定できているかどうかを確かめるための指針にもなります。

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）

－分析領域を知るために－

本技術報告には、AES および XPS において、2 次元方向の空間分解能、分析領域、アナライザーから見た試料領域を測定するための情報が示されています。

セミナーでは、主に ISO 18516 に示された 2 次元方向の空間分解能の測定方法を説明し、さらに空間分解能を理解する上で重要な情報を TR 19319 から紹介します。

高橋 和裕（(株)島津製作所 分析計測事業部 Kratos XPS 課）

4. 13:40—14:35 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) 解析センター)

(休憩：14:35—14:50)

5. 14:50—15:45 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 材料分析ステーション)

6. 15:45—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

ToF-SIMS における質量軸校正

(ISO 13084)

—正しい質量校正—

古河電気工業(株)

大友 晋哉

FURUKAWA ELECTRIC

Bound to
Innovate

表面分析実用化セミナー '12, 2012年7月12日(木),
キャンパスポート大阪

ToF-SIMSにおける質量軸校正 (ISO 13084) -正しい質量校正-

古河電気工業(株)横浜研究所
大友 晋哉

ISO/TC201/SC6 SIMSのISO規格

FURUKAWA ELECTRIC

ISO 12406:2010
Method for depth profiling of arsenic in silicon

ISO 13084:2011
Calibration of the mass scale for a time-of-flight secondary-ion mass spectrometer

ISO 14237:2010
Determination of boron atomic concentration in silicon using uniformly doped materials

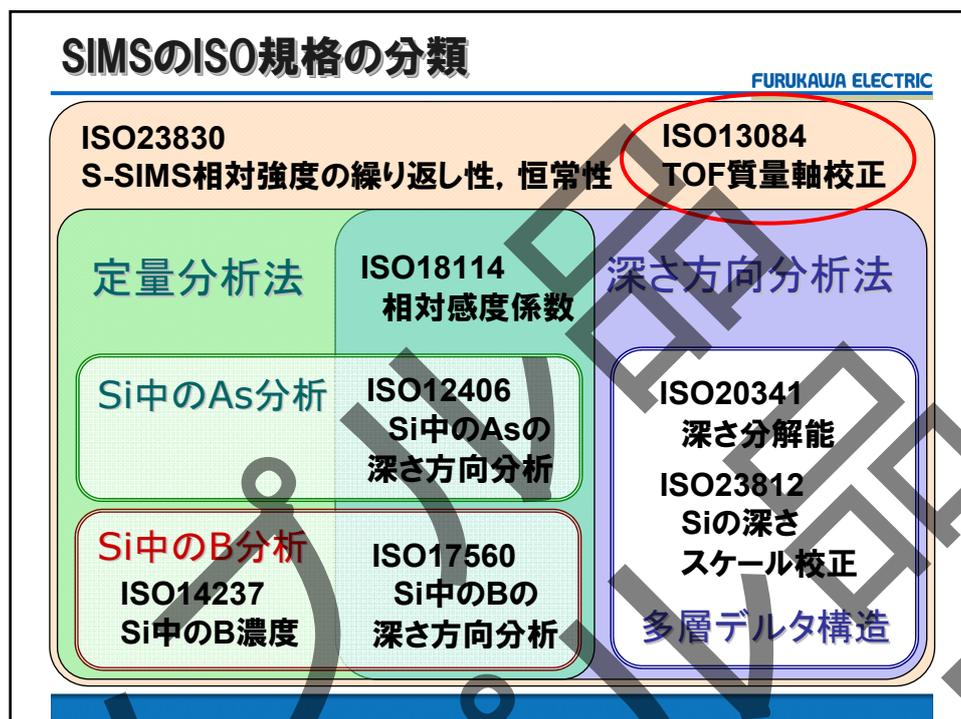
ISO 17560:2002
Method for depth profiling of boron in silicon

ISO 18114:2003
Determination of relative sensitivity factors from ion-implanted reference materials

ISO 20341:2003
Method for estimating depth resolution parameters with multiple delta-layer reference materials

ISO 23812:2009
Method for depth calibration for silicon using multiple delta-layer reference materials

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



ISO13084の内容

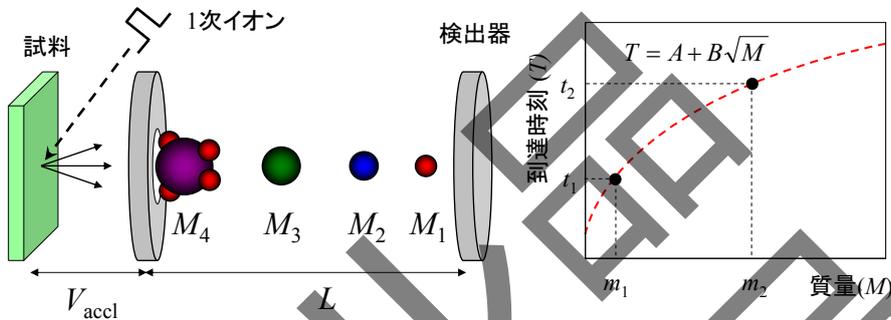
FURUKAWA ELECTRIC

Surface chemical analysis –Secondary ion mass spectrometry– Calibration of the mass scale for a time of flight secondary ion mass spectrometer
 (表面化学分析/二次イオン質量分析/ToF-SIMSにおける質量軸校正)

- Foreword (序文)
- Introduction (序論)
- 1 Scope (適用範囲)
- 2 Symbols and abbreviated terms (記号および短縮語)
- 3 Outline of method (手法の概要)
- 4 Method for improving mass accuracy (質量確度を改善する手法)
 - 4.1 Obtaining the reference sample for optimisation (最適化用参照試料)
 - 4.2 Preparation of polycarbonate sample (PCサンプルの準備)
 - 4.3 Obtaining the SIMS spectral data (SIMSスペクトルデータの取得)
 - 4.4 Calculating mass accuracy (質量確度の計算)
 - 4.5 Optimising instrumental parameters (装置パラメーターの最適化)
 - 4.6 Calibration procedure (質量軸校正の手順)
- Annex A (informative) Calibration Uncertainty (不確かさの計算)
- Bibliography (参考文献一覧)

TOF-SIMSにおける質量軸較正法

FURUKAWA ELECTRIC



1次イオンが照射され、試料に到達するまでの時間と発生した質量 M の二次イオンが検出器に到達するまでの時間の和が計測される時刻 T となる。

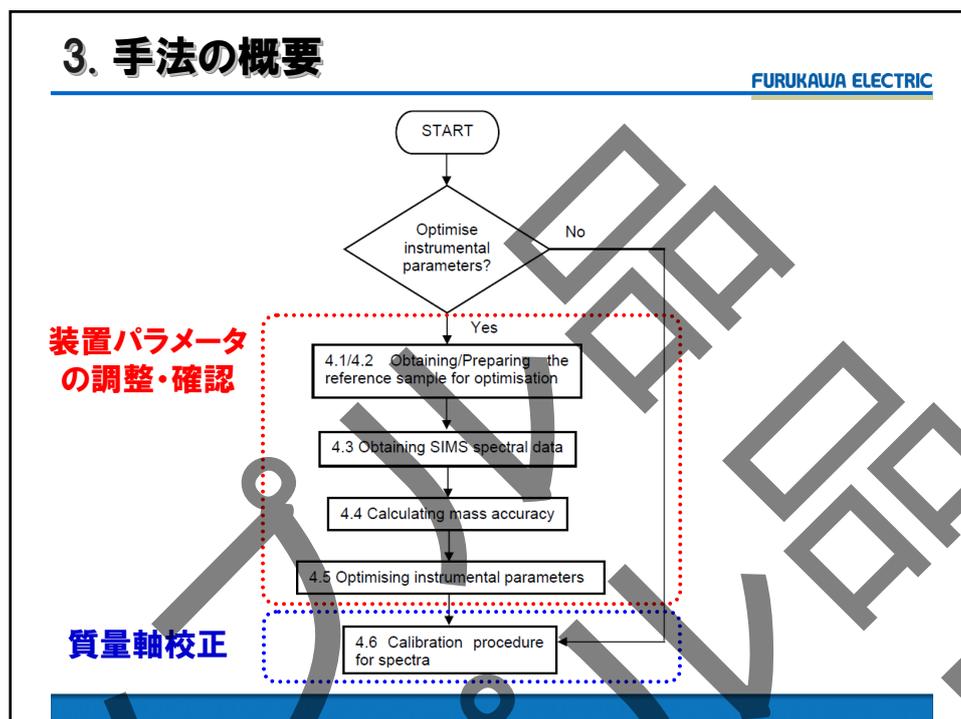
$$T = A + B\sqrt{M} \quad (A, B: \text{定数})$$

既知質量の二次イオン(少なくとも2つ)の到達時刻を計測し、最小二乗法で回帰曲線を得る。→質量軸校正 (mass scale calibration)

2. 記号および短縮語

FURUKAWA ELECTRIC

C	carbon
H	hydrogen
m	mass of interest
m_1	calibration mass 1
m_2	calibration mass 2
ΔM	mass accuracy (u)
M_p	measured peak mass (u)
M_T	true mass (u)
PC	polycarbonate
ppm	parts-per-million
rpm	revolutions-per-minute
SIMS	secondary ion mass Spectrometry
THF	Tetrahydrofuran
ToF	time of flight
$U(m)$	mass uncertainty for a mass m , arising from calibration
U_1	uncertainty in the accurate mass measurement of m_1
U_2	uncertainty in the accurate mass measurement of m_2
U_0	average uncertainty in an accurate mass measurement
V_R	reflector or acceptance voltage (V)
W	relative mass accuracy
x	number of carbon atoms
y	number of hydrogen atoms
$\sigma(\Delta M)$	standard deviation of the mass accuracy for a number of peaks
σ_M	average of the standard deviations of ΔM for each of the four $C_xH_y^+$ cascades with 4, 6, 7 and 8 carbon atoms



4. 質量確度を改善する手法

FURUKAWA ELECTRIC

4.1 装置パラメータ最適化用参照試料の作製
 平坦な導電性基板 (e.g. Si wafer) 上にポリカーボネート (PC) 薄膜 (10-100 nm) を作製する。

4.2 ポリカーボネート試料の準備

4.2.1
 清浄な作業環境と清浄な道具 (ガラス製品, ピンセット, 手袋) が必要。
 ① 1 ml のガラスピペット, ② 100 ml のフラスコ, ③ スピンコーターを準備。

・スピナーが使用できない場合は, PC 溶液の滴下でもよいが, スペクトルの再現性が悪くなる。

4.2.2

(i) Poly(Bisphenol A Carbonate) (以下, PC と略す) 清浄なアルミホイル上に 100 mg 取り, 100 ml のフラスコに入れる。
 (ii) テトラヒドロフラン (Tetrahydrofuran, THF) を 100 ml になるまで加える。
 (iii) フラスコを振り, 完全に溶解させる。
 → これによって, 1 mg/ml の THF 中の PC 溶液ができる。

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—

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—

富士通クオリティ・ラボ(株)

佐藤 美知子

表面分析実用化セミナー'12 2012.7.12 大阪

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 ~

富士通クオリティ・ラボ株式会社
マテリアル事業部
佐藤 美知子

ISO/Technical Report と 日本規格協会のTS

2001年 ISO技術報告書 ISO/TR 15969
Surface chemical analysis – Depth profiling
-Measurement of sputtered depth



翻訳 + 解説

2008年 日本規格協会標準仕様書 TS K 0012

特定の手順を示したものではなく、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。

どのような手法があるかを概観したもの。

用語および定義

スパッタ深さ

スパッタ深さ方向分析のために計測可能な量の物質を減削 (removal) した後の分析試料表面と元来の表面との間の、表面に対して垂直にとった距離 z (m) は、次式によって求める。

$$z = \frac{m}{A\rho} \quad (1)$$

ここに、
 m : 減削した試料の質量 (kg)
 A : スパッタリング面積 (m^2)
 ρ : 試料の密度 (kg/m^3)

$$z = \frac{m}{A\rho}$$

質量/密度 体積
 体積/面積 高さ 深さ

クレータ深さ

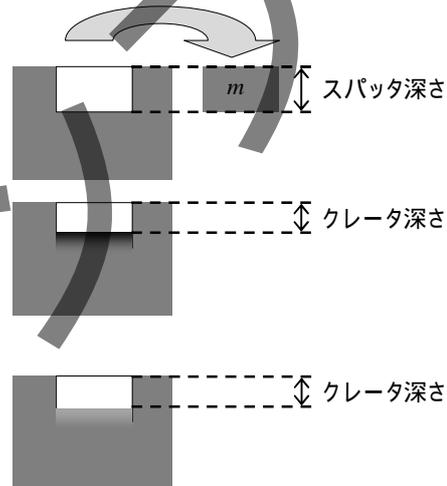
元来の表面と測定信号が発生するクレータ底部の領域との間の垂直な平均距離。

用語および定義

注記

入射イオンの注入等が試料の膨潤を引き起こすことがある。

クレータ深さを測定する時までには表面での反応 (例えば酸化) がクレータ底部の膨張を引き起こすことがある。



一般的に [クレータ深さ] [スパッタ深さ]

スパッタ深さの決定方法

1. スパッタ深さ方向分布測定後のクレータ深さの測定法
 - (1-1) 触針式表面粗さ測定機
 - (1-2) 光学的手法
2. 深さ標識となる界面をもった試料の深さ方向分布測定結果とクレータ深さ測定結果との比較
 - (2-1) 標準物質(界面深さ位置が認証されている物質)
 - (2-2) 界面深さ位置の決定法(各種分析方法)
 - (2-2-1) 斜め研磨, クレータエッジ, ボールクレータ, 顕微鏡観察
 - (2-2-2) TEMまたはSEM等による断面観察
 - (2-2-3) RBS
 - (2-2-4) EPMAまたはEDS
 - (2-2-5) XRF
 - (2-2-6) 斜入射X線反射率測定
 - (2-2-7) エリブソメトリ
 - (2-2-8) 化学分析

(1-1) 触針式表面粗さ測定機

[補足]装置例



触針式表面形状測定器
Dektak 150

(株式会社アルバックのHPより引用)

測定例

([補足]D-SIMS分析のクレータ)

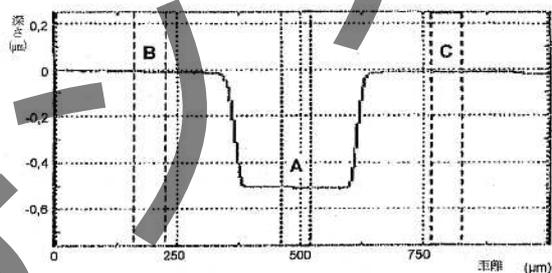
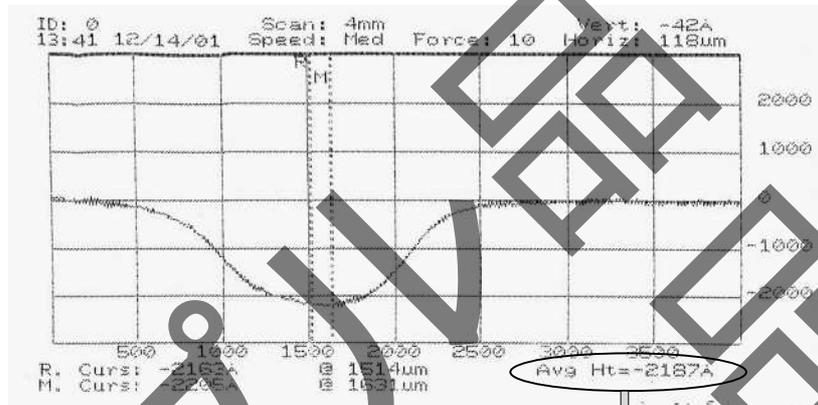


図1 シリコンに形成した深さ0.5 μmのクレータに対する触針式表面粗さ測定機による測定結果の例

クレータ中央の領域 A とその両側の参照表面の領域 B及びC の間の平均高低差 クレータ深さ

[補足](1-1) 触針式表面粗さ測定機

AESのクレータの場合の測定例



クレータ深さ: 約220 nm
イオンビームスキャン幅: 1 mm

(1-1) 触針式表面粗さ測定機

利点

測定が迅速。
試料の前処理が不要。
クレータ底面の大きさ, 形状, 平坦性を明らかにできる。

欠点

膨張または酸化が無視できない場合
クレータ深さ スパッタ深さ。

層状構造の場合
各界面に対して別々のクレータ作製が必要。

[補足] D-SIMSのスパッタ痕の測定に日常的に用いられている。
AES/XPSの場合, 通常のスパッタ痕(1mm~3mm大)を
越える幅の平坦性が試料に要求され,
また, すりばち形状のクレータは測定が困難。



ISO/TR 22335:メッシュレプリカ法