表面化学分析における国際標準化 — 一般の手順およびデータの管理と処理 — *

古川 洋一郎^{*1}

International Standardization on Surface Chemical Analysis General Procedures, Data Management and Treatment

Yoichiro FURUKAWA

Chemical and Numerical Analysis Center, Central Research Center,
DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA 3-5-1 Asahi-machi, Machida-shi, Tokyo 194-8560, Japan

(Received June 30, 2004, Accepted February 12, 2005)

1. はじめに

代表的な表面分析手法である光電子分光法 (XPS), オージェ電子分光法 (AES), 2 次イオン質量分析法, グロー放電発光分光法 (GDOES) そして全反射蛍光 X 線分析法などに関する国際規格の作成を行うため, 「ISO TC (Technical Committee) 201 表面化学分析」が 1992 年に組織され, 9 部門の Sub Committee と 1 つの WG が活動を行っている. Sub Committee 2 (SC2) は「一般の手順 (General Procedure)」について, Sub Committee 3 (SC3) は「データ管理及び取り扱い (Data Management and Treatment)」について, それぞれ国際規格案の審議および規格の作成を行っている.

SC2 では「試料の取り扱い」, 「標準試料」, 「結果の報告」などに関する審議が行われている. 本報告ではその中から審議中の「試料の取り扱い」について概説する.

SC3 の活動については, 既に制定された「データ管理及び取り扱い」に関する 2 件の規格について解説すると共に規格の活用方法について述べる.

2. 試料の取り扱い

XPS, AES, SIMS などの表面分析法は, 表面から数 nm 程度の表面層に敏感な分析方法である. この様な薄い層は, 分析前や分析中の試料処理により大きな変化を受けやすいため, 正しい試料準備と試料の装着は分析にとって重要である. 不適切な試料準備は表面組成変化をもたらす, 誤った情報を与える結果となる. 「ISO TC3 201 表面化学分析」の Sub Committee 2 (SC2) では, 表面に敏感な分析手法によって得られる情報に対し, 試料準備が及ぼす影響を最少にするための注意点などをガイドラインや規格としてまとめるための作業を行っている. また, これらの試料の取り扱いについては, ASTM-E1078 にも述べられているので参照されたい¹⁾.

2.1 Sub-Committee 2 (SC2) “General Procedures (一般の手順)” の「試料の取り扱い」に関する活動

(1) 国際組織

活動の組織と参加国を示す.

Chairperson : Dr. Michael C. Burrell (米国)

Secretary : Dr. N. Carl Miller (米国)

幹事国 : アメリカ

P member : 中国, フランス, ハンガリー, 日本, 韓国, 英国, 米国の 7 カ国

O member : 11 カ国

P member とは Participation member の略であり, 参加国であるため議決権を持つ. 一方, O member とは Observer member のことであり, 観察国であるため議決権は持たないが審議内容に関し情報が提供され意見を述べる事ができる.

現在, ISO TC 201 の小委員会 (SC2) では「試料の取り扱い」に関する注意事項や前処理手法の詳細を委員会草案として作成し, これらを審議している段階にある. 草案の内容は実用的で示唆に富んでおり, 表面分析に限らず電子線マイクロ分析 (EPMA, SEM/EDS) などの局所分析に従事する技術者にも参考になる.

以下に審議中の 2 件の草案の概要を示す.

(2) “Surface Chemical Analysis-Preparation and Mounting of Specimens for Analysis 「分析のための試料の準備と装着」”, 及び “Surface Chemical Analysis-Handling of Specimens Prior To Analysis 「分析前の試料の取り扱い」”

これらの草案では, 物質表面に敏感な分析手法によって得られる結果に対し, 試料準備が及ぼす影響を最少にするための手法, 及び望ましい結果を得るための試料装着法について記述している. これらの詳細内容については審議中であることから現時点では公開できないため, 項目や要点を述べる.

まず, “Surface Chemical Analysis-Preparation and Mounting of Specimens for Analysis 「分析のための試料の準備と装着」” について以下に述べる.

第 1 節の「スコープ」には本草案が取り扱う技術の範囲を端的に示しており, 「表面分析を行う技術者に対し, 分析直前に行うべき試料装着や表面処理に関する技術指針を与え

* 2004 年 3 月 28 日, 第 51 回応用物理学関係連合講演会シンポジウムにおいて発表

^{*1} 電気化学工業株式会社中央研究所分析解析センター
(〒194-8560 東京都町田市旭町 3-5-1)

る」と記述されている。下線部、表面分析を行う技術者に対しという表現は、もう1つの草案である“Surface Chemical Analysis-Handling of Specimens Prior To Analysis「分析前の試料の取り扱い」”のスコープに記載されている表面分析を依頼する技術者に対しと対比された形で記述されている点に注目したい。

引き続き、2節「引用すべき文献」、3節「重要性と使用」、と続く。4節の「一般的な要求事項」に草案の目的とすることが記載されているため抜粋して以下に紹介する。

「AES, XPS, SIMS 分析のための試料の取り扱い方法は基本的に同一であるが、少し違いもある。一般的に、AES と SIMS の分析に要求される試料準備は、電子ビーム、イオンビームによる損傷やチャージアップの問題があるので、より注意が必要になる。この指針では、試料準備方法がこれら3つの分析法で大きく異なる場合に必要の注意点を述べる。また表面敏感な分析法に要求される清浄さの度合いは、他の分析法に比べてはるかに厳しい。AES, XPS, SIMS に対して経験の浅い分析者は、このような厳しい要求があることを十分に認知しておく必要がある。」

5節以降では具体的な技術内容が詳細に記載されているので、各節や章の表題を示すだけでも容易に内容を推察できると思われる。以下に各表題を示す。

「5. 試料に対する考慮 5.1 履歴 5.2 必要としている情報 5.3 他の分析手法によってすでに分析された試料」, 「6. 汚染物質の起源 6.1 工具, 手袋, その他, 6.2 真空条件と時間 6.3 入射フラックスの影響」, 「7. 試料の保管と搬送 7.1 保管 7.2 搬送」, 「8. 一般的な装着の手順 8.1 粉体と微粒子」, 「9. 試料処理の方法 9.1 一般的注意 9.2 機械的方法 9.3 薄くすることと除去 9.4 基板の除去 9.5 薄片化法 9.6 上層の成長 9.7 溶剤 9.8 化学研磨 9.9 スパッタリング 9.10 プラズマエッチング 9.11 加熱 9.12 真空排気 9.13 紫外線照射」, 「10. 破断, 劈開, ひっかき 10.1 真空条件, 時間, 汚染 10.2 破断 10.3 ひっかき」, 「11. 試料の装着 11.1 帯電を抑える方法 11.2 熱的損傷を減らす方法 11.3 ワイヤ、ファイバー、フィラメント」, 「12. 特別な取り扱い方法 12.1 ガスを出しやすい試料の予備排気 12.2 粘性の液体 12.3 溶質残滓」

これらの内容は表面分析の参考書などにも余り記載されていない多くの注意点が述べられており、本分野に従事する技術者には有用であろう。次に“Surface Chemical Analysis-Handling of Specimens Prior To Analysis「分析前の試料の取り扱い」”について概要を示す。紹介する内容の順序は先に示した「分析のための試料の準備と装着」と同じとする。

「1. スコープ」には「表面分析を依頼する技術者に対し、表面分析に供する試料の取り扱いや表面汚染に関する指針を与える」と記載されており、先に紹介した表面分析を行う技術者に対しとの表現との対比に留意したい。以下、各節や章の表題のみ示す。「2. 引用すべき文献」, 「3. 重要性と使用」, 「4. 一般的な要求事項」, 「4.1 一般的な要求事項と試料の分類」, 「5. 試料自身の影響」, 「6. 取扱中の試料汚染源」, 「7. 試料の保管と搬送」。

以上、審議中の草案の概要を示したが、これら2つの案件は数年以内に規格が制定され、公開される予定である。

3. データの管理と処理

電子分光法により表面組成を決定するなど、定量的にデータを処理する上で基本的で重要なことは、試料から放出された電子スペクトルをいかに正しく観測するかということである。しかし、実際に装置から得られるスペクトルは、装置の特性により歪んでくる。物質内で発生した光電子は、様々な過程を経て物質外へ飛び出す。飛び出した光電子はインプットレンズ、分光器、検出器を経て計数回路で計数され、スペクトルとして表示されるが、これらの過程でインプットレンズの透過関数や検出器の特性、計数回路の不感時間などの影響を受け、真のスペクトルから外れた形状のスペクトルとなる。

これらの影響は広義の意味での装置関数と考えられるが、装置関数は装置の組み立て精度や汚れ、或いは劣化によっても変化するため、その時々における装置固有の特性と考えられる。すなわち、使用される装置が異なる場合、それぞれの装置で測定したスペクトル形状は一致しないと考えねばならない。

従って、装置が異なることによる差は補正されるべきものであり、このことは実測定から結果を導く上で重要である。実際には装置関数を求め、これによるスペクトルの補正作業を行うことになる。この補正作業では標準的スペクトルと測定データとを比較するという数値演算処理を行うことになる。そのときには目的のスペクトルデータ構造と比較すべき標準的スペクトルとのデータ構造が同一、つまりデータ構造が共通であれば比較が容易である。

一方、スペクトルデータベースの構築も共通認識になってきた。薄膜等に代表される先端材料はその表面組成が物性に大きな影響を与える。表面組成を解析するために、オージェ電子分光法、X線光電子分光法、二次イオン質量分析法などの表面分析法が多くの産業分野で利用されている。これらの手法は分析方法としての歴史が浅いため、表面組成決定法の確立のために必要となるスペクトルデータベースの整備が十分ではない。物理パラメーターの不統一、基準スペクトルデータの不足等が整備遅れの一因となっている。

これらの要望を背景に、1982年にベルサイユにおける先進国首脳会議において、表面分析法に関する標準化を目指したVAMASプロジェクト(Versailles Project on Advanced Materials and Standards)が発足した。この中でスペクトルデータの共有化を目指した国際共同研究が開始された。これらの共同研究により、スペクトルデータのフォーマットの共通化、エネルギー軸や強度軸の補正法等に関する検討が行われた。オージェ電子スペクトルやX線光電子スペクトル、及び電子やイオンと固体との相互作用に関する物理パラメータ等の収集方法に関する調査も実施され、表面分析データベースの整備を目的とした研究が行われた。これらの経緯や成果が1992年に発足したISO/TC201表面化学分析委員会、Sub-Committee 3 (SC3) “Data Management and Treatment (データ管理及び取り扱い)”の活動に大きく反映された。以

下に ISO/TC201 SC3 の活動内容と成果について述べる。

3.1 Sub-Committee 3 (SC3) “Data Management and Treatment (データ管理及び取り扱い)” の活動

データベースの設計のための情報の標準化、分析装置間(コンピュータ間)で転送するデータの構造に関する標準化および表面分析で使用するデータ処理に関する標準化などが必要であるとの認識で、ISO TC 201「表面化学分析」に Sub-Committee 3 (SC3) “Data Management and Treatment (データ管理及び取り扱い)” が設置され、活動が開始された。審議されるテーマは以下に示すそれぞれ専門のグループで取り扱われる。

- (a) データ転送フォーマット (英国提案)
- (b) 分析データの情報フォーマット (日本提案)
- (c) データ処理の論理に関する研究グループ

(a), (b)では具体的な複数のテーマが設定され、草案の審議が行われているが、(c)では表面分析分野で広く利用されているデータ処理技術を調査研究し、将来、標準化のためのテーマ提案を行うための検討の場として設定されており、現在、複数の案件が審議されている。

現在までに SC3 関連で制定された国際規格は、“ISO 14976: Surface chemical analysis—Data transfer format” (1998) および “ISO 14975: Surface chemical analysis—Information formats” (2000) の 2 件である。

(1) 国際組織

活動の組織と参加国を示す。

Chairperson : Dr. David E. Sykes (英国)

Secretary : Dr. Alan Carrick (英国)

P member : 英国, 日本, 米国, 韓国, ハンガリー, スイスの 6 カ国

O member : 11カ国

WG1 : Data Transfer and Storage

Convenor: Dr. Martin P. Seah (英国)

参加国: 英国, 日本, スイス, 韓国, 米国, ハンガリー, の 6 カ国

WG4 : Peak Detection in AES and XPS

Convenor : Yoichiro Furukawa (日本)

参加国: 英国, 日本, スイス, 韓国, 米国, ハンガリーの 6 カ国

Study Group : Algorithms for Data Treatment

参加国: 英国, 日本, スイス, 韓国, 米国, ハンガリーの 6 カ国

(2) “ISO14976 : Surface chemical analysis—Data transfer format 「ISO 14976 : データ転送フォーマット」”

先に述べたように、様々な工業分野や先端材料の研究などで AES や XPS などの表面分析装置が広く使用され、数多くの表面に関するスペクトルデータが取得されるようになったが、取得されたデータはデータ構造に互換性がなく共通の情報として有効に役立てることできず、これが様々な表面分析に関する活動の障害であった。AES や XPS のスペクトルデータはほとんど全てが分析装置に付属するコンピュータによって処理されているが、そのデータ構造は各分析装置で異なる。このような知識はできるだけ共通な形で蓄積し、デー

タ処理やデータベースに広く利用されるべきである。

1988年、VAMAS 委員会で VAMAS-SCA Standard Data Transfer Format 1988 May 5 (転送フォーマット)²⁾ が合意され、スペクトルデータを交換する際には本フォーマットに従ってスペクトルデータを記述することが提案された。その後、「ISO TC (Technical Committee) 201表面化学分析」の中のデータ構造を審議する SC3 “Data Management and Treatment” では、Dr. M. P. Seah (英国物理学研究所) が SC3 のコンビーナーとなり、VAMAS/TWA 2 の成果をもとに、第 1 回 SC3 会議で当該 ISO 規格作成の提案が行われた。国際規格としての成立を計るため、さらにデータ構造の整合性や他国からの意見を検討し、1998年に ISO 規格として制定された。

(2)-1 「データ転送フォーマット」の特徴

データ転送フォーマット (Data Transfer Format) は、スペクトルの取得条件とデータ列からなり、その記述順序は厳しく規定されている。すなわち、装置名、オペレータ名、励起源などを記述するヘッダーと呼ばれる部位、各データをどのような条件で取得したかを記述する情報部位と呼ばれる部分と、続いてその条件で取得された強度データを並べたデータ値部位からなる。多領域スペクトル (一つのデータに複数の測定領域のスペクトルが同時に含まれているもの) では、この情報部位とデータ値部位が測定領域の数だけ繰り返される構造となっている。ヘッダーや情報部位の中には、コメントを付け加える領域が設けられており、必要に応じユーザーが自由に記述できる。

(2)-2 「データ転送フォーマット」の構造

参考までにフォーマットの構造を図 1、図 2 に示す。詳細な構造は ISO14976 や翻訳 JIS「表面化学分析—データ転送フォーマット JIS K 0141」を参照されたい。また、実際のデータには、「項目ラベル」は存在せず、対応するデータのみがカンマに区切られたアスキー文字列として連続する。

また、多領域スペクトル (一つのデータに複数の測定領域のスペクトルが同時に含まれているもの) では、1 つのヘッダーに情報部位とデータ値部位が測定領域の数だけ繰り返される構造となる。

(3) 「情報フォーマット」

ISO14975 : 「情報フォーマット」は AES および XPS の

図 1 「転送フォーマット」の構造 (情報部位とデータ値部位が 1 つの場合)

図2 「転送フォーマット」の構造（情報部位とデータ値部位が3つ存在する場合）

分析情報を記述することを前提としている。試料に関する情報、装置の校正手順に関する情報、およびデータ処理法に関する情報の3種類の部位からなる構造をとり、それぞれの情報部位には開始と終了を示す識別子が付けられている。ISO14976:「データ転送フォーマット」には注釈を入れられる「コメント」部分があるが、そこにこれらの情報部位を連結させることにより、ISO14975:「情報フォーマット」を完全に包含することができる。試料に関する情報は、米国真空協会から発行されている Surface Science Spectra（表面分析スペクトルデータを収集した雑誌）に定義されている試料情報項目が参考にされた。

本フォーマットの詳細な構造は ISO14975 や翻訳 JIS「表面化学分析—情報フォーマット JIS K 0142」を参照されたい。

(3)-1 「情報フォーマット」の記述例

記述例を以下に示す。

記述例：ポリエチレンバッグを測定試料として得られた校正済み且つデータ処理済みの X 線光電子スペクトルを記述したフォーマット例

[ISO_Specimen_Information_Format_1998_October_15]

host_material=polyethylene

IUPAC_chemical_name=polyethylene

chemical_abstracts_registry_number=9002-88-4

host_material_composition=C2H4

bulk_purity=99.5 wt% checked by NISSAN ARC LTD.

known_impurities=O_0.3 wt%, N_0.1 wt% checked by

NISSAN ARC

structure=none

form_of_products=supermarket bag

supplier=Mitsubishi Chemical Co.

lot_number=961017PE

homogeneity=homogeneous

crystallinity=amorphous

material_family=polymer

special_material_classes=sheet

specimen_mounting=mechanically_under_grid

ex_situ_preparation=degreased by n-hexane

..... 中略

charge_control_conditions=flood+screen

specimen_temperature=298 K

comment=sample is linear low density polyethylene sheet

[end_of_specimen_information_format]

[ISO_XPS_Calibration_Information_Format_1998_October_15]

energy_scale_calibration_feature_label_1=XPS_Cu2p3/2

energy_scale_calibration_feature_nominal_energy_1=BE_932.7 eV

energy_scale_calibration_feature_label_2=XPS_Au4f7/2

energy_scale_calibration_feature_nominal_energy_2=BE_84.0 eV

energy_scale_calibration_charge_compensation=flood_6 eV

intensity_scale_calibration=NPL_X1

resolution_calibration=FWHM of Ag3d5/2_0.97 eV

[end_of_calibration_information_format]

[ISO_XPS_Data_Processing_Information_Format_1998_October_15]

data_processing_procedure_1=smoothing by 5 points

Savitzky

-Golay

data_processing_procedure_2=Shirley background

subtraction

[end_of_data_processing_information_format]

(4) 制定された規格の活用

ISO 14976:「データ転送フォーマット」及び ISO14975:「情報フォーマット」は、表面分析研究会がデータベースの蓄積を目的に、会員に依頼して取得したデータの構造に採用されている。スペクトルのデータ部は ISO 14976:「データ転送フォーマット」により、また試料情報部は ISO14975:「情報フォーマット」によりそれぞれ記述されている。

物質・材料研究機構の吉原一弘氏が作成・管理している“Common Data Processing System (COMPRO)”^{4,5)}により処理されるスペクトルのデータ形式は、本フォーマットを基本としている。また VAMAS-TWA2-SCA 活動におけるラウンドロビンテストなどの活動においても提出するスペクトルのデータ構造は本規格に合わせる事が求められる。

この様に表面分析の分野では国際的なデータの交換やデータベースの整備にこれら2つのフォーマットが使用される。

(5) Sub-committee 3 “Data Management and Treatment (データ管理及び取り扱い)”の今後の活動

新たな「情報フォーマット」として“SIMS Information Format”が英国より提案され、昨年より審議が開始された。その後、各国の審議委員からの意見を草案に反映させた改訂案が提出され、委員会草案として承認された。

一方、日本からも規格案が2件提出され、具体的な審議が開始された。これらの提案は将来的に標準化すべきデータ処理方法に関する調査（1998年の ISO 国際会議、松江市）と、1999年開催の会議（Avila, Spain）で公表された調査結

果を検討し、以下に示す2件の提案を2000年の会議 (Durham, USA) で説明した。

(a) 「XPS, AES における信号の検出下限の定義」

“Definition of detection limit of signals for X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy”

本提案は、パルスカウンティング方式に基づく電子分光測定系において、信号の検出下限に関する判断基準を国際標準化するもので、“Study Group on Algorithms for Data Treatment”で議論が行われている。2003年の会議 (Washington DC, USA) では、従来の検出下限の定義依存することなく1995年にISOとIUPACが合意した新概念の定義^{6,7,8)}に整合させることが望ましいとの提案があり、現在、修正作業が行われている。

本件は分析分野では基本的で重要なテーマだけに、国内でも様々な観点から十分なる議論が望まれる。

(b) 「XPS, AES におけるピーク検出方法」

“Guide to methods for Detecting Peaks in X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy”

本件は草案の作成を終了し、新しい案件として2001年、SC3事務局に提出された。2002年開催の会議 (Uppsala,

Sweden) で、新活動テーマとして採択することにPメンバー全6カ国の合意が得られ、検討を行うWG4が設定された。現在、WG4で草案の審議が行われている。

〔文 献〕

- 1) ASTM E1078-90: *Standard Guide for Specimen Handling in AES, XPS and SIMS*.
- 2) W. A. Dench, L. B. Hazell and P. M. Seah: *Surface and Interface Analysis*, **13** (1988) 63.
- 3) K. Yoshihara, M. Yoshitake, S. Fukushima, Y. Furukawa, H. Kasamura, A. Nisawa, Y. Shichi and A. Tanaka: *J. Surf. Anal.*, **2** (1996) 70.
- 4) K. Yoshihara: *J. Surf. Anal.*, **4** (1998) 419.
- 5) K. Yoshihara: *J. Surf. Anal.*, **6** (1999) 82.
- 6) IUPAC Recommendations, 1995: *Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods, including Detection and Quantification Capabilities*, *Pure & Appl Chem.*, **67** (1995) 1699.
- 7) *ISO Norms: 11843-1, 2 Capability of Detection*, (1997); *11929-1 through-8: Quality Assurance of Nuclear Analytical Techniques* (1999).
- 8) IUPAC Compendium of Analytical Nomenclature, 3rd Edition, J. Inczedy, A. M. Ure, T. Lengyel, A. Gelencser, Eds., IUPAC, Blackwell Science Ltd, Oxford, UK (1998).