

材料評価のための表面元素分析法

- 分析法の選定にあたって -

大阪府立産業技術総合研究所 森河 務

1. はじめに

電子デバイス、センサー、記憶媒体の微細化、高密度化、薄膜化の勢いは、とどまるところを知らない。これらの品物では、材料や基板の表面上に微細な線、ランド、多層膜が形成されている。21 世紀には、 $0.1\mu\text{m}$ 以下のマイクロ構造の構築や原子レベルの制御が期待され、材料表面・界面の重要性は益々増加すると考えられる。表面が関係する機能としては、耐食性、接着性、吸着、触媒性、電極特性、光特性、熱的特性、接触抵抗、はんだ付け性、摩擦、摩耗、潤滑性などがあり、これらは各種の材料・製品の開発、評価において重要なポイントを占めている。また、めっき、塗装、アルマイト、ドライコーティングなどの表面処理、半導体製造プロセス、熱処理はもとより、エネルギー関係、各加工業など多くの工業分野において、表面・界面を扱う技術が重要となっている。材料表面の機能性や表面構造物を作製するためには、表面の構造、形態、組成の関係を明らかにすることが不可欠であり、これらの情報を材料設計、作製の制御、寿命への予測、トラブル処理に如何に応用できるかが重要で、表面分析の役割は増大している。

最近の分析技術の進歩はめざましい。ここ 20 年の間に、表面の分析、評価に用いられる装置の種類は増えており、各機器の性能、操作性なども飛躍的に向上している。同じ分析法でも、昔の装置では、測定できなかった、あるいは見るできなかった情報も、最近の装置からは得ることが可能になっている場合もある。これには、コンピュータの導入、真空装置の進歩、ハイパワーな X 線源の開発、分光器の性能向上、制御の高制度化などの寄与が大きい。分析に対するニーズが高まるにつれて、各種分析機器は高機能化、小型化、低価格化がなされ、それにともなって高度な分析装置が普及するようになった。現在では、材料の開発、評価に限らず、製品管理、生産プロセス、不良・トラブル解析など様々の検討において分析データが当然のように要求される時代を迎えている。このような状況では、技術者が、目的に応じて多種多様な分析法の中から分析法を選び出すことが必要となり、その選択にあたっての知識と経験が求められる。

ここでは、表面元素分析法を中心に、分析法の基礎知識、得られる情報と実測例、各分析法の比較、分析法の選定のための基準と選択法などについて紹介したい。

2. 表面元素分析を行なうにあたって

表面分析は、知りたい情報、採取すべきデータにもとづいて、どの分析を適用するかから始まる。表面分析法は、その原理と特長、得られる情報などによって種々の分析法がある。

図 1 に、様々なもののスケールを表面物性などとともに示した。表面が関係する機能性としては、化学的性質（耐食性、接着性、吸着、触媒性、電極特性など）、物理的性

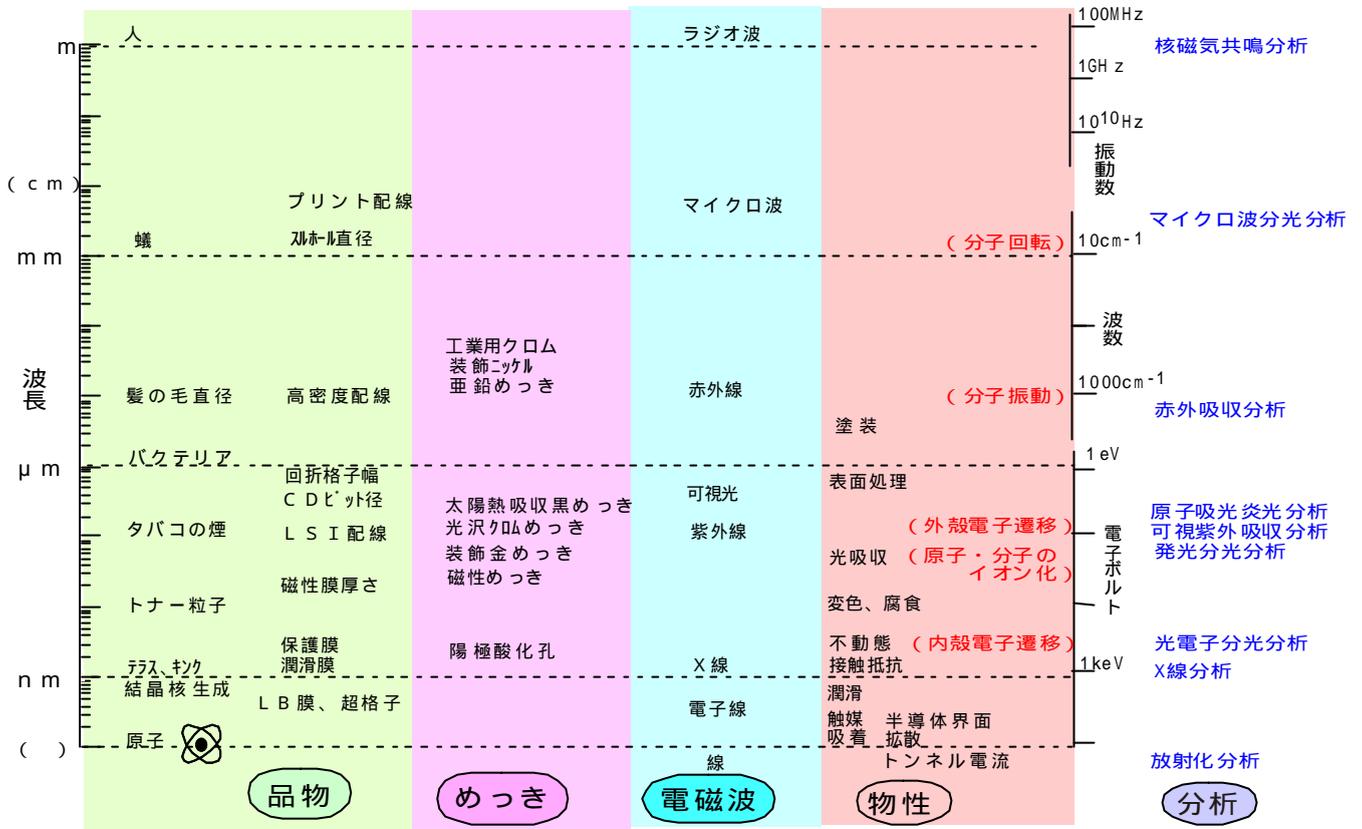


図 1 もののスケールと分析技術

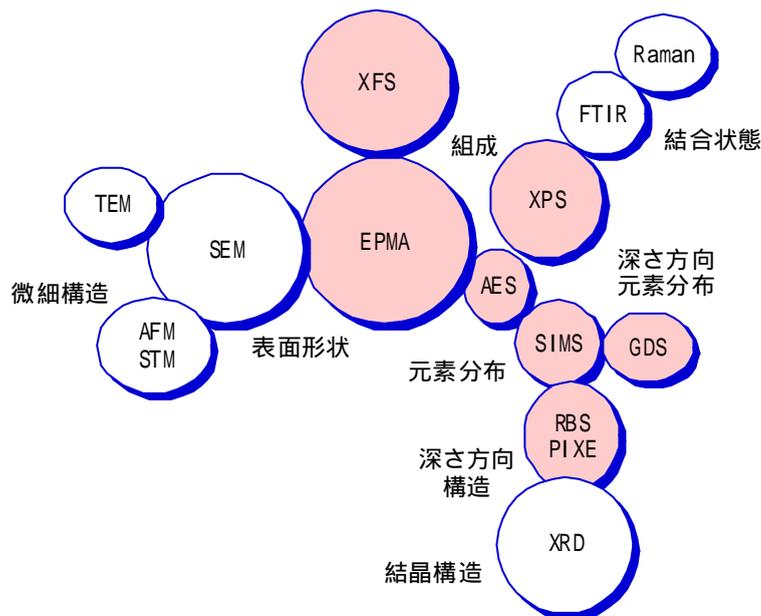


図 2 表面分析法の利用 (TRI Osaka)

質（光特性、熱的特性、接触抵抗、はんだ付け性など）、機械的性質（摩擦、摩耗、潤滑性など）があり、各特性が関係している固有の厚さがある。

表面元素分析の理想として、原子レベルの分析、原子層毎の深さ分析、全ての元素の検出、存在する元素の化学状態、装置的には、高感度、高分解能のもの、試料の表面状態・電導性に依存しないもの、分析法が表面に影響を及ぼさないもの、非破壊分析法、迅速などが求められる。しかし、これらの要求を全て満足するオールマイティな分析法は存在しない。

当所で実際に活用している表面分析法を **図 2** に示す。実施にあたっては、分析法の原理、得られる情報を参考として、分析目的、対象元素と存在量などに応じて経験も加えながら分析法を選択している。

3．表面元素分析法には、どんな方法があるのか？

表面からの情報を得るためには、電子、イオン、電磁波（光、X線）、熱などの入射粒子（プローブ）表面に当て、表面層との相互作用によって生じる応答粒子に基づいて分析を行なう。これらの粒子の入射と発生する応答粒子の種類を **図 3** に模式的に示す。

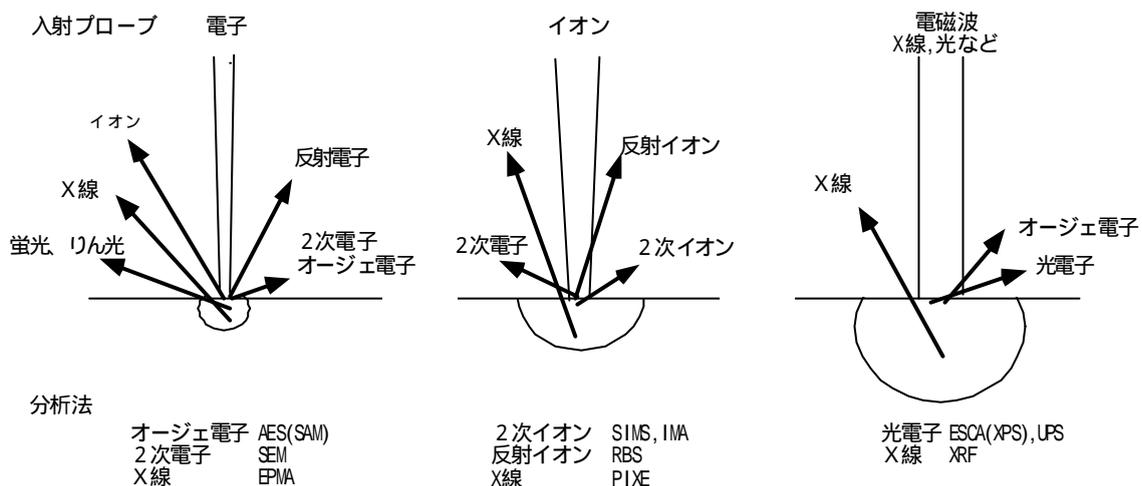


図3 イオン、電子、電磁波と固体表面の相互作用

表面に電子線を入射するときには、その一部は散乱され回折が起こる。また、表面に入射された電子のエネルギーによって、表面の原子は励起され、2次電子、オージェ電子、特性X線、光などが発生する。イオンを入射する場合には、表面で散乱以外に、表面原子の跳ね飛ばし（スパッタリング）、表面に存在する原子の励起を起こして内部に侵入する。その際には、2次粒子として、イオン、原子、分子、電子、X線、光が発生する。電磁波（X線や紫外線など）を照射する場合には、X線によって試料表面の原子が励起され、光電子、オージェ電子、特性X線、光などが発生する。光電子とオージェ電子は脱出深さは小さいため、これらは最表面分析法である。一方、特性X線を用いる方法は、X線が到達しうる深い領域から発生しているためバルク分析となる。

表 1 に表面分析で用いられる各種の分析法を入射プローブと検出粒子など別に示す。表面分析は、入射プローブの種類とその入射方法、応答粒子の種類とその検出方法などによって異なり、また、得られる情報も異なる。

表1 表面分析に用いられる種々の分析方法

情報	入射系	検出系	略称	英語名	日本語名
元素分析	電子	オージェ電子	AES	Auger Electron Spectroscopy	オージェ電子分光法
			SAM	Scanning Auger Microscopy	走査型オージェ電子分光法
	電子	特性X線	EPMA	Electron Probe Micro-Analysis	電子線マイクロアナリシ
			(XMA)	X-ray Micro-Analysis	X線マイクロアナリシ)
	イオン	2次イオ	SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry	2次イオン質量分析法
	イオン	後方散乱イオンエネルギー	(IMA)	Ion Microprobe Analysis	イオンマイクロアナリシ)
			RBS	Rutherford Back Scattering	ラザフォード後方散乱法
		散乱イオンエネルギー	ISS	Ion Scattering Spectroscopy	イオン散乱分光法
	イオン	特性X線	PIXE	Particle Induced X-ray Emission	粒子励起X線分光法
	グロー放電	発光	GDS	Glow Discharge Spectroscopy	グロー放電発光分析
	X線	光電子	XPS	X-ray Photoemission Spectroscopy	X線光電子分光法
			(ESCA)	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis	同上)
	X線	特性X線	XRF	X-ray Fluorescence spectroscopy	蛍光X線分析法
TXRF			Total X-ray Reflection Fluorescence	全反射蛍光X線分析法	
光	吸収	AA	Atomic Absorption	原子吸光分析法	
スパーク	発光	OES	Optical Emission Spectroscopy	光電測光式発光分光法	
誘導プラズマ	発光	ICP	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spe	誘導結合高周波プラズマ発光分光法	
形状	電子	2次電子	SEM	Scanning Electron Microscopy	走査型電子顕微鏡
	距離	原子間力	AFM	Atomic Force Microscopy	原子間力顕微鏡
	電圧	トンネル電子	STM	Scanning Tunneling Microscopy	走査型トンネル顕微鏡
構造結合状態	電子	弾性散乱電子	LEED	Low Energy Electron Diffraction	低速電子回折法
	電子	弾性散乱電子	RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction	反射高速電子線回折
	低速電子	比弾性散乱電子	HREELS	High Resolution Electron Energy Loss	電子エネルギー損失分光法
	X線	X線吸収端	EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure	X線吸収領域連続微細構造
	X線	X線回折	XR D	X-ray Diffraction	X線回折法
			SXRD	Surface X-ray Diffraction	表面X線回折法
	X線	X線吸収端近傍	NEXAFS	Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure	X線吸収端近傍微細構造
			XANES	X-ray Absorption Near-Edge Structure	X線吸収端近傍微細構造
	紫外線	光電子	UPS	Ultraviolet Photoemission Spectroscopy	紫外光電子分光法
	赤外光	赤外吸収	FTIR	Fourier Transform Infra Red	フーリエ赤外分光分析
			IRAS	Infra-Red Absorbtion Spectroscopy	赤外反射分光法
可視光	ラマン散乱	Raman	Raman Spectroscopy	ラマン分光法	
加熱	脱離分子	TDS	Thermal Desorption Spectroscopy	昇温脱離法	
磁場	磁気共鳴	NMR	Nuclear Magnetic Resonance	核磁気共鳴法	

(分類は、厳密なものではない。分析法によっては、幾つかの情報を有する。())は同一あるいは類似した分析である)

4. 各種表面元素分析装置の概要

表面分析では、分析情報深さが一つのポイントとなる。分析深さは、数 nm の最表面層、数 μm の表面層、数十 μm レベル、そしてバルクと分けるとわかりやすい。以下にこれにそって装置の概略を紹介する。

4. 1. 最表面層の分析

最表面の分析方法としては、光電子を検出する方法、イオン、プラズマで削って飛び出してくる粒子を検出する方法が用いられる。

光電子を用いる方法としては、X線光電子分光分析(XPS)とオージェ電子分光分析(AES)がある。その原理、特徴と測定例を資料1、2に示す。光電子が元素固有のエネルギーを失わない脱出深さは、数 nm と浅いため、これらは最表面層の分析情報である。

イオンを照射し、発生した2次イオンを分析する方法としては2次イオン質量分析(SIMS)が用いられる。その原理、特徴ならびに測定例を資料3に示す。得られる分析深さは、入射したイオンの種類、加速条件、試料組成などに依存する。近年では、飛行

時間型質量分析計を用いることによって、高分解能な測定装置も市販されるようになり表面の微量汚染物質（有機物を含む）の分析も可能になってきた。

4. 2. 表面層の分析

分析対象が $1\mu\text{m}$ 程度になると、電子線あるいはイオンビームを用いる特性 X 線分析やアークやプラズマなどによって飛び出した表面原子の発光を用いた分析が用いられる。前者としては、X 線マイクロアナライザ (EPMA) とラザフォード散乱分析 (RBS) があり、後者には、高周波グロー放電分光分析 (RSGDS) などがある。

1) 電子を用いる分析法 (X 線マイクロアナライザ EPMA)

この方法は、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscopy) をベースとしており、これに X 線分析が付属した装置構成となっている。分析位置を SEM 像で観察しながら特定の位置の点、線、面分析が数 μm から mm オーダの分析が行なえ、その定量精度も高いことから、最もポピュラーな表面元素分析装置である。その原理、特徴と測定例を **資料 4** に示す。

空間的な分析の情報は、電子が到達する領域からの平均組成となる。電子の進入深さは加速電圧 (エネルギー)、入射角、表面粗さ、試料表面の組成などにより変化するが、おおむね深さ方向、横方向に $1\mu\text{m}$ 程度である。電子線は、横方向にも広がるため、観察の電子ビーム径を絞っても、それほど分析領域を小さくすることはできない。

X 線分析装置としては、分光結晶を用いる波長分散型 (WDX 型) と Si (Li) 半導体を用いたエネルギー分散型 (EDX 型) の 2 つの方法がとられている。WDX 型では、全ての元素を分析するには複数の分光結晶をつかう必要から装置構成が複雑である。一方、EDX 型は全元素の X 線のエネルギー分布 (即ち全元素) の分析を同時に行なうことができること、試料と検出器間の相対的位置を比較的広くとれること、検出器の構成が単純なことなどのから、多くの走査型電子顕微鏡に組み込まれている。こうした、SEM は、EPMA と区別する意味で EDX-SEM あるいは簡易 EPMA と呼ぶこともある。WDX 型は、X 線スペクトルの分解能が EDX 型より優れる (多元素の定性分析における特性 X 線の分離能力に優れ元素の区別がしやすい)、軽元素の定量性が EDX 型より優れていること、得られた X 線スペクトルから結合状態の情報が得られるなどの長所がある。

EPMA は定量分析が比較的容易である。定量分析は検量線法と標準試料を必要としないノンスタンダード法も取られる。後者は、測定した X 線の強度に基づいて計算で組成を求めるもので ZAF 法 (Z: 原子番号効果、A: X 線吸収効果、F: 蛍光励起効果からの理論計算) と呼ばれており、表面分析では重宝する。

2) 粒子を用いる分析法 (RBS、PIXE)

イオンビームを用いて表面分析する方法としてはラザフォード後方散乱分析 (RBS) や粒子励起 X 線分光法 (PIXE) がある。その原理、特徴と測定例を **資料 5** に示す。

分析は、1MeV に加速した水素やヘリウムイオンビームを粒子に照射する際に、反射されたイオンのエネルギー分布 (RBS) あるいは発生する特性 X 線による分析 (PIXE) が用いられる。高エネルギーイオンマイクロビームを用いた装置においては、さらにチャネリング (結晶性評価)、弾性反跳粒子線検出法 (ERDA) など複合分析情報も得ることが

できる。軽元素イオンのエネルギーを高くすると、ビームの照射による材料の損傷が起こらないこと、測定に用いるイオンの量を少なくチャージアップの問題がなく絶縁物の分析が可能なこと、ESCA、SIMS ほどの高い真空を必要としないこと、試料の深さの層構造の情報が得られることなどの特徴を有している。高エネルギーを利用する分析装置は、今後薄膜や材料開発や評価に大きな威力を発揮すると期待されるが、装置自体が大きく価格が高いなどが将来の課題である。

3) 発光を用いた分析法

発光を用いる表面分析法としては、グロー放電、スパーク放電により表面をスパッタあるいは気化した原子からの発光にもつづいて分析する方法である。これらの装置としては、グロー放電分光分析 (GD-OES: Glow Discharge - Optical Emission Spectroscopy)、光電測光式発光分光法 (OES: Optical Emission Spectroscopy) などがある。

RS-GDS は、深さ方向への組成分布を迅速に調べることを目的として開発された。その原理、特長と測定例を資料 6 に示す。アルゴン雰囲気下において、試料と対陽極間に電圧をかけるとグロー放電が生じる。この放電ではアルゴンはイオン化され加速しながら試料に衝突する。この衝突によって、表面の元素が試料表面がスパッタされ、これがグロー中で励起されて発光する。資料 6 に紹介した装置は、高周波プラズマ (RF) を用いたものであり、試料表面に絶縁膜であっても分析できる特徴がある。GDS は、試料を削ることにより、数 μm ~ 数十 μm の深さの元素分布が短時間で調べられるため、各種薄膜、めっき膜、酸化膜、塗膜、化成膜、傾斜材料など層構造や層界面での組成変化を調べるのに最適である。類似の装置としては、グロー放電で発生したイオンを、質量分析計で分析する方法 (GDMS: Glow Discharge Mass Spectroscopy) が開発されており、この方法は検出感度が高いため、微量成分の分析法として期待されている。

OES は、一般には金属材料のバルク分析法として用いられ、金属材料中の多元素を迅速に測定できることが特徴である。この方法は、鉄鋼、アルミ材、銅材などの組成分析の JIS 規格に採用されており、製造工程における材料分析に用いられている。この方法は、アルゴン雰囲気中で試料と対極間に電圧をかけスパークを生じさせる。このスパークにより試料表面の一部は、蒸発気化し、励起されて発光する。分析に要する面積は約 6 mm² で、毎分数 100 回のスパークが起こる。スパークは試料のランダム位置で生じた 10 μm レベルのクレータ形状となるためグロー放電のように均一にはスパッタできない。定量は、標準試料を用いた検量線法であるが、数 ppm から数十%と定量範囲が広く (元素による)、定量精度が高い、短時間で分析ができる特長を有している。

4. 3. バルク分析の表面分析への適用

1) 蛍光 X 線分析 (XFS: X-ray Fluorescence Spectroscopy) (添付資料 7 参照)

蛍光 X 線分析法は、材料の管理分析法として広く用いられ、JIS 規格にも採用されている。その原理、特長と測定例を資料 7 に示す。この方法は、試料に X 線を照射し、試料から発生する特性 X 線から分析するもので、非破壊である。測定元素範囲は、B 以上の元素が対象であり、全元素を比較的高感度で分析することが可能、その定量範囲も数 ppm ~ 数十%と広い特長もある。分析深さは、表面から X 線が入射する領域数十 μm 程度の平均情報となり、バルク分析的である。

類似方法として、分光結晶を用いて平行ビーム化された励起 X 線を、試料表面スレス

レ(低角度 0.1°)に入射させる全反射蛍光 X 線分析装置(TRXRF: Total Reflection X -ray Fluorescence)が開発されている。図 4 にその装置構成を示す。この方法は、X 線の入射深さが小さくなり、バックグラウンドが低下と検出器を近接できるため、試料最表面層の超微量元素の分析(検出感度:約 10^9 atoms/cm²)として期待されている。

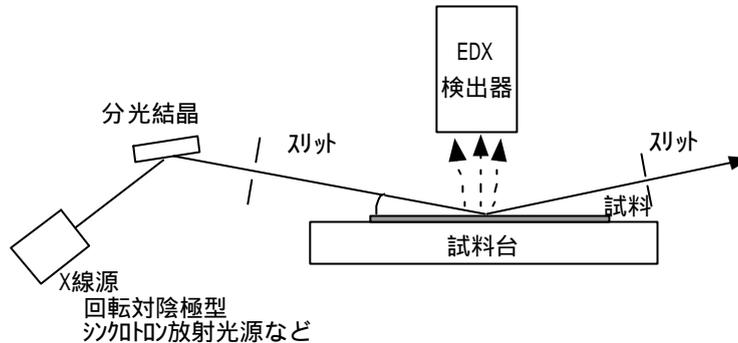


図 4 全反射蛍光X線分析装置の構成図

2) 洗浄による表面分析法

表面に付着する微量成分の元素分析する方法としては、試料を洗浄あるいは溶解させ、その液を分析する方法も可能である。この場合、測定濃度は、装置の検出感度以上にするために試料面積を広くとり、液の濃縮など前処理が必要となる。得られる分析値は、表面の単位面積(溶解重量)あたりの平均値である。これらの方法としては、誘導結合高周波プラズマ発光分析(ICP: Inductively Coupled Plasma Atomic Eission Spectroscopy)、原子吸光(AA: Atomic Absorption)、イオンクロマト(IC: Ion Chromatography)が使われている。これらの分析装置の写真と構成図を資料 8 に示す。

ICP 発光分光分析は、試料を溶解させた溶液を Ar ガスの流れにのせて高周波プラズマ中に噴射し、励起された元素からの発光スペクトルから分析する。この方法は、多元素が同時に分析でき、その感度が ppm ~ ppb レベルと高く(元素による)、定量性に優れていることである。

原子吸光法は、アセチレンフラームへ試料溶液を噴射することによって測定元素を原子化し、この蒸気に元素に固有の光を通し吸光量から濃度を求める。分析感度は、数 ppm ~ 0.01ppm オーダである。この分析法は、装置が小型であり検出感度に比べて装置の価格が安い特長があるが、元素毎にカソードランプを交換すること、共存元素の妨害が大きい、ならびに多元素が同時に分析できない欠点がある。

イオンクロマトは、イオン交換樹脂と電気伝導度計などの検出器を組合わせ、溶液中のイオンを分析する方法である。近年では、電子部品に使われる材料表面に残存する塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、フッ化物イオン、有機酸イオンなどの微量アニオンが問題となっており、これらのイオンの残存汚染度の把握に当所では用いている。

5. 表面元素分析のプロセスと分析法の選定

図 5 に、表面分析の各種フローを示す。

1) 分析領域の大きさと深さの把握

表面分析では分析装置によって分析領域の大きさや深さが異なる。このため、分析対

象の大きさ、深さ、形状を知ること、すなわち観察することも分析法の選定には大切な情報となる。最初の観察は、肉眼である。肉眼による観察では、試料への光のあて具合、方向を変えることによって、微妙な色の变化、干渉具合、光の反射の差を認識し、大まかな分析対象の大きさや深さが想像できることも多い。対象深さの目安としては、ほとんど目で認識できない場合数 nm レベル、わずかな変色数 10nm 程度、干渉色が現れる場合は 0. 数 μm 以上である。

表面観察の方法は、**図 6** のように分類できる。局所領域の大きさを把握するには、光を用いる実態顕微鏡、金属顕微鏡、偏向顕微鏡などで確認する。これらを用いてもまだ小さく確認しづらい大きさだと、走査型電子顕微鏡、走査型プローブ顕微鏡が必要となる。分析領域の形状や大きさを数値化する必要がある場合には、**表 2** に示すような形状測定装置の利用が有効である。

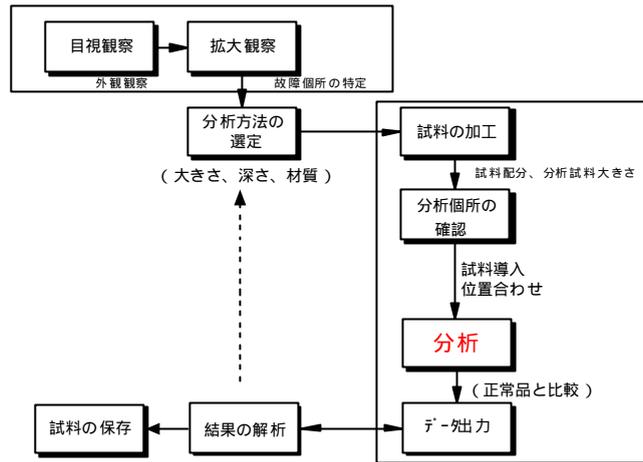


図 5 一般的な分析の流れ

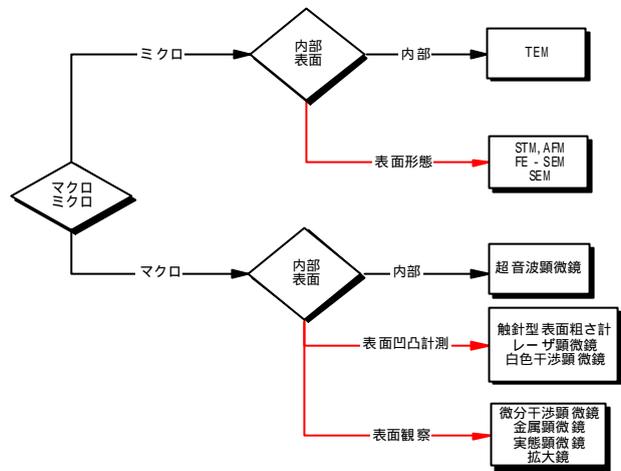


図 6 表面の観察法

表 2 三次元表面形状測定装置の種類と諸性能

グループ	検出	方式と雰囲気		名称	検出法	測定範囲	倍率 (概算)	分解能		3次元測定 測定時間	制限
		方式	環境					横(μm)	縦(nm)		
1	触針	針移動	接触式 大気	触針式粗さ計	差動トランスレーザ検出法	100mm ~ 0.2mm	縦50 ~ 50万倍 横1 ~ 5000倍	0.2	1	1 μm ステップ 0 ~ 30分間	触針先形状
2	レーザ光	合焦点	非接触 大気	非接触表面粗さ計	焦点検出法	1mm	粗さ計に準拠	0.25	10	粗さ計に準拠 光学画像処理装置を併用	角度13°以下 反射率2%以上
	レーザ光	干渉光	非接触 大気	走査型レーザ顕微鏡	焦点検出法	1.15mm ~ 115 μm	対物レンズ $\times 10 \sim \times 100$	0.25	10	数分間	反射率4%以上
	レーザ光	干渉光	非接触 大気	高精度レーザ顕微鏡	位相干渉法	6.9mm ~ 69 μm	対物レンズ $\times 1 \sim \times 100$	0.4	0.05		反射率1%以上
	単色光 白色光	干渉光	非接触 大気	光干渉式顕微鏡	直接位相検出 干渉法	1.84mm ~ 92 μm	対物レンズ $\times 2.5 \sim \times 50$	0.5	0.04		角度10°以下 反射率1%以上
	白色光	干渉光	非接触 大気	白色光干渉顕微鏡	走査型白色干渉法	4.7mm ~ 70 μm	対物レンズ $\times 1.5 \sim \times 100$	0.46	0.1		数分間
電子	反射電子	非接触 真空	走査型電子顕微鏡	角度検出法	1.2mm ~	30 ~ 1万倍	0.05	1	5 ~ 10分間		
	電子	2次電子	非接触 真空	走査型電子顕微鏡	角度検出法	1.2mm ~	30 ~ 10万倍	0.01	1	5 ~ 10分間	
4	触針	原子間力	非接触 大気 液中 真空	原子間力顕微鏡	レーザ検出法	100 μm ~	1000倍 ~	0.0005	0.1	10 ~ 20分間	触針先形状
5	針電極	トンネル電流	非接触 大気 液中 真空	トンネル顕微鏡	電流検出法	100 μm ~	1000倍 ~	0.0002	0.05	10 ~ 20分間	触針先形状 試料電導性

注) 数値は各装置の概算値

2) 分析法の分析能と選定

分析法の選定にあたって最も重要なことは、分析の目的はなにかということであるその目的にしたがって、装置の分析情報、分析の大きさ、深さ、分析対象元素、感度、定量性、装置の利便性、コストなどから選定しなければならない。特に、分析目的を明確

にしていない場合には最適な分析装置が選択できず、分析費用、時間がかかる割に、分析結果が利用できないだけでなく、誤ったデータに翻弄されかねない。

分析法を選定するための知識として、分析機器の分析能について簡単に触れる。

各種分析装置の分析範囲を **図 7** に模式的に示す。面積分解能は、微小部分の分析には重要である。面分解能は入射ビームの大きさと試料内部での散乱などに依存する。面情報を得る分析法としては、電子ビーム、イオンビームが用いられる。電子ビームは数 nm に絞ることができることでイオンビームより優れている。入射ビームと応答粒子の性質から、AES で数 10nm、SIMS サブ μm 、EPMA、PIXE で数 μm である。X 線は絞ることが困難

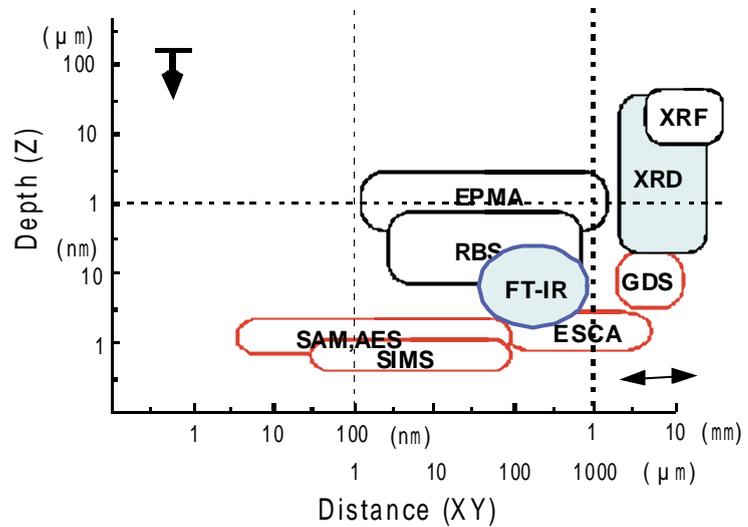


図 7 分析装置の選定ポイント
(分析エリアの大きさと分析深さ)

なため、情報の取り出し領域を制限して面の分析が可能となる。マイクロ XPS では、数 $10\mu\text{m}$ の分析が可能である。しかし、測定面積が小さくなると信号量の著しい減少があり、強力な X 線発生装置、測定の積算回数の増加による分析時間がかかることを覚悟しなければならない。深さ分析は、SIMS < 光電子系 (AES、XPS) < GDS、RBS < EPMA < XFS の順に大きい。分析感度は、分析面積 \times 深さにおける検出元素濃度が目安となる。

分析が与える試料へのダメージは、X 線系 (XFS、XPS)、高速イオン系 (RBS)、電子線系 (AES、EPMA) は小さく非破壊的である。一方、SIMS、GDS は表面を削りだすため破壊分析である。

分析対象の深さは、RBS が非破壊で $1\mu\text{m}$ に至る表面情報が得られる。スパッタを用いる SIMS、XPS は、スパッタ速度が遅いこと、スパッタが不均一に起こるためから $1\mu\text{m}$ 程度の深さまでが目安である。RF - GDS は、スパッタ速度が $0.05\mu\text{m}/\text{s}$ 程度と高速なため $10\mu\text{m}$ 程度の深さの分析評価に適用できる。EPMA を用いる場合には、試料を切断し、断面の表面側からバルク側への、点・線・面分析で評価する。

各分析法における元素分析範囲は、SIMS : H ~、AES、XPS : Li ~、RF-GDS : H ~、EPMA、PIXE : B ~ (WDX 型)、RBS (Li ~)、EDX 型 (Na ~ 軽元素対応型は B ~) である。一般に、X 線放出現象を利用する分析法は軽元素に対する感度は悪い。

定量分析では、X 線を用いる XFS、EPMA、PIXE は感度が比較的高く、定量分析法は確立している。XPS、AES は、測定ピーク強度とを用いて元素の感度係数を用いる半定量法である。SIMS は、検出感度は高いが、その定量にあたっては誤差が大きくなることに注意しなければならない。分析値の評価にあたっては、局所における組成の不均一性、表面層からバルクへの組成の傾斜、選択スパッタなどが起こっていることなども配慮する必要がある。表面分析で得られた分析値は、あくまで測定領域の平均情報であることを認識し、試料間の比較によってのみ、その意味をなす場合も多い。

まとめとして、各種表面分析法の比較を表 3 に、表面分析法の適用例を表 4 に示す。
また、図 8 に分析法の選定のためのフローチャートを示す。

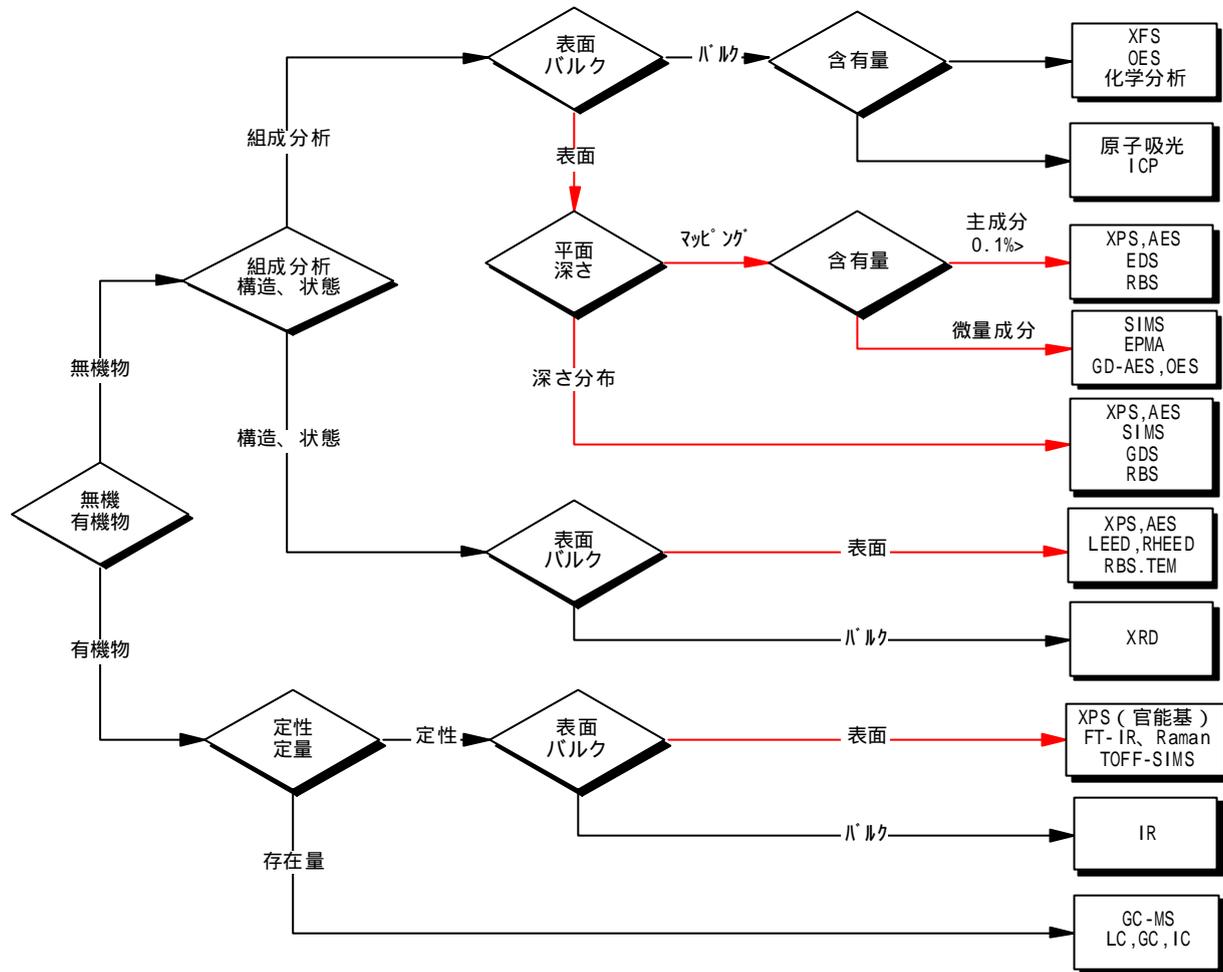


図 8 分析法の選択のためのフロー

表 4 分析の適用事例

	偏折 介在物	結晶 粒界	破断 面	ふくれ	バルク 分析	微量 不純物	薄膜 表面処理	塗装	拡散	腐食	汚れ 変色	酸化 不動態膜	潤滑 摩耗	接着 ぬれ	触媒
X線分析 X線マイクロアナリシス 蛍光X線分析 X線回折															
電子分光 X線光電子分光分析 オーシ電子分光分析															
質量分析 2次イオン質量分析															
発光分光分析 クロ-放電分光分析															
赤外分光分析															

特に優れている、優れている、可能である (評価は厳密なものではない)

表3 各種分析法の比較

略号・分析法	使用目的	プローブ粒子	観察粒子	原理・方法	得られる情報	分析面	情報の深さ	分析感度	特徴
OES スパーク放電発光分析	金属材料の成分の定量分析	イオン・電子	光スペクトル	スパーク放電で励起された原子の発光スペクトル測定	元素分析	5~8mm	10~20μm	数ppm	金属材料の定量分析では、最も迅速で、精度も高い。
ICP 誘導結合プラズマ発光分析	金属、セラミックス、半導体等の特定元素の定量分析	イオン・電子	光スペクトル	アルゴンプラズマ中で励起された原子の発光スペクトル測定	元素分析			ppb~ppm	微量元素が可能であり、その定量性も高い。試料は水溶液とする前処理が必要。
GDS グロー放電発光分析	固体試料の表面から深さ方向の濃度分布の連続測定	イオン	光スペクトル	アルゴンイオンでスパーク、励起された原子の発光スペクトル測定	深さ方向の元素分布	2~7mm	~10nm	数10ppm	短時間で表面から深さ方向への元素分布を測定できる。H,N,Oも分析可能。
XFS 蛍光X線分析	金属、無機材料等のほとんどの元素分析	X線	特性X線	1次X線で励起された特性(蛍光)X線測定	元素分析	数mm~50mm	10~50μm	数10ppm	非破壊で分析できる。試料の伝導性に関係なく測定できる。標準試料がなく、半定量可能。
ESCA(XPS) X線光電子分光分析	固体試料表面の分析および元素の結合状態。	X線	光電子	X線で励起によって表面より発生した光電子のエネルギー測定	表面元素分析、結合状態、電子状態、深さ分析	30μm~10mm	数nm	0.1~1%	表面の分析する。レゾリューションが元素の結合状態の情報から得られる。非伝導試料も測定できる。
SIMS 2次イオン質量分析	固体試料、特にその表面あるいは微小部分の分析	イオン	2次イオン	1次イオンによるスパークイオンの質量分析	元素分析、元素分布、深さ分析	10 ⁻³ ~1mm	数nm	ppb~ppm	表面分析法の中で最も感度が高い。微小部分の分析、極微量成分の分析に効果的。
EPMA 電子線マイクロ分析	試料表面の微小領域の分析ならびに元素の分布状態把握	電子	特性X線	電子線による特性X線測定から元素分析	元素分析、元素分布	10 ⁻³ ~1mm	約1μm	0.01~1%	表面観察し場所指定における分析が可能。軽元素は感度悪い。伝導性がなく試料は蒸着が必要。
AES オージェ電子分光分析	試料の極表面の元素分析および元素の分布測定	電子	オージェ電子	オージェ電子のエネルギー測定	元素分析、深さ分析	10 ⁻³ ~1mm	数nm	0.1~1%	極表面、微小領域の分析に対応。SAMでは元素分布測定も可能。非伝導性試料では測定が困難。
RBS ラフォート後方散乱分析	固体試料表面の元素分析、元素の分布および構造解析	イオン	後方散乱イオン	後方散乱イオンのエネルギー分布。発生する特性X線を分析に用いることもできる。	表面組成、元素分析、深さ分析	10 ⁻³ ~1mm	数nm	数10ppm	元素の定性、定量分析、深さ分析を非破壊で測定可。装置が高価なのが難。
XRD X線回折	結晶構造の定性・定量。金属、無機物などの結晶方位の決定。	X線	回折X線	散乱線の回折ピークに基づいて物質の同定、構造を判定する。	結晶構造			%オクター	物質の結晶構造を得ることができ。様々な固体、粉末などに適用される。非晶質は明確なピークがない。
SEM 走査型電子顕微鏡	固体の表面あるいは破断面などの形態の拡大観察	電子	2次電子、反射電子	試料表面から発生する電子発生量が凹凸に依存することを利用する。電子線を走査することによって表面像を得る。	表面形態				試料表面の形態を拡大観察する。光学顕微鏡より高倍率であり、焦点深度も大きい。伝導性がないものは蒸着が必要。
TEM 透化型電子顕微鏡	試料の微小部分の組織や構造を拡大観察。EDX付置では分析も可能。	電子	透過、回折電子	電子ビームを照射し、透過電子を対物レンズで拡大する。	内部構造				原子レベルの観察と分析が可能。主に材料の内部組織の原子配列、結晶構造などを観察。

なお、分析装置の選択にあたっては、下記の事項をチェックすることが参考になる。

分析はどこまでするか？

分析対象の大きさはどの程度か？測定面は、全面、ミリ単位、 μm 単位か？

バルク分析か、それとも局所分析か？

分析の深さはどの程度か？最表面、表面層、それとも内部層への分布も必要か？

元素のマッピングを行なう必要があるか？

結合状態、電子状態、結晶学的情報も必要か？

比較試料をどうするか？

分析に要求されること？

定性分析、半定量でよいのか、それとも正確な定量分析値が必要か？

どの元素について、どの程度の感度で分析する（%オーダー、それとも ppm、ppb）？

分析法は、1つだけでよいか？他の分析法を行なう必要はないか？

迅速性と精度では、どちらを重視するのか？

試料の性質

試料表面は汚染されていないか？分析個所を直接手で触れていないか？

試料作製はどうか？切断してもよいのか？

破壊測定か、それとも非破壊測定か？

断面から分析する必要は？

試料は金属、半導体、無機物、有機物なのか？

分析の前処理が必要か？また、その影響は？

真空中で脱ガスし、装置にトラブルを生じないか？

分析の費用、装置、人手は？

社内に分析機器があるか？

操作は専任オペレータか一般技術者か？その習熟度は？

測定データを解釈できる技術者はいるか？

外部に委託の場合、知りたいことを分析者に明確に十分伝えたか？

分析費用はどこまでかけられるか？

分析結果が得られるまでの時間は？

などなど...。

最後に、当研究所における分析紹介例として資料 9 を、分析法で参考になる書籍を参考文献に示す。表面元素分析の一助になれば幸いである。

謝辞：本稿執筆にあたり、各種分析装置によるデータの提供、ご教授いただいた大阪府立産業技術総合研究所の諸氏に感謝する。

（本資料は、日本材料学会関西支部 最新の表面構造分析に関する講習会資料 2000 年 2 月 9 日大阪のものを一部加筆したものです。参考資料として使われる場合は、上記を明記ください。）

添付資料

- 資料 1 : X 線光電子分光分析 (XPS)
- 資料 2 : オージェ電子分光分析 (AES)
- 資料 3 : 2 次イオン質量分析 (SIMS)
- 資料 4 : X 線マイクロアナライザ (EPMA)
- 資料 5 : 高エネルギーマイクロビーム複合分析 (RBS, PIXE)
- 資料 6 : 高周波グロー放電分光分析 (RF - GDS)
- 資料 7 : 蛍光 X 線分析 (XFS)
- 資料 8 : 表面元素分析に用いられる分析方法 (ICP, AA, IC)
- 資料 9 : 産技研ニュースより「電子部品の腐食損傷と分析」

参考文献

- 1: 固体表面分析 (1、2), 講談社, 大西孝治
- 2: 最先端分析技術とその応用, アグネ, 田口 勇
- 3: 表面分析図鑑, 共立出版, 日本表面科学会
- 4: ナノテクノロジー - 表面分析の科学, 講談社, 小宮宗治
- 5: 表面分析の基礎と応用, 東京大学出版会, 山科俊郎
- 6: 表面分析辞典, 共立出版, 日本表面科学会編
- 7: 表面測定技術とその応用, 共立出版, 河村未久
- 8: 機器分析の手引き (1~3), 化学同人, 泉 美治 他監修
- 9: 表面局所分析の実際, 講談社, 黒崎和夫
- 10: 表面分析, 講談社, 染野檀 他
- 11: 表面分析 (上、下), アグネ, D. ブリッグス
- 12: 表面分析入門, 裳華房, 吉原一紘
- 13: 分子の光電子スペクトルとイオン状態, 学会出版センター, 木村克美
- 14: 光電子分光法, 学会出版センター, J・H・D・イ - ランド
- 15: 光電子スペクトル, 東京化学同人, ア - サ - ・ D ・ ベイカ -
- 16: 分光分析化学, 大日本図書, 沢田嗣郎
- 17: 液体試料の発光分光分析, 学会出版センター, 高橋務
- 18: 原子吸光分光分析, 南江堂, 武内次夫
- 19: エネルギー - 分散型 X 線分析, 学会出版センター, 合志陽一
- 20: 電子顕微鏡 Q & A, アグネ承風社, 堀内繁雄
- 21: 電子線マイクロアナリシス, 日刊工業, 副島啓義
- 22: X 線分光分析, 内田老鶴圃, 加藤誠軌
- 23: X 線分析最前線, アグネ技術センター, 佐藤公隆
- 24: X 線分析の進歩, アグネ技術センター, 日本分析化学会
- 25: JIS ハンドブック, 日本規格協会,
- 26: 電子部品の腐食損傷と解析, さんえい出版, 腐食防食部門委員会編
- 27: 金属機能表面, 近代編集社, 村川享男
- 28: 表面技術便覧, 日刊工業,
- 29: 大阪府立産業技術総合研究所研究所報告, , No. 10, 1 (1997), 玉置省三