



表面分析の概要

田中 憲治

1. はじめに

近年、製品開発や不具合の対応などで表面や界面の構造・組成の把握は益々重要になっており、様々な表面分析方法が用いられます。

しかし、それぞれの表面分析の特性がわからず、どの分析方法を採用したらよいのか多くの人が難しいと感じているのではないのでしょうか。そこで、表面分析の基礎の基礎として、代表的な表面分析である EPMA や AES、XPS、SIMS、TOF-SIMS を簡潔に解説します。

知らない人にボールをぶつけたとします。すると多くの場合、何らかの反応があります。「危ねえな！ コラ！（怒）」とすごい剣幕で怒りだしたら、その人は短気な人だろうと推測できます。逆に「危ないからダメだよ～」と穏やかに言う人は優しい人かなと思いますよね。（図1）

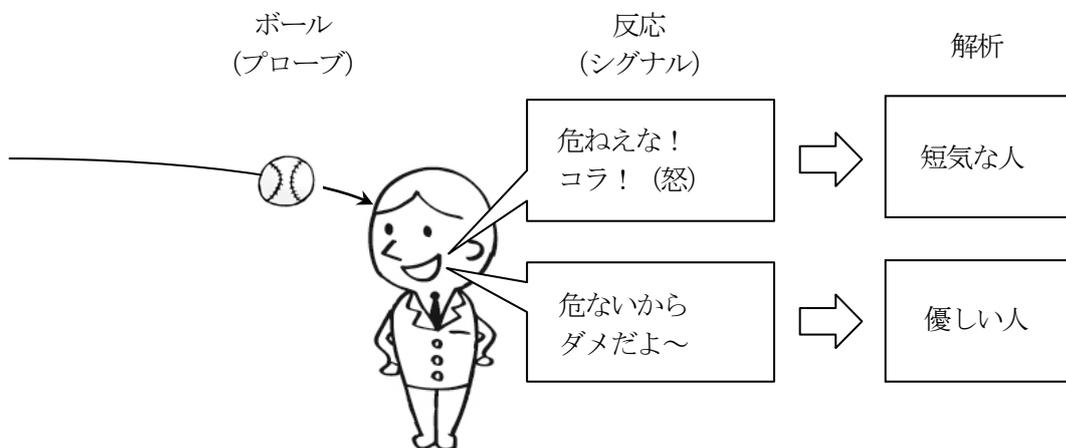


図1 人にボールをぶつけた時の反応

表面分析も同様に、試料に刺激を与えその応答を検出・解析して分析します。表面に与える刺激をプローブといい、その結果表面から放出される応答をシグナルといいます。プローブは電子やイオン、X線等が用いられ、シグナルも電子やイオン、X線等として検出し分析します。

表面分析は試料表面におけるプローブの大きさ、侵入深さ、発生するシグナルの脱出深さにより、測定深さや空間分解能（平面方向の大きさ）が異なります。また、試料を損傷しやすいプローブもあります。これらの違いを考慮し、試料や目的に適した分析方法を選択します。

2. 表面分析の種類と特徴

代表的な表面分析法の特徴を表1に示します。

表1 各表面分析の特徴

分析手法	EPMA	AES	XPS	SIMS	TOF-SIMS
プローブ	電子線	電子線	X線	イオン	イオン
シグナル	特性X線	オージェ電子	光電子	二次イオン	二次イオン
検出元素	B~U	Li~U	Li~U	H~	H~
定量分析 (元素情報)	○	○	○	△ 同一組成の 標準試料 が必要	× 困難
化学状態 ^{※1}	△ (ごく一部)	○ (一部)	◎	—	有機化合物の 構造解析
検出深さ ^{※2}	数 μm	数 nm	数 nm	数 nm	1nm 以下
空間 分解能 ^{※3}	△ 数 μm	◎ 数 nm	× 数十 μm	○ 数十 nm	○ 数十 nm
感度	0.1% オーダー	0.1% オーダー	0.1% オーダー	ppm 以下も可	ppm オーダー
絶縁物 の測定	○ (導通処理)	△	◎	△	◎

(注) 同じ分析法でも、試料や機種により違いがあるので、表はあくまでも目安となります。

※1： 原子と原子の結合状態。例えば、Si,C,Oが検出されても、どのような結合状態で存在するかわかりません。化学状態分析は、SiCなのかSiO₂なのかがわかります。

※2： 検出深さが「数 nm」であれば、表面から数 nm の深さの分析情報が得られます。(図2)

※3： 測定できる水平方向の最小サイズ。小さい程、微小領域分析に適しています。(図2)

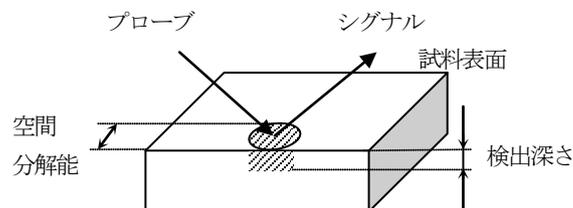


図2 検出深さと空間分解能

2.1 EPMA (電子プローブマイクロアナライザー : Electron Probe Micro Analyzer)

扱いが比較的容易で二次電子像^{※4}が得られ、線分析^{※5}、面分析^{※6}が可能のため、データの解釈がしやすいオールラウンドな分析方法です。ただし、他の表面分析と比べて検出深さ(表1 ※2 参照)が深いため、例えば検出深さより薄い付着物を分析した場合に内部(母材)の情報を含むなど注意が必要です。

※4：試料より放出される二次電子から得られる像。試料の形状を明瞭に観察できるため、分析箇所や状態を確認しながら分析を進められます。

※5：直線上にある元素の分布を確認できます。(図3)

※6：線分析を何本も引き(走査)、ある範囲内(面状)の元素分布を確認できます。

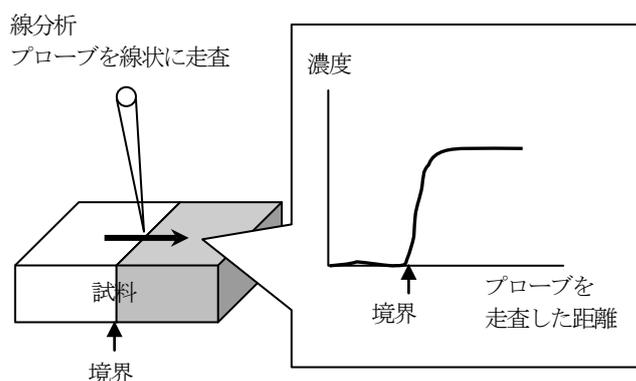


図3 線分析

2.2 AES (オージェ電子分光法 : Auger Electron Spectroscopy)

空間分解能(表1 ※3 参照)が高いため、微小分析に有効です。プローブとして用いる電子線により帯電するので導電性のある試料に適しています。また、イオンスパッタリング^{※7}で深さ方向の分析(表面から内部方向の組成変化把握)が可能です。

※7：原子をイオン化して試料に衝突させ、試料の原子又は分子を弾き出させることをいいます。スパッタリング(試料の表層を削り取る)と分析を繰り返して深さ方向の組成が得られます。(図4)

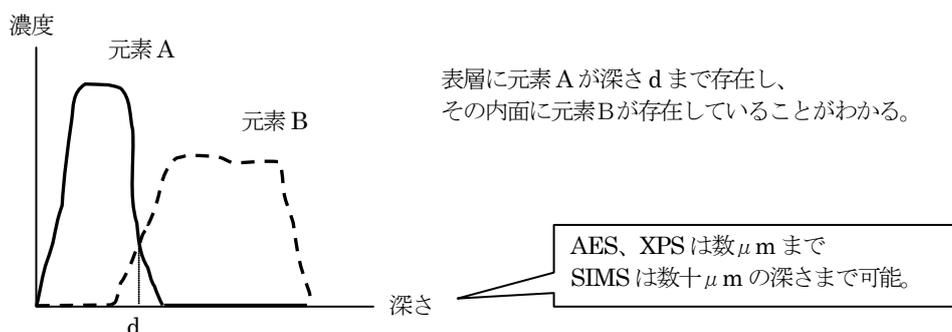


図4 イオンスパッタリングによる深さ方向分析

2.3 XPS (X線光電子分光法 : X-ray Photoelectron Spectroscopy)

化学状態(表1 ※1 参照)を知りたい場合にお勧めの分析方法です。X線を照射するXPSは、帯電の影響が少なく分析の対象を広げられるため、絶縁物や有機物にも対応が可能となります。ただし、空間分解能が低いいため微小領域の分析は注意が必要です。また、イオンスパッタリングを用いて深さ方向の分析も可能です。

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

SIMSは試料表面にイオン(一次イオンという)を照射しスパッタリングによって放出されるイオン(二次イオンという)を質量分析するため、非常に高感度(ppm以下も可)であることが大きなメリットです。また同位体分析^{※8}も可能です。さらに、空間分解能も高いため微小領域の分析にも適しており、半導体試料などの深さ分

析で多く用いられます。

※8：同じ元素でも質量数が異なるものをいいます。原子核中の中性子の数が異なるためです。

例) 水素 ${}^1_1\text{H}$ と重水素 ${}^2_1\text{H}$

2.5 TOF-SIMS (飛行時間型二次イオン質量分析法 : Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)

TOF-SIMS は試料表面に一次イオンを照射し、放出される二次イオンが検出されるまでの飛行時間を測定してその時間差から質量を分析します。SIMS と比べてマイルドな一次イオンを照射するため、SIMS より若干感度が低下しますが (ppm オーダー)、他の表面分析と比べると飛びぬけて高感度な分析方法といえます。SIMS 同様、微小領域の分析も対応できます。

また、試料の損傷が少なく壊れやすい有機物の分子情報も得られます。例えば表面に付着した有機物を分析する場合、マイルドなイオン照射のためその表面付着物はそのままイオン化 (分子イオン) して、又は部分的に結合が切れたフラグメントイオンとして放出されます。イオンビームの照射量を多くすると (SIMS に相当) 有機物は破壊され、分子イオンやフラグメントイオンとして検出されなくなるか又は大きく減衰されます。

イオンビームの照射量が少ない TOF-SIMS ですが、絶縁物を分析する場合スパッタリングで放出される二次電子の影響でその試料表面は正に帯電します。そうした場合、帯電中和銃を用いると測定が可能となります。

ほとんど良いことづくしの TOF-SIMS ですが、定量分析は困難を伴います。定量分析は二次イオン化率が条件により大きく変化するため、測定する試料ごとに表面濃度がわかっている標準試料を用意しなければなりません。しかし、そのような標準試料を作製する方法が確立されておらず、TOF-SIMS の定量分析は容易ではありません。

3. おわりに

各種表面分析の概要を解説しました。少しでもイメージをつかんでいただけたでしょうか。各分析法の長所・短所をよく把握し、適切な分析方法の選択の一助にいただければ幸いです。本稿は各分析法の原理の解説を割愛しましたが、興味をお持ちになったら下記の参考文献をご覧ください。

参考文献

1. 日本表面科学会編：“電子プローブ・マイクロアナライザー” (1998) 丸善
2. 日本分析化学会編：“分析化学実技シリーズ応用分析編1 表面分析”
(2011) 共立出版
3. 山科俊郎、福田伸：“表面分析の基礎と応用” (1991) 東京大学出版会
4. 日本表面科学会編：“オージェ電子分光法” (2001) 丸善
5. 日本表面科学会編：“X線光電子分光法” (1998) 丸善
6. D.ブリッグス、M.P シーア “表面分析：SIMS” (2004) アグネ承風社



技術部 試験二課
田中 憲治

トピックス

“宇宙の種水”プロジェクト協定締結

平成 27 年 3 月 18 日、当社は地域振興の一環として種子島宇宙センターがある鹿児島県南種子町と“宇宙の種水”プロジェクト協定を締結しました（写真 1）。

宇宙の水から宇宙の種水へ

平成 22 年 7 月、当社は国際宇宙ステーションで宇宙飛行士が飲料水等に使用する水を種子島宇宙センターで製造し、NASA が開発した水バッグ（写真 2）に充填する装置を設計・開発しました（写真 3）。この装置は、原水を純水に精製した後、殺菌作用のあるヨウ素を調合した水を水バッグに充填します。なお、装置に供給される原水は南種子町の水を使用しています。また当社はこの装置の開発者であるとともに、「こうのとりの」とり」で輸送される水を検査する日本初・日本唯一の検査機関です。

平成 23 年 1 月、この装置で製造・充填した水は、種子島宇宙センターより H-II/B ロケットで打ち上げた宇宙ステーション補給機「こうのとりの」2 号機

（HTV2）で国際宇宙ステーションに届きミッションが成功しました。その後、平成 25 年 8 月にも同装置で製造・充填した水が「こうのとりの」4 号機（HTV4）で再び国際宇宙ステーションに輸送されました。

このように、南種子町の水は「こうのとりの」で輸送する水の原水に採用され、宇宙飛行士の「生命」を支えています。また、南種子町の水は水質が良好でおいしい水のため、ミネラルウォーターにも適しています。

南種子町と当社は、これらを背景とし地域振興の一環として南種子町発のミネラルウォーター“宇宙の種水”を製造・販売する協定を締結しました。

今後、南種子町や町内の事業者と連携して南種子町発のミネラルウォーター“宇宙の種水”を製造・販売する計画で、今年 8 月に予定している「こうのとりの」5 号機（HTV5）・H-II/B ロケット 5 号機の打ち上げに合わせて発売を開始する予定です。宇宙の種水ミネラルウォーターを是非一度お試し下さい。



写真 1 “宇宙の種水”プロジェクト協定調印式
（平成 27 年 3 月 18 日、於南種子町役場）



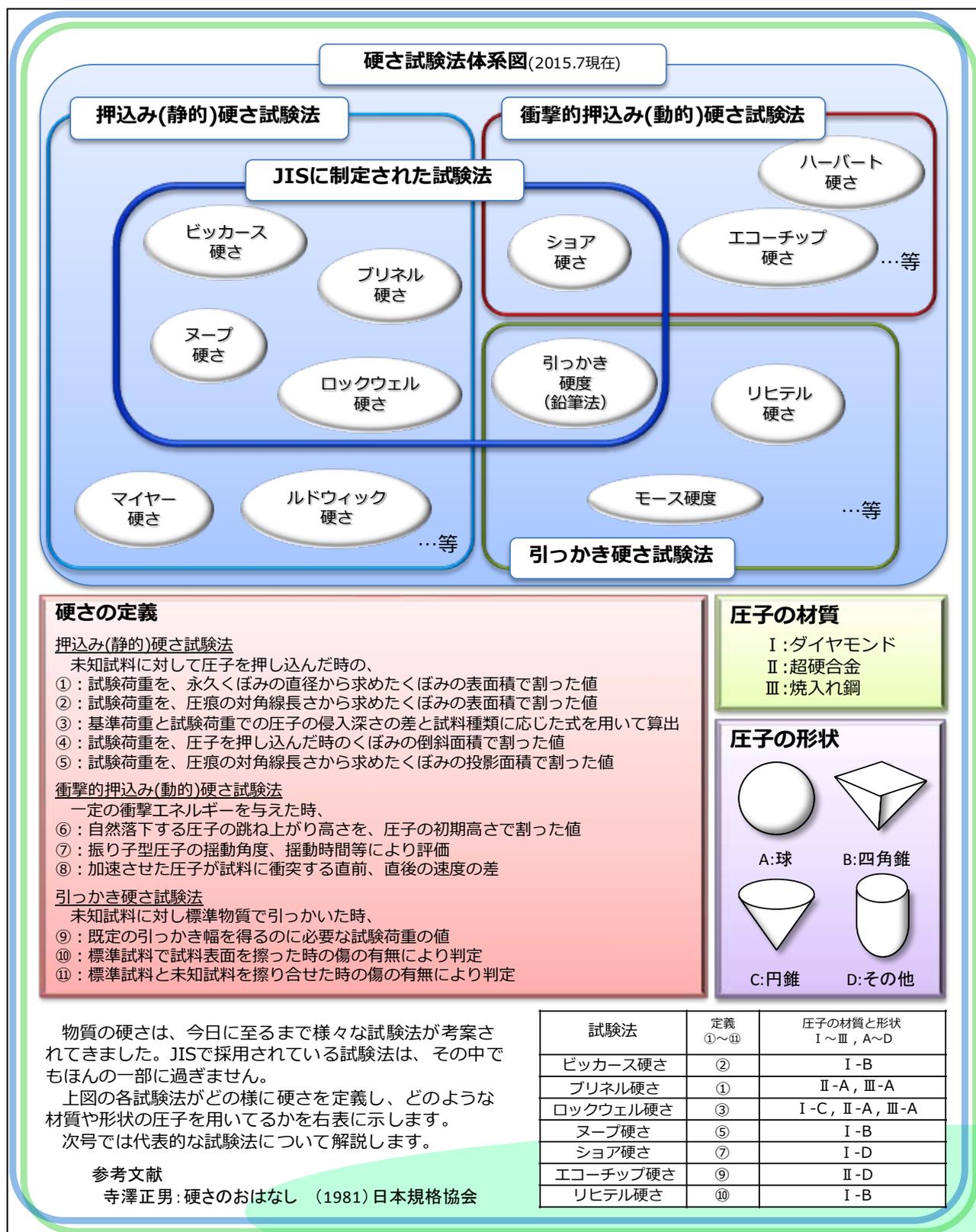
写真 2 NASA 開発の水バッグ



写真 3 ヨウ素水製造・充填装置

ご存知ですか？ 硬さ試験法 ～その1(全2回)～

大森 邦弘



労働安全衛生関連法令 改正・施行情報

昨年から今年に改正又は施行・適用された主な労働安全衛生関連法令を紹介します。



●特定化学物質障害予防規則でジメチル-2,2-ジクロロビニルホスフェイト（DDVP）が特定第二类物質に、クロロホルムほか9物質が特別有機溶剤等に指定

[平成26年11月1日施行・適用、ただし一部に経過措置有]

《厚生労働省パンフレットURL》

<http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11300000-Roudoukijunkyokuanzeneseibu/0000059074.pdf>

●有機溶剤等使用の注意事項で中毒が発生したときの応急処置について掲示すべき内容の変更

[平成27年1月1日適用]

《厚生労働省パンフレットURL》

http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11300000-Roudoukijunkyokuanzeneseibu/leaflet_yk.pdf

●化学物質についてリスクアセスメントの実施が義務化

〔労働安全衛生法の一部を改正する法律〕（平成26年法律第82号）平成26年6月25日公布

[平成28年6月までに施行される予定（今後政令で規定）]

《厚生労働省パンフレットURL》

<http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11200000-Roudoukijunkyoku/0000050905.pdf>