

材料の課題解決は — まず分析から

—— 無機材料分析法概要 ——

*Solution of Problems on Materials begins with Analyses.**— A Review of Analyses for Inorganic Materials —*

玉置 省三 *

Shozo Tamaki

(1997年2月12日 受理)

キーワード：材料の課題解決, 分析法概説, 無機材料, 最表面層分析法, 表面層分析法, バルク分析法

1. はじめに

・ステンレスのスポット溶接がうまくいかない。・銅の電気接点に小さい異物が付着して接触不良を生じた。
・ブローチの表面に褐色の斑点が生じた。・プリント基板の電極が変色した。これらは日常よく起こるトラブルである。また、・シリコンウエハーの酸化膜形成条件を決めるため、水素の深さ方向分布を知りたい。・半導体製造装置の配水管の素材を決定するのに、ウエハー最表面の残留元素を知りたい。・蒸着で作った薄膜が予測と異なる特性を示した。・添加元素の濃度分布を制御して、傾斜機能金属材料を開発したい。・金属材料に耐食性をもたせるための表面処理法を開発したい。これらは新技術、新材料を開発しようとする積極的な試みである。

トラブルの解決や開発に当たり、やみくもに種々の対策を講じて、その中から最適のものを見出すやり方では、非科学的で手間も時間もかかって素早い対応ができないし、経費も高くつく。その上新たに不都合が生じたとき、また手探りで対策を考えねばならない。

材料に関するトラブルの原因考察や、思いがけない測定結果の解析、材料技術の進展等は、材料の該当個所にどのような元素が、どんな状態で、どれだけ存在し、その部分の構造がどうなっているのかを調べることで、すなわち分析からスタートする。そこに不審な元素があれば、製造・処理工程のどこで入ったかを検討しなければならない。またその箇所にあってはならない化学結合状態が見つかれば、工程をたどって、それがなぜ生じたかを考

えればよい。

分析法は実に数多くあるので、ほしい情報が得られるように最適の方法を選ぶ必要がある。本稿を執筆したのは、そのために少しでも役立つ資料になればと願ったことである。紙数が限られているので、ここでは対象を無機材料の分析法に絞ったが、筆者の専門から、その中でも表面分析にやや重きを置くことになった。他の方法との違いや特徴を中心に、最表面層（最表面および表面の数原子層）の分析法、表面層（表面の厚さ数10 μ mの層）の分析法、およびバルク（材料の内部または全体の平均）の分析法の主なものを、数式を使わずに説明した。さらに各分析法の特徴を一見して比較できる表および、目的に応じて分析法を決定するのに役立つフロー図を最後に付け加えた。

2. 分析法の分類

無機材料の分析法だけを見ても数十種類に上る。分析は、材料に何らかの働きかけ（励起）をし、それに対する材料の応答（信号）を検知することにより行われる。それゆえ励起に用いる手段と、信号検出に用いる手段によって分析法を分類するのが通例であり、筆者もこれまでそれに従ってきた¹⁾。

しかしこの分類法を見ただけでは、各々の分析法で材料について何がわかるのかが明らかでない。それゆえ、材料からどんな情報を取り出すか（何を測定するか）の観点から、表1のように分類する方が良い。①は全て質量分析法である。材料中の原子をイオンとして取り出し、

表1 無機材料の主要分析法（材料から取り出す情報による分類）
（〔は、同一または、ほぼ同一の分析法であることを示す。）

①材料中の原子の重さを測定する方法

- 〔・SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry, 2次イオン質量分析法)
- 〔・IMA (Ion Micro-Analysis, イオンマイクロアナリシス)
- ・SNMS (Sputter Neutral Mass Spectrometry, スパッタ中性粒子質量分析法)
- ・SSMS (Spark Source Mass Spectrometry, スパーク型質量分析法)
- ・ESD-MS (Electron Stimulated Desorption - Mass Spectrometry, 電子衝撃脱離質量分析法)
- ・TD-MS (Thermal Desorption - Mass Spectrometry, 熱衝撃脱離質量分析法)
- ・GD-MS (Glow Discharge - Mass Spectrometry, グロー放電質量分析法)
- ・ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, 誘導結合高周波プラズマ質量分析法)

②材料原子の電子の結合エネルギーを測定する方法

- ・AES (Auger Electron Spectroscopy, オージェ電子分光法)
- ・SAM (Scanning Auger Microprobe, 走査型オージェ電子分光法)
- 〔・XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, X線光電子分光法)
- 〔・ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, エスカ)
- ・UPS (Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy, 紫外光電子分光法)
- 〔・XFS (X-ray Fluorescence Spectroscopy, 蛍光X線分光法)
- 〔・TXRF (Total X-ray Reflection Fluorescence, 全反射蛍光X線分光法)
- ・PIXE (Particle Induced X-ray Emission, 粒子励起X線分光法)
- 〔・EPMA (Electron Probe Micro-Analysis, 電子線マイクロアナリシス)
- 〔・XMA (X-ray Micro-Analysis, X線マイクロアナリシス)
- ・ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy, 誘導結合高周波プラズマ発光分光法)
- ・OES (Optical Emission Spectroscopy, 光電測光式発光分光法)
- ・GD-AES (Glow Discharge - Atomic Emission Spectroscopy, グロー放電発光分光法)
- ・AA (Atomic Absorption, 原子吸光分析法)
- ・EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure, X線吸収端微細構造解析法)
- ・DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure, 回折吸収スペクトル微細構造解析法)

③励起子（プローブ）のエネルギー損失を測定する方法

- ・EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy, 電子エネルギー損失分光法)
- 〔・IBS (Ion Back Scattering, イオン後方散乱法)
- 〔・RBS (Rutherford Back Scattering, ラザフォード後方散乱法)
- ・ISS (Ion Scattering Spectrometry, 低速イオン散乱法)

④材料からの反射波を検出する方法

- ・LEED (Low Energy Electron Diffraction, 低速電子回折法)
- ・XRD (X-ray Diffraction, X線回折法)

⑤材料表面の観察

- ・SEM (Scanning Electron Microscopy, 走査型電子顕微鏡法)
- ・TEM (Transmission Electron Microscopy, 透過型電子顕微鏡法)

その重さを測定して構成元素を決定する。②は原子内の電子準位（エネルギー）またはその差を測定して、構成元素や、原子の状態または位置を決定する。③は照射した電子またはイオンが、材料原子を励起したり、散乱されたりしたときに失うエネルギーが、原子の電子準位や重さで決まることを利用する。④は照射した電子線やX線が材料により反射されて起こる回折が、材料の結晶性に敏感であることを利用する。

(以下本稿においては、慣例に従い各分析法をアルファベットによる略称で記した。)

3. 最表面分析法

(1) AES

【原理】高温の合金を低圧の酸素ガス中に置いたとき、表面の組成が時間と共にどう変わるかを知りたい。合金の破断面に微小な析出物があり、その組成が均一かどうか確認したい。このような要求に応じてくれるのがAESである。材料に高いエネルギーのイオンや電子、X線を当てると、そのエネルギーをもらって、図1のように材料原子の内殻電子がとび出し、電子の空席ができる。その電子より高いエネルギー準位の電子がこの空席に遷移し、余ったエネルギーを同じ準位の別の電子がもらってとび出してくる。この電子を発見者の名を冠してオージェ電子という。図1のオージェ電子はKLLオージェ電子であるが、余ったエネルギーを同じ準位の電子がもらう確率が大きいので、KLLオージェ電子（主に原子番号14程度までの軽元素）やLMMオージェ電子（主に原子番号12~40のやや重い元素）が多く観測される。工業的によく用いられる元素はほとんどこれらの原子番号の範囲に入るので、AESは最もよく使われる分析法の

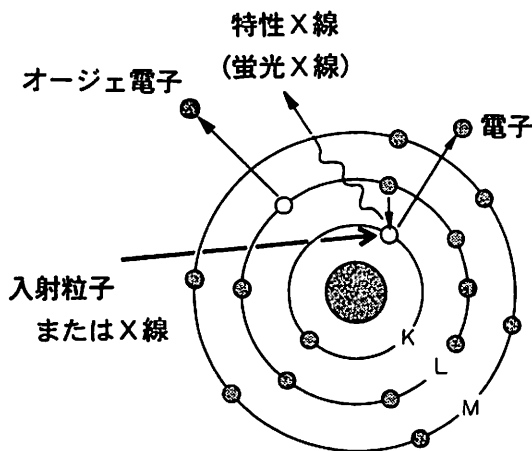


図1 原子構造のモデルと、粒子またはX線照射による電子およびX線の放出 (文献38) 図5より一部改作)

一つになっている。特に、通常の処理における表面の汚れや吸着物の主成分であるC, N, O に対して感度が高いことが、AESの有用性を高めている。

材料内部で生じたオージェ電子が材料中を移動すると、原子や電子との相互作用でエネルギーを失い、やがて静止する。生成時のエネルギーを持つオージェ電子の数は、1 nmの移動で数分の1程度に減ってしまう²⁾。そのため、表面にごく近いところで生まれたオージェ電子だけが、エネルギーを失わずに材料表面からとび出して検出される。これからAESが最表面層の分析法であることがわかる。

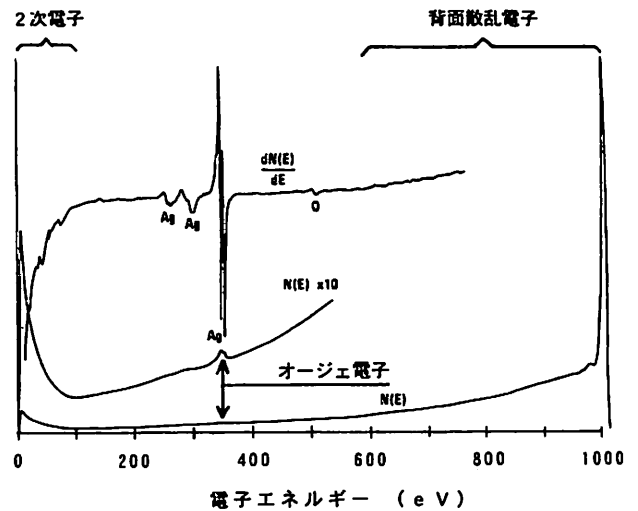


図2 Agに1000eVの電子を照射したときの電子エネルギースペクトル²⁾

図2は、1000eVの電子をAgに照射したとき、とび出してくる電子のエネルギースペクトル²⁾で、背面散乱電子（弾性および非弾性散乱）や2次電子がみられる。その中にオージェ電子も含まれるが、信号が小さくて主成分でも判別が難しい。しかしスペクトルの微分曲線(dN/dE)をみると、信号を明確に読み取ることができる。この理由でAESでは微分信号が使われる。

1次電子のビーム径をいくら小さくしても、材料中でビームが広がってオージェ電子を発生させるので、最小分析領域を1 nm程度より小さくすることはできない。

また材料表面の2次元元素分布を知りたいときは、その一定の領域を細いビームで走査しながら、特定元素のオージェ電子を検出して電子像を得る。この方法をSAMというが、感度はAESより約1桁低い。

【応用例】図3は、Nimonic 80A ボルト材の粒界破断面の介在物をAESで調べた結果³⁾である。小さい介在物の各部分を調べるため、1 μmφより細い1次電子ビームを用いている。母材の分析結果(a)と比べれば明らか

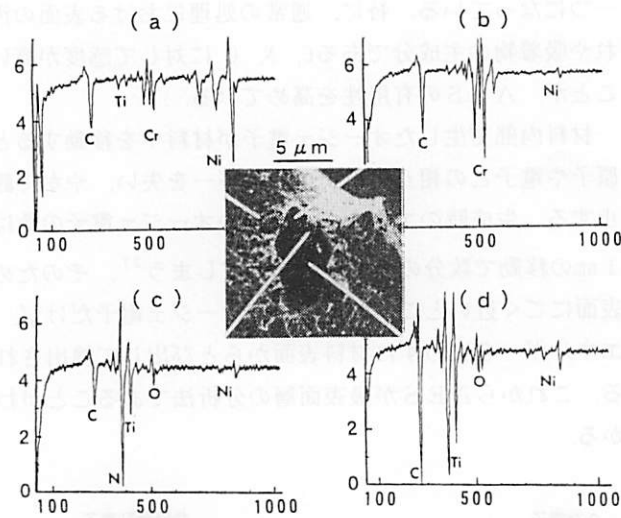


図3 Nimonic 80A の粒界破断面に現れた介在物の各部位のオージェ電子スペクトル³⁾

なように、介在物の(b)はCrリッチの領域、(c)はTiおよびNiリッチの領域、(d)はTiおよびCrリッチの領域で、介在物の部位により組成が大きく異なる点が興味深い。

金属材料のほか電子材料でも、例えば最適の熱処理条件を探ったり⁴⁾、蒸着膜電極のクラックの原因を調べたり⁵⁾するのにAESは重宝されている。

【感度】 上述のように、背面散乱電子の妨害が大きいこと、表面から1 nm程度以下の薄い表面層中で生じたオージェ電子しか検出されないこと、オージェ電子の生成確率があまり大きくないこと等により、AESの検出感度は表面分析法の中では低く、多くの元素で0.1~1%である。

【定量】 材料に当たった1次電子が、表面から少し内部の原子により背面散乱され、表面近くの原子からオージェ電子を放出させることがある。これは1次電子によるオージェ電子と異なる副次的なものであり、両者の区別ができないから、AESで定量分析する場合の誤差の原因になる。1次電子がどの深さの原子に散乱されるかは、母材の種類や照射条件で変わるので、正規のオージェ電子に対するこのノイズ成分の割合も一定ではないが、例えば数~10 keVの1次電子をFeに照射すると、ノイズは正規信号の半分程度に達する。それで標準試料に対する同条件での測定結果と比較して、未知試料の元素濃度を算定する。このほかオージェ電子の脱出深さに関する補正も加えれば、AESでは数%の誤差で定量することができる⁶⁾。

【深さ分析】 AES装置にはArイオン源が装備されていて、イオン照射しながら測定すれば、深さ分析を行うことができる。そのイオン電流密度は一般に 10^{-5} Acm^{-2} オーダーであり、エッチング速度が小さいので、AES

による深さ分析は表面からサブミクロン程度までの浅い領域に限られる。

(2) SIMS (IMA)

【原理】 ステンレスを酸洗いすると、メッキやスポット溶接の歩留まりが悪い。どうすればよいか。合金の表面から深さ数 μm まで、元素の濃度分布を正確に測定したい。Feの構造材が破断したので、破断面の最表面に、どんな微量元素がどのように分布しているか知りたい。小さい結晶粒から成る合金の粒界面にある元素を知りたい。このような場合にSIMS (シムス) は最も的確に答えを出してくれる。数100V~20kVに加速したイオンを真空中で材料に当てると、図4のように、材料中でイオンと原子、および原子同士の衝突が多数起こり、表面から浅いところにあった原子がとび出してくる。これらの大部分は励起された中性原子であるが、1~数%が正または負にイオン化している。また図4のように、材料の構成原子がいくつかかたまっても出てくることもある。図4の現象をスパッタリングという。SIMSでは材料にイオンを照射し、また材料からイオンを取り出すので、前者を1次イオン、後者を2次イオンとして区別している。1次イオンとして通常 Ar^+ 、 O_2^+ 、 Cs^+ 、 Ga^+ 、 In^+ が用いられる。

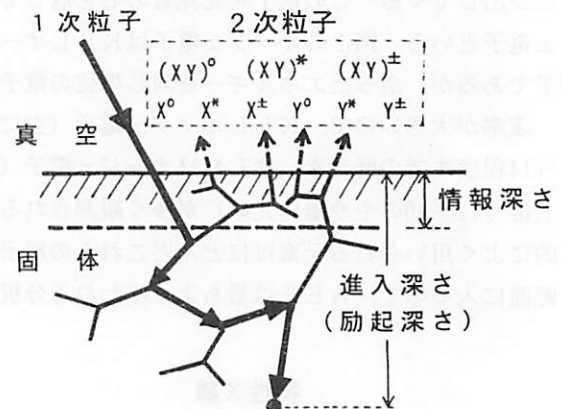


図4 固体表面のイオンスパッタリングによる2次粒子放出機構

【装置】 SIMSは、2次イオンの重さを計測(質量分析)することにより、材料を構成する元素の種類と含有量をしらべる方法である。1次イオンを細く絞って微小部分分析をする方法を特にIMAという。SIMS装置の構成を図5に示す。質量分析器にはセクター電磁場型、四重極型、飛行時間型がある。四重極型はイオン透過率が高く、質量数が1000程度までの広い範囲のイオン検出に有効である。イオンの飛行時間により質量分離を行う飛行時間型は、質量数の制限がないので特に重いイオン

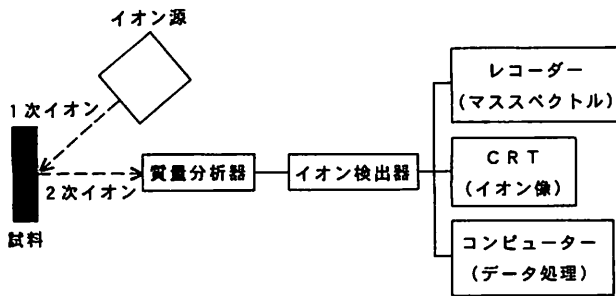


図5 SIMS装置の基本構成

に向いており、有機分子の分析に盛んに用いられるようになってきた。

【特徴】SIMSの特徴を以下に要約する。

- ①検出感度が高い。(正イオンになりやすい微量元素は O_2^+ 照射, 負イオンになりやすい元素は Cs^+ 照射により分析する⁹⁾.)
- ②微小部分分析ができる。(分析できる領域の大きさは, Ar^+ , O_2^+ , Cs^+ 照射の場合で直径100nm, Ga^+ , In^+ 照射では10nmオーダーである.)
- ③最表面層の分析を行う。
- ④絶縁物でも分析できる。
- ⑤薄膜の分析ができる。(固体中での透過性が高い電子ビームやX線を用いる分析法では, 薄膜を載せている下地からの信号が大きいので, 薄膜の部分のみから信号を得ることは難しい。SIMSでは, 材料表面の, 厚さ数原子層の領域から出たイオンのみを検出するので, 薄膜も一般材料と同じように扱うことができる.)
- ⑥全元素の分析ができる。
- ⑦試料の前処理が不要で所要時間が短い。
- ⑧2次元および3次元の元素分布が得られる。
- ⑨同位体比の測定ができる。
- ⑩破壊分析である。(分析により, 材料表面の該当箇所は元の状態でなくなるので, 同一箇所をいくつかの方法で分析するときは, SIMSを最後にする.)
- ⑪2次イオン生成過程が複雑で, 標準試料がないときの定量分析に問題がある。
- ⑫元素による感度差が大きい。(感度差は4桁以上もあり, 感度の低い元素を極微量まで分析するには, 1次イオンの選定や1次イオンを含む分子イオンの検出など, 一定の経験と工夫が必要である.)
- ⑬結合状態の分析や結晶性の解析は一般に困難である。

【元素の深さ方向分布】無機材料では, 表面に別の材料を被覆したり, 表面から深さ方向に元素濃度を変えたりして, 例えば耐摩耗性や耐食性を増したり, 材料に特別な機能を持たせたりすることが多い。SIMSでは, 原子層をスパッタリングで取り除きながら分析するので, 他の分析法のように別のイオン源を取り付けなくても自

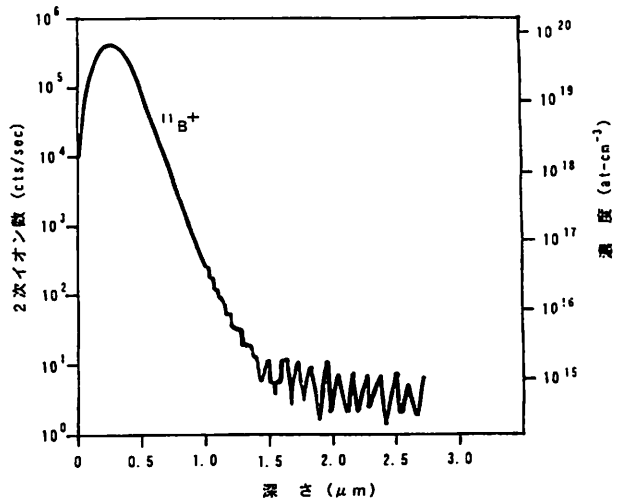


図6 BF_2^+ をイオン注入したSiウエハー中のBの深さ分布 (SIMSによる)⁷⁾

動的に深さ分析ができる。

図6は, BF_2^+ をイオン注入したSiウエハー中の, Bの深さ分布をSIMSによって測定した結果⁷⁾である。表面から深さ約0.25 μm の位置に極大をもつガウス分布が, 濃度100ppbの領域まで観測されている。このように4桁以上におよぶ濃度差の確認は, 感度が高いというSIMSの特長を生かした利用法の一つである。

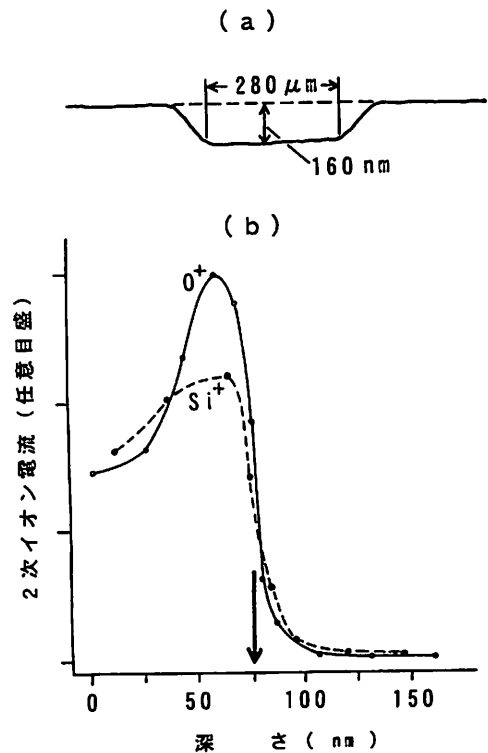


図7 (a)Siウエハーの Ar^+ (7 keV, $1 \times 10^{-4} Acm^{-2}$, 27分) 照射により生じたクレーターの形状, (b)Siウエハー自然酸化層のSIMSによる深さ分析結果。矢印は酸化層と未酸化Siの界面の推定位置を示す。

切り出したSiウエハーの表面には、空気中で厚さ約75nmの自然酸化膜ができる。これに Ar^+ を照射して求めた深さ分析の結果を図7に示す。(a)は、均一の Ar^+ ビームを長時間同じ位置に当てたとき生じたクレーターの表面粗さ計による形状である。深さは約160nm、底部の直径は約280 μm である。(b)は、イオン照射中に測定した Si^+ および O^+ の変化で、自然酸化層の厚さから逆算して、矢印の位置が酸化層と下地との界面である。矢印より右側の O^+ は、酸化層中の酸素がイオン照射により内部に押し込まれたことに起因する。酸化層がなくなったところで Si^+ も急減するのは、Siのイオン化が、共存する酸素によって強く促進される結果である。図7で用いたような均一なイオンビームは得にくいので、通常はビームを走査しながら2次イオン電流を測定して深さ分析を行う。

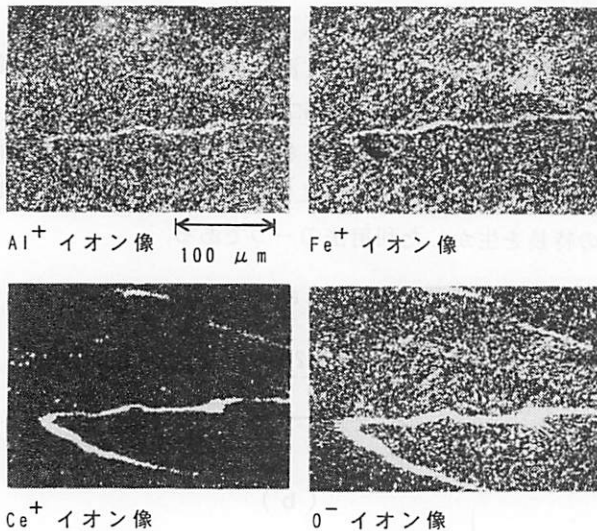


図8 合金鋼粒界領域の2次イオン像(輝点が元素の存在を示す。)⁸⁾

【元素の2次元分布】材料中の元素濃度が既知であっても、その値が深さ方向に一定であるとは限らないし、材料中のある面内にその元素が均一に分布しているという保証もない。元素の深さ方向分布は、上述したようにSIMSが得意とする対象であるが、2次元分布も、イオン像を利用して容易に調べることができる。試料表面の一定の領域を細いイオンビームで走査しながら、特定の元素のイオンを検出すれば、その元素がその領域内でどんな分布をしているかがわかる。図8は、合金鋼の約300x200 μm の領域のイオン像⁸⁾で、S字形の結晶粒界が見える。母材であるFeおよびAlの分布は均一であるが、O(酸素)は粒界に多く集まっており、Ceは粒界のみに集中している。Ceは脱酸剤として添加されるもので、イオ

ン像からその働きを確認することができるが、0.59%のCeでは、結晶粒内の酸素を十分脱酸するに至っていないといえる。このように、イオン像により元素の2次元分布を知ることもSIMSの有効な利用法の一つである。

なお現在では液体金属イオン源の採用で、サブミクロンの直径の1次イオンビームが得られるようになり、イオン像の画質が著しく向上した。

【定量分析】元素分析においては、元素名の特定だけでなく、含有量も知りたいという希望が大変強い。しかしSIMSの定量分析技術は、まだ十分確立されたとはいえない。SIMSの定量が難しい理由は、イオン化率の元素による差が4桁以上に及ぶこと、同じ元素でも、どの元素と結合しているかでイオン化率が変ること(これをマトリクス効果という)、材料表面の状態、特に酸素の量が測定条件によって異なり、それがイオン化率を大きく左右していること、イオン生成機構がわからないこと等である。そのため検量線法で定量しても、相対誤差を10%以下にするのが難しいほどである。また2次イオン数と濃度の比を特定元素と比較する相対感度係数法による定量では、誤差100%程度、すなわち測定値が真値の1/2~2倍の範囲にある場合が多い⁹⁾。

検量線法と相対感度係数法は比較的手軽であるが、いくつかの標準試料が必要である。試料の組成が不明のとき、或いは他の添加元素の濃度が高くて、検量線法が使えないとき、標準試料なしで定量ができれば大変便利である。そのためには2次イオン生成機構が明らかになっていなければならないが、これまでに提案されている多くの機構¹⁰⁾には決定的なものがない。そのいくつかが関与しているように思われ¹¹⁾、しかも測定条件や試料によって有力な機構が変わると考えるのがよい¹²⁾。これらのことから筆者らは、試料が1つしかないときでも使える定量法として、局所熱平衡プラズマモデルに基づく計算法を取り上げ、いくつかのタイプの材料について定量の可否を調べてきた。

この定量計算法では、試料表面のイオン照射部に熱平衡プラズマが生じ、プラズマ中のイオン化率に応じて、各元素の2次イオンがとび出すと仮定する。厚い濾紙に通常のSIMSの条件でイオンビームを当てると、その部分が瞬時に黒化することから考えて、この仮定はあながち不当とはいえない。それで筆者らは、表面のイオン照射部で、系全体がプラズマになっていなくても¹³⁾、スパッタされた原子とイオン、および電子の状態だけでも、熱平衡プラズマに近づけることができれば定量も可能であると考えた。それを検証するため、数種類の材料について、測定条件を選び、定量の限界を調べた。まず最初に、2次イオン数から元素濃度を計算する方法を改善した¹⁴⁾。その上で材料の種類ごとに、組成既知の材

料に対して種々の条件で2次イオン数を測定し、上記仮説に基づく濃度計算を行って、元素濃度をどこまで化学分析値に近づけることができるかを調べた。

表2 低合金鋼のSIMS-局所熱平衡プラズマモデルによる定量分析結果¹⁵⁾

元素	化学分析値	SIMS値	相対誤差 (%)
Al	0.0901	0.0222	-75
Si	0.881	0.628	-29
Ti	0.0272	0.0319	17
V	0.0132	0.0134	1.3
Cr	0.796	0.562	-29
Mn	0.682	0.629	-7.8
Fe	95.6	95.9	0.32
Ni	1.80	2.08	16
Cu	0.0324	0.0320	-1.1
Mo	0.0643	0.0758	18

(各元素濃度 : at %)

結果の一例として、低合金鋼に対する化学分析値と筆者らが求めた計算値、およびその相対誤差を表2に示す¹⁵⁾。Alを除く全元素の濃度が30%未満の誤差で求められており、定量が難しいSIMSとしては高い精度を得ているといえる。また濃度が小さい元素でも、精度の点で他と遜色がないことは特筆すべきで、微量元素の分析を得意とするSIMSの定量としては、好ましい結果である。筆者らは、このほかにNi-Cr合金¹⁶⁾やステンレス¹⁷⁻¹⁸⁾についても同様の結果を得ている。ここに述べた3種類の材料では、O₂⁺を照射したり、酸素雰囲気中でAr⁺を照射したりすることにより、1次イオン照射部に存在する酸素の量を多くするほど、各元素のイオン化が促進され、局所熱平衡プラズマにより近い状態になる結果、定量精度が高くなるといえる。

筆者らはAlを母材とする合金でも良好な結果を得ているが、Cu合金についてはまだ成功していない。

【Static SIMS】 大きい有機分子や生体分子は、高エネルギーのイオンが当たると原子間結合が切れて壊れやすいが、1個のイオンの衝撃でバラバラになることはない。それゆえ、スパッタリングによって分子が下地から離れ、イオン化してとび出すまでの間に受けるイオン衝撃の回数を減らせば、分子の形を保ったイオンを検出できる可能性が高くなる¹⁹⁾。また無機材料でも、表面に1原子(分子)層程度しかない微量のものを検出するには、イオン衝撃の回数を減らして、測定時間中にそれがなくならないように工夫しなければならない¹⁹⁾。

この考え方で、1次イオンの電流密度を、上に述べてきた測定モードより1桁以上低くし、同時にエネルギーも数分の1以下に下げて照射する方式を静的(Static) SIMSと呼ぶ。これと区別するため通常のSIMSを動的(Dynamic) SIMSと呼ぶこともある。両者の区分は厳密ではないが、表3²⁰⁾が概略の目安である。

Static SIMSで有機分子(Mとする。)を分析すると、分子が壊れたことによる種々のフラグメント(CH₃、C₂H₅、OH等、壊れた分子の”破片”といえるもの)とともに、(M±H)[±]や(M-COOH)[±]などの2次イオンが多く検出される²¹⁾ので、それらを手がかりにして分子の形を推定する。この方法で多くの分子が分析されている¹⁰⁾が、飛行時間型質量分析器の導入で、分子量の大きい分子の高感度分析が可能になってきており、今後多くの分野で活用されるだろう。

上述したように、Static SIMSは無機材料でも有用で、表面の極微量元素を調べたり、金属の酸化²²⁾や薄膜蒸着の最初期がどのような過程を経るか²³⁾を検討するのに用いられている。

(3) SNMS

数100V~20kVに加速したイオンによる材料表面のスパッタリングでは、材料の構成原子の大部分が中性のままとび出しており、SIMSではそれを全て捨ててしまっ

表3 Dynamic SIMS と Static SIMS の区分の目安²⁰⁾

		Dynamic SIMS	Static SIMS
1次イオン	制御系	高精度の収束・加速系	複雑なレンズ系不要
	ビーム径	0.5 μm ~ 1 mm	数100 μm ~ 数mm
	電流密度	10 ⁻⁴ ~ 10 ⁻³ Acm ⁻²	10 ⁻⁹ ~ 10 ⁻⁶ Acm ⁻²
	エネルギー	3 ~ 20 keV	0.5 ~ 3 keV
	照射角	0 ~ 45°	0 ~ 70°
試料室真空度	10 ⁻⁸ ~ 10 ⁻⁵ Pa	10 ⁻⁶ ~ 10 ⁻⁴ Pa	
質量数	数100まで	数1000まで	
質量分解能	数100 ~ 数1000	数100 ~ 10000	

ている。これらが、イオンを照射した材料表面近傍に留まっているときに、そこにレーザー光を当てたり、磁場で電子ビームを閉じ込めて、原子と衝突させたりすることにより、少しでもイオン化できれば、質量分析に利用できる。この方法をSNMS、またはポストイオン化SIMSという。イオン化の割合が高いほど、SIMSに比べてさらに感度が高くなると期待されるが、現状では、その割合があまり高くない一方で、SIMSでも、1次イオン種の選定や照射条件の最適化により、2次イオン数を多くすることができるので、期待どおりの感度向上には至っていない。

一方定量に関しては、特定元素（例えばFe）に対する相対感度係数がほぼ一定であることを利用して、かなり良い結果が得られており、SNMSは定量では有望と思われる²⁴⁾。ただ材料に含まれる元素によりスパッタリング速度が大きく異なる場合²⁵⁾や、スパッタ粒子の角度分布が組成によって変わる場合²⁶⁾等では、まだ克服しなければならない問題も多い。

(4) XPS (ESCA)

Feの酸化物には①Fe₂O₃（赤褐色）、②Fe₃O₄（黒色）、③FeO（黒色）等がある。試料が一種類の酸化物のみから成るときは、色の違いで①と②は区別できるが、②と③の区別は難しい。一方酸化がわずかしか進んでいないときや、他の化合物と混在しているとき等、色の違いによる区別ができない場合、酸化状態の違いを機器分析で見分けられないだろうか。それを可能にするのが以下に述べる分析法である。

材料にX線を当てると、そのエネルギーを直接もらって、材料の構成原子から光電子がとび出す（図1）。図1ではK電子の放出を示したが、L電子やM、N殻の電子も勿論出てくる。光電子のエネルギーは、当てたX線のエネルギーと、光電子を原子に束縛していたエネルギー（結合エネルギー）との差にほぼ等しいので、光電子エネルギーの測定から結合エネルギーが得られる。それ

は元素固有の量であるから、これにより元素分析ができる。この方法をXPSまたはESCA（エスカ）と呼ぶ。図9は、酸化Si膜の光電子スペクトル²⁷⁾で、膜の主要構成元素のピークがみられる。ピークが現れる結合エネルギーから元素を判定する。

測定される光電子数を表す式に、標準試料を用いて得た装置定数やパラメータを代入して計算すれば、数%の相対誤差で定量分析もできる。X線は材料表面から深くまで入り込むが、光電子はごく浅いところからしか脱出できない²⁹⁾ので、XPSで分析できるのは厚さ数nmの最表面層である。Ar⁺によるスパッタリングを続けながら測定すれば、深さ方向分析もできるが、せいぜい0.1 μm程度の深さまでである。

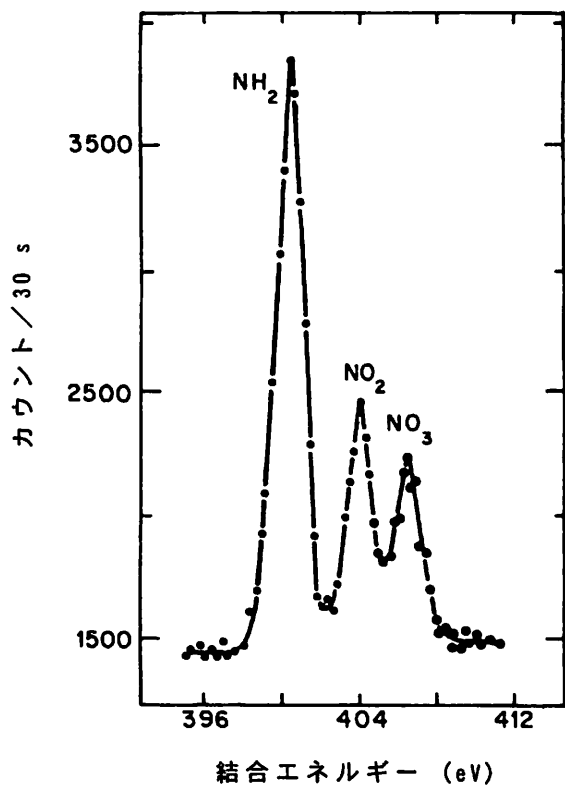


図10 trans- [Co(NH₂CH₂CH₂NO₂)₂] NO₃分子のN1s光電子スペクトル³⁰⁾。(N1s準位の化学シフトを表す。)

ところで、固体材料や分子中の原子は、必ず他の原子と結合している。結合により、原子内の電子状態は孤立しているときと異なるものになるので、K、L、M等の電子の結合エネルギーも、孤立原子のものとは違ってくる。これを化学シフトと呼ぶ。シフトの大きさは、結合の数および結合相手の元素の種類により変わる。図10は、trans- [Co(NH₂CH₂CH₂NO₂)₂] NO₃分子中のNから放出された1s電子のエネルギースペクトル³⁰⁾である。同一分子中でも、Nの結合状態が3種類あるので、それに対応

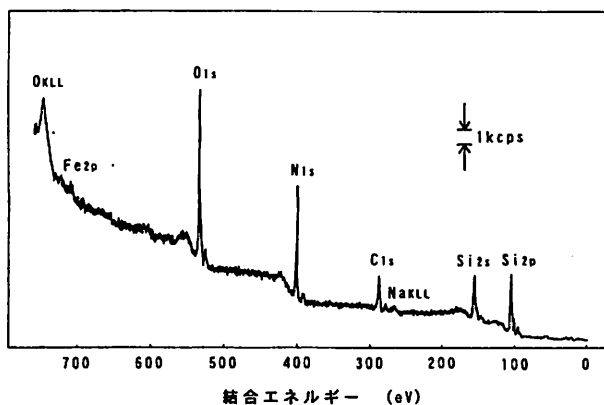


図9 酸化Si膜の光電子スペクトル²⁷⁾

して、Ni_s電子の結合エネルギーが少しずつ違っている。別の測定から、NH₂、NO₂およびNO₃のNi_sピークが現れる結合エネルギーがわかっているので、各ピークがどのNによるものかが、図中の記載のように判定できる。1つの元素が、材料や分子の中で、どういう化学結合状態にあるかを明確に識別する分析は、ほとんどXPSの独壇場で、この特長を活かすのがXPSのもっとも有効な使い方である。とくに最近では、モノクロメータを通して単色のX線を当てることにより、化学シフトのわずかの違いを判別し、化学結合を正確に判定できるようになっている。

現実的な材料の状態分析をXPSで行った例を図11に示す²⁷⁾。これは、電着Sn溶融光輝度化処理、およびクロメート処理をしたSnメッキ鋼板の表面を、Ar⁺エッチングで少しずつ削りながら測定したSnおよびCrの光電子スペクトルである。破線はそれぞれ、記載した化学結合を表す光電子の出現位置である。図より、表面はSnO₂およびCr₂O₃から成るが、Snは、表面から深くなるにつれて急速に酸化の度合いを失って金属Snになるのに対し、Crは、Cr₂O₃からやや還元された状態のまま層をなし、6分のスパッタリングでその層がほぼ削り取られたことがわかる。このように、結合状態の深さ方向の変化もXPSで調べることができる。

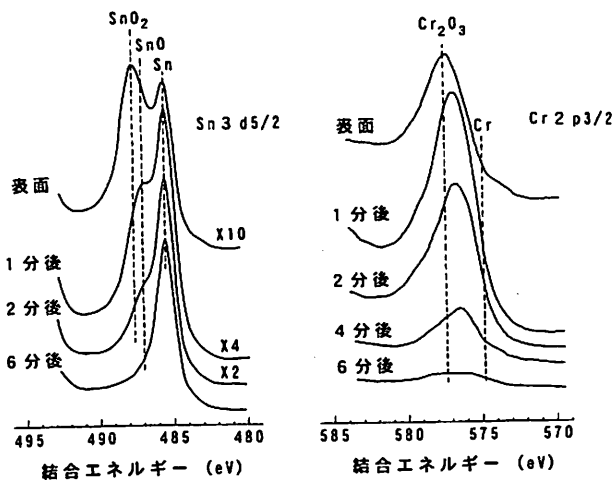


図11 電着Sn溶融光輝度化処理およびクロメート処理をしたSnメッキ鋼板の、Ar⁺エッチングによるSnおよびCrの光電子スペクトルの変化²⁷⁾。破線は図示した化合物のSnまたはCrの光電子が現れる位置を示す。

(5) AP-FIM

HeやNeガス中で、針状電極と対向電極(スクリーン)の間に直流高電圧を印加すると、電極先端の原子ステッ

位置に特に高い電界が生じ、そこでイオン化したHeやNeが、高電圧で加速されてスクリーンを光らせる。こうしてスクリーンには電極先端の原子分布の像ができる。個々の原子を簡単に観察できるこの装置を電界イオン顕微鏡(FIM)という²⁸⁾。高電圧をさらに少し高くすると、電極先端表面から1原子層ずつ蒸発が起り、原子がイオンとなってスクリーンに向かう。それでスクリーンに小穴をあけ、その後ろに置いた飛行時間型質量分析器で、穴を通ってきたイオンの質量分析をすれば、針状電極表面の原子1個がどんな元素であったかがわかる。これを繰り返せば、電極先端の特定の原子位置で、表面から深さ方向の元素分布を、1原子層ずつ調べることができる³¹⁾。この方法は元素の軽重も問わず、まさに究極の元素分析法である。1~数nmで構造や組成が変わり、しかも軽元素を含む各種の超微結晶軟磁性材料や高密度記録用合金薄膜の分析に威力を発揮している³¹⁾。針状電極先端という制約は、金属以外の材料には不利であるが、リソグラフィとマイクロエレクトロポリッシング技術を組み合わせて、厚さ2μm程度の薄膜からも試料を作ることができるようになっており³²⁾、今後利用が広がると思われる。

4. 表面層分析法

(1) XFS, TXRF

材料を壊すことなく、手軽に短時間で定量分析したいとき、これに最も適した方法はXFSである。材料にX線を照射すると、入射角(材料表面の法線と入射方向のなす角)と等角度にX線が反射される。また材料内部に入ったX線は材料の構成原子に吸収され、その元素に特有な波長の蛍光X線が放出される。蛍光X線の波長と強度を測定するのがXFSで、感度、操作性等の理由により、照射X線の入射角は通常あまり大きくしない。そのためX線は表面から最大100μm程度の深さまで侵入し、その厚さの層全体から信号が出てくる。

原子からのX線放出にはマトリクス効果がなく、また材料内部で発生した蛍光X線が表面に出るまでの吸収についても、計算方式が確立されているので、標準試料がなくても高い精度で定量ができる。但しその定量値は、表面から深さ数10μm程度までの層の平均値であるから、濃度が均一な試料でのみ意味を持つ。したがってXFSはバルク分析法の中に入れるべきであるが、TXRFと対比する必要からここに述べた。

一方表面付着物や、材料の厚さ数nmの表面層を分析したいときは、X線の入射角を大きくとって、材料表面にほぼ平行にX線を照射し、表面に垂直な方向に検出器を置いて蛍光X線を測定する(図12)。上記の反射X線

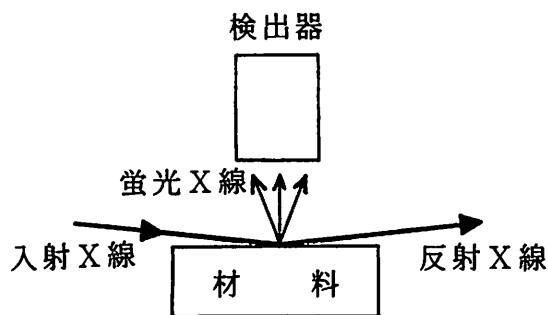


図 1 2 TXRFの測定原理

は、蛍光X線の測定の邪魔になるノイズ成分であるが、図12のようにすれば、その割合を減らすことができるので、最表面層の微量元素分析が可能になった。これはTXRFと呼ばれ、手軽さ、感度の高さ、高い定量性に加えて、付着物や表面層の分析ができること、装置が比較的安いこと等の特長をもつため、近年特によく使われるようになってきた。

(2) EPMA (XMA)

透過型電子顕微鏡 (TEM) では、少しでも厚い材料の高分解能観察ができるように、加速電圧が200kV以上のものが主流になっている。また観察だけでなく、分析も同時にできるようにX線検出器を搭載したものも多い。これは、観察と同時に、図1で示した特性X線による元素分析を行うもので、分析機能付透過型電子顕微鏡 (分析電顕) という。

一方走査型電子顕微鏡 (SEM) は、端緒からすでに60年、商品化されて盛んに用いられるようになってからでも30年を経過し、電子ビームを細く絞って材料に照射する技術は十分な蓄積がある。SEM像観察のために電子ビームを照射すると、材料から特性X線が出るので、その波長から元素の種類を、強度から元素の濃度を調べることができる。この分析法がEPMA (またはXMA) である。これは原理的には、SEMにX線検出器を取り付けたもので、SEMと共に発展普及し、現在最も広く使われる分析法の一つになっている。

照射した電子が、材料中の電子や原子核で散乱されることによるカスケードは、通常の照射条件では、横方向にも深さ方向にも1~数 μm の広がりをもつ。そのため、電子ビームを細く絞れば絞るほど、分析領域がどこまでも小さくなるというわけではなく、軽元素では1 μm 、重元素では数 μm までが限度である。検出される特性X線は、厚さ1 μm 程度の表面層中で発生したもので、分析結果はこの層の平均値とみなすべきである。それゆえ最表面やバルクの分析はできない。また元素の検出下限は、波長分散型X線検出器を用いたとき50~100ppm、エネルギー分散型では1500ppm (0.15%)~2000ppm (0.20%) である。

このように分析領域に関しても、また感度においても他の分析法より優れているとはいえないのに、EPMAが最も広く用いられている理由の一つは、高精度の定量分析が容易にできる点にある。定量精度を下げる要素、すなわち、照射した電子が、材料中の原子を励起せずに、反射電子として材料の外にとび出すことによる損失 (原子番号(Z)補正)、材料内で発生した特性X線が、表面から出てくるまでに吸収されることによる損失 (吸収(A)補正)、特性X線による材料原子の励起で、2次的に放出される蛍光X線の除去 (蛍光(F)補正) の3つについて、理論式および実験式がほぼ確立されており³³⁾、それを組み込んだ定量計算プログラムが装置に搭載されているので、命令を入力するだけで、誤差1%オーダーの高い精度で元素濃度を求めることができる。この方法による鉄鋼 (ステンレス) 試料SRM 348の定量分析結果を表4³⁴⁾に示す。多くの元素で化学分析値 (真の値) に十分近い濃度が得られており、誤差がやや大きい元素でも実用に耐える値になっている。また同系統の標準試料が複数あれば、検量線法でも同程度の高精度定量分析ができることはいうまでもない。このように、大きさ数 μm 領域の高精度定量分析が簡単にできる点は、EPMAの優れた特長である。

表 4 鉄鋼試料SRM 348のEPMAによる定量分析結果 (ZAF補正)³⁴⁾

元素	化学分析値	EPMA値
Al	0.23	0.25
Si	0.54	0.55
Ti	2.24	2.12
V	0.25	0.23
Cr	14.54	14.66
Mn	1.48	1.39
Fe	53.3	53.21
Ni	25.8	25.98
Cu	0.22	0.33
Mo	1.3	1.29
合計	99.90	100.00

(各元素濃度 : wt %)

EPMAの便利な使い方に像の利用がある。SEMと同様、材料表面のある領域を電子ビームで走査しながら特定元素の特性X線を検出すれば、領域内のその元素の分布が像として得られる。図13は18-8ステンレス鋼 (組成を図中に示す) に生じた、大きさ数 μm の析出物近傍のX線像³⁵⁾である。Tiは析出物全体に分布するが、

Cは周辺部に、Nは中心部にみられる。このことから析出物の周辺部はTiC、中心部はTiNであることがわかったわけで、両者が固溶し合っているとする従来の説が覆された³⁵⁾

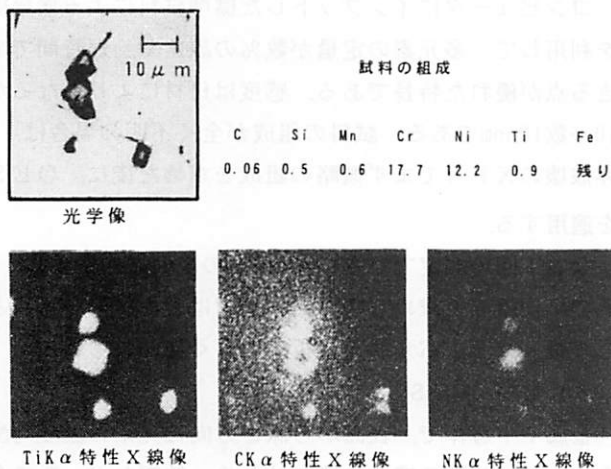


図 1 3 18-8ステンレスの析出物の光学像およびTi, C, Nの特性X線像³⁵⁾

この他、波長分散型X線検出器を用いると、高い分解能で特性X線のスペクトルが得られるので、ピークのわずかなシフトを見分けることができる。特性X線の波長は、原子のエネルギー準位の差に対応するので、他の原子との化学結合状態が違えば、2つの準位のシフトの違いがピークのシフトとして現れる。このことを利用してXPSと同様の結合状態分析ができる³⁶⁾。これはXPSを補完するEPMAの有効な使い方である。

なおEPMAに関する詳細は文献36)を参照されたい。

(3) EXAFS, DAFS

材料にX線を当てると、材料中の原子から図1の機構で放出された電子が波として周辺に伝播し、隣接原子で散乱されて、散乱波として戻ってくる。このとき同じ原子から別の電子が放出されて、波として広がっていくと、散乱波との干渉が起こる。こうして原子周辺の電子分布、つまり電場が定常状態から変動すると、原子のX線吸収確率にも変動が現れる。それゆえ、当てるX線のエネルギー(波長)を変えていくと、その変化が原子からとび出す光電子のエネルギー、したがって干渉の程度に反映され、X線吸収端から高エネルギー側約1 keVの範囲に、図14のように吸収係数の振動が現れる。この振動をフーリエ変換すると、当該原子からみた最近接原子の種類、個数および距離が得られる³⁷⁾。これがEXAFS(エグザフス)で、原子間距離、すなわち材料中の局所構造が、きわめて正確に求められる点が高い特長である。

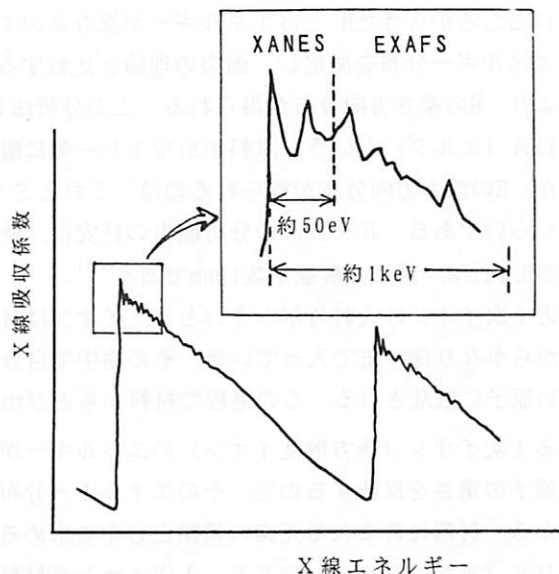


図 1 4 材料中の原子によるX線吸収スペクトル(概念図)

同様にX線の回折強度スペクトルの解析からは、EXAFSに加えて材料の長周期構造もわかるので、微量元素の空間的配置、ならびにその周辺の局所構造が解析できる³⁷⁾。これがDAFSで、材料中の原子配置を調べる究極の方法といえる。

なおこれら2つの方法では、一般に軽元素にはK吸収端、重元素にはL吸収端が用いられる。また吸収端のごく近傍(高エネルギー側約50eVまで)にも、X線吸収スペクトルの振動が現れる。これを用いて、当該原子と周辺との化学結合状態を解析する方法(XANES, エグザネス)もあるが、まだ上記2法ほどには発展していない。EXAFSおよびXANESは、ともにX線吸収の微細構造を調べるので、両者を併せてXAFS(X線吸収微細構造解析)という。

(4) ERDA, RBS, PIXE

10⁶V(MV)オーダーの電圧で加速したイオンを材料に当てると、イオンの入射角(材料表面の法線からの角度)に応じて色々の信号が得られる。イオンエネルギーが高いので、イオン照射による材料表面層の破壊はあまり起こらず、微量の試料で短時間に、深さ方向分布を含む分析ができる。

入射角が大きいとき、イオンは材料の内部まで入らず、ごく表面の原子で散乱される。同時に、イオンと同等またはそれより軽い原子が表面層中にあれば、それをイオンとして叩き出す。通常、1次イオンとしてHe²⁺を用いるので、Hの分析に都合がよい。Siウエハー中のHを調べる場合、Si原子はHe²⁺衝突の影響をほとんど受けず、Hのみが検出される。散乱され、表面からやや内部に入ったHe²⁺によって、内部からもH⁺が出てくるが、表面近く

の浅いところからきた H^+ とはエネルギーが異なるので、 H^+ のエネルギー分布を測定し、衝突の理論と比較することにより、 H の深さ方向分布が得られる。この分析法をERDA（エルダ）という。試料がSiウエハー等に限られるが、 H の深さ方向分布が得られるのは、これとSIMSぐらいである。ERDAの分析能力の目安は、検出下限が0.1at%、深さ分解能が数10nmである³⁸⁾。

他方1次イオンの入射角が小さいとき、イオンは材料表面からかなり深くまで入っていき、その途中で自分より重い原子に散乱される。この過程で材料からとび出してくる1次イオン（後方散乱イオン）のエネルギーが、相手原子の重さを反映するので、そのエネルギー分布の解析から、材料に含まれる元素の種類と分布を求めるのがIBS（またはRBS）である。1次イオンが材料中で分散するので、1 μ m以下の超微小領域の分析はかなり難しい。また重元素の識別が難しい欠点もある。これらの欠点にもかかわらず、IBSがよく用いられるのは、標準試料がなくても、かなりの精度で微量元素の定量分析ができるからである。

軽元素については、1次イオンを後方散乱する確率が小さいので、イオンと核反応を起こさせ、発生する α 粒子や γ 線を高感度検出して、数10ppmの感度を得ている。

材料が結晶の場合、低指数方向の近くで角度を変えながら1次イオンを照射して、後方散乱イオンのエネルギー分布を解析すれば、材料表面層の結晶性がどの程度乱れているか、不純物原子が格子の位置にあるのか、または格子間にあるのか等を調べることができる。これはIBSの独壇場である。

またIBSと同様、 10^6 eV(MeV)オーダーのエネルギーで照射したイオンが、材料内で多数回の散乱を受け、イオンエネルギーが低くなると、材料原子から特性X線が放出される。これを検出して元素分析を行う方法がPIXE（ピクシー）である。これも超微小部分分析はできないが、連続X線が少ないので、XFSやEPMAより1桁程度感度が高い。PIXEで波長分散型X線検出器を使えば、元素数は限られるが、材料原子の化学結合状態を調べることができる。

以上の3つの方法は、やや大型で高価ながら1つの装置で兼用でき、その装置も市販されているので、ここでまとめて述べた。

(5) OES

微小部分分析や深さ方向分析は必要としないが、金属材料中の多元素を、かなりの高精度で定量分析したい。それも製造ラインから日常的にサンプリングして、組成の変動を監視しなければならないので、試料の数は多い。この目的にかなうのはOESである。Ar中でスパーク放電させると、試料表面の約6mm ϕ の領域内で、毎秒数100

回のスパークが起こる。その部分の表面が高温になって試料原子が蒸発し、スパーク中で励起されて、元素特有の光を放出する。これを分光するのがOESである。最も手軽な金属材料の分析法としてJISで公認され、広く用いられている。

コンピュータにインプットした標準試料による検量線を利用して、多元素の定量が数%の誤差で、短時間でできる点が優れた特長である。感度は母材により異なるが、10~数10ppmである。試料の組成が全く不明の場合は、非破壊のXFSでまず概略の組成を求めた後に、OESを適用する。

なお1回の測定で厚さ10 μ m程度の表面層が蒸発し、その平均組成を求めるので、本稿では表面層の分析法として扱ったが、バルクの分析にも多く使われている。

(6) GD-AES

金属や半導体で、表面から深さ方向に元素の濃度勾配を作って、特別の機能を持たせたり、鉄鋼など一般の金属材料の表面に厚さ数 μ mの多層膜をつけて、新しい機能を持たせた”複合材料”が多く使われるようになってきた。これらを作るときの最適条件を決めるには、深さ10~20 μ mまでの深さ方向分析が重要になる。この目的に最もかなっているのはGD-AESである。Ar雰囲気中で、試料と対電極（陽極）の間でグロー放電を起こすと、 Ar^+ 衝撃によるスパッタリング（3-（2）参照）で試料原子が飛び出し、グロー中の高エネルギー電子で励起されて元素特有の光を出す。そのスペクトルを分光して試料中の元素とその量を判定する。

このようにGD-AESは、試料を削りながら分析するので、多元素について上記の深さ方向分析が数10秒~数10分でできる点が最大の特長である。深さ分解能（深さの曖昧さ）は0.5 μ m程度である。標準試料があれば定量も容易である。感度は、均一試料では0.01%オーダー、深さ分析では”ため込み”をせずに、刻々データを取らねばならないので0.1%オーダーである。またグロー放電の広がり直径数mmになるので、分析領域もその大きさとなり、微小部分分析はできない。

図15はGD-AESで求めたカラートタンの各元素の深さ分布³⁹⁾を示す。鉄板の上にZnメッキ層、クロム燐酸処理によるクロム燐酸の層、クロメートの層がこの順に載っており、さらに最表面に厚さ約10 μ mの塗膜があることがわかる。既知試料において、予測される表面の層構造と測定結果が完全に一致することから、GD-AESの高い深さ分析能力が確認できる。最近の装置では高周波電圧によりグロー放電をさせるので、この試料のような、最表面に絶縁膜があるものでも支障なく分析ができるようになった。GD-AESは実用的に大変有用な分析装置である。ことに10~20 μ mまでの深さ方向

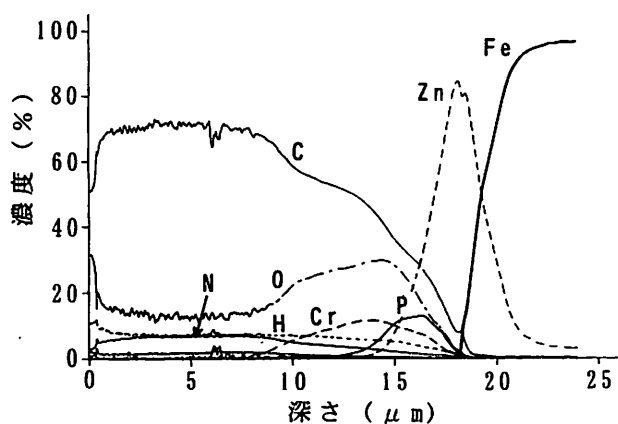


図 15 カラートタンのGD-AESによる深さ分析結果³⁹⁾

分析ができるのは、実質的にこの方法しかない。

なおこれと類似の方法にSSMSがある。これはスパークによってとび出した試料原子を質量分析する。GD-AESよりずっと早く材料を削り取るので、深さ分析には不向きであるが、感度（検出限界：数10ppb）の点できわめて優れているので、バルクの超微量元素分析に威力を発揮する。ただスパークを起こす必要から、表面に絶縁皮膜がある材料は取り扱うことができない。

5. バルク分析法

(1) ICP-AES, ICP-MS

表面から内部まで組成が均一な材料の分析をしたい。均一ではないが、材料の平均組成を知りたい。このような場合、勿論、これまで述べてきた全ての分析法が利用できる。さらに、分析を行った後に、その材料の分析前の状態を保存しなくてよければ、以上の方法と全く異なる方法が使える。

材料を溶媒に溶かし、その溶液をArガスの流れに乗せて高周波トーチ中に噴射すると、トーチ内に生じたプラズマの高温で材料原子が遊離される（これを材料の原子化という。）と共に、励起またはイオン化される。励起された原子が放出する光を分光するのがICP-AES、イオンを取り出して質量分析するのがICP-MSである。いずれも感度が大変高く、前者でppmオーダー、後者ではppb~pptオーダーに達する。ことに後者は、感度の点で全ての機器分析の最高位にあり、技術の進展の中で、超微量不純物が問題となる場合に威力を発揮する。またそれだけに分析に当たり、材料の取り扱いに十分な注意が要求される。なおこれら2つの方法では、標準試料による検量線を使って、かなり高精度の定量もできる

(2) AA

ICP-AESが、励起した材料原子が出す光を分光

するのに対し、原子の吸光を使って分析を行うのがAAである。材料を溶媒に溶かして、アセチレン等の炎（フレイム）の中に噴射することにより、原子の励起を起こさぬように材料を原子化し、光を当てて、その吸収の度合いから溶液中の原子数を求める。吸収線は極めて細いので、有効なデータを取るため、目的元素固有の共鳴線（その元素が放出するのと同じ波長の光）を照射する。それに必要な光源として、共鳴線を放射する中空陰極ランプが用意されており、一つの元素に対して一つのランプが必要になる。この点は全くの未知材料では不利であるが、元素を予測できたり、調べたい元素が決まっている場合は問題ではない。定量性が高く、装置が小型安価で使いやすいので、オンライン分析によく用いられており、感度も0.01~0.1ppmと大変高い。ただH, C, N, O, P, Cl等が分析できないのが欠点である。

フレイムを用いず、材料を溶かした溶液の直接加熱により、原子蒸気を作って分析する方法をフレイムレスAAと呼ぶ。上記のAAより1~2桁感度が高いので、これもよく用いられている。

6. 分析法の比較

主な無機材料分析法の概略について、上に述べてきたことから明らかなように、どの方法もそれぞれに長所短所をもっているし、材料に関して、どんな情報を取り出すのかについても違いがある。従って材料に関する課題解決に分析結果を役立てるには、欲しい情報が得られるよう、分析法を十分考えて選ぶ必要がある。その選定に当たり、感度、定量精度、分析領域の大きさ等について分析法を比較するとき、表5が役立つ。表中の数値は現時点でのほぼ最高値であり、例えば、感度の限界を調べるときは、精度その他の各項について制限をつけない。それゆえ、表5のいくつかの項目について、最高値を同時に実現することは一般に難しいので注意を要する。

7. 分析法の選定

分析したいのが材料の付着物や極表面なのか、表面層か、内部か、あるいは材料全体の平均値が欲しいのか。また微小部か否か。さらに材料のそうした部分の何を知りたいのか。元素分析なら微量元素まで必要かどうか。分布や化学結合状態、結晶構造等は不要か。このように、分析の前に決めておかねばならぬ要件は多岐にわたる。それらを順次選択していけば、自動的に分析法が決まるようなフローチャートがあれば、分析に携わっていない人にも便利であると思って作ったのが図16である。図の左端から始めて、判断記号内の項目を選びながらたど

表5 主な無機材料分析法とその特徴

分析法	検出下限	定量の誤差	最小分析領域	情報の深さ	深さ分析	備考
AES	0.01~1%	数% <	10nm	<1nm	可	元素による感度差小
SAM	1%		30nm	<1nm		像による分布
s-SIMS	ppb~ppm (10^{-4} 原子層)		1nm	表面1~2原子層		生体分子
d-SIMS	ppb~ppm (10^{-4} 原子層)	10% <	50nm~0.5 μ m	<3nm	可	微量元素分析、分布
XPS	0.1~1%	5~20%	30 μ m~1mm	<数nm	可	結合状態分析、有機物
ESD-MS	0.01原子層		1mm	<表面1~2原子層		吸着物分析、吸着状態
ISS	0.1~1%		100 μ m	最表面原子層		
AP-FIM	1原子		1原子	最表面原子層	可	針状金属尖端の分析
EPM	波長分散型 50~100ppm I ⁺ 試料-分散型 0.15~0.2%	1%	軽元素 >1 μ m 重元素 >数 μ m	表面~1 μ m	否	短時間で高精度の定量
IBS (RBS)	10ppm (10^{-4} 原子層)	5~20%	数10 μ m	数nm~数 μ m	可	定量、表面層の結晶性
TXRF	ppb~ppm	数%	10 μ m	表面~数nm	否	高感度、表面層の定量
OES	1ppm	数%	数mm	表面~10 μ m	否	短時間多元素定量
GD-AES	0.01~0.1%	数%	数mm		可	深さ分布、定量
SSMS	数10ppb	5~30%	数10 μ m	10 μ m	否	微量元素分析
XFS	10ppm	0.1~2%	数 μ m	20nm~100 μ m	否	重元素、高精度の定量
ICP-AES	1ppm	<数%				試料を酸等に溶かす
AA	1ppm	<数%				試料を酸等に溶かす

* 表面から深さ方向に濃度傾斜がない場合、および試料の前処理により濃度傾斜のある表面層を除去できる場合は、上記の最表面層および表面層の分析法すべてが利用できる。

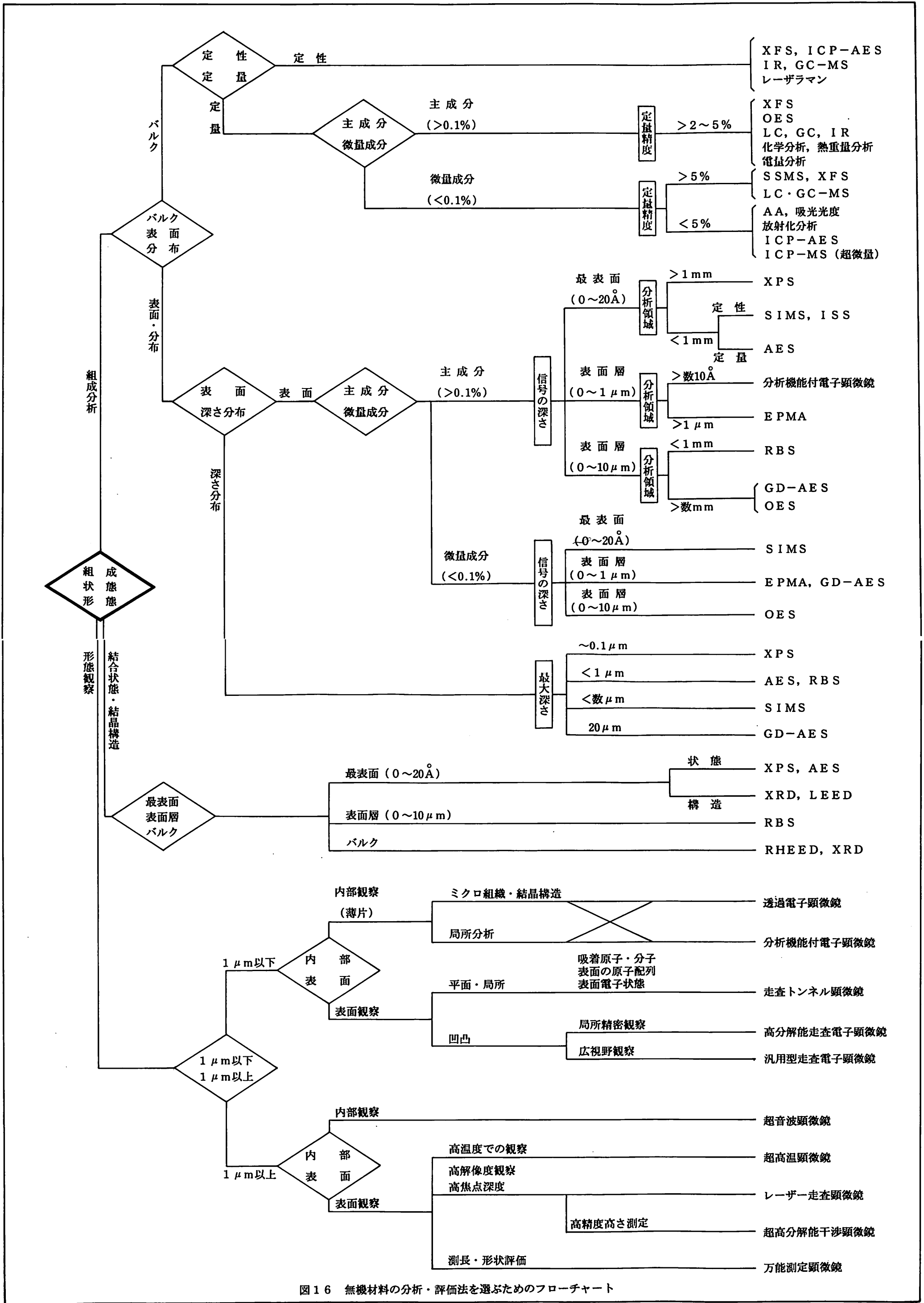


図 16 無機材料の分析・評価法を選ぶためのフローチャート

っていけば、要求にかなう分析法に行き着く。数値を選択しなければならぬ場合も多いが、図に記載した数値は現時点での目安である。

なお材料の形態観察は、分析ではないので、本文では説明を割愛したが、必要性が高いので図に加えた。

8. おわりに

材料に関する課題の解決は分析からスタートする。分析装置はいずれも高価であり、維持にも費用と時間がかかるので、日常的に必要なもののみを手元に設置し、それ以外は、分析サービスをしている機関を利用するのが賢明である。分析の対象は広いので、本稿では無機物に絞って、その主な分析法を比較しながら概説した。どの方法にも一長一短があり、万能のものはない。材料に関してどんな情報を得たいかを明確にし、それに合った最適の方法を選ぶことと、1つの材料に複数の方法を適用して、結果を総合的に判断することが大切である。

各分析法について、本稿では概要しか述べていないので、分析法が決まれば文献により詳しく調べて頂きたい。またここに紹介したもの以外にも、重要な、あるいは特殊な方法が多くあるので、それらについても文献を参照されたい。分析の基礎となる諸現象も含めて手軽に調べるには文献(40)を、また材料の表面や表面層の微小部分析に関しては、定評あるハンドブック(文献3))をお勧めしたい。

最後に本稿執筆に当たり、当所評価技術部金属分析Gの浦谷文博氏、材料技術部金属材料Gの水越朋之氏他のご教示を得たことを記して謝辞といたします。

参 考 文 献

- 1) 玉置省三, 「材料分析法」, (財)大阪高等技術研修所, 地場産業振興高等技術者研修・材料科学コーステキスト(1989)
- 2) Joshi, A., Davis, L. E., Palmberg, P. W., in *Methods of Surface Analysis*, ed. Czanderna, A. W. (Elsevier, Amsterdam, 1975), Chap. 5
- 3) マイクロビームアナリシス, 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会編(朝倉書店, 1985)
- 4) 藤原賢三, 大谷 誠, 金山 清, 尾形仁士, 三菱電機技報, 51, 559 (1977)
- 5) Ogawa, M., J. Appl. Phys., 51, 406 (1980)
- 6) オージェ電子分光法の定量化, VAMAS-表面化学分析作業部会報告書(1989)
- 7) CAMECA IMS 3F カタログ
- 8) 日立 IMA テクニカルデータ No. 13
- 9) Smith, D. H., Christie, W. H., Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 26, 61 (1978)
- 10) Benninghoven, A., Ruedenauer, F. G., Werner, H. W., *Secondary Ion Mass Spectrometry*, (Wiley, New York, 1987)
- 11) Tamaki, S., Yoshitake, M., Kuroda, T., J. Trace & Microprobe Techn., 7, 17 (1989)
- 12) Tamaki, S., Yamauchi, N., Kuroda, T., Yagi, H., Japan. J. Appl. Phys., 34, 1968 (1995)
- 13) Wittmaack, K., Nucl. Instr. Methods, 168, 343 (1980)
- 14) Tamaki, S., Mikrochimica Acta (Wien), 1985 III, 1
- 15) Yamauchi, N., Tamaki, S., J. Mater. Sci. Lett., 12, 739 (1993)
- 16) Tamaki, S., Matsuda, H., *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IV*, ed. Benninghoven, A., Okano, J., Shimizu, R., Werner, H. W., (Springer, Berlin, 1984) p. 85
- 17) Kuroda, T., Tamaki, S., Mikrochimica Acta (Wien), 1986 III, 105
- 18) Tamaki, S., Yamauchi, N., Kuroda, T., J. Mass Spectrom. Soc. Japan, 41, 25 (1993)
- 19) Benninghoven, A., Surf. Sci., 35, 427 (1973)
- 20) 玉置省三, 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会第9回 Local Meeting 資料(1981.7.) p. 7
- 21) Tamaki, S., Sichtermann, W., Benninghoven, A., Japan. J. Appl. Phys. 23, 544 (1984)
- 22) Mueller, K. H., Beckmann, P., Schemmer, M., Benninghoven, A., Surf. Sci., 80, 325 (1979)
- 23) Prigge, S., Bauer, E., *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS II*, ed. Benninghoven, A., Evans, Jr., C. A., Powell, R. A., Shimizu, R., Storms, H. A., (Springer, Berlin, 1979) p. 133
- 24) 一村信吾, 清水 肇, ぶんせき, 1990年4月号, 62
- 25) Shimizu, H., Ono, M., Nakayama, K., Surf. Sci., 36, 817 (1973)
- 26) Wucher, A., Reuter, W., J. Vac. Sci. Technol., A6, 2316 (1988)
- 27) 島津 ESCAアプリケーションデータ
- 28) Mueller, E. W., Tsong, T. T., *Field Ion Microscopy*, (Elsevier, New York, 1969)
- 29) Briggs, D., Seah, M. P., *Practical Surface Analysis, Vol. 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (Wiley, Chichester, 1990) Chap. 5
- 30) Briggs, D., Seah, M. P., *Practical Surface Analysis, Vol. 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (Wiley, Chichester, 1990) Chap. 3

- 31) 宝野和博, 桜井利夫, 日本応用磁気学会誌, 18, 1 (1994)
- 32) Hasegawa, N., Hono, K., Okano, R., Hujimori, H., Sakurai, T., Appl. Surf. Sci., 67, 407 (1993)
- 33) 村山順一郎, 「X線マイクロアナリシス」, (財)大阪高等技術研修所, 地場産業振興高等技術者研修・機器分析応用コーステキスト (1991)
- 34) 坂東 篤, Readout, No.1, 66 (堀場製作所, 1990)
- 35) 島津アプリケーションニュース, 電子線マイクロアナライザ No.7
- 36) 副島啓義, 電子線マイクロアナリシス, (日刊工業新聞社, 1987)
- 37) 水木純一郎, 放射光学会誌, 6, 21 (1993)
- 38) 小西郁夫, 藤田広之, 小河 潔, 小西善之, 坂内尚史, 久米 博, 開本 亮, 林 茂樹, 貝野正知, 浅利正敏, 島津評論, 50, 379 (1994)
- 39) G D - A E S 装置カタログ (理学電機工業株)
- 40) 玉置省三, 機器分析の基礎と応用, ((財)大阪高等技術研修所, 1991)