

1. 研究背景

代表的なナノ物質・材料である電子材料や複合材料の開発では、故障解析を中心として数十 nm の分解能で数ミリメートル四方の高速分析が要求されている。平面方向には SEM による像観察や AES による点分析が高分解能で行われているが、面として捉えるとき、3 次元的には不十分な分解能でしかなく、高速かつ非破壊的に広い領域を 3 次元分析できる分析手法の開発が望まれている。このためにオージェ電子分光装置 (AES)、X 線光電子分光装置 (XPS)、電子線マイクロアナライザー (EPMA) 等による高分解能化および解析の高度化が進められている。しかし、目的を達成するには個々の手法では限界があり、これらを組み合わせた新たな測定法や解析法の開発が不可欠である。このような計測・解析でキーとなる固体内における電子の輸送現象は、ナノデバイスの基礎として重要であるのみならず、表面電子分光などのナノ計測技術の基本をなすものであるが、実用上有用な低エネルギー電子に対して、その固体内の輸送現象を実用に耐えうるレベルで正確に記述できるシステムは存在しない。すなわち、それを支える各種基礎物理量も低エネルギー領域では不正確で問題が多く、世界的に研究が続けられている。さらに表層広域 3 次元電子輸送モデリングの実用化に関する研究は産業界からも今後の発展が期待されている。

2. 研究目的

電子の固体内における輸送を記述する場合に重要な電子の非弾性平均自由行程、阻止能、弾性散乱断面積等の基礎物理量の精密化をはかり、広いエネルギー範囲で使用可能な実用的な一般式やデータベースを開発し、これらの物理量のエネルギー依存性や物質依存性を明らかにする。また、材料の実用的な評価法に応用するために、それらを基礎とした高速モンテカルロシミュレーションプログラムを開発し、3 次元広域シミュレーションのフレームワークを開発することを意図している。

また、実試料におけるナノ計測法の研究では、重要と考えられる低エネルギー特性 X 線、オージェ電子、弾性散乱電子、光電子の高精度・高分解能計測は個別に研究され、データの統合化や広域 3 次元高分解能計測についてはほとんど研究されていない。そこで、複合データによる 3 次元分析を可能とする要素技術についても研究する共に、先に述べた電子と固体の相互作用を正確に記述する物理量を基礎とした電子輸送シミュレータを用いて情報を 3 次元的に解析・統合するアルゴリズムについて検討する。これにより、表層部に存在する元素の 3 次元分析を実用的な分解能で非破壊分析するシステムのフレームワークを確立する。

このシステムは、関連する表面分析物理パラメータのデータベースを備え、電子分光等の計測精度を向上させるためのツールとしても利用できることから、スタンドアロンな NIMS 発の標準データベースおよび表面電子分光シミュレータとしても公開し、国内外の研究者・

技術者等へ広く提供することも意図している。

3. 研究の計画

サブテーマの研究計画の全体の概要を以下に示す。

年次計画線表					
研究項目	H18 年度	H19 年度	H20 年度	H21 年度	H22 年度
電子輸送パラメータの研究			阻止能のエネルギー依存性の高精度化	70 以上の物質における非弾性錯乱のデータベース化と一般式の改良	→
3次元計測の要素技術の開発			傾斜ホルダーによる計測法の開発 (REELS,AES-DP)	傾斜ホルダー等による計測法の開発 (REELS,EPES,AES,XPS)	→
シミュレータエンジン開発			単層のシミュレーション	複層構造試料の計算 (EPES,DDF)	→
3次元シミュレータのフレームワーク開発				データの統合シミュレーションシステムのフレームワーク構築	→

平成 21 年度の研究は重点的に以下の項目について行う。

1) 電子輸送シミュレータ用基礎物理量の解明およびシミュレータエンジンの開発

電子の非弾性散乱データベースの拡張として、非弾性平均自由行程、阻止能の整備をおこなう。さらに、これらの基礎量を計算のベースとなる物質の誘電関数の第 1 原理計算法によるデータベース化について検討する。また、シミュレータのフレームワークの開発では、開発中のシミュレータを実用材料のデータ解析へ適用し、問題点等を抽出し、開発へフィードバックする。

2) 計測法の開発

複層構造試料を分析可能とする角度分解計測法の高精度化、超低損傷スパッタリング技術の開発を行う

3) 開発した計測・解析手法やデータベースの標準化を推進する。

4. 平成 21 年度の成果

4.1 電子の非弾性平均自由行程 (IMFP) データベースの改良

新たに対象物質のエネルギー損失関数 (ELF) の評価を行い、これを元に 41 元素固体 (Li, Be, graphite, diamond, glassy C, Na, Mg, Al, Si, K, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Y, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Cs, Gd, Tb, Dy, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Bi) について 50 eV から 30 keV の

エネルギー範囲で Penn のアルゴリズムを用いて IMFP を計算した。これらの物質の内、次の 22 元素 (Mg, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Y, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au) についての ELF は新規なデータとなった。これにより、データの信頼性が著しく向上した。IMFP の計算には 300 eV 以上では Penn の単極近似 (SPA) を用いた。それ以下のエネルギーでは FPA (Full Penn Algorithm) を適用した。

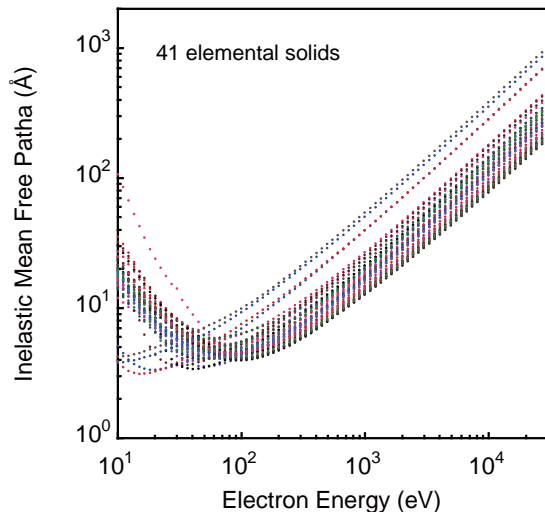


図 1. 光学的 ELF から Penn のアルゴリズムにより計算した 41 元素の IMFP のエネルギー依存性

図 1 に 41 元素の IMFP 値をエネルギーの関数として示す。1 keV から 30 keV のエネルギー範囲では物質間の IMFP 値の比は少なくとも 5 倍以上である。この主要因は対象元素の密度の差である。IMFP の最小値は 10 - 100 eV の範囲にあるが、この位置及び形状のばらつきは物質毎のエネルギー損失関数の形状に依存している。計算した IMFP のエネルギー依存性は 50 eV から 30 keV の範囲で拡張した Bethe の式で表すことが出来た。このときの 41 元素の平均した RMS 偏差は 0.48% であった。同じエネルギー範囲における TPP-2M 式との偏差は 12.3% であった。この値は 50 - 2000 eV の値である 12.8% とほぼ

同等であった。物質毎に見てみると、ダイヤモンド (71.7%)、グラファイト (47.9%)、セシウム (36.7%) における差が大きかった。これらの物質を除くと RMS は 9.2% であり、以前に 27 元素、50 - 2000 eV で求めた値 10.2% よりすぐれていた。TPP-2M との差が大きかった要因は TPP-2M 式の傾きを決める β の値がこれらの物質の密度が小さいために、一連の物質の中で最も小さい領域にあり、一般式との相対的な差よりも絶対値としての差が問題になること、また一般式では元素による違いは考慮しているが、ELF に現れているような同素体効果は考慮していないためだろう。

近年行われた IMFP の計算値や実測値との比較を行った。Mao[1] らは我々と同じ FPA を用いて Al と Cu の計算を行った。その結果は両者とも良く一致していた。Denton[2] らは Mermin モデル (複素誘電関数) を用いて IMFP の計算を Al, Au について行った。このモデルは Lindhard モデルの拡張系と考えられる。ただし、光学的な ELF に Mermin モデル関数をフィットさせ、係数を決定する煩雑さが要求される。両者は 100 eV 以上では良く一致した。それ以下のエネルギー領域では Denton らの IMFP が FPA による IMFP よりも大きかった。この原因は、散乱による損失エネルギーの最大積分範囲が大きな要因であると推定されるが、完全には明らかでない。Tanuma ら [3] や Werner ら [4] によって弾性散乱分光法によって求められた IMFP 値と比較した。その結果、Tanuma らの 11 元素における本研究によって求めた IMFP との差は 100 - 5000 eV において、その平均 RMS 偏差は 12%、同様に Werner ら (17 元素、150 - 3000 eV) との差は 15% であった。

参考文献

- [1] S. F. Mao, Y. G. Li, R. G. Zeng, Z. J. Ding, J. Appl. Phys. 2008, 104, 114907.
- [2] C. D. Denton, I. Abril, R. Garcia-Molina, J. C. Moreno-Marin, S. Heredia-Avalos, Surf. Interface Anal. 2008, 40, 1481.
- [3] S. Tanuma, T. Shiratori, T. Kimura, K. Goto, S. Ichimura, C. J. Powell, Surf. Interface Anal. 2005, 37, 833.
- [4] W. S. M. Werner, C. Tomastik, T. Cabela, G. Richter, H. Störi, Surf. Sci. 2000, 470, L123.

4.2 電子輸送シミュレータの改良と表面励起パラメーター解析への応用

角度分解アナライザーとエネルギー可変 X 線を組み合わせた世界的に希少な分析技法を使って、異なる運動エネルギーを持つ光電子の放出時の角度分布の精密測定を行った。このエネルギー分解&角度分解の精密測定結果をシミュレーターを使って解析することにより、光電子が固体表面を横切る際に生じる表面励起の角度分布を定量的に評価することが可能になった。表面励起の記述式として、以下の Oswald の式（上段）と Chen の式（下段）が一般的に知られている。

$$P_s(E, \theta) = \frac{1}{b_{Os} \sqrt{E} \cdot \cos \theta + 1}$$

$$P_s(E, \theta) = \frac{a_{Ch}}{\sqrt{E} \cdot \cos \theta}$$

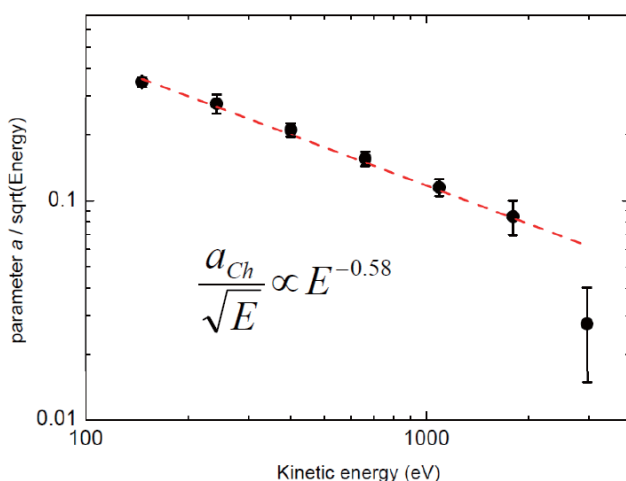


図 2. Ni 1s 光電子のエネルギー可変・角度分布測定から求めた表面励起パラメーターのエネルギー依存性。図中の●は実験結果、赤の破線は $E^{-0.58}$ のエネルギー依存性を示す。

ここで、 E は光電子の運動エネルギー、 θ は放出角度、 b_{Os} , a_{Ch} はそれぞれ Oswald の式と Chen の式における係数で物質に依存する。Ni 1s の光電子の運動エネルギーを 146 eV ~ 2979 eV の間で変化させて角度分布を測定し、シミュレーターを使って解析をした結果、表面励起の角度分布は Oswald の式よりも Chen の式でより定量的に表現できることを明らかにした。（図 2. 参照）その際、700 eV 以下の低運動エネルギーの領域では係数 a_{Ch} は、4.0 ~ 4.3 であった。

4.3 精密角度分解計測法の開発—反射型エネルギー損失分光法による真空紫外領域における GaAs の光学定数の測定

物質の誘電応答に関する情報は、電子分光法における IMFP や非弾性散乱バックグラウン

下の定量的な解析に不可欠である。通常、誘電関数は光学的な方法で測定される。しかしながら、真空紫外領域から低エネルギー X 線領域では光源が放射光に限られるために、測定されている物質の数は少なく、大部分の物質では 20-50 eV の範囲のデータは欠けている。また、放射光による測定でも固体元素については古いものが多く、データの検証が是非とも必要である。本研究は、放射光等の特殊な光源に依存することなく、種々の物質についての誘電関数を反射電子エネルギースペクトル (Reflection Electron Energy Loss Spectra: REELS) から求める手法を開発する。具体的には、反射電子エネルギー損失スペクトルの角度分解・エネルギー分解の精密計測 (傾斜ホルダー-試料回転法による) を行い、ファクターアナリシス (FA) 法により、エネルギー損失関数 (ELF) $\text{Im}\{-1/\epsilon\}$ を決定するものである。さらに、得られた ELF から光学定数を求めた。

試料として、代表的な化合物半導体である GaAs を選んだ。GaAs(100) 試料表面の清浄化のため、脱酸素水中で超音波照射することによって、表面の酸化層を除去した。この表面清浄化後の GaAs 試料について、3000、4000、4500 eV の電子線入射角を一定に保ったまま、試料傾斜ホルダーの回転により電子の脱出角度を 15 度から 75 度まで変化させ角度分解エネルギー損失スペクトルを計測した。QUASES-XS-REELS プログラムを使って、REELS スペクトルから多重非弾性散乱の寄与を除くことによって、Differential Inverse Inelastic Mean Free Path (DIIMFP) $\lambda K(\Delta E)$ を取得した。ただし、未だこの段階の $\lambda K(\Delta E)$ には、複数の因子が混在しているため、 $\lambda K(\Delta E)$ の角度依存性について主成分分析をした。その結果、主要な因子は 2 つあることが分かり、 $\lambda K(\Delta E)$ の因子として 2 つの抽象解 (AF) が得られた。この 2 つの成分がバルク励起の成分と表面励起の成分を指していることは予想し得るが、各成分がどのような $\lambda K(\Delta E)$ スペクトルになっているかを定量的に求めるためには、抽象解から軸回転 (ターゲット変換) によりバルク励起の $\lambda K(\Delta E)$ スペクトルを抽出する必要がある。

具体的なターゲット変換の方法として、「GaAs の主要なエネルギー損失ピークは 1 つであり、ピークの低エネルギー側はローレンツ関数的な形状をしている」と仮定した条件下で軸

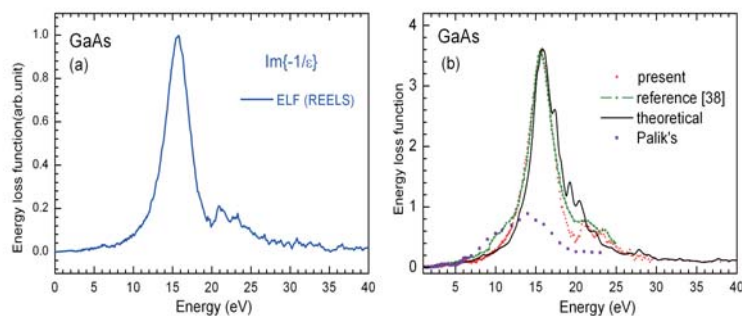


図 3. GaAs において計測したバルクのエネルギー損失関数

(a) は REELS から求め規格化したエネルギー損失関数

(b) 赤点は REELS から求めたエネルギー損失関数、緑の一点鎖線は透過型電子線エネルギー損失スペクトル (TEELS) から求めた結果 [2]、紫の点は光学測定から求めた結果 [3]、黒線は WIEN2k コードを使ってバンド計算によって求めた結果。

回転を行い、バルク由来の $\lambda K(\Delta E)$ スペクトルを抽出した。この $\lambda K(\Delta E)$ スペクトルから求めた規格化したバルクのエネルギー損失関数 (ELF) を図 3(a) に示す。ただし、この段階では ELF のスペクトル形状は確定しても、絶対値は不確定である。そこで ELF の絶対値を求めるため、Kramers-Kronig 法を適用することにより光学定数 n, k を決定した。このときに、広いエネルギー範囲にわたる n, k が必要となるので、30 eV 以上は Henke ら [1] により測定された X 線についての原子散乱因子から計算した値を使用した。

上記の手順により得られた絶対値が確定した最終的なバルクのエネルギー損失関数 (ELF) の結果を図 3(b) の赤点で示す。なお、図中の緑の一点鎖線は透過型電子線エネルギー損失スペクトル (TEELS) から求めた結果 [2]、紫の点は光学測定から求めた結果 [3]、黒線は WIEN2k コードを使ってバンド計算によって求めた結果である。本研究による結果は、他の実験結果のものとは比べて、バンド計算による理論計算の結果に最も良く一致しており、最も精度の高い結果が得られたと言える。例えば、TEELS の結果が 11 eV あたりに表面励起の寄与が残っているのに対し、本結果は表面励起の寄与が除去されバルク本来の ELF の構造を正確に反映されていることから、本研究で得られた ELF の正確さが理解出来る。本手法は 50 eV 以下の物質の光学定数を簡便に計測する手段を与えるものであり、今後幅広い材料に適用可能である。

参考文献

- [1] B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis, *Atom. Data Nucl. Data Tables.* 54, 181 (1993)
- [2] Y. F. Chen and C. M. Kwei, *Phys. Rev. B* 48, 4373 (1993)
- [3] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, (Academic Press, Orlando, Florida, 1985)

4.4 電子分光における計測信号のばらつきに対する基礎検討

物材機構における国際規格／国際標準化活動において、表面化学分析はもともと成果をあげている分野であると言って良いであろう。旧科学技術庁時代からの地道な活動の積み重ねにより、国際規格の構築における ISO TC-201 の活動、及びその基礎となるプレスタンダード研究を国際的に展開する唯一の受け皿である VAMAS TWA-2 (SCA) の活動は、その活発さにおいて世界中の認めるところとなっている。その高い活動性の中心には物材機構のメンバーを中心とした日本の貢献が存在している事も、世界の認めるところである。

このように、高い活動性と多くの国際規格を生み出してきた国際標準化活動であるが、ここまでの 20 年以上の歴史の中で手の着いていない、もしくは具体的な企画作製の提案に至っていないのが、データ処理の問題である。

データ処理は、今日のすべての分析技術において、不可欠不可分の分野となっている。湿式化学分析などの分野においては、古くから統計的な手法を導入するための ISO 委員会があり (ISO 69 等)、多くの ISO 規格、およびそれを翻訳した JIS が存在する。また、計測値の不確かさの統計的取り扱いに対しては、用語の定義がすでに ISO でなされており GUM ("Guide

to the expression of Uncertainty in Measurement" / ISO TAG4) としてまとめられている。しかし、これらの規格を表面化学分析あるいは電子分光だけにでも即した形に勘案するための活動すらまだなされておらず、表面化学分析においてはその必要性のみが叫ばれているのが現状とあって良い。本年度は、その出発点として、データ処理に関する国際規格を構築するフレームワークとなる方針（もしくは概念）を提案するとともに、特に電子分光に絞り、基礎となる理論の検証法について、公式提唱に向けた手法の確立のための予備実験を行った。

4.4.1 現状の把握（規格提唱の原点）

表面分析に限らず一般的な計測において計測装置とプロセッサの一体化が当たり前になってきた現在、すべてのデータはなんらかの処理をされるのは当たり前となってきた。このような中で、たとえば表面分析において実用法として普及しつつある TFA（ターゲットファクターアナリシス）や MEM（最大エントロピー法）などの高度な処理方法は、その処理法自体の存在を意識し、結果に対する評価を含め使用に対して十分な注意をはらう必要性を多くのユーザーは感じているものと思われる。一方きわめて対照的でもあるが、ピーク位置の決定、幅の算出等の基本的な処理はもとより、平滑化（スムージング）やピーク分離解析のように比較的頻繁に使われるデータ処理はほぼ自動的に行われ、その結果の信頼性をユーザーが意識することはほとんど無くなっている。分光分析の多くの場合において、分析線に対するバックグラウンドの決定も、装置任せにしているユーザーが多くなっているのが真の現状であろうと考えられる。

これは、装置メーカーがユーザーの利便性を追求した結果として到達した現状と言える。このような装置の利便性は、現場における簡便かつ効率的な分析の実現を支えている。がその一方で、装置が示す数字やデータの正確さや信頼性などについてほとんど意識されなくなっている（その必要が無くなった）。これは、研究開発分析や故障解析における分析結果を用いた判断もしくは選択時に、より確実かつ明快な根拠を与えることが出来ていないのが現状であることを意味する。すなわち、原因究明や現象解明、もしくは歩留まり向上に対する判断が曖昧になりつつあるということでもあり、高度技術社会の発展のみならず生産を主とした経済活動に対しても重要かつ喫緊の改善課題であることは言を待たない。いわんや、国際貿易における品質保証においておや、であり、ここにデータ処理法の評価に関する規格を構築する必要性が存在する。

4.4.2 データ処理法を評価するための出発点

データ処理は、測定されたデータから必要な情報を抽出するために行う操作である。表面分析では、装置から出力されたデータ列（多くはスペクトル）より適当な演算操作により必要とする数値（ピーク位置、信号強度、ピーク面積強度など）や情報（バックグラウンド、スペクトルの形状変化、成分スペクトルの形状など）を抽出する演算操作となる。

これらは、すべてソフトウェアによる数値の計算が基本となり、そのアルゴリズムは分析

手法に直結するものではない。

アルゴリズムの根底をなす計算のモデルが、分析手法の物理的原理に即している必要があるのは言うまでもない。例えば、測定されたスペクトルが成分ピークの線形結合で表現できるということが、そのスペクトルの発生原理に即した合理的なモデルと見なされる場合、通常一般的に行われているピーク分離解析が適用可能となる。しかし、そのモデルに即していることが明確であれば、アルゴリズムは分析原理に拘束されない。

したがって、結果を利用する立場から見た場合、処理の結果与えられる数値がどの程度真実を表し、もしくはどの程度の差を示しているか。そしてその再現性はどの程度なのかが最も重要なポイントとなる。これらの概念を図4にまとめておく。

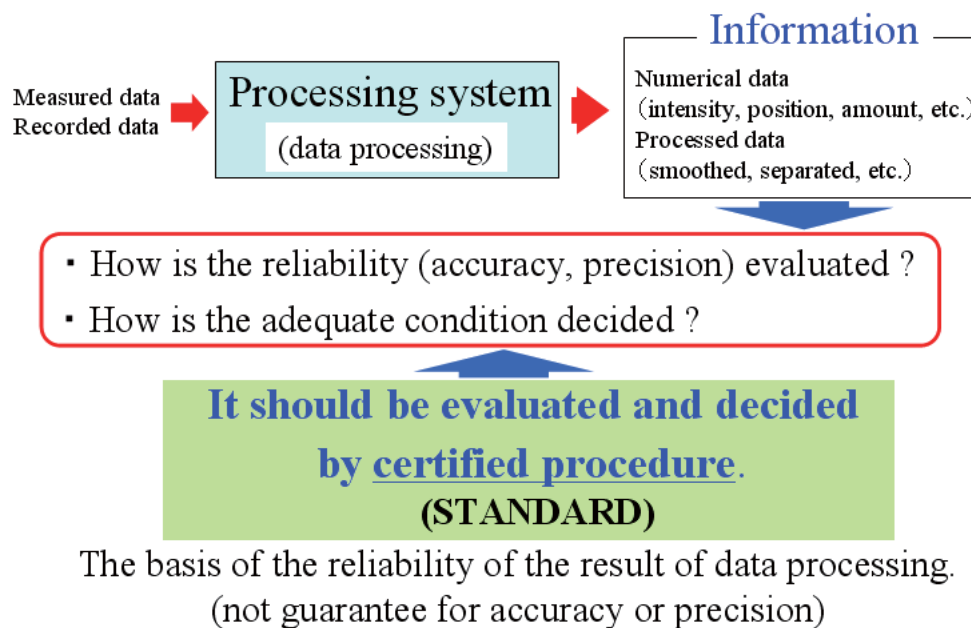


図4 データ処理法の評価とその標準化

今までのデータ処理における標準化に対する取り組みでは、データ処理のプロセス（計算法あるいはアルゴリズム）自体の標準化を試みようとするのがほとんどであった。しかし、処理手法や関連する計算技術、応用できる数学的技法は当然ながら多種多様かつ日進月歩であり、推奨するアルゴリズムや処理法そのものを選択し規格化するのは無理がある。突出して優れ、かつ広く利用されており、かつ今後数十年にわたって利用され続けるであろうと考えられる手法がほとんど存在し得ない現状にあって、データ処理プロセスに対する標準化の試みは非現実的な面が大きいと指摘できる。

これに対して、データ処理法自体の評価プロセス、すなわち「与えられたデータ処理プロセスの有する精度・精確度の評価プロセス」を標準化しておけば、基本的にはどのような処理原理やアルゴリズムが出現しても、その方法の実用性を決まった手順で評価することが出来る事になる。したがって、ユーザーの手法選択に対する国際的に共通する基準を与えることになるだけでなく、実際の分析に利用した場合に得られるであろう結果の精度・精確度を

評価する指標を与える事にもなる。

したがって、データ処理法の精度・精確度の評価のための国際規格を構築することを目指すのが、もっとも現実的な選択であると考えられる。この規格は、精度・精確度の評価プロセスを規定するだけであり、精度・正確度の保証をするものではないことに注意すべきである。また、この規格によってソフトウェアが評価されることが、そのソフトウェアの認証につながるものでもないことに注意すべきである。

以上の内容を、図5に模式的にまとめる。

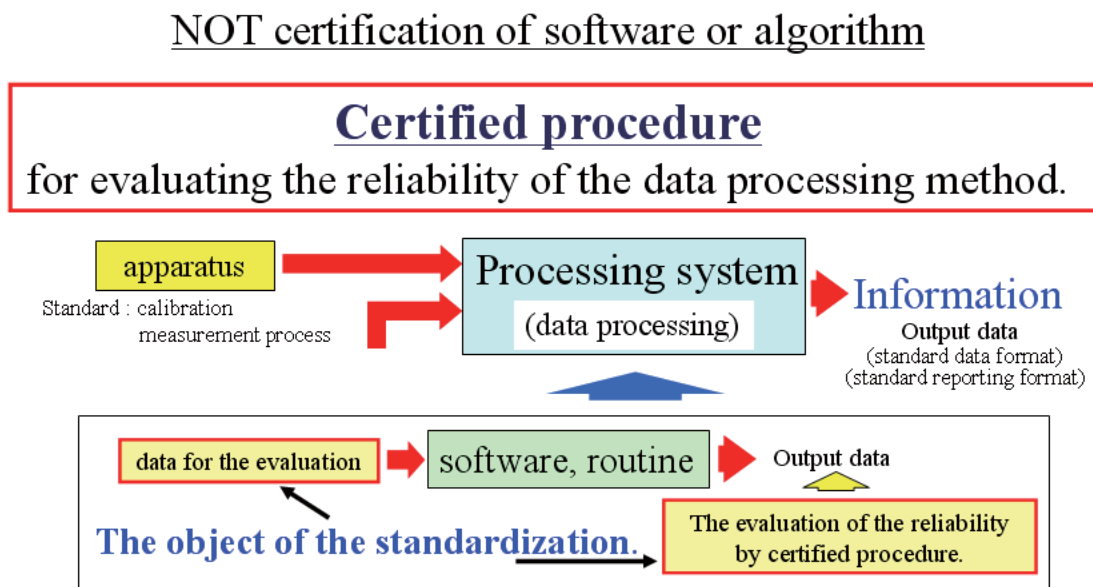


図5 データ処理の標準化の目的

4.4.3 データ処理法の精確度の評価に対する基本

データ処理法の精度・精確度の評価において、そのプロセスの基本は、シミュレーションである。すなわち、そのプロセスが結果としてデータから抽出したいパラメータ（ピーク位置、様々なピーク幅、強度、成分数、等）を仮定し、使用目的のデータの発生原理に即してそれらを与えられたモデルデータを作製する。このモデルデータを評価対象とするデータ処理系に入力し、出力された結果と仮定された値との比較を行うことで、評価対象とするデータ処理系の本来持っている精確度を評価することが出来る。この概念を、図6に模式的に示す。

すなわち、この図において、仮定されたパラメータ Q が真の値、モデルデータを入力して得られた（シミュレーションの結果として得られた）結果 q との差が、この処理系の有する精確度となる。

ここで重要な事は、モデルデータとソフトウェア上の数学的演算操作のみで評価が実行されるということである。すなわち、装置から取り込むデータの代わりにするのが評価用のデータであることになる。

以上の議論で、「使用目的のデータの発生原理に即して」と記述された部分の根拠を明確にしつつ系統的に与え得ることが、モデルデータを構築する上で重要である。その例として

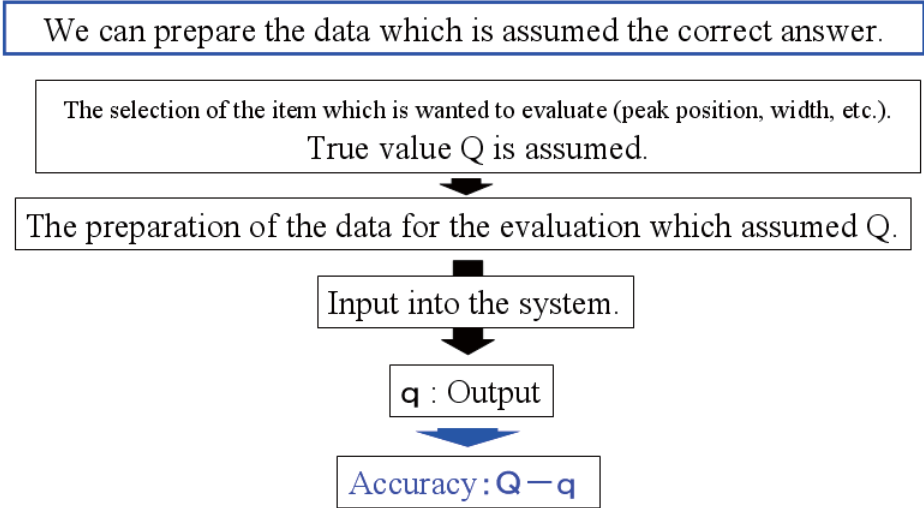


図6 データ処理系の精確度の評価プロセス

は、例えばピークの基本的な形状があげられる。不確定性原理から来る準位の自然幅の影響は、ローレンツ関数の形をピークに与える事が理論的に示される。一方、ドップラー効果のような影響は、ガウス関数の形で与えられる。さらに、オージェ電子スペクトルのような場合の左右非対称なピークの形状は、Doniach-Sunjjic の式で与えられることが一つの定説になっている。あるいは、本来のスペクトルの形状と装置関数の形状のたたみ込みが観測されるスペクトルの基本的な形であるという考え方から、様々な比率でガウス関数とローレンツ関数のたたみ込むことで与えられるフォークト関数のような経験的なものに近い関数も使われる。しかし、これらはデータ処理系の適用対象によって決まるものであり、処理系には無関係であることは重要である。

4.4.4 データ処理法の精度・精確度の評価に対する基本

一方、精度の検討となると、信号計測の本質的な問題である信号のばらつき（強度分布）をモデルに取り入れる必要がある。すなわち、例えば電子分光やイオン分光などの粒子計測系の場合、理想的な測定系（装置関数がデルタ関数で扱え、かつドリフトが無い）であればその信号分布は量子ノイズと呼ばれる特徴的な分布を示す事が、理論から示される。

この信号強度分布を考慮した場合、モデルデータには量子ノイズに相当する無作為性が取り込まれる。すなわち、モデルデータは量子ノイズの性質に従うある母集団に対する標本値であり、それらを入力して得られた結果もある母集団に対する標本値としての性格を持たざるを得ない。したがって、ある程度の繰り返しシミュレーションを行うことで、結果を統計的に評価することが必要となる。この概念を図7に模式的に示す。図6で単なる数値であった q が、平均値と分散を持つ統計量となっている事に留意すべきである。

図7が、データ処理法の評価手順に対する基本となる。しかし、このプロセスを実用的なものにするためには、モデルデータに繰り込まれた無作為性の妥当性を確認しなければならない。すなわち、実際に市販装置で計測されている信号の振る舞いが、事実上量子ノイズの性質に従っていると見なされるかどうかの確認である。

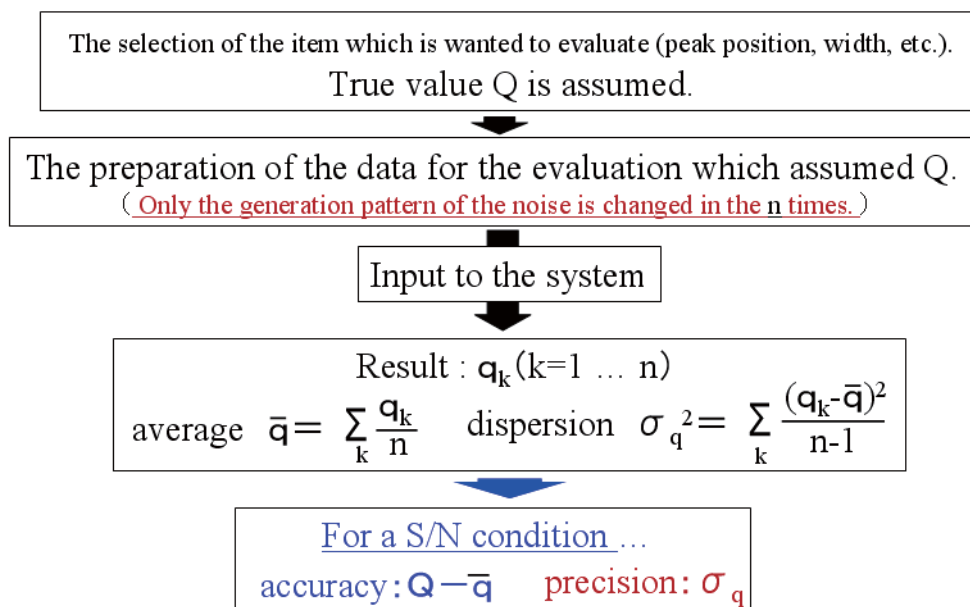


図7 データ処理系に対する精度・精確度の評価プロセス

この問題は、最終的には多くの市販装置のデータを収集して検証すべきであるが、そのためにはデータ収集のための手順書を確立しなければならない。本年度はそのための基本実験を行い、収集方法について検討を行った。

4.4.5 信号強度分布の評価法

信号強度分布の実測による決定は、電子分光法においては、計測系を特定の運動エネルギーを持つ電子が計数出来るようにセットし、他のすべての条件を一定に保ちながらなるべく繰り返し回数が大きくなるよう強度の測定を繰り返す事が基本となる。測定された信号強度の分布をプロットすることにより、分布の性質を明らかにすることが出来る。しかし、実際には以下の問題点を出来るだけ満足させなければならない。

1. ダイナミックレンジの広いデータ収集が行えること
2. 計測点の表面状態が、繰り返し測定を行っている間、常に定常的であること。
3. 計測装置が、電氣的、信号的、機械的に安定であること。また電子分光の場合、真空系の安定も必要である。

ダイナミックレンジが広いとは、繰り返しによって得られた信号の平均値が、低強度領域(数～数10カウント程度)から高強度領域(10³～10⁴カウント以上)の広い強度領域にわたって存在している事を意味する。基本的にラウンドロビンテストの様に市販装置を用いた実験を想定しなければならない。したがって、各装置から得られる実験結果には、必然的にその装置の信号強度に対する応答特性が含まれている事を考慮しておく必要がある。そのため、なるべく広い強度領域のデータを収集することで、装置特性の見えにくい低カウント領域から比較的装置特性を反映しやすい高カウント領域までのデータを収集できる実験法であるべきである。

試料表面の状態が定常的であることと装置の諸条件が一定であることは、繰り返し測定の基本である。超高真空中に保持されている試料でも、長時間保持されていると、表面に残留

ガスの吸着等による酸素や炭素の汚染が進んでいく。あるいは、試料によっては、長時間の励起ビーム（電子分光の場合であれば、X線や電子線）照射によりダメージが進みかねない。これは、信号強度の経時変化の要因となる。このことから、真空中でもきわめて安定に存在し、例えば Ar イオンスパッタで常に同じ分析面状態を再現できる様な物質を試料に用いることにより解決できる。基本的には貴金属が良いと考えられる。具体的には、ISO で規定されたエネルギー校正用試料でもある金属銀が、コスト的にも良く、候補としてあげられる。

一方、強度分布が与える特性の解析法であるが、広いダイナミックレンジを満足するようなデータにおいては、装置特性の影響が予測できないこともあり、客観性を保持しながら代表点を数点決めることは困難である。しかし、電子分光を含めた粒子分光の場合であれば、信号の振る舞いは理論的には量子ノイズとして扱えるというのがすでに定説となっている。量子ノイズとして振る舞うのであれば、Poisson 分布に従うというのが理論の示すところであるため、得られたデータ群が Poisson 分布に従うかどうかの判定に焦点をしぼるのは意味がある。

Poisson 分布は、以下のような式で与えられる。すなわち、正の整数 x に対して

$$f(x) = \frac{\lambda^x}{x!} e^{-\lambda} \quad (1)$$

この分布は唯一の定数 λ を持つ。また、この分布の母平均及び母分散はいずれも λ で与えられる。さらに、この x がある程度大きくなると（様々な議論があるが、少なくとも 2 桁以上の値であれば）、母平均及び母分散がともに λ である正規分布で置き換えることが可能となってくる（中心極限定理）。したがって実際の計測信号も、量子ノイズとして取り扱えるのであれば、各測定点で得られた信号強度の繰り返し測定の結果に対して、「平均値＝分散」が成立するかどうかを検証すればよいことになる。

以上の考察から、以下のような実験手順を想定した。

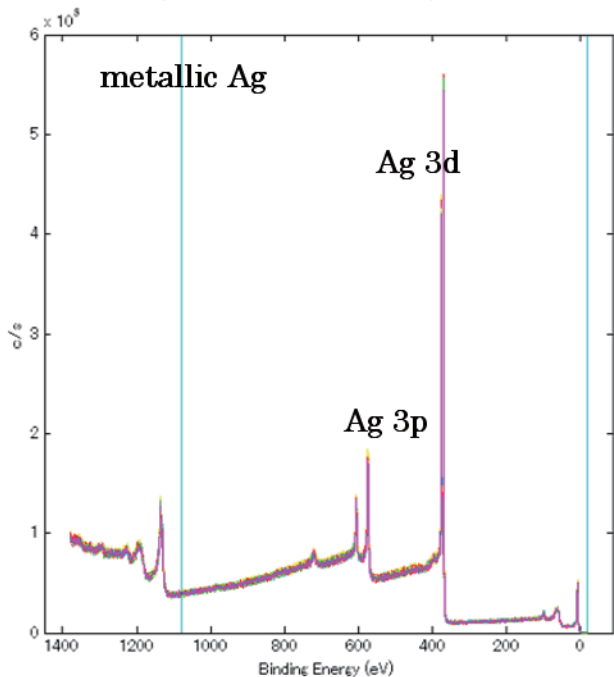
- ・試料は金属銀（製造元のミルシート付き）の薄片を用いる。事前に、表面の十分なスパッタクリーニングをしておく。
- ・装置は、十分な暖機運転を行い、ドリフトを極力避ける。
- ・測定には Ar イオンスパッタを併用し、各繰り返しごとに分析面のスパッタを行った後、スペクトルの測定を行う。
- ・出来るだけダイナミックレンジの広い測定を行う。したがって、可能な限りサーベイスペクトル（全エネルギー領域スペクトル）を測定する。
- ・繰り返し回数はなるべく多い方がよいが、装置の日変化等の影響が出ない程度の長さの測定とすべきである。
- ・得られたデータは、各測定点ごとに平均値と分散を求め、平均値に対する分散をプロットすることで「平均値＝分散」が成立しているかどうかを検証する。

予備実験の結果

分析支援ステーションのX線光電子分光装置（Quantera SXM : Ulvac-Phi 製）を用いた予備測定を行った。試料は金属 Ag（板状、0.2 mm × 10 mm × 10 mm : 高純度化学 99.9 %）を用いた。励起条件は Al K α （単色化）15 kV 25 W で、試料表面の各繰り返しごとのスパッタ条件は、Ar⁺ ガンによるラスタで 2 kV, 30 sec, 2 mm × 2 mm である。全繰り返し回数は 400 回であり、すべての測定において、試料周りの真空度はほぼ 2×10^{-8} torr であった。測定したスペクトルは、サーベイスpekトル（1400 ~ -20 eV、パスエネルギー : 280 eV）、価電子帯（40 ~ -20 eV、パスエネルギー : 144, 55, 6.5 eV）及び Ag 3d（384 ~ 364 eV、パスエネルギー : 69 eV）である。

図 8 に、測定された全 400 回のサーベイスpekトルを重ねて示す。ピーク及びその近傍以外の強度は少々幅を持っているが、全体的に比較的安定した測定がなされている事がわかる。このデータの Ag 3d のピークトップの強度の繰り返しによる変化について、開始時から 200 回目までを図 9 に示す。縦軸は、変化を見やすくするためにプロット近傍の範囲をとった。この結果から、だいたい 100 回目をすぎると強度が安定してくることがわかる。このことをふまえ、繰り返し回数の 200 回目から 400 回目のデータを用いて各測定点での平均強度と分散を算出しプロットを行った。

サーベイスpekトルにおける平均強度と分散のプロットを、図 10 に示す。ほとんどが「平均強度 = 分散」を示す直線上に乗っているが、一部は「平均強度 < 分散」を示している。この部分は、Ag 3d のピーク領域に相当している。この部分を除外したプロットを図 8 に示す。このことから、分析支援ステーションのX線光電子分光装置の出力信号は、ほぼ量子ノイズとして取り扱えると結論できる。



Pass E. : 280 eV (overlay 400 cycles)

図 8. 予備実験におけるサーベイスpekトル。全繰り返しデータを重ねてプロットしている。

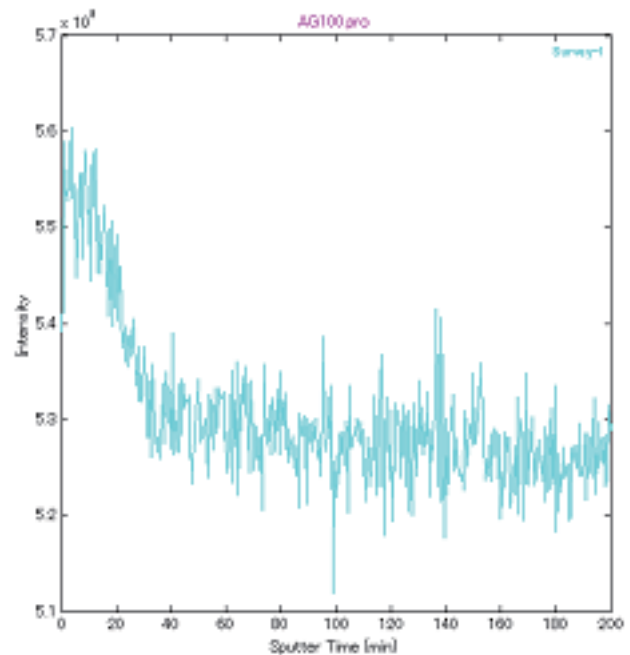


図 9. 図 8 における Ag 3d のピーク強度の、初回から 200 回目までの変化

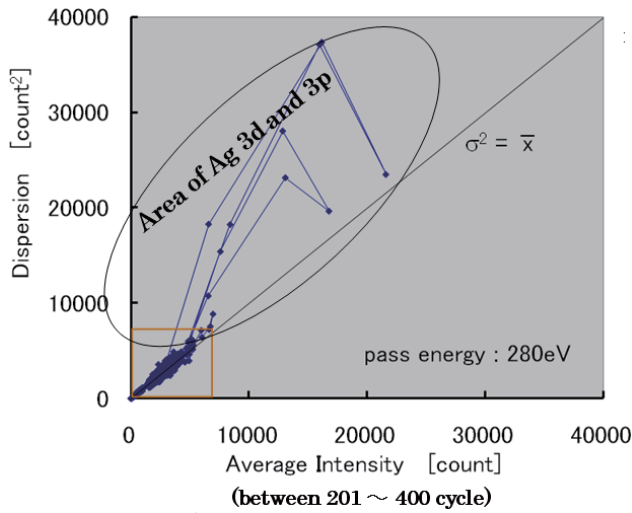


図 10. 図 8 のデータに対する平均値 vs. 分散のプロット

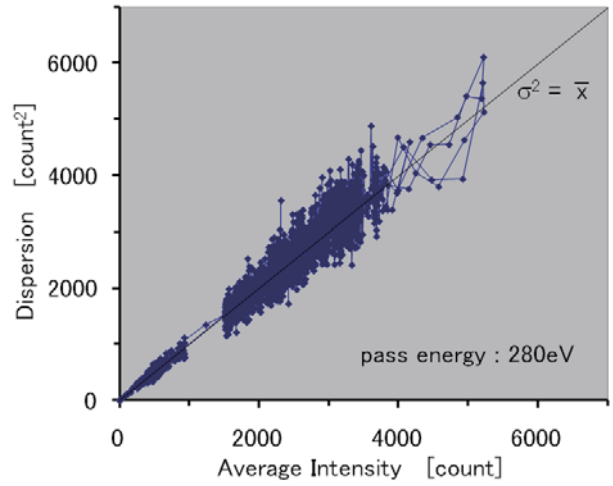


図 11. 図 10 から Ag3d 領域を除いたプロット

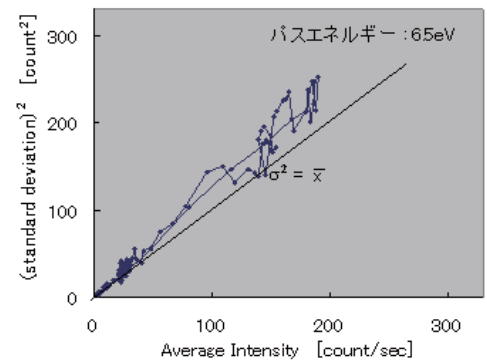
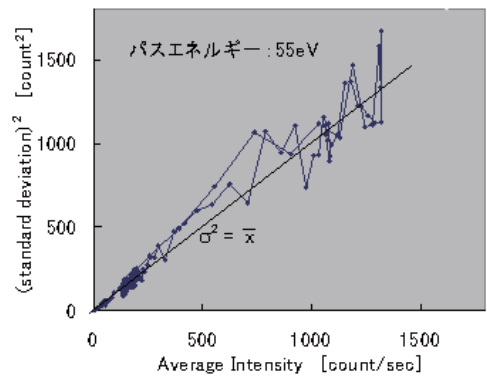
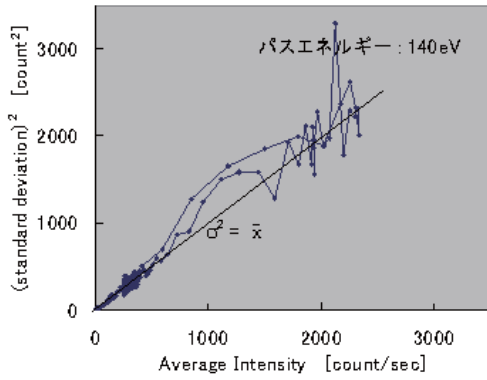


図 12. Ag3d_{5/2} ピークトップ近傍のサイクル進行に対する強度変化

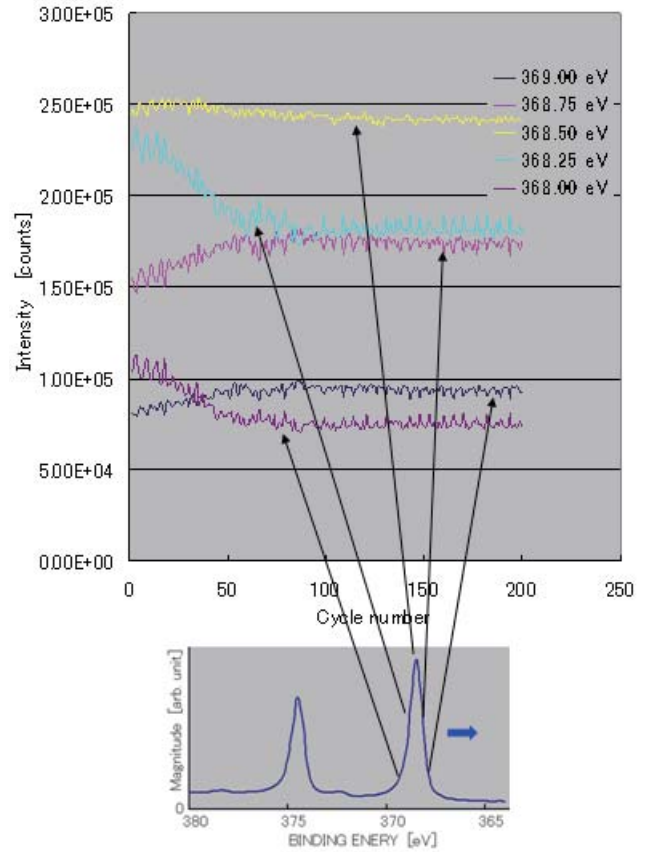


図 13. 分解能を変えた場合の価電子帯スペクトルの解析結果

一方、図 9 は、Ag 3d_{5/2} のピークトップ近傍 5 点での、繰り返し回数に対する強度変化を示したものである。このプロットから強度変化の原因は、繰り返し回数が進むにつれて Ag 3d_{5/2} が低エネルギー側にシフトしていることである事がわかる。この原因については、

もっとも可能性が高いのはリターディング電源の熱ドリフト（時間がたつにつれ蓄積されるジュール熱により、高圧分周抵抗の抵抗値が変化することによる、リターディング電圧の低下）であると考えられる。

図 10 は、価電子帯に対して分解能を変えて測定しプロットを行った結果である。おおむね量子ノイズの振る舞いを示しているが、分解能が高くなる（パスエネルギーが小さい）と、ピーク領域において「平均強度＜分散」の傾向が観測される。したがって、シャープなピークを含むような領域でこのような測定を行う場合は、なるべく分解能を下げた測定を行う方がよいこともわかる。

まとめ

本年度は、表面化学分析におけるデータ処理に対する国際規格構築について、データ処理とその国際標準に対する基礎概念を提案した。また、その基盤として最も重要な信号強度の振る舞いについて、市販装置に対する評価方法を提案し予備実験によりその可能性を検証した。

今後は、VAMAS TWA-2（共用基盤部門分析支援ステーション）の支援を受けつつラウンドロビンを実施し、市販装置によるデータの収集を行って、どの程度現状に即した議論が可能かの検証を行いたい。また、オージェ電子分光法に関する同様な検討も進める予定である。

なお、本件に関する発表実績は、以下の通りである。

[1] S. Fukushima, A. Tanaka, and K. Goto, “The Preliminary Experimental Evaluation of The Signal Dispersion ; XPS” , 13th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, Antalya, Turkey (2009 年 10 月)

[2] S. Fukushima, A. Tanaka, and K. Goto, “A Plan of Evaluation of the Behavior of Noise for the Basis of Data Processing” , The 1st meeting of Korean-Chinese-Japanese Cooperative Program on “Materials Research with Emphasis on Activities Relating to VAMAS” , Daejeon, Korea (2010 年 3 月)

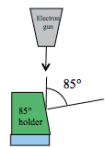
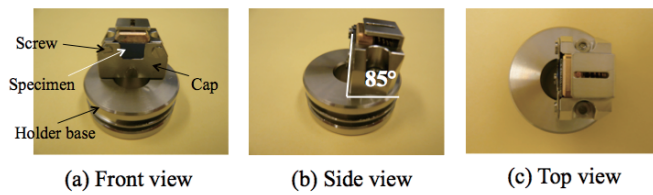
4.5 精密角度分解計測法の開発と Si/Ge（デルタドープ）多層膜の AES 深さ分析への応用

昨年度までに開発した精密角度分解法において、AES 信号の強度を上げるために電子線入射角度を試料法線から 85 度以上とする試料ホルダーを作製し、イオンスパッタリング DP によりデルタドープ Ge 層の検出について検討した。作製した試料ホルダーを図 14、分析に供与した試料の TEM 像を図 15 に示す。

分析結果を図 16 に示す。この図より、Si LVV, Si KLL, Ge LMM は Ge の単層構造を反映した深さ分布を明瞭にとらえている。電子線の入射角度を高角度にしたため、試料面に対して 5 度以下の浅い角度で電子が入射し、これによりオージェ電子の発生領域が電子の IMFP 以下に押さえられるため、バックグラウンド強度が大幅に減少したことが主因であると考察して

いる。

Photographs of a developed 85degs-high-angle inclined holder



The angle between the surface normal direction of the inclined holder and the electron beam is always 85degrees with independence of the azimuthal rotation.

図 14. 高傾斜ホルダーの外観図

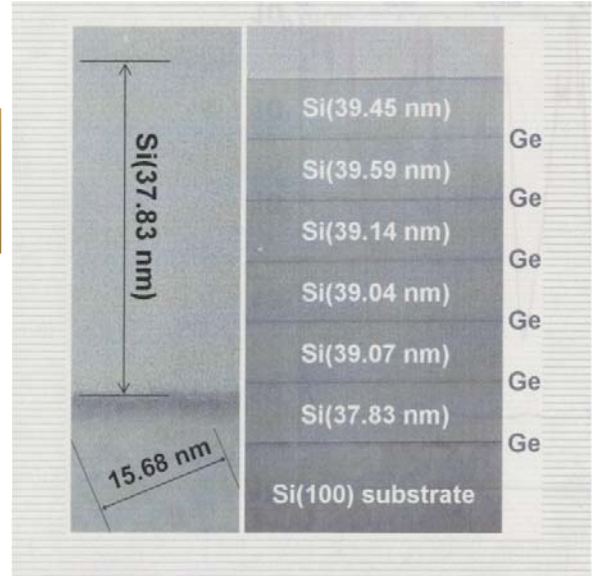
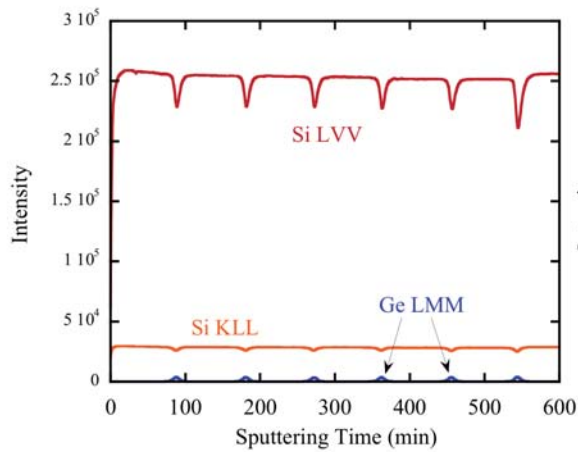


図 15. Si/Ge (単層) の TEM 像 (KRISS、kim 博士の提供)

AES depth profiles of the Si LVV, Si KLL and Ge LMM



Enlarged the Ge LMM depth profile

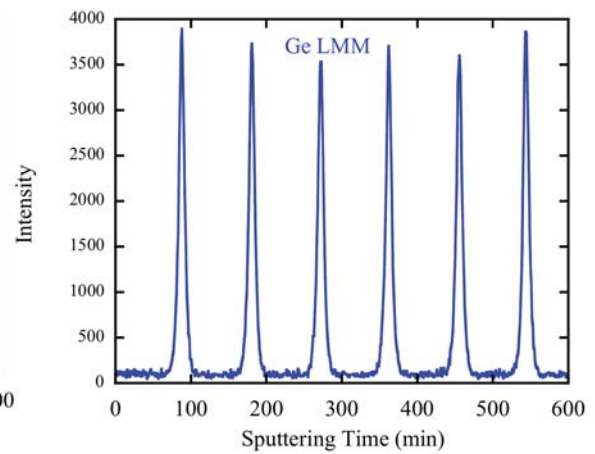


図 16. Si/Ge (単層) の AES デプスプロファイル