

### 3.2 広域表層3次元ナノ解析技術の開発

先端表面化学分析グループ 田沼 繁夫

#### 1. 研究背景

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による点分析が行われているが、深さ方向の分解能については全く不十分な情報しかなく、高速かつ非破壊的に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が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の電子の輸送現象は、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[1,2]。表層広域3次元電子輸送モデリングに関する研究は緒についてばかりで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ており、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と共に、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

平成18年 - 20年：電子輸送シミュレータ用基礎物理量の研究

固体中における電子の非弾性散乱および弾性散乱を記述するパラメータのデータベースを作製する。

平成18年 - 21年：弾性散乱電子、光電子、特性X線等の統合的に扱う高精度・高分解能計測法の研究  
非破壊3次元高速分析を可能とする計測法につながる要素技術を開発する。

平成19年 - 21年：電子シミュレータエンジンの開発

固体中における電子（光電子、オージェ電子）の輸送現象をシミュレートするプログラムをモンテカルロ法を核として作製し、実際的な3次元計測のシミュレーションを可能とするように高速化を図る。

平成21年 - 22年：3次元統合シミュレータのフレームワークの開発

電子の統合シミュレーションシステムの基盤の構築を達成する。

#### 4. 平成 18 年度の成果

1) 広いエネルギー範囲にわたる固体元素における電子の阻止能のエネルギーおよび物質依存性の解明

実測したエネルギー損失関数から電子阻止能 (SP) をPennのアルゴリズム[3]を用いて、27種の元素固体 (C、Mg、Al、Si、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Bi) について50 eV から30,000 eVのエネルギー範囲における電子阻止能の計算を行いデータベース化した。これらのSP値と電子の非弾性平均自由行程 (IMFP)  $\lambda_m$  の積は図1に示すようにターゲットの原子番号と電子のエネルギーの関数となることを見いだした。これは以下の式で記述できる。

$$SP(Z, E) = \frac{c_1(c_2 Z + 1) \ln(c_3 E)}{\lambda_m} \quad (1)$$

ここで、Zは原子番号、Eはエネルギー (eV)、 $\lambda_m$  は電子の非弾性平均自由行程 ( )、 $c_1 = 11.52$ 、 $c_2 = 0.01639$ 、 $c_3 = 0.03386$  である。このとき、27元素における個々に元素のエネルギー損失関数から計算したSP値と(1)式の差は200 - 30,000 eVの範囲では平均で10.4%である。また、 $\lambda_m$  にはTanumaらの計算値または一般式 TPP-2M[4]が利用できる。したがって、(1)式は十分に実際の分析に適用できる。

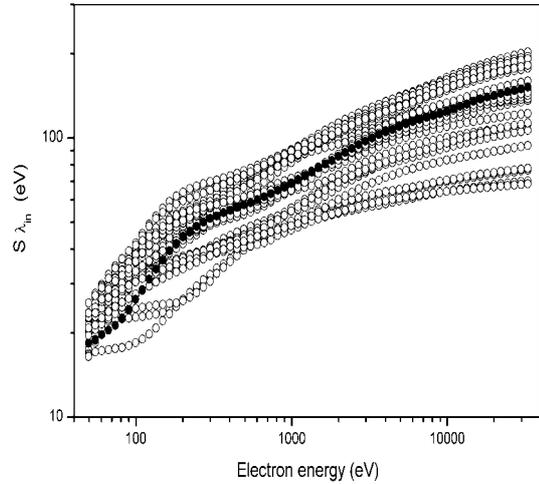


図1 27元素における阻止能と非弾性平均自由行程の積のエネルギー依存性。

2) 広エネルギー領域における実用的な電子の弾性散乱断面積の高速計算システムの開発

弾性散乱の微分断面積の計算では、従来から広く用いられてきたThomas-Fermi-Diracポテンシャルよりも、Dirac-Hartree-Fock (DHF) ポテンシャルが電子の弾性散乱断面積の精密計算には優れている [1]。そこで、DHFを用いて50 eVから20 keVまでの全元素における累積密度関数および全弾性散乱断面積をデータベース化した。このとき、エネルギーステップはログスケールで一定となるように10%ずつ増加するようにした。また、累積密度関数の角度は0度から1度刻みで180度までとした。さらに、汎用化および高速化するために、角度刻みおよびエネルギー刻みの漏れている点は3次スプライン関数を用いて補間法により求めるサブルーチンを作成した。このときの補間による誤差は0.1%以下であり、十分に実用的であり、MC法に組み込むことが可能である。同時に、データもコンパクト化し、高速化することができた。

3) 50 - 30,000 eV のエネルギー範囲の化合物中における電子の非弾性平均自由行程の決定

12種類の有機化合物 (26-n-paraffin、adenine、beta-carotene、diphenyl-hexatriene、guanine、kapton、polyacetylene、poly (butene-1-sulfone)、polyethylene、polymethylmethacrylate、polystyrene、and poly (2-vinylpyridine))、21種類の無機化合物 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GaAs、GaP、H<sub>2</sub>O、InAs、InP、InSb、KBr、KCl、LiF、MgO、NaCl、NbC<sub>0.712</sub>、NbC<sub>0.844</sub>、NbC<sub>0.93</sub>、PbS、SiC、SiO<sub>2</sub>、VC<sub>0.758</sub>、VC<sub>0.858</sub>、ZnS。) について50 eV から30,000 eVの範囲でエネルギー損失関数から電子の非弾性平均自由行程を計算し、データベースを作成した。新たに計算したIMFPはログスケールでエネルギーが10%ずつ増加するようなエネルギーステップで計算した。計算結果を図2に示す。

ここに示したIMFPは50 eVから30,000 eVのエネルギー範囲で拡張したBetheの式[4]でフィットすることが可能であった。一例を図3にFano Plotを用いて示す。このときのRMS 誤差は有機化合物では0.1%、無機化合物では0.5%であった。この誤差は従来報告されている50 - 2000 eVのエネルギー範囲におけるフィットと同等であり、拡張したBetheの式は30 keVという高エネルギー領域まで適用可能であることが判明した。このようなエネルギー領域では 相対論効果が重要となることが予想される。そこで、この補正につ

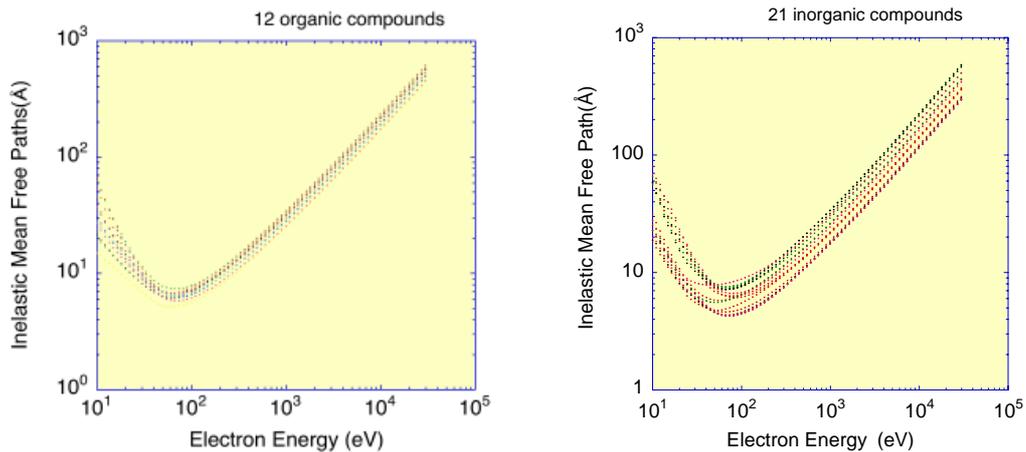


図2 計算したIMFPのエネルギー依存性。左図は12種類の有機化合物。右図は21種類の無機化合物のIMFP。

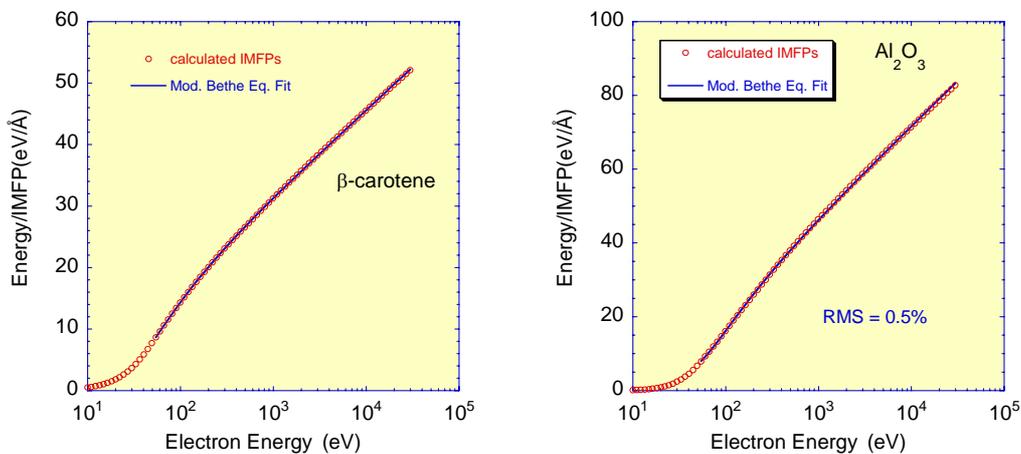


図3 計算したIMFP値の拡張したBetheの式によるフィティングの結果。は誘電関数から計算したIMFP、実線は拡張したBetheの式による結果。左図はベータカロテン、右図は酸化アルミニウム。

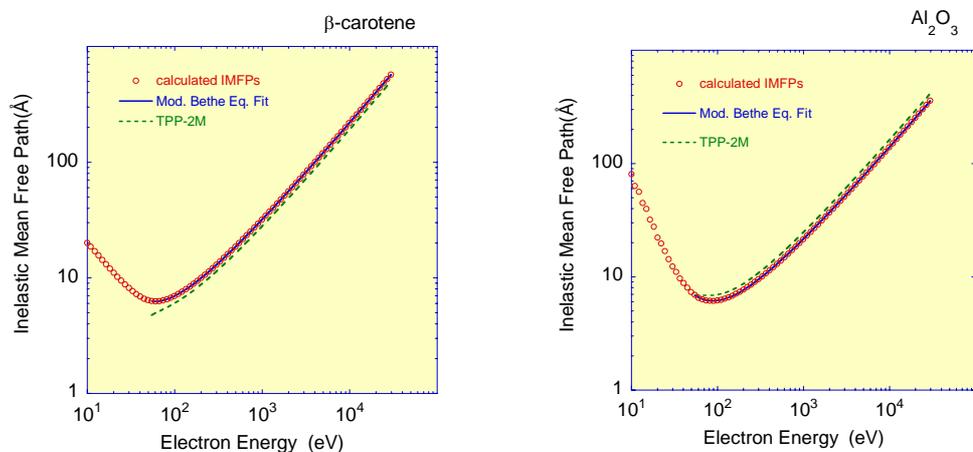


図4 エネルギー損失関数から計算したIMFP値と一般式TPP-2M式の比較。左図はベータカロテン、右図は酸化アルミニウム。はエネルギー損失関数から計算した値。実線は拡張したBetheの式によるフィティングの結果。点線が一般式TPP-2Mの値。

いて検討した。その結果、10 keVでは3%、30 keVでは8%以下であった。このとき、電子のエネルギーに単純に相対論補正を組み込めば、その差は30 keVで0.2%以下となる。

この新たなIMFP値と50 - 2000 eVの範囲に適用できる一般式である TPP-2Mから計算したIMFP値との比較を行った。結果の一部を図4に示す。12種類の有機化合物ではその差のRMSは8.1%、無機化合物では14%であった。この結果は50 - 2000 eVにおける差と同等であった。したがって、TPP-2M式は2000 eV以下のIMFPの一般式として開発されたものであるが、50 - 30,000 eVのエネルギー範囲で使用することができることがわかった。

#### 4) マルチターゲットXPSによるAugerスペクトル形状励起エネルギー依存性の測定

図5に、4種類のターゲット (Mg (Mg K $\alpha$ : 1253.6 eV)、Zr (Zr L $\alpha$ : 2042.6 eV)、Ag (Ag L $\alpha$ : 2984.7 eV) およびTi (Ti K $\alpha$ : 4510.2 eV)) により測定した、金属AgのAg MVVスペクトルを示す。Ti K $\alpha$ 励起によるスペクトルのみが、裾に大きなサテライトバンドを伴っていることがわかる。この結果は、すでに専用ビームライン (SPring-8 BL15XU) にて、励起エネルギーを変化させて観測された高エネルギー励起XPSの測定結果とも対応している。放射光での測定の結果から、Ag MVVスペクトルのこの構造は3d励起により出現するはずのピークであるのに、2pを励起しない限りこれらのサテライトバンド構造が出現しないことがわかっている (2p $_{1/2}$ は約3805.8 eVであり、Ag L $\alpha$ 以下のエネルギーでは励起できない)。

この様な一種のしきい励起で出現が制御できると言うことは、多重励起による構造であることを示している。したがって、MVV過程時にどの位置に別の空孔 (hole) が存在するとこのような構造が生成されるかをまず明らかにせねばならない。試料は金属Agであるので、fcc構造で第一配位圏までを考慮したクラスター計算 (DV-X $\alpha$ 法) により検討した結果をTi K $\alpha$ 励起によるスペクトルとあわせたのが図6である。これを見ると、spectator hole (それ自身は緩和されず、他のプロセスに影響を与えるholeの事) が価電子帯がM殻に存在する場合に、注目している構造が出現すると結論できる。

L殻励起によりM殻にspectator holeが出現するプロセスは、2通り考えられる。一つはL殻励起shake-offプロセスによる場合であるが、このときに必要な励起エネルギーのしきい値は、どんなに低くても約4158.5 eV (3d $_{3/2}$  (403.7 eV)  $\times$  2 + 2p $_{3/2}$  (3351.1 eV)) となることからZ+1近似を用いた簡単な検討から示される。しかし、放射光による実験では、それより約450 eV以上低い3700 eVでM殻のspectator holeによる構造が出現している。したがって、問題としている構造は、図7に示すようなモデルでしかありえないと結論できる。すなわち、M殻もしくは価電子に存在するspectator holeは、LMMあるいはLMV過程の終状態によって生ずるのである。

図8は、その検証として行った金属Zr Zr MNVおよび金属Mo Mo MNVの測定結果である。関係する準位と励起エネルギーの位置関係を、併せて示している。いずれも、連続X線励起の影響があるためにそれ

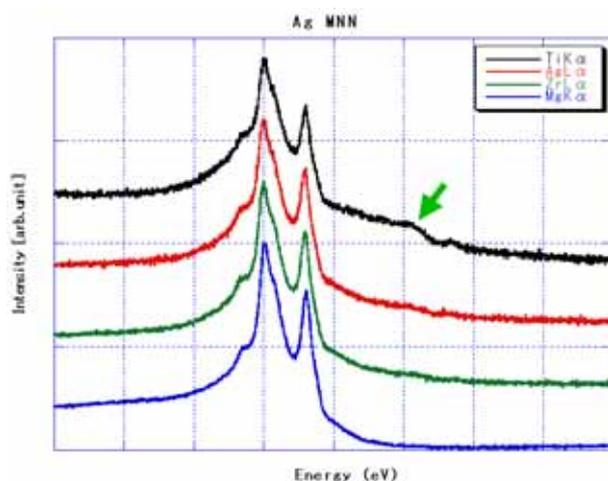


図5 Mg (Mg K $\alpha$ : 1253.6 eV)、Zr (Zr L $\alpha$ : 2042.6 eV)、Ag (Ag L $\alpha$ : 2984.7 eV) およびTi (Ti K $\alpha$ : 4510.2 eV) により測定した、金属AgのAg MVVスペクトル。

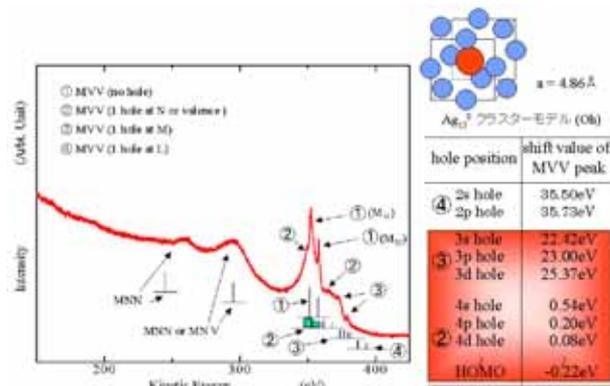


図6 Ti K $\alpha$ で励起したAg MVV スペクトルの解析結果。

ほどドラスティックではないものの、L殻が励起されるとサテライトバンドが生成されることがわかる。

図9は、金属Au Au MVVの測定結果である。この場合、Ag L $\alpha$ ではM<sub>III</sub>殻までしか励起できないが、Ti K $\alpha$ ではM<sub>I</sub>殻まで励起できる。M<sub>I</sub>殻が励起されるとCoster-Kronig遷移が生ずるが、この遷移はAuger遷移よりも早い過程であるため、図5や図8と同じサテライトバンド形成が予想できる。図9を比較してみると、確かに変化が生じていることが確認できおり、このようなカスケードのプロセスがCoster-Kronig過程によっても生ずることがはじめて確認された。

この現象を応用することで、Auger電子を利用する最表面敏感なXAFS測定時に、物性情報が豊富に含まれているにもかかわらず従来測定が困難であったプリエッジの測定を可能とすることができる。またこの現象を解明したことは、高エネルギー励起XPSの測定におけるスペクトル変化の基本的な性質を明確化したことにつながり、高エネルギーXPSの実用化における重要な知見として位置づけることができる。

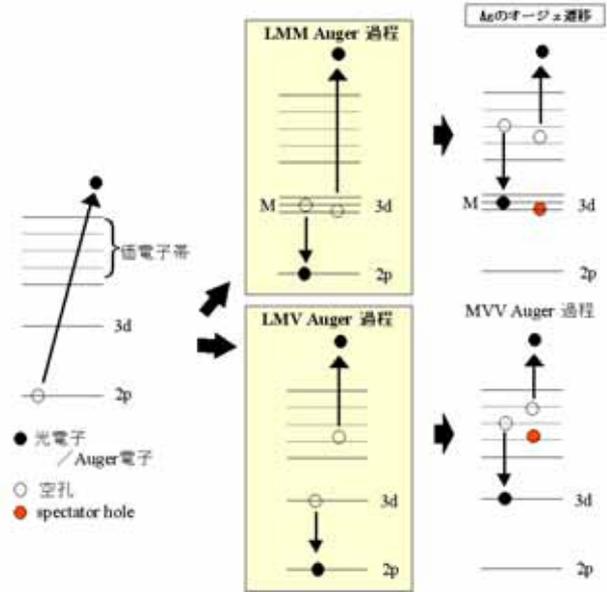


図7 Ag MVVオージェ電子の発生過程、モデル。

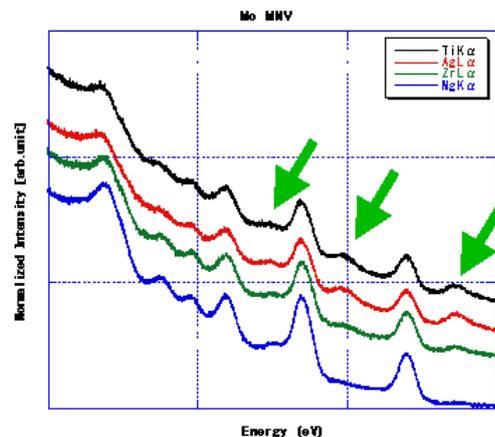
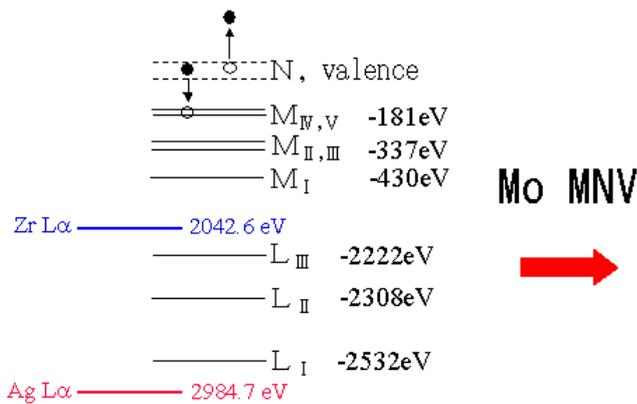
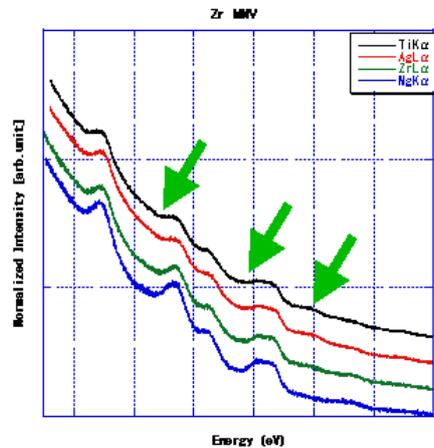
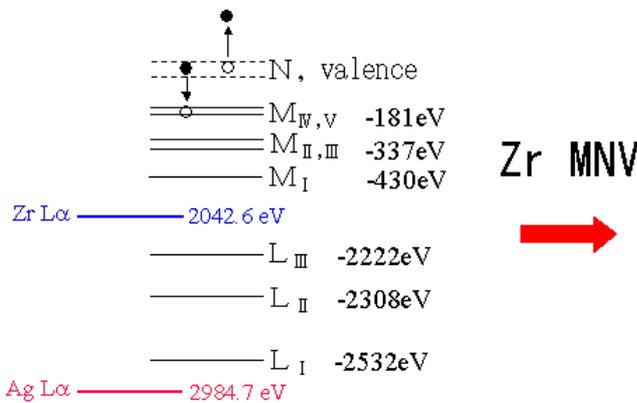


図8 金属Zr Zr MNVおよび金属Mo Mo MNVの測定結果。

## 5) 弾性散乱電子の精密角度分解計測用試料傾斜ホルダーの試作

固体表面層部に存在する元素の3次元非破壊分析を実用的な分解能で測定可能な計測法について検討するために、弾性散乱電子の精密角度分解計測用試料傾斜ホルダーの試作を行った。この計測法では、入射電子の角度を一定に保ち、弾性散乱電子の脱出角度を可変とするため、試料傾斜ホルダーと試料回転機構を組み合わせた弾性散乱電子の計測システムである。試作した試料傾斜ホルダーを 図10に示す。直径20 mmのベースは、通常の試料ホルダーと共通である。ベース中心にセットされたブロックとキャップから構成される部分が、ベースに対して45度傾斜した状態である。試料はスプリングで押し上げられているブロック部分とキャップとの間にセットされる。これにより電子の入射角度を一定に保ったまま、脱出角度を自由に変えて、弾性散乱電子を計測することが可能になった。

## 6) 超軟X線分光による状態分析法の研究

我々はLi特性線が分光できる超軟X線分光分析装置を開発した[5]。このシステムでは分光素子として不等間隔の球面回折格子を、超軟X線の検出器としてCCD検出器を採用した。X線をポリキャピラリーで集光することで検出の効率化を図り、分光系を固定式とすることで再現性を向上させている。開発した電子線励起超軟X線用分光分析装置を用いて、40 eV以上の領域の超軟X線の高分解計測法について検討し、測定条件の探索により、実試料分析の最適条件を明らかにすることにより、三次元非破壊化学結合状態分析の可能性について検討した。

Alの標準試料でAl-L特性線のエネルギー分解能を評価した。さらに、実用材料の状態分析の可能性を評価するために、分析試料としてAl-Cuの接合境界を用い、金属間化合物として、 $\theta$ 、 $\eta$  および  $\gamma$  相のAl-L特性線を測定し評価した。すべての分析条件は加速電圧10 kVでビーム電流は $3.7 \times 10^{-7}$  Aである。

図11に開発した超軟X線分光器で収集したAl-L<sub>2,3</sub>特性線のスペクトルを示す。点線で示したC. Curry[6]のデータよりも微細構造が鮮明に観察されている。フェルミ端の立ち上がりで比較してみると、C. Curryのデータでは0.9 eVに対して0.6 eVと明らかに我々の測定結果は高分解能であることを示している。

図12にAl-Cu接合境界に生成した $\theta$ 、 $\eta$  および  $\gamma$  相のAl-L特性線を示す。金属間化合物相と、Al標準試料から得られたAl-L特性線では明らかに形状が異なっている。すなわちAl標準試料のスペクトルはピークが一つであるのに対して、化合物ではスペクトルのピークが2つとなっており、しかもそれらのピーク強度比も化合物ごとに異なっている様子が観察された。したがって、超軟X線分光は対象とする元素の直上の最外殻電子の情報を与えるために、金属間化合物等の従来の手法では評価の難しい材料の状態分析に最適であると考えられる。

## 5. 今後の方針

電子輸送シミュレータ用基礎物理量の研究では、18年度の結果を基に、50 eVから30 keVまでのエネル

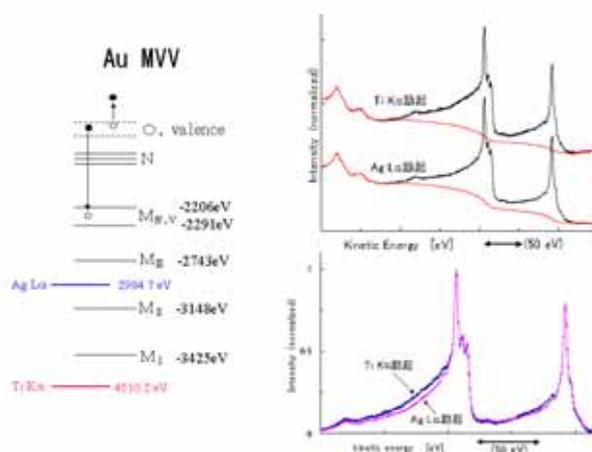


図9 金属Au Au MVVの測定結果。

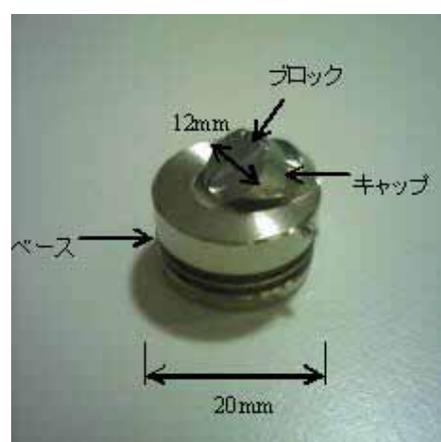


図10 試作した試料傾斜ホルダーの写真。

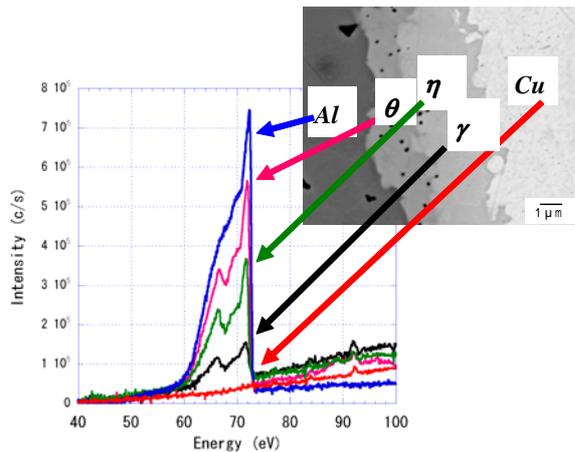


図11 Al-Cu金属間化合物相のAl-L特性線

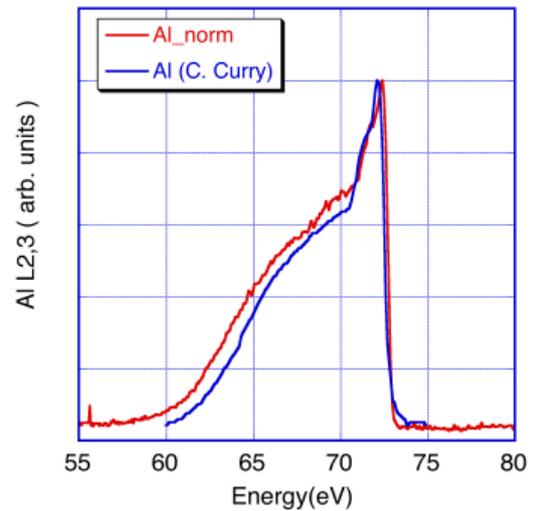


図12 Al標準試料のAl-L特性線

ギー範囲における電子の非弾性散乱に関する精密なデータベースを拡張する（40元素、40化合物）。さらに、全固体試料に適用可能とするために一般式を開発する。

電子の弾性散乱シミュレータの開発については、電子弾性散乱分光において重要な電子散乱モデルについて検討し、絶対測定した散乱強度と比較することにより、最適なモデルを検証すると共に、広いエネルギー範囲に適用できる汎用弾性散乱シミュレータを開発する。

計測法の研究においては、開発した精密角度分解計測法を数種類の実試料（C、Si、Cu、Au等）に適用し、その有効性を検証し、測定法の精密化を図る。さらに、超低エネルギーX線計測の最適化についても検討する。具体的にはLiを含有する酸化物ではLiの信号強度が極端に低下することから、さらに様々な化合物の測定を蓄積し、分析条件の最適化と原因の解析を進める。また、引き続きLi以外の測定も行い、データと測定ノウハウの蓄積を進める。また、マルチX線源による光電子計測の最適化の検討では、前年度計画していた励起プロファイル除去のためのソフトウェアについて、フレームワーク作成は終了したが、問題点が明確化され評価を終了できなかった。本年度は、問題点解決とともに評価を終了させ、実用的なソフトウェアの完成を目指す。あわせて、励起エネルギーを様々に変化させた場合の分析上のノウハウの蓄積を進める。

## 参考文献

- [1] 吉川英樹、永富隆清、木村昌弘、*表面科学*、**27**, 628 (2006)
- [2] 田沼繁夫、*表面科学*、**27**, 657 (2006)
- [3] D. R. Penn, *Phys. Rev. B*, **35**, 482 (1987)
- [4] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **21**, 165 (1994)
- [5] 木村隆、福島整、田沼繁夫、田澤豊彦、塚本一徳、*表面科学*、**27**, 9, 40 (2006)
- [6] Derek J. Fabian Ed., “*SOFT X-RAY BAND SPECTRA*” Academic Pres. (1968)