

モノづくりを支える表面分析技術： 表面分析の現状とその課題

田沼 繁夫

(独)物質・材料研究機構機構 中核機能部門

1. はじめに

: 計測・分析, 材料, 標準化 ... ニーズ

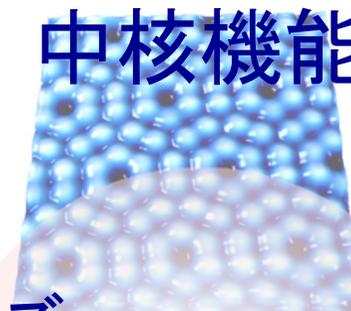
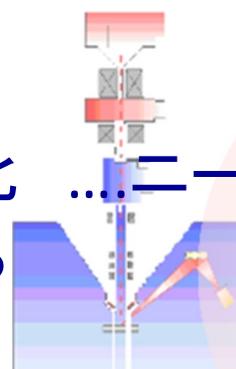
2. 材料分析の実際の現場から
ニーズとその対応

3. 実用的な立場から: 標準化とその現状

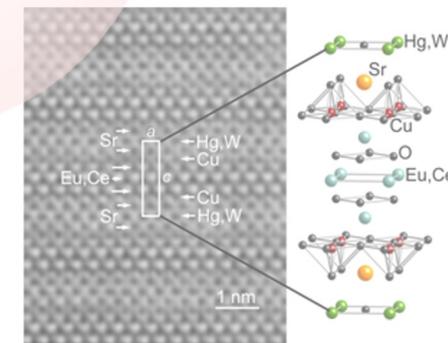
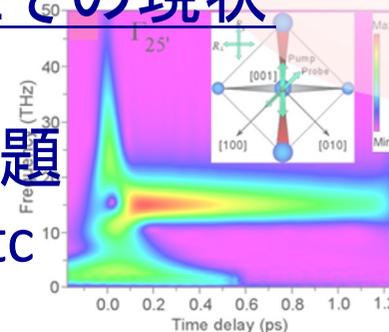
ISOにおけるナノ計測

4. 表面定量を例とした現状と課題

電子輸送シミュレータ etc



*For Advanced
Nanomaterials
Researches*

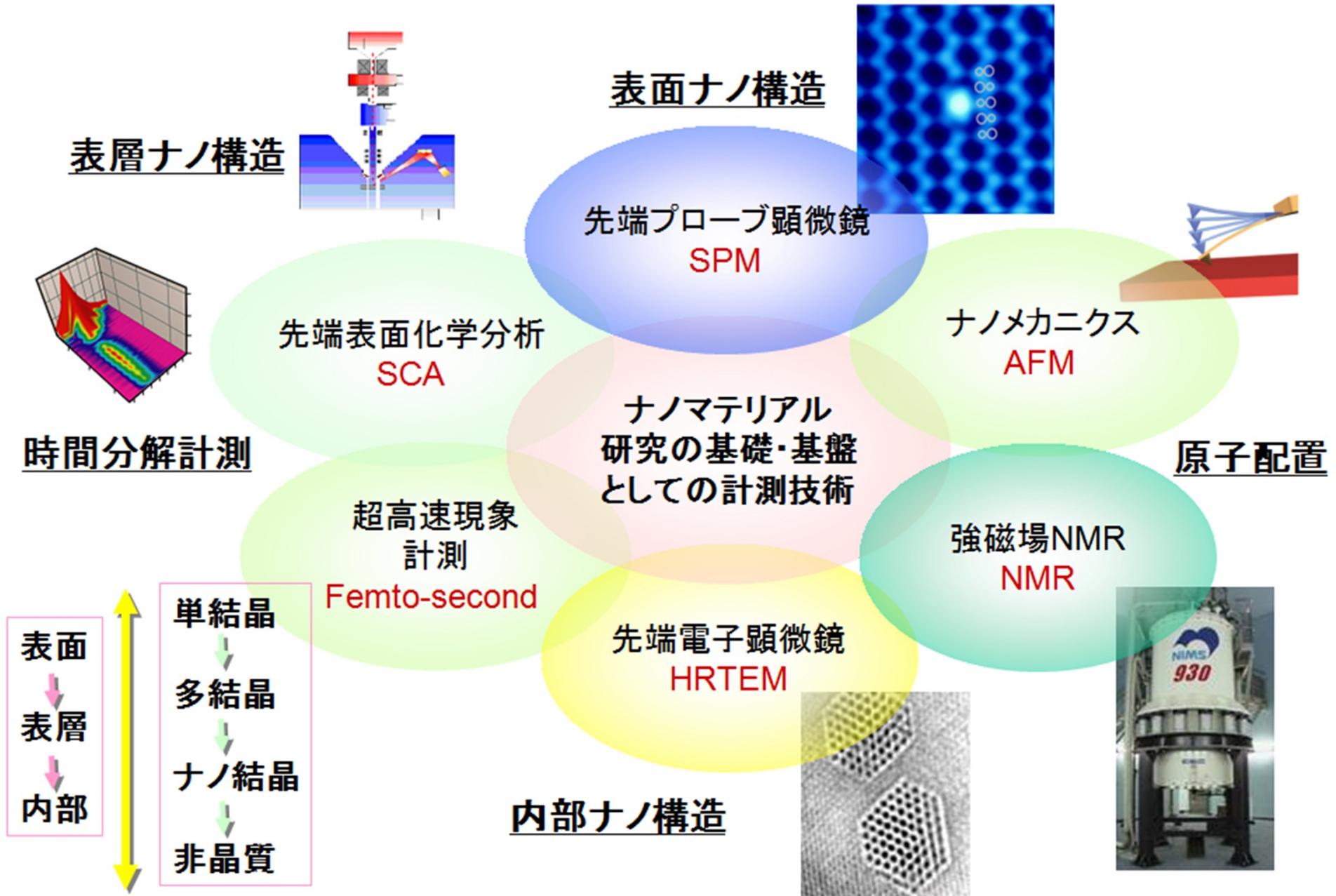


1. はじめに 概要

- ニーズを主点として考える。
 - 表面計測・分析で何ができるか？ → 研究的要素大
 - 材料の表面分析
: 何が知りたいか(産業) ? → 実用・实际的
 - 計測・分析の標準化を支える考え方
何を標準化するか？ → 実用に不可欠
手法, システム, 報告

ナノ・先端計測基盤技術

~表面・表層・固体内部にいたる高度ナノマテリアル計測~





2. 材料分析の実際の現場から ニーズとその対応 中核機能部門

○材料情報ステーション

○材料創製・加工ステーション

○電子顕微鏡ステーション

○材料分析ステーション

○強磁場ステーション

○高輝度放射光ステーション

○ナノテクノロジー融合ステーション

*LC-net, GREEN, ナノプラットフォーム, ...

世界最高水準の大型施設、先端設備の機構内・外部 への供用と基盤技術開発

国内外の利用者に対する施設利用機会の提供

- 1) 超高分解能電子顕微鏡
- 2) 強磁場マグネット
- 3) SPring-8施設内のNIMS専用ビームライン
- 4) 表面分析、化学分析, ファブリケーション

材料研究ガイドライン確立に向けた基礎データの構築

- 5) 各種材料データベースの計画的整備
- 6) 標準化 (VAMAS, ISO等)の推進

分析依頼の対応と分析技術の研究開発を通して、高度先端物質・材料研究を支援する。

X線回折セクション

化学分析セクション

表面・微小領域セクション

研究支援業務

- ・材料の開発・改良を行うために必要不可欠な分析技術と分析情報の提供。
- ・1億分の1のオーダーの極微量成分分析からナノメータスケールの表面微小領域にわたる幅広い分析の実施。

研究概要

- ・物質・材料研究の進展に即した、より高度で高感度・高信頼性の分析法の研究開発。
- ・分析技術の基盤である物理パラメータデータベースや関連解析技術の研究開発。

材料の分析情報の提供
国際標準化のための研究

新材料に対応した新しい分析法の開発

種々材料の分析支援、指導・教育、分析機器の維持・管理

分析技術の標準化

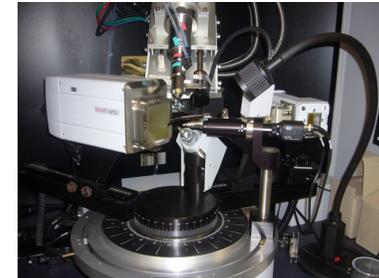
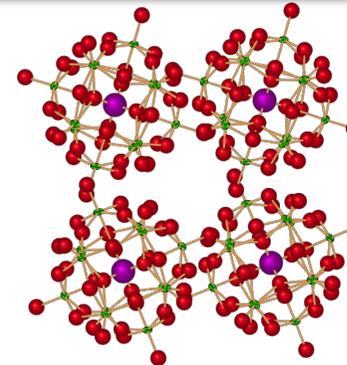
開発した分析技術・情報を広く国内外に提供し、標準化をめざす。

JIS,ISO,VAMASなどの標準化に協力

材料の無機化学分析法 (ICP-OES,AASなど)

表面分析法 (AES,XPSなど) 微小領域分析法 (EPMA,SEMなど)

分析データ処理のための基礎技術



粉末回折だけでは解析できない、
超精密単結晶構造解析の例



電子線励起超軟X線分光分析装置 (ステーション独自開発)
平成19年度日本表面科学会 技術賞受賞

Heグロー質量分析装置
(ステーション独自開発)

従来法に比べてガス形成元素が
一桁以上高感度

ユーザからの分析ニーズ

- この10年間でも変化は少ない

>> 対象のキャラクタリゼーション*

- 物性値による制御から “分析”ベースに戻っている？

- 多成分系、複雑系
- 分析システムの設計

(直感的には系を制御できない？ 熟練技術者の不足？)

- コスト、時間、>>信頼性

(開発・評価だけが残ри、コスト削減から、“なんでも安い海外で)

* 物質の性質 ← F(原子・分子の化学種(組成)構造)

キャラクタリゼーション

Characterization : 1967年 National Research Council(米)

「材料製造、物性研究、使用に際して、重要でかつその材料を再生産するために必要な、組成と構造(欠陥も含む)、に関する特徴や知見を記述すること」

一> 十分にキャラクタライズされていないと、たとえ優れた物性(性質)を見いだしても、再生産できない!

一> 材料 : 物性値では特徴づけられない!

キャラクタリゼーションの必要性

考え方の原点

: 物質の性質 = 原子・分子などの化学種 ; 組成と構造

一義的に決定される!

: 物質の性質に基づいた記述 一> 不完全

: 物性の理解 組成と構造との因果関係明らかにすること ----> 「材料設計」

キャラクターゼーションが提供する情報

- :物質の示す性質の根拠を原子・分子レベルで明確化
- :物性と物質の組成・構造との因果関係を明確化
- :物質系を合成し、組み立てる際の制御因子を提供 :物質系の制御因子を提供
- :劣化、消もう、故障など、材料の寿命予測因子を提供

キャラクターゼーションに必要な情報

- 1) 主成分元素の種類と組成(元素分析)および3次元分布
- 2) 構成原子間の結合様式
イオン結合、配位結合、金属結合、共有結合
- 3) 構成原子ならびに分子のマイクロ構造
分子構造、立体構造、結晶構造...
- 4) 構成原子・分子の電子構造
- 5) 表面・界面の状態
- 6) 微量成分元素、不純物元素の定性・定量、分布
- 7) 物理的な不純物: 欠陥、空孔、転位、泡...

* XPS, AES, TOF(+D)-SIMS, SEM, EPMA , SNOM etc,

具体的な分析・計測ニーズ及び問題点 1

• 薄膜デバイス分野

-薄膜界面で機能性を持たせるような新素材開発、素子サイズは数nmになると予想

-将来必要なのは、空間分解能、深さ分解能ともに原子レベルの分析手法.現状のCs-STEM/EELSや3DAPでも足りない

- 装置の価格(購入可能な価格に)、分析コストの低減
例 Cs-TEM/EELS. 3DAPは効果で購入不可能。

(国内で、ものづくりをするためには、海外で作るよりも品質がよく、低コストである必要。)

具体的な分析・計測ニーズ及び問題点 1(2)

- 現状における分析の問題点- 磁性薄膜

- 軽元素の拡散をナノレベルで知りたい

5 – 8層の合金、酸化物の多層膜 (0.5 – 5 nm)

:3D-APとCs-TEM/EELSの結果が一致しない(TEMでは構造は観察できるが、軽元素[濃度が低い]の分布が評価できない)

>> AES-DP (高傾斜法)の結果がTEMを説明

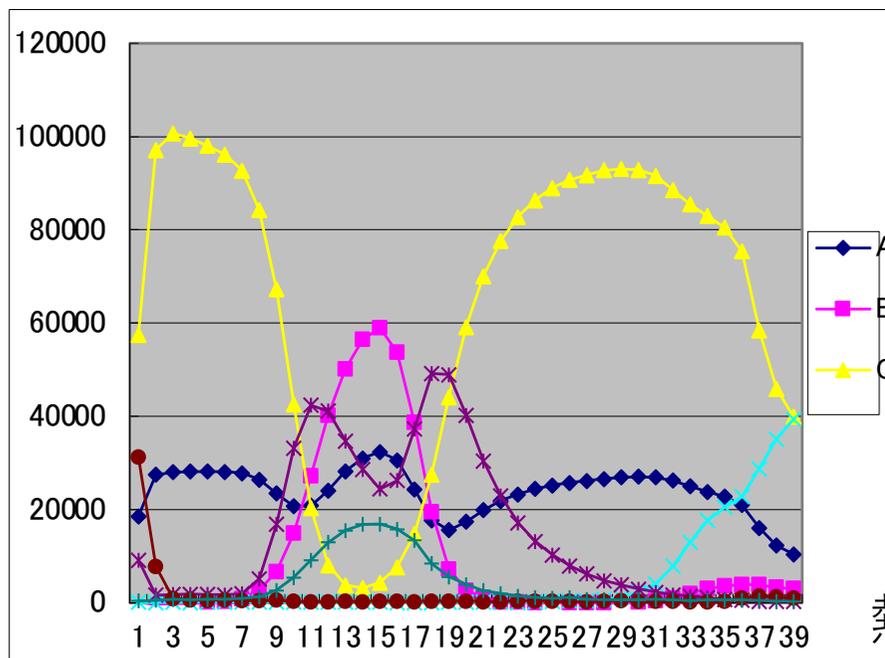
:ただし、時間がかかりすぎる。分析領域が広すぎる。

* * 同様な nmレベルの薄膜分析の要望は多い

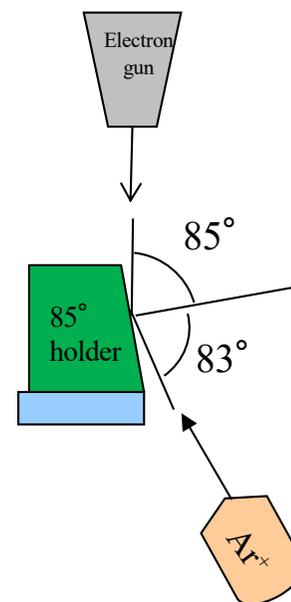
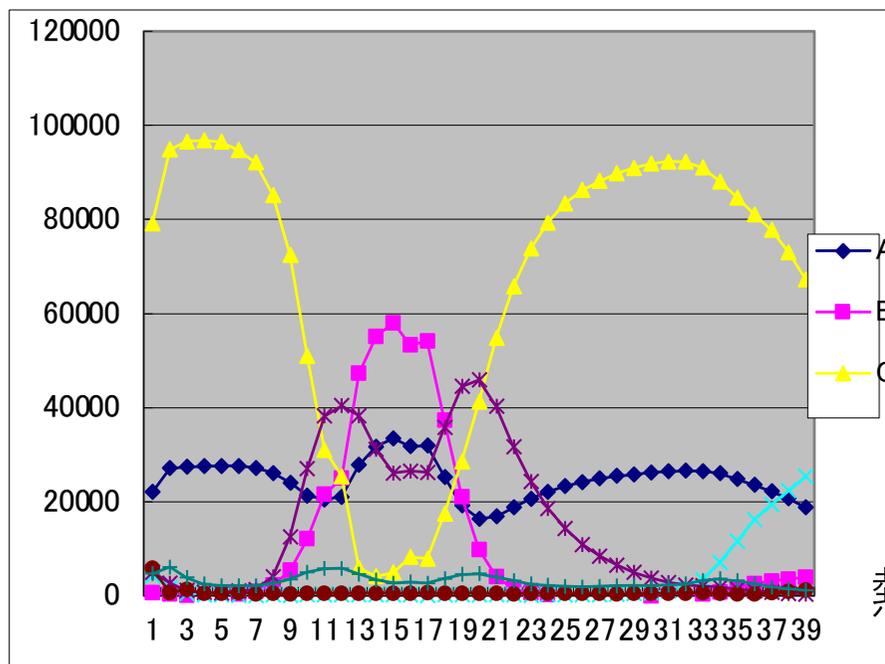
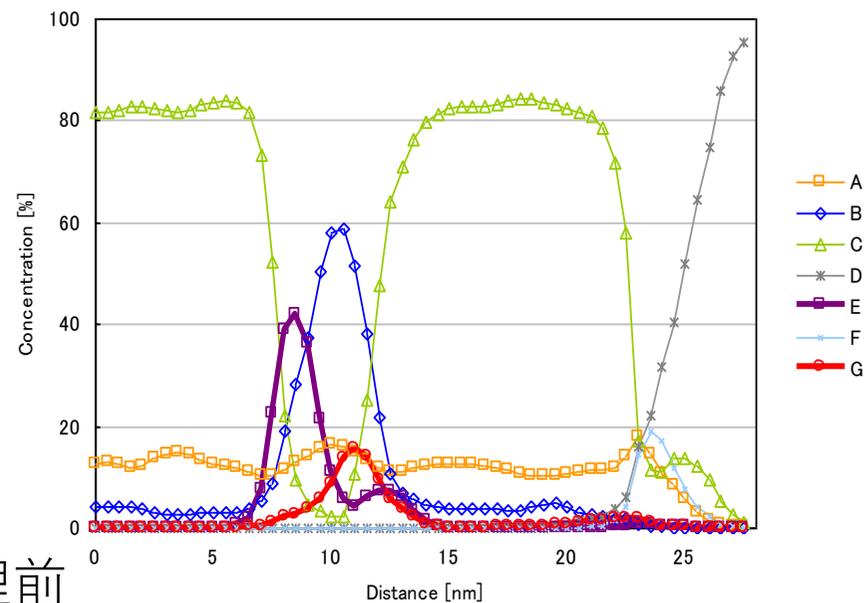
ex. Si-O-N /Si界面分析, Hf-O-Al-Si -etc 5nm以下での分布

85° 高傾斜ホルダーを用いた実試料の測定

オージェデプスプロファイル

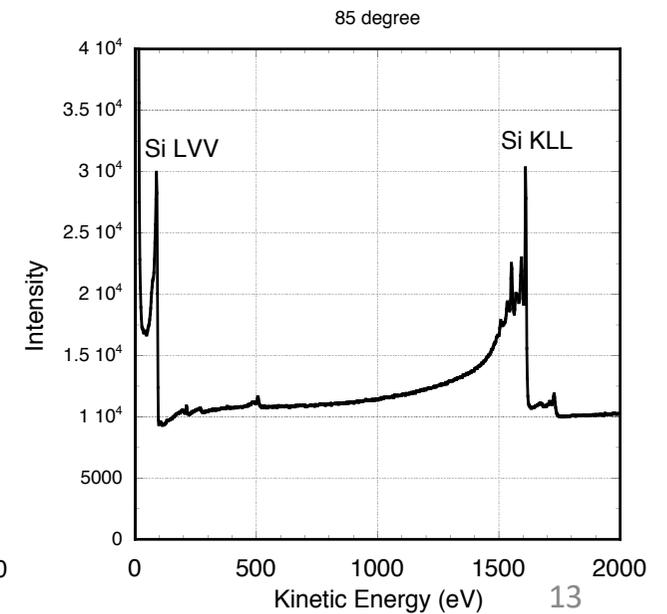
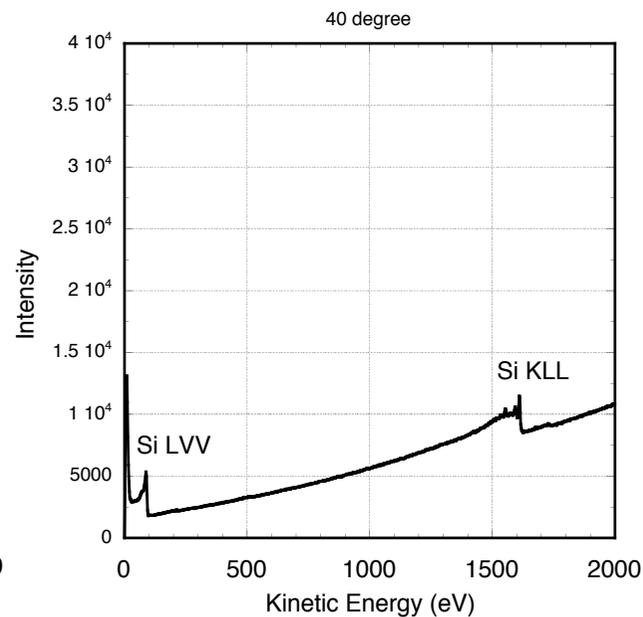
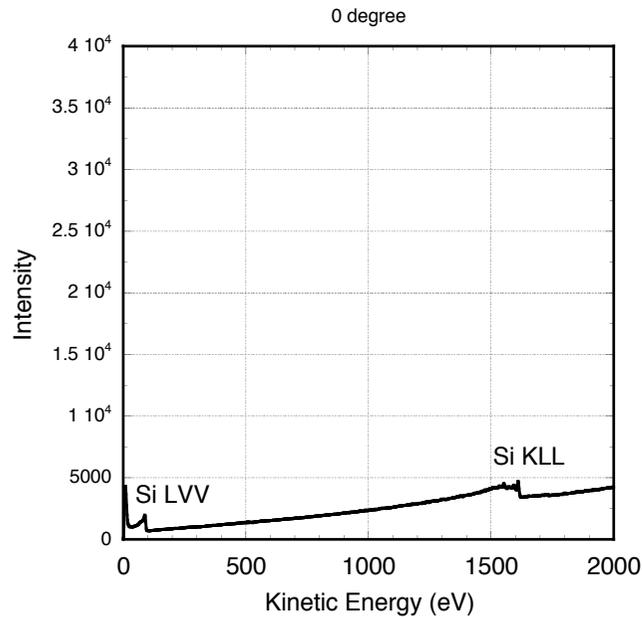
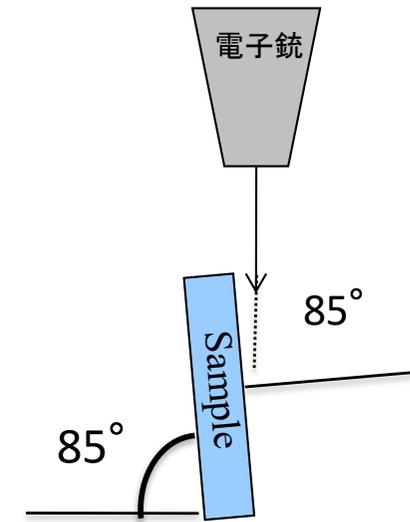
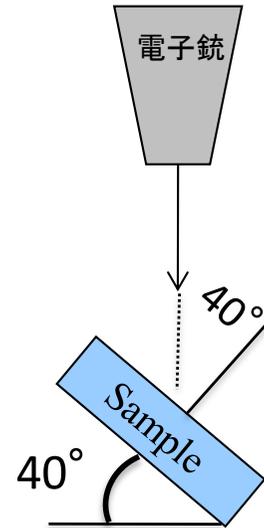
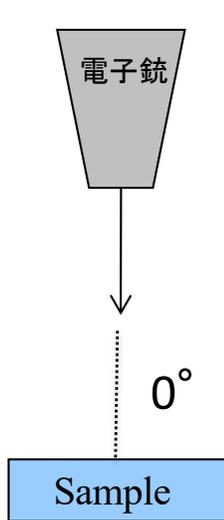


3次元アトムプローブ

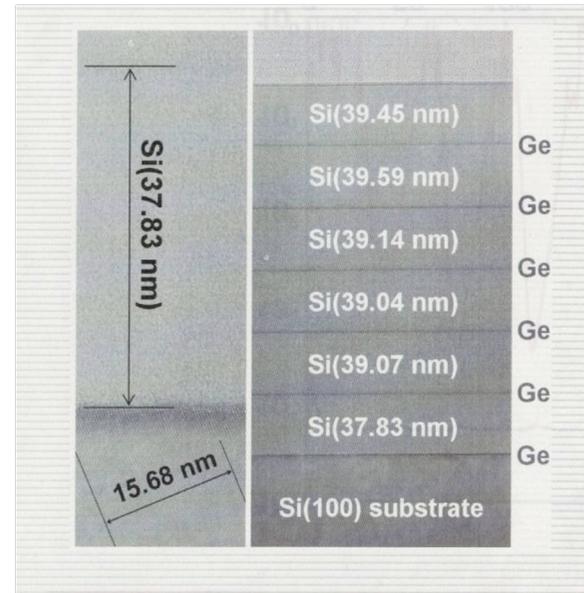
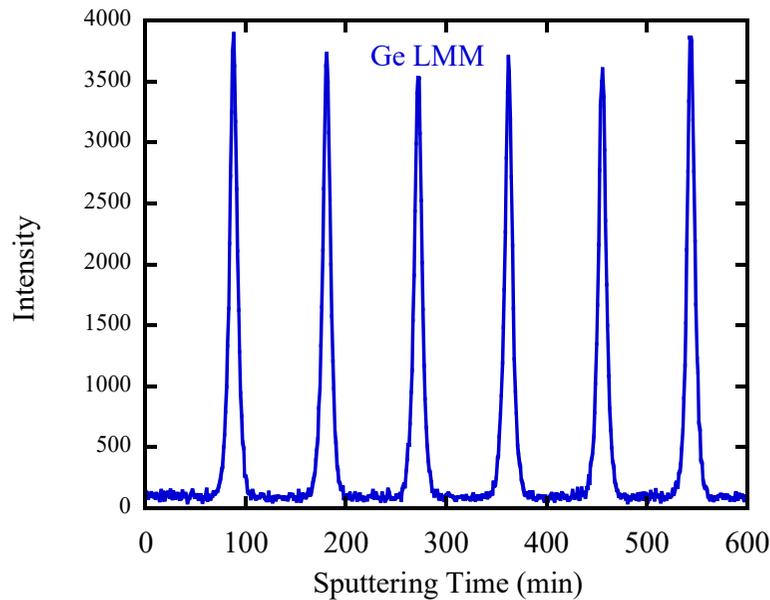


計測法の開発およびシミュレータへの応用

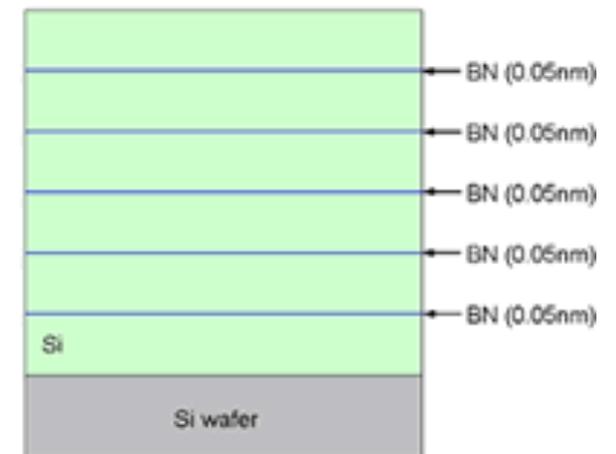
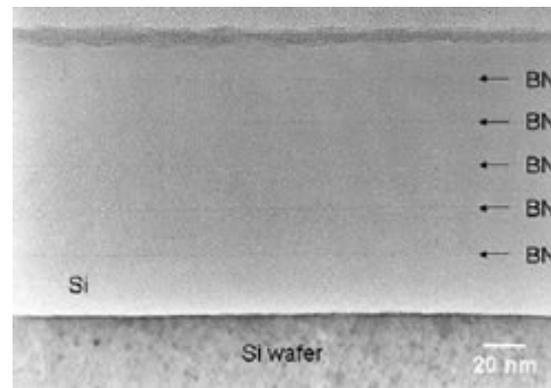
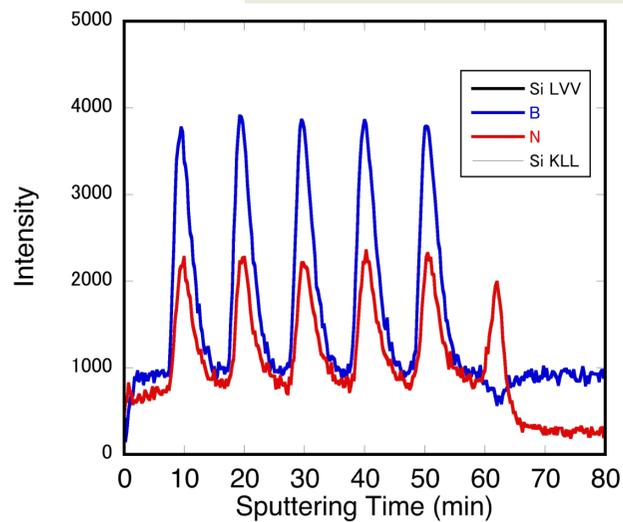
超高深さ分解能—高感度 AES深さ方向分析法の開発



Si/Geデルタドープ試料のオージェデプスプロファイル



Si/BN(0.05nm)デルタドープ試料のオージェデプスプロファイル



具体的な分析・計測ニーズ及び問題点 2

- 素材(鉄鋼)
 - 脱リン過程の省略を目指した 微量P濃度の評価。
特に粒界に偏析したPを断面方向から分析が望まれている。
(破断面は AESで分析可能)
:現状 数十 ppm -> ppmレベルへ
 - サブミクロン以下の炭化物介在物の高速な同定と分布状態の定量的評価(プロセス管理) B,N,Cなども
:現状 サブミクロン -> nm オーダー
 - プロセス管理から 多元系における微量元素が支配的
(温度コントロール)
:問題点 AES 感度、面分析(多元素)のスピード
EPMA 空間分解能、軽元素感度の向上
 - :リサイクル 貴金属等の高速検出(極微小偏析)

具体的なニーズ及び問題点 3

- 素材メーカー
 - 機能性材料の表面処理(メッキ: 1nmレベル)評価
形状が複雑(凸凹)、高速化
 - 合金のサブミクロン(以下)領域における組成定量
化学分析不可、EPMA-相関図法->高速化と高空間分解能化
 - 触媒の反応部位の解析
活性金属と担体の位置的關係を明確にしたい
(活性金属の含有量を測ってもそれが、触媒能力に直結しない)

* 無機分析法にける問題点

- : 製造過程溶液中にある金属の状態(価数、錯体)分析
- : 高速簡便な極微量分析法
イオン交換分離-ICP-MSは分析者技能低下、分析時間から不可。
 - > レーザーアブレーション ICPS-MSが有望。ただし、まともなLA装置がない
 - > 固相抽出法(分子認識ゲル)が有望

測定装置からのニーズ及び問題点 4

◆ 触媒等の反応中のリアルタイム測定(本当のIn-situ)

– 現状

- 加熱冷却やガスの吹きつけ程度なら、現状装置でも可能。
- 酸化還元反応のように圧力が高い場合は、別途試料予備室を設け、処理後の試料を真空を破ることなく分析室へ搬送できるようにする(研究室設置の装置なら可能)。
- グローブBoxでの処理が可能な場合、トランスファーベッセルにより試料を空気に触れることなく分析室へ導入できる。

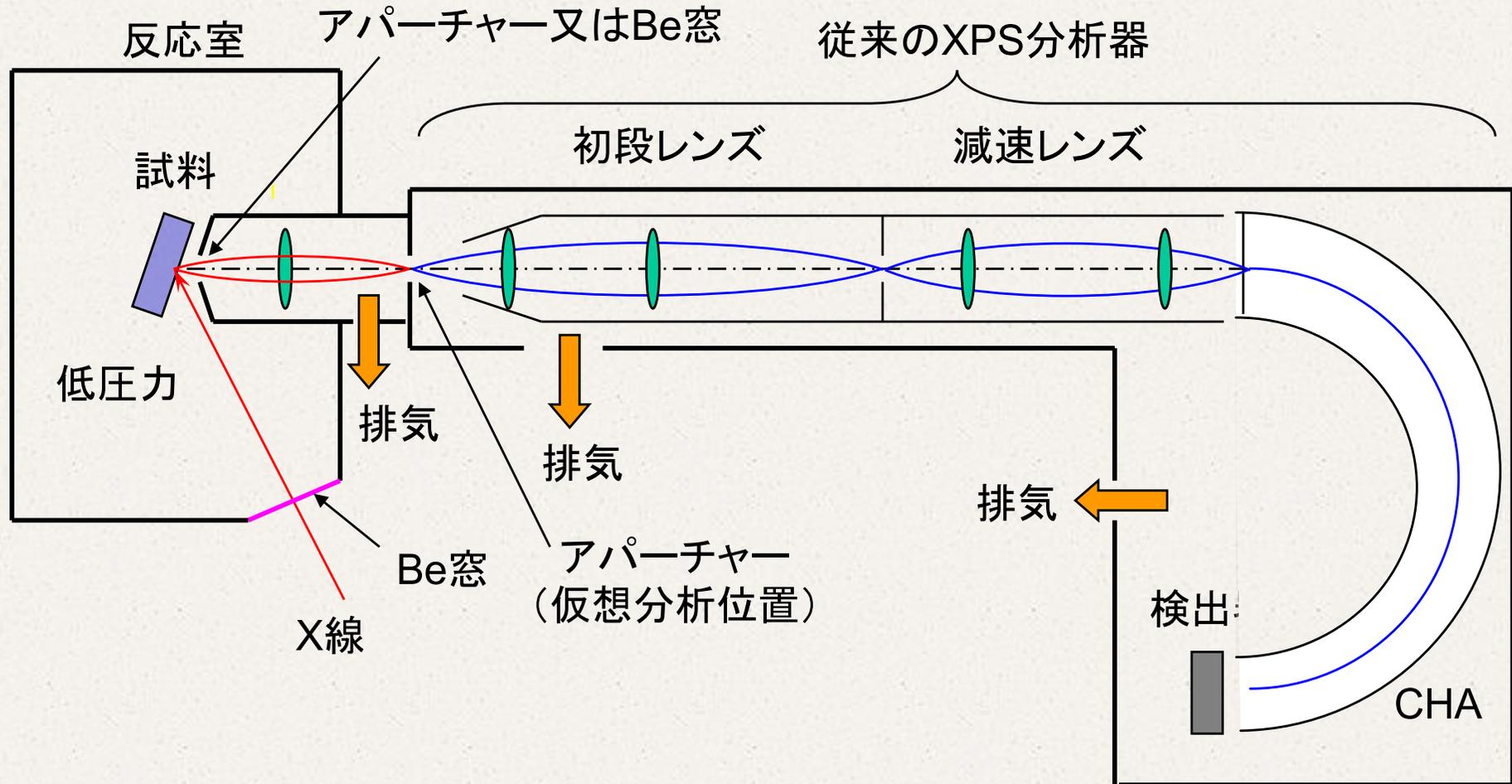
– 問題点

- いずれの場合も、反応中の状態をリアルタイムに測定できない。

– 解決策

- 例えば、Ambient XPS。硬X線電子分光と組み合わせれば、大気での測定も可能?。

Ambient XPS装置の例



その他 課題と問題点 1(SCA)

- 信頼性(標準化)の向上・推進

- 再現性、トレーサビリティ

(論文では出来るが、実際には出来ない計測・分析が多い)

- “何が本当に、実用的の出来るのか”が不明

- 認証標準試料と分析手法のセット

(産業界では試験所認定と認証標準物質か?)

- 分析・解析用データベース、シミュレータの整備

- nm分解能の広域高速3次元分析(1mm²,深さ 10μm) + 時間変化

- 低エネルギー電子のDBの充実 (1 - 50eV): PES, EPES

- 複合的分析データの解析法

依然として残されている問題

- 実用的で有効なチャージアップ補正,(AES, XPS) 特にDP

- ビーム損傷の評価と回避

その他 課題と問題点 2

- その他

- : 試料前処理技術, 化学分析 (基盤的 **分析技術の消滅・危機**)

- : 分析、解析の専門家の不在、分析依頼者のレベル低下

- : 計測・分析から問題解決型へ (システム構築)

- コスト (費用、時間) 分析手法の多様化、複合化、装置の高価格化 (Cs-TEM, 3D-AP etc)

- ユーザーと一緒に技術開発が必要 (情報の共有)

(分業化の過度の進行。情報の取得と使用が分かれてしまった。)

その後、海外移転比率の増大、高コスト分析分門の消滅。

新たな手法の創出: サービスサイエンス; ハードとソフトの融合)

- : 特許の開放 (大学、独法)

3. 実用的な立場から：標準化

材料開発・研究における表面分析とその標準化

- 1) 分析における標準とは
- 2) キャラクターゼーション
- 3) 標準化の役割(研究開発モデル)
- 4) ISO TC201表面化学分析における 標準化の動向
- 5) VAMAS – TWA2表面化学分析における前標準化の動向
- 7) まとめ

(表面)分析の標準化：絶対標準？

科学史から考えて見る/s.フラ－我らの時代のための哲学

マツハ 哲学：道具主義者
価値：労働の節約
動機：社会の必要性

政治：自由民主主義

科学の性格 目的：トラブル解決 ; ; 日常経験に翻訳
典型的科学 : 現象論的化学

プランク 哲学：实在論者
価値：価値の付加
動機：好奇心
政治：国家協調主義

科学の性格 目的：純粹にそれ自体 ; ; 日常経験を物質要素に還元
典型的科学 : 原子物理学

分析における標準化の考え方

規格化



標準化

トレーサビリティ

絶対計測

正確さ・精度

分析の基盤：キャラクタリゼーション

キャラクタリゼーション：材料製造,物性研究,その使用に際して重要でかつその材料を再生産するために必要な組成と構造に関する知見と特徴を記述すること

* 物質の性質 ← F(原子・分子の化学種(組成)構造)

实用材料:加工,成形,複合化,素子化

↓
局所・微小領域における分析が必要(表面微小領域分析)
物質を情報に変換

基盤： 化学分析:トレーサビリティ,絶対量計測

領域: 1) analysis -> characterization

2) 元素分析、状態分析(同時に)

3) 微小領域 (3次元)

4) 高感度 (ppm-> ppb-> ppt; $>10^{-9}$ atoms/cm³)

5) 非破壊 in situ(その場所で), intact(そのまま)

in status quo(同一状態で)...

6) chemometrics、データ処理(イメージ化...)

7) simulation

→データの総合化

分析システムの設計

1) 目的の把握と明確化

: 目標と到達度の予測

2) 全体のアウトラインの作成

: 評価基準を明確にする

3) 測定法の選択

既存の方法の組み合わせ、改良、装置の開発

-> 標準化, 標準試料の有無

4) 測定法、分析システムの評価

-> 標準化, 標準試料の有無

5) 実際の運用

改善->フィードバック

— 分析の目的を明確な形にするために—

- 1) 目的とする物質情報の検討
- 2) 情報源(試料)の検討
- 3) 制約条件の検討

: 試料についての情報

- i) 試料の種類
有機物、無機物、金属、生体. . .
導電体、絶縁体、半導体の区別
- ii) 試料の状態
単結晶、多結晶、アモルファス、混合体、
複合体
- iii) 試料の形状
粒子、繊維状、薄膜、単層、多層、塊
- iv) その他
試料量、環境

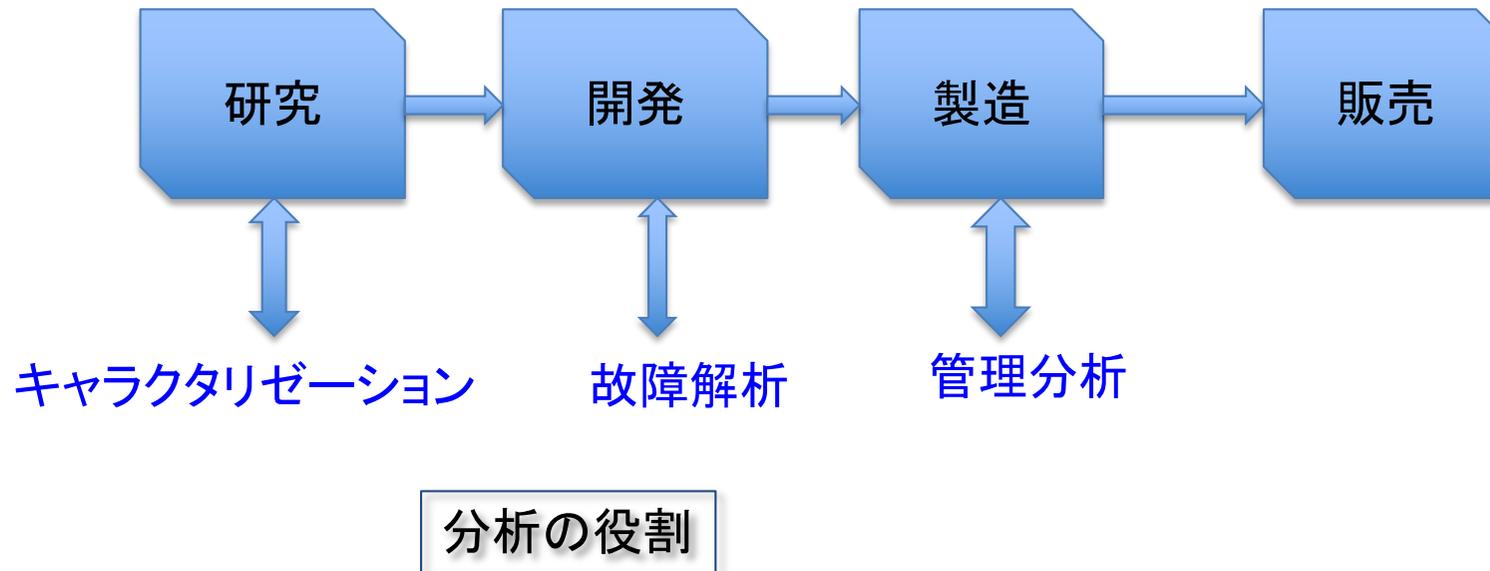
: 制約条件

- I) 技術的
 - ・その場分析が必要か？
 - ・非破壊分析が必要か？
 - ・定量分析か？
半定量分析か？
(正確さ、精度は)
 - ・微量成分は必要か？
感度、検出限界
 - ・イメージ分析は必要か？
- II) 装置の使用上の条件
 - i) 操作・保守 ii) 迅速性
 - iii) 自動化
 - iv) 安全性、経済性

3. 分析と研究開発モデル

:線型モデル(従来)

研究開発線型モデル

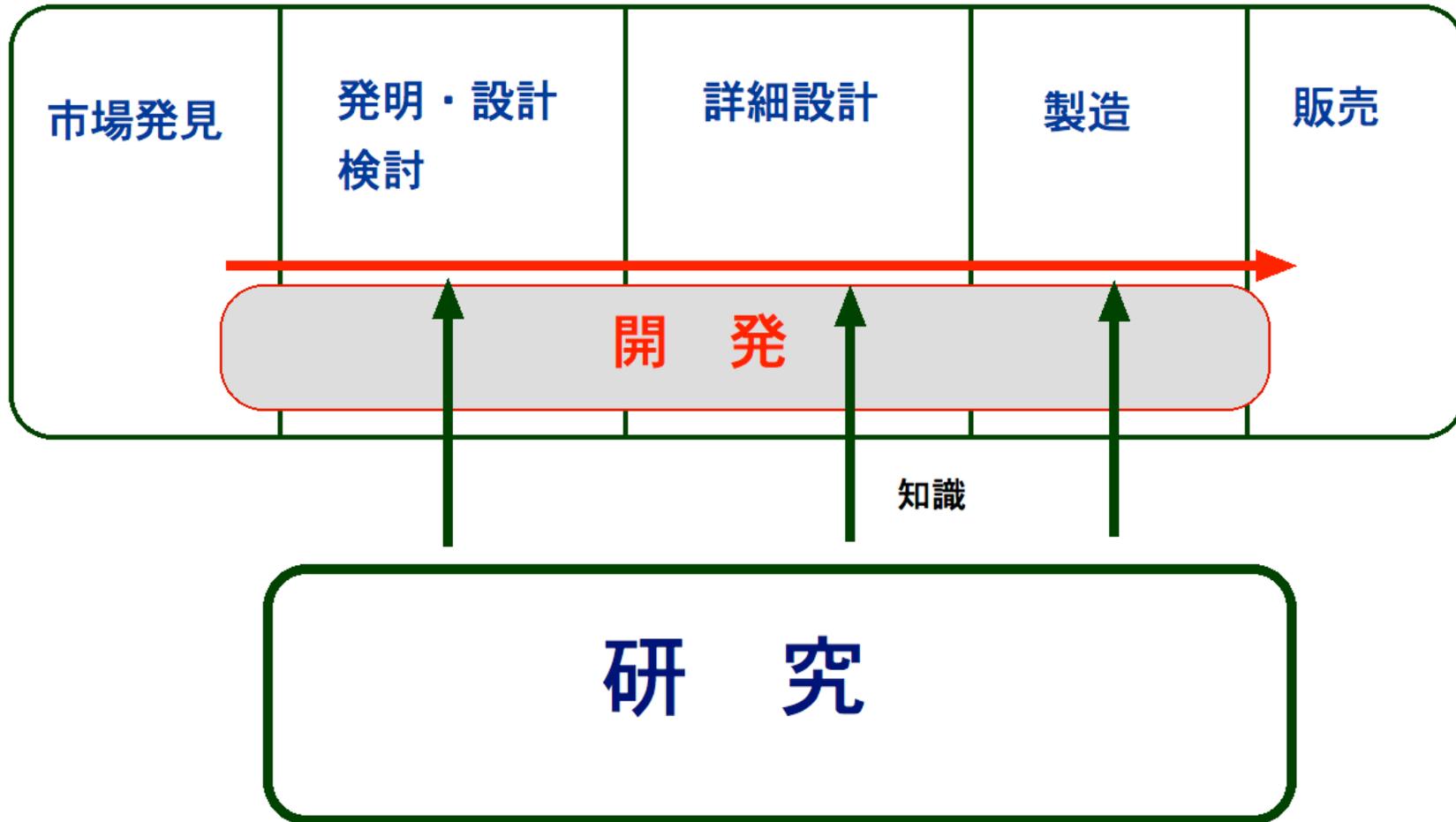


分析からみた開発フェイズ

基礎研究 — 開発研究 — 量産化研究(技術開発) — 商品

○ 分析と研究開発モデル
連鎖結合モデル (クラインモデル)

フロー = 開発 (技術開発過程)



ストック

○ 分析の役割(明確には分かれませんが)

:研究 一> キャラクターゼーションの手法の開発; **標準化の推進**
(**知識, 基盤**)

:開発 一> キャラクターゼーションの実行;**標準化**

これを通して, 研究へのフィードバック + 全てのフェーズに関わる.

一一> 組織に合わせた 分析セクション が必要.

* * 開発 :ものを實現 プロジェクト
研究 :知識の増大 プログラム

○ 分析は 標準化!

一 これがなされていないと, キャラクターゼーションは不可能

一 文書化 (徹底したマニュアル化は不可欠)

:試験所認定 ISO17025, CRM製造 Guide 34

:GLPが参考になる(自己チェック機能 → 危機管理)

- good laboratory practice

:分析値の信頼性保証

標準操作手順書の作成・承認, 試験計画書の作成・承認

試験の実施と下記, 試験報告書の作成と信頼性保証陳述書の交付

:信頼性保証部門による査察(社内監査)

** 標準化

個人, 家庭, 地域

会社

同業他社

国内 ; JIS

アジア地域 ; EC -> CEN

国際 (ISO, IEC, VAMAS ; CRM)

+標準化の変遷:::>単なる規格からマネジメントへ
ISO 9000, 14000, 17025

:試験所認定 ISO17025, CRM製造 Guide 34

*危機管理 (リスクマネジメント用語の発行;2000年)

*情報管理 個人情報保護;1997年 委員会の新設

*マネジメントシステム PDCA (全ての上位概念)

○補足 危機管理::: 組織の構造にリンク

組織と、標準化がないとやりようがない

日本帝国海軍(陸軍)には危機管理の考え方がなかった.

構造

:ダメージコントロール(ハード, ソフト)冗長性

→アメリカ海軍が起源 ; 組織の構造(保証部門, 監査部)

:リスクマネジメント(ソフト)

→ 金融, 保険 が起源 ; 標準化および監査

; 品質管理分析

:トラブルシューティング

; 故障解析

→ 航空機

この順に対象は小さくなってくる.

概念を持つことが大変に重要. あるなしでアクションは格段に異なる.

違う方向のベクトルを持つことの重要性 → 組織の生き残りがかかる.

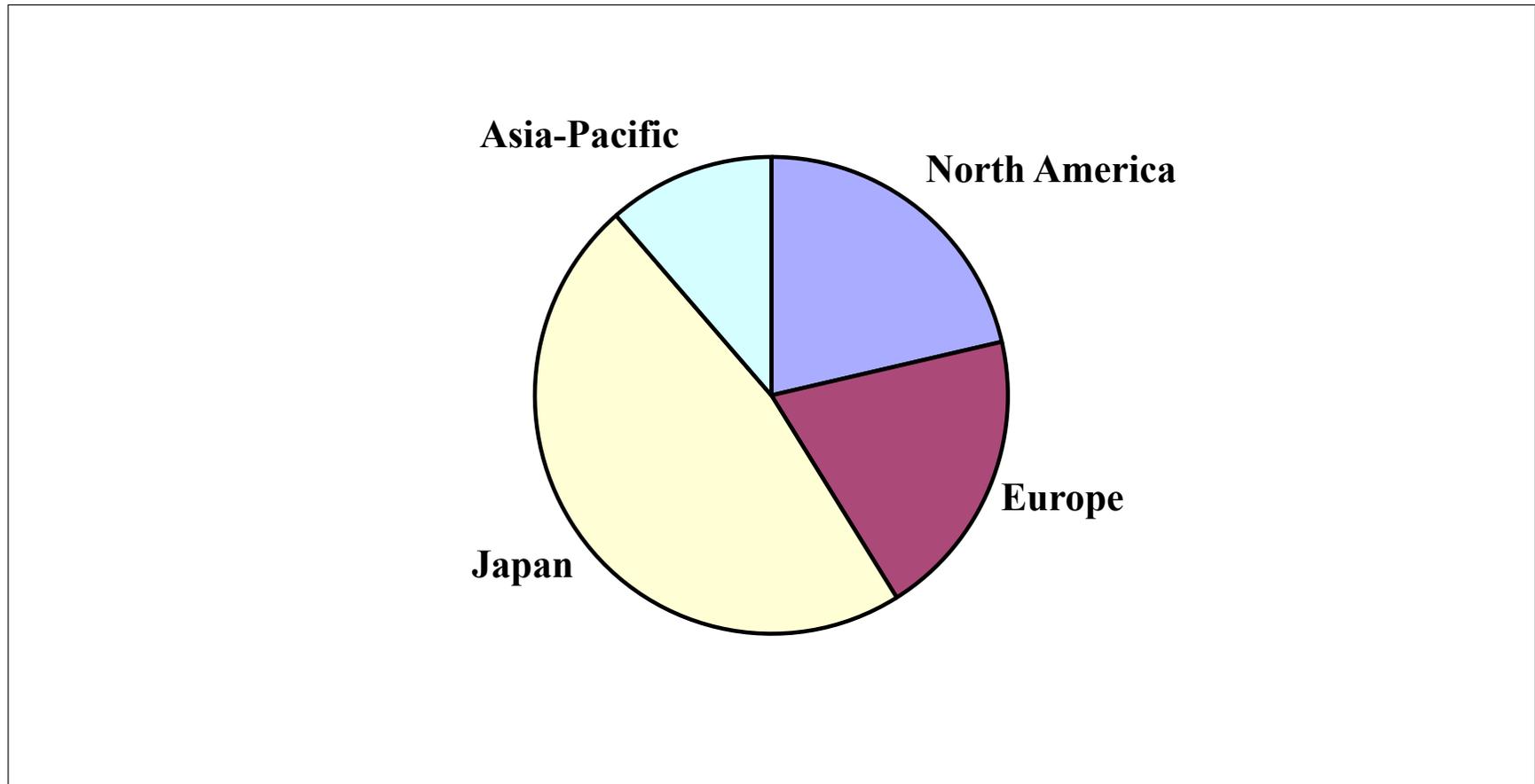
徹底したマニュアル化がキーポイント

ISO TC201 (表面化学分析)
VAMAS TWA2 (表面化学分析)

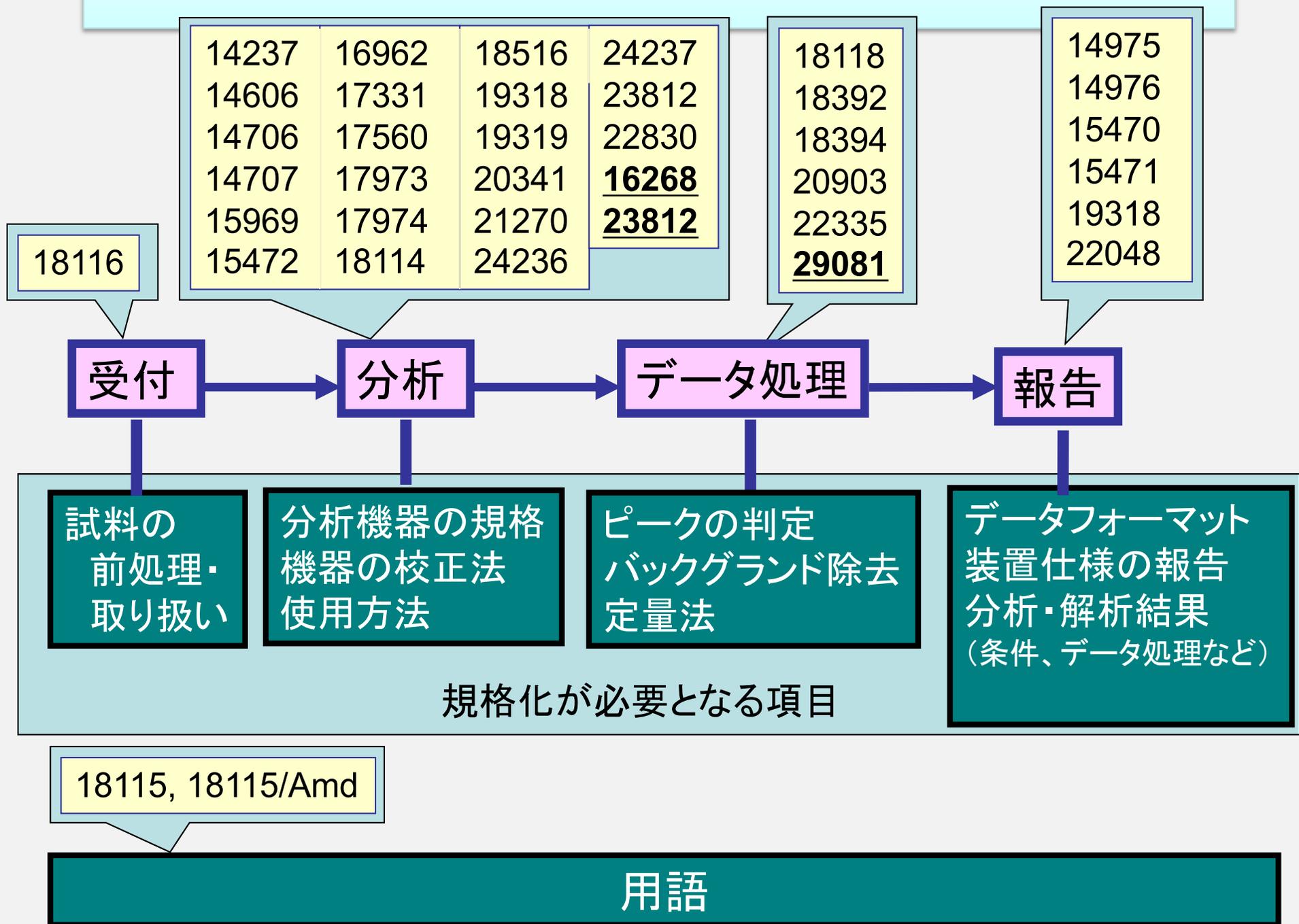
における
国際標準化の現状

ISO TC201 (表面化学分析)

- The distribution of surface analysis instruments (AES, XPS, SIMS)



成立したISO規格(50本)の内訳



ISO/TR 14187

ナノ材料のキャラクタリゼーション

- ISO/TR 14187 -表面化学分析- Characterization of Nanostructured Materials

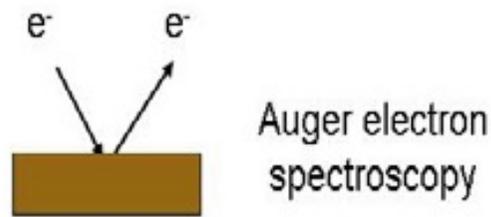
対象： ナノ薄膜, ナノ粒子, ナノ構造物

手法： 表面分析法

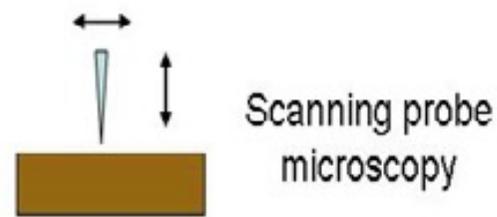
目的： ナノ材料に関してAES, XPS, SIMS, SPM等の表面分析法がもたらす情報の概要を与える。

:3次元空間分解能は不足, 適用・解析はチャレンジ

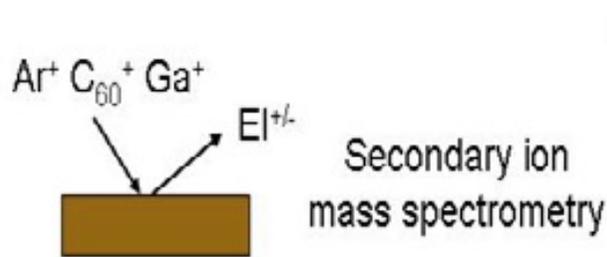
必要な情報、分析法の選択、試料前処理、分析実行とデータ処理、計測中におこる化学的・物理的な変化.....を明確にする。



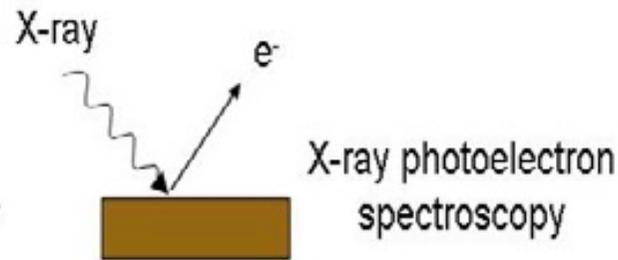
Lateral Resolution ≈ 10 nm
 Information Depth ≈ 10 nm
 Depth Resolution ≈ 1 nm



Lateral Resolution ≈ 1 nm
 Information Depth ≈ 10 nm



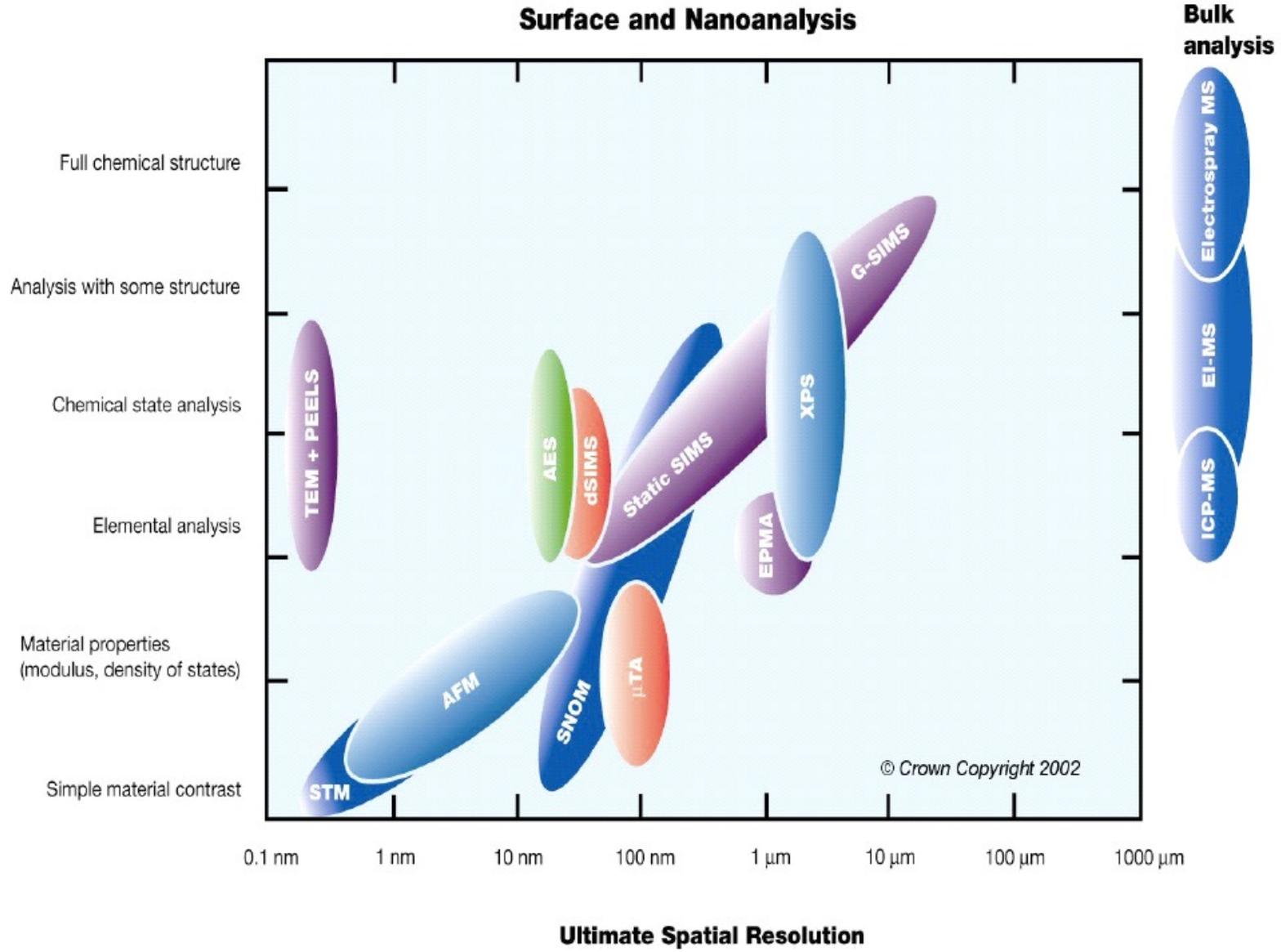
Lateral Resolution (inorganic) ≈ 50 nm
 Lateral Resolution (organic) > 200 nm
 Information Depth ≈ 1 nm
 Depth Resolution (inorganic) ≈ 1 nm
 Depth Resolution (organic) ≈ 10 nm



Lateral Resolution $\approx 2 \mu\text{m}$
 Information Depth ≈ 10 nm
 Depth Resolution ≈ 1 nm

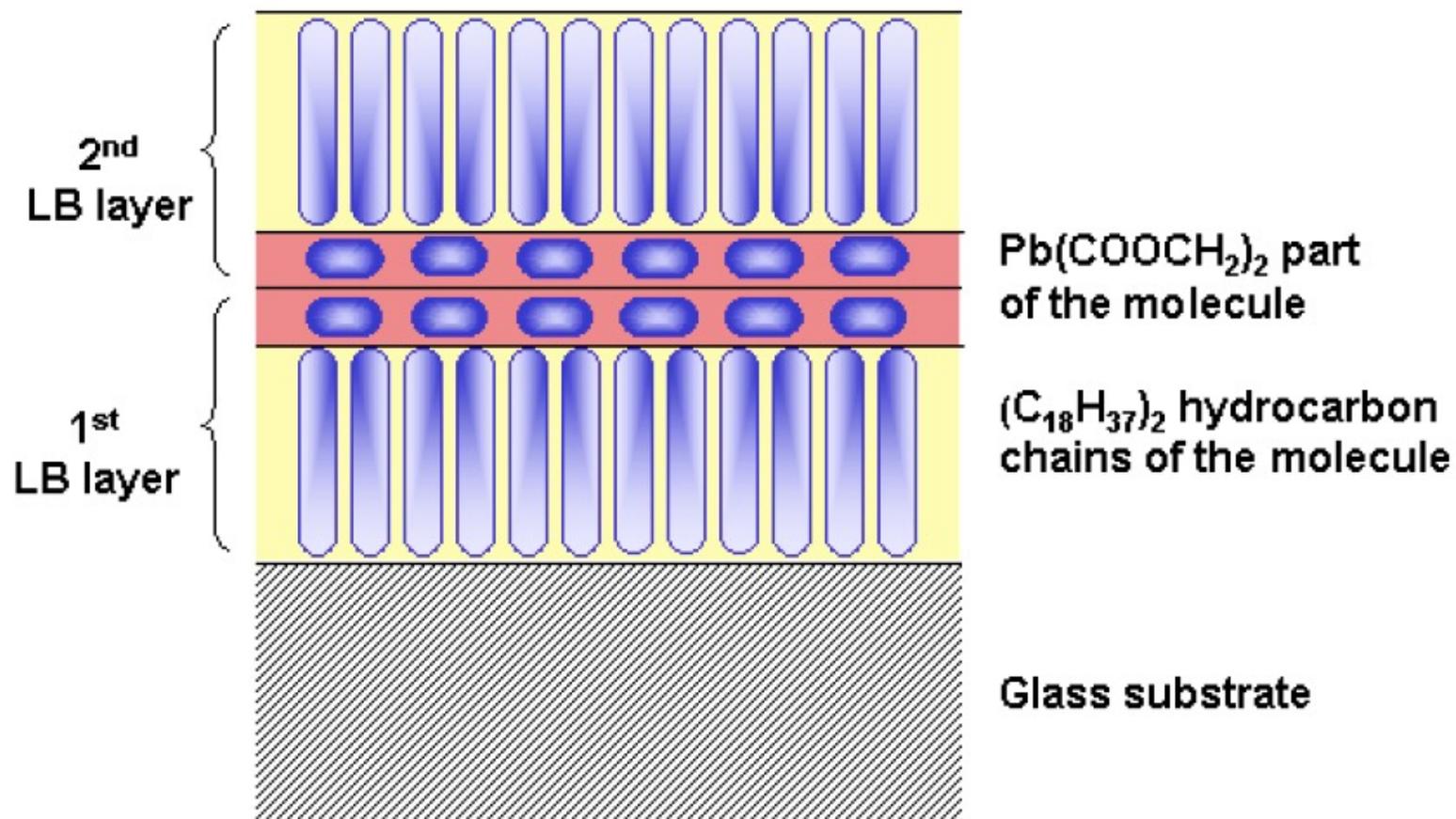
オージェ電子分光, 2次イオン質量分析法,
 おける入射プローブと検出信号の概略

SPM, X線光電子分光法による表面分析に



ナノ材料分析における 分析手法の空間分解能と材料(化学)情報の関係図
 From National Physical Laboratory

XPSによる2層構造薄膜の解析



- XPS MultiQuant was used by Mohai et al. [46] to analyse XPS data from this structure to obtain the thickness of each layer and to confirm the structure.

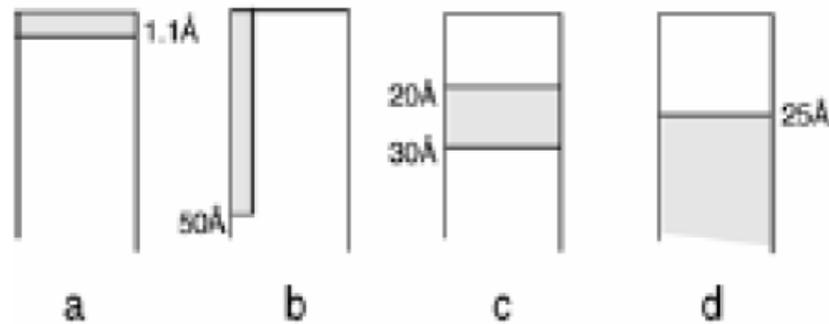


Fig 5a. These different near-surface elemental distributions of Cu in Au all produced the same Cu peak intensity.

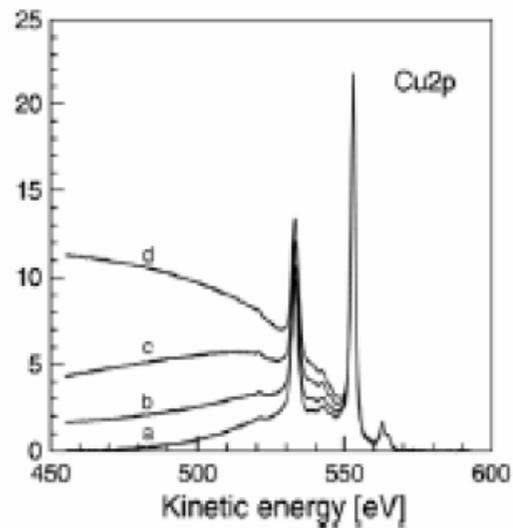
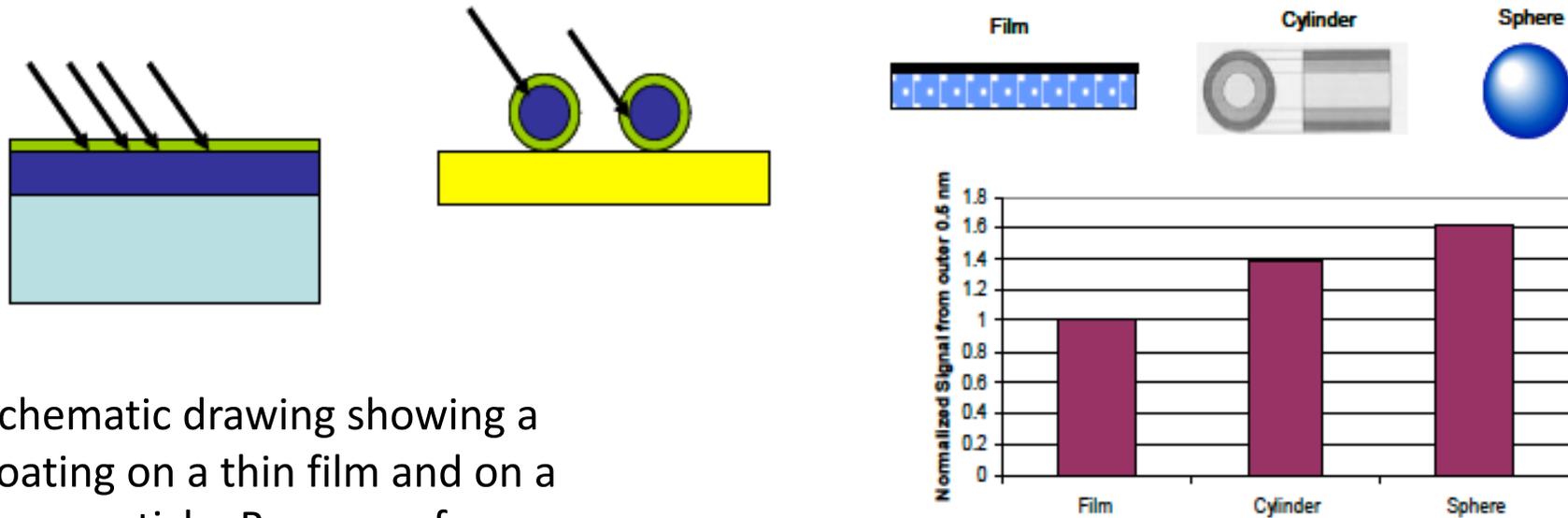


Fig 5b. Although producing the same Cu 2p photopeak intensity, the differences in background at kinetic energies below the photoelectron peak provides information on the elemental distribution with depth.

表面近傍における
元素の分布

形状効果

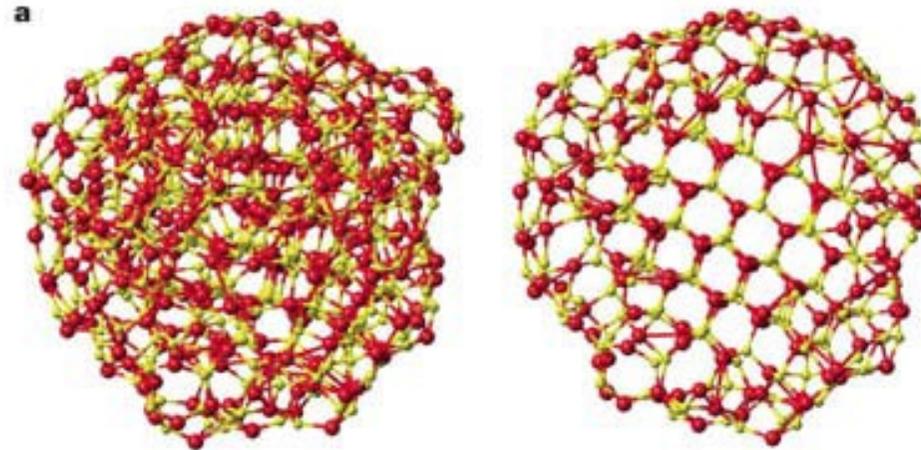


Schematic drawing showing a coating on a thin film and on a nanoparticle. Because of effects due to the direction of electron emission, the ratio of signals from the coating and the thin film or nanoparticle will generally differ. However it is possible to model these effects. Results of one model calculation are shown in Figure 14. [After ref [3].]

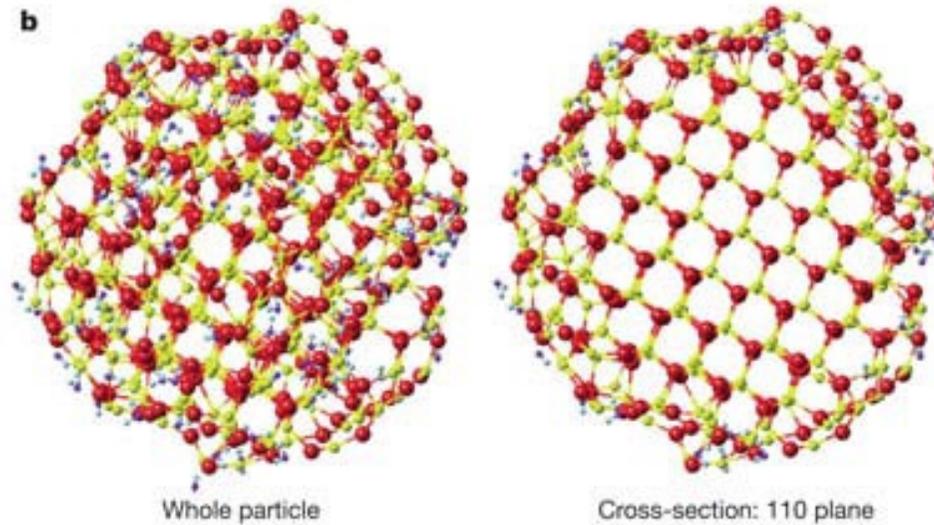
Diagram showing the relative intensities of surface and substrate signals for a coating on a thin film, cylindrical particle and a spherical particle. The nominal coating thickness is 0.5 nm and an IMFP of ≈ 1.65 nm.

ナノ粒子における
環境効果

Vacuum



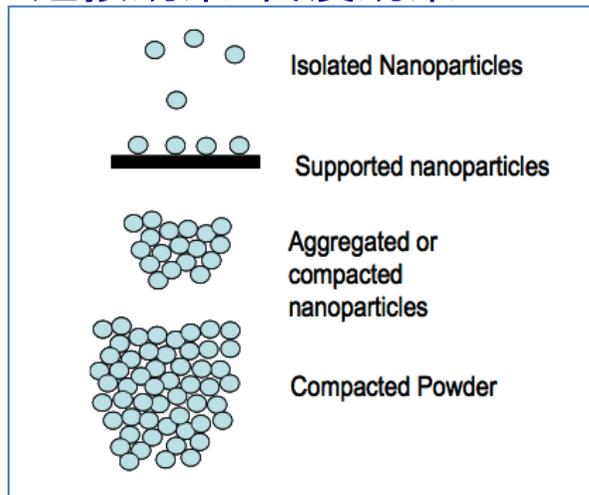
Water



Model of water-driven structural transformations in nanoparticles at room temperature. In vacuum, the particle is significantly distorted relative to the bulk structure of ZnS. When water is present, the structure is similar to the expected ordered ZnS structure.

: ナノ材料評価における問題点:

近接効果: 密度効果



- 物理パラメータ : IMFP (バルク量), ナノサイズでは? ほとんどの material parameterにはサイズ効果がある. 表面電子励起効果がどうなるか?
- 損傷とビーム効果(電子, イオン, X線): 形状・構造変化(非可逆的), 還元, 酸化, スパッタリングの増大, 溶媒, 環境による構造変化, ...

- XPS : SPM以外では表面分析では最も広く使われている(ナノ粒子・構造の分析)/計測の問題点: ナノ材料は存在状態で表面は変化, 結合エネルギー, 半値幅, ARXPS-表面層厚さも同様
- AES : サイズ, 分布効果はXPS同じ. 電子線励起の顕著(一次電子線の移動と散乱の効果) 信号の発生領域が試料サイズと強く相関
- SIMS: スパッタ率の増大, 角度依存変化, 分析領域と試料サイズは同様の問題

1991-2010年における表面分析の論文数の変化

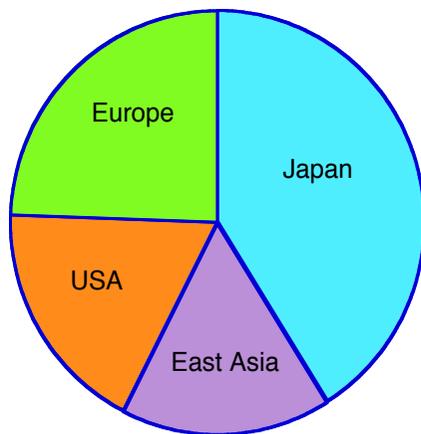
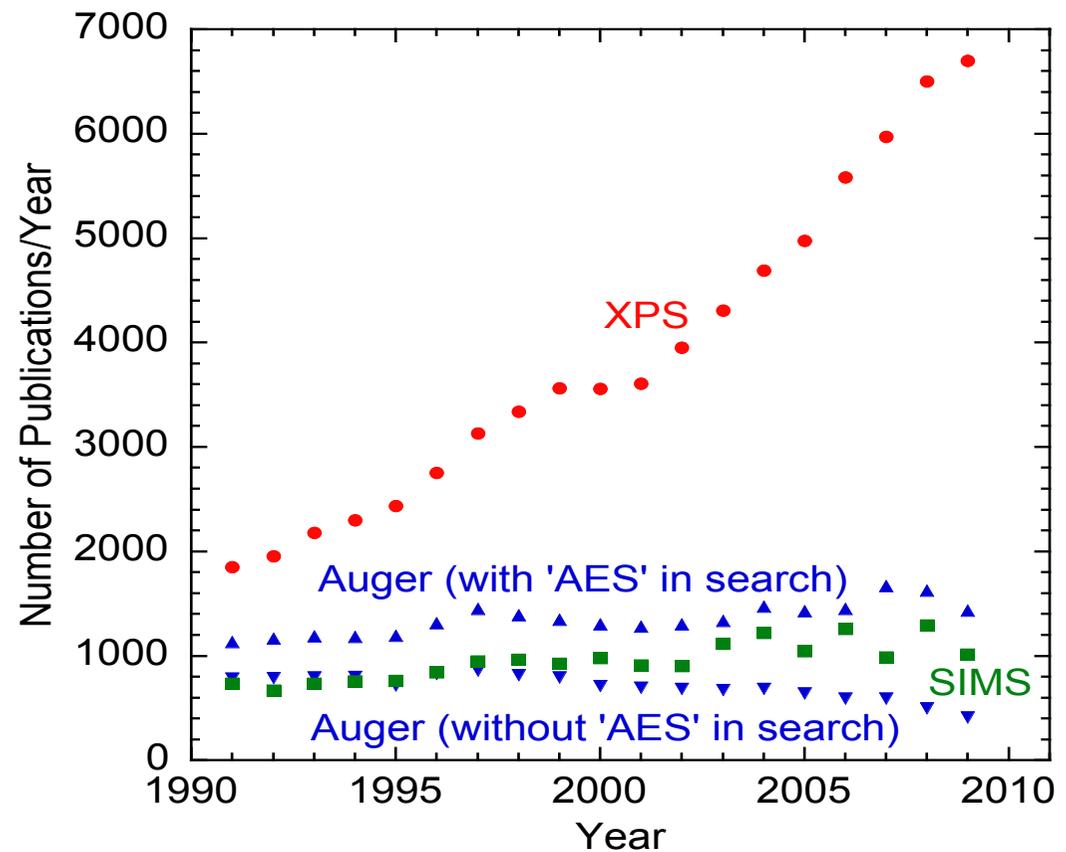


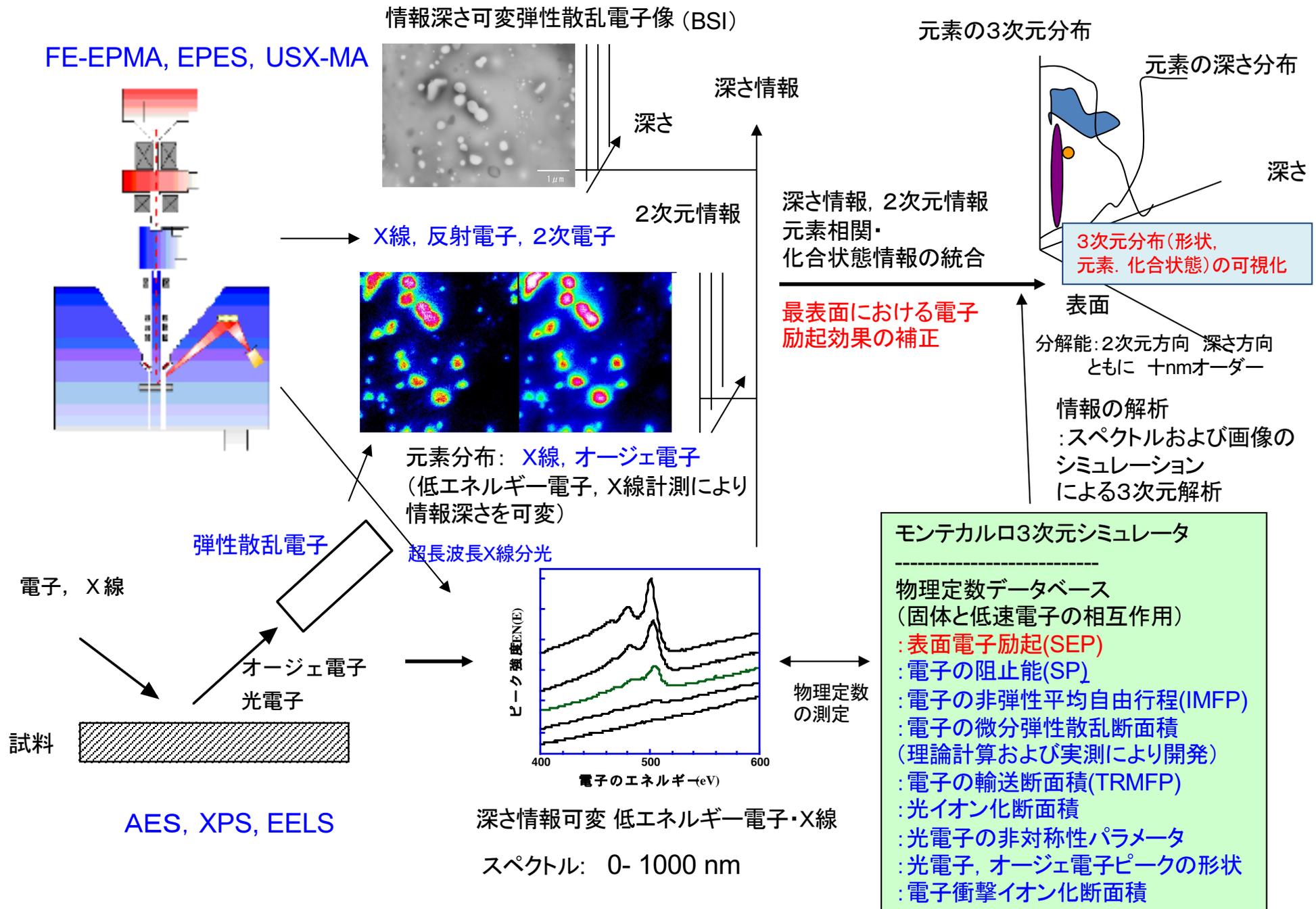
図1 Distribution of Surface analysis instruments (AES, XPS, SIMS) during 2005 - 2010.



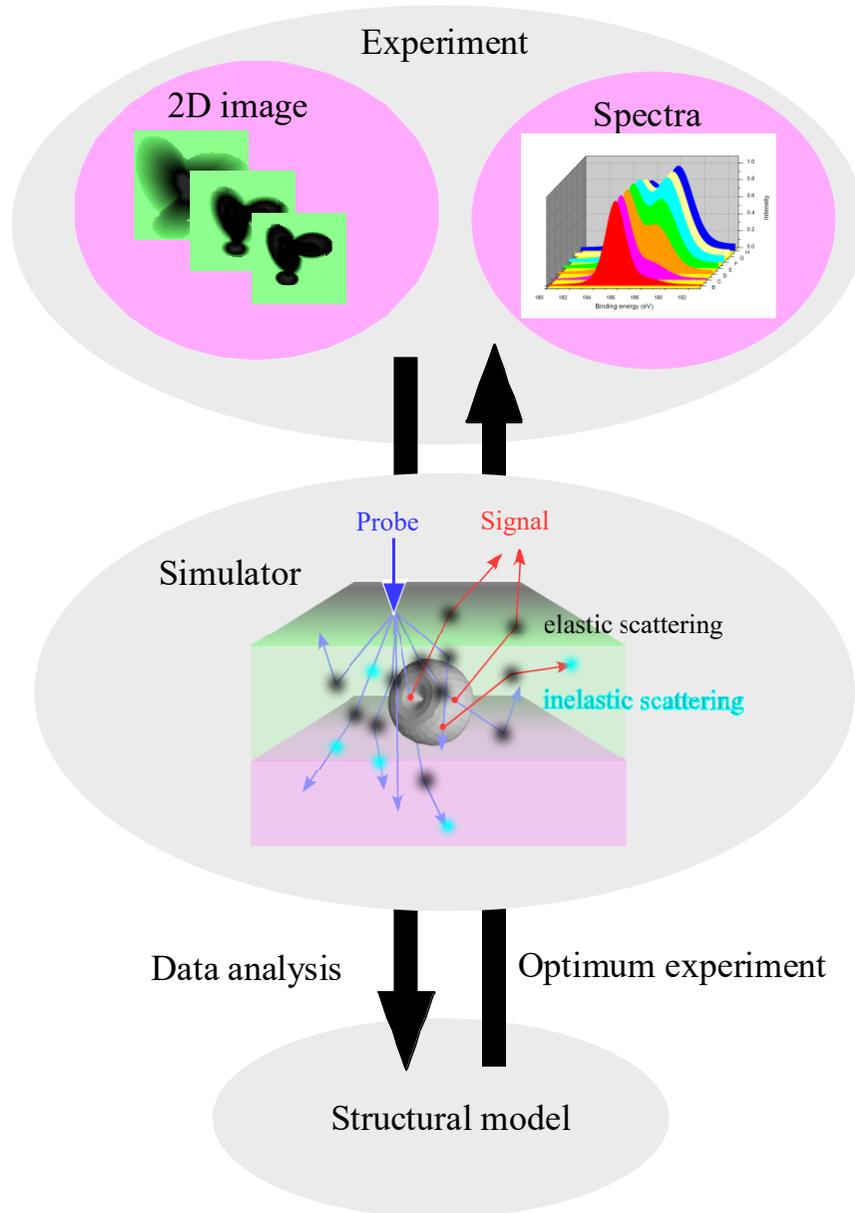
ナノ材料分析の必要性と要求事項

- 表界面の重要性が増大, より高度なデータ解析法の開発, 複合的な分析と情報の統合が必要
- 本質的に安定でないナノ物質・材料の重要性が増し, その分析・計測におけるプローブ, 環境, 時間の効果が重要になる
- 表界面における原子, 分子レベルでの純度, 偏析, 汚染が重要になる
- 環境の敏感なナノ材料分析ではその場分析(in situ and real time)がますます重要になる.
- 個々のナノサイズ対象物の分析は重要だが, 同時にcritical “nano” propertyをもつより大きな集合(凝集)のキャラクタリゼーションが求められる.
- 現状でもナノ物質の分析に対する要求は限界を超えている. 複数の計測・分析法の改良・開発, 理論解析・シミュレーションやそのモデリングの高度化やこれらのデータの複合化が求められる.

電子輸送シミュレータの開発: 広域表層3次元ナノ解析技術



電子およびX線を使った表面分析法における 3次元シミュレーター



複数の表面分析法における実験結果から、
試料の3次元情報(組成、電子構造、化学
結合状態)を得ることを目的とする

支援ツールとしての3次元シミュレーター

①データ解析

実験データから試料の3次元情報を抽出
するためのツール

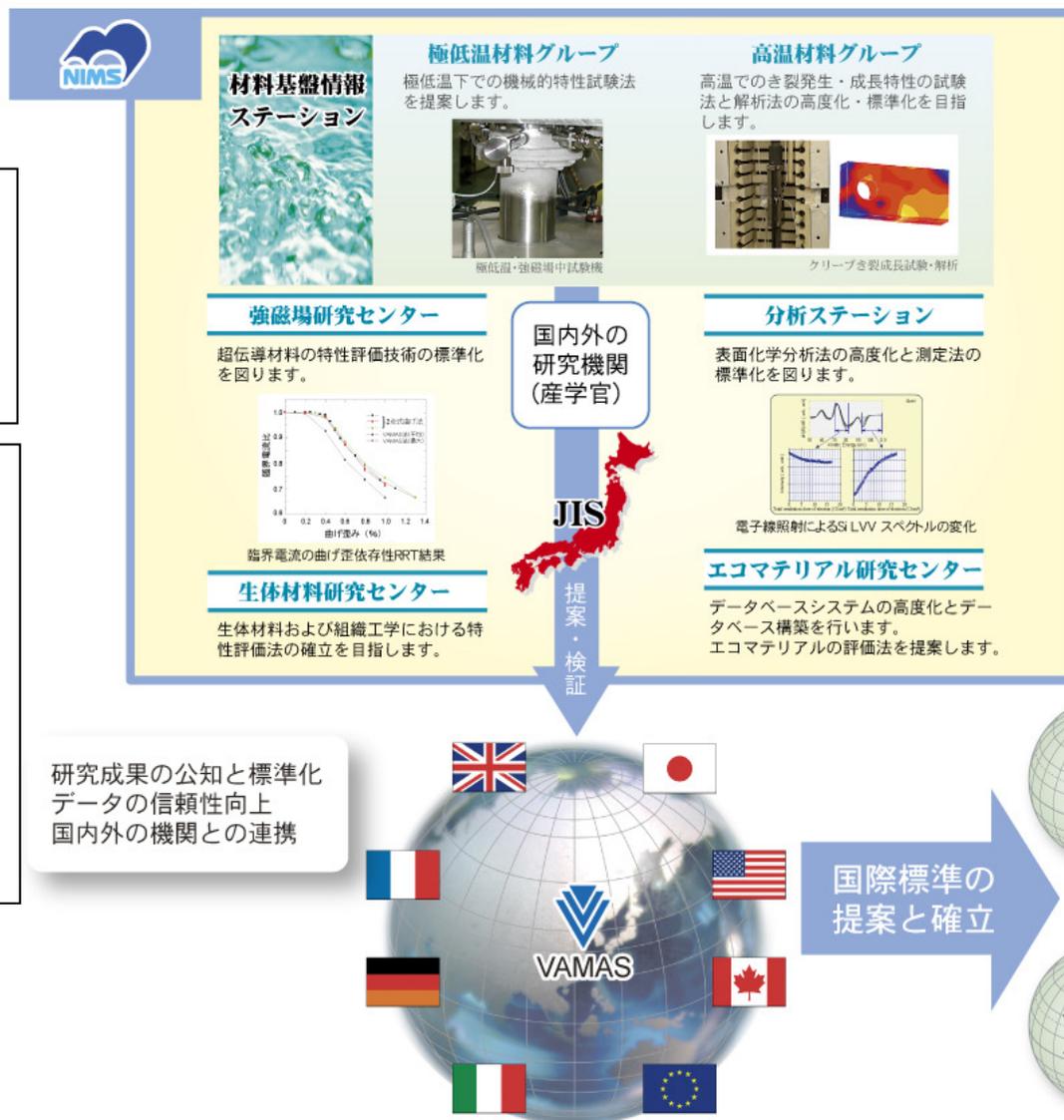
②最適実験条件を決定する

試料の見たい3次元情報を得るための最
適実験条件を決定するツール

VAMAS の概要

目的:
先進材料及びその特性評価法の確立を図るため、プレスタンダード研究を推進する

研究内容:
ベルサイユサミットに基づく新材料と標準に関する国際共同研究であるVAMASと連携し国内外の研究機関間で共通試験を行い、国際標準化研究をコーディネートする。

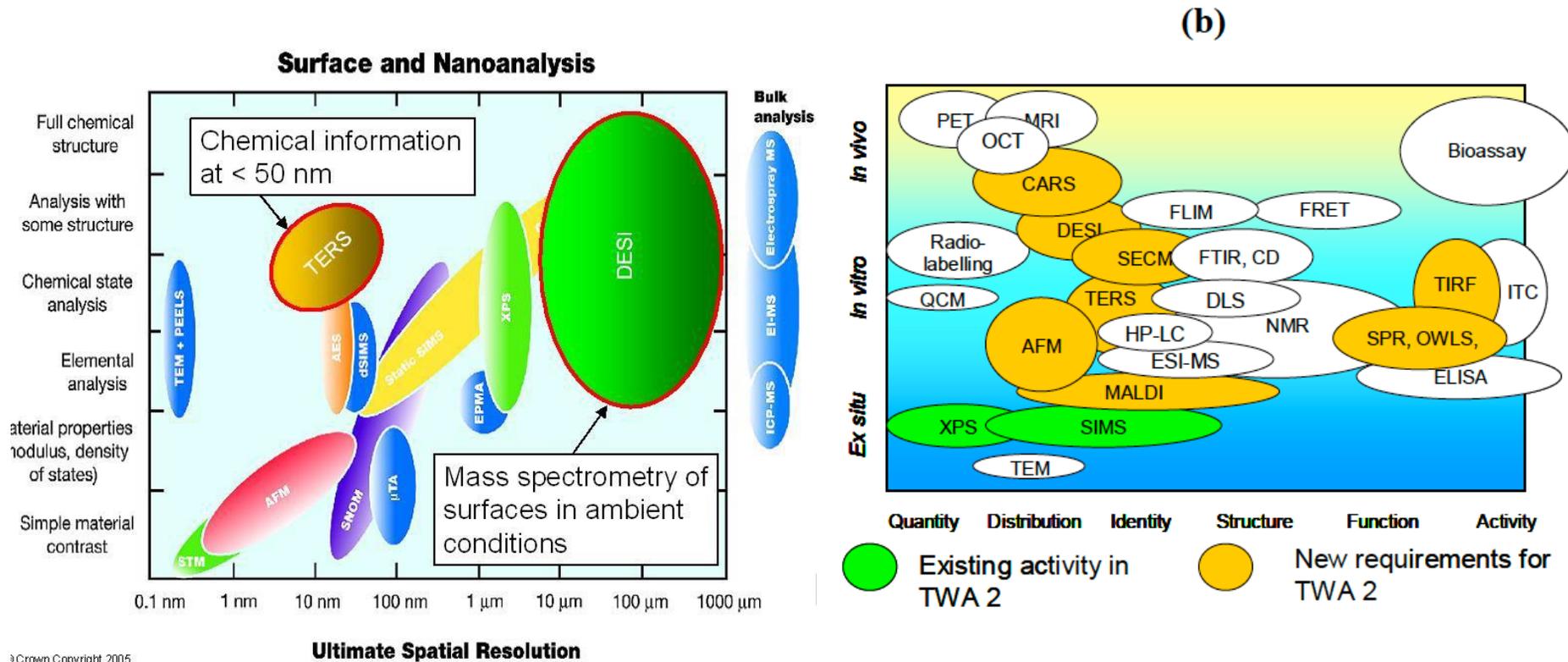


VAMASは 1982年のG7ベルサイユ・サミットで合意された22の政府間合意の一つで、唯一継続しているプロジェクト。先進材料の前標準化に関する国際協力を行う国際的な約束であり、これを推進・活用することは、国を代表する材料研究所の重要な任務。最近、韓国・中国の加盟に伴う政府レベルの再調印なされた。

:VAMAS TWA2 表面化学分析における標準化 進行中のプロジェクト

- A3(f) "Interlaboratory study – Organic depth profiling by **argon cluster ion beams** for SIMS"
- A7 "Evaluation of **electron beam damage** of SiO₂/Si in Auger microprobe analysis (S Tanuma and K Yoshihara)"
- A9 "Evaluation of procedures for **automated peak detection** in X-ray Photoelectron Spectra (M Suzuki and S Tanuma)"
- A10(c) -new "Interlaboratory comparison of total-X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy for environmental analysis (A Cinosi)"
- A11 "Evaluation of **Data-Analysis Algorithms for Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy** (W S M Werner and C J Powell)"
- A12 "International Round Robin Test for Graphene Layer-number Characterization by Kelvin Probe Force Microscopy"
- A13 "Measurement of Lateral Resolution of Confocal Fluorescence Microscope"

:VAMAS TWA2 表面化学分析 今後のプロジェクトと戦略



© Crown Copyright 2005

Strategic landscape of techniques relevant to TWA 2 (a) the juxtaposition of techniques with spatial resolution and chemical information. Recently developed techniques such as TERS and DESI are highlighted and (b) a map of techniques relevant to biotechnology shown against information type from quantity to activity and analysis environment from *ex situ* to *in vivo*. Techniques with existing activity in TWA 2 are coloured green and those with future potential are coloured yellow. (VAMAS TWA2 annual report 2012)



4. 表面定量を例とした現状と課題

感度係数法の現状と課題

1. はじめに

- XPS, AESにおける標準化
- 相対感度係数の種類とその特長

2. 感度係数法の目指したもの

- 絶対元素感度係数
- 残された課題とシミュレータ

1.はじめに

- **ISO 18118:2004 "SCA— AES & XPS— Guide to the use of experimentally determined relative sensitivity factors for the quantitative analysis of homogeneous materials"**
 - 1994年日本から提案 (PL: 関根 JEOL)
 - 1996 – 1998 PLは米国へ
 - 1999 PL -> 田沼

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_{j=1}^n \frac{I_j}{S_j}}$$

:感度係数法 メーカーのハンドブックかWagnerの値で十分と思っていた。)

:草案(v.1) - 定量法の解説と感度係数 - Seahさんから 20年前の方法なら協力する気はない。。。 (酷評)

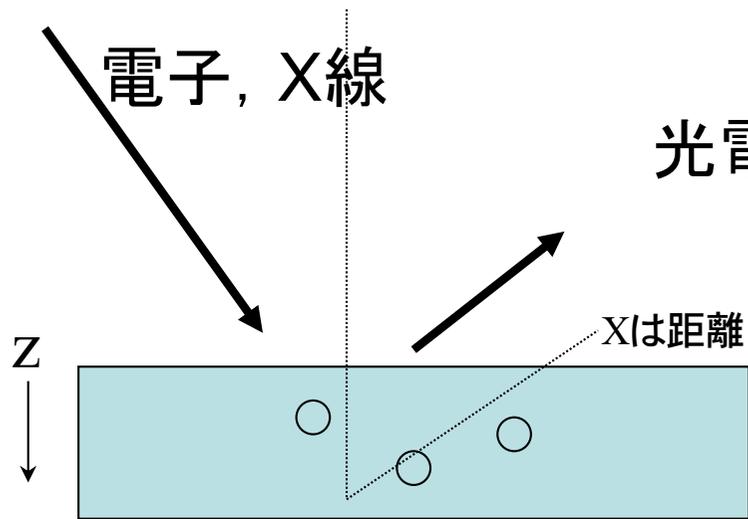
:現代的な相対感度係数を取り入れた規格案を作成 (各国の協力を得た)

ISO規格の概要:相対感度係数法の概要

- 相対感度係数(RSF)は3種類
- ERSF elemental relative sensitivity factors
元素相対感度係数(純元素相対感度係数)
- ARSF atomic relative sensitivity factors
原子相対感度係数
- AMRSF average matrix relative sensitivity factors
平均マトリックス相対感度係数

* 意味は? 使い方は? 計測法? 換算法? ISO18118

表面定量の概念(SLA): 弾性散乱効果は無視



光電子, オージェ電子

信号の減衰: $\exp(-z / \lambda)$

元素の濃度分布 $f(z) = \text{constnat}$

$$I = F \cdot B \cdot \sigma \cdot N \cdot X \cdot \lambda$$

検出信号強度 = 装置関数 × 発生した信号量 × (固体中での吸収)

元素の数(原子密度)
× イオン化率

: 電子の背面散乱効果

IMFP

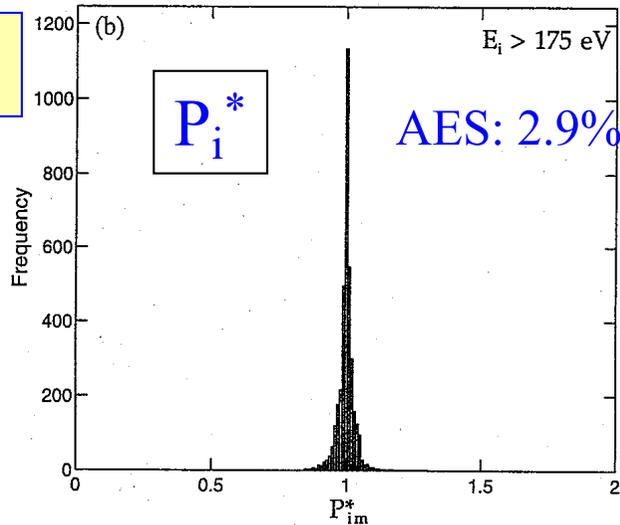
電子の非弾性
平均自由行程

SLAを超えて

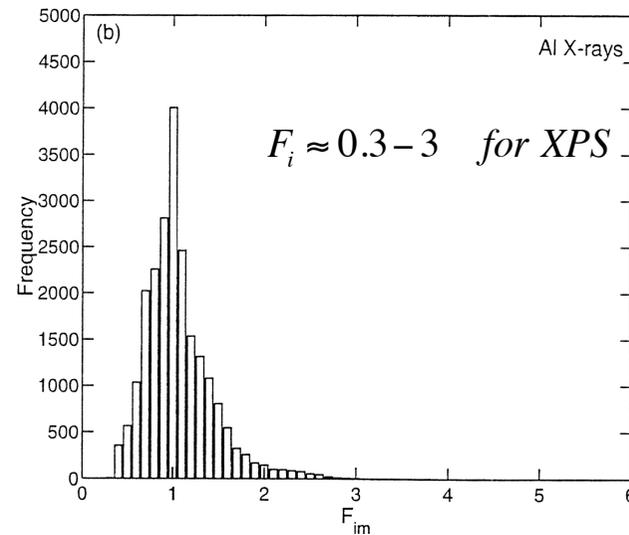
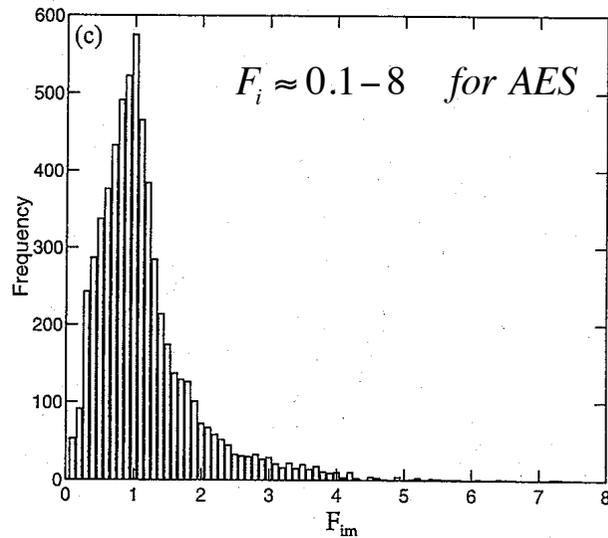
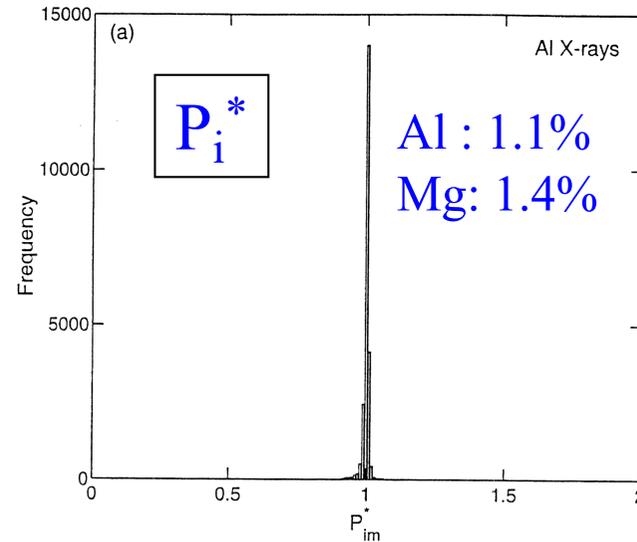
Q: 弾性散乱により強度が変化

AMRSF感度係数とマトリックス補正係数

AES

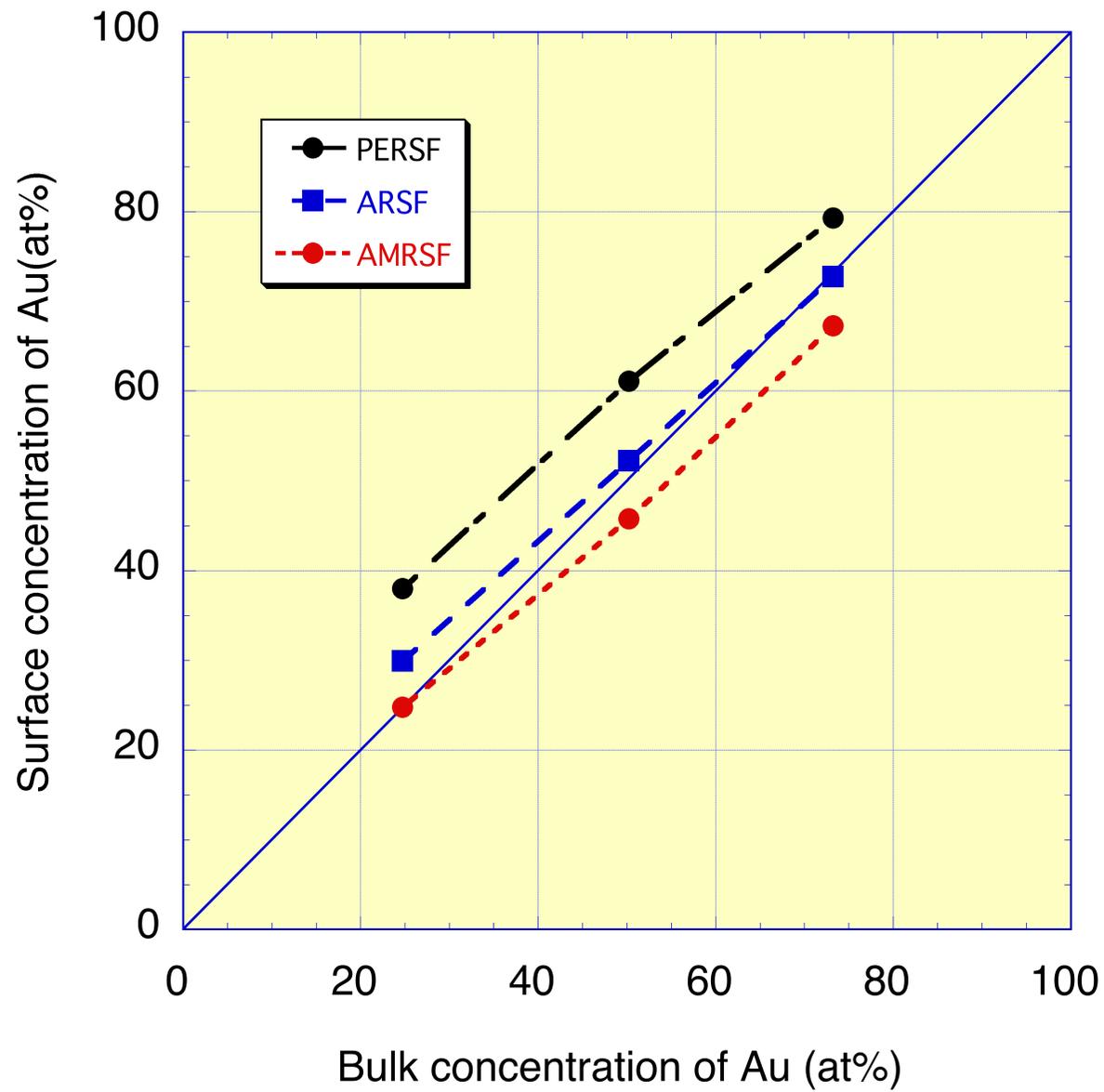


XPS



: 補正量は絶対的に小さくなるが, 定量値が正とは言っていない!!

XPS



2.感度係数法を目指したもの

:絶対感度係数 表面における元素存在量の計測

- 理論強度と実測強度(絶対計測:後藤先生)
 - 装置関数(透過関数,検出効率,X線フラックスetc)
 - 課題:従来は無視してきた項目の検討
 - 1) 微分イオン化断面積 (XPS)の非対称性項
 - 2) Shake-up 寄与の定量的評価 (spectroscopic factor)
 - 3) 表面励起効果

: 実用的観点から >>AMRSF感度係数の全元素測定は
非現実的 (測定条件毎に)
→ 理論計算強度が必要

課題：XPSを例として

X線フラックス強度 F_x , 微分光イオン化断面積 $d\sigma/d\Omega$, IMFP λ , 表面電子励起補正 h , 原子密度 N , 元素 i の存在量 X , spectroscopic factor f ,

装置ファクター B , 分析領域 A_0 , 透過関数 T , 検出効率 D , 検出角 $\Delta\Omega$.

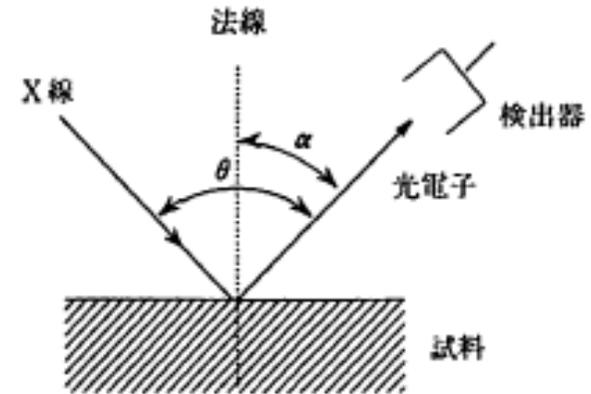


図 6・9 XPS 測定 の 配置 図

$$I_i^\infty = F_x \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{mod}} \lambda h N X_i f (A_0 T D \Delta\Omega) = F_x \left[\sigma_x Q W_{\text{mod}}(\beta_{\text{eff}}, \theta) \right] \lambda h N X_i f B$$

$$W_{\text{mod}}(\beta_{\text{eff}}, \theta) = \frac{1 - \beta_{\text{eff}} (3 \cos^2 \theta - 1)}{4\pi}$$

$$I_i^\infty = F_x Q \lambda N X_i B$$

感度係数の前提：magic angleを想定

→最近の装置は 54.7°ではない

光イオン化断面積

: dipole-> quadrupole

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_x}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{4} (3\cos^2\theta - 1) \right] \longrightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_x}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{4} (3\cos^2\theta - 1) + \left(\frac{\gamma}{2} \sin^2\theta + \delta \right) \cos\theta \right]$$

Cooper(1993), Trzhaskovskaya *et.al* (2001,2001)

: 弾性散乱効果を加味すると

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{mod}}^{\text{dipole}} = \frac{\sigma_x Q}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta_{\text{eff}}}{4} (3\cos^2\theta - 1) \right]$$

Jablonski (1995)

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{mod}}^{\text{quad}} = ?$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{mod}}^{\text{quad}} = \frac{\sigma_x Q}{4\pi} \left[1 + \frac{1}{3^{0.5} D_1} \left(\frac{\gamma}{3} + \delta \right) \right]$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{mod}}^{\text{quad}} = \frac{a\sigma_x}{4\pi} \left[D_1 - \frac{\beta}{4} (3\cos^2\theta - 1) + \left(\frac{\gamma}{2} \sin^2\theta + \delta \right) \cos\theta \right]$$

at magic angle

Seah *et al.* (2006)

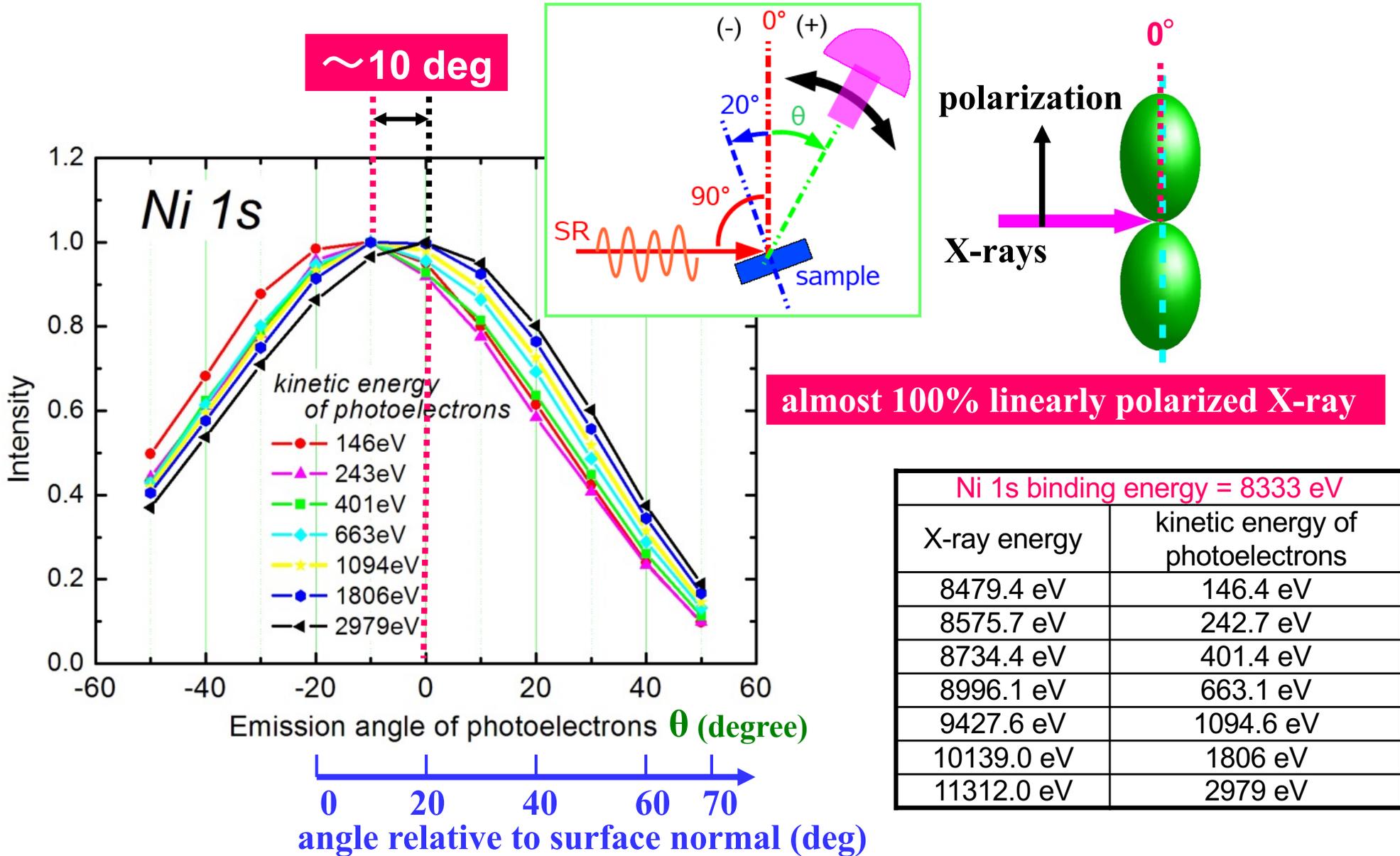
$$a = 1 - \omega = 1 - \lambda / (\lambda + \lambda_{tr}) \quad D_1 = H(\cos\alpha, \omega) (1 - \omega)^{-0.5}$$

H: Chandrasekhar H function

Nefedov *et al.* (2000)

非対称パラメータの多極子効果

Yoshikawa *et. al.*



Multipole term of asymmetry parameter

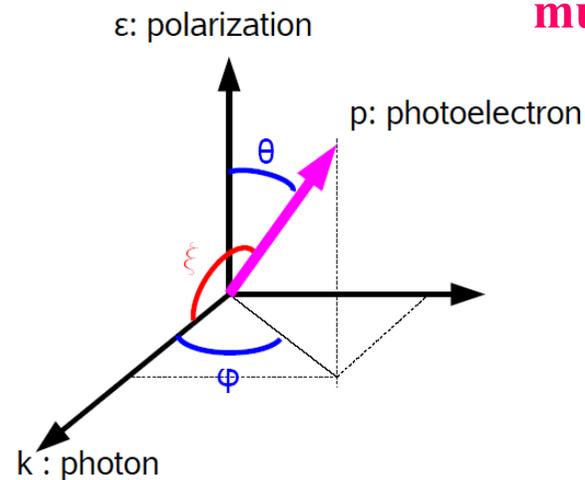
Asymmetry parameter

Case 1 : excited by linearly polarized light

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega x} = \frac{\sigma_i}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) + \underbrace{(\gamma \cos^2 \theta + \delta) \sin \theta \cos \varphi}_{\text{multipole}} \right]$$

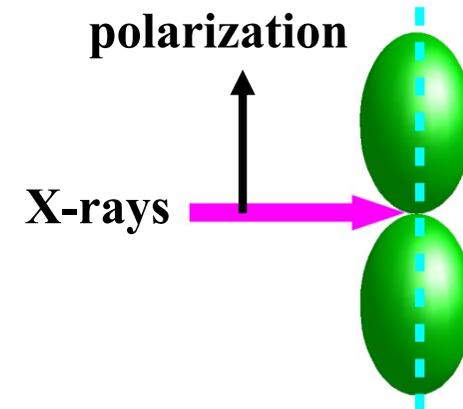
Case 2 : excited by unpolarized or circularly polarized light

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega x} = \frac{\sigma_i}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{4} (3 \cos^2 \xi - 1) + \underbrace{\left(\frac{\gamma}{2} \sin^2 \xi + \delta \right) \cos \xi}_{\text{multipole}} \right]$$

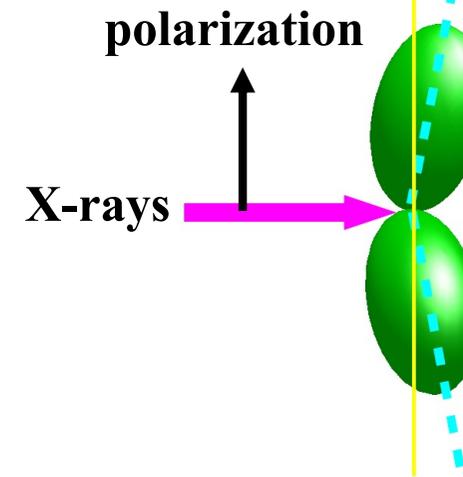


Dipole and Multipole shape

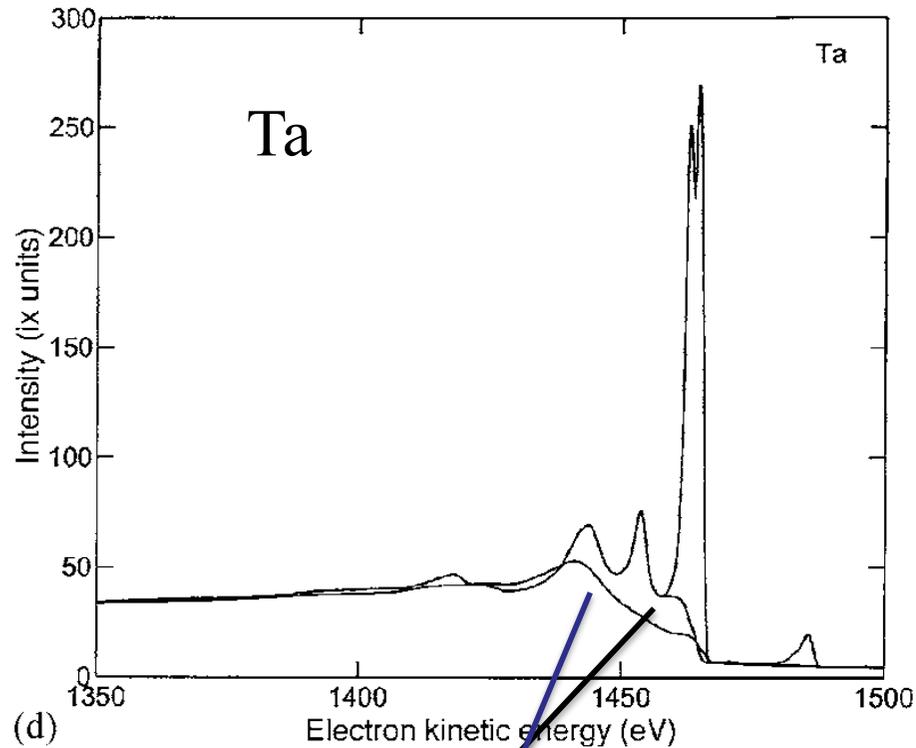
Dipole



Multipole



XPSのバックグラウンド処理



Shirley

Seah

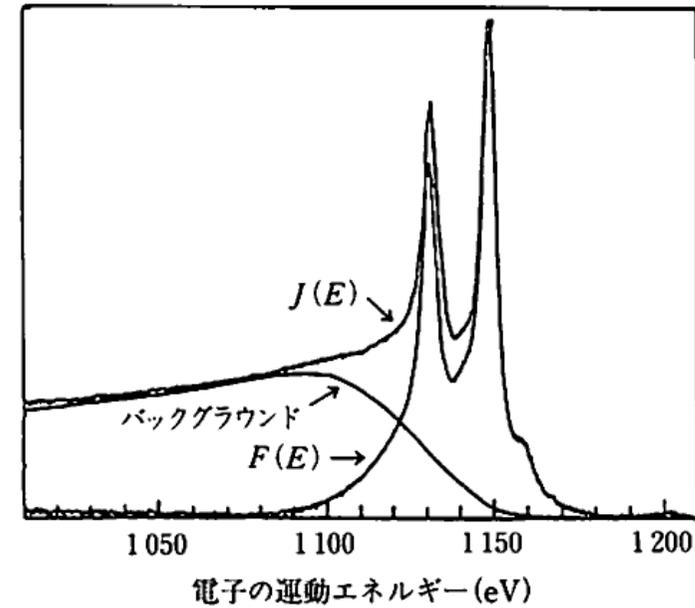


図 6・15 Tougaard 法によるバックグラウンドの差し引き
 $J(E)$: 観測したスペクトル
 $F(E)$: バックグラウンドを差し引いたスペクトル
[S. Tougaard: *Phys. Rev.*, B34, 6779(1986)]

spectroscopic factor f shake-up寄与の定量的評価

XPS ピーク強度 = $P_m + P_s$; $f = P_m / (P_m + P_s)$

:Shirely 法 P_m のみ(?), Tougaard 法 $P_m + P_s$ (?) , 実際は? Psは4倍くらい大きい Mo, Ta

- Intrinsic plasmon で評価 (Be, Na., Mg, Al) Steiner et al. 1978 (実験), Penn 1976 (計算) 10 – 40%, Hufner 1978
- 系統的な計算 (Yarzhemsky et al. 2002) 2nd order many-body approach

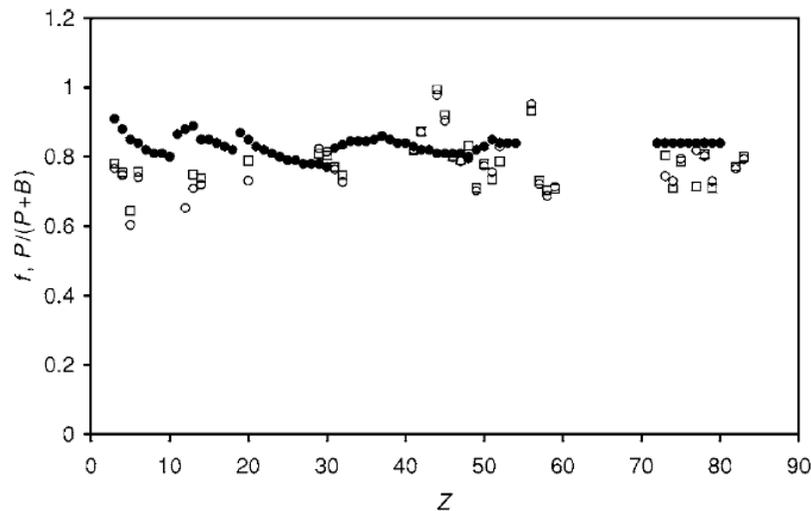


FIG. 6. The ratio of peak, P_R , area to total peak area ($P_R + B_R$) including shake-up as a function of Z for (\square) Mg x rays, (\circ) Al x rays and (\bullet) the calculations of f by Yarzhemsky *et al.*³⁵

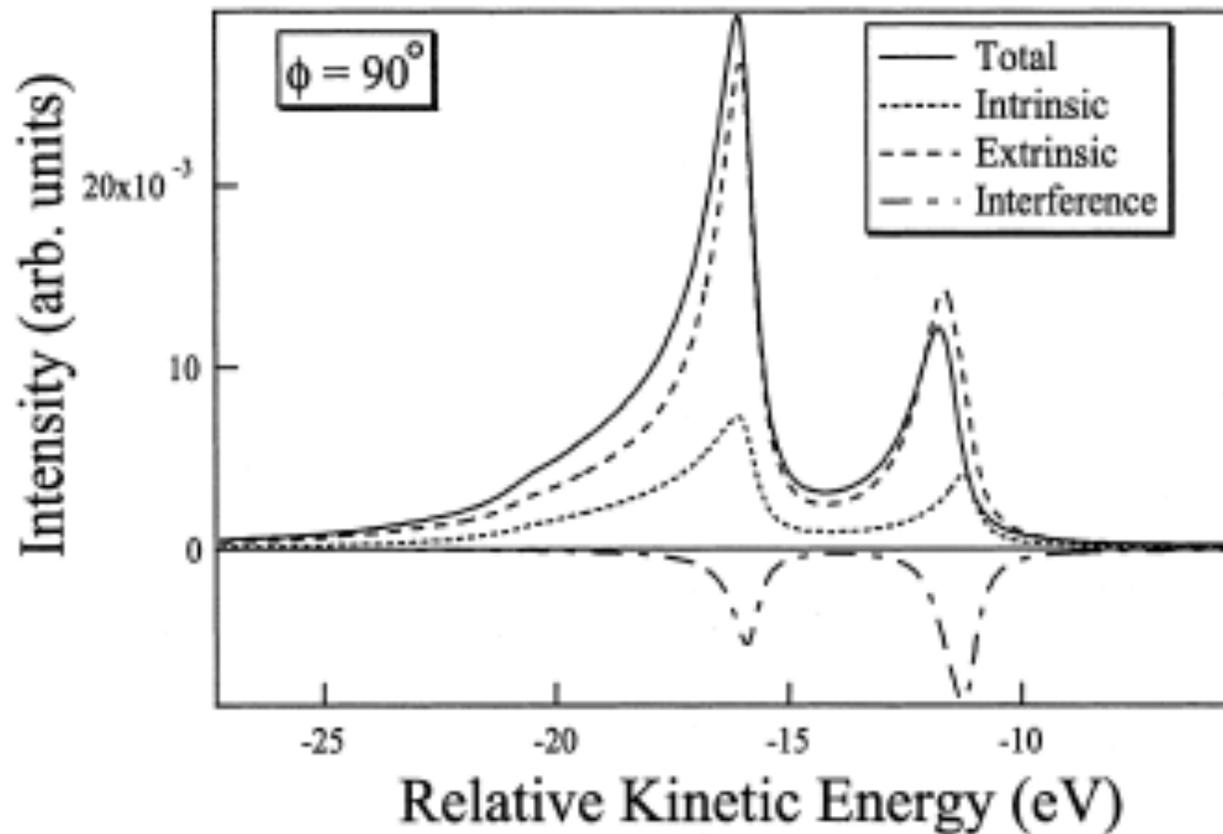
Seah 2006: angle-averaged REELS deconvolution

: Shirely I_p と $f \cdot I_{total}$ (theory) は一致しない RSD : 37%

Fujikwawa et al 2001:

Plasmon では干渉を考慮する必要

Plasmon の計算: Intrinsic, Extrinsic および 干渉効果



上床ら(2001)
表面科学

L. Hedin, J. Michiels and J.
Inglesfield: Phys. Rev. B **58**,
15565 (1998).

Fig. 8 Al $2p$ plasmon loss structures at $h\nu = 1486.6$ eV
(theoretical calculation).

まとめ

: XPS, AESによる感度係数法を用いた定量法の現状について解説した。

: ISO規格が制定した3種類の感度係数 RSF (ERSF, ARSF, AMRSF) の使い方,関係について解説するとともに Au-Cu合金の XPS ,AES定量分析例について報告した。

- 正確さに優れるAMRSF(またはARSF) を日常的に使うことが望ましいが,

データベース化が進んでいない。理論計算強度データベースが必要とされる。この問題点として,

1) 高精度な光イオン化断面積および弾性散乱効果を含む非対称性パラメータのデータベース化と評価

2) spectroscopic factor f の実験的な評価

3) 表面電子励起効果補正の評価

が必要である。

感度係数から見た表面分析の今後の展望

:感度係数の普及およびRSFの適用が難しい試料のXPS, AES 3次元分析

→ シミュレータの開発 (感度係数計算も包含;普及推進)

:SESSA (Werner et al. CJP)

:QUAES, QEELS (Tougaard *et al.*)

:NESLA (Yoshikawa *et al.*)

- 各種パラメータの高精度化(適用範囲の拡大)

: Q (弾性散乱) Salvat – Jablonski- Powell

ELSEPA (50 eV – 1 MeV) 光学モデル

> TMFP , EMFP etc

: IMFP, SP Shinotsuka *et al.*

relativistic FPA (10 eV – 30 keV(0.5MeV))

> EAL, practical EAL

: SP Denton *et al.* (Mermin ELF model),

Fernandez-Varea *et al.* (“N-oscillator” model.10 eV – 1MeV)

: EDDFなど Jablonski, Shinotsuka, Ding

固体内電子輸送のキーパラメータ

- [Database of IMFPs and SPs](#)

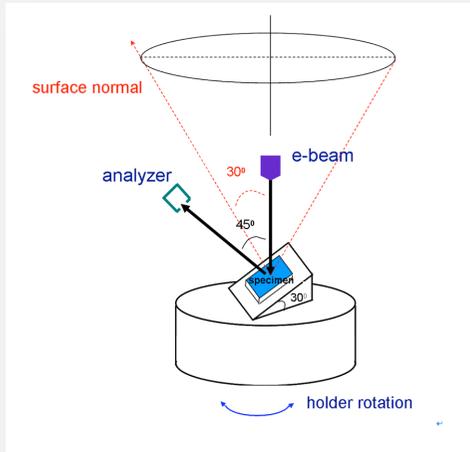
>>

<http://www.nims.go.jp/research/organization/akt-database.html>

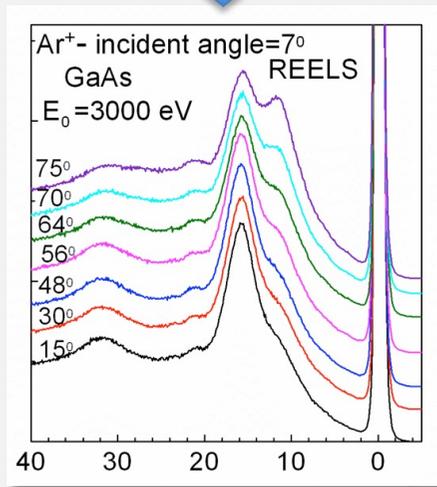
基盤となる広いエネルギー範囲
(1 eV – 30,000 eV)

光学定数, 複素誘電関数のデータベース化が必要

角度分解ー反射電子スペクトル-ファクターアナリシス(FA)法を用いたエネルギー損失関数 (ELF)計測法の開発と応用

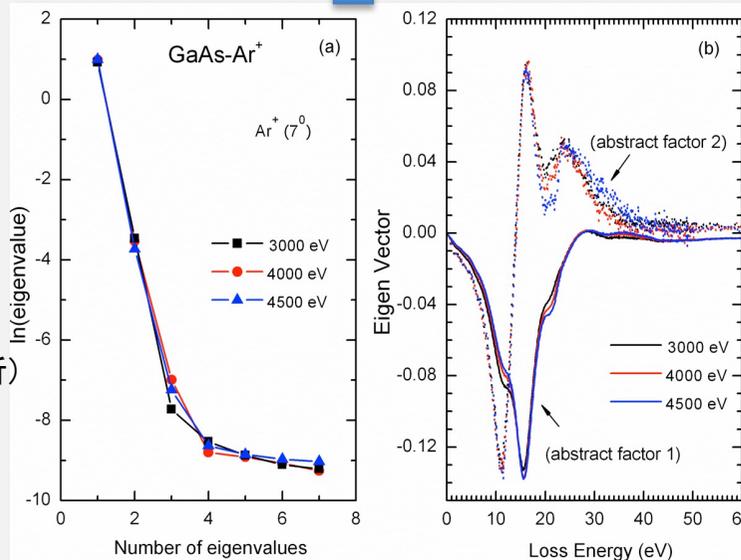


精密角度分解計測



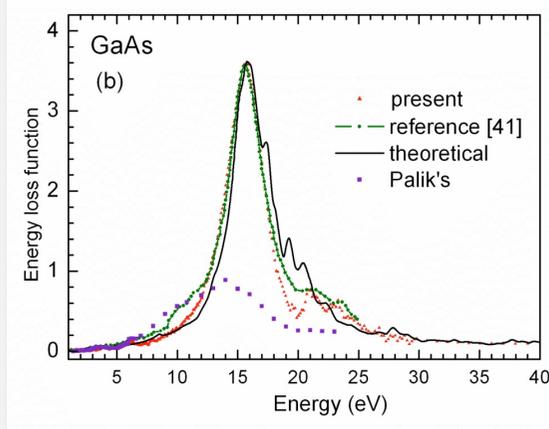
計測したAR EELS

PCA
(主成分分析)

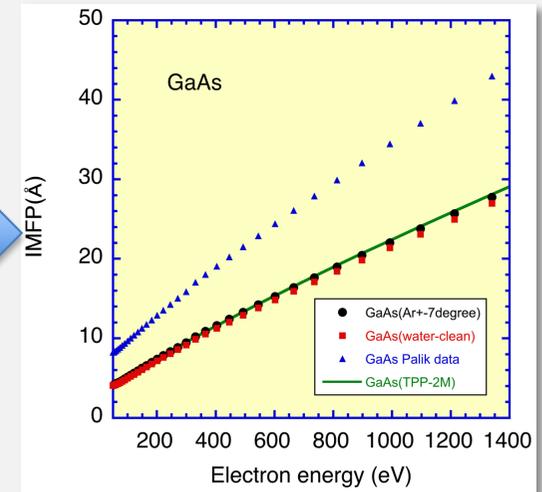


固有値とアブストラクトファクター

光学的エネルギー損失関数



FPA

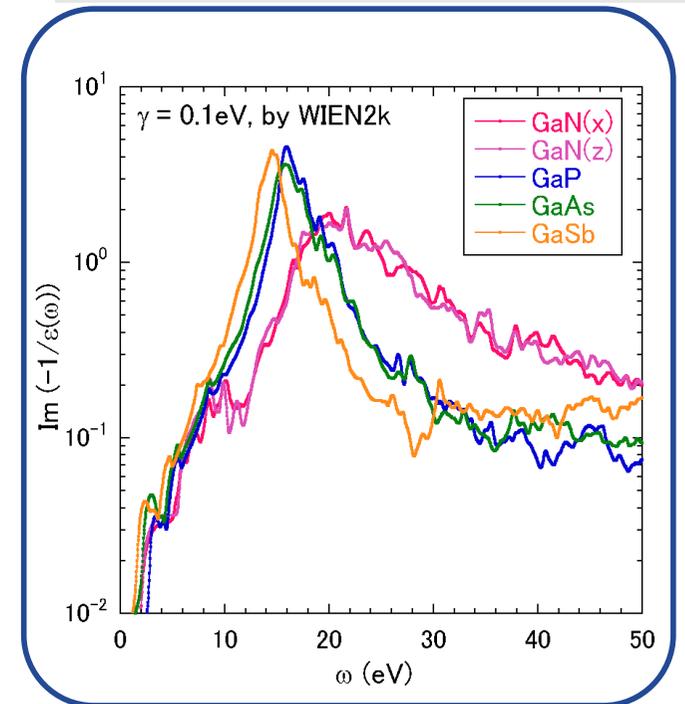
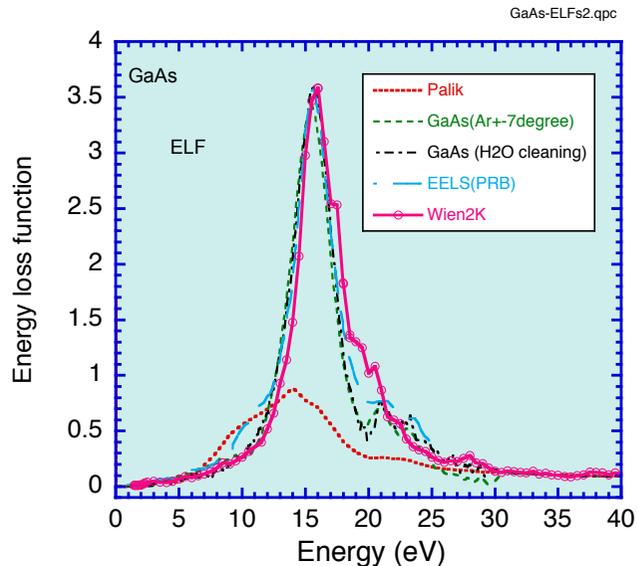
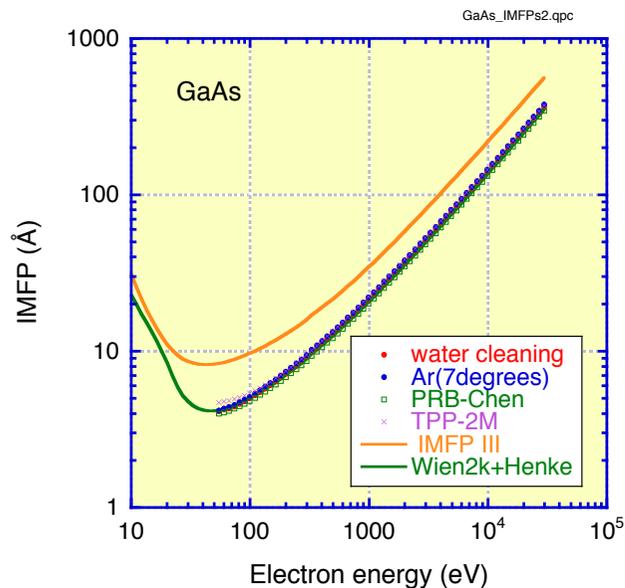
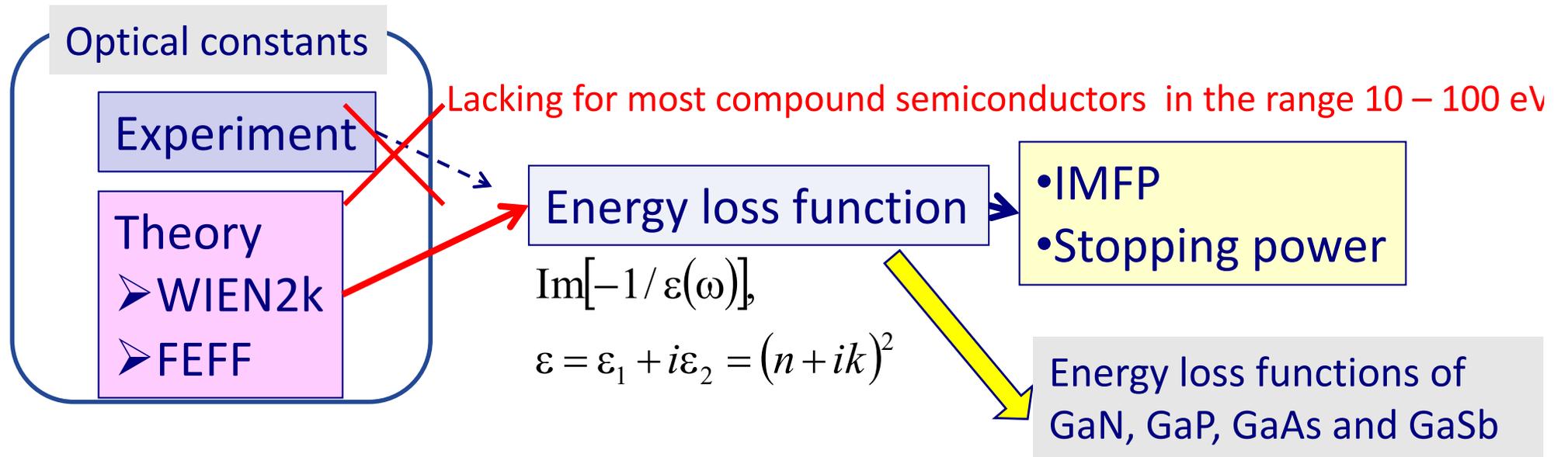


GaAsのIMFP
(非弾性平均自由行程)

FPA: Full Penn algorithm
(光学的ELFおよびLindhardモデルを用いたIMFPの計算方法)

*AR-REELS-FAにより, 簡便にELFの測定が可能になり, 化合物半導体の非弾性散乱データベースを開発中

First Principle Calculation of the Optical Constants and ELFs in a Wide Energy Range for III-V Semiconductors

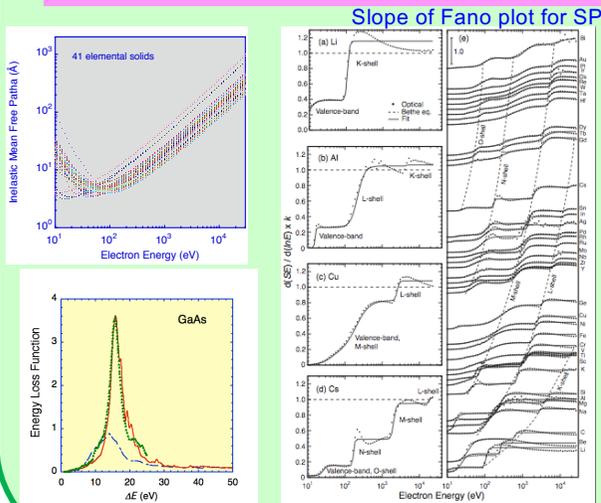


広域表層領域計測技術の開発と材料表面分析への応用

先進データベース

精密な物理定数の導出とデータベース化

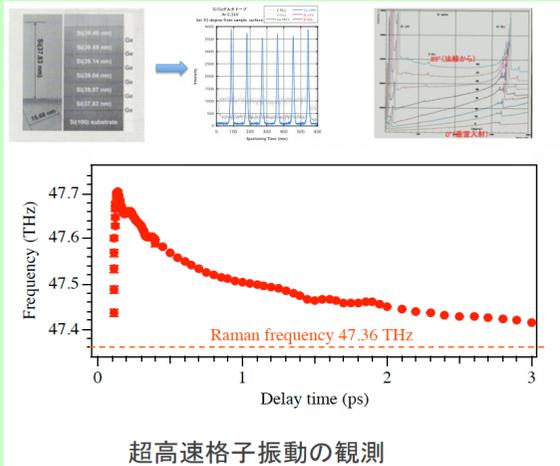
- ・誘電関数、阻止能、非弾性自由行程
- ・表面励起パラメータ
- ・第一原理計算による物理パラメータの精密推定



4次元先端計測・解析

表層4次元ナノ解析における計測技術の開発

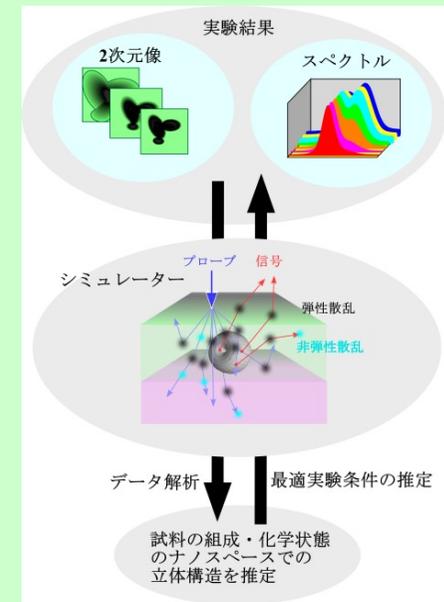
- ・表層3次元精密断層解析 (化学状態, モルフォロジー)
- ・因子分析等の統計的手法を駆使したデータ解析
- ・超高速現象計測精密計測



シミュレーター

計測データの理論的予測と計測条件の最適化

- ・最新データベースを組み込んだシミュレーターの開発とその材料分析への応用



表層3次元化学計測におけるエキスパートシステムを目指した技術開発とその材料分析応用