

談話室

70th IUVSTA Workshop for Surface Analysis and Standardization 2013 (iSAS-13) 開催報告

永富 隆清,^{1,*} 柳内 克昭,² 田沼 繁夫³

¹ 旭化成株式会社 基盤技術研究所 〒416-8501 静岡県富士市鮫島 2-1

² TDK 株式会社 ヘッドビジネスグループ 〒385-8555 長野県佐久市小田井 543

³ 物質・材料研究機構 中核機能部門 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1

*nagatomi.td@om.asahi-kasei.co.jp

(2013 年 5 月 26 日受理; 2013 年 6 月 9 日掲載決定)

2013 年 1 月 15-19 日に沖縄で開催された表面分析研究会 (SASJ), IUVSTA (International Union for Vacuum Science Techniques and Applications) 及び物質・材料研究機構 (NIMS) 主催の国際会議, IUVSTA Workshop for Surface Analysis and Standardization 2013 (iSAS-13) の開催報告を行う. iSAS-13 のスコープとプログラムの概要を説明し, 各講演の内容について紹介する.

Report on IUVSTA Workshop for Surface Analysis and Standardization 2013 (iSAS-13)

T. Nagatomi,^{1,*} K. Yanagiuchi,² and S. Tanuma³

¹Analysis and Simulation Center, Asahi-kasei Corporation, 2-1 Samejima, Fuji, Shizuoka 416-8501, Japan

²TDK Corporation, 543 Otai, Saku, Nagano 385-8555, Japan

³National Institute for Material Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

*nagatomi.td@om.asahi-kasei.co.jp

(Received: May 26, 2013; Accepted: June 9, 2013)

The outline of IUVSTA Workshop for Surface Analysis and Standardization 2013 (iSAS-13), which was held in Okinawa, from January 15 to 19, 2013, organized by Surface Analysis Society of Japan (SASJ), IUVSTA (International Union for Vacuum Science Techniques and Applications), and National Institute for Materials Science (NIMS), is reported. The scope and scientific program of the workshop is introduced. The outline of each presentation is also reported.

1. はじめに

表面分析研究会 (SASJ: Surface Analysis Society of Japan) では 3 年に一度, 実用表面分析にフォーカスした国際会議 PSA (Practical Surface Analysis) を開催している. 今回はこれとは別の国際会議として, iSAS-13 (70th IUVSTA Workshop for Surface Analysis and Standardization 2013) を 2013 年 1 月 15-19 日の日程で沖縄県市町村自治会館にて開催した

(<http://www.sasj.jp/iSAS/iSAS13/index.html>). 本国際ワークショップは会議名からも分かる通り, IUVSTA (International Union for Vacuum Science, Technique and Application) の ASSD (Applied Surface Science Division) からのサポートを得て, IUVSTA 主催のワークショップとして開催した. また, 物質・材料研究機構 (NIMS) 中核機能部門も主催団体であり, NIMS で推進されている独立行政法人 科学技

術振興機構 (JST) のプログラム「Strategic Japanese-Korean-Chinese Cooperative Program on "Materials Research with Emphasis on Activities Relating to VAMAS (Versailles Projects on Advanced Materials and Standards)」の研究課題「Pre-standardization of surface analysis and nanotechnology」の一環としても開催した。

SASJ では活動目的の一つとして表面化学分析の標準化を掲げており、今回開催した iSAS-13 ではワークショップのタイトルから分かる通り、表面化学分析とその標準化をターゲットとした。本稿では iSAS-13 の開催報告を行う。

2. iSAS-13 の SCOPE

iSAS-13 では、X 線光電子分光法 (XPS : x-ray photoelectron spectroscopy), オージェ電子分光法 (AES : Auger electron spectroscopy), 二次イオン質量分析法 (SIMS : secondary ion mass spectrometry) などの表面分析法を中心に、実用表面分析と標準化という 2 つの観点から議論を行うことを目指した。

表面化学分析は、多くの産業分野において、物質やデバイスの開発段階から製造過程に至るまで、物質やデバイスのキャラクタリゼーションを行うツールとして認識されており、広い産業分野で用いられている。近年では理論面での進展に加え、ハード面でも高性能化が著しく進み、これらの進展によって高感度化、高精度化、高スループット化が進むとともに、表面化学分析技術の持つポテンシャルが一層高まっている。それと同時に、高性能化や自動化に伴って、表面化学分析装置並びに解析ソフトのブラックボックス化も著しい。ブラックボックス化は、分析の初心者が測定する、あるいは多数の測定をこなす場合には非常に有効である。しかしながら、材料やデバイスの研究開発や故障解析などにおいて分析依頼者が納得する分析結果を得るためには、高いレベルでの分析が必要である。従ってブラックボックスの中身を理解した分析、すなわち、分析法や装置の原理、関連する科学などを理解した上で、測定条件の設定から結果の解釈まで行うことが必須である。そのためには、基礎科学を主な生業とする官学界の研究者と実用表面分析を主な生業とする産業界の研究者が一堂に集い、両者の立場で議論を行うことが有効であると考えられる。

さらに、近年の産業のグローバル化に伴って、表面化学分析のトレーサビリティを向上させるために、国際的なルールやガイドラインに沿った分析を行う

ことも求められるようになってきた。しかるに国際的ルールやガイドラインの一つである ISO 規格においては、本来は産業界からのニーズを十分に反映した国際規格の作成が不可欠であるが、こと表面化学分析に関する国際標準機構/第 201 技術委員会 (表面化学分析) (ISO/TC201 (International Organization for Standardization/Technical Committee 201)), Surface Chemical Analysis) では学術的側面の強い規格作成が主となっており、実用的な観点から問題点が指摘されている。

そこで iSAS-13 では、「産業界における実用的な表面化学分析」と「表面化学分析の標準化」に焦点を合わせ、官学界と産業界の研究者が情報を共有し、議論を行うことをスコープとした。なお、SASJ では産業界の表面分析実務担当者が多く関わっていることに対して欧米各国の ISO/TC201 関係者が注目しており、SASJ の活動が期待されていること、この注目と期待が今回の iSAS-13 開催につながったことも述べておきたい。

3. 会議の概要

IUVSTA ワークショップは、真空に関連する分野の中でターゲットを絞り、その分野の専門家が集まって数日間、缶詰形式で議論を行うことを趣旨とする小規模なワークショップである。そのため講演プログラムは主に招待講演者で構成し、一般講演の募集は公には行わず、比較的クローズな会議として開催する。iSAS-13 の参加者は海外からの招待講演者を含め 38 名 (10 カ国)、講演数は招待講演 16 件 (基調講演 1 件を含む)、ショートプレゼンテーションも行うポスター講演が 6 件であった。

招待講演並びにポスター講演のリストは表 1 に示す通りである。今回のワークショップでは標準化に関する招待講演として、ISO 活動に長年携わって来られた方々にこれまでの経緯と今後の展望についてご講演いただいた。また、現在 ISO 活動に関わっている若手の研究者を中心に標準化における最近のトピックを講演していただいた。さらに、電子分光やイオン散乱に関する基礎科学やシミュレータ、定量分析などについても講演を依頼した。これら学術的側面が強い講演に加えて、産業界で表面分析に携わっておられる研究者に、材料やデバイスの開発、故障解析における実用的な表面化学分析について講演をお願いした。

表1 iSAS-13の講演リスト.

基調講演		
Kazuhiro Yoshihara	Omicron Nanotechnology Japan	Science and Standardization in Practical Surface Chemical Analysis
招待講演		
Ze-Jun Ding	University of Science and Technology of China	Theoretical Understanding of Secondary Electron Emission Phenomena
Ian Gilmore	NPL	International Standardization of Secondary Ion Mass Spectrometry
Sung Heo	Samsung Advanced Institute of Technology	Surface Chemical Analysis Applied to Development of Materials And Devices
Alberto Herrera-Gomez	Cinvestav, Mexico	Practical Application of ARXPS to Materials Characterization
Hiroto Itoh	Konica Minolta Technology Center	Practical Surface Chemical Analysis of Organic Materials
Aleksander Jablonski	Polish Academy of Sciences	Role of parameters defining electron transport in quantification of electron spectroscopies
Hee Jae Kang	Chungbuk National University	Interactions between Ion/cluster Beam and Solid Surface for Practical Surface Chemical Analysis
Kyung Joong Kim	Korea Research Institute of Standards and Science	Present Status of Standardization of Surface Chemical Analysis in Korea
Laszlo Kover	ATOMKI	Practical Applications of Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy
Shinya Otomo	Furukawa Electric	Characterization of Metals and Semiconductors by Surface Chemical Analysis Techniques
Cedric J. Powell	NIST	Trend and Future of Surface Chemical Analysis by Electron Spectroscopies
Shigeo Tanuma	NIMS	Present Status of Standardization of Quantitative Surface Chemical Analysis by AES and XPS
Sven Tougaard	University of Southern Denmark	Analytical Approach for Quantitative Surface Chemical Analysis using AES and XPS
Wolfgang S. M. Werner	Vienna University of Technology	Electron Scattering, Secondary Electron Emission and XPS Spectra on Nanostructures
Hideki Yoshikawa	NIMS	Database of Optical Constants of Semiconductors for Surface Chemical Analysis
ポスター講演		
Akihiro Tanaka	NIMS	Definition and Quantification of Unintended Degradation
Noriko Ishizu	Panasonic Corporation	Report on Depth-Profiling Working-Group of SASJ
T. Nagatomi	Osaka University	Development of Software for Quantitative Analysis of Depth Profiles
Daisuke Kobayashi	Asahi Glass Co., Ltd.	Optimal Sputter Ion Source for Depth Profile Analysis of Glass
Satoka Aokagi	Shimane University	Peptide Structural Analysis using Continuous Ar Cluster Beams
Nobuhiro Ishikawa	NIMS	In-Situ Observation of Fe Precipitate in FeO Which Includes Si at Elevated Temperature

4. 講演の紹介

以下に、各講演の内容について質疑応答も含めて概要をまとめる。

4-1. O-01 Yoshihara 氏

表面化学分析における標準化の意義と、その中でも特にソフトウェアの標準化の重要性について解説された。また、吉原氏が開発を進めているフリーの解析ソフト COMPRO (Common Data Processing System) の機能についても紹介が行われた。

標準化に関しては、ISO/TC201 で最初に取り組みられた規格である data transfer format と information format の各規格の関係について詳細に説明が行われた。transfer format の comment 欄に、この transfer format の規格では記述できない XPS や AES, 飛行時間型 (ToF : time of flight) SIMS に関する情報 (information format) を入れ子の形で記述するのであるが、当時、これらの規格作成に関わった各国の思惑を紹介されたのが印象深かった。

電子分光の更なる発展のために、本分野の研究者が将来目指すべきものについても意見が述べられたので紹介しておきたい。現在は分析試料が多様化するとともに高い精度が求められるようになっており、今後、より高い精度が求められるのは必定である。更なる高精度化を実現するために、量子化学計算や各種解析ソフトウェア、シミュレーション、多変量解析などが課題となると予想される。特に、実用の観点でソフトウェアの開発を進めることが重要となると考えられる。

分析の豆知識的な紹介があったので紹介する。一つ目は、角度分解 XPS を応用した多層膜試料の膜の積層順の簡易判定法である。放出角度 (試料表面垂直方向から測った角度) が異なる 2 つの条件で測定を行って、放出角度が小さいときのピーク強度を I_0 、大きいときの強度を I_1 とし、ピークごとに I_1/I_0 を計算して値が大きい順に並べると、最表面からの順番に並ぶ傾向がある。ただし、各ピークの IMFP が同程度の場合にしか適用できない。2 つ目が強度-エネルギー応答関数の簡易的補正法である。補正項は E^n の形で与えられ、 n の典型値は ~ 0.7 である。

質疑応答で最も印象的であったのは、“科学”が“実用表面分析”に浸透していくためにはソフトウェアが鍵であり、ソフトウェアの中でもアルゴリズムとのインターフェースになる入出力部分の標準化が必須であるとの議論である。また聴講者からは、wide acceptance angle の input lens を搭載した分析器を角

度分解 (AR : angle resolved) XPS に用いる場合も増えており、lens 内の取り込み角度-強度の関係の校正 (angle-intensity calibration) が重要であろうとの意見があった。

4-2. O-03 Powell 氏

表面化学分析の標準化に関して ASTM (American Society for Testing and Materials), VAMAS から ISO への歴史が紹介された。また、既出版の ISO 規格について、エネルギー軸校正、強度軸校正、XPS バックグラウンド除去、Si 基板上 SiO₂ 膜の膜厚測定などの規格作成の際に実施された RRT (round robin test) の結果を中心に概説された。さらに、NIST (National Institute of Standards and Technology) データベースに関して、弾性散乱断面積、SESSA (Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis) などが紹介された。

XPS におけるトレンドについても意見が述べられた。今後のトレンドとして reliability の向上、イメージング、放射光、ナノ分析、モデリングソフトウェアなどが挙げられ、これらによってさらに XPS 分析が成長するだろうとの見解が述べられた。ただし、これらの進歩によってユーザーがオペレータになってしまうというデメリットの可能性も指摘された。

今後も AES, XPS の装置性能などの向上が期待される。試料が多様化しており、多くの装置動作モードがあり、多くの情報が求められる。そのためには、有効な測定条件の決定、信頼できるデータの解析のためのガイドとして、エキスパートシステムの開発が必須である。また、標準化は XPS や AES 分析の質の向上に有用である。なお、ここ十年ほどの間の XPS 関連論文数の増加からも XPS に関しては更なる発展が期待されるとの意見が述べられた。

質疑応答では、装置や解析のブラックボックス化が進んでいるため、ユーザーの教育が必須であることが提案され、SASJ で実施している ISO セミナーなどが必要であろうとのコメントが述べられた。また、ユーザーにとって有効なデータベースとして NIST のピークエネルギー値のデータベースがあるが、値がばらついているためどの値を選ぶべきかがユーザーにとって問題となっており、その対処法について質問があった。NIST としてもその問題は認識しており、まずはエネルギー軸校正の実施が必須であると考えているとの回答であった。この点に関しては、データを (エネルギー軸を校正して) 見直すことで多くのデータに関して妥当な値が得られることか

ら確認しており、新しいバージョンのデータベースでは妥当な値が入っているとのことであった。エキスパートシステムについては、PNNL (Pacific Northwest National Laboratory) で所内のユーザーに対するエキスパートシステムを構築しているとのことである。公的なエキスパートシステムとしては、Castle 氏が作成を進めている表面炭素汚染の存在を判断するための ISO 規格 (新規提案) がある。

4-3. O-03 Jablonski 氏

AES と XPS の定量分析に必要な、強度減衰に関連するパラメータとして、emission distribution function (EMDDF), mean escape depth (MED), effective attenuation length (EAL), practical EAL, average practical EAL, partial escape depth (PED) などの定義が概説された。最近の研究成果として、均一でない試料 (多層膜) に対する EMDDF の計算結果が紹介された。

今後の定量分析の精度向上に関する overview として、各種パラメータのデータベースの質の向上が必須であること、実験室で使用される新しい X 線源や硬 X 線を用いた場合の高エネルギー光電子に対するパラメータが必要であることが述べられた。また、従来の電子輸送モデルに含まれていないプロセス (表面励起、コアホールと光電子の相互作用など) を考慮したモデルやシミュレータが必要であることも提案された。

質疑応答では、電子強度の減衰を記述するパラメータとして多くのパラメータが定義されているが、実際の定量分析でどのパラメータを用いるべきかが尋ねられ、average practical EAL を用いるべきとの回答があった。

4-4. O-04 Tanuma 氏

AES および XPS による定量分析の標準化の現状に関して、3 種類の相対感度係数、元素相対感度係数 (ERSF : elemental relative sensitivity factor), 原子相対感度係数 (ARSF : atomic RSF), 平均マトリクス相対感度係数 (AMRSF : average matrix RSF) とこれらを用いた定量式について解説され、定量分析の例として Cu-Au 合金の定量分析結果が紹介された。RSF を使った実用的な定量分析における課題として、最近の高エネルギー XPS が例として挙げられ、高エネルギー領域への拡張が必要であると指摘された。IMFP については高エネルギー側への拡張が行われており、従来の TPP-2M の式は 50-10,000 eV で適用

可能であったが、50-30,000 eV に対しても相対論を取り入れた誘電応答理論で IMFP 計算を行い、高エネルギー領域においても従来の TPP-2M の式を適用できることを確認しているとのことであった。高エネルギー領域に限定せず一般的に定量精度を向上させるためには、表面励起や光電子放出の非対称性 (直線偏光を用いた放射光励起の場合)、XPS の場合はバックグラウンドの引き方 (干渉効果 (Fujikawa 等), intrinsic と extrinsic の分離など) についても考慮が必要との意見が述べられた。

質疑応答では、IMFP の計算で 100 keV までエネルギー範囲を広げることが可能か、可能な場合、輻射の影響は考慮する必要はあるか、について質問があった。200 keV を越えると輻射の影響があるが、200 keV 以下では影響は数%以下で特に考慮する必要は無いとの回答であった。

4-5. O-05 Kover 氏

HX-PES の特徴について、バルク情報が得られること、角度分解や光子のエネルギーを変えることで非破壊深さ分析が可能であること、X 線励起のオージェピークと光電子ピークの干渉を避けられること、光子のエネルギーを変えることで情報深さを変えられること、全反射条件を使って表面感度を向上できること、光子のエネルギーが高いほど角運動量が小さい軌道の光電子に対する光励起確率が高くなることなどについて、既報告の論文の掲載データを使って紹介された。

次に、実用的な分析結果がいくつか紹介された。Si 系デバイス上のメタルコンタクトを分析した例や、内部のバンドベンディングを計測した例、PbO や ZnO などの金属酸化物の価電子状態 (ドープによる導電性変化など) を分析した結果が紹介された。

最後に、角度分解 HX-PES, HX-PES イメージング、HX-PES ホログラフィーなどが今後新しい技術として発展してくるとの予想が述べられた。

4-6. O-06 Herrera-Gomez 氏

AR-XPS について概説された。AR-XPS による分析が適した系として半導体デバイス、触媒、腐食表面などが紹介され、その具体例として high-k InGaAs-based MOS device への応用例などが紹介された。講演では、AR-XPS による standard characterization のためには深さ方向濃度分布への変換方法の標準化が必要であること、膜厚測定や膜の深さ方向組成分布、界面での拡散量などの定量が課

題であり、これら課題の解決のためには AR-XPS における不確かさを知ること、また、物理的に正しいパラメータのデータベースが必要であることなどが提案された。

質疑応答で議論された内容を紹介する。まず、一般に AR-XPS では、強度がバルクからのピーク強度で規格化されるが、この規格化による問題が指摘された。すなわち、バルク強度で規格化すると表面層からの強度が take-off angle (表面から測った角度) の増加に伴って減少するが、規格化しない場合は take-off angle の増加にともなって強度が増加するため、規格化を行うと強度の角度変化を間違えて理解するなど、規格化によるデメリットが多くなる。また、精度よく解析するための実験条件として、高エネルギー分解能での測定と、試料傾斜した時の装置のアライメントが重要であることが指摘された。また、講演の中で膜厚の測定値としてエラーが $\pm 0.1 \text{ \AA}$ と報告されていたことに対して、AR-XPS による膜厚測定におけるエラーはどの程度かとの質問があった。一般にピーク強度に依存し、典型的には膜厚の 5% との回答があったが、これは強度の統計誤差からの見積もりであって AR-XPS という手法で決まる膜厚に対する精度ではなく、強度の統計誤差だけで膜厚の精度は決まらないことに注意する必要がある。

4-7. O-07 Kang 氏

モノマーイオンあるいはクラスターイオンと固体表面との相互作用に関して概説された。まず、Si 単結晶表面へのモノマーイオン照射後に形成されるダメージ層 (アモルファス層) を MEIS で評価した結果が紹介された。500 eV Ar^+ と 500 eV O_2^+ では、 O_2^+ の場合は表面が酸化され体積膨張が起きるため、ダメージ層 (アモルファス層、すなわち酸化層) は O_2^+ の方が厚いこと、低エネルギーイオンと高入射角が低ダメージ化に有効であることも示された。ただし実用的にはスパッタレートも重要であり、80 度入射は低ダメージに有効であるがスパッタレートが非常に低いことに対する注意が必要であることが指摘された。

Ar クラスターイオンを Si 単結晶表面へ照射したときのダメージを MEIS によって評価した結果が報告された。Ar の打ち込みは 0.2% 程度で、ダメージ層厚さは 10~20 keV の Ar クラスターで 10 nm 程度あり、Si への Ar クラスターイオン照射ではダメージデプスが深いことが紹介された。クラスターイオンサイズ依存性については、装置としてクラスター

サイズ (おそらく 2000 程度) にチューニングされているため、他のサイズの実験はできていないとのことであった。当然ではあるが、無機物については、クラスターサイズが小さいほどスパッタレートが高くなると予想されるとの意見が述べられた。

Ar クラスターイオンを用いた XPS スパッタ深さ分析の測定例が紹介された。Si/Ge 多層膜の場合、ゼラー回転を併用すると表面へのリップル形成が抑えられて深さ分解能が向上することが示されたが、深さ分解能の値そのものは、Ar クラスターよりも Ar モノマーをスパッタイオンに用いた方が高いことも示された。これに対して SiO_2/Si 試料の場合は、ゼラー回転を用いずに深さ分析を行うと酸化 Si のピークが減少しながらシフトすることから、スパッタによる状態の変化が起きるが、ゼラー回転を行うと酸化 Si ピークのシフトが見られず SiO_2 から Si へ変わる、すなわちスパッタによる酸化 Si の状態変化が殆ど起きないことが示された。

Ar クラスターの応用例として PEDOT へのクラスターイオン照射も紹介された。Ar モノマー照射の場合のラフネスが 1 nm であるのに対して、クラスターの場合は 3 nm ほどあることが紹介された。PEDOT の場合、クラスターイオン照射ではゼラー回転の有無でラフネスが殆ど変わらないことも示された。XPS で組成を見ると、Ar クラスターイオンを照射しても組成が殆ど変わらないこと、クラスターイオンのエネルギーを数 keV から 20 keV まで変えてもクラスター照射後の組成が変化しないこと、UPS で測定した価電子帯スペクトルと仕事関数も Ar クラスターイオン照射で殆ど変化しないことが示された。ただしコメントとして、PEDOT をノーダメージでスパッタ出来るとの発表に対して、本当にノーダメージなのか、実用的な観点からの検討が不可欠であることも述べられた。

4-8. O-08 Itoh 氏

Itoh 氏の所属機関における有機材料の表面分析に関して概説された。現在では有機デバイスにおいても積層構造の膜厚が薄くなってきており、デバイスに占める表面、界面の割合が増え、表面分析の重要性が増している。今回は、有機材料の分析に最も適している分析手法の一つである ToF-SIMS を用いた実デバイスの解析結果について紹介が行われた。

有機材料の ToF-SIMS 分析中に起きる試料ダメージについて、 -80°C 程度で試料を冷却しながら分析すると分析中に起きるイオンピーク強度の変化を抑

えられることが実例を用いて紹介された。また、ToF-SIMS の品質管理への適用に関して、注目するイオンピークについて相対強度で管理すると標準偏差で 2.8%程度のばらつきに抑えることができ、十分な恒常性、繰り返し性が得られ、異常ロットの検出も行えた実例が紹介された。定量分析についても、相対感度係数を用いた定量分析の例が紹介された。質疑応答では、ToF-SIMS で得られる結果をより有効に利用するためには XPS など併用した総合的な分析が重要であること、ToF-SIMS の精度向上には質量校正と質量確度が重要であり、スペクトルデータベースの充実と実用的で精度の高い質量校正法が鍵であることが述べられた。

4-9. O-09 Gilmore 氏

VAMAS における ToF-SIMS 関連のプロジェクト並びに TC201/WG4 (working group 4) における organic material と nano SIMS に関連する活動について概要が紹介された。有機材料のデプスプロファイルに関して、NPL (National Physical Laboratory) が開発した有機デルタドーパ試料を使った RRT の結果が詳細に紹介された。 C_{60}^{qt} を用いた場合はスパッタ時間の増加に伴ってスパッタリングレートが低下するのに対して Ar クラスターの場合はレートが変化せず一定速度でエッチングできる。ただし C_{60}^{qt} を用いる場合でも $-80^{\circ}C$ 程度に冷却するとエッチングレートの低下が改善される。Ar クラスターを用いれば室温でも全デルタ層を分析できる。また、有機材料の ToF-SIMS 分析では帯電中和に用いる中和電子による損傷が大きく、3D-SIMS で評価した結果として 10 nm ほどの深さまで損傷が入ることもあることが報告されている。

American society for mass spectrometry (mass imaging) の 2012 年会議に Gilmore 氏が参加し、標準化に関する情報を収集したことが報告された。その際、ISO/TC201 における MS の標準化活動に対して多くの賛同が得られ、機関間の実験 3 件も提案されたとのことであった。また、脱離エレクトロスプレーイオン化 (DESI: desorption electrospray ionization) -MS の VAMAS interlaboratory study が始まり、5 つの国立研究機関が参加すること (NPL, KRISS などが参加、NIMS は参加せず)、MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) -MS の VAMAS interlaboratory studies について検討されていることも紹介された。

質疑応答では、米国質量分析学会で標準化に対する提案を行って支持されたことに対して、どうい

産業分野から、どういう事項に対して標準化のニーズがあったのかが議論された。MALDI-MS に関する VAMAS interlaboratory を検討していること、興味を持っている産業分野として drag delivery などの分野がメインであることが紹介された。その他、MS の標準化に向けて検討している項目として、effect of tissue handling procedures for clinical biomolecular analysis, long term effects of tissue storage, a comparative analysis of on-tissue digestion protocols, method to measure spatial resolution などがあることが紹介された。

4-10. O-10 Kim 氏

韓国標準研究所 (KRISS) で開発した多層膜標準試料 (Si/Ge など) や二元合金試料 (Fe-Ni, Pt-Co, Si-Ge など) について、その開発過程で実施した試料の characterization に関する RRT (膜厚測定、定量など) の結果が紹介された。

D (dynamic) -SIMS による A/B/A/B/... 多層膜試料の深さ分析の校正について紹介された。組成比の異なる AB 合金の標準試料に対して測定を行い、相対感度係数 $S = I/C$ (濃度を組成で割った原子相対感度係数 ARSF に相当) を求める。次に A/B 多層膜試料の標準試料 (膜厚既知) の測定を行ってスパッタレートを求める。これらの結果から濃度とスパッタレートを校正して、膜厚が未知の A/B/A/... 試料の組成 (界面の混合層) と膜厚を校正する。現在 ISO 規格として作成が進められている校正法である。

4-11. O-11 Werner 氏

3 つのトピック、super-surface electron scattering, secondary electron-electron energy loss coincidence spectra, XPS on nanostructures (Werner 氏が開発しているソフトウェア SESSA の応用例) について紹介された。

Super-surface scattering については、角度分解反射電子エネルギー損失分光法 (REELS: reflection electron-energy loss spectroscopy) の実験結果と理論計算 (Landau-Goudsmit-Saunderson) の結果との一致がよくない原因として説明された。すなわち、一次電子を斜入射にした場合に、微分弾性散乱断面積の値が小さい散乱角方向で角度分解 REELS を測定すると見られる現象で、表面励起に起因する。これは、入射時に表面励起による非弾性散乱を被った一次電子の進行方向が表面励起によってわずかに曲がるので、試料から後方散乱されるときに角度分布が、単

純にもとの入射方向と微分弾性散乱断面積から想定される角度分布とずれ、特にそのずれが、本来角度分布が最小となる方向で顕著に現れるという現象である。後方散乱された電子は試料表面から放出される際にも表面励起を被る可能性があり、この放出時の表面励起によっても角度分布のずれが大きくなる。このような、単なる微分弾性散乱断面積に対応した角度分布から、散乱強度の角度分布がずれる現象の原因として *super-surface scattering* を定義している。

二次電子-REELS のコインシデンスに関しては、半球型の分析器で REELS, ToF で二次電子を分光することでコインシデンス測定を行っている。Al 試料の場合は表面励起による損失ピーク強度が強いため、一次電子の低エネルギー損失（バルク励起による損失量以下のエネルギー損失量として定義）によって生成された二次電子は（二次電子自身が持つエネルギーが低く表面励起を起こすことができないため）、表面近傍で生成されたのちに追加の非弾性散乱をあまり受けることなく放出される。これに対して Al のバルク励起によって生成された二次電子では、放出されるまでに表面励起によるエネルギー損失を受けて放出される電子が多いことも確認されている。二次電子が表面励起を受ける効果、内部ポテンシャルによって表面で屈折する効果も非常に大きいことが確認されている。

ナノ構造物からの XPS スペクトルについては、この計算をできるように SESSA を拡張したことが報告された。例えば Au 基板上的 Pd ナノ粒子（粒径 1~25 nm）が均等な間隔並んでいる時の Pd/Au の強度比の放出角度分布などを計算できる。その他、ナノワイヤなどに対しても XPS スペクトルを計算できるとの紹介があった。

質疑応答では、多重プラズモン（一度に 2 つ以上のプラズモンが励起される現象）が励起された時の減衰過程で生成される二次電子が 1 個であるか、あるいは複数であるか、実験的に確認できたかとの質問があったが、コインシデンスの原理的に難しく見分けることはできないとの回答があった。また、ナノ構造物の XPS 計算では、ナノ構造由来のマルチポール表面プラズモン励起によるエネルギー損失過程を考慮しているかとの質問があり、バルク励起のみ考慮してエネルギー・スペクトルを計算しているとの回答があった。ナノ粒子の XPS 計算ではバルク励起のみで再現できると考えているとのことであった。これは、例えば STEM を用いた三角形のナノ粒子の透過電子エネルギー損失分光法（TEELS :

transmission EELS) 測定において、プローブの位置でスペクトルが変わるものの、バルク励起のみでスペクトルを再現できることが報告されていることから、XPS でもバルクのみで計算できると考えているとの説明があった。最後に、なぜ *super-surface scattering* と呼ぶのかとの質問があったが、新しい定義のため、今後の議論が必要であろう。

4-12. O-12 Ding 氏

二次電子スペクトル及び二次電子像のシミュレーションについて紹介された。二次電子の生成過程を直接計算（バルク励起とその減衰による二次電子生成）すると、スペクトルは後藤先生が測定したスペクトルとよく一致することが紹介された。二次電子収率（後方散乱収率と二次電子収率の和）の実験値と比較すると、実験結果のばらつきは大きい、よく一致する。二次電子収率の計算にはバルク励起のみ考慮すればよいとの結論であった。

ナノ構造体の二次電子像の計算では、試料をメッシュ状に分割して計算する方法が提案されており、実験像とよい一致が得られている。

表面荒れをメッシュ状にモデル化して、表面荒れと REELS スペクトルの相関を計算した結果についても報告された。表面荒れが増えると弾性散乱ピーク強度が増加し、バルク損失ピーク強度も増加する。表面励起ピーク強度は表面荒れの増加に伴って最初少し増加するが、その後低下し続ける。これらは凹凸表面における、突起の先端からの電子放出や傾斜面からの電子放出、傾斜による表面励起確率の増加などで説明できるとのことであった。表面励起に関しては、表面荒れが表面励起パラメータ (SEP) に与える影響も計算しており、表面励起ピークの増減と同じ傾向を示し、表面荒れが増えると SEP は少し増加し、さらに表面荒れが増えると SEP は減少する。

RMC simulation (Reverse MC simulation) による光学定数の導出という新しい結果が紹介された。光学定数を *oscillator* でモデル化し、REELS スペクトルを再現できるまで *oscillator* を最適化する。ただし、バルクと表面のエネルギー損失関数に対してパラメータ B と S を用いて $B\text{Im}(-1/\epsilon) + S\text{Im}[-1/(1+\epsilon)]$ と近似し、*oscillator* と B, S (ただし B+S=1) を最適化する。この計算は最適化するパラメータが多く時間がかかるため、*principle of simulated annealing* : Markov chain Monte Carlo Method を採用したとのことである。本手法では、実験結果と計算結果の差を計算し、その差を温度差とみなし、より温度差が小さくなる安

定な条件を探す最適化法とのことである。NIMS で測定された SiO₂ に対する REELS スペクトル（入射エネルギーと、傾斜ホルダーで検出角度を変えて測定された一連のスペクトルセット）に RMC を適用して光学定数を決定した例が紹介された。異なるエネルギー、角度で測定した REELS スペクトルから求めた $\text{Im}(-1/\epsilon)$ が測定条件によらずよく一致し、Palik のデータともよく一致していることが紹介された。

二次電子放出においては inner potential が重要と考えられ、実験結果と計算結果がよく合っているが、計算ではどのように inner potential の値を決めたのかとの質問があり、文献値を採用したとの回答があった。

4-13. O-13 Tougaard 氏

Tougaard 氏が長年開発を続けている電子分光スペクトル解析のソフトウェア QUASES (Quantitative Analysis of Surfaces by Electron Spectroscopy) の応用例について紹介された。まず初めに、XPS スペクトルピーク解析の精度が 5-20% であるとの説明があったが、どのようにして定義した精度であるかは不明であった。

ナノ粒子など（太陽電池の ITO 上金電極や HOPG 上 NiO 粒子、ZnO ナノ粒子など）に対する XPS スペクトルの shape analysis を行った結果が紹介された。表面上のアイランドの被覆率と高さを求めることができ、XPS 解析結果が AFM や SEM 観察結果とよい一致を示すことが紹介された。また、ナノ粒子の形状を球状と仮定すれば、球の大きさと密度を shape analysis で求めることも出来る。最近では、XPS スペクトルの shape analysis による組成分析をほぼ実時間で行うことで、例えばアニールによるナノ粒子の基板への拡散などをほぼ実時間で解析できるようになったことが紹介された。

また、shape analysis の例として、Ru 3d と C 1s ピークが干渉している系への適用例が紹介された。Ru と C の参照スペクトルを測定し、それらに対して shape analysis を行い、両者を足し合わせることで干渉した実試料のスペクトルを解析できる機能も搭載されているとのことであった。さらに HX-PES への応用も行っていることが紹介され、XPS と同様の解析が行え、XPS に比べてより内部から光電子が出てくる場合でも解析できることが紹介された。

XPS のトレンドについて意見が述べられた。fast data analysis, instruments operated by non-specialists,

XPS imaging がトレンドであろうとのことであった。データ解析の点では、automate software のためにロバストなアルゴリズムが必要であり、できるだけ少しの情報でデータ解析ができることが重要との意見が述べられた。そういう点で、従来よりも少ないパラメータで簡略化した解析モデル（例えば、組成が試料内部方向へ指数関数分布している場合）も組み込んでいたとのことであった。

AES への応用例も紹介された。100 eV 程度以上のエネルギー領域は二次電子のバックグラウンドがフラットなので問題なく shape analysis できるが、低エネルギーでは二次電子バックグラウンドがあるため解析が難しくなる。そこで shape analysis を AES へ適用するために、二次電子バックグラウンドを $SE(E) = AE^m$ ($m = 1.5$ でモデル化するとよい結果が得られる) と仮定してバックグラウンドを除去して shape analysis を実施した例が紹介された。低エネルギーのオージェピークに対しても適用可能であることが示された。低エネルギーオージェピークは励起断面積が大きく、半導体などのデバイス分野でよく使われるため、shape analysis が有効であるとの意見が述べられた。

この低エネルギーオージェピークへの適用に関して、QUASES で採用している散乱過程モデルでは低エネルギー電子の散乱過程を正確に記述できないと想定されるため、低エネルギーオージェの場合は精度の高い解析が難しいこと、低エネルギーピークは IMFP が短く深さ情報をあまり持っていないため、欲しい情報（深さ方向情報）を得るのは難しいのではないかとの意見も述べられた。

質疑応答では、shape analysis の精度を向上する方法として、AR-XPS と組み合わせるのがよいのではないかとの質問があった。実際に試みたことがあり、角度を変えて得られた XPS スペクトル解析で得られる試料構造は角度によらず殆ど同じであったとの回答であった。ただし、放出角度が大きくなると弾性散乱や表面励起などの影響が大きく、モデルとのずれが大きくなるため、解析の精度が落ちるので放出角度に注意が必要であることも述べられた。HX-PES への応用に関して質問があった。また、HX-PES では異なる深さにある層に同種元素が含まれる場合が多いが、そういう場合も層状構造を解析できるかという質問に対し、shape analysis の深さ方向分解能は 1.3IMFP 程度であるので、それらの層が IMFP 程度離れていれば解析可能であるとの回答であった。

4-14. O-14 Yoshikawa 氏

主成分分析 (PCA : principal component analysis) を用いた REELS 解析による誘電関数の導出に関する研究が紹介された。これまでに Si や SiO₂ など試料表面へダメージを与えずに清浄化できる試料について、PCA を用いた REELS スペクトル解析によって誘電関数を求められることを確認してきた。今回は、一般的なスパッタによる清浄化では表面にダメージが入ってしまう GaAs などの化合物に対して PCA を用いた誘電関数測定を試みた結果が報告された。

水で清浄化した GaAs 表面では炭素系汚染は見られないものの酸素ピークが見られ、Ga 酸化物のピークは XPS で確認されず、水に相当する O 1s が検出されたことなどから、1 monolayer の水の層が形成されていることを確認した。この水による清浄化を行った GaAs 表面と、Ar スパッタによる清浄化を行った表面に対して本手法を適用した結果が紹介された。REELS スペクトルの損失ピークに対して PCA を行うと (一次電子の入射エネルギーが高いスペクトルを解析した場合は) 2つの abstract factor が得られる。これら 2つの factor に対して軸を任意に回転し、factor 1 を意味のあるものにする。その際の判断基準として、Si などのプラズモン損失ピークが強い系の場合は、プラズモンピークの低エネルギー損失側がローレンツ関数になるように、SiO₂ などの絶縁物や半導体の場合はバンドギャップが合うように回転角度を決めた。

GaAs の REELS スペクトルを解析した結果、表面の清浄化方法 (水洗, 斜入射 (7度) の Ar スパッタでソフトに清浄化, 通常の Ar スパッタ (30度) で清浄化) によらず、factor 1 はほぼ同じ形状になり、バルク成分を抽出でき、光学定数を決定できたことが紹介された。これは本手法が表面状態にロバストな方法であることを示している。最終的に得られた光学定数を sum rule でチェックすると、Palik よりもよい結果であったとのことである。GaSb についても GaAs 同様、本手法を適用可能であることが紹介された。

質疑応答では、未知試料の場合に本手法が適用可能であるかが議論された。密度汎関数理論 (DFT : density functional theory) 計算などを行える場合は、計算で得られる誘電関数をガイドにして PCA 後の回転角度を決めることができ、未知試料の誘電関数

を測定できる可能性があるとの回答であった。

4-15. O-15 Otomo 氏

半導体デバイスへの表面分析の実用的な応用例が紹介された。まず、high-power/high-frequency electronic devices である AlGaIn/GaN ヘテロ構造 (界面の GaN 側にドーパントを注入して局在させることで、界面に二次元電子ガスが形成される) への応用例が紹介された。製造プロセスにおいて、Al_{0.25}Ga_{0.75}N 成膜後の表面には Al と Ga の自然酸化膜が存在し、その 70%が Al 酸化物である Al 酸化物リッチな表面が形成される。化学的処理 (NH₄OH) で酸化膜を除去することで、酸素フリーで組成もバルク値にほぼ一致する AlGaIn 表面が得られる。この表面を熱酸化処理すると表面に酸化膜が形成され、熱参加処理後の Al と Ga の酸化物の存在比はバルク内の Al と Ga の比と同程度となる。しかしながら、均一な酸化膜が形成されてはいるが、電特測定からデバイスのパッシベーションとしては適していないことが確認された。その解決策として、AlGaIn 表面に Al 薄膜を成膜することで Al と AlGaIn 界面に酸化膜が形成され、これをさらにアニールすると完全な酸化 Al 層が形成され安定なパッシベーション膜として機能することが分かった。本事例では表面分析によるキャラクタリゼーションの結果を直接開発へフィードバックすることは出来なかったが、Al 酸化膜によるパッシベーションという観点では、UHV 中で Al 蒸着して加熱していたが ALD で成膜できるようになり、プロセスが簡便になったという点で、表面分析が貢献した事例である。

その他の例として、p-type GaN への表面分析の応用例が紹介された。p 型にするために Mg アクセプターをヘビードープし、N₂ 中加熱により Mg を活性化するが、Mg の偏析について調べる必要があった。アニール後に過剰な Mg が表面へ偏析していることが分かり、この偏析した Mg を XPS で評価した結果、X 線励起オージェピーク強度が初期の Mg のドープ量に比例することが明らかとなった。この Mg を ToF-SIMS でも分析した経験から、表面分析を産業界において適用するためには、XPS と ToF-SIMS を組み合わせた分析技術の確立と標準化が重要であろう、との意見が述べられた。

質疑応答では、HX-PES によるドーパント分析の可能性が議論された。HX-PES を用いると、Si がドーパントの場合 10⁻¹⁸ cm⁻³ 程度の微量でも検出できる可能性があることが述べられた。これは内殻軌道の

方が光電効果の断面積が大きいことに由来し、フラットなバックグラウンド上に現れる場合であれば、長時間ため込めば Si 1s で 10^{-18} cm^{-3} 程度の Si を検出できる可能性がある。

4-16. O-16 Heo 氏

Heo 氏の所属機関における実材料・デバイスへの表面分析の適用例が紹介された。PDP 用 MgO 膜の評価を行った例では、通常の keV オーダーのエネルギーを持つ一次電子を用いた REELS と単色化した 300 eV 程度の低エネルギー一次電子を用いた高エネルギー分解能 (HR : high resolution) -REELS 測定を組み合わせたバンドアライメントの測定が紹介された。これは、高エネルギー電子がバルク敏感、低エネルギー電子が表面敏感であることを利用した手法である。REELS 測定によって求めたバンド情報から、オージェ中性化過程によって放出されるイオン誘起二次電子の収率を見積もり、さらに第一原理計算でバンドパラメータを計算してイオン誘起二次電子収率を計算した結果の比較検討などが紹介された。

また、ZnO based FFT である GaInZnO 系へ表面分析を適用した例も紹介された。この系では FFT 動作のしきい値電圧の不安定さなどが問題であることから、バンドアライメントを測定して評価した結果が紹介された。Ga 濃度の増加に伴うバンドの変化などが調べられており、半導体デバイスの評価に対して REELS が有用であることが紹介された。

4-17. ポスター発表

ポスター発表について、以下に概要をまとめる。

NIMS の田中氏からは、VAMAS プロジェクトとして実施された SiO₂ の電子線誘起損傷の RRT 結果の解析に関して報告が行われた。これまでの解析では、損傷によって変化する Si 単体あるいは Si 酸化物による Si-LVV ピーク強度の変化を調べてきたが、損傷によって脱離する酸素の O-KLL 強度の変化を解析に用いることが提案された。

Panasonic の石津氏並びに本稿執筆者の一人である永富からは、SASJ の深さ分析 WG (DP-WG) の活動が紹介された。石津氏からは、高感度高深さ分解能 AES スパッタ深さ分析を実用レベルで実現するためのイオンビームアライメントのレシピについて、レシピを作成して RRT を実施した結果、永富からはデプスプロファイルを解析するための MRI シミュレータと感度係数を用いた深さプロファイルの原子濃度換算のソフトウェアの開発状況が紹介され

た。

旭硝子の小林氏からは soda-lime-glass のスパッタ深さ分析結果が紹介された。Ar モノマーと Ar クラスタをスパッタイオンに用いた場合、どちらの場合も正確なスパッタ深さ分析を行えなかったが、C₆₀ とコロネンをスパッタイオンに用いるとよい結果が得られたこと、コロネンの方がスループットがよかったことが紹介された。イオン種依存性については今後検討が必要である。

島根大学の青柳氏からは、連続 Ar クラスタイオンを用いたペプチドの ToF-SIMS 分析の例が紹介された。これは Ionoptika 社製の ToF-SIMS 装置のペプチド分析への応用例である。

NIMS の石川氏からは、酸化鉄の還元過程を TEM で高温その場観察した結果が報告され、Si 析出物の振舞いや EDX 分析の結果などが紹介された。

5. まとめ

今回のワークショップでは標準化をキーワードの一つとしており、このワークショップが実用分析と標準の橋渡しの契機となればと考えている。ただしここで言う標準化とは、ISO 規格や JIS に代表されるような文書化されたものに限定しておらず、情報や技術の共有化を意図している。このような情報や技術を産官学の研究者が共有し、この共有が基礎となって標準規格が作成されるべきであると考えている。

表面化学分析の標準化は非常に難しいというのが実感である。これは、表面化学分析が表面に敏感であることを特徴とする反面、実用面で重要である定量分析などの観点では、従来の化学分析手法に比べて、この表面感度に起因する課題が多いためである。この表面感度の高さが定量の精確さを制限し、また、標準化における壁ともなっている。しかしながら最近では、新規 ISO 規格の提案の際、提案する規格が産業界に如何に役立つかの明瞭な説明が求められるようになってきている。さらに産業界からの標準化に対するニーズは高く、単に課題を学術的にクリアすることだけでは十分ではなく、ニーズに即して妥協点を見つけ、学術的にもリーズナブルで、かつ実用に耐え得る規格を作成していくことが必要であると考えられる。この標準化のプロセスにおいて、国内企業で分析に携わる研究者の意見を出来る限り反映させることが、国策として推進する標準化の本来あるべき姿でなないかと思う今日この頃である。

ただし、この標準化の本来あるべき姿を考えると、

産業界の実用表面分析と標準の橋渡しを意図した今回の会議は甚だおかしな会議であろう。今回 iSAS-13 を契機に TC201 における標準化活動が本来あるべき方向へ進むことを期待する。

最後に蛇足ではあるが述べておきたいことがある。iSAS-13 開催に向け、招待講演者の方々へ講演依頼を行った際、依頼したのが開催数か月前であったにも関わらず全ての候補者から承諾の回答を得た。通常の国際会議では全ての招待講演候補者から承諾を得られることはなく、招待講演者の人選、調整に多くの労を割く必要がある。今回の講演依頼に承諾いただいた招待講演者の方々に感謝するとともに、SASJ 主催の国際会議と言えば年始の忙しい時期にも関わらず海外からはるばる日本まで講演に来ていただけただけの下地を作っていた SASJ 関係者に心からの謝意を表したい。それと同時に、今後も海外の研究者、技術者が SASJ 主催の国際会議に参加したいと思うよう SASJ 活動をさらに活性化し、海外に向けて情報を発信していけるようにとの想いを改めさせられた会議であった。

最後に、Fig. 1 に学会写真、Fig. 2 には夕食時に撮影した非公式学会写真、Fig. 3 に学会開催中に参加者でサインした色紙を紹介する。これらは iSAS-13 の Web からダウンロード可能である。

6. 謝辞

iSAS-13 開催に際し、主催者でもある IUVSTA 並びに NIMS から会議運営費に対する補助をいただいた。心より謝意を表したい。また、会議の運営では多くの SASJ 会員の皆様の協力をいただいた。特に高橋和裕氏(島津製作所)、荒井正浩氏(新日鉄住金)、石津範子氏(Panasonic)並びに荻原俊弥氏(NIMS)の各氏には準備段階から多くの支援をいただいた。心より感謝する。



Fig. 1. Conference photo of iSAS-13.

