

解説

COMPRO12 の使用法 (2)

吉原 一紘*

シエンタオミクロン (株)

140-0013 東京都品川区南大井6-17-20

* Kazuhiro.Yoshihara@ScientaOmicron.com

(2017年12月25日受理; 2018年2月26日掲載決定)

COMPRO12 の使用法(part 1)では COMPRO12 に搭載されているデータ処理法を解説した。本解説では引き続き、基本的なアルゴリズムの解説も含めて COMPRO12 の使用法を紹介する。

The Usage of COMPRO12 (part 2)

K. Yoshihara*

ScientaOmicron, Inc.

6-17-20, Minami-Oi, Shinagawa-ku, Tokyo 140-0013, Japan

* Kazuhiro.Yoshihara@ScientaOmicron.com

(Received: December 25, 2017; Accepted: February 26, 2018)

The usage of COMPRO12 (part 1) introduced the usage of data processing in COMPRO. In this lecture, the usage of COMPRO12 will be continuously explained with the basic introduction of algorithms used in COMPRO.

26. 定性分析 (ピーク位置の同定)

ツールバーの[analysis]の一番上のアイコンをクリックすると、COMPRO に搭載されているデータベースを用いて、表示されているスペクトルのピークの同定を実施する。結果は Fig. 75 に示すように、同定された遷移名がスペクトルのピーク位置と右側のパネルに表示される。

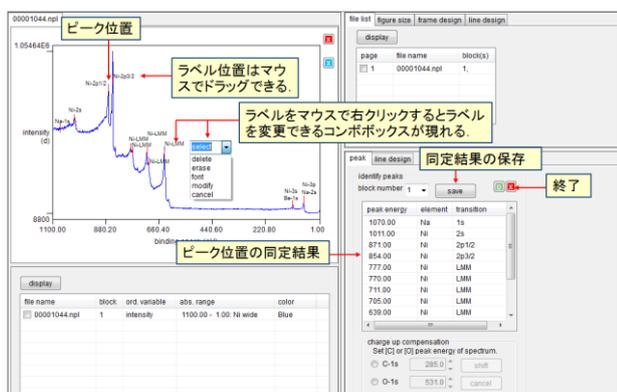


Fig.75. Display results of peak identification

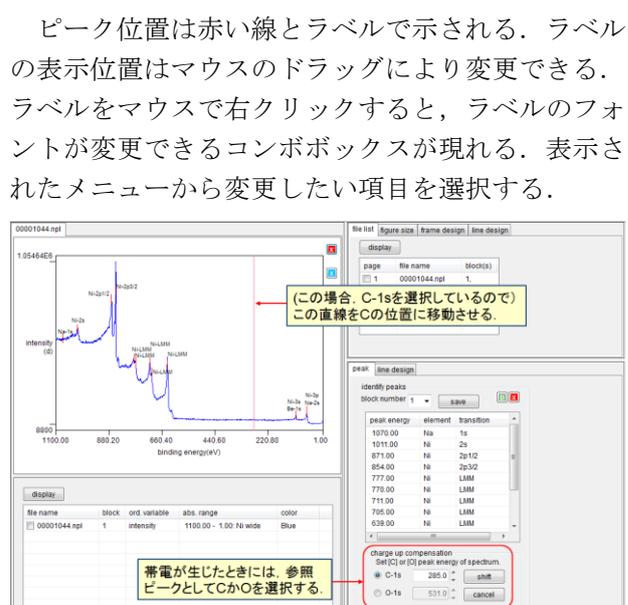


Fig.76. Charge up compensation for peak identification

帯電が生じた場合には、Fig.76 に示すように帯電補正をCまたはOのピーク位置を使って行う。[C-1s]、[C-KLL]または[O-1s]、[O-KLL]のいずれかのボタンを選択するとスペクトルの対応エネルギー位置に赤い垂直の線が現れる。赤い直線を画面上に出現している C または O のピーク位置に合わせて、補正が行われて、新たな遷移名が表示される。

27. 定量分析

ツールバーの[analysis]の二番目のアイコンをクリックする。Fig.77 に示すように、定量結果を表示するパネルがスペクトル表示画面の右側に現れる。対象となるピークをマウスで囲むと、ピーク面積またはピーク高さ（微分の場合）が測定される。バックグラウンドは iterative Shirley 法か active Shirley 法で差し引かれる。バックグラウンド差し引き法は [background by Shirley] グループボックスで選択できる。対象となるピークを囲むと、ピーク領域、測定強度がリストボックスに表示される。リストにはピーク領域、ピーク位置、強度、ブロック番号、バックグラウンド差し引き法が表示される。

複数のブロックのスペクトルデータが表示されている場合には、[block number] コンボボックスには [all] が表示される。マウスで囲んだ測定領域は全てのブロックのデータに適用され、全てのブロックのピーク面積が自動的に計算される。

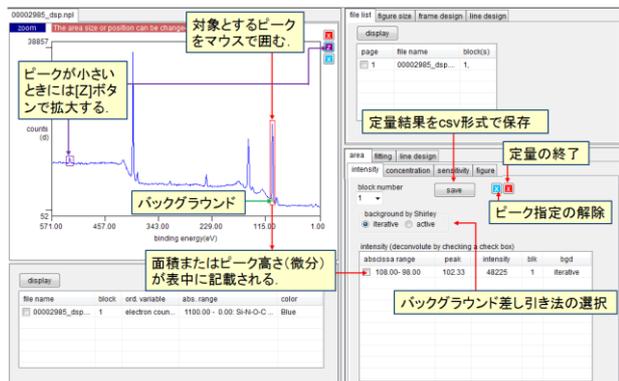


Fig.77. Display quantification process.

対象とするピークが小さくてマウスで囲むことが困難な場合には、スペクトル表示画面の右隅にある紫色の[Z]ボタンをクリックし、対象領域をマウスで囲む。その後、再度[Z]ボタンをクリックすると、マウスで囲んだ領域が拡大されて、Fig.78 に示すように表示される。拡大された画面上で対象とするピークをマウスで囲むとピーク強度が測定できる。青色の[X]ボタンをクリックすると拡大前のスペクトル

画面に戻る。

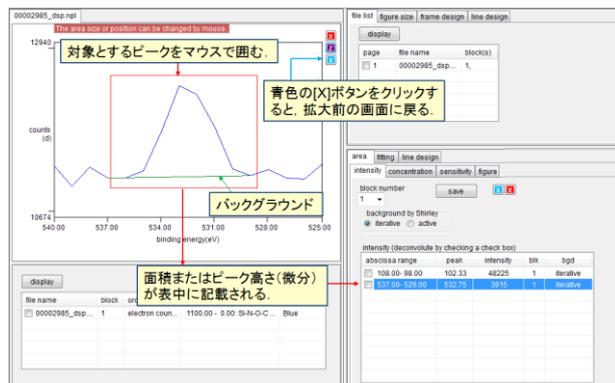


Fig.78. Display zoomed area.

ピーク領域のバックグラウンドを active Shirley 法で差し引く場合には、active Shirley 法のパラメータの設定画面が Fig.79 に示すように現れる。パラメータの意味については、「24. Active Shirley 法によるバックグラウンド差し引き」(part 1) を参照のこと。

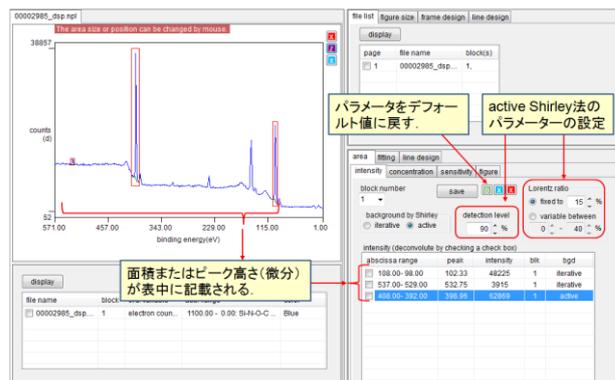


Fig.79. Parameters for active Shirley process

微分 AES スペクトルの場合は、対象ピークをマウスで囲むとピーク高さが測定される。[direct]モードで取得したスペクトルの場合は、スペクトルを微分するか、あるいは Sickafus 法によってバックグラウンドを除去する必要がある。

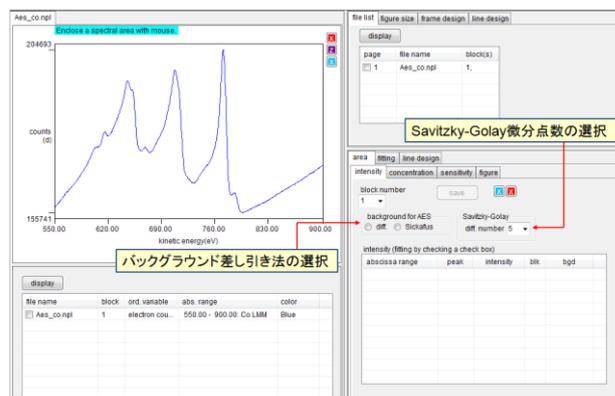
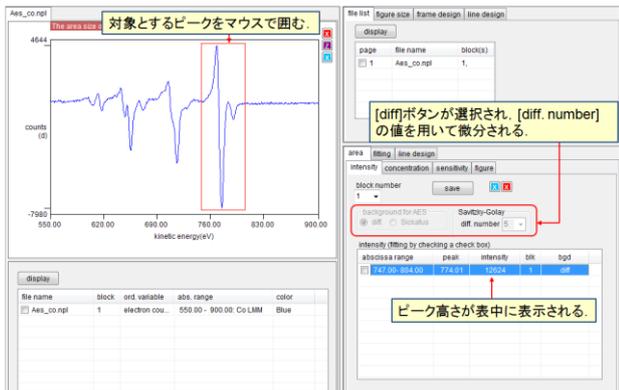


Fig.80. Quantification of AES spectrum

Fig.80 に示されるように、[background for AES] グループボックスの中から[diff]ボタンを選択すると、[Savitzky-Golay]グループボックス内の [diff. number] に示される微分点数を用いた Savitzky-Golay 法により微分される。その後、Fig.81 に示すように、対象となるピークを囲むと、ピーク領域、測定強度がリストボックスに表示される。リストには、ピーク領域、ピーク位置、強度、ブロック番号、バックグラ



ウンド差し引き法が表示される。

Fig.81. Quantification using AES differentiated spectrum

[background for AES]グループボックスの中から[Sickafus]ボタンを選択すると、Fig.82 に示すように、スペクトルの横軸と縦軸が対数軸に変換される。対象ピークをマウスで囲むと Sickafus バックグラウンドが表示される。差し引き領域と傾きはハンドルをドラッグすると変更できる。測定したピーク強度はリストボックスに示される。リストには、ピーク領域、ピーク位置、強度、ブロック番号、バックグラウンド差し引き法が表示される。

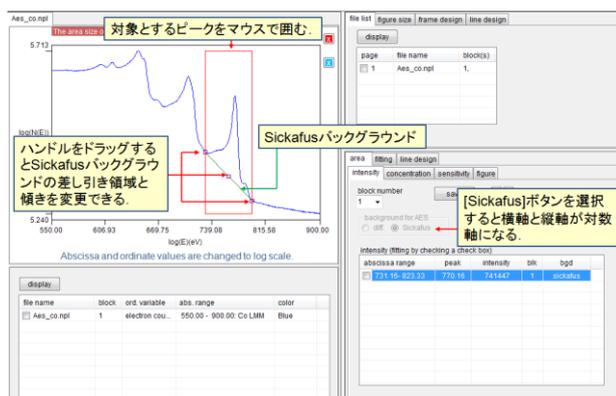


Fig.82. Sickafus background subtraction

ピーク強度を測定後、[concentration]タブをクリックすると Fig.83 が表示される。測定ピーク強度は 全てのピークの相対感度係数を 1.00 と仮定して濃度に変換され、ピーク位置、遷移、相対感度係数、濃度、

ブロック番号が表に記載される。[transition]項は未記入であり、[rsf.] (相対感度係数) 項は 1.00 になっているので、必要なデータを手入力するか、[sensitivity] タブをクリックしてデータベースを参照する。

複数ブロックのスペクトルデータが表示されている場合には、[[rsf.] is applied to the same area in all blocks]チェックボックスにチェックを入れておけば、それぞれのピークの相対感度は全てのブロックに適用される。

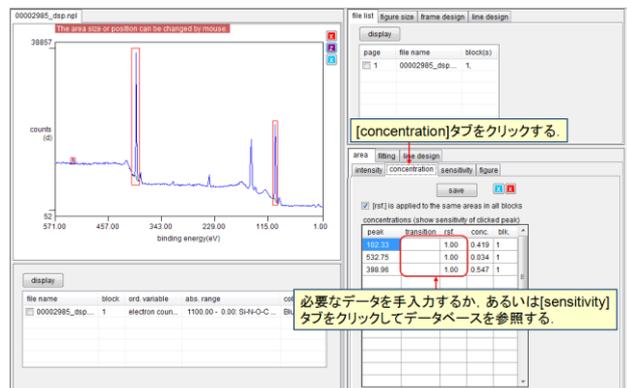


Fig.83. Calculate concentrations.

COMPRO は PHI と JEOL の相対感度係数データベースを搭載している。リストボックス内の対象ピークをクリックし (背景色が青色に変わる)、[sensitivity] タブをクリックすると Fig.84 に示すように、データベースが現れる。元素名を選択すると、相対感度係数のリストが出現する。対象ピークに対応する相対感度係数をクリックすると、遷移名と感度係数が濃度の表にコピーされ、新しい感度係数に基づいて Fig.85 に示すように、濃度が再計算される。

相対感度係数に対して平均マトリクス補正を行いたい場合には、[average matrix]の[on]ボタンをクリックする。なお、この場合は emission angle と incident angle (AES), および primary energy (AES)を入力することが必要である。

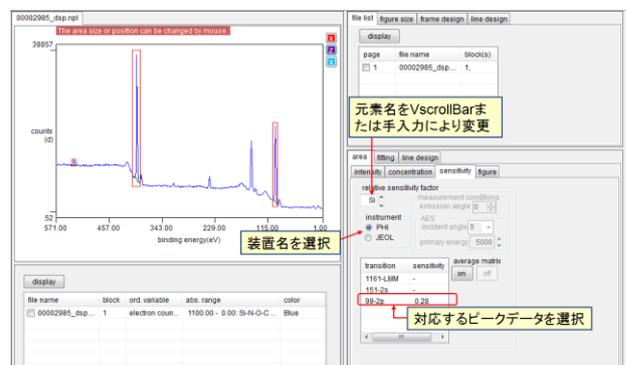


Fig.84. Sensitivity database

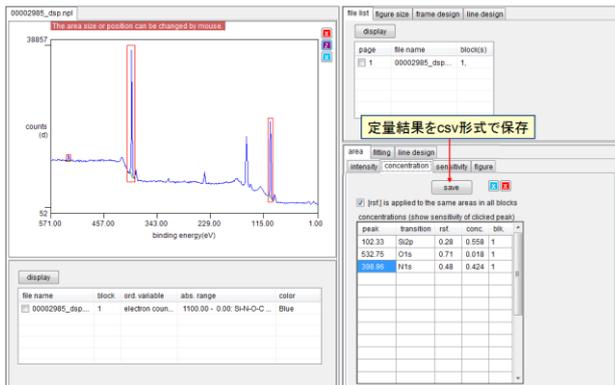


Fig.85. Re-calculate concentrations.

複数ブロックが表示されると[block number]コンボボックスには[all]が表示される. マウスで対象ピークを囲むと, 全てのブロックの対象領域の濃度が同時に計算され, Fig.86に示すように, リストボックスに全てのブロックの濃度が表示される.

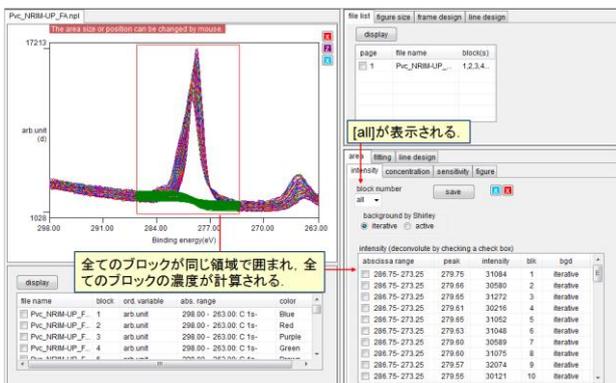


Fig.86. Calculate concentrations of multi blocks data.

複数ブロックを解析した場合には, Fig.87に示すように, [figure]タブをクリックすると[concentration], [intensity], [peak energy]のブロックによる変化を図示できる. 表示項目および表示するブロックの範囲は指定できる. また, 複数領域を解析した場合には, 領域を指定して表示できる.

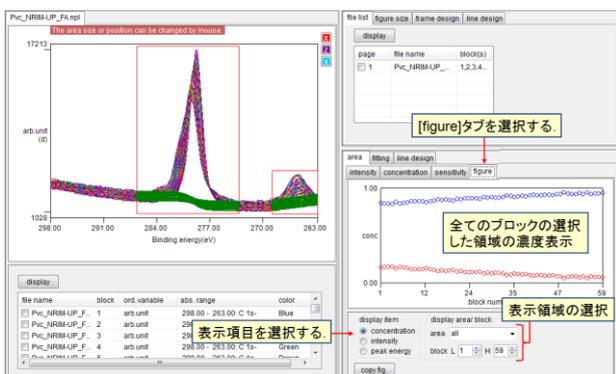


Fig.87. Display the results of multi-blocks spectra.

Fig.88に示すように, [intensity]リストボックスに表示されている測定領域のチェックボックスの一つにチェックを入れると, チェックした測定領域がピークフィッティングされる.

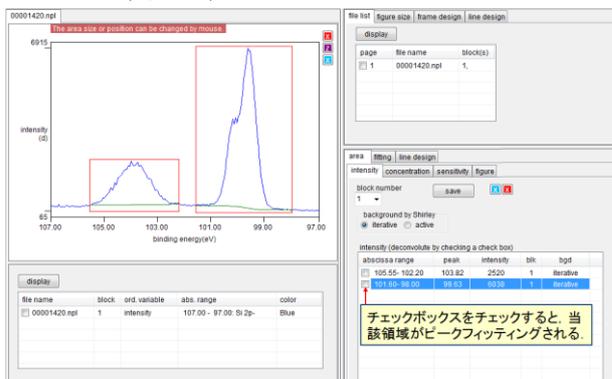


Fig.88. Checked area will be peak fitted.

Fig.89に示すように, ピークフィッティング結果が表示される. [area]タブをクリックすると定量結果が表示される.

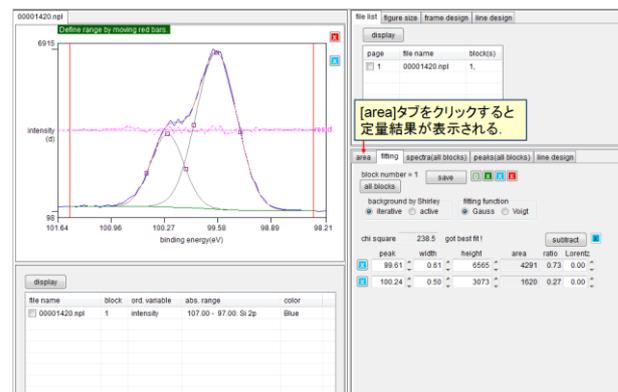


Fig.89. Peak fitting result of checked area.

[concentration] タブをクリックすると, Fig.90に示すように定量結果が表示される.

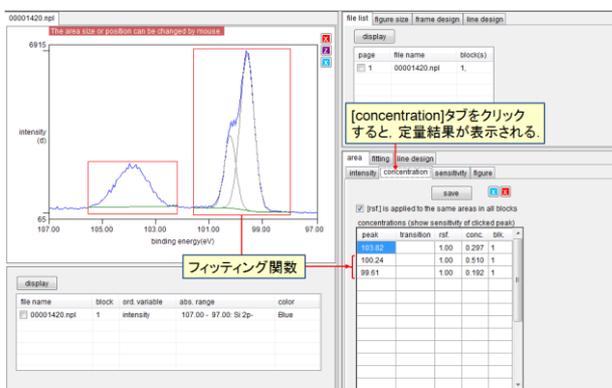


Fig.90. Display quantification results after peak fitting.

28. 因子分析 (factor analysis)

因子分析とは、データ群の中からデータを構成するいくつかの要因の背後に潜む共通な要因を見いだす統計学的方法である。因子分析をスペクトルデータの解析に応用する目的は、スペクトル群に共通に存在する化学種（共通因子）の数とそれらの相対的な濃度を抽出することである。例えば、イオン、電子線やX線照射によるスペクトル形状の時間変化から、基本となる成分の組成がどのように変化するかを導くことに使用される。

因子分析はスペクトルの加成性が成立する場合に適用できる。加成性とは、第 j 番目の測定スペクトルのエネルギー i におけるスペクトル強度 d_{ij} が化学種 k の濃度 c_{kj} の線形結合で表現できることを意味する。ここで、 r_{ik} を化学種 k が単位濃度であるときの化学種のスペクトルのエネルギー i のときのスペクトル強度とする。 n を試料中に存在する化学種の数とし、第 j 番目の測定のエネルギー i 点における強度 d_{ij} は以下の式で表すことができる。

$$d_{ij} = \sum_{k=1}^n r_{ik} c_{kj}$$

測定回数を m とすると、上式のスペクトル強度は $[D] = [R][C]$ とする行列の形で書ける。行列 $[D]$ の列はスペクトルデータである。行数は各スペクトルのデータ点数 (p) で、列数は測定回数 (m) とする。

$$[D] = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & \cdots & d_{1m} \\ d_{21} & d_{22} & \cdots & d_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ d_{p1} & d_{p2} & \cdots & d_{pm} \end{bmatrix}$$

行列 $[R]$ の列は構成成分のスペクトルデータである。行数は各スペクトルのデータ点数 (p) で、列数は構成成分数 (n) である。

$$[R] = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1n} \\ r_{21} & r_{22} & \cdots & r_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ r_{p1} & r_{p2} & \cdots & r_{pn} \end{bmatrix}$$

行列 $[C]$ の行は構成成分の濃度変化である。行数は構成成分数 (n) で、列数は測定回数 (m) である。

$$[C] = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1m} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nm} \end{bmatrix}$$

実験から得られるデータは行列 $[D]$ だけである。し

たがって、はじめに $[D]$ から化学種の成分数は何個であるかを見いだす必要があるが、この場合、データを持つ情報の損失が少なくなるように、成分数を見いだす。すなわち、 m 本のスペクトル群を n ($n < m$) 本の成分スペクトルで表すことを考える。このためにはスペクトル間の分散共分散行列の固有値を求め、大きな値をとる固有値の数を見積もる。この数が、データ行列の情報損失量を見積もっても良いと考えられる成分数 (n) を与える。

スペクトル間の分散共分散行列 $[Z]$ は、 $[Z] = [D]^T[D]$ で与えられる。ここで $[D]^T$ は $[D]$ の転置行列である。 $[Z]$ の大きな値の固有値の数 n が成分スペクトルの行列 $[R]$ の列数となり、各列が一つ一つの成分スペクトルになる。しかし、 $[D] = [R][C]$ となる組み合わせは無数にあるので、この中から物理的に意味のある組み合わせを探さなくてはならない。

手順としては、 $[Z]$ の固有ベクトル行列の転置行列を濃度行列 $[C^*]$ と仮定し、 $[D] = [R^*][C^*]$ となる $[R^*]$ を求める。取得したデータの中から成分のスペクトルとして良いと思われるターゲットスペクトルを固有値の数 (n) だけ選択して $[R^{\text{target}}]$ を作成し、 $[R^*]$ を $[R^{\text{target}}]$ に一致させる回転行列 $[T]$ を $[R^{\text{target}}] = [R^*][T]$ の関係から求める。 $[T]$ が求めれば $[C] = [T]^{-1}[C^*]$ の関係 ($[T]^{-1}$ は逆行列) から、構成成分の濃度行列 $[C]$ が求まる。すなわち、構成成分の濃度変化を求めることができる。

ツールバーの [analysis] の三番目のアイコン  をクリックする。時間的に変化するスペクトル群を一つにまとめたデータファイルが必要である。 Fig.91 には PVC (polyvinyl chloride) の XPS 測定中の C1s スペクトル変化を示している。スペクトルの本数は 59 である。

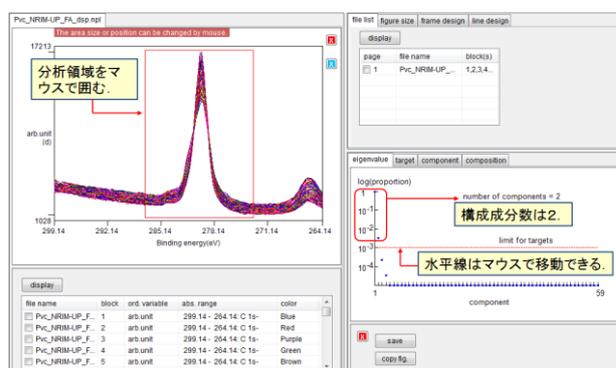


Fig.91. Number of components

分析したい領域をマウスで囲むと、データの分散共分散行列を作成し、固有値解析を行った結果が右側のパネルに表示される。縦軸は固有値の寄与率で、

成分数は寄与率が 10^{-3} 以上（閾値はユーザーが変更出来る）になる個数とすると、図の場合は2である。すなわち、成分スペクトル数を2とすれば、このスペクトル群の変化を説明出来ることを示している。2個の成分スペクトルに近いと推定できるターゲットスペクトルをデータ群の中から選択する。

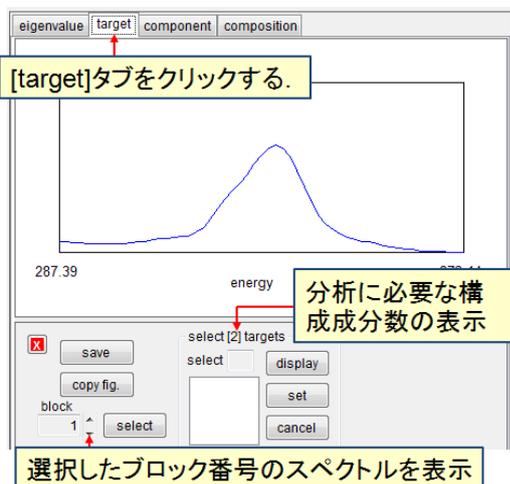


Fig.92. Selection of target spectra

[target]タブをクリックすると Fig.92 に示すように、スペクトル群の中からターゲットスペクトルを2本選択する画面が現れる。[block]コンボボックスのブロック番号を選択すると、当該ブロックのスペクトルが表示される。

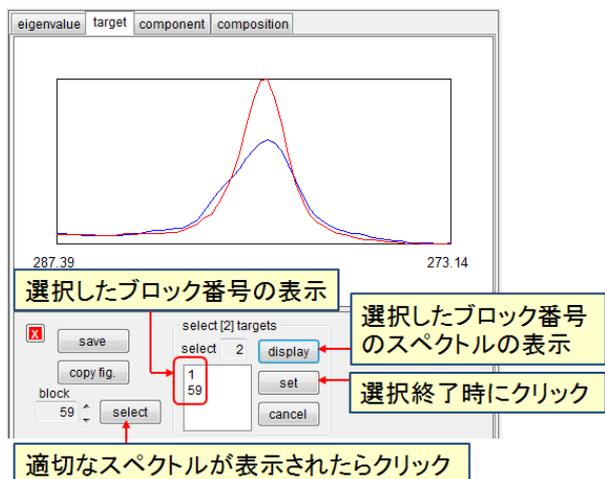


Fig.93. Two target spectra are selected.

適切なスペクトルが表示されたら[select]ボタンをクリックするとターゲットスペクトルとして登録される。Fig.91 に示す例では、測定開始時のスペクトル形状が測定終了時のスペクトル形状に変化すると考え、Fig.93 に示すように最初（ブロック番号：1）と最後（ブロック番号：59）の2本のスペクトルを

ターゲットスペクトルとして登録する。[display]ボタンをクリックすると、選択したスペクトルが同時表示される。選択に問題が無ければ[set]ボタンをクリックする。選択したスペクトルを用いて回転行列が計算されて、2つの成分スペクトルが求められ、その濃度変化が Fig.94 のように表示される。選択をやり直す場合は[cancel]ボタンをクリックする。

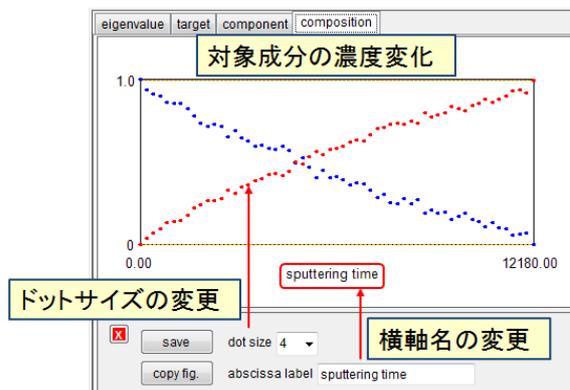


Fig.94 .The concentration change of 2 components

Fig.94 は、全てのスペクトルは Fig.95 に示す青色で表示されたスペクトル (blue spectrum) の成分 (青点) と赤色で表示されたスペクトル (red spectrum) で示される成分 (赤点) の線形結合で表す事ができることを示している。すなわち、 $spectrum[i] = c_b[i] \text{ blue spectrum} + c_r[i] \text{ red spectrum}$ となる。ここで $spectrum[i]$ は i 番目のスペクトル、 $c_b[i]$ は i 番目のスペクトルの blue spectrum 成分の量、 $c_r[i]$ は red spectrum 成分の量を示す。

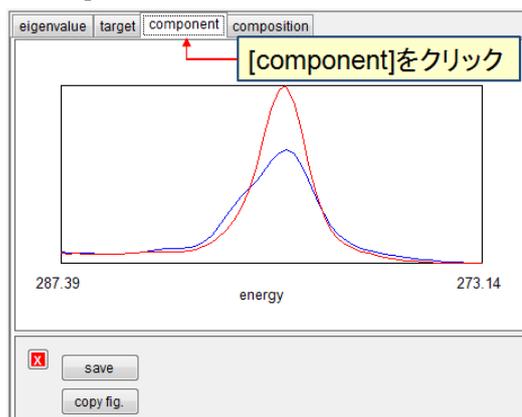


Fig.95. Calculated component spectra

Fig.95 に示すように[component]タブをクリックすると、 $[R]=[R*][T]$ から“計算で得られた”成分スペクトル $[R]$ を表示する。成分スペクトルが選択したターゲットスペクトルと良く一致していれば、求めた回転行列 $[T]$ が正しいことを示している。

補足：行列の基礎

1. 行列と固有値

行列 (matrix) はある空間の座標で表される位置を別な空間で見たときに、その空間での座標表示ではどのように表すことができるか (写像) を示す。

例として：

$$\begin{pmatrix} 8 & -2 \\ 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 8 \times 2 - 2 \times 3 \\ 3 \times 2 + 1 \times 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 10 \\ 9 \end{pmatrix}$$

「ベクトル $\begin{pmatrix} 2 \\ 3 \end{pmatrix}$ は行列 $\begin{pmatrix} 8 & -2 \\ 3 & 1 \end{pmatrix}$ により $\begin{pmatrix} 10 \\ 9 \end{pmatrix}$ に写像さ

れる。」というように表現する。

あるベクトルを行列で写像したときに、そのベクトルの大きさは変わるが方向が変わらないベクトルを固有ベクトルといい、大きさを固有値という。

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda b_1 \\ \lambda b_2 \\ \lambda b_3 \end{pmatrix} \equiv \lambda \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}$$

ここで $\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}$ は固有ベクトル、 λ は固有値である。

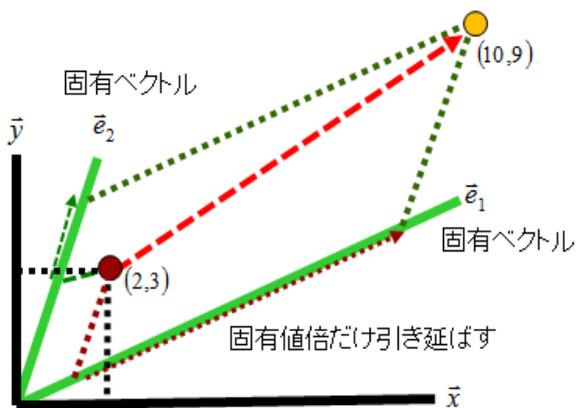
例として、行列 $\begin{pmatrix} 8 & -2 \\ 3 & 1 \end{pmatrix}$ は $\begin{pmatrix} 8 & -2 \\ 3 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix} = 7 \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}$ と

$\begin{pmatrix} 8 & -2 \\ 3 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 3 \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} 1 \\ 3 \end{pmatrix}$ と表せるから、行列 $\begin{pmatrix} 8 & -2 \\ 3 & 1 \end{pmatrix}$ の固

有ベクトルは $\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}$ と $\begin{pmatrix} 1 \\ 3 \end{pmatrix}$ で、それぞれの固有ベクトルの固有値は 7 と 2 である。

「ベクトル $\begin{pmatrix} 2 \\ 3 \end{pmatrix}$ は行列 $\begin{pmatrix} 8 & -2 \\ 3 & 1 \end{pmatrix}$ により $\begin{pmatrix} 10 \\ 9 \end{pmatrix}$ に写像さ

れる。」を図で示すと下図のようになる。



ベクトルを行列で写像すると、その行列の固有ベクトルの方向に固有値倍だけ引き延ばされる。すなわち、固有値の大きい固有ベクトルが重要になる。

2. 分散共分散行列

測定値 x_i の分散

$$\sigma_x^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2}{N-1}$$

測定値 x_i と y_i の共分散

$$\sigma_{xy} = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})(y_n - \bar{y})}{N-1}$$

分散共分散行列とは対角成分が分散、それ以外の成分が共分散である正方行列である。データ点が p 個のスペクトルが m 本あるデータ行列 $[D]$ (列が一つのスペクトルに対応) があるとすると、

$$[D] = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & \dots & d_{1m} \\ d_{21} & d_{22} & \dots & d_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ d_{p1} & d_{p2} & \dots & d_{pm} \end{pmatrix}$$

その分散共分散行列 $[Z]$ は m 行 m 列の正方行列で、スペクトルデータの場合の ij 要素は次式で表せる。

$$z_{ij} = \sum_{k=1}^p d_{ki} d_{kj} = d_{1i} d_{1j} + d_{2i} d_{2j} + \dots + d_{pi} d_{pj}$$

$$[Z] = \begin{pmatrix} z_{11} & z_{12} & \dots & z_{1m} \\ z_{21} & z_{22} & \dots & z_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ z_{m1} & z_{m2} & \dots & z_{mm} \end{pmatrix}$$

$[Z]$ は $[Z] = [D]^T [D]$ から得られる。ここで $[D]^T$ は $[D]$ の転置行列 (行と列を入れ替えた行列) である。

$$[D]^T = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & \dots & d_{1p} \\ d_{21} & d_{22} & \dots & d_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ d_{m1} & d_{m2} & \dots & d_{mp} \end{pmatrix} \quad [D] = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & \dots & d_{1m} \\ d_{21} & d_{22} & \dots & d_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ d_{p1} & d_{p2} & \dots & d_{pm} \end{pmatrix}$$

ここでは証明は省略するが、分散共分散行列の固有値は主成分の分散になる。主成分とは幾つかの変数を線形結合して作成した新たな変数のことである。分散の大きな主成分が情報損失の少ない新たな変数 (主成分) となる。したがって、データ行列から分散共分散行列を作り、固有値解析をして大きな固有値を持つ固有ベクトルがいくつあるかを推定する。固有値 (主成分の分散) の大きな主成分だけでデータの変化を整理しても、情報量の損失は少ないと言える。したがって m 個のデータの特徴を m 個より少ない数の主成分で評価することができる。

因子分析では分散共分散行列の固有値の大きな固有ベクトルの数が構成成分の数となり、分散共分散行列の固有ベクトルの要素は対応する構成成分の量を示す。

29. MRI 法による膜厚の推定

界面が十分平坦であってもスパッタリングによりデプスプロファイルを求めると、Fig.96 に示すように、通常は界面で組成分布は鋭く変化しない。

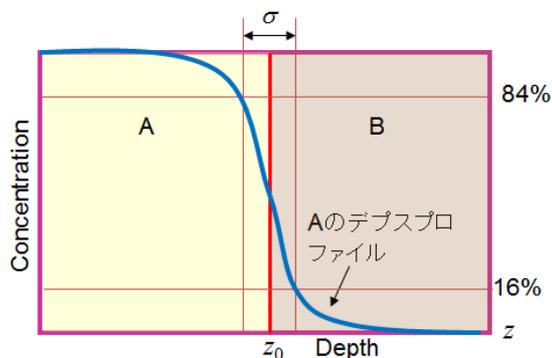


Fig.96. Sputtering depth profile of [A] component

界面位置は、[A]の濃度が84%から16%に変化する幅を σ とすると $z_0 \pm \sigma$ と記述することが推奨される。Hofmannはこの界面幅が存在する原因を(1)界面近傍ではスパッタリングにより原子が混ざり合う(atomic mixing)、(2)スパッタリングにより表面が荒れる(surface roughness)、(3)スパッタリングにより出現する表面と界面との距離が脱出深さの距離になると、界面に達していなくても内部の成分が検出される(information depth)の3種類に整理し、これらの影響を以下のように数式化したMRI法を提案した[1]。

1. M: atomic mixing:

$$g(w) = \exp[-(z - z_0 + w)/w] \quad w: \text{mixing range}$$

2. R: surface roughness

$$g(\sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{(z - z_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad \sigma: \text{surface roughness}$$

3. I: information depth

$$g(\lambda) = \exp[-(z - z_0)/\lambda] \quad \lambda: \text{information depth (IMFP)}$$

理想的にステップ状に濃度が変化するFig.96に示すような界面がMRIの影響によってどのようにデプスプロファイルが変化するかをMRIモデルのパラメータを変化させてシミュレーションし、その結果を実際に得られたデプスプロファイルに一致させることにより、真の界面位置(層の場合には層の濃度、位置(深さ)、厚さ)を特定する。

計算の順序は以下の通りである。最初に、理想的にステップ状に濃度が変化する界面がmixingによりどのように変化するかを設定されたパラメータ(mixing range)を用いて計算する。次に、変形した界面からの信号強度を情報深さのパラメータ(information depth)を用いて計算する。最後に表面

荒れの影響のパラメータ(surface roughness)を用いて、最終的なデプスプロファイルを表示させる。

スパッタリングにより一つの遷移の強度が変化するデプスプロファイル(ISO14976規格では[SDPSV]構造)を表示させる。Fig.97に示す例はGaAs中に埋め込まれたAlAs膜のAILVVピークのスパッタリングによる強度変化である。ツールバーの[thin film]の一番目のアイコンをクリックすると、Fig.97に示される初期設定の画面が現れる。自動的に緑の垂直線が表示されるが、この垂直線を対象とする元素濃度が100%となる位置に移動させる。垂直線はマウスで移動できる。

次に、スパッタリング時間を深さに変換する。スパッタリング速度(nm/s)を入力して[set]ボタンをクリックすると横軸は[sputtering time]から[depth]に変更される。

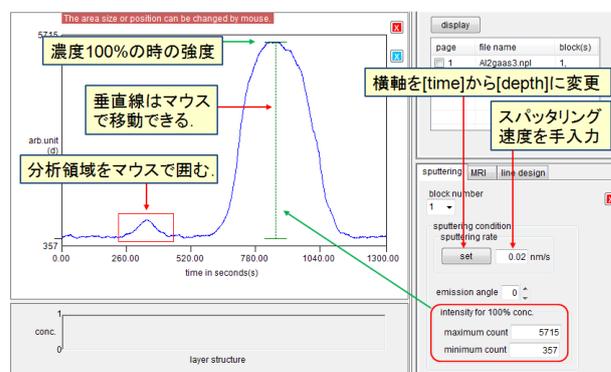


Fig.97. Change abscissa scale from [time] to [depth].

スパッタリング速度を設定すると、Fig.98に示すようにマウスで囲んだ領域が拡大表示され、図面下部の[layer structure]ボックスが緑色に変わる。[layer structure]ボックス内の任意の場所をクリックすると既定の大きさの層構造が濃緑色の矩形の形で出現する。高さ(濃度)、位置(深さ)、厚さはマウスで矩形の上端、矩形の内部、矩形の両端をそれぞれドラッグすることにより変更できる。これらのパラメータはVScrollBarでも変更できる。高さ(濃度)、位置(深さ)、厚さが規定された層構造を基に、MRIシミュレーションによりデプスプロファイルを計算し、表示する。

[layer structure]ボックス内の任意の場所をクリックすると、別な層を付け加えることができる。層をマウスでドラッグして移動させて、既存の層と合体させることもできる。これによって段階的に変化する層構造も作ることが出来る。不必要な層の内部をマウスで右クリックすると層を除去できる。

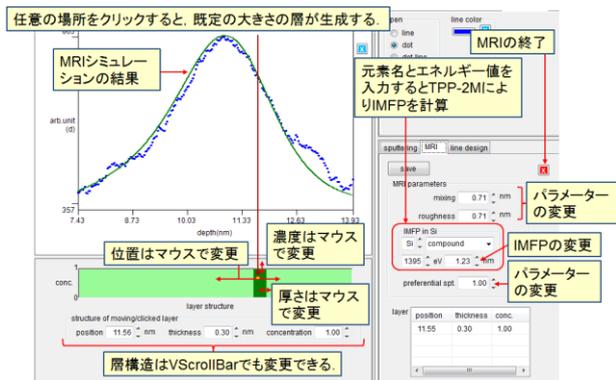


Fig.98. MRI depth profile simulation

VScrollBar を使って[mixing]と[roughness]パラメーターを変える。元素名を選択し、電子のエネルギーを入力すると IMFP が TPP-2M により計算される。必要があれば、IMFP の値は VScrollBar により変更できる。選択スパッタリングを補正する必要がある場合は [preferential sputtering]パラメーターを変更する。

測定値と MRI シミュレーションで得られたデプスプロファイルとが一致するようにパラメーターを変更して薄膜構造を推定する。

30. Thickogram 法による膜厚の推定

深さ方向に濃度分布がある厚さ t の薄膜を構成する元素 i のスペクトル強度 I_i は以下のように記述できる。ここで、元素 i の濃度分布は $c_i(x)$ 、元素 i の標準のスペクトル強度を I_i^0 、 λ_i は減衰長さ、 θ は放出角度である。

$$I_i = \frac{I_i^0}{\lambda_i \cos \theta} \int_0^t c_i(x) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_i \cos \theta}\right) dx$$

簡単のために、元素 i の濃度分布は深さ方向に一定（濃度 c_i ）であるとすると、

$$\begin{aligned} I_i &= \frac{I_i^0}{\lambda_i \cos \theta} \int_0^t c_i \exp\left(-\frac{x}{\lambda_i \cos \theta}\right) dx \\ &= \frac{I_i^0}{\lambda_i \cos \theta} c_i \left[-\lambda_i \cos \theta \exp\left(-\frac{x}{\lambda_i \cos \theta}\right) \right]_0^t \\ &= I_i^0 c_i \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i \cos \theta}\right) \right] \end{aligned}$$

Fig.99 に示すように原子的に平滑な基板上に均一な薄膜が存在していたときの薄膜と基板の構成元素のピーク強度 I_o 、 I_s は以下ようになる。

$$\begin{aligned} I_o &= I_o^0 c_o \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_o \cos \theta}\right) \right] \\ I_s &= I_s^0 c_s \exp\left(-\frac{t}{\lambda_s \cos \theta}\right) \end{aligned}$$

ここで、 I_o^0 、 I_s^0 は薄膜と基板の元素の標準ピーク

強度、 c_o 、 c_s は薄膜と基板の構成元素の濃度である。 λ_o は薄膜元素から放出された電子の薄膜中の減衰長さで、 λ_s は基板元素から放出された電子の薄膜中の減衰長さである。

仮に $\lambda_o \approx \lambda_s = \lambda$ と仮定できる場合には、膜厚 t は以下のように記述できる。

$$t = \lambda \cos \theta \ln \left[\left(\frac{I_o^0}{I_s^0} \frac{I_o c_s}{I_s c_o} + 1 \right) \right]$$

酸化膜厚の測定の場合のように、薄膜と基板元素のピークエネルギーが大きく変わらないときには上式により膜厚を求めることができるが、薄膜と基板の構成元素のピークエネルギーが大きく異なるときには電子の減衰長さが大きく異なり、この式からは膜厚は求められない。

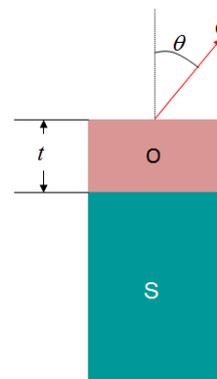


Fig.99. Layer structure

薄膜と基板の構成元素のピーク強度比を求めると

$$\frac{I_o}{I_o^0 c_o} = \frac{1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_o \cos \theta}\right)}{\frac{I_s}{I_s^0 c_s} \exp\left(-\frac{t}{\lambda_s \cos \theta}\right)}$$

となる。上式の log をとり、変形すると、

$$\ln \left(\frac{I_o}{I_s} \frac{s_o}{s_s} \right) - \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_s} - \frac{1}{2} \right) \frac{t}{\lambda_o \cos \theta} - \ln 2 = \ln \left[\sinh \left(\frac{t}{2\lambda_o \cos \theta} \right) \right]$$

ここで、標準のピーク強度で校正する代わりに薄膜元素と基板元素の相対感度係数 s_o 、 s_s を用いて、ピーク強度を濃度に変換する。さらに、次式の近似式を適用する。

$$\frac{\lambda_o}{\lambda_s} = \left(\frac{E_o}{E_s} \right)^{0.75}$$

ここで、 E_o 、 E_s は薄膜と基板の元素のピークエネルギーである。この近似式は薄膜構成元素のピークエネルギーが 500eV 以上で良く適合する。なお、軽元素の場合は 100eV 以上でも良く適合する[2]。

薄膜と基板の強度比を示す上式の左辺と右辺は次

式のようになる. ここで, I はピーク強度比 ($I_o/s_o/I_s/s_s$), E はピークエネルギー比 (E_o/E_s), x は $t/\lambda_o \cos \theta$ である. 下に記述する二つの式の y の値が一致したときの x が膜厚を与える.

$$y = \ln(I) - \left(E^{0.75} - \frac{1}{2} \right) x - \ln 2$$

$$y = \ln[\sinh(x/2)]$$

しかし, この式から薄膜の厚さ t を解析的に求めることはできない. そこで, グラフ上に上記の二つの式を図示し, (y の値が一致する) 交点を求めることを可能とする Thickogram 法が Cumpson から提案された[3]. グラフは参考文献[3]からコピーする. グラフの使い方を Fig.100 に示す. まず左側の縦軸にピーク強度比をプロットする (点 A). 次に同じ値をグリッド内の E_o/E_s に対応した箇所プロットする (点 B). 点 A と点 B を直線で結ぶ. 直線と $t/\lambda_o \cos \theta$ の曲線とが交わる箇所 (点 C) が膜厚を与える. 膜厚は $t/\lambda_o \cos \theta$ として求められるので, IMFP の値を用いて膜厚に変換する.

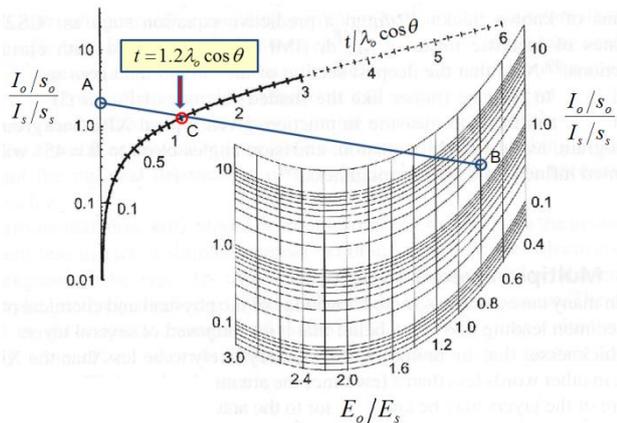


Fig.100. Thickogram

COMPRO では上式の x を変更しながら左辺と右辺の値を計算し, y の一致点を求める. これによりグラフを用いなくても数値的解法で Thickogram と同様の結果を求めることができる.

ツールバーの [thin film] の二番目のアイコン  をクリックすると Fig.101 が現れる. 薄膜と基板に由来するピークをマウスで囲む. スペクトルが [direct mode] の場合はバックグラウンドを [iterative Shirley] か [active Shirley] のどちらで差し引くかを選択する.

[Check substrate and overlayer peaks] グループボックス内にピークエネルギーと強度が表示される. ピーク毎にボタンにチェックを入れて [substrate] か [overlayer] を指定する. チェックを入れ終わると自動的に [thickness] タブが開かれる.

ピーク情報を記述した項目の [fitting] ボタンをクリックすると, ピークフィッティングができる. 詳細は「27. 定量分析」の項を参照.

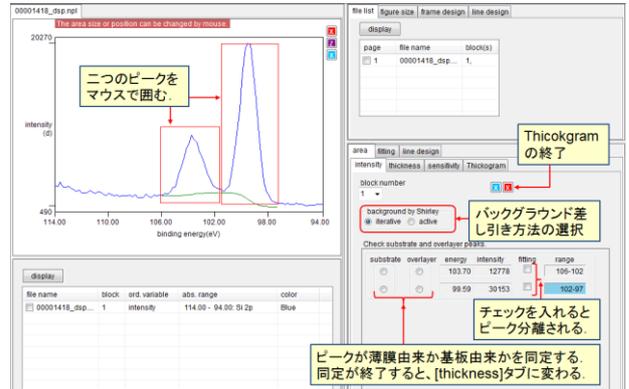


Fig.101. Selection of peaks

薄膜と基板のスペクトルデータを一つの連続したスペクトルとして取得するのではなく, 分離して複数のブロックとして取得した場合には Fig.102 に示すように [this block only] チェックボックスが出現する. デフォルトではチェックボックスにはチェックが入っているので, チェックを外す. ブロック番号を選択して対象となるスペクトルを表示させ, 薄膜, または基板のピークをマウスで囲む. 次にブロック番号を選択して, 異なるスペクトルを表示させ, 同様に薄膜, または基板のピークをマウスで囲む. [Check substrate and overlayer peaks] グループボックス内にピークエネルギーと強度が表示される.



Fig.102. Selection of blocks

薄膜と基板のピーク指定が終了すると [thickness] タブが開かれ, Fig.103 に示す結果が表示される.

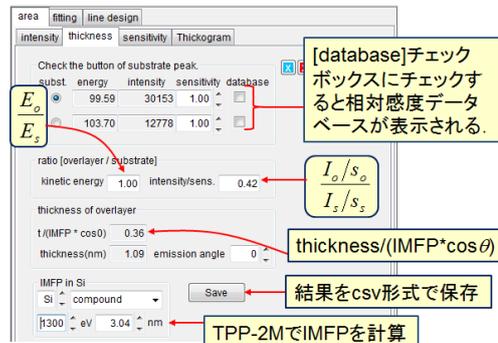


Fig.103. Display results of Thickogram

ピーク強度は相対感度係数で濃度に変換されて表示される。デフォルトの相対感度係数は1である。相対感度係数のデータベースは[database]チェックボックスにチェックを入れると表示される。詳細は「27. 定量分析」の項を参照。Thickogram の計算に必要なパラメーターは[ratio [overlayer / substrate]]グループボックスに表示される。

薄膜の厚さは[thickness / (IMFP cosθ)]で与えられる。ここで、IMFPは基板元素からの電子の薄膜中での値である。IMFPはTPP-2M式で計算される。IMFPが決まれば膜厚はnmで与えられる。

本来はThickogramはグラフを用いて膜厚を求める方法である。[Thickogram]タブをクリックするとThickogramのグラフがFig.104のように表示される。ただし、この画面上では操作はできない。

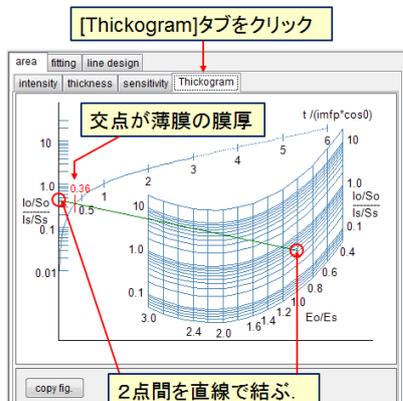


Fig.104. Graphical solution by Thickogram

31. Tougaard 法による膜構造の推定

単一のエネルギーを持つ電子が試料から発生したときに、発生した電子がどの程度エネルギーを失うか(エネルギーEがE'になる)を表す関数をエネルギー損失関数と呼ぶ。この関数を数値関数で近似してバックグラウンドの形状を求める方法がTougaardにより提案された[4]。Tougaardはエネルギー損失関数K(E-E')に電子の非弾性平均自由行程λを掛けた値は、以下に示すような解析的な関数で表すことが出来ることを見いだした。ここで、B,C,Dは物質に固有の値で、Tはエネルギー損失量(E-E')である。

$$\lambda(E)K(E,T) = \frac{BT}{(C-T^2)^2 + DT^2}$$

Fig.105には発生した光電子が固体内を通過する際に発生するバックグラウンドの量を模式的に示す。Shirley法では、バックグラウンド量にはエネルギー依存性が無いとしてバックグラウンドを求めたが、Tougaard法ではバックグラウンドにエネルギー依存性があるとした事が大きな違いである。

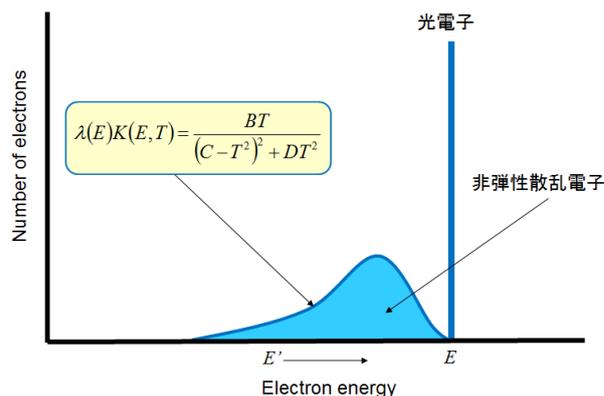


Fig.105. Universal cross section by Tougaard

Fig.106には代表的ないくつかの物質について、上記の関数形を示す[5]。この関数を用いることにより、バックグラウンドを以下の式で表すことが出来る。

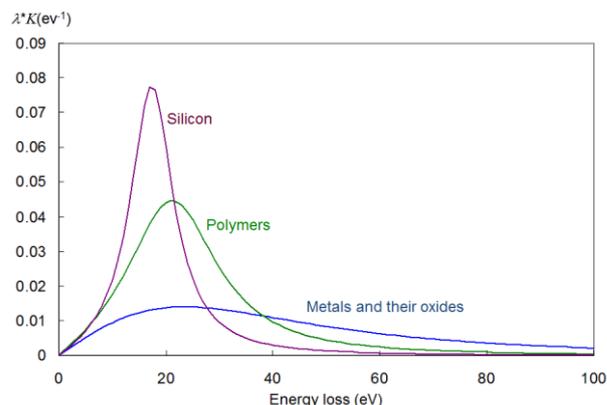


Fig.106. Universal cross sections of materials

$$B(E) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dEJ(E) \int_{-\infty}^\infty ds \exp(-isT) \left[1 - \frac{P_1}{P_2} \right]$$

J(E)は観測されたスペクトル、Eはエネルギー、Tは電子が固体中を走行するときに損失するエネルギー、sは積分パラメーターである。P1とP2は以下のように定義される。

$$P_1 = \int_0^\infty f(x) \exp\left(-\frac{x}{\lambda \cos \theta}\right) dx$$

$$P_2 = \int_0^\infty f(x) \exp\left(-\frac{x}{\cos \theta} \left[\frac{1}{\lambda} - \int_0^\infty K(T) \exp(-isT) dT \right] \right) dx$$

xは表面からの距離、f(x)は濃度分布、λは非弾性平均自由行程、θは放出角度、K(T)はエネルギー損失関数である。Tougaardはこの式を用いて、バックグラウンドを計算することにより表面近傍の組成分布が導けることを示した[6]。散乱断面積は幅広い分布を持っているので、ピーク近傍のみのスペクトルからバックグラウンド形状を導出することは難しい。少なくともピーク値から50eVほど低運動エネルギー側からのスペクトル形状を考慮しなくてはなら

ず、スペクトルの取得範囲を広くとる必要があることに留意する。

Fig.107 に内部で発生した光電子ピークが薄膜を通過して外部に放出されたときにバックグラウンドが薄膜の厚さによってどのように変化するかを模式的に示している。すなわち、膜の成分のエネルギー損失関数が分かれば、膜の構造を仮定することにより、バックグラウンドを計算で求めることができる。観測されたスペクトルから計算で求めたバックグラウンドを差し引くと、もしバックグラウンドが正しく計算できていれば、固体内部で発生した時点でのピーク形状が出現する。Tougaard 法による膜構造解析はこの原理に基づいている。ただし、Tougaard 法を適用して膜構造を求めるときには、他成分のバックグラウンドが重ならないような遷移を対象とすることが必要である。

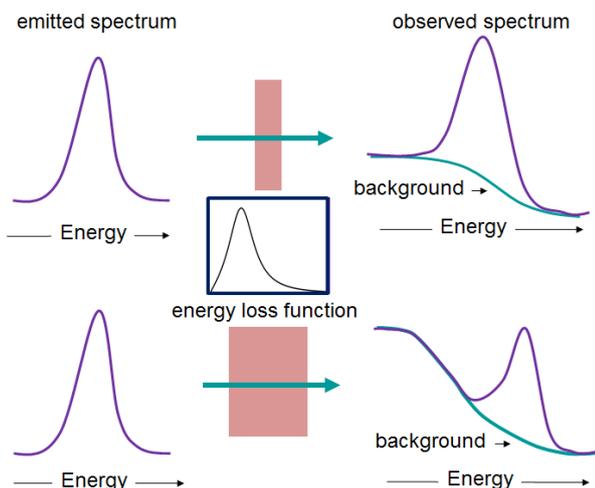


Fig.107. Spectrum after passing through thin film

ツールバーの[thin film]の三番目のアイコンをクリックすると Fig.108 が現れる。スペクトル表示画面の強度軸は透過関数 (E^{-n}) で補正されている。透過関数の n の値は VScrollBar で変更できる。

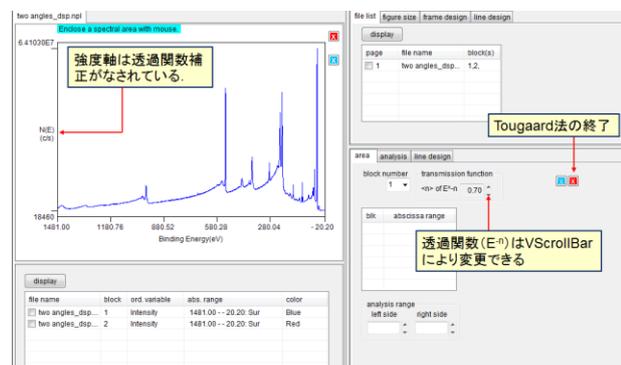


Fig.108. Spectrum corrected by transmission function

Fig.109 に示すように、分析領域をマウスで囲む。

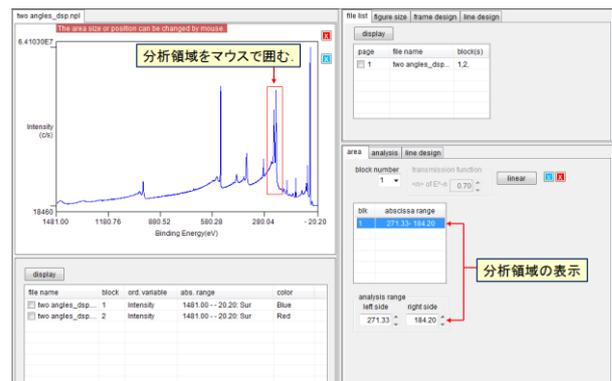


Fig.109. Enclose analysis area by a mouse.

Fig.110 に示すようにマウスで囲んだ分析対象領域が拡大される。分析対象領域は赤い垂直線で示される。赤い垂直線をマウスでドラッグすると分析領域が変更できる。

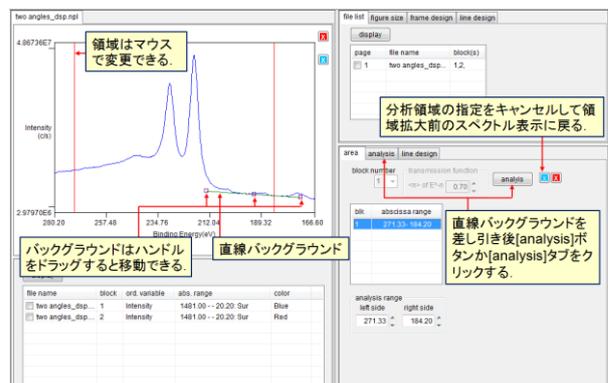


Fig.110. Subtract linear background.

スペクトルの右側 (低エネルギー側) に、直線のバックグラウンドが表示される。この直線を用いて、低エネルギー側のバックグラウンドを直線で差し引く。直線のバックグラウンドは3個のハンドルで移動させることができる。直線バックグラウンド差し引き後に、[analysis]ボタンをクリックする。

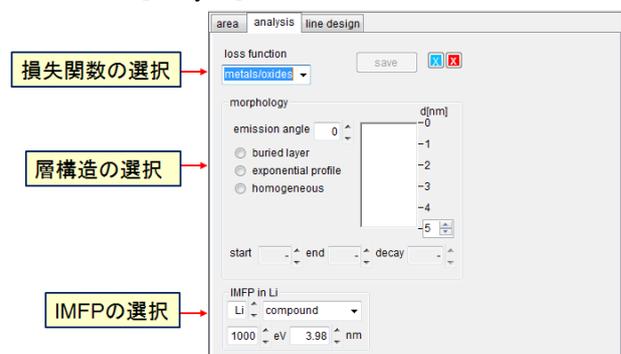


Fig.111. Setting of analysis conditions

[analysis]ボタンをクリックすると分析条件を設定

するパネルが Fig.111 に示すように表示される。

分析する試料に対応する損失関数を[loss function]グループボックスの中で[metals/oxides], [polymers], [silicon dioxide], [silicon], [germanium]及び[aluminum]から選択する。

分析する試料に対応する薄膜構造を[morphology]グループボックスの中で[buried layer], [exponential profile]及び[homogeneous]から選択する。

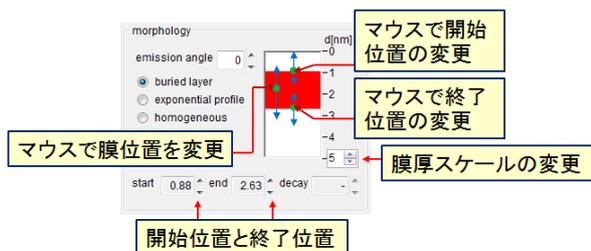


Fig.112. Change morphology of buried layer.

[buried layer]を選択した場合には Fig.112 に示すように、埋もれた薄膜層のイメージを示す赤い長方形が表示される。薄膜層の存在が始まる位置と終了する位置はテキストボックスに表示される。薄膜層の位置、厚さは赤い長方形をマウスでドラッグするか、あるいは[start]と[end]の値を VScrollBar を用いて変更する。



Fig.113. Change morphology of exponential layer.

[exponential profile]を選択した場合には Fig.113 に示すように、厚さが指数関数的に減衰する層のイメージを示す赤い指数関数が表示される。指数関数 $[f = \exp(-\text{depth}/\text{decay constant})]$ は、赤い線をマウスでドラッグするか、[decay]の値を VScrollBar を用いて変更できる。

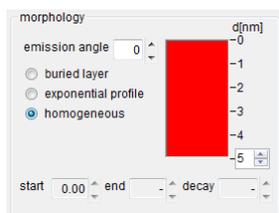


Fig.114. Morphology of homogeneous layer.

[homogeneous] を選択した場合には Fig.114 に示す

ように、赤い長方形が全ての領域を覆う。

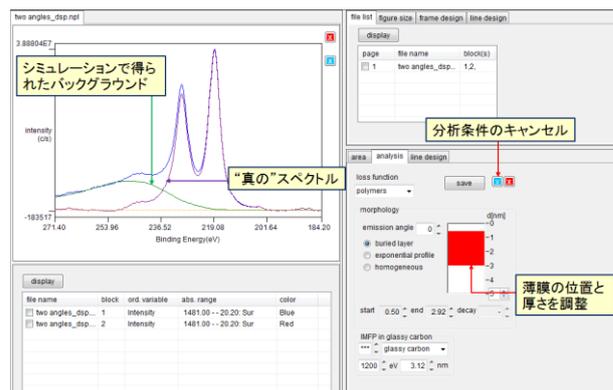


Fig.115. Tougaard background simulation

分析条件を設定すると Tougaard のモデルに従ってバックグラウンドが、Fig.115 に示すように元のスペクトルと同時表示される。さらに、バックグラウンドを差し引いた後の（固体内部で発生した時点のスペクトルと見なせる）スペクトルも同時表示される。分析条件を変えながら、最適な発生時のスペクトルを表示させる。そのときの分析条件が薄膜の構造を示すことになる。

32.2 角法による膜構造の推定

二層以上の薄膜が基板上に蒸着されている場合に、層順を簡単に推定する方法が2角法である。Fig.116 に示すように、基板の上に元素 A と元素 B からなる2層の多層膜が蒸着されているとする。

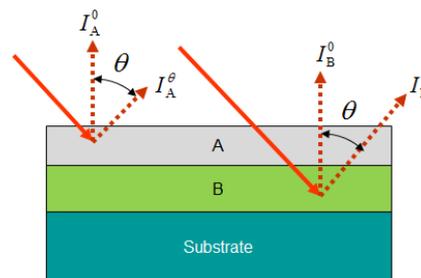


Fig.116. Two thin films on the substrate

放出角度が0度の際の A からの信号強度を I_A^0 、B からの信号強度を I_B^0 、放出角度が θ のときの A からの信号強度を I_A^θ 、B からの信号強度を I_B^θ とすると、電子の運動エネルギーが大きく違わなければ以下の関係が成立する。

$$\frac{I_A^\theta}{I_A^0} > \frac{I_B^\theta}{I_B^0}$$

この信号強度比の関係から層の順番を推定する方法が2角法である。

ツールバーの[thin film]の四番目のアイコンを

クリックする。画面には二種類の放出角度で取得された二つのスペクトルを表示する。

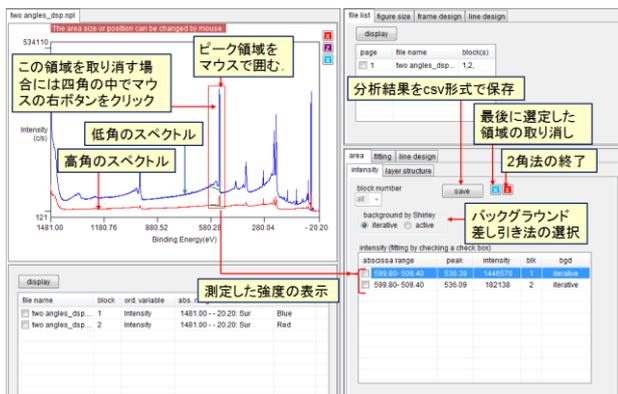


Fig.117. Enclose peak areas.

Fig.117 に示すように、二つのスペクトルの同一のピーク領域をマウスで同時に囲む。バックグラウンド差し引き方法はラジオボタンで選択する。測定されたピーク強度はリストボックスに記入される。もし測定した領域を取り消す場合には、四角で囲んだ領域内でマウスの右ボタンをクリックする。

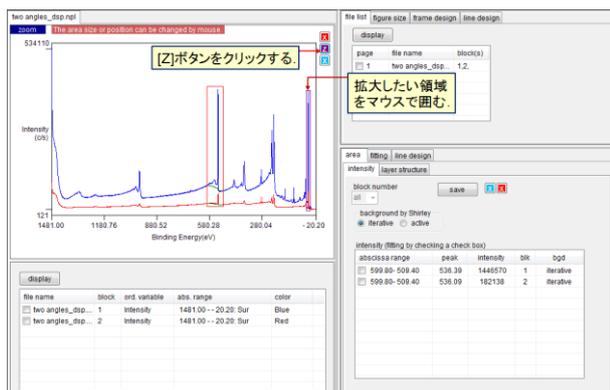


Fig.118. Zoom peak areas.

Fig.118 に示すように、測定対象とするピークが非常に小さいときには、[Z]ボタンをクリックしてから、ピーク領域をマウスで囲む。その後、再度[Z]ボタンをクリックすると、ピーク領域が拡大される。

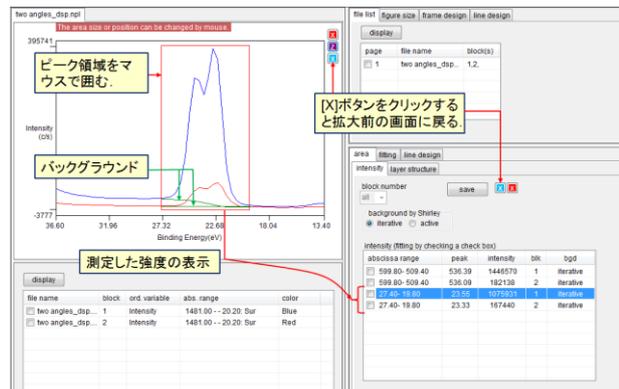


Fig.119. Zoomed peak areas

Fig.119 に示すように、拡大されたピーク領域をマウスで囲む。ピーク領域の強度が測定され、リストボックスに記録される。強度測定後、青色の[X]ボタンをクリックすると、拡大前の画面に戻る。

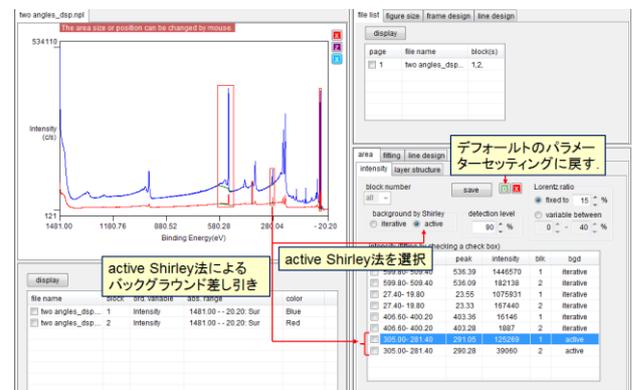


Fig.120. Background subtraction by active Shirley

Fig.120 に示すように、[background by Shirley] グループボックスの中の[active]ラジオボタンを選択すると、バックグラウンドが active Shirley 法により差し引かれる。

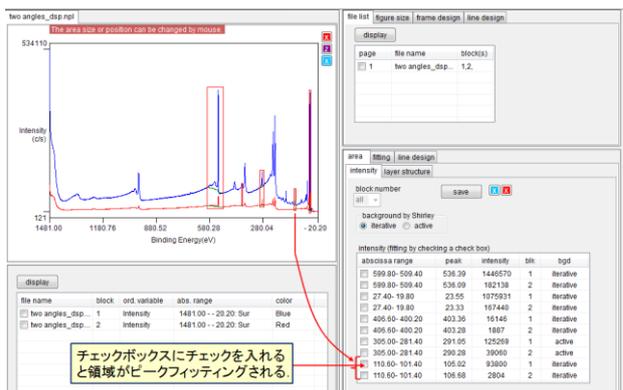


Fig.121 Peak fitting

Fig.121 に示すように、リストボックスの中の当該ピーク領域のチェックボックスにチェックを入れると、その領域がピークフィッティングされる。

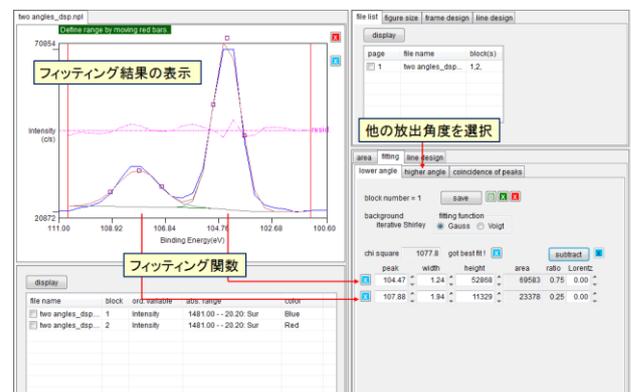


Fig.122. Display fitting results

対象となるピークがフィッティングされ、結果が Fig.122 に示されるように、表示される。別な放出角度で取得したスペクトルも同じエネルギー範囲でフィッティングする必要があるため、別の放出角度のタブをクリックすると、自動的にフィッティングが実行される。

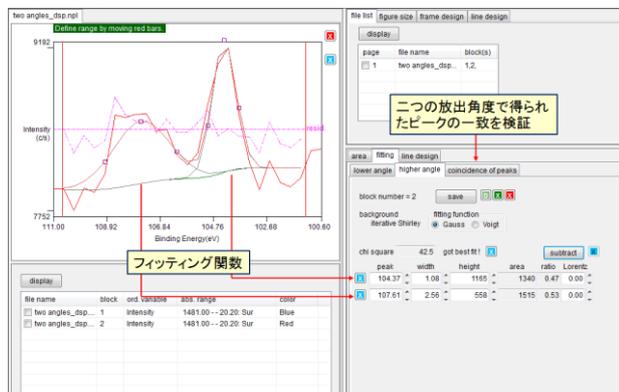


Fig.123. Peak fitting at another emission angle

Fig.123 に示すように、他の放出角度のピークもフィッティングされるが、検出されたピークの数、ピークの位置が二つの放出角度で互いに異なっていることがある。したがって、ピーク位置が一致したピーク対を対象として、ピーク強度比を求めなくてはならない。一致したピークを検出するために [coincidence of peaks] タブをクリックする。

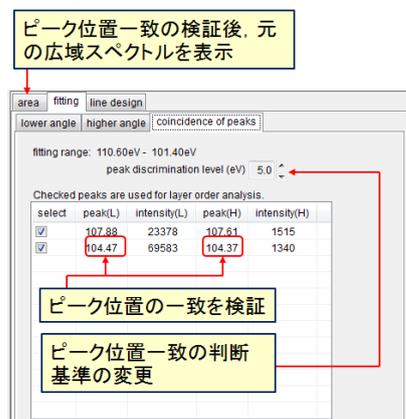


Fig.124. Coincidence of peaks

Fig.124 に示すように、二つの放出角度のピークフィッティング結果が表示される。もし [peak(L)] (低放出角度で取得されたピークのエネルギー位置) と [peak(H)] (高放出角度で取得されたピークのエネルギー位置) が [peak discrimination level (eV)] で表示される値よりも小さければ、二つのピークは一致したと判断され、チェックボックスにチェックが入る。[peak discrimination level (eV)] の値は VScrollBar で変更できる。ピークの一一致の検証が終了したら [area]

タブをクリックすると元の広域スペクトルが表示される。もし、領域が拡大されていたら、青色の [X] ボタンをクリックする。

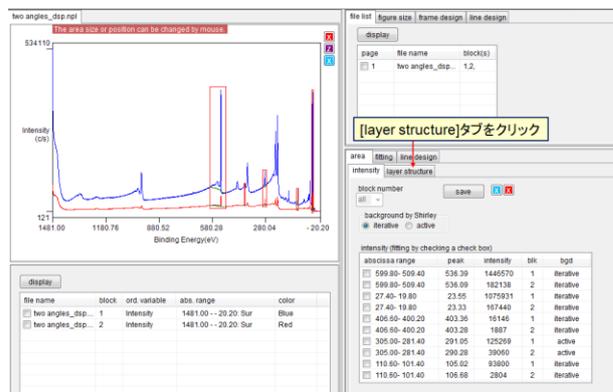


Fig.125. Display the results of two angles method

Fig.125 に示すように、全てのピークの測定が終了したら [layer structure] タブをクリックする。

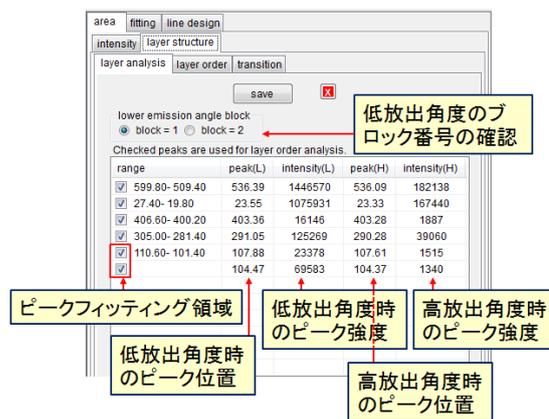


Fig.126. Select peaks for layer structure determination.

Fig.126 に示すように [layer analysis] ページが表示される。このページは、低放出角度と高放出角度で取得された二つのスペクトルのピーク強度がまとめて表示されている。ピークフィッティングが実施されていれば、その結果も表示されている。それぞれのピークの [range] 項にはチェックボックスがあり、チェックされているピークが層順の判定に使用される。判定に不適切あるいは不要なピークがチェックされていた場合にはチェックを外すと、層順の判定には使用されない。

通常、低放出角度で取得されたピーク強度は高放出角度で取得されたピークよりもピーク強度は大きい。COMPRO は自動的にどのブロックが低放出角度で取得されたかを判定し、[lower emission angle] ラジオボタンの指定を行うが、もし、異なっていたら [lower emission angle] ラジオボタンの指定を変更す

る。

項目の確認が終了したら[layer order]タブをクリックすると Fig.127 が表示される。[save]ボタンをクリックすると結果が csv 形式で保存される。

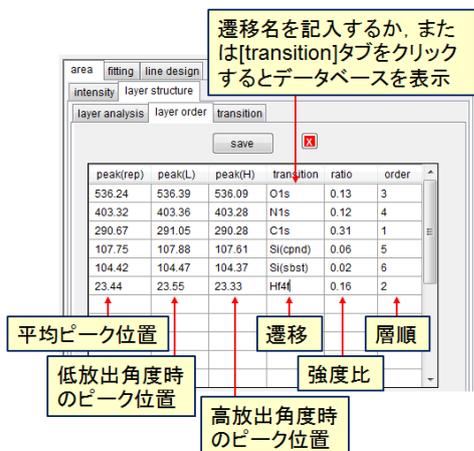


Fig.127. Display layer order.

[layer order]ページには、Fig.127 に示すように層順が表示される。[peak(rep)]は[peak(L)]と[peak(H)]の平均値である。[transition]の項には遷移名を記入する。[transition]を入力する項をクリックして[transition]タブをクリックすると遷移名のデータベースが表示されるので、その中から選択しても記入できる。推定された層順が[order]列に表示される。

二角法は、各層が純元素で構成され、かつ測定するピークのエネルギーは大きく異なるという前提で層順を推定している。例示に用いた試料は HfO₂ / SiON / Si (基板) という多層膜であるが、層順は C / Hf / O / N / Si(化合物) / Si(基板) と導かれた。

33.画面に文字を記入

ツールバーの[tool]の一番目のアイコンをクリックすると Fig.128 に示すようにテキストボックスが表示画面最上部に現れる。テキストボックスに文字を入力して[return]キーを押す。入力した文字は画面にコピーされ、テキストボックスは消える。

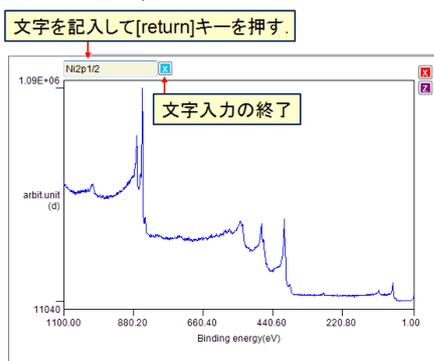


Fig.128. Enter text in the figure.

テキストは Fig.129 に示すように、マウスでドラッグすることで、移動できる。

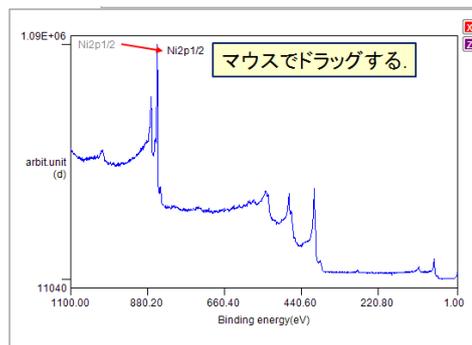


Fig.129. Move text in the figure.

文字の上でマウスの右ボタンをクリックすると Fig.130 に示すコンボボックスが現れ、以下のような変更が出来る。

[delete]: 記入した文字を画面から消去する。

[erase]: ピークの名称を消去する (定性分析用)。

[font]: フォントのサイズ, 形, 色を変更する。

[modify]: 記入した内容を変更する。

[cancel]: コンボボックスを画面から消去する。

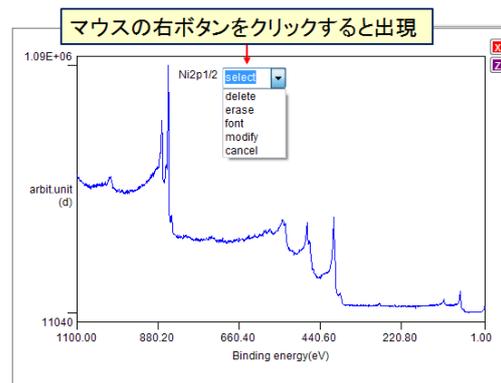


Fig.130. Modify text.

34.画面のコピー

ツールバーの[tool]の二番目のアイコンをクリックすると、表示されているスペクトル画面がコピーされ jpg 形式で保存される。

35. 参考文献

- [1] S. Hofmann, *Surf. Interface Anal.*, **21**, 673 (1994).
- [2] A. Jablonski and C. J. Powell, *J. Vac. Sci. Technol.* **A15**, 2095 (1997).
- [3] P. J. Cumpson, *Surf. Interface Anal.*, **29**, 403(2000).
- [4] S. Tougaard, *Solid State Comm.*, **61**, 547 (1987).
- [5] S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.*, **25**, 137 (1997).
- [6] S. Tougaard, *J. Vac. Sci. Technol.* **A14**, 1415(1996).

査読者との質疑応答

査読者 1. 匿名, 査読内容非公開

査読者 2. 伊藤博人 (コニカミノルタ)

本解説は COMPRO の最新バージョンの機能、特に因子分析、MRI 法、Thickogram 法、Tougaard 法、2 角法による膜厚、膜構造の推定についての分かりやすい解説が成されており、JSA 誌において、掲載の価値が十分にあると考えます。掲載にあたり、以下の点をご検討頂きますようお願い致します。

[査読者 2-1]

因子分析の補足について、この節があることにより理解が深まり非常に有益かと考えますが、1.行列と固有値の説明において、

$$\begin{pmatrix} 8 & -2 \\ 3 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix} = 7 \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{と} \quad \begin{pmatrix} 8 & -2 \\ 3 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 3 \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} 1 \\ 3 \end{pmatrix} \quad \text{だから}$$

行列 $\begin{pmatrix} 8 & -2 \\ 3 & 1 \end{pmatrix}$ の固有ベクトルは $\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}$ と $\begin{pmatrix} 1 \\ 3 \end{pmatrix}$, 固有値

は 7 と 2 である。

という表現がありますが、少々分かりにくいように感じました。この例はそれぞれの固有ベクトル、固有値はこの値である、という説明になりますでしょうか。

[著者]

固有ベクトルと固有値の対応が分かりにくい表現になっているとのご指摘に対しては、「それぞれの固有ベクトルの固有値」と修正いたしました。