

講義**オージェ電子分光法による深さ方向分析**

田沼繁夫

(株) ジャパンエナジー

335-8502 埼玉県戸田市新曽南3-17-35

E-mail: stanuma@j-energy.co.jp

(2001年1月22日 受付)

オージェ電子分光法による深さ方向分析は層構造材料の評価に広く用いられている。そこで、実際に通常のオージェ装置で分解能のよいデプスプロファイルを得るにはどのような注意が必要か、さらにはデータ解析にはどのような手法が望ましいかについて解説した。実用分析に役立つと考える。

Depth Profiling Analysis by Auger Electron Spectroscopy

S. Tanuma

Japan Energy Corporation

3-17-35 Niizo-Minami, Toda, Saitama 335-8502, Japan

E-mail: stanuma@j-energy.co.jp

(Received Jan. 22, 2001)

This paper describes the depth profiling analysis by Auger electron spectroscopy. The Auger depth profiling method is widely used for the evaluation of the layered specimens. It is, however, rather complicated work to obtain the Auger depth profiles with good depth resolution. Then, the several key points of the measurements and data analysis were described.

1. はじめに

オージェ電子分光法は種々の材料の微小領域の表面分析に広く用いられている。特に、深さ方向分析は実用的なオージェ電子分光法の得意とするところであり、日常分析では非常に大きなウェイトを占めている。AES 以外にSIMS をはじめとしてたくさんの深さ方向分析法が知られているが、界面分解能、空間分解能共に優れるオージェ電子分光法は電子材料、金属材料など幅広い分野において層構造材料の界面評価に用いられている。

この分野では近年、精密な解析を行うために理論的な解析法が普及してきており、実用的にも重要である。そこで代表的ないくつかのデプスプロファイルのデータ処理についても言及する。

2. デプスプロファイルと深さ分解能の定義

デプスプロファイルとは試料の深さ方向のオージェ元素強度分布を表したものである。したがって、深さ方向に元素濃度の変化をしらべるときに必要なものは、表面元素を分析する能力と試料表面の原子層を一定の割合で平坦にはぎ取る機能である。この方法を端的に表しているのがイオンスパッタリングを併用したオージェ電子分光法による深さ方向分析である。

界面の深さ分解能の定義は完全に定まっているわけではないが、最も一般的な定義をFig. 1 に示す。図の点線のような原子レベルで急峻な界面を持った材料A/Bを考える。実際にはこの材料のオージェ深さ方向分析を行うと、表面あれやオージェ電子の脱出深さの影響により、図中の実線のように

な「ぼけ」が加わったデプスプロファイル（元素 B）がえられる。このとき、深さ分解能は元素 B のオージェピーク強度が 0 から 100% に変わるときの 16% から 84% の界面幅（元素 A で考えればその逆で、84% から 16% に強度が変わる幅）で定義される。したがって、界面幅はスパッタリング時間か、深さ（距離）で表される。

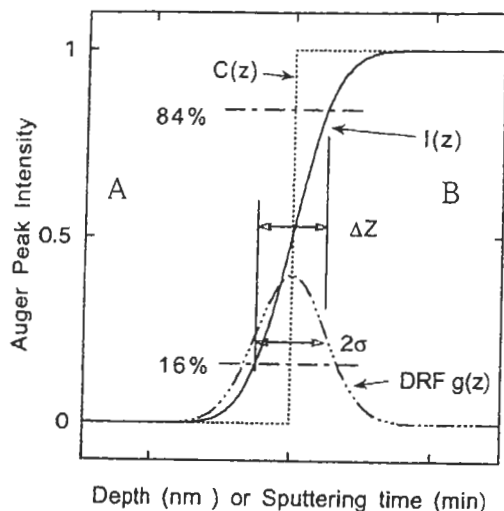


Figure 1. Example of Auger depth profile for A/B specimen.

Fig. 1 における 16% - 84% は界面の深さ分解能関数(DRF: Depth Resolution Function)を考えると理解しやすい。ここで、深さを z , 真の元素 B のデプスプロファイルを $C(z)$, 「ぼけ」を生じさせる要因、すなわち DRF を $g(z)$ とすると、観測されるオージェピーク強度 $I(z)$ は次式で与えられる。

$$I(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(z')g(z-z')dz' \quad (1)$$

ただし、 $\int_{-\infty}^{+\infty} g(z) dz = 1$ である。

ここで、DRF が半値幅 σ の Gauss 分布

$$g(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2)$$

で表されるとすれば、Fig. 1 における観測されたオ

ージェデプスプロファイル $I(z)$ の 16% - 84% の距離幅は、式 (2) の 2σ に相当する [1]。したがって、正確には 15.87...% から 84.13...% の界面幅である。また、このとき $I(z)$ は Gauss 分布関数の積分であり、誤差関数に相当する。

簡便さのために深さ分解能は 16-84% (84-16%) の界面幅で表されることが多いが、DRF の非対称が強くデプスプロファイルが非対称である時は、このような 2 点間の距離で深さ分解能を定義することは適当ではないことは明白であろう。

3. イオンスパッタリングと深さ分解能

オージェデプスプロファイルの界面分解能を支配する要因は 1) イオン照射により誘起される表面あれ、2) アトミックミキシングおよび 3) オージェ電子の検出深さ（脱出深さ）が主なものである。このうちイオンスパッタリングに関連するものは前 2 者であり、非常に重要である。そこで、イオンスパッタリングの与える影響について考える。

3. 1 イオン加速電圧およびクレーター深さと深さ分解能の関係

イオンスパッタリングは表面あれを始めとして種々の変化を試料表面近傍にもたらし、その結果としてデプスプロファイルの界面分解能を低下させる。したがって、よい深さ分解能でデプスプロファイルを得るためには、イオンスパッタリングの最適条件を見いだすことが重要である。中でもイオンの加速電圧は最も重要なパラメータであるばかりでなく、ユーザーが簡単に換えられるパラメータでもある。通常は 0.5~3keV のアルゴンイオンがスパッタリングには最もよく用いられる。

Fig. 2 に Ni/Cr 多層膜試料の Cr LMM オージェデプスプロファイルから決定した各界面における深さ分解能をクレーター深さの関数として示す [2]。スパッタリングイオンは Ar, 加速電圧は 0.5, 1, 2, 3 keV である。この図から、深さ 300nm まではイオン加速電圧 1keV 以上では深さ分解能は表面からの深さ

に対してほぼ1次関数的に大きくなっている。また、その傾きは加速電圧が高いほど大きいことがわかる。一方、0.5keVの場合は、深さ分解能は表面からの深さに対して250nm位まではわずかに増加しているが、その傾きははるかに小さく、全範囲において一定と見なしても良い。

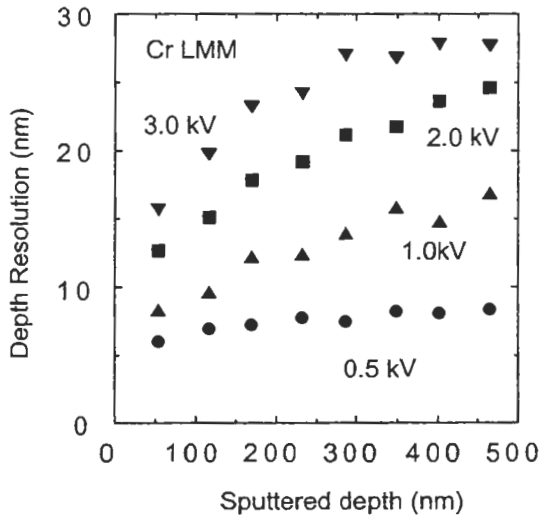


Figure 2. Dependence of DRs of Cr LMM Auger depth profiles for Ni/Cr multilayer specimen on the depth from specimen surface.

Sputtering ion : Ar⁺

分析終了後、この試料表面をSEM観察するとイオンスパッタリングにより生成した表面あれが見られる。この表面あれはイオン加速電圧が高いほど顕著であり、さらに表面からの深さに依存して大きくなっている。したがって、Fig. 2より表面あれを抑制するには低加速電圧のイオンを用いればよいことがわかる。

Fig. 3にはNi/Cr多層膜のオージェデプスプロファイルの分解能のイオン加速電圧依存性を示す[2]。図から明らかなように、Ni LMMでもCr LMMでも深さ分解能は加速電圧が大きくなるにしたがって低下している。この主要な原因は先に述べたようにイオン照射により生成した表面あれである。

また、表面あれの大きさは入射イオンの速度に

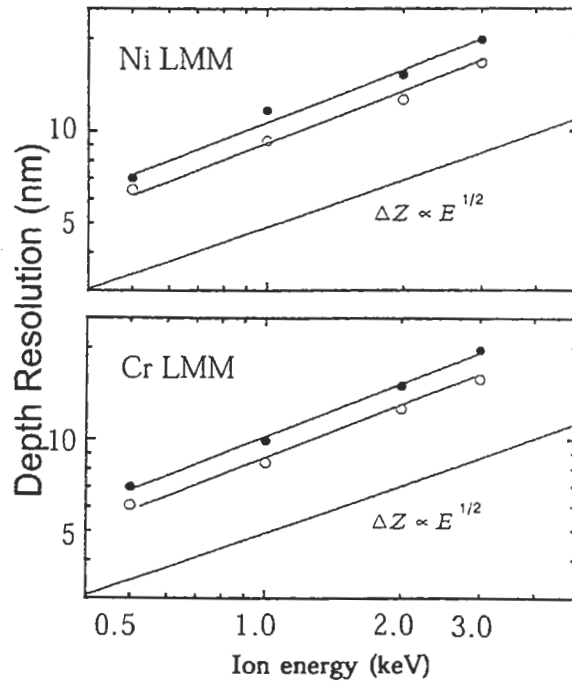


Figure 3. Dependence of DRs of Cr LMM and Ni LMM Auger depth profiles for Ni/Cr multilayer specimen on the sputtering Ar ion accelerating voltage. open circles: 53 nm depth from the specimen surface, solid circles: 116 nm from the surface.

依存するため、深さ分解能の大きさはエネルギーに対して1/2乗に比例して増加している。

代表的な化合物半導体であるGaAs/AlAs系多層構造のオージェデプスプロファイルの界面分解能のイオン加速電圧依存性をFig. 4に示す[3]。深さ分解能を向上させるためには、できるだけ表面近傍のオージェ信号だけを検出することが必要である。そこで、ここでは脱出深さの小さい100 eV以下の低エネルギーオージェピークを用いている。さらに、イオンスパッタリングによるGaAs/AlAs系試料の表面あれはNi/Cr多層膜よりはるかに小さい。したがって、Ga MVVでもAl LVVでも共により深さ分解能を示している。また、深さ分解能のエネルギーに対する依存性はNi/Crと同様にほぼ1/2乗に比例している。

このようにイオン加速電圧は深さ分解能に大きな影響を与え、加速電圧が小さいほどよい結果を

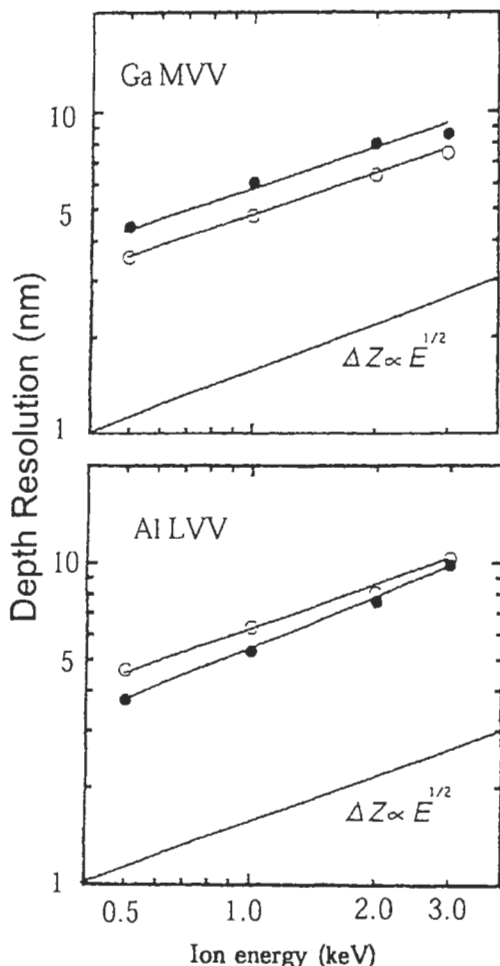


Figure 4. Dependence of DRs of Ga MVV and Al LVV Auger depth profiles for GaAs/AlAs multilayer specimen on the sputtering ion (Ar) accelerating voltage.

示す。実用的にはイオン銃の調整の容易さやスパッタリング速度等を考えて、高分解能測定では1 keVが選ばれることが多い。

3. 2 深さ分解能のイオン種および入射角度依存性

イオンスパッタリングにはアルゴンが一般的に用いられるが、他の希ガスもスパッタリングに用いられる。希ガスの種類でどのように深さ分解能が変わるかを知らぬのは興味深いことである。

イオンが試料原子に衝突すると衝突を受けて反跳した試料原子は深い方へ移動し（ノックオン効

果）、2番目の反跳により移動する原子によりミキシングがおこる。このため試料表面近傍において組成変化が生じる。この効果による界面の広がりには1次イオンの侵入深さと同程度である。したがって、一般に重イオンを低エネルギーでスパッタリング用いるとオーグエデプスプロファイルの界面分解能は向上するといわれている[4]。

このようにイオン種の違いにより深さ分解能が変化することはよく知られているが、実際には材料ごとに異なる点が多く、完全には統一的な解釈はなされていない。Fig. 5に金属薄膜[5]およびGaAs/AlAs系[3]の測定例を示すが、このように金属薄膜と化合物半導体多層構造の分析結果は全く異なった様相を示す。すなわち、イオン種の違いにより深さ分解能は変化するが、金属薄膜では重イオン照射により分解能が向上し、逆に化合物半導体では軽イオン照射のときに分解能が向上する。

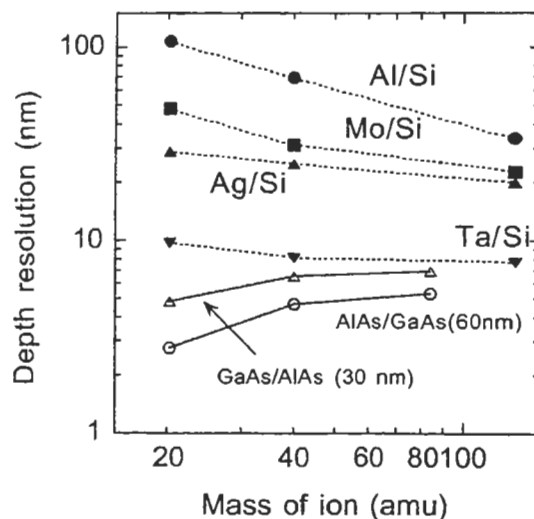


Figure 5. Dependence of DRs of Auger depth profiles for various specimen on the sputtering ion species.

一般に表面あれの生成が分解能に最も多く寄与するが、これは金属薄膜で顕著である。一方、GaAs/AlAs試料はアルゴンイオンスパッタリングでは表面あれが生成しないことが知られているが、Fig. 5の場合では、重イオンでかつ加速電圧が

高くなるとわずかな表面あれがSEMで観察された[3]。しかし、界面分解能の大きさは金属薄膜に比べるとはるかに小さい。この場合は深さ分解能を決める要因はアトミックミキシングと表面あれの両者であると推定される。したがって、高深さ分解能が要求されるGaAs系の試料の場合はNe⁺を用いることを試みる価値がある。

深さ分解能のイオン入射角度に対する依存性をFig. 6に示す。ただし、イオン入射角度は試料面の法線から測った値である。この図はNi/Cr多層膜[6] (Ar⁺, 加速電圧: 2keV)とGaAs/AlGaAs多層構造[7] (Ar⁺, 加速電圧: 3keV) についての結果である。このように深さ分解能のイオン入射角度依存性は材料によって変化は見られないが、その効果は金属多層膜と化合物半導体では大きく異なっている。すなわち、表面あれの大きいNi/Cr試料ではイオン入射角度が大きいほど表面から垂直方向の運動量が小さくなるため、深さ分解能は向上する。すなわち、イオン入射角が大角度になるほど大きな表面あれが生成しないことになる。この傾向はFig. 6において顕著に見られるが、入射角度が60度をこえるとほぼ一定になっており、これ以上で

はあまり差はない。

一方、表面あれの小さいGaAs系試料ではFig. 6に示すようにイオン入射角度が大きくなるにしたがって界面の分解能は向上しているが、その効果はNi/Crに比べるとはるかに小さい。一般にイオン入射角度が大きいと表面あれが抑制されるとともに先に述べたようにアトミックミキシング層は薄くなると期待される。実際にはこの2つの界面分解能に及ぼす影響を分離して考察することは難しいが、GaAs系試料では一般に表面あれが小さいことから、アトミックミキシング層が薄くなり深さ分解能が向上したと考えられる。

3. 3 表面あれと試料回転スパッタリング

表面あれはイオンスパッタリングにおける最大の問題点であるが、その原因やメカニズムは試料により異なり、試料ごとに検討することが必要である。一般的には多結晶試料では結晶粒ごとの面方位が異なるためにスパッタリング速度が異なり、段差を生じ表面あれを起こすといわれている[1]。また、生成する表面あれの大きさはスパッタ収率に比例すると言われていが、スパッタリングに用いる希ガスの種類によっても、材料により異なることが知られている[8]。

このように、表面あれのメカニズムは確定していないが、試料を回転させることにより360度方向からイオンを照射することはほとんどの材料で効果がある。この方法をもちいればスパッタリング面がなめらかになり、深さ分解能が向上する。この方法は創始者の名前をとりZalar回転法[9]と呼ばれる。

Fig. 7にこのZalar回転を用いた場合と用いなかったときのTi/Al/Ti/GaAs試料のデプスプロファイルの測定例を示す。試料回転を用いていない図aでは生成した表面あれのために層中のTi層は単独で存在するのか、GaAs基板とAl層に拡散しているのかわからない。一方、図bのようにZalar回転させながらスパッタ-デプスプロファイルを取得すると、表面あれが抑制されるためにTi層が単独で存在する

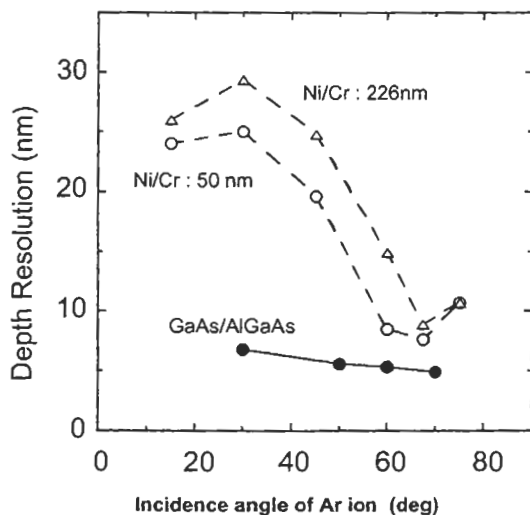


Figure 6. Depth Resolutions for Ni/Cr and GaAs/AlGaAs interfaces in multilayered specimens as a function of Ar ion beam incident angle.

ことがはっきりと観測でき、試料はGaAs基板の上にTi/Al/Ti層から成っていることが分かる。

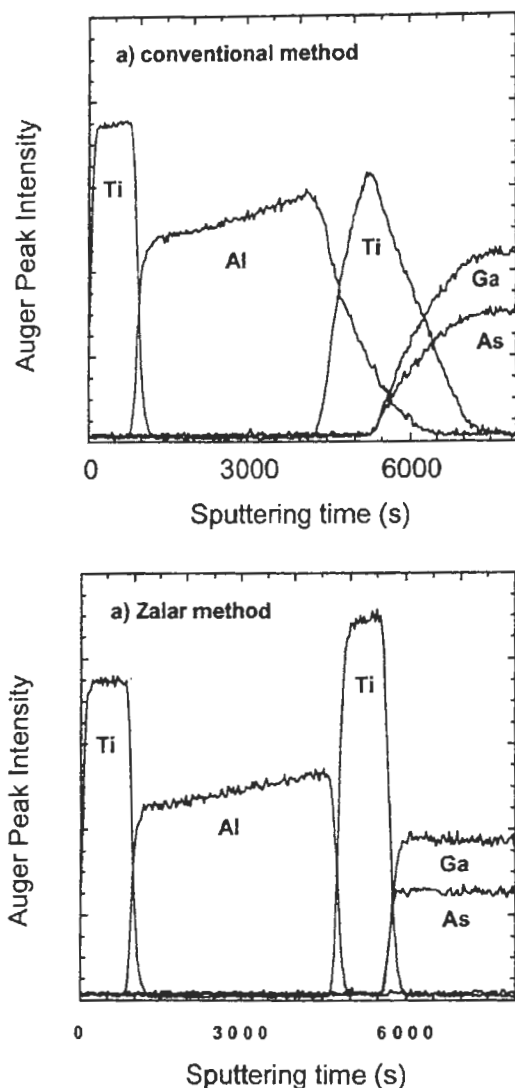


Figure 7. Auger depth profiles of Ti 20 nm/Al 100 nm/Ti 20 nm/GaAs sub. specimen with and without sample rotation. a) without sample rotation; b) with sample rotation.

このように、Zalar回転法を用いてデプスプロファイルを取得すると、表面あれが抑制されるために、表面から深い所にある界面の分析も可能になる。さらに、3~5 keVといった高いイオン加速電圧を用いても深さ分解能が低下しないので、スパッタリング速度を上げた分析も可能になり、実用的にも有用である。

3. 4 選択スパッタリング

合金や化合物などにイオン照射を行うと、元素のスパッタリング収率の差に応じて表面の元素組成が変化する。すなわちスパッタリング収率が低い元素が濃化し、その元素の表面濃度が高くなる。この現象を選択スパッタリングとよぶ[10]。選択スパッタリングは深さ方向分析において定量性を損なうばかりでなく、化合物の分解を意味するものでもあり、問題となる。とくに酸化物系では試料が還元されることが多く、分析には細心の注意が必要である。

簡単のために2成分系試料A-Bを考える。構成元素A,Bのバルク濃度をそれぞれ C_A, C_B とする。スパッタリング前は当然表面も同じ濃度であるとする。スパッタリング後の表面はスパッタリング収率の違いにより表面濃度は変化し、それぞれ C'_A, C'_B になる。ここで、元素A,Bのスパッタリング収率を Y_A, Y_B で表わし、質量平衡を考えれば、その比は次式で与えられる[10]。

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{C'_A C'_B}{C_B C'_A} \quad (3)$$

したがって、スパッタリング収率が元素間で差がなければ表面濃度は変化しないことになる。ここで、注目すべきは(3)式は深さ方向の変化や分析深さの項を含まないことである。したがって、分析深さの異なるAES, RBS, ISS等を用いればそれぞれ違った答えが出る可能性がある。すなわち、最表面層、その直下2, 3原子層、それより深い層が正確に分析できなければ正確には表面偏析は評価できない。

そこで、種々の表面分析手法が発達するにしたがって、選択スパッタリングには表面変質層の生成やイオン誘起表面再配列を考える必要が生じてきており、現在でも盛んに研究がなされている。

イオン誘起表面偏析を起こす系の代表的なものにCu-Ni合金がある[10]。この合金系は固溶体であり、構成元素の質量差が小さく、AESの組成分析

では後方散乱電子等の効果が小さく定量精度が高い。この系を室温でAr イオンスパッタリングを行うと、AESではNiが表面濃化しているように観察される。ところが表面第1層のみの分析をISSで行うとほとんど組成は変化しないか、わずかにCuが多いという結果が得られている[11]。このような分析結果を理解するにはFig. 8のように最表面ではCuが多く、その直下ではNiが多くなるというモデルがたてられる。最表面の元素挙動は昇華エネルギーの小さいCuが濃度が高くなり安定構造をとるという熱力学的な要請をみたしている[11]。

このように選択スパッタリングは複雑であり、一概にスパッタリング収率だけでは評価できない。さらに、合金系におけるスパッタリング収率は一般に純元素単体のものとはことなる。

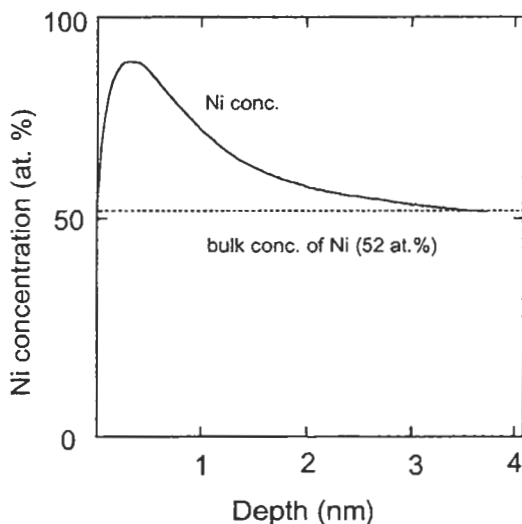


Figure 8. Ni concentration profile of surface layer in Cu-Ni (52 at.%) specimen formed by Ar ion (3 keV) sputtering.

3. 5 試料冷却による表面あれの抑制

InP系の半導体試料はイオンスパッタリングに起因する激しい表面あれを起こすことが知られている。このような系では表面あれの抑制に試料を冷却して分析することが有効である。

Fig. 9にInP/GaInAsP多層構造の常温(313K)における測定例を示す[13]。図のSEM像を見て分かるよ

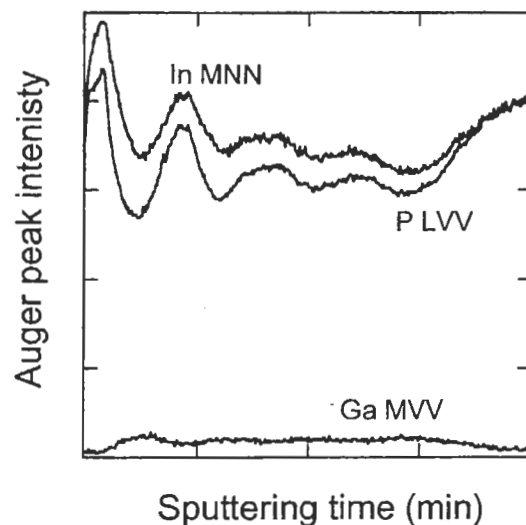
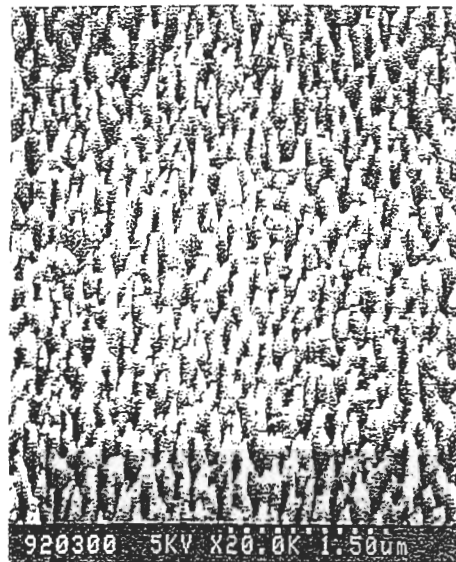


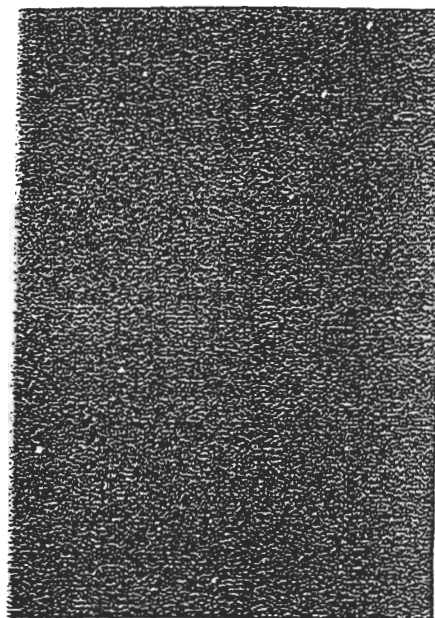
Figure 9. Auger depth profiles of InP/GaInAsP multilayer specimen at room temperature. SEM image: InP substrate surface after depth analysis.

うに、一面にコーン状の激しい表面あれが生成している。また、その中には二次的に生成したと思われる微粒子も見られる。このときに得られたP LVVおよびIn MNNのデプスプロファイルは振動構造を示しているが、SEMから分かるように表面あれが激しいので界面分解能が低下しており、この試料が多層構造か否かの判定は不可能である。一方、液体窒素温度で冷却し、試料を53Kに保持して

行った深さ方向分析結果[13、14]をFig. 10に示す。このように液体窒素冷却を行うとSEM像では観察できないほど平坦な分析終了面を得ることができる。したがって、PおよびInのオージェデプスプロファイルは、ともに非常に急峻なものが得ら

れている。このプロファイルより、この試料はInPとGaInAsPが交互に積層したきれいな多層構造となっていることがわかる。

以上の結果はオージェデプスプロファイルの界面分解を考えれば、低温に冷却しない限りInP系試料の界面評価は不可能であることを示唆する。そこで、イオン照射そのものの効果を見るために試



— 10 μ m

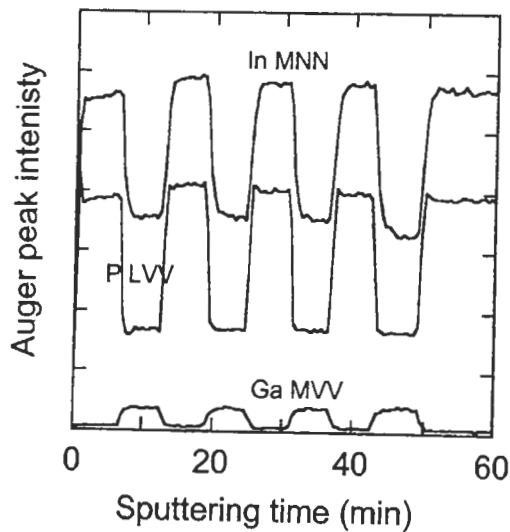


Figure 10. Auger depth profiles of InP/GaInAsP multilayer specimen with sample cooling method (at 53 K). SEM image: InP substrate surface after depth analysis.

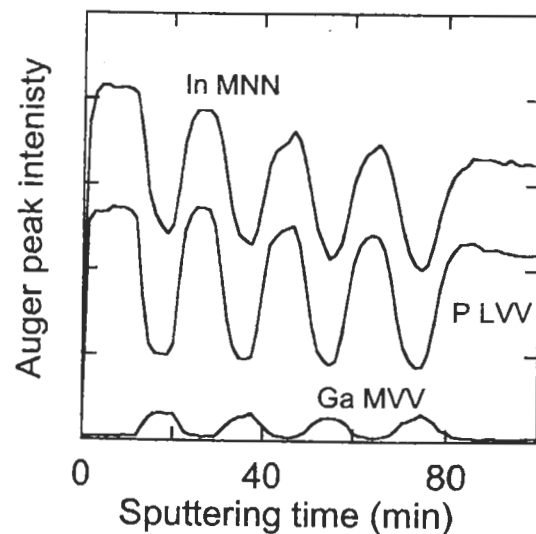
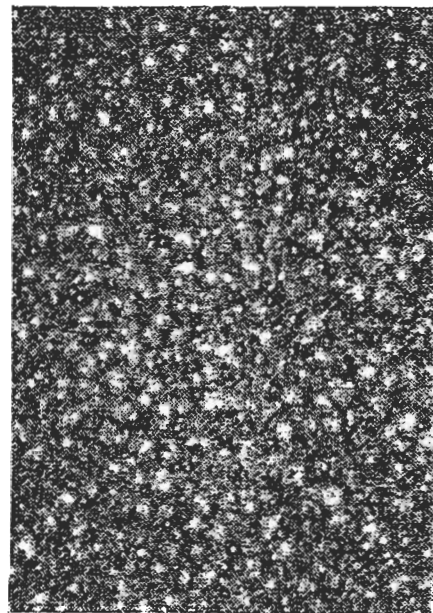


Figure 11. Auger depth profiles of InP/GaInAsP multilayer specimen with sample rotation (Zalar) method at room temperature. SEM image: InP substrate surface after depth analysis.

料回転法により分析した結果をFig. 11にそのSEM像と共に示す[13]。これらのSEM像から分かるように、コーンの生長は試料回転により押さえられているが、白く光って観察される微粒子状のあれや起伏は依然として観察される。したがってこれらはイオン照射による二次的な熱変性であると考えられる。このような試料では試料回転よりは、試料を冷却することが有効である。

この方法は熱に弱い試料やイオン照射による表面偏析を受けやすい試料など多方面に適用が可能であり、イオン加速電圧を下げても十分な分解能を得られないような系には適用を考えてみるとよい。

4. デプスプロファイルの解析

取得したデプスプロファイルを十分に生かすためには精密な解析が必要になる。特に、近年は電子デバイスの超格子を代表として種々の原子レベルで制御された多層構造材料が作製されており、これに見合った界面分解能の分析が要求されている。

ここでは関数近似による界面評価や数学的モデルを用いた界面評価について考える。

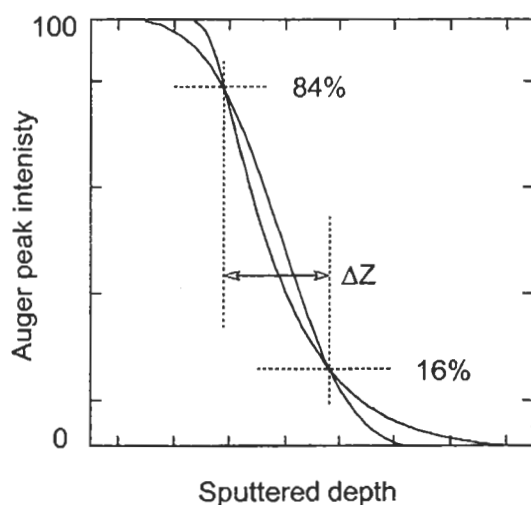


Figure 12. Examples of Auger depth profiles which have the same depth resolution.

4. 1 logistic関数

1章においてデプスプロファイルは誤差関数近似が可能であるとのべたが、実際にはアトミックミキシングや検出深さの影響により非対称性もち単純な誤差関数でプロファイルを近似することはできない。

従来はデプスプロファイル解析では単純に界面幅を読むことで界面評価が十分とされてきたが、Fig. 12に示す深さ分解能のように強度の16%–84%間の距離 ΔZ は変化しなくても、このようにプロファイルの形状はいろいろに変化する。したがって、材料の界面評価を行うにはプロファイル全体を見なくてはならない。そこで、プロファイルの関数によるフィッティングが必要になる。この目的のためにlogistic関数が提案されている[15]。

このlogistic関数は次式で与えられる[15]。

$$Y = \frac{[A + a(T - T_0)]}{(1 + \exp(x))} + \frac{[B + b(T - T_0)]}{(1 + \exp(-x))} \quad (4)$$

ここで、Yはオーজেピーク強度、Aは界面に達する前の層のピーク強度（または濃度）、Bは界面後のオーজেピーク強度である。またTはスパッタリング時間（または表面からの距離）、 T_0 は界面位置を表す。a, bはオーজেピーク強度の界面前後におけるスパッタリング時間Tに対する依存性を表す。xは無次元数であり、次式で与えられる。

$$x = \frac{T - T_0}{D} \quad (5)$$

ここで、Dは界面の広がりやを規定するスケーリングパラメータであり、非対称性を考慮し、次式で与えられる。

$$D = \frac{2D_0}{1 + \exp(Q(T - T_0))} \quad (6)$$

ここで D_0 は界面幅、Qはプロファイルの非対称性を示すパラメータ。すなわち $Q=0$ ならば、プロファイルは対称であり、このとき、 $D=D_0$ である。 $Q<0$ であれば、Fig. 13に示すように界面前では急激に

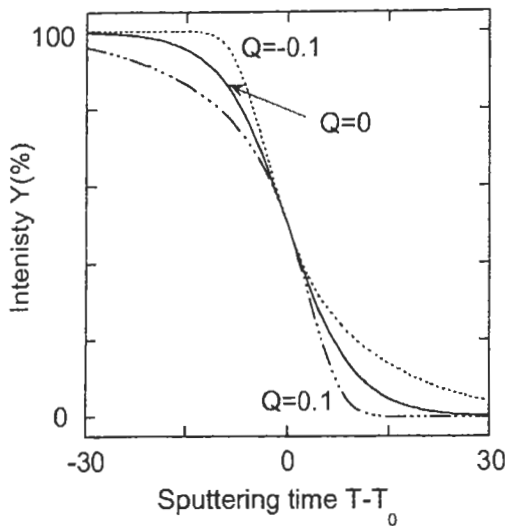


Figure 13. Examples of Auger depth profiles calculated from logistic function using various Q values.

減少し、界面後はなだらかに変化する。Q>0の時はその逆の形状を与える。したがって、Fig. 1 2においても言及したように単純に界面評価は84-16%強度の距離で行うのではなく、プロファイルの非対称性を考慮し、D₀とQで解析することが必要になる。すなわち中点の位置をT₀、デプスプロファイルの界面前後のf%、1-f%強度を与える位置を一般化してそれぞれT_f、T_{1-f}とすれば界面中点との距離DT_f、DT_{1-f}はそれぞれ次式で表すことができる[15]。

$$\Delta T_f = T_f - T_0 = \frac{2D_0 \ln \left(\frac{f}{1-f} \right)}{1 + \exp \left(Q(T_f - T_0) \right)} \quad (7)$$

$$\Delta T_{1-f} = T_{1-f} - T_0 = \frac{2D_0 \ln \left(\frac{(1-f)}{f} \right)}{1 + \exp \left(Q(T_{1-f} - T_0) \right)} \quad (8)$$

したがって、プロファイルが中点に対して対称的であればQ=0であるから、界面の分解能 ΔZは通常用いられる84-16%（または16%-84%）の時は、上式から

$$\Delta z = 3.32 D_0 \quad (9)$$

となる。また、Q≠0であれば、当然

$$\Delta z = \Delta T_{0.16} + \Delta T_{0.84} \quad (10)$$

となる。したがって、界面幅は非対称性を含んだものとなる。

Fig. 1 4にNi/Cr多層膜、GaAs/AlAs多層膜の界面近傍のデプスプロファイルをlogistic関数でフィッティングしたいくつかの例を示す[16]。このように、logistic関数を用いればデプスプロファイルは非常にうまく近似できる。このとき、特徴的なパラメータは、界面の中点T₀、界面幅D₀および非対称性Qである。

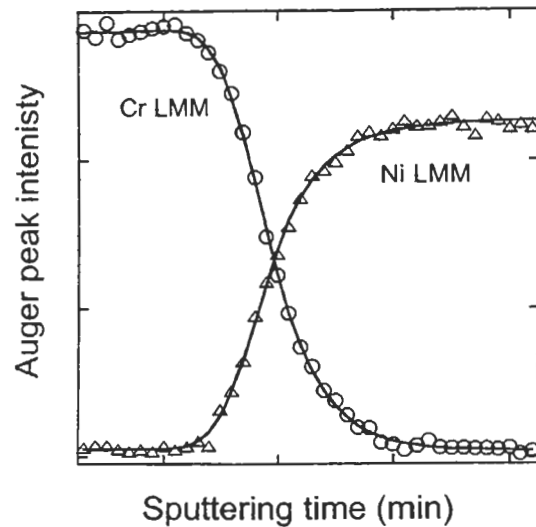


Figure 14. Curve fitting results of Auger depth profiles of Cr and Ni in Ni/Cr multilayer specimen with a logistic function.

そこで、Fig. 1 5にはこれらの試料の分析結果をQとD₀でプロットしたものを示す[16]。単純な界面幅の測定では分かりがたいものが、この図から明らかになる。すなわち、Ni/Cr多層膜では非対称性パラメータQは0であり、対称的であるが界面幅D₀は変化している。これは表面から測定位置が深くなると表面あれのために分解能が低下していることに対応する。一方、GaAs/AlAs多層膜では界面の深さ分解能D₀は一定であるが、非対称性Qは用いたピークやその深さ位置に応じて変化してい

ることが分かる。すなわち表面あれはほとんど起こらないことに対応している。また、InP/GaInAsP 試料では深さ分解能の低下は激しい表面あれや元素の表面偏析によって起こるので図では非対称性パラメータQと界面幅D₀の両方に依存している。

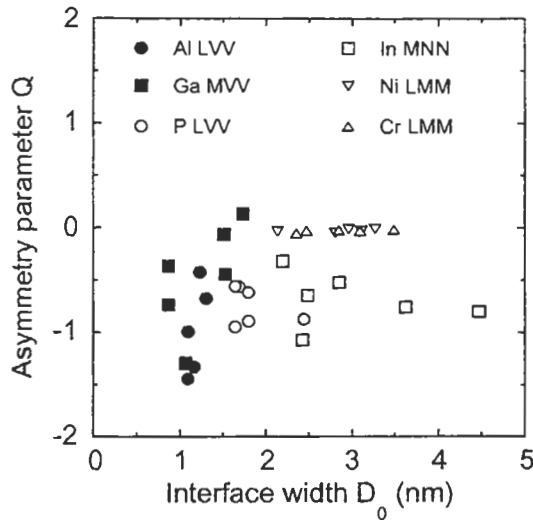


Figure 15. Plots of asymmetry parameter Q as a function of interface width D₀. Used specimens were Ni/Cr, GaAs/AlAs (Ga MVV, Al LVV) and InP/GaInAsP (In MNN, P LVV) multilayers.

4. 2 深さ分解能関数の一般式とその応用

すでに述べたようにデプスプロファイルI(z)は真の濃度プロファイルC(z), 種々の効果を含んだ分解能関数をg(z) とすれば次式で与えられる。

$$I(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(z')g(z-z')dz' = C \otimes g \quad (11)$$

ここで、 \otimes は畳み込み積分を表す。真のプロファイルがステップ関数的に変化するのものとすれば、上式の深さに対する微分は深さ分解能を与える。すなわち

$$\frac{dI(z)}{dz} = \frac{d}{dz}(C \otimes g) = \delta \otimes g = g \quad (12)$$

となり、全ての効果を含んだ分解能関数gがえられる。ここでdはデルタ関数である。したがって急峻な界面を持つ標準試料が用意できればその物

質の分解能関数gは簡単に求められる。

前節で述べたように、logistic関数はあらゆるデプスプロファイルのカーブフィットが可能であるので、(4)式の微分形状は分解能関数の一般式になる。しかし、この微分ははなはだ複雑な式を与える。そこで、分解能関数の定義の条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(z) dz = 1 \quad (13)$$

を考慮し、a=b=0と簡略化する。また、(4)式は界面の両端成分を表すために、2項からなるが、深さ分解能を考える場合は0%→100%と100%→0%は符号を変えるだけであるから一つの項でよいことになる。そこで、次式が得られる。

$$g(z) = \frac{e^u \left(\frac{1}{D} + \frac{e^{2z} \times \frac{Q}{2D_0} \cdot z}{2D_0} \right)}{[1 + e^u]^2}$$

$$u = \frac{z}{D}, \quad D = \frac{2D_0}{1 + e^{2z}}$$

(14)

したがって、分解能関数は界面幅D₀とプロファイルの非対称性Qの2つのパラメータで表される。

Ni/Cr多層膜標準試料から求めた分解能関数をFig. 16に示す。このようにデプスプロファイルの実測値を微分して得たものと(14)式の形状はよく一致している。したがって、logistic関数でデプスプロファイルをフィッティングすれば、少ないパラメータでデプスプロファイルの特徴を表すことができる。

ここで分解能関数の応用を考えて見る。試料の分解能関数が何らかの方法で取得できれば(11)式の逆演算で真の濃度C(z)が求めることができる。実際には計算の容易さから組成モデルを仮定し(11)式を直接計算し、求められたプロファイルI(z)を実測値と比べるとよい。

さて、この方法を10nm程度の組成傾斜層をもつGaAs/Al_xGa_{1-x}As (~10 nm)/Al_{0.22}Ga_{0.78}As 試料の組成傾斜層のオージェ深さ分析に適用した例を以下

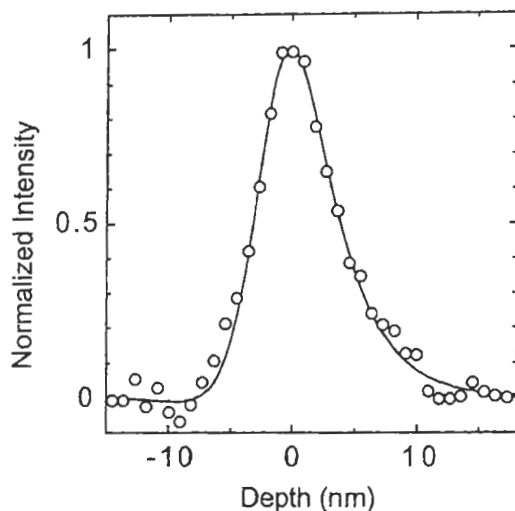


Figure 16. Depth resolution function DRF obtained from Ni/Cr multilayer specimen. circles: derivative values of measured Auger depth profile. solid line: calculated DRF from Eq.14.

に示す[17]. Fig. 17にその構造を示す。図の右側は分解能関数を求めるために使用した急峻な界面を持つGaAs/Al_{0.22}Ga_{0.78}As標準試料である。この標準試料から決定した分解能関数を用いて、組成傾斜モデルを仮定して(11)式に従い、コンボリューションを行いデプスプロファイルを計算した。

分解能関数、および決定した組成傾斜モデル、それらから得られるデプスプロファイルを実測値とともにFig. 18に示す。図の(B)から、組成傾斜層の厚さは設計時の10nmではなく、実際には

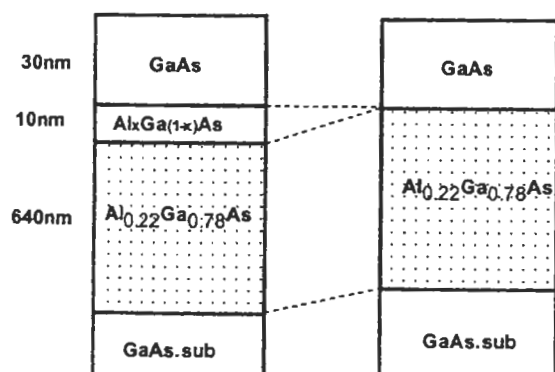


Figure 17. Structure of the multilayer specimen containing Al concentration graded-layer.

14nmであることがわかる。また、この値は試料作成時の膜の成長速度から計算した値14nmによく一致した。さらに組成傾斜層におけるアルミニウム成分の厚さに対する変化に対しても両者は良く一致した[17].

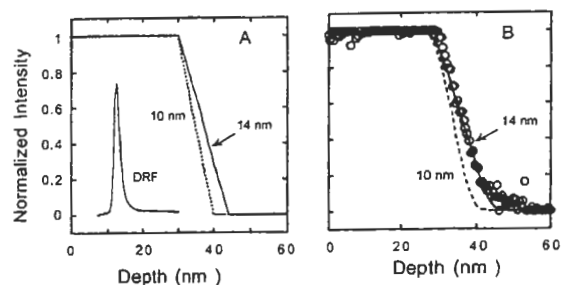


Figure 18. The structures of the Al graded layers. (A) : graded-layer model functions and DRF. (B) : measured depth profile (open circles) and calculated one using the model function (A) in the convolution method (solid and dotted lines).

この方法は界面が急峻な標準試料を準備できる場合以外は適用は難しいが、分解能関数の一般式などからそれが推定できれば非常に高い分解能で界面分析が可能になる。特にこの例のように組成が連的に変化する系では透過電子顕微鏡による界面評価は非常に難しいので、この方法は有用である。

4. 3 MRIモデル

これまでは、デプスプロファイルの形状を分解能関数によって考察し、その内部構造に立ち入らずに現象論的に調べてきた。これに対してHofmannは分解能関数に大きな影響を与えられられる三つの要因；アトミックミキシング(atomic Mixing)、電子の脱出深さ(Information depth)、イオン照射による表面荒れ(surface and/or interface Roughness)のコンボリューションで分解能関数は表されると考え、MRIモデル[18][19]を提案した。このMRIモデルは次式で表される。すなわち、分解能を規定する要因は

- 1) アトミックミキシング M

$$g(w) = \frac{1}{w} \exp\left(-\frac{(z-z_0+w)}{w}\right) \quad (15)$$

2) 情報深さ I

$$g(\lambda) = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{(z-z_0)}{\lambda}\right) \quad (16)$$

3) 表面荒れ R

$$g(\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(z-z_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (17)$$

と表すことができる。ここで、wはミキシング長さ、λは情報深さ、σはガウス分布の標準偏差[20]である。これらの式からは前節と同様に(11)式にしたがい、真の濃度C(z)とのコンボリューションを行えば、デプスプロファイルが求められる。また、逆にデプスプロファイルを再現するように各式のパラメータを決定すれば、重要なアトミックミキシングや表面あれなどを表す物理量が決定できる。参考のためにFig. 19に三つの効果の図を示す。これから分かるようにアトミックミキシングおよび情報深さはプロファイルに強い非対称性を付与する。

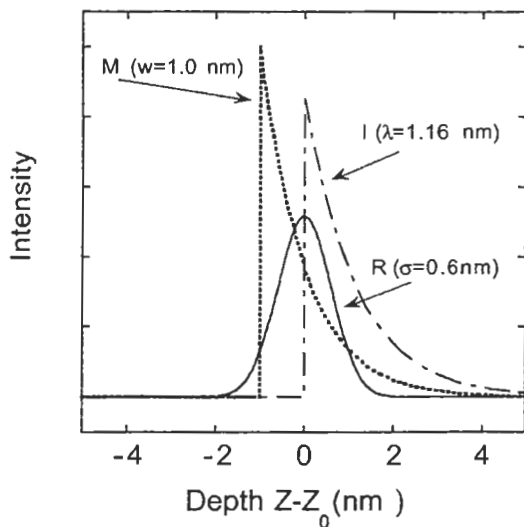


Figure 19. Shapes of the functions (Eqs. 15 - 17) used for MRI model.

この3つの要因と通常求められる深さ分解能(16-84%界面幅)の間には次の関係式が成り立つ。

$$\Delta z = \left(\Delta z_w^2 + \Delta z_\lambda^2 + \Delta z_\sigma^2\right)^{1/2} = \left[\left(1.668w\right)^2 + \left(1.668\lambda\right)^2 + \left(2\sigma\right)^2\right]^{1/2} \quad (18)$$

ただし、ΔZまで還元してしまうと重要なデプスプロファイルの非対称性形状に関する情報がほとんど消えてしまうことは注意すべきである。

MRIモデルはほとんど全てのデプスプロファイルの解析に適用可能であるが、ここではデルタ関数および矩形状に埋め込まれた層のオージェデプスプロファイルの解析に適用した例をFig. 20に示す[21]。試料はGaAs/AlAs(1ML)/GaAs/AlAs(36ML)/GaAsである。実線のようなAlの濃度分布を仮定するとMRIモデルにより計算したデプスプロファイルと実測値は非常によく一致した。このときのパラメータの値はw=1.0nm, s=0.6nm, l=1.16nmであった。(Fig.19参照)

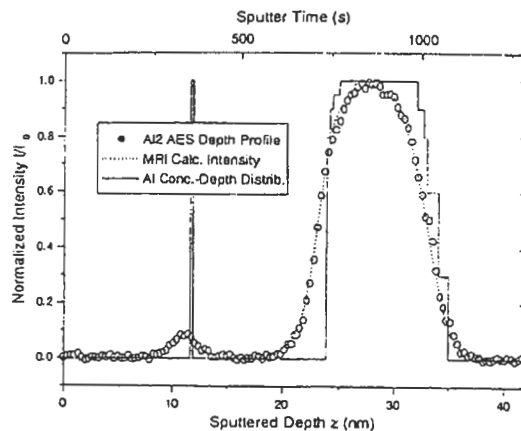


Figure 20. Measured and calculated Al depth profile with MRI model. open circles: measured, dotted lines: calculated with MRI model.

このように三つのコンボリューション演算が必要になるので、MRIは計算に手間がかかるが、デルタ関数的な層の分析から厚い層の分析まで適用でき、実用的には大変に有効である。ただし、求められる三つのパラメータについては相関が強く、解が一つとは限らない。したがって、プロファイルから個々の情報を引き出すためには、他の方法で求められた値と比較したり、理論計算値と

比較するなどすべきである。しかし、一連の材料の界面形状の比較など実用的なデプスプロファイルの解析に用いるのであれば、大変に優れた方法である。

5. 重複したピークのデプスプロファイルの解析

高分解能デプスプロファイルを得るためにはイオン加速電圧も重要であるが、2章に述べたように情報深さも表面あれが小さくなると表されてくる。そこで、脱出深さの小さい50~100eVのピークを用いて分析を行うとよい。しかし、この領域にはたくさんのピークがあり、ピークが重なることが多く、その分離が問題となる。ここではその代表的な手法としてピーク合成法によるピーク分離、およびファクターアナリシス法について述べる。

5.1 ピーク合成法

ピーク合成法はAESやXPSのスペクトル解析では頻繁に用いられる方法である。デプスプロファイルに固有という技術は少ないが、通常の解析と異なる点は情報の多さとピークシフトである。通常の分析では解析すべきスペクトルの数は1つか2であるが、デプスプロファイルではその測定回数に成分数を乗じた数のピーク分離が要求される。すなわち単純な系でも数100回のピーク分離が必要になる。したがって、その処理を自動化しないと実用的ではない。ここでは実用的な価値が高い非負拘束付最小二乗法を用いた解析法について述べる。

元素A,Bのオージェピークの標準スペクトルをそれぞれ $S_A(E)$, $S_B(E)$ とする。この二つのピークが重複したスペクトル $S_C(E)$ は次式で与えられる。

$$S_C^i = \alpha S_A^i + \beta S_B^i \quad (19)$$

ここで、Eはエネルギー、iは測定深さ（1回目からの測定回数）を表す。 α, β は元素A、Bの濃度である。通常の最小二乗法ではこの α, β に特別な条件

はないが、ここでは現実的には濃度が負になることはあり得ないので、元素A,Bは負にならないという条件を付けて α, β を決定する。

式(19)を $\alpha \geq 0, \beta \geq 0$ という条件下で解くことは非線形計画法の問題となり、アルゴリズムは複雑になり、プログラムすることは容易ではない。幸いにして効率的なプログラム[22]が公開されている。また、Microsoft Excelのソルバー機能を使っても、プログラムすることなしに簡単に解くことができる。

しかし、ピークシフトがあると当然ながら、(19)式のピーク合成から求められる α, β の値の正確さは大幅に低下する。したがって、ピークシフトの意味が明らかになっているときは、これを補正するのがよい。一例としてGaAs/AlAs超格子構造のGa MVVとAl LVVオージェピークの重複ピークをこの方法でピーク合成した結果をFig. 21に示す[23],[24]。スペクトルは積分法で取得し、バックグラウンドを除くためにtop-hat フィルター変換[25]したものをを用いている。Fig. 21の点線はピークシフトを考慮していない場合、実線はピークシフトをHooke-Jeevesの直接探索法[26]を組み込みピーク位

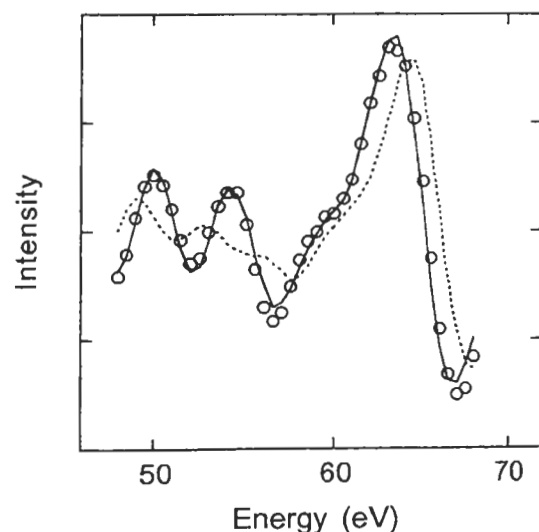


Figure 21. Peak synthesis results of Ga MVV-Al LVV overlapped peaks with /without peak shift correction (PSC). circles: measured, solid line: with PSC, dotted line: without PSC.

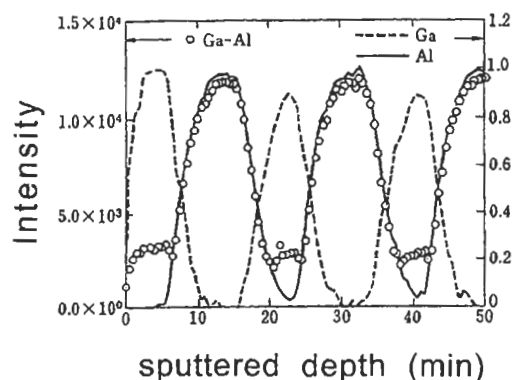


Figure 22. Auger depth profiles of GaAs (9 nm) / AlAs (10 nm). open circles: measured overlapped peak (Ga-Al), solid and dotted line: separated Auger depth profiles with peak synthesis method.

値補正 (± 1.5 eVを許容) をして計算したものである。このようにピークシフトを考慮すれば非常によいフィッティング結果が得られる。

このようなピーク分離を測定回数分だけ繰り返して、 α, β 値をスパッタリング時間に対してプロットすればFig.22に示すようなデプスプロファイルが得られる[24]。図から明らかなように、Ga MVVとAl LVV複合ピークがそれぞれGa, Alに分離され、GaAs層(9 nm)とAlAs層(10 nm)が交互にきれいに積層していることが分かる。

5. 2 ファクターアナリシス

ファクターアナリシス(因子分析法, Factor Analysis)は多変量解析の手法の一つであり、化学分野で様々なスペクトルの解析に応用され、多くの成果を上げている[27][25]。この手法をデプスプロファイルの解析に応用すると、簡単な計算により主成分の数とその濃度が得られ、ピークの重なりのある複雑なスペクトルであっても、結果としてピーク分離したデプスプロファイルが得られる。この手法はデプスプロファイルの解析では一連のスペクトルが利用できるため適用しやすいが、最終的に物理的に意味のあるスペクトルを基底にすることが必要であり、この点が難しいこと

が多い。

a.ファクターアナリシスの計算手順[29],[30]

スペクトルの測定ステップ数 r (エネルギーステップ数) および測定回数 k (深さに相当) からなるデプスプロファイル $[D]$ を考える。この系が、化学成分数 n のスペクトルの線型結合で表されるとき、 $[D]$ は以下のように表される。

$$[D] = [R][C] \quad (20)$$

ここで、列ベクトル $[R]$ は化学種の標準スペクトル (数は n)、行ベクトル $[C]$ はその濃度 (数は n) である。図示すれば

$$\begin{matrix} & k \\ & \boxed{D} \\ r & \end{matrix} = \begin{matrix} n \\ \boxed{R} \\ r \end{matrix} \times \begin{matrix} k \\ \boxed{C} \\ n \end{matrix}$$

となる。

ファクターアナリシスはこのデータ行列 $[D]$ から、物理的・化学的に意味のあるスペクトル $[R]$ および濃度 $[C]$ を求めるものである。すなわち、深さ方向分析においては元素の化学状態の違いやピークの重複によるピーク形状の変化をそれぞれの要因に分解し、その濃度プロファイルを求めるものである。

まず、(20) 式の $[D]$ から共分散行列 $[Z]$ を求め、これを対角化することにより固有値行列 $[\lambda]$ および固有ベクトル $[Q]$ を求める。

$$[Z][Q] = [D]^T[D][Q] = [\lambda][Q] \quad (21)$$

ここで、 $[\lambda]$ の対角成分は各固有値 λ_i ($\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3 \geq \dots \geq \lambda_k$) であり、非対角要素はゼロである。 $[Q]$ の各列ベクトルはその固有値に対応した固有ベクトルである。そこで、 λ_m ($m=1 \sim k$) を用いて、寄与の小さいものはのぞき、ある誤差範囲で $[D]$ を再構成するのに必要な最小の固有値数 n を決定する。すると、(21) 式の $[\lambda], [Q]$ は n 次元に再構成された行列 $[\lambda^+], [Q^+]$ となる。この得られた $[Q^+]$ から、(20) 式を満足する解の一组である $[R^+], [C^+]$ が得られる。すなわち、

$$[R^+] = [D^+][Q^+] \quad (22)$$

$$[C^+] = [Q^+]^T \quad (23)$$

である。しかし、この解は物理的な意味を有するとは限らない。そこで、物理的に意味のある解 $[\bar{R}]$ 、 $[\bar{C}]$ に変換することが必要である。これはターゲット変換と呼ばれる。これは回転行列 $[T]$ を用いて以下のようになされる。

$$[\bar{R}] = [R^+][T] \quad (24)$$

$$[\bar{C}] = [T]^{-1}[C^+] \quad (25)$$

しかしながら、この行列 $[T]$ は無数のものがあり一意的には決まらない。この部分の難しさが、ファクターアナリシスを実用的に用いるときの最大の問題点であろう。

一般には成分ごとに標準スペクトルを用いて、最小2乗規範を用いて決定することが多い²¹⁾。または、 $[\bar{R}]$ 、 $[\bar{C}]$ はスペクトルと濃度であるから、負の値をとらないような条件下で厳密解を求めることも行われている[27]。いずれにしても、最終的なスペクトルがどのような意味を持つものかは十分に検討することが必要である。

ファクターアナリシスはこのように計算自体は簡単であるが、行列計算であるので手順が煩雑である。実用的には、行列演算を簡便に扱えるMATLABやMathematica等を用いてプログラムを作成するとよい。

5. 3 ファクターアナリシスの深さ方向分析への応用例

ファクターアナリシス法のオージェ深さ方向分析への適用例は数多くあるが[28]、ここではピーク合成法と同じGaAs系試料である $Al_{0.22}Ga_{0.78}As$ (30nm)/GaAs(640nm) / GaAs試料界面の分析例を示す[30]。

GaMVVおよびAlLVVの測定結果をFig.23 に示す。図ではピークが重なっており、GaAs層中でもAlLVV強度はゼロになっていない。各測定点の²¹⁾ $[T] = [\lambda^+]^{-1}[R^+][\bar{R}]$ ここで、 $[\bar{R}]$ は各成分に対応した標準スペクトルである。

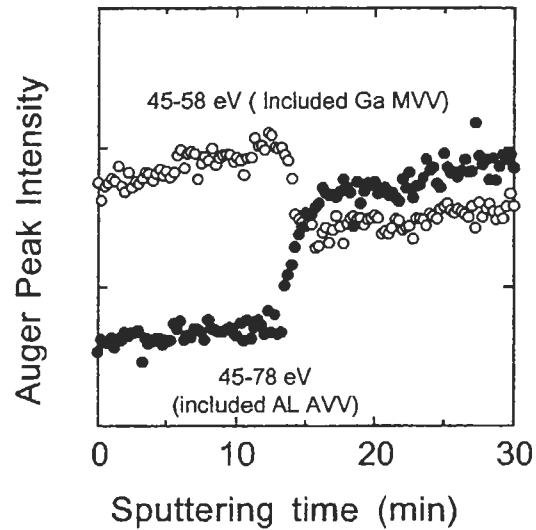


Figure 23. Auger depth profiles of $Al_{0.22}Ga_{0.78}As$ (30 nm) / GaAs (640 nm).

ペクトル (エネルギー範囲45-78eV) から $[D]$ をもとめ、これから $[\lambda]$ 、 $[Q]$ を決定した。さらに、固有値からスペクトルの成分数は $n=2$ と結論した。このときの第1成分および第2成分の濃度の測定回数に対する変化 (デプスプロファイルに相当)をFig.24に示す。図より第1成分は界面の両端の変化が少ないが、Alのデプスプロファイルに似ている。また、第2成分はAlGaAs側で小さく、GaAs領域で大きな値をとっており、GaMVVの変化に対応している。しかし、AlGaAs領域では負の値をとっている。このようにこのままでは現実のスペクトルと対応していないので、GaAsおよび $Al_{0.22}Ga_{0.78}As$ のスペクトルを標準として回転行列 $[T]$ を決定した。これより、第1成分はGaAs: $Al_{0.22}Ga_{0.78}As=1:1.17$ 、第2成分はGaAs: $Al_{0.22}Ga_{0.78}As=1:5.93$ からなることが判明した。これより、Fig.25の結果が得られた。この結果はGaAs成分と $Al_{0.22}Ga_{0.78}As$ 成分の割合であらわされている。界面前後のスペクトル変化も明瞭であり、GaとAlのピークの重なりは完全に解消されており、非常によい結果が得られている。

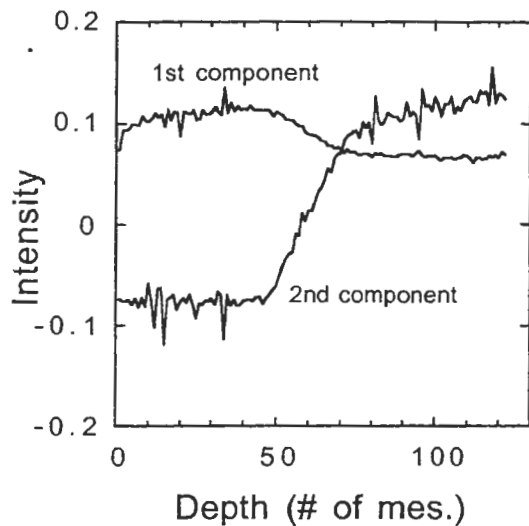


Figure 24. Depth profiles of first and second component calculated from Auger spectra in the 45-78 eV region.

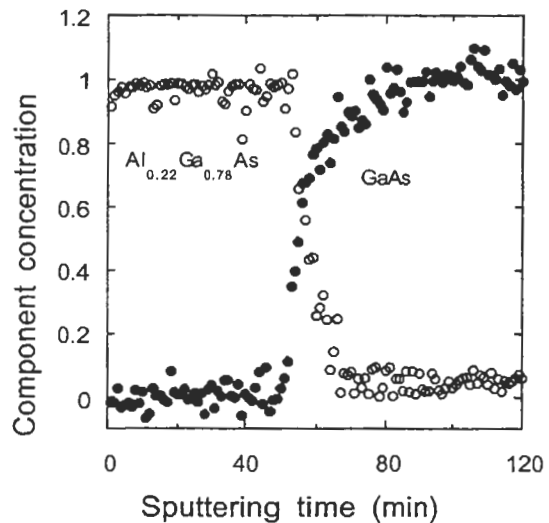


Figure 25. Auger depth profiles of Al_{0.22}Ga_{0.78}As (30 nm) /GaAs (640 nm) obtained from factor analysis.

6. 深さ方向軸の変換：時間から深さへ

深さ方向軸は通常のデプスプロファイルでは時間で表されている。そこで、現実系である距離（深さ）に変換するためにはスパッタリング速度を知ることが必要である。

固体試料のスパッタリング速度 dz/dt は次式で与えられる[34]。

$$\frac{dz}{dt} = \frac{DSj_p}{e} \quad (26)$$

$$D = \frac{M}{\rho N_a} \quad (27)$$

ここで、 S はスパッタリング収率(atoms/ion)、 j_p はイオン電流密度($A\cdot m^{-2}$)、 e は電気素量($1.602 \times 10^{-19} C$)、 M はモル重量($kg\ mol^{-1}$)、 ρ は密度($kg\ m^{-3}$)、 N_a はアボガドロ数である。

したがって、スパッタリング速度から時間 t 経過した後に実際にスパッタリングされた量 $z(t)$ は

$$z(t) = \int_0^t \frac{dz}{dt} dt \quad (28)$$

で求められる。

スパッタリング収率 S は物質に依存するばかり

でなく、照射するイオン種、エネルギーや角度によっても異なる。したがって、スパッタリング速度もその影響を強く受ける。さらに、(26)式から明らかのように、同じ物質であっても密度の影響も受ける。そこで、現実的にスパッタリング速度を算出するためには測定対象試料と同様な測定条件にした上で、1) 既知の膜厚をもった同一物質からなる参照試料のスパッタリング時間を測る、2) 一定時間スパッタリングを行い生成したクレーターの深さを触針式表面粗さ計で実測する、のいずれかの方法で測定しなければならない。

前者の方法では膜厚既知の参照試料をすべての材料について用意する必要があり、現実的ではない。一方後者の方法は簡便ではあるが、現実的にはクレーターの大きさによるが、平坦面を出すことが難しいことが多い。そこで、茂木らはメッシュを使う簡便な方法を提案している[35]。Fig.26に測定の概略図を示す。下図の測定結果から分かるように、この方法では平坦な面が確実に得られるのですぐにスパッタリング速度が「測定深さ(nm)/スパッタリング時間(min)」から求められる。

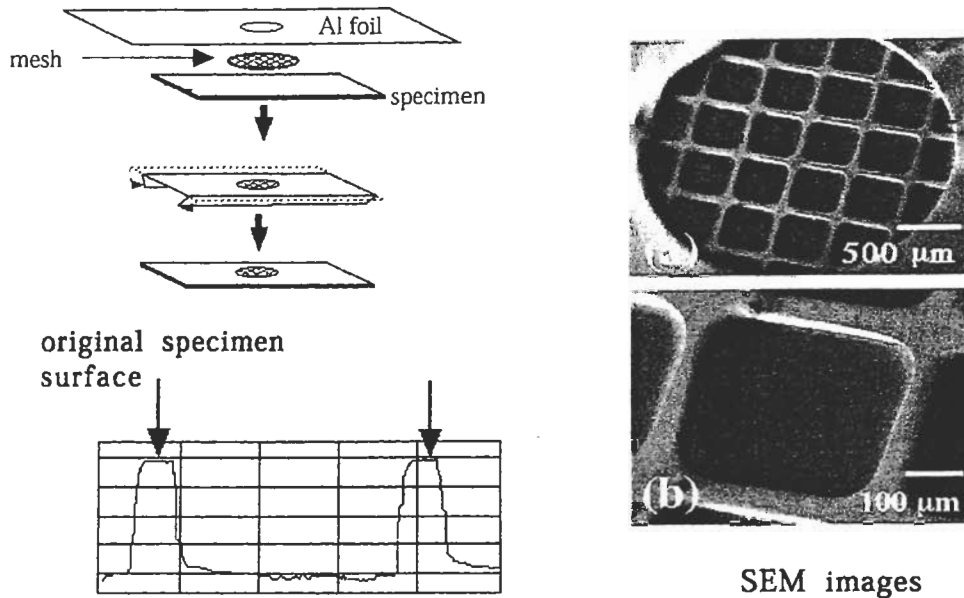


Figure 26. An illustration of measurement of sputtered depth with mesh method proposed by Suzuki and Mogi [35].

日常的な分析では上記の方法でスパッタリング速度を決定し、データベースを作成しておくといよい。また、簡便的に深さを SiO_2/Si (100nm)のスパッタリング速度から換算して測定深さ(SiO_2 換算深さ)として表示することが多いが、誤差が大きく単なる目安と考えるべきである。

7. 角度分解法による深さ方向分析

最後にイオンスパッタリングを用いない深さ方向分析について簡単にのべる。

イオンスパッタリング法による深さ方向分析は表面偏析、アトムキッキングなどの試料の変質をさけることは難しい。特に表面近傍の評価は難しい。このような場合に角度分解法は有効である。この方法はXPSでは日常的に広く用いられている方法であるが、AESでは装置の制約上あまり用いられなかった。しかし、半球型分光器を備えたAESが普及してきたことにより、実用的に用いられるようになってきている。

原理は、検出器の角度を変え、見かけ上の脱出

深さを変えて深さ方向の情報を得るものである。検出角度を試料法線から大きくとると、表面層の元素のみが検出されるようになる。すなわち、試料法線と検出器のなす角度を α とすれば、脱出深さ D は非弾性平均自由行程 λ を用いて以下のように表される。

$$D = \lambda \cos(\alpha) \quad (28)$$

この方法は、表面からおよそ95%の情報深さに相当する 3λ 位までの深さの分析を行うことができる。

検出角度 α のときのオージェ信号強度 $I(\alpha)$ は、深さ方向の元素の分布を $C(z)$ とすれば、

$$I(\alpha) \propto \int_0^{\infty} C(z) \exp\left(-\frac{z}{D}\right) dz \quad (29)$$

$$\approx \int_0^{\infty} C(z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos(\alpha)}\right) dz$$

とあらわされる。ここで D はオージェ電子の脱出深さ、 λ はIMFPである。この式では $C(z)$ と $I(\alpha)$ はラプラス変換の関係にあるので、深さ方向の濃度分布 $C(z)$ は(29)式を逆ラプラス変換することにより得

られる。実際にはマトリックス効果の影響も表れる上に、 $C(z)$ が単純な形でないとこの逆演算は非常に難しい。実用的には深さ方向の濃度分布 $C(z)$ のモデルを作り、(29)式に従い計算を行い、実測値と比較し、モデルを検証していくのがよい。

8. 参考文献

- [1] 吉原一紘、吉武道子、"表面分析入門"、p.48、裳華房(1997)。
- [2] 荻原俊弥、田沼繁夫、分析化学、41, T157 (1992)。
- [3] 荻原俊弥、田沼繁夫、分析化学、39, 277 (1990)。
- [4] 大西孝治、堀池靖浩、吉原一紘編、"固体表面分析I"、p.127、講談社サイエンティフィック(1995)。
- [5] M. Tanemura, S. Fujimoto, F. Okuyama: Surf. Sci., 230, 283 (1990)。
- [6] J. Fine, P.A. Lindfors, M. E. Gorman, R.L. Gerlach, B. Navinsek, D.F. Mitchell, G.P. Chambers: J. Vac. Sci. Technol. A(3), 1413 (1985)。
- [7] 松永史子、柿林博司、川瀬進、永田文男、学振141委員会第53回研究会資料No.587 (1987)。
- [8] M.P. Seah, C.P. Hunt: Surf. Interface Anal., 5, 33 (1983)。
種村真幸、磯谷彰男、藤本茂時、奥山文雄、学振141委員会第60回研究会資料No.671 (1989)。
- [9] A. Zalar: Thin Solid Films, 124, 223 (1985)。
- [10] 志水隆一、姜熙載:"イオン励起のスペクトロスコープとその応用"(合志陽一、前田浩五郎、佐藤公隆編)、学会出版センター(1987)。
- [11] 志水隆一、姜熙載:"イオン励起のスペクトロスコープとその応用"(合志陽一、前田浩五郎、佐藤公隆編)、p.39 (1987) (学会出版センター)。
- [12] G. Betz, G. K. Wehner: "Sputtering by Particle Bombardment II (Ed. R. Behrisch)", Topics in Applied Physics Vol. 52, Springer, Berlin (1983)。
- [13] 荻原俊弥、田沼繁夫、長沢勇二、池尾信行、13, 472 (1992)。
- [14] T. Ogiwara, S. Tanuma, Y. Nagasawa, N. Ikeo, Microbeam Anal., 2, 133 (1993)。
- [15] W. H. Kirchhoff, G. P. Chambers, and J. Fine: J. Vac. Sci. Technol. A(4), 1666 (1986)。
- [16] 荻原俊弥、学位論文(名古屋工業大学、1999)。
- [17] T. Kitada, T. Harada, S. Tanuma: Appl. Surf. Sci., 100/101, 89 (1996)。
- [18] S. Hofmann: J. Surf. Anal., 2, 79 (1996)。
- [19] S. Hofmann: Surf. Interface Anal., 21, 673 (1994)。
- [20] S. Hofmann: J. Vac. Sci. Technol. A16, 1096 (1998)。
- [21] S. Hofmann: Proceedings of the 5th International Symposium on Advanced Physical Fields; Fabrication and Characterization of Atomic Scale Structures, p.563, NIRM (2000)。
- [22] 南 茂夫編著,"科学計測のための波形データ処理"(1986)。(CQ出版)
- [23] 荻原俊弥、田沼繁夫、表面科学、13, 606 (1991)。
- [24] 田沼繁夫、原田朋子、ぶんせき、613 (1993)。
- [25] 関根哲、安藤善之、真空、30, 538 (1987)。
- [26] 山本善之、小山建夫 共訳,"非線形最適化問題"、p.23 (1978) (培風館)。
{J. Kowalik, M. R. Osborne: "Methods for Unconstrained Optimization Problems". (1968), (Elsevier, New York)}。
- [27] E.R. Malinowski: "Factor Analysis in Chemistry", Second Edition, (1991), John Wiley & Sons。
- [28] 尾関徹; ぶんせき、252 (1991)。
- [29] 藤田大介、吉原一紘、表面科学、13, 286 (1992)。
- [30] 北田隆行、原田朋子、田沼繁夫、J. Surf. Anal., 6, 209 (1999)。
- [31] 諸橋智彦、星孝弘、ぶんせき、292 (1995)。
- [32] J.M. Walls, D. D. Hall, D.E. Sykes, Surf. Interface. Anal., 1, 204 (1979)。
- [33] S. Hofmann: Surf. Interface Anal., 8, 87 (1986)。

- [34] 日本表面科学会編、” X線光電子分光法”、
p.190 丸善 (2000)
- [35] 茂木カデナ、鈴木峰晴, J.Surf. Anal. Vol6, No2,
230 (1999).