

2020年11月19日(木)

C会場

マイクロビームアナリシス技術部会

[1Ca] マイクロビームアナリシス技術部会

座長：白木 将・二宮 啓

09:30 ~ 12:15 C会場

[1Ca03] 原子分解能ホログラフィー顕微鏡の開発

○大門寛¹⁾, 桃野浩樹²⁾, 松田博之³⁾, TthLszl⁴⁾, 益田有⁵⁾, 小粥啓子⁵⁾, 竹内走一郎⁶⁾, 橋本由介⁶⁾, 松下智裕⁶⁾
(¹⁾豊田理研, ²⁾米子高専, ³⁾分子研, ⁴⁾デブレツェン大, ⁵⁾(株)アプロ, ⁶⁾奈良先端大)

09:30 ~ 10:00

[1Ca05] 飛躍的な発展を遂げる SIMS法の展望 有機・生体高分子分野への新展開

○松尾二郎¹⁾ (¹⁾京大院工)

10:00 ~ 10:30

[1Ca08] 電子顕微鏡によるミクロン/ナノスケール3次元計測の進展

○山崎順^{1,2)} (¹⁾阪大超高圧電顕センター, ²⁾名大未来材料・システム研)

10:45 ~ 11:15

[1Ca10] 鉄鋼試料中の水素拡散評価のためのマルチモーダルデータ解析

秋山智美¹⁾, 鈴木 菜摘¹⁾, 山岨 崇之¹⁾, 宮内 直弥²⁾, 板倉明子²⁾, ○青柳里果¹⁾ (¹⁾成蹊大理工, ²⁾物材機構表面物理計測グループ)

11:15 ~ 11:30

[1Ca11S] 二種類の有機物質積層試料の TOF-SIMS デプスプロファイルにおける情報エントロピーを利用した界面評価

○溝道桂介¹⁾, 山岨崇之¹⁾, 青柳里果¹⁾ (¹⁾成蹊大理工)

11:30 ~ 11:45

[1Ca12S] 自己符号化器(auto encoder)を用いた高分子試料の TOF-SIMS データ解析

○伊藤克¹⁾, 山岨崇之¹⁾, 青柳里果¹⁾ (¹⁾成蹊大理工)

11:45 ~ 12:00

[1Ca13] 二次電子スペクトルの微細構造 その6：低速オージェ電子の寄与

○橋本哲¹⁾, 櫻田委大¹⁾, 後藤敬典²⁾, 田沼繁夫²⁾, 永富隆晴³⁾ (¹⁾JFEテクノロジー, ²⁾物材機構, ³⁾旭化成(株))

12:00 ~ 12:15

マイクロビームアナリシス技術部会

[1Ca] マイクロビームアナリシス技術部会

座長：白木 将・二宮 啓

2020年11月19日(木) 09:30 ~ 12:15 C会場

[1Ca03] 原子分解能ホログラフィー顕微鏡の開発

○大門寛¹⁾, 桃野浩樹²⁾, 松田博之³⁾, TthLszl⁴⁾, 益田 有⁵⁾, 小粥啓子⁵⁾, 竹内走一郎⁶⁾, 橋本由介⁶⁾, 松下智裕⁶⁾ (¹⁾豊田理研, ²⁾米子高専, ³⁾分子研, ⁴⁾デブレツェン大, ⁵⁾(株)アプロ, ⁶⁾奈良先端大)
09:30 ~ 10:00

[1Ca05] 飛躍的な発展を遂げる SIMS法の展望 有機・生体高分子分野への新展開

○松尾二郎¹⁾ (¹⁾京大院工)
10:00 ~ 10:30

[1Ca08] 電子顕微鏡によるミクロン/ナノスケール3次元計測の進展

○山崎順^{1,2)} (¹⁾阪大超高压電顕センター, ²⁾名大未来材料・システム研)
10:45 ~ 11:15

[1Ca10] 鉄鋼試料中の水素拡散評価のためのマルチモーダルデータ解析

秋山智美¹⁾, 鈴木 菜摘¹⁾, 山岨 崇之¹⁾, 宮内 直弥²⁾, 板倉 明子²⁾, ○青柳里果¹⁾ (¹⁾成蹊大理工, ²⁾物材機構表界面物理計測グループ)
11:15 ~ 11:30

[1Ca11S] 二種類の有機物質積層試料の TOF-SIMSデプスプロファイルにおける情報エントロピーを利用した界面評価

○溝道桂介¹⁾, 山岨崇之¹⁾, 青柳里果¹⁾ (¹⁾成蹊大理工)
11:30 ~ 11:45

[1Ca12S] 自己符号化器(auto encoder)を用いた高分子試料の TOF-SIMSデータ解析

○伊藤克¹⁾, 山岨崇之¹⁾, 青柳里果¹⁾ (¹⁾成蹊大理工)
11:45 ~ 12:00

[1Ca13] 二次電子スペクトルの微細構造 その6：低速オージェ電子の寄与

○橋本哲¹⁾, 櫻田委大¹⁾, 後藤敬典²⁾, 田沼繁夫²⁾, 永富隆晴³⁾ (¹⁾JFEテクノリサーチ, ²⁾物材機構, ³⁾旭化成(株))
12:00 ~ 12:15

原子分解能ホログラフィー顕微鏡の開発

○大門 寛^{1*}, 桃野浩樹², 松田博之³, László Tóth⁴, 益田 有⁵, 小粥啓子⁵,
竹内走一郎⁶, 橋本由介⁶, 松下智裕⁶

¹豊田理化学研究所, ²米子工業高等専門学校, ³分子科学研究所, ⁴デブレツェン大学, ⁵(株)アプロコ,
⁶奈良先端科学技術大学院大学

Development of atomic-resolution holography microscope

○Hiroshi Daimon^{1*}, Hiroki Momono², Hiroyuki Matsuda³, Laszlo Toth⁴, Yu Masuda⁵, Keiko Ogai⁵,
Soichiro Takeuchi⁶, Yusuke Hashimoto⁶, Tomohiro Matsushita⁶

¹Toyota Physical and Chemical Research Institute, ²NIT, Yonago College, ³Institute for Molecular Science, ⁴Univ.
Debrecen, ⁵APCO Ltd., ⁶Nara Institute of Science and Technology (NAIST)

半導体中のドーパントのように機能材料中で孤立した原子の周りの 3 次元原子配列を知ることは、ドーパントの機能解明に基本的に重要であるが、周期性を持たないために通常の X 線回折の手法が使えず、構造が分からないまま試行錯誤で開発が進められていた。「原子分解能ホログラフィー」は、このような孤立原子周りの 3 次元原子配列が直接解析できる強力な手法である。科研費新学術領域研究「3D 活性サイト科学」で大きく進展した¹⁾。特に、高いエネルギー分解能で測定した価数分解局所構造の知識は、活性ドーパントと不活性ドーパントの解明を可能にし、機能材料の開発に必須である。しかし、これまでのホログラフィー測定には放射光が必要であり、産業現場での解析は不可能であった。また、従来の二次元分析器では、価数分解した電子だけの二次元角度分布を表示できるだけのエネルギー分解能が無かった。

本研究において開発している「原子分解能ホログラフィー顕微鏡」を Fig. 1 に示す。高いエネルギー分解能を持つ二次元分析器 Compact DELMA と、走査電子顕微鏡機能を持つ小型電子線鏡筒 (APCO 社 MINI-EOC) とを組み合わせたものである。ナノ領域を走査電子顕微鏡で確認して、そのナノ領域の中の孤立原子の周りの構造をホログラフィーで直視することができる。

Compact DELMA は、減速比可変広角対物レンズ、エネルギー分析器、投影レンズ、蛍光スクリーンから構成されている。減速比可変広角対物レンズは今回新たに発明した²⁾ものであり、 $\pm 50^\circ$ の広い立体角に放

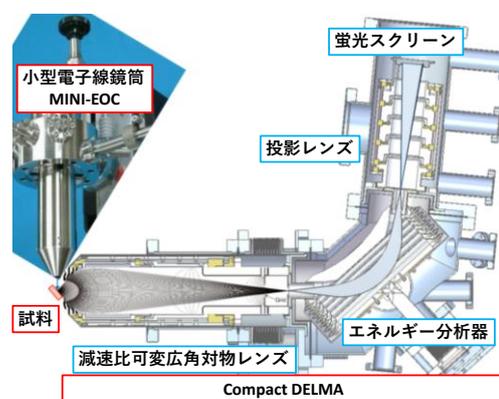


Fig. 1. 原子分解能ホログラフィー顕微鏡

出された電子を一度に取り込み、運動エネルギーを入射時の 1/5 から 1/20 に減速して、エネルギー分析器に導入することができる。減速しているため、高エネルギー分解能のホログラムが取れ、細いビームとしてエネルギー分析器に入射しているので、 $\pm 50^\circ$ の全ての電子を一度に分析でき、広い角度に渡る高エネルギー分解能のホログラムを一度に蛍光スクリーン上に表示できる。減速比可変広角対物レンズと投影レンズだけでも広角部分の分析器として使用できる³⁾。

文 献

- 1) H. Daimon, Jpn. J. Appl. Phys. 59, 010504 (2020). STAP REVIEW: Frontier of active site science: new insights on material functions.
- 2) H. Matsuda, L. Tóth, and H. Daimon, Rev. of Scientific Instruments 89, 123105 (2018). (特許出願中)
- 3) H. Momono, H. Matsuda, L. Tóth, H. Daimon, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 18, 1-5 (2020).

*E-mail: daimon@toyotariken.jp

飛躍的な発展を遂げる SIMS 法の展望 有機・生体高分子分野への新展開

○松尾 二郎

京都大学大学院工学研究科附属量子理工学教育研究センター

Current Status and Future Prospect of SIMS: From Organic Materials to Biological Materials

○Jiro Matsuo

Kyoto University

物質にイオンを衝突させると表面から2次イオンが放出される。この2次イオンを質量分析する手法をSIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)と呼び、表面を高感度に分析する手法として活用されてきた。高感度という特徴を持つSIMS法は、半導体の不純物分析技術として広く用いられている。

数 keV のモノマーイオンを用いる通常の SIMS 法では、1 次イオン(プローブイオン)により表面分子が壊されてしまうという問題があり、有機材料の分析には1 次イオン量を極端に減らし表面の有機分子が壊れる前に2次分子イオンを質量分析する必要があった。この手法は、Static-SIMS 法がと呼ばれ、飛行時間型質量分析技術(TOF)と組み合わせた TOF-SIMS 法が有機材料分析に広く用いられている。

最表面の分子情報を取得できるというユニークな特徴を持っているため、有機材料分析法として様々な分野で実用化されている。2 次分子イオンを質量分析し評価するため、組成情報だけでなく分子情報など詳細な化学情報を取得することができる。このため、SIMS 法は、半導体分野だけでなく有機分子の分析手法として、様々な分野の研究開発に広く用いられている。

一方、近年大きく発展している有機半導体や機能性有機分子などを用いた有機多層膜などを表面だけでなく、深さ方向分析できる手法が求められている。等価的に低エネルギーのイオンビームであるクラスターイオンビームを1次イオンとして用いることで、表面の有機分子を壊すことなくスパッタできることが示され、C₆₀ や Ar クラスターイオンビーム(GCIB:Gas Cluster Ion Beam)が、近年広く用いられてきた。これらの新しいイオンビームはスタティックリミットが殆

どなく高いドーズ量でも SIMS 測定できるという特色があり、高感度化が実現されている。

さらに、2 次イオンの質量分析法としても、これまでの入射イオンをパルス化して計測する TOF 法だけでなく、クラスターイオンをパルス化することなく連続入射ビームとして用いることができる新しい質量分析技術の導入も進んでいる。高質量分解能を有する Orbitrap 法や垂直引き出し型の TOF 法など最新の質量分析法により、これまでには得られなかった情報を得ることが可能となってきた。このように飛躍的な発展を遂げる 2 次イオン質量分析法は半導体から有機材料、生体高分子まで応用分野を拡げており、深さ方向分析から質量イメージング、さらには3次元分布の可視化など新たな分野へも展開している。

しかし、2 次イオン収量の飛躍的向上やサブミクロン以下の高空間分解能質量イメージング技術など取り組むべき課題は多い。また、3次元質量イメージング技術の実現により大量(TB 級)のデータを如何に処理するかという解析技術も重要なテーマとなってきた。

講演では、近年の SIMS 技術の飛躍的発展を支えるイオンビームや先端質量分析法を紹介し、今後取り組むべき技術課題や本技術の持つ将来展望について議論したい。

電子顕微鏡によるミクロン/ナノスケール3次元計測の進展

山崎 順^{1,2}¹大阪大学 超高压電子顕微鏡センター, ²名古屋大学 未来材料・システム研究所

Progress of micro/nanometer-scale three-dimensional measurements by electron microscopes

Jun Yamasaki^{1,2}¹Osaka University, ²Nagoya University

透過電子顕微鏡は高い空間分解能で物質を観察できる計測装置であるが、透過電子を用いた結像を行う関係上、基本的には対象物の2次元投影情報を得ることになる。透過電子を用いて3次元構造を観察する代表的な手法は電子線トモグラフィーである。医療でも用いられるX線CTと同じ原理に基づき、様々な方位の投影像(傾斜シリーズ)をもとに、ナノ~ミクロンスケールの3次元再構成を行う手法である。

トモグラフィー成立には2つの前提条件が有るが、電子線トモグラフィー実験においてはそのどちらも満たしていない場合が多く、今なお問題点の克服とさらなる手法の高度化が弛むことなく取り組まれている。1つ目の要件は±90度全方向に渡る傾斜シリーズの取得であるが、電子顕微鏡内での試料設置スペースの狭さ、試料ホルダー形状、試料担持方法などの制約により、一般には±70程度の範囲でしか観察できない。これに起因する「情報欠落問題」の解決は、手法興隆の黎明期から長年に渡り取り組まれており、様々な全角傾斜可能な試料ホルダーや試料加工方法の提案が行われてきた。我々のグループにおいても集束イオン研磨装置によるピラー形状加工プロセスや電子線デポによるピックアッププロセスとスムーズに接続可能な試料ホルダーを開発し、超高压電子顕微鏡内でのミクロンサイズ物質¹⁾、200kV電顕内での100nmスケール物質の正確な3次元形状再構成²⁾を確立してきた。

その過程で明らかとなったさらなる課題が、2つ目の要件である「密度の積分投影と比例した像コントラスト」取得の困難性である。一般に物質内での電子線多重散乱の影響により、電子顕微鏡像コントラストは厚さ増加に対して非線形な変化を示し、その関数形は未解明であった。この影響で再構成密度のアーティファクトが出現する(Fig. 1)^{1,3)}。我々は電子線加速電圧や絞り径などの結像条件の影響について系統的な測

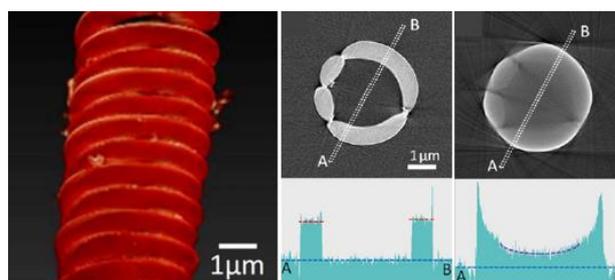


Fig. 1. 超高压電子顕微鏡トモグラフィーによるカーボンマイクロコイルの3次元観察¹⁾。結像条件によっては密度のアーティファクトが出現(中央図と右図)。

定を積み重ねることにより、TEM像およびSTEM像の厚さ変化を統一的に記述できる関数を導出することに成功した⁴⁾。この関数は結像条件に依存する3つのパラメーターを含む形をしているが、3次元再構成結果のTotal Variation値を指針とするイタレーション最適化により、形状だけでなく密度も正しい3次元再構成結果を得る手法の開発に成功した。

電子線トモグラフィーの弱点の一つは、計測時間の長さと共に伴うビーム損傷の蓄積である。これらを軽減する手法として、近年普及しつつある電子顕微鏡用高速カメラを用いた高速トモグラフィーへの取り組みも進めている。従来0.5-3時間程度かかる計測が僅か15秒で行えるようになり、その場観察への展望が開けてきている。また傾斜シリーズの代わりに焦点位置シリーズを取得し、電子顕微鏡像の結像特性を考慮して電子線透過方向の高さ位置情報を得る手法の開発にも取り組んでおり、金属ナノ粒子の3次元分布を1分程度の計測で再構成することにも成功している。

文 献

- 1) J. Yamasaki, *et al.*: *Microscopy* **63**, 345 (2014).
- 2) J. Yamasaki, *et al.*: to be submitted.
- 3) J. Yamasaki, *et al.*: *Philos. Mag.* **84**, 2819 (2004).
- 4) J. Yamasaki, *et al.*: *Ultramicroscopy* **200**, 20 (2019).
- 5) J. Yamasaki, *et al.*: *Ultramicroscopy* **151**, 224 (2015).

鉄鋼試料中の水素拡散評価のためのマルチモーダルデータ解析

○秋山 智美¹, 鈴木 菜摘¹, 山嵜 崇之¹, 宮内 直弥², 板倉 明子², 青柳 里果^{1*}

¹成蹊大学大学院理工学研究科, ²物質・材料研究機構・表界面物理計測グループ

Multimodal data analysis for the evaluation of hydrogen diffusion in steel

○Tomomi Akiyama¹, Natsumi Suzuki¹, Takayuki Yamagishi¹, Naoya Miyauchi², Akiko N. Itakura² and Satoka Aoyagi^{1*}

¹ Faculty of Science and Technology, Seikei University, ² Surface Physics and Characterization Group, National Institute for Materials Science

1. はじめに

金属材料内部に侵入した水素が材料の亀裂や破壊を引き起こす水素脆化が問題となっている。水素脆性を解明するには、鋼試料中の水素の存在位置を、結晶構造やその方位と関連付けて可視化することが重要である。電子遷移誘起脱離法 (ESD) から鉄鋼試料の水素分布の経時変化の画像が得られる。走査型電子顕微鏡 (SEM) や後方散乱電子回折 (EBSD) からは、結晶構造や結晶方位がわかる。本研究では鉄鋼試料における水素分布と結晶構造の関係を調べるため、複数手法から得られた測定データを融合して、マルチモーダルなデータとして解析する。

2. 実験方法

試料は加工転位を入れたステンレス SUS304 鋼で、試料背面から水素を供給し、試料を介して表面に透過した水素分布を電子遷移誘起脱離法 (ESD) で測定[1-3]した。同一試料を SEM および後方散乱電子回折 (EBSD) で測定した。水素分布の経時変化を 65 時間に渡って計測し 5 時間ごとの ESD 像 13 枚と、同一試料の SEM 像、および FCC 構造に着目した EBSD 像を融合させて (イメージフュージョン) 解析をした。

イメージフュージョン[1]では、Matlab のイメージレジストレーション[4]を用いて位置合わせを行った。フュージョンしたデータを主成分分析で解析し、さらに、SEM 像や EBSD 像と関連する ESD 像を L₁ 正則化に基づいて group LASSO (least absolute shrinkage and selection operator) を用いて選出した。

3. 結果と考察

Fig.1 に ESD データと SEM データを融合させて主成分分析で解析した結果の主成分得点分布図を示す。

これまでの研究では、ESD データと SEM データと融合させることで水素透過速度と結晶構造との関係に関する一定の知見[1, 2]が得られているが、本研究では、ESD 像と SEM 像に加えて同一試料の EBSD による分析結果も融合して解析した結果から、水素分布と特定の結晶構造との関係がより詳細に示された。

PC1(57.16%) PC2(7.62%) PC3(6.29%)

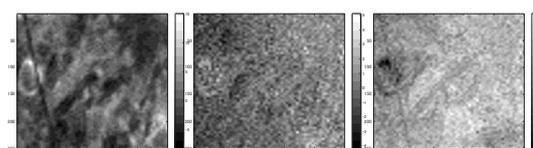


Fig.1. ESD 像と SEM 像を融合させたデータでの主成分得点分布図

文 献

- 1) T. Akiyama, N. Miyauchi, A. N. Itakura, T. Yamagishi, and S. Aoyagi: J. Vac. Sci. Technol. B. **38**, 034007 (2020).
- 2) N. Miyauchi, K. Hirata, Y. Murase, H. A. Sakaue, T. Yakabe, A. N. Itakura, T. Gotoh, S. Takagi: Scripta Materialia. **144**, 69-73 (2018).
- 3) N. Miyauchi, T. Iwasawa, Y. Murase, T. Yakabe, M. Kitajima, S. Takagi, T. Akiyama, S. Aoyagi, A. N. Itakura: Applied Surface Science. **527**, 146710 (2020).
- 4) <https://jp.mathworks.com/help/images/image-regISTRATION.html> (最終アクセス 2020年6月18日)

*E-mail: aoyagi@st.seikei.ac.jp

二種類の有機物質積層試料の TOF-SIMS デプスプロファイルにおける 情報エントロピーを利用した界面評価

○溝道 桂介¹, 山嵜 崇之¹, 青柳 里果^{1*}
¹成蹊大学理工学部

Evaluation of organic layer interfaces for TOF-SIMS depth profiles using information entropy

○Keisuke Mizomichi¹, Takayuki Yamagishi¹ and Satoka Aoyagi^{1*}

¹Graduate of Science and Technology, Seikei University

1. はじめに

生体試料を含む多くの試料で化学情報を維持した三次元測定が可能な飛行時間形二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) は多くの分野で様々な試料評価への応用が期待されている。しかし、共存物質によるマトリックス効果[1-4]により、分析結果が複雑化してしまい、定量や界面評価が困難になる課題もある。マトリックス効果の補正方法も提案[1]されているが、補正の適用にはある程度濃度応答性のある二次イオンが必要であり、必ずしも得られるとは限らない。本研究では、二種類の有機物質積層試料における定量や界面評価について、情報エントロピーの応用の可能性を検討した。

2. 実験方法

モデル試料として、VAMAS[1]で用いられた二種類の有機物質積層試料である Irganox1010 (C₇₃H₁₀₈O₁₂, M.W. 1177.63)と Irganox1098 (C₄₀H₆₄N₂O₄, M.W. 636.95) との積層試料と、Irganox1010 と Fmoc-pentafluoro-L-phenylalanine, (C₂₄H₁₆F₅NO₄, M.W. 477.10)との積層試料を用いた。これらの試料を一次イオン源に Bi₃⁺⁺、スパッタリングイオン源に Ar₁₀₀₀⁺を用いて TOF-SIMS (TOF.SIMS. 5)で正・負二次イオンのデプスプロファイルを測定[2]した。

情報エントロピーは、下記式で計算される。

$$S = - \sum p \log_2 p$$

本研究での TOF-SIMS データの場合は、それぞれのデプスプロファイルから、各二次イオンピーク強度を総二次イオン強度で割った値をその二次イオンが検出される確率として情報エントロピーの値を算出した。

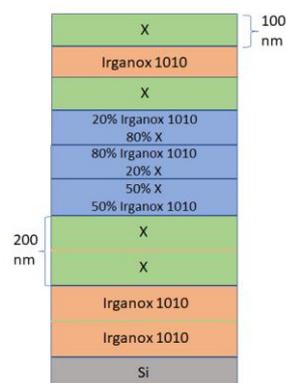


Fig.1. Schematic of two-organic mixed layer sample

3. 結果と考察

界面や安定層での二次イオン強度と情報エントロピーの値の対応を評価した。界面および混合状態変化に応じて、情報エントロピーの変化が見られることが示唆され、二次イオンピークのみではわかりにくかった界面や混合状態に関する情報が得られる可能性が示された。

文 献

- 1) A.G. Shard, R. Havelund, S.J. Spencer, et al., J. Phys. Chem. B, **119**(33), 10784-10797 (2015).
- 2) K. Takahashi, S. Aoyagi and T. Kawashima: Surf. Interface Anal., **49**, 721-727 (2017).
- 3) S. Nakano, T. Yamagishi, A. Porty, M. Dürr, H. Iwai, T. Kawashima, and Satoka Aoyagi, Biointerphases, **13**, 03B403 (2018).
- 4) K. Mizomichi, T. Yamagishi, T. Kawashima, M. Dürr, and S. Aoyagi, Biointerphases, **15**, 021008 (2020).

*E-mail: aoyagi@st.seikei.ac.jp

自己符号化器(autoencoder)を用いた高分子試料の TOF-SIMS データ解析

○伊藤 克¹, 山岬 崇之¹, 青柳 里果^{2*}¹成蹊大学理工学部

Evaluation of TOF-SIMS data of three-polymer layers using autoencoder

○Masaru Ito¹, Takayuki Yamagishi¹ and Satoka Aoyagi^{1*}¹Graduate of Science and Technology, Seikei University

1. はじめに

TOF-SIMS は 100 nm 程度の高空間分解能で化学イメージングが可能な高感度表面分析法だが、分子のフラグメント化やマトリックス効果の影響によって、質量スペクトルが複雑で解釈が難しい場合が多く、これまで多変量解析などデータ解析法の応用[1,2]がされてきた。TOF-SIMS データの解析において、多変量解析には、主成分分析 (principal component analysis; PCA) や、多変量スペクトル分解 (multivariate curve resolution; MCR) が用いられてきたが、これらは線形的なモデルであり、非線形現象であるマトリックス効果など、複雑な試料に対応できない。そこで本研究では、近年注目されている人工ニューラルネットワークを用いた。教師なし手法の一つであり、非線形的なモデルの作成が可能な自己符号化器(autoencoder)[3]を用いて、TOF-SIMS で得られた 4 層の高分子データの抽出、分類をすることによって、TOF-SIMS データの解析における自己符号化器の有用性を評価した。

2. 実験方法

3 種類の高分子 polyethylene terephthalate (PET), polystyrene(PS), polycarbonate(PC)を4層に重ねた試料の TOF-SIMS データ[1]をモデル試料データとした。自動検索した 507 個の質量ピークの各ピクセルでの二次イオン強度を 507×16384 行列データとして数値化した。データ前処理として、各ピクセルでの総二次イオン強度による規格化、全スペクトルにおける最大強度ピークによる規格化、標準化、ポアソンスケールリングなどを行なったデータを用意した。

自己符号化器による解析は Tensor Flow, Python 及び、Deep Learning Toolbox, MATLAB (Mathworks Inc.) 上で行った。Matlab の Deep Learning Toolbox による自

己符号化器では、スパース正則化が含まれているため、正則化の有無を比較するために、Python 上では、正則化なしの条件で解析した。

3. 結果と考察

自己符号化器によって分類された特徴の例を Fig. 1. (b)に示す。

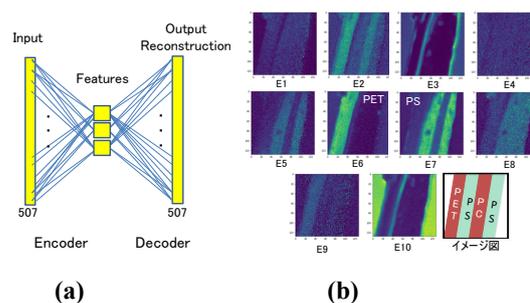


Fig.1. (a) Schematic model of autoencoder, (b)the features extracted by autoencoder (field of view: 300 μ m)

高分子を分類するために最適なデータ前処理法、伝達関数、ハイパーパラメータの設定などを検討した結果、自己符号化器を用いても、以前の多変量解析による解析結果[1]と同様に、3種類の高分子が別々に分類できることが示され、TOF-SIMS データの解析において、自己符号化器は有用であることが示された。

文 献

- 1) Y. Yokoyama, T. Kawashima, M. Ohkawa, H. Iwai and S. Aoyagi, Surf. Interface Anal., **47** 439 (2015).
- 2) M. Ito, Y. Kuga, T. Yamagishi, M. Fujita and S. Aoyagi: Biointerphases **15**, 021010 (2020)
- 3) K. Matsuda and S. Aoyagi: Biointerphases **15**, 021013 (2020).

*E-mail: aoyagi@st.seikei.ac.jp

二次電子スペクトルの微細構造 その6：低速オージェ電子の寄与

○橋本哲¹, 櫻田委大¹, 後藤敬典², 田沼繁夫², 永富隆清³¹JFE テクノリサーチ (株), ²物質・材料研究機構, ³旭化成 (株)

Fine structure of spectrum of secondary electron, 6: contribution of Auger electron

○S. Hashimoto¹, T. Sakurada¹, K. Goto², S. Tanuma² and T. Nagatomi³¹JFE Techno Research, ²NIMS, ³Asahi Kasei

1. はじめに

2kV 程度以下の加速電圧での二次電子像コントラストには不明な点が未だ多い。我々は、対数表現したスペクトルの微分(DLS とする)には、(1)式の様にかスケード過程で発生する二次電子の微細構造 $N(E)$ を生成する因子 $\phi(E)$ が現れることを示した¹⁾。

$$\frac{d \ln(N(E))}{d \ln(E)} = -\gamma - E \frac{\phi(E - E_0)}{1 + \frac{Cex}{T} r_E^{E_{max}} \phi(E - E_0)} \cdot dE \quad (1)$$

カスケード過程による二次電子スペクトル微細構造には、プラズモンが崩壊した電子²⁾以外に、低エネルギーオージェ電子の寄与も重要であるものの、数 10eV 以下のオージェ電子の同定は不十分であった。しかし、加速電圧を変えた時のオージェ電子の出現電位から、その寄与を決定できるものと考えられる。そこで、この領域の二次電子の微細構造を解釈するため、50eV 以下にはオージェ電子が存在しない Al と、計算により存在すると考えられている Ti について加速電圧を変えた時の DLS スペクトルを解析した。

2. 結果

利得が絶対的な CMA を用いて Al と Ti の電子分光スペクトルを 10 から 5000 V まで加速電圧を変えて計測した。

測定した Al と Ti の DLS スペクトルを EELS スペクトルと合わせて Fig.1 に示す。Coghlan と Clausing による計算³⁾により、数 10eV 以下の領域に見られる Al L_3VV オージェ電子はイオン化ポテンシャル(73 V)より高い加速電圧の 150 V 以上で出現しており、100 V 以下ではオージェ電子の寄与はほとんど無いものと思われる。二次電子のスペクトルとしては、プラズモンの崩壊に伴う二次電子に帰属される^{1,2)}

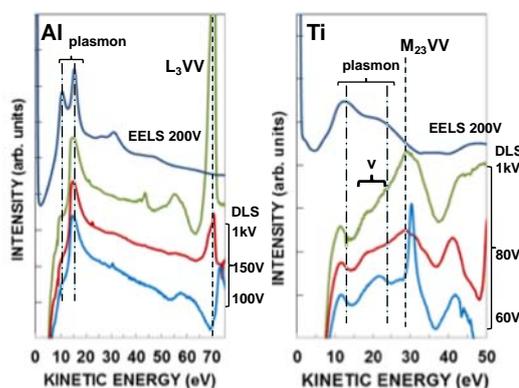


Fig.1. Energy distributions of secondary electrons obtained as differential logarithm of $N(E)$, DLS, and EELS for Al and Ti. The acceleration voltages are displayed. v: possibly unoccupied state. The origin of the energy scale is the Fermi level.

ピークのみ見られ、その他の構造はほとんど無い。

Ti については、オージェ電子は 15, 20, 29, 47 eV などに現れると計算されている³⁾のに対し、29 eV の $M_{23}VV$ 以外の成分は認められない。 $M_{23}VV$ オージェ電子はイオン化ポテンシャル(34 V)より高い 80 V の加速電圧で出現しており、60 V 以下ではほとんど認められない。60 V でのスペクトルには、EELS との比較からプラズモン崩壊由来以外の構造も認められる。明確ではないが、バンド間遷移などにより、空準位に励起された電子が緩和する際にカスケードを形成し、二次電子を生成した可能性がある。

文 献

- 1) S. Hashimoto et al., J. Surf. Anal., **26**, 186 (2019).
- 2) W. M. S. Werner et al., Phys. Rev., **B78**, 233403-1 (2008).
- 3) W. A. Coghlan and R. E. Clausing, Atomic Data, **5**, 317 (1973).