アルバックファイ PHI5000 VersaProbe Part 2 解析プログラム「MultiPak」マニュアル 東京大学工学系研究科 総合研究機構 ナノ工学研究センター X線実験室



図 0 MultiPak 初期ウィンドウ

PHI 5000 VersaProbe による測定データは,解析用ソフトウェア「MultiPak」で解析できる。この マニュアルでは「MultiPak」の使い方を記述する。

右下の「[9] Hide MultiPak ボタン」をクリックすると MultiPak のすべてのウィンドウを非表示に でき,「Show MultiPak ボタン」(再表示) に切り替わりる。下の「[11] データファイル切り替えボタ ン」は,複数のデータファイルを読み込んだ場合に,表示するデータファイルを切り替えるときにク リックする。

画面上にある,「[1] Open」(ファイルを開く),「[2] XY」(XY スケールを元に戻す),「[3] Fit」(カー ブフィットを行う),「[4] ID」(ピークの自動アサイン),「[5] %」(元素のモル比を定量する),「[6] H He」(周期律表を手前に表示する),などのボタンを頻繁に用いる。

付録 A [p.21] では帯電補正について,付録 B [p.23] では化学結合状態の同定について記述する。付録 C [p.25] ではインターネット上の NIST(National Institute of Standards and Technology)のデー タベースを利用する方法について,付録 D [p.29] では,2次元および3次元のグラフ描画用フリーウェ ア,GnuPlotのダウンロードとインストール,および使い方について記述する。

2022.09.28J_001 沖津康平 http://www.webpark1275.sakura.ne.jp/DynamicalTheory/

目次

光電子	スペクトルの解析	1
光電子	スペクトルの解析	1
1.1.1	スペクトルデータの読み込み.............................	1
1.1.2	ワイドスキャンスペクトルデータのピークアサイン	2
1.1.3	ナロウスペクトルによる元素の定量.........................	2
1.1.4	ピーク分離の開始	4
	1.1.4.1 Fit ボタンのクリック	4
	1.1.4.2 バックグラウンドの調整	4
	1.1.4.3 フィット曲線の作成	4
	1.1.4.4 フィット曲線の調整	4
	1.1.4.5 最小二乗フィットの実行	5
1.1.5	ピーク分離の最適化	5
	1.1.5.1 ガウシアンでのフィット	5
	1.1.5.2 ガウシアンとローレンツィアンでのフィット	5
	1.1.5.3 非対称フィット	5
1.1.6	帯電補正	7
1.1.7	化学結合状態の同定	7
複数元	素の化学状態の定量....................................	7
1.2.1	PET(ポリエチレンテレフタラート) について............	7
1.2.2	光電子スペクトルの読み込み..............................	7
1.2.3	炭素 1s スペクトルのピーク分離と定量	7
1.2.4	酸素 1s スペクトルのピーク分離と定量の追加	9
フィッ	ティングカーブの読み込みと描画..............................	10
1.3.1	分離されたフィッティングカーブの 'MultiPak' で読み込み	10
1.3.2	分離されたフィッティングカーブのアスキー形式でのエキスポート	11
1.3.3	分離されたフィッティングカーブのエクセルでの読み込みと描画	12
スパッ	タリングデータの解析	13
スパッ	タリングデータの解析	13
2.1.1	スパッタリングデータの読み込み	13
2.1.2	ナロウスペクトルの選択表示	14
	光電子 光電子 1.1.1 1.1.2 1.1.3 1.1.4 1.1.5 1.1.6 1.1.7 複数元 1.2.1 1.2.2 1.2.3 1.2.4 フィッ 1.3.1 1.3.2 1.3.3 スパッ スパッ スパッ 2.1.1 2.1.1 2.1.2	光電子スペクトルの解析 11.1 スペクトルアータの読み込み 11.2 ワイドスキャンスペクトルデータのピークアサイン 11.3 ナロウスペクトルによる元素の定量 11.4 ビーク分離の開始 11.4 ビーク分離の開始 11.4.1 Fit ボタンのクリック 11.4.2 バックグラウンドの調整 11.4.1 Fit ボタンのクリック 11.4.2 バックグラウンドの調整 11.4.3 フィット曲線の調整 11.4.4 フィット曲線の調整 11.4.5 最小二乗フィットの実行 11.5 ビーク分離の最適化 11.5.1 ボウシアンでのフィット 11.5.2 ボウシアンでのフィット 11.5.3 非対称フィット 11.5.3 非対称フィット 11.6 帯電補正 11.7 化学結合状態の同定 複数元素の化学状態の定量 12.1 12.1 PET(ボリエチレンテレフタラート)について 12.2 光電子スペクトルの読み込み 12.3 炭素 1s スペクトルのピーク分離と定量 12.4 酸素 1s スペクトルのピーク分離と定量の追加 フィッティングカーブの読み込みと描画 13.1 ク潮されたフィッティングカーブのアスキー形式でのエキスポート 13.3 分離されたフィッティングカーブのエクセルでの読み込みと描画 13.3 分離されたフィッティングカーブのホールングナークの正 スパッタリングデータの解析

2.1.3 モンタージュビュアーによる立体表示.... 15

	2.1.4	带電補正	16
	2.1.5	化学結合状態の同定	16
第 3章	マッピ	ングデータの解析	17
3.1	マッピ	ングデータの読み込み	17
3.2	単一ビ	ークマッピングデータの解析	17
3.3	複数ピ	ークによるマッピングデータの解析	18
	3.3.1	スペクトルレインジ指定によるマップの抽出	18
	3.3.2	マップ内の領域指定によるマップの抽出	19
付録 A	帯電補	正について	21
A.1	帯電補	正	21
	A.1.1	帯電補正の概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	21
	A.1.2	汚染物質による帯電補正	21
付録 B	化学結	合状態同定	23
B.1	化学結	ーーーーー 合状態の同定	23
	B.1.1	化学結合状態同定の概要	23
	B.1.2	化学結合状態同定の開始	$\frac{1}{23}$
	B.1.3	データベースのレインジ設定	$\frac{1}{23}$
	B.1.4	化学結合状態の同定	24
付録C	NIST(National Institute of Standards and Technology) のデータベース利用法	25
C.1	NIST	のデータベースへのアクセスについて	$\frac{-}{25}$
C.2	NIST	データベースの使い方................................	25
	C.2.1	NIST データベース内でのリンクの辿り方	$\frac{1}{25}$
	C 2 2	Si2n ピークの検索例	$\frac{-0}{26}$
	C.2.3	データベースのソート	$\frac{20}{27}$
	Caurd		20
	Gnupio		29 00
D.1	白いハ		29 20
D.2	ハーシ		30 ი1
D.3	バーシ	3 > 5.2.8 01 > 1 > 1 > 1 > 1 > 1 > 1 > 1 > 1 > 1	31
D.4	Gnupl	ot の使い方	33
	D.4.1		33
		D.4.1.1. 二次元のグラフ	33
		D.4.1.2. 三次元のグラフ : : : : : : : : : : : : : : : : :	33
	D.4.2	パラメーターをコマンドで指定するグラフ描画	34
		D.4.2.1. 二次元のグラフ	34
		D.4.2.2. 三次元のグラフ	34
		D.4.2.3. 線の色と太さの指定	35

41

	D.4.3.1. csv ファイルへのエクスポート	35
	D.4.3.2. データファイルの加工	36
	D.4.3.3. Gnuplot 自動実行ファイル (gp ファイル) の作成と実行	38
D.4.4	画像データのエクスポート..............................	40
D.4.5	まとめ	40

索引

図目次

0	MultiPak 初期ウィンドウ	i
1.1	ファイルセレクトウィンドウ	1
1.2	ナロウスペクトルの表示	2
1.3	デフォルトのバックグラウンド (a) を (b) のように修正する	2
1.4	Al,2s と 2p 両方のピークによる誤った定量結果.................	2
1.5	周期律表 (a) の「[1] Al」を [Shift] キーを押しながらクリックして表示された「Tran-	
	sition window \downarrow (b) \ldots	3
1.6	C1s,O1s,Al2p ピークによる定量結果	3
1.7	C1s,O1s,Al2s ピークによる定量結果	3
1.8	カーブフィットの開始	4
1.9	カーブフィット, セットアップ画面	4
1.10	カーブフィット, バンドリミット設定画面	6
1.11	PET の分子構造 (Wikipedia より)	7
1.12	PET に対して取得したナロウスペクトル	7
1.13	PET に対する炭素 1s の光電子スペクトル	7
1.14	C1s スペクトルのカーブフィット	8
1.15	C1s スペクトルのピーク分離	8
1.16	スペクトルをエキスポート..................................	8
1.17	C1s スペクトルの化学状態別組成比	8
1.18	C1s スペクトルの化学状態別組成比	9
1.19	O1s スペクトルのカーブフィット	9
1.20	O1s スペクトルのピーク分離	9
1.21	ファイル名指定ウィンドウ...................................	9
1.22	炭素と酸素の化学状態別組成比	10
1.23	炭素と酸素の化学状態別組成比	10
1.24	「MultiPak」読み込みファイル表示画面	10
1.25	フォルダー選択画面	10
1.26	PET の O1s, C1s スペクトルを読み込んだところ	11
1.27	4つに分離された Cls スペクトル	11
1.28	ファイル名指定ウィンドウ...................................	11
1.29	エクセルで読み込み描画したスペクトル.............................	11

2.1	ファイルセレクトウィンドウ 13
2.2	スペクトルウィンドウとプロファイルウィンドウ
2.3	Si2p ナロウスペクトルの表示 14
2.4	「Tools」メニューから「Select Spectra サブメニュー」を選択したところ 14
2.5	スペクトル選択スクロールバーが表示されたところ
2.6	スペクトルを1つずつ表示したところ...............................15
2.7	「Tools メニュー」の「Montage Viwer」をクリックする
2.8	「Montage Viwer」の設定画面
2.9	スパッタリングを繰り返して取得したスペクトルが立体表示されます 16
3.1	ファイルタイプセレクトウィンドウ
3.2	ファイルオープンウィンドウ 17
3.3	Spectrum ウィンドウと Map ウィンドウ。Si2p,単体シリコン単一ピークによるマッ
	ピング
3.4	Si2p, SiO ₂ 単一ピークによるマッピング
3.5	複数ピークによるマッピングデータを開いたところ
3.6	ふたつのピークから SiO ₂ ピークの範囲を設定したところ
3.7	抽出された SiO ₂ マップ
3.8	ふたつのピークから単体 Si ピークの範囲を設定したところ
3.9	抽出された単体 Si マップ
3.10	範囲選択による SiO ₂ マップと単体 Si マップの抽出
3.11	選択範囲から抽出されたスペクトル
3.12	図 3.10「[3] Exit ボタン」をクリックしたところ
3.13	単体 Si マップの表示色を赤に変えたところ
3.14	SiO ₂ と単体 Si を色分けしたマップ
A.1	帯電補正メニューの立ち上げ 21
A.2	带電補正画面
B.1	化学結合状態同定メニューの立ち上げ
B.2	SiO ₂ にアサインされた光電子ピーク 23
B.3	p 型シリコンにアサインされた光電子ピーク 23
C.3	「Search Menu」をクリックする
C.4	「Retrieve Data for a Selected Element」をクリックする
C.1	Google で「XPS NIST」で検索する
C.2	第1候補でヒットした「NIST XPS Database」をクリックする.........26
C.5	Binding Energy にチェックを入れて「Go to Step 2」をクリックする 26
C.6	周期律表の検索する元素記号をクリックする
C.7	検索する光電子ピークにチェックを入れて「Search」をクリックする
C.8	データベースに登録されている単体 Si の光電子ピーク。右の「Click」をクリックする
	と文献が表示される

C.9	下の赤いフレーム内に論文の著者と雑誌名が表示される	27
C.10	データベースに登録されている SiO ₂ の光電子ピーク。右の [Click] をクリックすると	
	文献が表示される....................................	27
C.11	下の赤いフレーム内に論文の著者と雑誌名が表示される	27
C.12	データベースのソート	27
D.1	Windows 画面左下の「スタートボタン」をクリック。下から 2 番目の「設定」をク	
	リック	29
D.2	「設定一覧」から「アプリ」をクリック...........................	29
D.3	古いバージョンの gnuplot をクリック	29
D.4	(a) で「アンインストール」をクリックすると,(b) が開くので「アンインストール」	
	をクリック	30
D.5	確認メッセージが表示されるので「はい」をクリック	30
D.6	正常に除されたことを示すメッセージ。「OK」をクリック	30
D.7	Google で「Gnuplot Homepage」と入力	30
D.8	第1候補の「Gnuplot Homepage」をクリック................	30
D.9	Version 5.2 (prerevious stable) の「Release 5.2.8 (Dec 2019)」をクリック	30
D.10	「gp528-win64-mingw.exe」をクリック	30
D.11	「gp528-win64-mingw.exe」のダウンロードが終了するとブラウザーに右上に表示さ	
	れる	31
D.12	「gp528-win64-mingw.exe」は,パソコンの「ダウンロード」のフィルダーにある..	31
D.13	セキュリティーの警告が出るが「はい」をクリックして続行	31
D.14	言語選択は日本語になっているのでそのまま「OK」をクリック	31
D.15	使用許諾契約書で「同意書」にチェックを入れて「次へ (N)>」をクリック	31
D.16	情報ウィンドウが表示されたら「次へ (N)>」をクリック	31
D.17	インストールの設定ウィンドウが表示されたら「次へ (N)>」をクリック	31
D.18	コンポーネントの選択ウィンドウが表示されたら「次へ (N)>」をクリック	32
D.19	グループ設定ウィンドウが表示されたら「次へ (N)>」をクリック.......	32
D.20	追加タスクの選択ウィンドウが表示されたら「デスクトップ上にアイコンを作成」に	
	チェックを入れ「次へ (N)>」をクリック................	32
D.21	追加タスクの選択ウィンドウが表示されたら「次へ (N)>」をクリック	32
D.22	インストールの準備完了ウィンドウが表示されたら「インストール」をクリック	32
D.23	インストール中に表示されるウィンドウ...........................	32
D.24	情報ウィンドウが表示されたら「次へ (N)>」をクリック	33
D.25	セットアップ完了メッセージ	33
D.26	デスクトップ上に作成されたアイコン.............................	33
D.27	アイコンをダブルクリックして開く画面..............................	33
D.28	「 $y = x^2 \sin x$ 」のグラフをプロットしたところ	33
D.29	二次元の正規分布曲線「 $z = \exp[-(x^2 + y^2)/10]$ 」のグラフをプロットしたところ	33
D.30	<i>x</i> のレンジを −20 ~ 20 に設定する「set xrane [-20:20]」とタイプしてから「y =	
	$x^2 \sin x$ 」のグラフをプロットしたところ	34

D.31	「set isosamples 50, 50」とタイプしてから「 $z=\exp[-(x^2+y^2)/10]$ 」のグラフをプ	
	ロットしたところ	34
D.32	「set hidden3d」のコマンドを入力してから、「 $z = \exp[-(x^2 + y^2)/10]$ 」のグラフを	
	プロットし直したところ	34
D.33	線の色と太さを指定をして「 $z = \exp[-(x^2 + y^2)/10]$ 」のグラフをプロットしたところ	34
D.34	「Montage viewer」表示した,スパッタリングを繰り返して測定された光電子スペク	
	トル	35
D.35	「File」「Export To」「ASCII」を順にクリックして,光電子スペクトルを ASCII 形	
	式で保存する....................................	35
D.36	エクセルで取り込める「csv」の拡張子で ASCII データを保存する	36
D.37	「Si_SiO2_2021_07_25_XPS.csv」をダブルクリックして開いたところ.......	36
D.38	すべての列の幅を 11 桁にする...............................	36
D.39	すべての列に対して小数点以下の桁を4にする	36
D.40	データ加工後のエクセルファイル	36
D.41	加工後のエクセルファイルを「pm」の拡張子で保存。拡張子を「dat」に変える	37
D.42	「Si_SiO2_2021_07_25_XPS.dat」の中身	37
D.43	「Si_SiO2_2021_07_25_XPS_00.gp」の中身	37
D.44	「Si_SiO2_2021_07_25_XPS_00.gp」をダブルクリックすることにより,描画されたグ	
	ラフ	38
D.45	ファイル名の変更	38
D.46	(a) gp ファイルをダブルクリックして表示された (b) グラフ.........	38
D.47	3 次元グラフ描画のためのデータファイル	38
D.48	gp ファイルダブルクリックして描画された 3 次元グラフ..........	39
D.49	3次元グラフの画像ファイルへのエクスポート	39
D.50	gp ファイルダブルクリックして描画された3次元グラフ...........	40

第1章

光電子スペクトルの解析

1.1 光電子スペクトルの解析

1.1.1 スペクトルデータの読み込み

表紙,図0左上「[1]Open ボタン」をクリック すると,図1.1 が表示される。

最初に図 1.1 左下の「[3] Browse ボタン」をク リックすると、右の「[5] Folder Select ウィンド ウ」が開く。フォルダーを選択して「[6] OK ボ タン」をクリックすると、左の「[2] List Files of Type: プルダウンメニュー」で選択した種類の ファイルが、図 1.1 左上の「[1] File Name ボッ クス」に表示される。スペクトルデータを指定す るには、図 1.1 左、「[2] List Files of Type: プル ダウンメニュー」で「*.spe」を選択する。 その ほか「*.pro」(スパッタリングデータ)、「*.lin」 (ラインプロファイルデータ), 「*.map」(マッピ ングデータ) などを選択できる。 左上「[1] File Name ボックス」でファイルを選択し ([Shift] ま たは [Ctrl] キーを押すと複数選択できる), 下の 「[4] OK ボタン」をクリックするとファイルを開 くことができる。

下の「[7] Spectrum Display ラジオボタン」で はスペクトル表示,右下「[8] Profile Display ラ ジオボタン」ではプロファイル表示のモードを選 択できる。プロファイル表示は,スパッタリング による深さ方向の元素組成分布などのグラフを 表示するウィンドウである。「New」を選択する と新しいウィンドウに表示し,「Replace」を選 択すると,表示されているデータを消去して新し



図 1.1 ファイルセレクトウィンドウ



図 1.2 ナロウスペクトルの表示

いウィンドウに表示する。「Overlay」を選択する と、新しいデータを表示されているデータと重ね て表示し、「New/Ovr」を選択すると、新しく開 く複数のデータを重ねて表示する。

1.1.2 ワイドスキャンスペクトルデータのピー クアサイン

ワイドスキャン (Survey scan) のデータを読み 込んだあと,表紙,図0上の「[4] ID ボタン」をク リックすると,スペクトルのピークを自動アサイ ンすることができる。「[4] ID ボタン」のクリッ クだけではアサインされなかった O2s のピーク は,表紙,図0右「[8] 周期律表ウィンドウ」の 「O」のボタンを2度クリックすることにより,ア サインされる。一般に既にピークがアサインされ ている元素のボタンを2度クリックすると,「[4] ID ボタン」のクリックだけではアサインされな かった同じ元素の別のピークが表示される。

上の方法を実行してもアサインされないピーク がある場合は、まずピーク付近を左右に左クリッ ク&ドラッグして拡大する。拡大されたピークを 左右に右クリック&ドラッグすると、ピークの候



図 1.3 デフォルトのバックグラウンド (a) を (b) のように修正する



図 1.4 Al,2s と 2p 両方のピークによる誤った 定量結果

補が次々に表示されるので,その中から確からし いピークを選択する。その後,その元素のボタン を2度クリックすると,別のピーク位置が表示さ れる。

1.1.3 ナロウスペクトルによる元素の定量

図 1.2 は測定されたナロウスペクトル (ピーク 近傍の高分解能スペクトル) のファイルを開いた ところである。

図 1.2 下「[4] ラジオボタン」にチェックを入れ ると,指定されたピーク近傍を図 1.3 のように拡 大表示できる。チェックを外すと,元の表示に戻 る。また,図 1.2 上の「[1] XY ボタン」をクリッ クして元のスケールに戻すこともできる。

元素の定量は,図 1.2 上の「[3] % ボタン」を クリックすることにより行えるのだが,その前 に図 1.3 に示すように,赤い破線で示されるバッ クグラウンドを調整する必要がある。図 1.3 (a)



図 1.5 周期律表 (a) の「[1] Al」を [Shift] キーを 押しながらクリックして表示された「Transition window」 (b)

ではバックグラウンドより低い部分がマイナス の値として積分されてしまうので、「左バー」を クリック&ドラックして図 1.3 (b) のように修正 する。必要ならば右バーの位置も変える。これを すべてのピークに対して施した後,図1.4(a)右 上「[1]% ボタン」のクリックにより行った定量 結果が,図 1.4 (b) である。Al に対しては Al2p と Al2s の両方のピークが測定されているため, 図 1.4 (c) 「[3] ラジオボタン」は Al2p と Al2s の両方に対して表示されている。MultiPak は, 測定されたすべてのピークに対して積分強度を Corrected RSF(装置固有のパラメーターとパス エネルギーの値によって修正された感度因子) で 割り算することにより定量結果を計算する。こ のため、図 1.4 (b) 「[2]」では、Al のモル分率 (%) が Al2p と Al2s について重複されて計算さ れている。これを避けるためには、以下のように する。

図 1.5 (a) 周期律表ウィンドウで, [Shift] キー を押しながら「[1] Al」をクリックすると, 図 1.5 (b) が表示される。「[2] プルダウンメニュー」で 「p-> Al2s」を選択したあと「[5] Unselect」「[3] OK」の順にクリックすると図 1.6 (c) 下の「[3] ラジオボタン」では, Al2s は表示されなくなる。 図 1.3 のように各ピークについてバックグラウン







図 1.7 C1s,O1s,Al2s ピークによる定量結果

ドを修正したあと,図 1.6 (a) 右の「[1] % ボタ ン」をクリックすると,図 1.6 (b)「[2]」のよう に Al2p の積分強度だけを用いた定量結果が計算 され表示される。

このあと Al2s の積分強度だけを用いた定量を 行うには、以下のようにする。図 1.5 (b)「[2] プ ルダウンメニュー」で、まず「p-> Al2s」を選択し たあと「[4] Select」をクリックする。次に「sp-> Al2p」を選択したあと「[5] Unselect」「[3] OK」 の順にクリックすると、図 1.7(c)「[3] ラジオボタ ン」には Al2s だけが表示されるようになる。図 1.3 のように各ピークについてバックグラウンド を修正したあと、図 1.7(a) 右「[1] % ボタン」を クリックすると、図 1.7(b)「[2]」のように Al2s の積分強度だけを用いた定量結果が計算され表示



図 1.8 カーブフィットの開始

される。

1.1.4 ピーク分離の開始

ピーク分離のプロセスは、かなり煩雑である。 とりあえず、以下の手順でトライするとよい。図 1.8 のようにふたつのピークの合成であらわされ ると思われるスペクトルを、なるべく合理的、定 量的に二つの成分に分けることを目的とし、図 1.9 「[7] Area」の値の比が、その成分比になる。 モル分率(%)で表示させるには、§1.2 [p.7] の記 述を参照。図 1.9 左上「[2] ChiSquared」の値が 1 に近づくほど、残差が小さくなったことを意味 する。勘と経験にかなり支配される作業である。 1.1.4.1 Fit ボタンのクリック

図 1.8 上の「[1] Fit ボタン」をクリックすると, 図 1.9 が表示される。図 1.8 中央に「[2] フィット 曲線」が既に表示されるようであれば,下の「[5] Del All ボタン」をクリックして一旦これを消す。

1.1.4.2 バックグラウンドの調整

図 1.8 左下「[3] Setup」からチェックを外すと, 図 1.3 [p.2] のようにスペクトルが表示されるの

1 Max Iterations	50	[3]	Asymmetric	· [4]	Shirley	
2 ChiSquared 1	.144			[5] Limit reach	ed	
[[c]		0	 ו			
Chem State	• Bandi	C Band2	J			
7 Area	3448	809	ן			
Band FWHM	1.67	0.85	, ,			
Position	73.76	71.32				
Height	1896	781				
EVVHM	1.67	0.59				
[8] % Gauss	96	75	ן			
9 Tail Length	0.00	9.80	í			
10 ^T ail Scale	0.00	1.54	ĺ			
Area Lock	0	0	·			
Area Ratio	0.00	0.00				
Pos Lock	0	0				
Separation	0.00	0.00				
FVMHM Lock	0	0				
FVVHM Difference	0.00	0.00				

図 1.9 カーブフィット, セットアップ画面

で「[1] 左バー」,「[2] 右バー」 をクリック&ドラッ グして,赤い破線で表示されるバックグラウンド を調整する。

1.1.4.3 フィット曲線の作成

図 1.8 左下「[3] Setup」にチェックを入れ,ス ペクトルのピークと思しき部分 (この場合は 2 箇 所) を右クリックする。

1.1.4.4 フィット曲線の調整

図 1.8 中央 [2] フィット曲線」に表示される四 角いマークをクリック&ドラッグして、フィット 曲線の高さと幅を調整する。四角いマークが表示 されたフィット曲線に現在フォーカスがあるのだ が,これは,図1.9「6] ラジオボタン」および左 下の「[11] プルダウンメニュー」と連動する。右 のフィット曲線にフォーカスを移すには、図 1.8 フィット曲線をクリックする,図1.9 [6] ラジオ ボタン」のチェックを付け替える,図1.9 左下の 「[11] プルダウンメニュー」の選択を変更する,の いずれの手段でも行える。図 1.8 中央 [2] フィッ ト曲線」の下に表示される赤い破線は、測定され たスペクトルとフィット曲線を重ね合わせたスペ クトルの残差である。これをなるべく小さくする ように、2つのフィット曲線の高さと幅を、まず 手作業で調整する。

1.1.4.5 最小二乗フィットの実行

図 1.8 左下「[4] Fit ボタン」をクリックすると, 最小二乗フィットが行われ,結果が図 1.9 に表示 される。

1.1.5 ピーク分離の最適化

図 1.9 左上「1] Max Iterations ボックス」に は図 1.8 左下「4] Fit ボタン」を1度クリックした とき、最大何回の最小二乗フィットをかけるかを 設定できる。図 1.9 左上 [2] ChiSquared」の値を 1に近づけることを目標に、最小二乗フィットを 行う。求めようとする量は、図 1.9 「[7] Area」の 比率である。モル分率(%)でを表示させるには、 §1.2 [p.7] の記述を参照。図 1.9 上「[3] プルダウ ンメニュー」では、「Gauss」(ガウス曲線でフィッ トを行う),「Gauss-Lorentz」(ガウス曲線とロー レンツ曲線でフィットを行う), 「Asymmetric」 (ガウス曲線とローレンツ曲線に左右非対称パ ラメータを考慮してフィットを行う)の3通り から選択できる。図 1.9 右上「[4] プルダウンメ ニュー」では、バックグラウンドの差し引き方を 選択することができる。「Shirley」が選択されて おり、これまたは「IteratedShirley」が一般的に 推奨される。

1.1.5.1 ガウシアンでのフィット

図 1.9 上「[3] プルダウンメニュー」で「Gauss」 を選択するとガウシアンのみでカーブフィットが 行われる。

ガウシアンは、いわゆる正規分布曲線で、釣り 鐘のような形状をしている。正規分布は、測定誤 差の分布を与える関数であり、左右対称な測定曲 線の分布が「測定誤差」であると解釈する場合に は、最もシンプルでわかりやすいフィッティング 法である。図 1.9 中央「[8] % Gauss」、「[9] Tail Length」、「[10] Tail Scale」の 3 つの項目はグ レー表示になり、フィッティングパラメーターに は含まれない。

1.1.5.2 ガウシアンとローレンツィアンでのフィ ット

図 1.9 上「[3] プルダウンメニュー」で「Gauss-Lorentz」を選択するとガウシアンとローレンツィ アンによるカーブフィットが行われる。 ローレンツィアンは、ガウシアンよりピークの 先端が尖った曲線である。左右対称のスペクト ルが得られたときに、ガウシアン単独よりもガウ シアンとローレンツィアンの配合比、図 1.9 中央 「[8] % Gauss」)をフィッティングパラメーター に含めた方が残差が少なくなることが、経験的 に知られている。図 1.9 中央「[9] Tail Length」、 「[10] Tail Scale」はグレー表示となり、フィッ ティングパラメーターには含まれない。

1.1.5.3 非対称フィット

図 1.9 上「[3] プルダウンメニュー」で「Asymmetric」を選択するとガウシアンとローレンツィ アンを配合しスペクトルの非対称性をも考慮した カーブフィットが行われる。

絶縁体に対しては光電子ピークの形状はほぼ左 右対称ですが、金属の試料に対するピークは、多 くの場合、左側にテールを引く。これは、光電子 が飛び出してくる過程で自由電子に運動エネル ギーを奪われるためだと考えられている。

自由電子は、小さな電場によって容易に加速さ れ得る電子である。フェルミエネルギー (熱的平 衡による充填率が 1/2 のエネルギー) がエネル ギー準位のバンドの中に存在することにより、金 属は高い電気伝導度を示す。これに対して絶縁体 は、エネルギー準位が存在しない (電子に対する シュレンディンガー方程式が解を持たない) 禁制 帯の中にフェルミエネルギーがあり、価電子帯に ある電子は、バンドギャップを超える大きなエネ ルギーしか受け取ることができない。試料内部か ら試料表面まで飛行する光電子から無限小のエネ ルギーを奪いうる自由電子が、金属には無数にあ り、絶縁体にはほとんどなく、半導体はその中間 である。

Position	Fix	EVVHM [Fix	[1] ^{fail Length} I	Fix
Upper Limit	74.77	Upper Limit	2.05	Upper Limit	0.00
Lower Limit	72.77	Lower Limit	1.05	Lower Limit	0.00
Invariance	0	Invariance	0	Invariance	0
		% Gauss	Fix	2 Tail Scale	Fix
		Upper Limit	100	Upper Limit	0.00
		Lower Limit	80	Lower Limit	0.00
		Invariance	0	Invariance	0

図 1.10 カーブフィット,バンドリミット設定画面

上の事情によるスペクトルの非対称性を考慮 し、金属に対して、左側のテールの横方向の長さ、 図 1.9 中央 [p.4] 「[9] Tail Length」と高さ「[10] Tail Scale」をフィッティングパラメーターに含 めるのが、非対称フィットである。

ちなみに,この冊子の表紙,図0のスペクトル は酸化皮膜で覆われたシリコンウェハーに対し て測定されたものだが,O1sの左側に「[12] ロス ピーク」が観察される。SiO2 は絶縁体であり,価 電子帯と伝導体の間にバンドギャップがある。絶 縁体の場合,試料表面から深いところから飛び出 した光電子は,バンドギャップ以上のエネルギー であれば,受け取ることができる。そのため,表 紙,図0に示した「[12] ロスピーク」が,バンド ギャップの値に応じて,左側に観察されることに なる。

ただし、ロスピークの有無で、導体か絶縁体を はっきり区別できるわけではない。試料が金属で あっても、半導体であっても、ロスピークが観察 される場合がある。試料表面から2~3 nm 以内 の深さにある原子から飛び出した光電子は、メイ ンピークとして観測される。光電子を放出する原 子が、試料のごく表面にしか存在しない場合、メ インピークのみしか観測されない。光電子を励起 する X 線は、サンプル表面からミクロンオーダー まで浸透するするので、深いところからも光電子 は放出される。しかし、試料表面に到達するまで に、試料内の電子に運動エネルギーを奪われるこ とになる。表紙の図0に見られる鋭いメインピー クの左側 (高エネエルギー側) に、スペクトルの 持ち上がりが観測されるが,これは深いところか ら放出された光電子によるものである。試料表面 に到達するまでに,試料中電子のエネルギー分布 と状態密度に依存して,光電子が失い得るエネル ギーに確率分布が生じることになり,これが最大 になったところにロスピークが観測される。

図 1.8 [p.4] は、表面に酸化膜を持つアルミニウ ムに対して測定された光電子スペクトルである。 左側のピーク (Band1) は Al₂O₃ のピークで,右 側のピーク (Band2) は酸化していないアルミニ ウムによるピークである。Al₂O₃ は絶縁体なの で、光電子が自由電子に運動エネルギーを奪われ ることがないと考え,図 1.9 [p.4] 中央「[9] Tail Length」, 「[10] Tail Scale」をゼロに設定する縛 りをかけてある。こういう設定をする場合には, これらの値にゼロを入力し,図1.9 [p.4] 右下「13] プルダウンメニュー」で「Apply to one band」を 選択した上で 図 1.9 [p.4] 左下 [12] Band Limits ボタン」をクリックして、図 1.10 を表示させる。 $\boxtimes 1.10$ [1] Tail Length Fix, [2] Tail Scale Fix」にチェックを入れ、「3 Close ボタン」を クリックする。図 1.8 [p.4] 左下「[4] Fit」をク リックすると、図 1.9 [p.4] で Band1 の [9] Tail Length」と「[10] Tail Scale」の値 (0.0) が青い 数字で表示される。

図 1.9 [p.4] では、右上に「5] Limit reached」 の文字が赤く表示さている。 これは, この値が 図 1.10 で設定されている「Upper Limit」ない しは「Lower Limit」に達してしまい,最小二乗 フィットが止まってしまったことを意味する。図 1.8 [p.4] では, 2 つのピークの谷間の部分で, 黒い 実線で表示された測定スペクトルと2つのフィッ ト曲線の和をとった赤い曲線との間にズレが見 られる。ところが、Band2の「10] Tail Length」 が Limit の値に達してしまい、これ以上の最小二 乗フィットができなかったのである。図 1.9 [p.4] 右下「[13]」 プルダウンメニューで「Apply to one band」を選択した上で、左下「[11] プルダウンメ ニュー」で「Band2」を選択する。この状態で、 左下の「[12] Band Limits ボタン」をクリックし て、図 1.10 を表示させ、「Tail Length」の Limit



図 1.11 PET の分子構造 (Wikipedia より)



図 1.12 PET に対して取得したナロウスペクトル

の値を変更する。図 1.10 「[3] Close ボタン」を クリックしてから図 1.8 [p.4] 左下「[4] Fit ボタ ン」をクリックすると,さらに最小二乗フィット を行うことができる。

うまくいかない場合は,図 1.9 [p.4] 右下「[14] Exit ボタン」をクリックして,やり直す。

1.1.6 帯電補正

PHI5000 VersaProbe では,帯電補正は通常必 要ではないのだが,これを行う場合は,付録 A [p.21] を参照。

1.1.7 化学結合状態の同定

スペクトルのピーク位置から化学結合状態を同 定するには,付録 B [p.23] を参照。また,付録 C [p.25] の記述を参照して,NIST のデータベース を活用することも検討するのがよい。



図 1.13 PET に対する炭素 1s の光電子スペクトル

1.2 複数元素の化学状態の定量

1.2.1 PET(ポリエチレンテレフタラート) につ いて

ポリエチレンテレフタラート (PET) は,ペッ トボトルなどの材料として広く用いられている。 分子の構造は図 1.11 に示されるとおりである。

「[2] 酸素と二重結合したカルボニル基の炭素」, 「[3] メチレン基の炭素」,「[4] ベンゼン環の炭素」, 「[5] 二つの炭素と結合した酸素」,「[6] 炭素と二 重結合したカルボニル基の酸素」が,図 1.11 か ら,2:2:6:2:2の比率で含まれていることが わかる。

1.2.2 光電子スペクトルの読み込み

図 1.12 は, PET に対して得られた C1s と O1s の光電子スペクトルを MultiPak で開いたところ です。左下「[1]C1s」ラジオボタンのクリックで, 図 1.13 の C1s スペクトルを拡大表示させること ができる。

1.2.3 炭素 1s スペクトルのピーク分離と定量

図 1.14 [p.8] は、C1s スペクトルのピーク分離 を行う画面である。図 1.14 [p.8] 上の「Fit」のク リックと同時に図 1.15 [p.8] の画面が表示され、 §1.1.4 [p.4] の記述にしたがってカーブフィット を行うことができる。

これが終了してから図 1.15 [p.8] 左上「File」



図 1.14 C1s スペクトルのカーブフィット

Open					
Save ins	50		Gauss-Lorer	ntz 🗸	Shirley
Save As	Not Available				
Save Result					
	Band1	O Band2	O Band3	O Band4	
Chem State					
Area	203	1195	1347	4159	
Position	289.81	287.27	284.85	283.31	
Height	92	1341	1225	3733	
FWHM	2.07	0.84	1.03	1.01	
% Gauss	100	100	100	92	
Tail Length	15.00	15.00	15.00	15.00	
Tail Scale	0.60	0.60	0.60	0.60	
Area Lock	0	0	0	0	
Area Ratio	0.00	0.00	0.00	0.00	
Pos Lock	0	0	0	0	
Separation	0.00	0.00	0.00	0.00	
FWHM Lock	0	0	0	0	
FWHM Difference	0.00	0.00	0.00	0.00	
Dentil			ab. Defeuß Lie	an Annhui	to all bands

図 1.15 C1s スペクトルのピーク分離

を開き「Save Result...」をクリックすると,図 1.16 が表示される。保存するフォルダーを選択 し「PET_C1s」のファイル名で,右下「保存(S)」 をクリックする。図 1.24 [p.10] 「[1]」の赤枠内 「[C1s]」に示す7つのファイルが,別々に保存さ れる。これ以降の操作については §1.3 [p.10] を 参照。

図 1.14 左下「Setup」をアンチェック,右下 「New」をアンチェックしたあと,その左にある



図 1.16 スペクトルをエキスポート



図 1.17 C1s スペクトルの化学状態別組成比

「Prof/New」または「Prof/Upd」をクリックす ると,図 1.17 が表示される。

図 1.17 下の「[1], [2], [3], [4]」にチェックが入 り,かつ右上「[2] AC%」がチェックされている と,図 1.11 [p.7] および図 1.14 「[1], [2], [3], [4]」 に対応する元素の組成が,図 1.17 のグラフ領域 に「(1), (2), (3), (4)」の「+マーク」で示され る。ただし「[1]」は, π - π * 遷移に由来するもの であり,図 1.11 [p.7] に,対応する原子はない。

図 1.17 右上「[2] AC%」にチェックを入れて, その左の「[1] %」をクリックすると,ウィンド ウズの「メモ帳」が開き,図 1.18 が表示される。 「[1],[2],[3],[4]」の下段に表示されているのは, 化学結合状態のモル分率(%)である。図 1.18 右 の赤枠内「RSF」は,フッ素 1s の感度を 1 とした

1.2 複数元素の化学状態の定量



図 1.18 C1s スペクトルの化学状態別組成比



図 1.19 O1s スペクトルのカーブフィット

ときの相対感度因子, 「Corrected RSF」は,装 置関数と パスエネルギーで補正された感度因子 である。ただし感度因子は化学結合状態にまでは 依存しないと考えられており, すべてのピークに 対して同じ値である。モル分率 (%) は,図 1.14 のようにフィッティングされたカーブの積分強 度を,「Corrected RSF」で割り算して,合計が 100% になるように計算されている。

1.2.4 酸素 1s スペクトルのピーク分離と定量の 追加

図 1.12 [p.7] 左下「[2] O1s」ラジオボタンをク リックすると、図 1.19 のように、O1s スペクト ルのピーク分離を行う画面が開く。図 1.19 上の 「Fit」のクリックと同時に、図 1.20 の画面が表 示され、§1.1.4 [p.4] の記述にしたがってカーブ

Jpen			-			
Save ins	50		Gauss-Lorentz	\sim	Shirley	\sim
Save Result	Not Available	6i				
	Band1	O Band2				
Chem State Area	3787	3341				
Position	624.02	520.22				
Height	551.02	530.22	-			
EWHM	2066	2648				
% Gaues	1.32	1.14				
Tail eacth	100	92	_			
TailCoole	15.00	15.00				
Tall Scale	0.60	0.60				
Area Lock	0	0				
Area Ratio	0.00	0.00				
Pos Lock	0	0				
Separation	0.00	0.00				
FWHM Lock	0	0				
FWHM Difference	0.00	0.00				
	0.00	0.00				

図 1.20 Ols スペクトルのピーク分離

Sure current bund			^
保存する場所(I):	• 🖻 🖻	•	
名前	更新日時	種類	
PET.SPE	2015/01/07 16:45	SPE ファイル	
PET_C1s_1.spe	2020/02/10 16:01	SPE ファイル	
PET_C1s_2.spe	2020/02/10 16:01	SPE ファイル	
PET_C1s_3.spe	2020/02/10 16:01	SPE ファイル	
PET_C1s_4.spe	2020/02/10 16:01	SPE ファイル	
PET_C1s_bg.spe	2020/02/10 16:01	SPE ファイル	
PET_C1s_err.spe	2020/02/10 16:01	SPE 7711	
PET_C1s_org.spe	2020/02/10 16:01	SPE ファイル	
<			>
ファイル名(N): PET_O1s		▼ 保存(S)	
ファイルの通道(の) 人川にして		= =	

図 1.21 ファイル名指定ウィンドウ

フィットを行うことができる。

これが終了してから図 1.20 左上「File」を開 き「Save Result...」をクリックすると,図 1.21 が表示される。保存するフォルダーを選択し 「PET_O1s」のファイル名で,右下「保存 (S)」 をクリックする。図 1.24 「[1]」の赤枠内「[O1s]」 に示す 5 つのファイルが別々に保存される。これ 以降の操作については §1.3 [p.10] を参照。

炭素 1s の場合と同様に,図 1.19 左下「Setup」 をアンチェック,右下「New」をアンチェックし たあと,その左にある「Prof/Upd」をクリック すると,図 1.22 が表示される。

図 1.22 左下「[1]」のチェックボックスをアン



図 1.22 炭素と酸素の化学状態別組成比





チェックしてあるが,これは *π*-*π*^{*} 遷移に由来す るもので,対応する原子が特定できないためで ある。

図 1.22 右上「(2)AC%」にチェックが入ってい ると, グラフ領域には「(2), (3), (4)」および「(5), (6)」の「+マーク」が表示され、炭素と酸素の化 学結合状態別の組成比が表示される。「(2), (3), (5), (6)」と「(4)」の比率が, ほぼ1:3で, 図 1.11 [p.7] の分子モデル通りであることが分かる。

ここで、図 1.22 右上「[1] %」をクリックする と、図 1.23 が表示される。図 1.23 下の「[2], [3], [4]」、「[5], [6]」は、図 1.11 [p.7],図 1.14 [p.8], および図 1.19 [p.9] の「[2], [3], [4]」の炭素、「[5], [6]」の酸素、のモル分率 (%)を表示している。



図 1.24 「MultiPak」読み込みファイル表示画面



図 1.25 フォルダー選択画面

1.3 フィッティングカーブの読み込み と描画

1.3.1 分離されたフィッティングカーブの 'MultiPak' で読み込み

表紙の図 0 左上「[1] Open」をクリックすると 図 1.24 が表示される。「[2]」の赤枠内で「*.spe」 の拡張子を選択し、左下「[3] Browse」をクリッ クすると図 1.25 が表示される。ここで、図 1.16 [p.8],図 1.21 [p.9] の左上で指定したのと同じ フォルダーを選択して、図 1.25 「OK」をクリッ クすると、図 1.24 「[1]」の赤枠内に、ファイル 名が表示される。「[C1s]」の 7 つのファイルは、 図 1.14 [p.8] 「[1], [2], [3], [4]」に対応する分離さ



図 1.26 PET の O1s, C1s スペクトルを読み 込んだところ



図 1.27 4 つに分離された C1s スペクトル

れたスペクトルと, バックグラウンド (_bg.spe), 残差 (_err.spe) および測定されたままのスペクト ル (_org.spe) のデータファイルである。

図 1.24 中央下「[5]」の赤枠内で「New/Ovr」 にチェックを入れ、「[4] OK」をクリックすると、







図 1.29 エクセルで読み込み描画したスペクトル

図 1.26 が表示される。「[3]」のラジオボタンに チェックを入れると、ひとつのスペクトルだけが 表示され、もう一度同じラジオボタンをクリック するともとの表示に戻る。

「[1]」にはピーク分離された O1s スペクトルが, 「[2]」にはピーク分離された C1s スペクトルが表 示されている。「[2]」の近傍を水平にクリック& ドラッグすると, C1s スペクトルが図 1.27 のよ うに拡大表示される。

1.3.2 分離されたフィッティングカーブのアス キー形式でのエキスポート

図 1.27 左上「File」を開き「Export To」を選 択し「ASCII」をクリックすると,図 1.28 が表示 される。ファイル名を「PET_C1s_1234.csv」と 指定し,右の「保存 (S)」をクリックするとエク セルで読み込めるデータが,この名前で保存さ れる。

1.3.3 分離されたフィッティングカーブのエク セルでの読み込みと描画

保存したファイルをダブルクリックして開いた のが,図1.29 [p.11] である。図1.29 [p.11] 左の [A], [B], [C], [D] のカラムは,「[A]: バインディ ングエネルギー (eV)」「[B]:図1.27 [3] のカーブ」 「[C]: バックグラウンド」「[D]: [B]-[C]」である。 図 1.27 [p.11] 「[3]」のカーブは,ガウス曲線と ローレンツ曲線で対称フィットされたままの曲線 ではなく,バックグラウンドとフィッティング曲 線の和であることに注意を要する。

第2章

スパッタリングデータの解析

2.1 スパッタリングデータの解析

2.1.1 スパッタリングデータの読み込み

表紙,図0上の「[1] Open ボタン」(図2.1 左 上の「[1] Open ボタン」)をクリックすると,図 2.1 が表示される。

最初に図 2.1 左下の「[5] Browse ボタン」をク リックすると「[4] Folder Select ウィンドウ」が開 く。フォルダーを選択して「[6] OK ボタン」をク リックすると「[3] List Files of Type: プルダウン メニュー」で選択した種類のファイルが,図 2.1 左上の「[2] File Name ボックス」に表示される。 スパッタリングデータを指定するには,図 2.1 左, 「[3] List Files of Type: プルダウンメニュー」で 「*.pro」を選択する。 「[2] File Name ボックス」 でファイルを選択し ([Shift] または [Ctrl] キーを 押すと複数選択できる), 「[6] OK ボタン」をク リックするとファイルを開くことができる。

図 2.1 「[7] Spectrum Display ラジオボタン」 ではスペクトル表示ウィンドウ (図 2.2[p.14] 左) を開くときの,図 2.1 「[8] Profile Display ラジ オボタン」ではプロファイル表示ウィンドウ (図 2.2[p.14] 右)を開くときの,モードを選択でき る。プロファイル表示ウィンドウは,スパッタリ ングによる深さ方向の元素組成分布のグラフを表 示するウィンドウである。「New」を選択すると



図 2.1 ファイルセレクトウィンドウ



図 2.2 スペクトルウィンドウとプロファイルウィンドウ



図 2.3 Si2p ナロウスペクトルの表示

新しいウィンドウに表示し、「Replace」を選択 すると、表示されているデータを消去して新しい ウィンドウに表示する。「Overlay」を選択すると 新しいデータを表示されているデータと重ねて表 示し、「New/Ovr」を選択すると新しく開く複数 のデータを重ねて表示する。

図 2.2 左下の「[1] Si2p ラジオボタン」にチェッ クを入れると,図 2.3 のようにスパッタリングを 繰り返して得られた Si2p スペクトルが拡大表示

4	MultiPal	< Spect	rum : E	SCA				
File	e Edit	View	Tools	Data	Window	Help		
	Print	Tile (Adju Ann Ann	ist Regi otate otate A1	on Endpoin comic Conc	ts entration		-ABC
2	7-240024 2013 Jul Si2o/Are	L_1.PRO: 26 Alm a1/1	Ator Che Che Curv FWF	mic Con mical St /e Fit -IM/Area	centration ate ID	Table	•	
L	70	00	Inter Lege Peal Mon ReC	nsity Ca end k Identif tage Vie color	libration ication swer		•	_1.PRO
	60	00 -	Sele Spat Stac	ect Spec tial Area sk Plot	tra I			

図 2.4 「Tools」メニューから「Select Spectra サブメニュー」を選択したところ

される。図 2.2 右上の「AC% チェックボックス」 にチェックを入れると 図 2.2 右の縦軸を元素組 成 (%) に切り替えることができる。チェックを 外した状態では,縦軸はスペクトルの積分強度で ある。

2.1.2 ナロウスペクトルの選択表示

図 2.3 ではスパッタリングを繰り返して得られ たスペクトルが重ねて表示されているが,個々 のスペクトルを表示させるには,図 2.4 のよう に「Tools メニュー」から「Select Spectra サブ メニュー」を選択する。「Select Spectra」をク



図 2.5 スペクトル選択スクロールバーが表示 されたところ

リックすると,図 2.5 のようにスペクトルの右側 にスクロールバーが表示される。

図 2.5下の「Select One ボタン」をクリックし, 図 2.6 のようにスクロールバー上の赤枠で囲った スライダーを上下にスクロールするか,スクロー ルバーの上または下の緑の三角形をクリックする ことにより,スペクトルを1本だけ選んで表示 させることができる。図 2.6 (a), (b), (c), (d) に おいてスライダーの右側の数字は,それぞれ1, 5, 6, 10 となっている。このデータは,最初にス パッタリングする前のスペクトルを1本測定して いるので,これらの数字から1を引くとスパッタ リング回数になる。

2.1.3 モンタージュビュアーによる立体表示

図 2.7 のように、「Tools メニュー」の中の「Montage Viwer」をクリックすると図 2.8 が表示され



図 2.6 スペクトルを1つずつ表示したところ



図 2.7 「Tools メニュー」の「Montage Viwer」 をクリックする

🛃 Montage Viewer
1]current Region Si2p Mode Montage
Cycle Selection [3]
Start 1 Incr 1 End 11
Perspective [4] Azimuthal [5] Polar < 10
Display [6] Frame [7] Reverse
ApplyAll ApplyVis 8 Exit

図 2.8 「Montage Viwer」の設定画面

る。右上「[2] Mode プルダウンメニュー」から 「Montage」を選択すると図 2.9 のように,スペ クトルを立体表示させることができる。

複数のスペクトル領域を測定した場合に は、「[1] Current Region プルダウンメニュー」 で、表示させるスペクトルを選択できる。「[3] Cycle Selection ボックス」ではスペクトルの開始



図 2.9 スパッタリングを繰り返して取得した スペクトルが立体表示されます

[Start],ステップ [Incr],最終 [End] 番号を指定 できる。「[4] Azimutal」「[5] Polar」では鉛直軸 および水平軸周りの回転角を,ボタンのクリッ クないしは数値の入力で指定できる。「[6] Frame チェックボックス」をアンチェックするとフレー ムを非表示にでき,「[7] Reverse チェックボック ス」にチェックを入れるとスペクトルの表示の順 序を逆転させられる。右下「[8] Exit ボタン」を クリックするとモンタージュビュアーを終了する ことができる。

2.1.4 帯電補正

PHI5000 VersaProbe では,帯電補正は通常 必要ではないのだが,これを行う場合は,付録 A[p.21] を参照。

2.1.5 化学結合状態の同定

スペクトルのピーク位置から化学結合状態を同 定するには,付録 B[p.23] を参照。

第3章

マッピングデータの解析

List Files of Type:

*.map	•
*.abs	
*.ang	
≭.bse	
*.lin	
*.map	
*.pho	
≭.pro	
≭.sem	
*.spe	
*.sxi	
*.sps	
*.fig	
* *	
	Browse

図 3.1 ファイルタイプセレクトウィンドウ

3.1 マッピングデータの読み込み

表紙,図0上の「[1]Open ボタン」(図2.1[p.13] 左上の「Open ボタン」)をクリックするとファイ ル読み込み画面が表示される。図3.1は、その左 にある、ファイルタイプ選択プルダウンメニュー を開いたところである。「[1] Browse ボタン」を クリックしてフォルダーを選んだあと、マッピン グデータの拡張子「*.map」を選択する。図3.2 のようにマッピングデータファイル名が表示され るので、選択して右下の「[1] OK ボタン」をク リックする。



3.2 単一ピークマッピングデータの 解析

図 3.3 [p.18] は、マッピングデータを読み込ん で表示される「MultiPak Spectrum ウィンドウ」 (左) と「MultiPak Map ウィンドウ」(右) であ る。 マッッピングデータは単体 Si の範囲だけ で測定されている。「[3] Si2p ラジオボタン」に チェックを入れると「[1] 左バー」「[2] 右バー」が 表示される。 これらを左右にクリック&ドラッ グすることによりバックグラウンドを調整してか



図 3.3 Spectrum ウィンドウと Map ウィンド ウ。Si2p,単体シリコン単一ピークによるマッ ピング



図 3.4 Si2p, SiO₂ 単一ピークによるマッピング

ら「[4] Imag/Upd ボタンボタン」をクリックす ると右の「Map ウィンドウ」の単体 Si マップを やや鮮明にすることができる。

図 3.3 [5] 表示色選択プルダウンメニュー」か ら,表示色を選択することができる。「[6]」「[7]」 「[8]」の右または左向きの三角形を上下にスライ ドさせることにより,階調の調整を行うことがで きる。

図 3.4 は, SiO₂ 単一ピークにより得られたマッ ピングデータを同様に表示している。



図 3.5 複数ピークによるマッピングデータを 開いたところ



図 3.6 ふたつのピークから SiO₂ ピークの範 囲を設定したところ

3.3 複数ピークによるマッピングデー タの解析

3.3.1 スペクトルレインジ指定によるマップの 抽出

図 3.5 は, Si2p, SiO₂ と単体 Si によるふたつ のピークを含む範囲で取得したマッピングデータ を読み込んだところである。

図 3.6 は、「[3] Si2p ラジオボタン」のクリッ クにより表示された「[1] 左バー」「[2] 右バー」 をクリック&ドラッグして SiO₂ ピークの範囲 を選択したところである。 このあと右下「[4] Imag/Upd ボタン」をクリックすると、図 3.7 の



図 3.7 抽出された SiO₂ マップ



図 3.8 ふたつのピークから単体 Si ピークの範 囲を設定したところ

ように SiO₂ マップを抽出することができる。

図 3.8 は,同様にして単体 Si のピーク範囲を 選択したところである。右下「[4] Imag/Upd ボ タン」をクリックすると,図 3.9 のように単体 Si のマップを抽出することができる。

3.3.2 マップ内の領域指定によるマップの抽出

図 3.5 右上の「[1] LLS ボタン」をクリックし て図 3.10 緑色の画像上の「赤」と「青」の矩形 領域をクリック&ドラッグして選択することによ り, 左下の [1] と [2] のように,指定した領域の スペクトル,すなわち SiO₂ のピークと単体 Si の ピークによるマップの抽出を行うことができる。



図 3.9 抽出された単体 Si マップ



図 3.10 範囲選択による SiO₂ マップと単体 Si マップの抽出

図 3.10 右下の「[4] Spec/New ボタン」をクリッ クすることにより, [1] と [2] のマップを得るのに 使ったスペクトルを図 3.11 [p.20] のように表示 させることができる。

図 3.10 右下「[3] Exit ボタン」をクリックす ると、図 3.12 [p.20] が表示される。「[1] Si2p」 「[2] Si2p.ls1」「[3] Si2p.ls2」のマップの表示、非 表示は、「[4] Si2p」「[5] Si2p.ls1」「[6] Si2p.ls2」の チェックボックスにより設定することができる。 図 3.13 では、「[4] Si2p」のチェックボックスか



図 3.11 選択範囲から抽出されたスペクトル



図 3.12 図 3.10「[3] Exit ボタン」をクリック したところ

らチェックを外し,「[5] Si2p.ls1」「[6] Si2p.ls2」 をチェックした状態で,「[1] Si2p.ls1」と「[2] Si2p.ls2」のマップを表示させている。「[2] Si2p.ls2」のマップをクリックしたあと,「[3] 表示



図 3.13 単体 Si マップの表示色を赤に変えたところ



図 3.14 SiO₂ と単体 Si を色分けしたマップ

色選択プルダウンメニュー」から赤を選ぶことに より,単体 Si マップを赤く表示させている。

図 3.14 のように、「Tools メニュー」から「RGB Overlay」を選択してクリックすると左下のよう に、SiO₂ と単体 Si のマップを緑と赤で色分けし て表示させることができる。

付録 A

帯電補正について



図 A.1 帯電補正メニューの立ち上げ



図 A.2 帯電補正画面

A.1 帯電補正

A.1.1 帯電補正の概要

Phi5000 VersaProbe では,低速電子中和銃と 低速 Ar イオン中和銃を併用することにより表面 電荷がほぼ完全に取り除かれており,絶縁体試料 に対しても帯電補正を行う必要はほとんどない。 帯電中和銃は,PET ボトルの材料である ポリエ チレンテレフタラート (PET;絶縁体)のピーク が正しい値になるように,オーバーホールの度に 調整されている。

ただし 1960 年代以降,帯電した絶縁体試料に 対する光電子分光スペクトルをどのように補正 するかについては,多くの議論がなされてきた。 ピークのエネルギー値が確定している物質を用い て帯電補正を行うと,ピークシフトの値をより厳 密に議論することができる。

電子が放出されて, 試料表面に一定のプラス電荷が存在する場合, 光電子 (およびオージェ電子)

は,常に一定の運動エネルギーを失うことになる と考えられる。このため,バインディングエネル ギーが既知のピークのピークシフトを評価し,こ れを他のピークに対しても適用すればよいことに なる。

一般に, 試料を大気中で準備した場合, 試料表 面は空気中の有機物で汚染される。この汚染物質 の C1s ピークは, 284.6 ~ 285.0eV であることが 経験的に知られている。この汚染物質による帯電 補正は古くから行われている方法である。この方 法について記述する。

A.1.2 汚染物質による帯電補正

図 A.1 は, MultiPak のスペクトルウィンド ウで C1s ピークの画面を表示させ,「Data メ ニュー」から「Shift Setup サブメニュー」を選 択したところである。これにより, 図 A.2 に示す ような帯電補正画面が, MultiPak のスペクトル ウィンドウ内に立ち上がる。

前述のように、汚染物質の C1s ピークは 284.6 ~ 285.0eV 程度で、284.8eV である として補正することが推奨されている。こ の値を図 A.2 [p.21] の「PkEnergy テキスト ボックス」に入力する。大きなピークであ れば、図 A.2 [p.21] 「AutoShift ボタン」の クリックで、284.8eV を示す緑の縦線に自動 的にピークが一致する。また,緑の縦線を左右 にクリック&ドラッグして手動でピークに一致 させることもできる。この操作は,図A.2 [p.21] 「Undo ボタン」のクリックにより取り消すこと ができる。

図 A.2 [p.21]「Exit ボタン」をクリックすると C1s のピークシフトと同じシフトが他のピークに 対しても適用され, Shift Setup(帯電補正) のモー ドを終了する。

付録 B

化学結合状態同定



図 B.1 化学結合状態同定メニューの立ち上げ



B.1 化学結合状態の同定

B.1.1 化学結合状態同定の概要

MultiPak は、これまでに測定された光電子 ピークのデータベースを持っており、Phi5000 VersaProbe で測定された光電子ピークを過去の データと照らし合わせることにより、化学結合状 態を見積もることができる。

B.1.2 化学結合状態同定の開始

図 B.1 は, MultiPak のスペクトラルウィンド ウに Si2p ピーク付近のスペクトルを表示させ, 「Tools メニュー」から「Chemical State ID サブ メニュー」を選択したところです。

「Chemical State ID」をクリックすることに より,図 B.2,図 B.3 の左にある「[1] Chemical State ID window」を開くことができる。

B.1.3 データベースのレインジ設定

図 B.2 および図 B.3 の「[1] Chemical State ID window」上の「Identification Energy(eV) テキ

図 B.2 SiO₂ にアサインされた光電子ピーク



図 B.3 p型シリコンにアサインされた光電子ピーク

ストボックス」には、図 B.2 および図 B.3 の「[2] Spectrum window」に表示される、緑色の縦のラ インのエネルギーが表示される。ここに数値をタ イプすることにより、緑色の縦のラインを移動さ せることもできる。右隣の「Energy Range(eV) テキストボックス」の値は、エネルギーレンジの 幅である。

B.1.4 化学結合状態の同定

図 B.2[p.23], 図 B.3[p.23] の「[2] Spectrum window」に表示される緑色の縦線を,左 右にクリック&ドラッグしてスペクトルの ピークの位置に合わせると,データベース の文献値が「[1] Chemical State ID window」に表示される。「Annotate ボタン」をク リックすると物質名をピークの上に表示させる ことができる。「Delete ボタン」でこれを消去で きる。

図 B.2[p.23] では,左側のピークが SiO₂(α ク リストバライト) に,図 B.3[p.23] では,右側の ピークが p 型シリコンにアサインされている。

「[1] Chemical State ID window」右下の「Exit ボタン」をクリックするとこのウィンドウを閉じ ることができる。

「[2] Spectrum window」下の「Exit ボタン」を クリックすると化学結合状態同定モードを終了す ることができる。

付録 C

NIST(National Institute of Standards and Technology) のデータベース利用法

C.1 NIST のデータベースへのアクセス について

アメリカ国立標準技術研究所 (NIST; National Institute of Standards and Technology)のホー ムページには、X 線光電子分光分析 (XPS)のデー タベースが置いてあり、誰でもアクセスできるよ うになっている。過去の測定データが数多く蓄積 されていることもまた、光電子分光分析 (XPS) のメリットのひとつなので、活用すべきである。 付録 B [p.23] に、Multipak が持っているデータ ベースの利用法を記述してあるが、これと併用す ることが推奨される。

図 C.1 は, サーチエンジン「Google」のホーム ページで「XPS NIST」と入力したところである。 図 C.2 のように NIST XPS Database の URL が第 1 候補としてヒットする。

C.2 NIST データベースの使い方

C.2.1 NIST データベース内でのリンクの辿り方

図 C.2 [p.26] でヒットした NIST XPS Database の URL をクリックすると, 図 C.3 の ような画面が表示されるので, 左上から 3 番目 の「Search Menu」をクリックする。図 C.4 が表 示されたら, 赤枠で囲った「Retrieve Data for a Selected Element」をクリックする。 図 C.5 が 表示されるので,「Binding Energy」にチェック を入れて,下の「Go to Step 2」をクリックする と,図 C.6 のような元素の周期律表が表示され XPS Home Introduction Search Menu Data Field Definitions Version History Disclaimer Acknowledgments Contact Information FAQs Rate Our Products

NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database

NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1

Data compiled and evaluated by

Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell

図 C.3 「Search Menu」をクリックする



図 C.4 「Retrieve Data for a Selected Element」をクリックする

る。元素記号をクリックすることにより,その元 素を含む物質の XPS データにアクセスすること ができる。



図 C.1 Google で「XPS NIST」で検索する

NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database . srdata.nist.gov/xps/ マ このページを訳す

The **NIST XPS** Database gives access to energies of many photoelectron and *A* electron spectral lines. The database contains over 29000 line positions, chemic shifts, doublet splittings, and energy separations of photoelectron and ...

図 C.2 第1候補でヒットした「NIST XPS Database」をクリックする

XPS Home Introduction	Retrieve data for a selected element.
Search Menu Data Field Definitions Version History Disclaimer Acknowledgments Contact Information FAQs Rate Our Products	Step 1. Choose type of data: Binding Energy Auger Kinetic Energy Auger Parameter Doublet Separation Surface/Interface Core-Level Shift Chemical Shift:
	Go to Step 2

図 C.5 Binding Energy にチェックを入れて 「Go to Step 2」をクリックする

C.2.2 Si2p ピークの検索例

図 C.6 の周期律表で Si の元素記号をクリック すると、図 C.7 が表示される。「2p」のチェック ボックスにチェックを入れて、左下の「Search」 をクリックすると、図 C.8 のような画面が表示さ れる。

step	z. sei	ect a	in ele	ment	lor Di	naing	ener ener	gy:									
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VI	IB	V	III	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
¹Η																	² He
³ Li	⁴ <u>Be</u>				Tra	Me insitio	tals on me	tals				⁵ <u>₿</u>	<u>°с</u>	⁷ <u>N</u>	⁸ 0	<u>⁰</u> <u>F</u>	¹⁰ <u>Ne</u>
¹¹ Na	¹² Mg					Meta Nonn	lloids netals					¹³ <u>A</u>	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ <u>Cl</u>	¹⁸ Ar
¹⁹ <u>K</u>	²⁰ <u>Ca</u>	²¹ Sc	²² <u>Ti</u>	²³ <u>V</u>	²⁴ <u>Cr</u>	²⁵ <u>Mn</u>	²⁶ <u>Fe</u>	²⁷ <u>Co</u>	²⁸ <u>Ni</u>	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ <u>Ga</u>	³² <u>Ge</u>	³³ <u>As</u>	³⁴ Se	³⁵ <u>Br</u>	³⁶ <u>Kr</u>
³⁷ <u>Rb</u>	³⁸ <u>Sr</u>	³⁹ Y	⁴⁰ <u>Zr</u>	⁴¹ <u>Nb</u>	⁴² Mo	⁴³ Tc	44Ru	45 <u>Rh</u>	⁴⁶ Pd	47 <u>Ag</u>	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ <u>Sn</u>	⁵¹ Sb	⁵² <u>Te</u>	⁵³ 1	⁵⁴ Xe
⁵⁵ Cs	⁵⁶ <u>Ba</u>	⁵⁷ La	⁷² Hf	⁷³ <u>Ta</u>	⁷⁴ W	⁷⁵ <u>Re</u>	⁷⁶ Os	⁷⁷ <u>Ir</u>	⁷⁸ <u>Pt</u>	⁷⁹ <u>Au</u>	⁸⁰ <u>Hg</u>	⁸¹ <u>Tl</u>	⁸² <u>Pb</u>	⁸³ <u>Bi</u>	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	¹⁰⁴ Rf	¹⁰⁵ Db	¹⁰⁶ Sg	¹⁰⁷ Bh	¹⁰⁸ Hs	¹⁰⁹ Mt									
lan	thani	des	⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ <u>Nd</u>	⁶¹ <u>Pm</u>	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ <u>Tb</u>	⁶⁶ Dy	⁶⁷ <u>Ho</u>	⁶⁸ <u>Er</u>	⁶⁹ <u>Tm</u>	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu	
a	ctinid	es	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² <u>U</u>	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	99 <u>Es</u>	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr	

図 C.6 周期律表の検索する元素記号をクリックする

Available photoelectron line(s) for Si:
Click on checkboxe(s) and then click on Search button to retrieve data for desired line(s).

 \Box 1s \blacksquare 2p \Box 2p, sat \Box 2p,sat \Box 2p1/2 \Box 2p3/2 \Box 2s

Search

図 C.7 検索する光電子ピークにチェックを入 れて「Search」をクリックする

図 C.8 の上から第4行目は,単体 Si の 2p 光 電子ピークが 99.20 eV であると計測されている ことを示している。その右にある赤枠で囲った

Si	2p	SiC	100.80	Click
Si	2p	SiC	100.70	Click
Si	2p	SiC	100.40	Click
Si	2p	Si	99.20	Click
Si	2p	Si	99.60	Click
Si	2p	Si	99.30	Click

図 C.8 データベースに登録されている単体 Si の光電子ピーク。右の「Click」をクリックする と文献が表示される

General:	
Element:	Si
Formula:	Si
XPS Formula:	
Name:	silicon
CAS Registry No:	7440-21-3
<u>Classes</u> :	element, II-VI semiconductor, IV semiconductor
Citation:	
Author Name(s):	Finster J., Klinkenberg ED., Heeg J.
Journal:	Vacuum 41, 1586 (1990)

図 C.9 下の赤いフレーム内に論文の著者と雑 誌名が表示される

Si	2p	(-Si(CH3)(C6H5)O-)n	102.10	Click
Si	2p	(Si(CH3)(C6H5)-O-)n	102.10	Click
Si	2p	SiO2	103.80	Click
Si	2p	SiO2	103.70	Click
Si	2p	SiO2	103.40	Click
Si	2p	SiO2	103.20	Click
Si	2p	SiO2	103.50	Click

図 C.10 データベースに登録されている SiO₂ の光電子ピーク。右の [Click] をクリックする と文献が表示される

「Click」をクリックすると,図 C.9 が表示され る。図 C.9 下の赤く囲った部分には,単体 Si の 2p 光電子ピークが 99.20 eV であると計測した論 文に関する情報が示されている。著者 J. Finster, E.-D. Klinkenberg, J. Heeg が論文誌「Vacuum」 第 41 巻 (1990 年), 1586 ページから始まる論文 にこのデータを報告したことが記されている。

図 C.8 をスクロールダウンすると,図 C.10 を 表示させることができる。図 C.10 上から 3 行目 にあるデータは,SiO₂ の Si2p 光電子ピークが

General:	
Element:	Si
Formula:	SiO2
XPS Formula:	
Name:	silicon(IV) dioxide
CAS Registry No:	7631-86-9
<u>Classes</u> :	anhydride, IV- VI semiconductor, oxide
Citation:	
Author Name(s):	Kibel M.H., Leech P.W.
Journal:	Surf. Interface Anal. 24, 605 (1996)

図 C.11 下の赤いフレーム内に論文の著者と 雑誌名が表示される

	[1]	[2]	[3]	
Element	<u>Spectral</u> <u>Line</u>	Formula	Energy (eV)	Details ?
Si	2p	Tm/Si	98.00	Click
Si	2p	Tm/Si	98.00	Click
Si	2p	Gd5Si3	98.10	Click
Si	2p	Si	98.40	Click
Si	2p	Si/Ba	98.40	Click
Si	2p	FeSi	98.60	Click
Si	2p	GdSi	98.60	Click

図 C.12 データベースのソート

103.80eV に観測されたことを示している。赤枠 で囲った「Click」をクリックすると,図 C.11 が 表示される。赤枠で囲った下半分には出典が示さ れている。著者 M. H. Kibel, P.-W. Leech によ り論文誌「Surf. Interfase Anal.」第 24 巻 (1996 年),605 ページから始まる論文にこのデータが 報告されたことが記されている。

東京大学図書館の電子ジャーナルは非常に充実 しており,東大内からこれにアクセスすることが できる。たいていの論文はここから検索して,無 料でダウンロードすることができる。

C.2.3 データベースのソート

図 C.12 は、データベースをスクロール アップした最上部である。「[1] Spectral Line」「[2] Formula」「[3] Energy (eV)」 をクリックすることにより、データを 昇 冪(しょうべき)ないしは 降 冪(こう べき) の順に,並べ替えることができる。 以上

付録 D

Gnuplot のインストール方法と使い方



図 D.1 Windows 画面左下の「スタートボタ ン」をクリック。下から 2 番目の「設定」をク リック



Gnuplot(グニュープロット,ニュープロット) は、2次元および3次元のグラフを描画できるフ リーソフトウェアである。1986年に最初のバー ジョンがリリースされた。Gnuplotチームにより 現在もバージョンアップが行われており,UNIX, LINUX, Windows, MacOS に対応している。計 算データ,測定データをグラフ化するツールとし て,世界的に広く用いられている。



図 D.3 古いバージョンの gnuplot をクリック

本章では,これのダウンロードとインストール の仕方,および使い方を記述する。

D.1 古いバージョンのアンインス トール

本章では、Gnuplot5.2.8 のインストールの仕方 を記述するが、これ以外のバージョンの Gnuplot がインストールされている場合には、まずこれを アンインストールする必要がある。

図 D.1 は, Windows の画面左下にあるスター トボタン付近を示している。スタートボタンを クリックしたあと設定ボタンをクリックすると, 図 D.2 が開くので,「アプリ」をクリックする。 図 D.3 が表示されるので,古いバージョンの Gnuplot にマウスカーソルを合わせてクリック し,図 D.4 (a)を表示させる。「アンインストー ル」をクリックすると,図 D.4 (b) が表示される ので,ここでも「アンインストール」をクリック

gnuplot 5.2 patch	evel 0	50.7 MB
5.2 patchlevel 0	(a)	,,
	変更	アンインストール
-		
gnuplot 5.2 patch	このアブリとその関連情 す。	青報がアンインストールされま
5.2 patchlevel 0	(b)	アンインストール
	変更	アンインストール

図 D.4 (a) で「アンインストール」をクリッ クすると, (b) が開くので「アンインストール」 をクリック

gnuplot 7	1777-11	×
?	gnuplot とその関連コンポーネントをすべて削除します。よろしいですか?	
		۰.

図 D.5 確認メッセージが表示されるので「は い」をクリック

gnuplot 7	ツインストール			>
1	gnuplot はご使用のコ	シピューターから正常	に削除さ	れました。
			Г	OK

図 D.6 正常に除されたことを示すメッセー ジ。「OK」をクリック

C	00	
G	000	JIE
Q gnuplot h	omepage	×
Q gnuplot h	omepage	
G	ioogle 検索	
	7	

図 D.7 Google で「Gnuplot Homepage」と入力

約 227,000 件	(0.44 秒)
http://www.gnup	lot.info ▼ このページを訳す
gnuplot hor	nepage
Gnuplot is a poi	rtable command-line driven graphing u
VMS, and many	other platforms. The source code is c

図 D.8 第1候補の「Gnuplot Homepage」を クリック



図 D.9 Version 5.2 (prerevious stable) の 「Release 5.2.8 (Dec 2019)」をクリック

Reviews Sup	port Tickets •	gnuplot-main	Mailing Lists
rsion MB)	Get Updates		
Modified 🖨	Size 🗢		ek 🖨
2019-12-02	34.8 MB	248 🖬	()
2019-12-02 2019-12-02	34.8 MB 29.0 MB	248 🖬 36 🖵	() ()
	Reviews Sup rsion MB) Modified 🗢	Reviews Support Tickets • rsion Get Updates Modified Size	Reviews Support Tickets • gnuplot-main rsion Get Updates Modified Size Downloads / We

図 D.10 「gp528-win64-mingw.exe」をクリック

する。図 D.5 が表示されたら「はい」をクリック し,アンインストールを開始する。正常に終了す ると,図 D.6 が表示されるので,「OK」をクリッ クしてアンインストールを終了する。

D.2 バージョン 5.2.8 のダウンロード

図 D.7 は Google で「Gnuplot Homepage」と 入力したところである。図 D.8 のように,第1 候補でヒットした Gnuplot Homepage をクリッ クする。図 D.9 が表示されたら安定したバー ジョンの最新版である Version 5.2.8 をクリック する。図 D.10 が表示されたら、「gp528-win64mingw.exe」をクリックするとダウンロードが始 まり,終了するとブラウザーの右上に図 D.11 が



図 D.11 「gp528-win64-mingw.exe」のダウ ンロードが終了するとブラウザーに右上に表示 される

 ↓ □ □ マ 「 ダウンロード ファイル ホーム 共有 表示 		
← → ~ ↑ ↓ > PC > ダウンロード 名前	種類	0
 ✓ 今日 (1) ✓ gp528-win64-mingw.exe ✓ 先週 (6) 	アプリケーシ	000

図 D.12 「gp528-win64-mingw.exe」は、パ ソコンの「ダウンロード」のフィルダーにある



図 D.13 セキュリティーの警告が出るが「は い」をクリックして続行

表示される。ここで「ファイルを開く」はクリッ クしない。

D.3 バージョン 5.2.8 のインストール

「gp528-win64-mingw.exe」は、図 D.12 のよう に「PC/ダウンロード」のフォルダーにダウンロー ドされている。「gp528-win64-mingw.exe」をダ ブルクリックすると、セキュリティーの警告が図 D.13 のように表示されるが、「はい」をクリック して続行する。このあと、図 D.14-図 D.25 が順 に表示されるので、以下の記述にしたがってイン ストールしてゆく。

図 D.14 では「日本語」のまま「OK」, 図 D.15 で



図 D.14 言語選択は日本語になっているので そのまま「OK」をクリック

用許諾契約書の同意	1
続行する前に以下の重要な情報をお読みください。	Ĉ
し、下の使用許諾契約書をお読みください。インストールを続行するにはこの契約書に する必要があります。	同意
Copyright (C) 1986 - 1993, 1998, 2004, 2007 Thomas Williams, Colin Kelley	^
Permission to modify the software is granted, but not the right to distribute the	
La maine a serie a s	~
 ・ ・ ・	
 同意しない(D) 	

図 D.15 使用許諾契約書で「同意書」にチェッ クを入れて「次へ (N)>」をクリック



図 D.16 情報ウィンドウが表示されたら「次 へ (N)>」をクリック

インストール先の指定 onunlotのインストール先を指定	ミンズください。		
grapher () 1 5711 1852 (1872			C
gnuplot をインストール	するフォルダを指定して、「次へ、	」をクリックしてください	١.
(オルフィーナト) ちょうたちりょうし アイ	**** • • • • • • • • • • • • • • • • •		. Ы
続けるには「)次へ」をクリックしてく ください。	ださい。別のフォルダーを選択す	るには「参照」をクリ	ックして
続けるには「次へ」をクリックしてく ください。 C:¥Program Files¥gnuplot	ださい。別のフォルダーを選択す	るには「参照」をクリ 参照	ックして 最 <mark>(R)</mark>
続けるには「)なへ」をクリックしてく ください。 C:¥Program Files¥gnuplot	ださい。別のフォルダーを選択す	さる(こは「参照」をクリ 参照	ックして 【(R)

図 D.17 インストールの設定ウィンドウが表示されたら「次へ (N)>」をクリック

は「同意する」にチェックを入れて「次へ (N)>」,



図 D.18 コンポーネントの選択ウィンドウが 表示されたら「次へ (N)>」をクリック

フロクラムクルーフの指定	4月前を北京して/ポキハ		
ノロクラムア1 コンを11#0%96	の場所を指定していたでい。		Ċ
100 - 100 - 1117 A-		。」た作成します	
		21.21+07/09/3	0
続けるには「次へ」をクリックし	ってください。違うディレクトリを選択	するには「参照」	1をクリックして
続けるには「次へ」をクリックし ください。	ってください。違うディレクトリを選折	するには「参照」	をクリックして
続けるには「次へ」をクリックし ください。 gnuplot	ってください。違うディレクトリを選択	する(こは「参照」	をクリックして 参照(R)
続けるには「次へ」をクリックし ください。 gnuplot	ってください。違うディレクトリを選択	する(こは) 参照。	をクリックして 参照(R)
続けるには「次へ」をクリックし ください。 gnuplot	してください。違うディレクトリを選択	'する(こ(は) 参照」	をクリックして 参照(R)
続けるには「次へ」をクリックし ください。 gnuplot	こてください。 違うディレクトリを選折 よしない(D)	(する(こは)参照」	をクリックして 参照(R)
線付るには「次へ」をクリックし ください。 gnuplot ロフログラムグループを作成	よてください。 違うディレクトリを選択 気しない(D)	(する(z(は) 参照)	をクリックして 参照(R)

図 D.19 グループ設定ウィンドウが表示されたら「次へ (N)>」をクリック

grupiot Erry yy		—	
追加タスクの選択			
実行する追加タスクを選択してください。			Ċ
gnuplot インストール時に実行する追加タスク	を選択して、「次へ」を	シリックしてくだ	きい。
アイコンを追加する:	ו		^
デスクトップ上にアイコンを作成する(D)			
gnuplot のデフォルト出力形式 (terminal) の	選択:		
windows			
⊖ wxt			
-			
⊖ qt			
 ○ qt ○ GNUTERM 環境変数を変更しない 			
○ qt ○ GNUTERM 環境変数を変更しない Other tasks:			
○ qt ○ GNUTERM 環境変数を変更しない Other tasks: ■ ファイルの関連づけを行う:			

図 D.20 追加タスクの選択ウィンドウが表示 されたら「デスクトップ上にアイコンを作成」 にチェックを入れ「次へ (N)>」をクリック

図 D.16, D.17, D.18, D.19 では,「次へ (N)>」を クリックする。ただし,図 D.18 では,「日本語対 応」にチェックを入れる。図 D.20 では,「デスク トップの上にアイコンを作成する (D)」にチェッ クを入れて「次へ (N)>」,図 D.21 では,そのま



図 D.21 追加タスクの選択ウィンドウが表示 されたら「次へ (N)>」をクリック

ンストール準備完了 ご使用のコンピュータへ gnuplot	をインストールする準備ができました。	
インストールを続行するには「イン クしてください。	ノストール」を、設定の確認や変更を行う	うには「戻る」をクリッ
インストール先: C:¥Program Files¥gnuplot	:	^
セットアップの種類: カスタムインストール		
選択コンボーネント: gnuplotの必要最小限の: gnuplot付属文書 gnuplotサンプルデモスクリ 使用する外部ライブラリ等。 日本語対応。	コンボーネント プト のライセンス群	
<		>

図 D.22 インストールの準備完了ウィンドウ が表示されたら「インストール」をクリック



図 D.23 インストール中に表示されるウィンドウ

ま「次へ (N)>」, 図 D.22 では「インストール (I)」 をクリックする。

Gnuplot インストール中は,図 D.23 が表示される。図 D.24 では,そのまま「次へ (N)>」をクリックする。図 D.25 では,「完了 (F)」をクリックしてインストールを終了する。デスクトップには,図 D.26 のアイコンが新しく表示される。



図 D.24 情報ウィンドウが表示されたら「次 へ (N)>」をクリック



図 D.25 セットアップ完了メッセージ



図 D.26 デスクトップ上に作成されたアイコン



図 D.27 アイコンをダブルクリックして開く画面

D.4 Gnuplot の使い方

D.4.1 初歩的なグラフ描画

図 D.27 は, デスクトップ上のアイコン (図 D.26) をダブルクリックして, 開いたウィンドウ



図 D.28 「 $y = x^2 \sin x$ 」のグラフをプロット したところ



図 D.29 二次元の正規分布曲線「 $z = \exp[-(x^2 + y^2)/10]$ 」のグラフをプロットしたところ

である。コマンドプロンプトに Gnuplot の命令 をタイプするのが,最も基本的な使い方である。

D.4.1.1. 二次元のグラフ

図 D.28 は、図 D.27 のコマンドプロンプトで、 「plot x**2*sin(x)」と入力して、[Enter] キーを タイプしたところである。「plot」は、二次元の グラフを描画する命令である。 $y = x^2 \sin(x)$ が、 横軸 x、縦軸 y で、プロットされている。

D.4.1.2. 三次元のグラフ

図 D.29 は、図 D.27 のコマンドプロンプト で、「splot exp(-(x**2 + y**2)/10)」と入力して、 [Enter] キーをタイプしたところである。「splot」 は、三次元のグラフを描画する命令である。z =



図 D.30 xのレンジを $-20 \sim 20$ に設定する 「set xrane [-20:20]」とタイプしてから「 $y = x^2 \sin x$ 」のグラフをプロットしたところ



図 D.31 「set isosamples 50, 50」とタイプ してから「 $z = \exp[-(x^2 + y^2)/10]$ 」のグラフ をプロットしたところ

 $\exp[-(x^2 + y^2)/10]$ のグラフが描画されている。 x は横方向の軸, y は奥行きの軸, z は縦の軸で ある。三次元のグラフは,図の中央付近をクリッ ク&ドラッグして,3D 回転させることができる。 D.4.2 **パラメーターをコマンドで指定するグラ**

フ描画

図 D.27 のコマンドプロンプトで,パラメータ を指定してグラフを描画することができる。

D.4.2.1. 二次元のグラフ

図 D.30 (a) で, 赤枠で囲ったように「set xrange [-20.0:20.0]」と入力し [Enter] してから「plot x**2*sin(x)」とタイプ, [Enter] して描画させ たのが, 図 D.30 (b) である。「set xrange」は,



図 D.32 「set hidden3d」のコマンドを入力 してから、「 $z = \exp[-(x^2 + y^2)/10]$ 」のグラフ をプロットし直したところ



図 D.33 線の色と太さを指定をして「 $z = \exp[-(x^2 + y^2)/10]$ 」のグラフをプロットした ところ

x 軸の描画範囲を設定するコマンドである。「set yrange」で y 軸の範囲も設定できるが, ここでは 特に設定せず, gnuplot に描画レンジを自動設定 させている。

D.4.2.2. 三次元のグラフ

図 D.29 の描画のあと、図 D.31 (a) のように、 「set isosamples 50, 50」とタイプし、メッシュ の数を 50 × 50 にセットした上で、グラフを再描 画したのが、図 D.31 (b) である。「splot exp(-($x^{**2} + y^{**2}$)/10)」は上矢印キーを 2 度タイプ してから、[Enter] キーをヒットすることにより 入力されている。N 回前にタイプしたコマンド は、上矢印キーを N 回タイプすることで、よび



図 D.34 「Montage viewer」表示した, スパッ タリングを繰り返して測定された光電子スペク トル

🜗 MultiPak Spectrum : ESCA - Convert To ASCII File Edit View Tools Data Window Help Open... XY Y ABC Open Last Acquisition Import ISO ... Close Close and Reopen Close All Sous Current File Ar PDF... Data Parameters ISO. Options PCX Exit MultiPak Color PostScript... B+W PostScript... HPGL. TIFF (entire window)..

図 D.35 「File」「Export To」「ASCII」を順 にクリックして,光電子スペクトルを ASCII 形 式で保存する

だすことができる。

図 D.31 (b) を表示させたあと, 図 D.32 (a) の ように「set hidden3d」とタイプして, 再度「splot exp(-(x**2 + y**2)/10)」を実行して表示された のが, 図 D.32 (b) である。「set hidden3d」は, 三次元グラフの手前側だけを表示するコマンドで ある。

D.4.2.3. 線の色と太さの指定

図 D.33 (a) で, グラフの線の色を「lc rgbcolor "0x0000FF"」のように指定し, 線の太さを 「linewidth 0.5」と指定して,二次元の正規分布 曲線 (ガウシアン) をプロットしたのが,図 D.33 (b) である。

「lc」は「linecolor」の省略形で,「linecolor」とフ ルスペールで入力してもかまわない。「rgbcolor」 は,色を赤 (red),緑 (green),青 (blue)の明るさ で指定することを宣言するコマンドで,6桁の16 進数で三原色の明るさを指定する。"0xFF0000" ならば赤,"0x00FF00"ならば緑,"0x0000FF" ならば青となる。"0x800000"ならば暗い 赤,"0x008000"ならば暗い緑,"0x000080"なら ば暗い青となる。また、"0x000000"ならば黒と なる。 「linewidth」は,線の太さを「ポイン ト (pt)」単位で指定するオプションで,「lw」と 省略して記述することもできる。

D.4.3 データをファイルから読み込んでのグラ フ描画

データファイルから数値を読み込んでグラフを 描画する際,図 D.27 [p.33]の画面で,コマンド を打ち込んでグラフを描画することもできるが, フォルダーを移動するコマンドなどを多くタイプ しなければならず,非常に面倒になる。「gp」の拡 張子を持つファイルにコマンドを記述して,デー タファイルがあるフォルダーに置いておくと,こ のファイルをダブルクリックするだけで,グラフ を描画することができる。以下では,この方法に よるグラフ描画について記述する。

D.4.3.1. csv ファイルへのエクスポート

実験装置によって取得されたデータの場合,解 析用ソフトウェアには,エクセルで読み込むこ とができる ASCII ファイルに,計測データをエ クスポートする機能がついていることが多い。 本節では,光電子分光装置 (XPS 装置)UlvacPhi Phi5000 VersaProbe で取得した実験データを, 解析用ソフトウェア「MultiPak」からエクスポー トした場合について記述する。

図 D.34 は,解析ソフトウェア「MultiPak」 の Montage viewer のモードで表示されたもの で,スパッタリングを繰り返して得られた光 電子スペクトルである。図 D.35 のようにクリ ックすると,図 D.36 が表示される。ここで,



図 D.36 エクセルで取り込める「csv」の拡張 子で ASCII データを保存する

4	A	В	С	D	E	F	G	н	
1	# Area1								
2	#								
3	# Si2p								
4	#	1	2	3	4	5	6	7	
5	114	149.8438	169.1051	229.8438	169.9006	179.3466	189.8153	180.483	
6	113.8	100.0284	140.483	209.9858	150.071	180.7386	169.7869	220.3693	
7	113.6	160.3409	169.7585	209.9006	159.517	229.446	149.8722	229.929	
-	110.4	100.0750	100 1705	100	170 0001	000 0557	110 7150	170 0100	
102	94.6	89.9574	150.9801	110.0142	170.071	160.0852	119.9716	89.8153	
103	94.4	90.0142	99.858	109.8438	160.3409	140.3409	60.0852	110.2131	
104	94.2	110.0142	69.8153	90.2415	70.4403	90.1278	29.6449	79.8295	
105	94	139.517	109.6165	69.6165	49.2756	99.9432	30.1278	100.0284	
106									
107									

図 D.37 「Si_SiO2_2021_07_25_XPS.csv」を ダブルクリックして開いたところ





「Si_SiO2_2021_07_25_XPS.csv」のファイル名で, データを保存する。

図 D.37 は、「Si_SiO2_2021_07_25_XPS.csv」の ファイルをダブルクリックして、エクセルで開い たところである。A1~A4 セルの「#」は、ファ



図 D.39 すべての列に対して小数点以下の桁 を 4 にする

L2	L21 • : × ✓ & 199.8011							
	А	В	С	D	Е			
1	# Area1							
2	#							
3	# Si2p							
4	#	1.0000	2.0000	3.0000	4.0000			
5	114.0000	149.8438	169.1051	229.8438	169.9006			
6	113.8000	100.0284	140.4830	209.9858	150.0710			
7	113.6000	160.3409	169.7585	209.9006	159.5170			
8	113.4000	169.2756	180.1705	180.0000	170.0994			
9	113.2000	100.3409	159.6875	189.8722	140.2841			
10	113.0000	129.8437	160.5114	190.4972	109.3324			
11	112.8000	180.2273	170.1847	139.7159	160.0852			
12	112.6000	189.1903	179.1193	179.8011	190.6108			

図 D.40 データ加工後のエクセルファイル

イルを開いたあとにタイプしたものである。この データ配列を,のちに Gnuplot で読み込めるよ うに加工するが,Gnuplot は「#」で始まる行を, コメント文と解釈して無視する。第 1~4 行目を, コメントアウトするために,先頭に「#」の文字 をタイプしてある。矩形状の配列の左上と左下を 表示している。1 列目の数値はバインディングエ ネルギー (eV)で,4 行目の数値は、スパッタ回 数である。表は、20 回の Ar イオンスパッタと, Si2p ピーク付近のスペクトル測定を繰り返した 結果で,表内部の値は,光電子強度 (counts/sec) である。

D.4.3.2. データファイルの加工

図 D.38 (a) で, すべての列を選択し, 右クリッ クして開いたメニューから,「列の幅」を選択す る。図 D.38 (b) を表示させて, 11 桁に設定する。 さらに, 図 D.39 (a) で, すべての列をクリック&



図 D.41 加工後のエクセルファイルを「pm」の拡張子で保存。拡張子を「dat」に変える

ファイ ル (F)	編集(E) 表示(V)	検索(S) ウィン	ドウ(W) マクロ(M)	その他(O)		
2) (l) 🔀 🗮	0 04 01		150	P.S.
11#	Areal4				1	1111 60
2 #	L					
3 #	Si2p↓					
4 #		1.0000	2.0000	3.0000	4.0000	5.0
5	114.0000	149.8438	169.1051	229.8438	169.9006	179.3
6	113.8000	100.0284	140.4830	209.9858	150.0710	180.7
7	113.6000	160.3409	169.7585	209.9006	159.5170	229.4
8	113.4000	169.2756	180.1705	180.0000	1/0.0994	200.2
9	113.2000	100.3409	159.68/5	189.8722	140.2841	139.8
10	113.0000	129.8437	160.5114	190.4972	109.3324	160.2
	112.8000	180.2273	170.1847	139.7159	160.0852	169.3
12	112.6000	189.1903	179.1193	179.8011	190.6108	180.3
13	112.4000	110.7812	180.5398	199.0307	139.7727	170.1
14	112.2000	110.2131	110.0142	130.7528	90.0426	1/9.0
10	111.0000	39.8295	129.9858	100.0707	100.1130	200.2
17	111.6000	100 0569	170 0500	129.0707	129.0097	220.4
10	111 4000	00.0000	110 0500	100.0007	120.0007	160.0
10	111.4000	70.0080	100.0000	70.01002	100.4170	100.0

図 D.42 「Si_SiO2_2021_07_25_XPS.dat」の中身

ドラッグして選択したあと,右クリックしてメ ニューを表示させる。「セルの書式設定 (F)」をク リックすると,図 D.39 (b)が表示される。左上 の「表示形式」のタブを開いて「数値」を選択し, 小数点以下の桁数を4桁に設定して「OK」をク リックする。図 D.38,図 D.39 の加工により,エ クセルデータのすべてのセルが,図 D.40 のよう に,全11桁,小数点以下4桁に設定される。

データは、スペースで区切られた「pm」の拡張 子のファイルとして保存する。図 D.41 (a) 左上 の「ファイル」をクリックすると、図 D.41 (b) が



図 D.43 「Si_SiO2_2021_07_25_XPS_00.gp」 の中身

開く。「エクスポート」,「ファイルの種類の変更」 の順にクリックし,さらに「テキスト (スペース 区切り)(*.pm)」を選択して「名前をつけて保存」 をクリックする。図 D.41 (c)の画面が開くので 「Si_SiO2_2012_07_25_XPS.pm」のファイル名で 保存する。このファイルをウィンドウズのエクス プローラーで図 D.41 (d)のようにコピーしたあ と,図 D.41 (e)のように,拡張子「pm」を Gnuplot で読める「dat」に変更する。図 D.41 (e)に赤枠で 囲ったファイル「Si_SiO2_2021_07_25_XPS.dat」 の中身が,図 D.42 である。



図 D.44 「Si_SiO2_2021_07_25_XPS_00.gp」 をダブルクリックすることにより, 描画された グラフ



図 D.45 ファイル名の変更

D.4.3.3. Gnuplot 自動実行ファイル (gp ファイ ル)の作成と実行

「Si_SiO2_2021_07_25_XPS_00.gp」のあるフォ ルダーが,「Si_SiO2_2021_07_25_XPS.dat」があ るフォルダーと同じであることが,図 D.43 (a) に,示されている。Gnuplot 自動実行ファイル 「Si_SiO2_2021_07_25_XPS_00.gp」を,デスクトッ プにある秀丸エディタのアイコン (付録?? §??参 照)の上に,クリック&ドラッグして開いたとこ ろが,図 D.43 (b) である。

「Si_SiO2_2021_07_25_XPS_00.gp」をダブルク リックして描画されたグラフが、図 D.44 である。 図 D.43 (b) の、1 行目と 2 行目は「#」から始 まっているため、コメントアウトされており、3 行目だけが実行される。「using 1:2」は、ファイ ルの 1 列目の値を x 軸に、2 列目の値を y 軸に とることを指定している。「u 1:2」のように省略 形で記述してもよい。「lc rgbcolor "0x0000FF"」



図 D.46 (a) gp ファイルをダブルクリックし て表示された (b) グラフ

P	:¥202	1¥2021	_04_12_1	lokyo(Gakugei	Univ¥2	021_08	_26_00	1J_XPS	_Data_Te	emp2¥XPS_	3Cc
ファイノ	I↓(F)	編集(I) 表示	(V)	検索(S)	ウイン	ノドウ(W) マク	□(M)	その他	(O)	
		▶≝	~		×	z .z	Q	Q ↓	\	•	😑 🕹	
>>	11#	' XPS	data	hv bv	snut	., <u> </u> 20	ing (2017	130 . imes	J	40	1
	2 #	1st	colu	imn:	Bind	ling	ener	gy↓	11103	·		
	3 #	2nd	colu	imn:	Numb	ber d	of sp	outte	∋r↓			
	4 #	_3rd	colu	ımn:	Elec	tror	n int	tens	ity	(coun	ıts/s)↓	
	b	114.	00]	149.	.8438	3↓	,				
	5	113.	80 80	1	100.	.UZ84 2.400	1↓)	(a	l)			
	6	113.	00 A0	1	160.	.3408 2756	3↓ 31	(/			
	01	110.	40	'	100.	.2700) v					
I 10	021	94.	60	1	89.	.9574	4↓					
10	3	94.	40	1	90.	.0142	2↓	1				
10)4	94.	20	1	110.	.0142	2↓	(t))			
10	15	94.	00	1	139.	.5170) L	(-)			
	ןטׂן ↓	114	00	0	100	1051						
		112.	00 90	2	109.	1001. 1021	↓)					
	ig	113	60	2	169	7589	54 54					
11	ŏ	113.	40	2	180	1705	5↓					

図 D.47 3 次元グラフ描画のためのデータファイル

は,青でプロットするよう指定している。ファイ ルから読み込んだデータを,何も指定せずに描画 した場合,図 D.44 のように,一つひとつの点が 「+」マークでプロットされる。

「Si_SiO2_2021_07_25_XPS_00.gp」と「Si_ SiO2_2021_07_25_XPS.dat」[図 D.45 (a)] の ファイル名を、図 D.45 (b)「XPS_00.gp」 と「XPS.dat」に変更したところである。 「Si_SiO2_2021_07_25_XPS_00.gp」を編集したの が図 D.46 (a), これをダブルクリックして描画 されたのが図 D.46 (b) である。



図 D.48 gp ファイルダブルクリックして描画 された 3 次元グラフ

図 D.46 (a) 3 行目の「set xrange [114:94]」で x 軸の描画レンジを指定している。X 線光電子分 光 (XPS) 測定では,図 D.34 [p.35] のように,左 側を大きなバインディングエネルギーにとるこ とが多く,これに則って描画レンジを指定して いる。

図 D.46 (a) 4,5,6 行目の末尾は「,\」で終わっ ているが, これはコマンドの記述が次の行に続く ことを示している。「w l」は「with lines」の省略 形,「lc」は「linecolor」の省略形である。 これ らの光電子スペクトルは,酸化膜が付いたシリコ ンウェハーに対して Ar スパッタリングを繰り返 して得られたものである。図 D.46 (b)の赤,黒, 青のスペクトルは,スパッタリングを,それぞれ 1 回, 16 回、20 回行ったあと測定されたもので ある。赤のピークは,SiO₂の,青のピークは,Si のピークであり,赤,黒,青とスペクトルが変化 したのは,Ar スパッタリングにより,ウェハー 表面の SiO₂ 酸化膜が剥がれて Si が露出したこ とによる。

図 D.47 は、三次元グラフ描画に用いるデータ ファイルである。図 D.47 (a) の最初の 4 行は先 頭文字が「#」であることから、コメント文であ る。20 回の Ar スパッタリングを繰り返して得ら れたデータであること、1 列目が結合エネルギー



図 D.49 3 次元グラフの画像ファイルへのエ クスポート

(バインディングエネルギー),2列目がスパッタ リング回数,3列目が光電子強度であることが記 述されている。図 D.47 (b)は,1回のスパッタ を行ったあとのデータと2回のスパッタを行った あとのデータの間の106行目は,空行になってい る必要がある。

図 D.48 (a) の gp ファイルをダブルクリックし て描画されたのが,図 D.48 (b) である。図 D.47 のファイルの 1, 2, 3 列目をそれぞれ x, y, z の 値としてプロットされている。図 D.48 (a) の 1, 2, 3 行目の先頭は,「#」であり,コメントアウ トされている。この部分には,gp ファイルがど のようなグラフを描画するのか,記述しておくこ とが推奨される。4 行目では,xの描画レンジを 114~94 に設定しており,yとzの描画レンジは, Gnuplot の自動設定に任せている。6 行目と7 行 目は,1 行に記述してもかまわないが,6 行目の 末尾に「\」(半角スペースと\記号)を記述する ことにより,6 行目と7 行目が,1 行のコマンド として認識される。

図 D.49 (a) の gp ファイルをダブルクリックし て表示されたのが,図 D.49 (b) である。図 D.49 (a) の 5 行目「hidden3d」がコメントアウトされ ているので,グラフの手前だけを描画するオプ



図 D.50 gp ファイルダブルクリックして描画 された 3 次元グラフ

ションは無効になっている。また,6行目での色 の指定が,"0x005000"で,暗い緑になっている。 また,6行目のように,行の末尾に「#」を記述す ると,それ以降がコメント文として認識される。 コメント文は日本語で記述してもかまわない。

D.4.4 画像データのエクスポート

図 D.50 (a) 左上に赤枠で囲った「Export plot to file」ボタンをクリックすると,図 D.50 (b) が 開く。右側の下向きマークをクリックすると,左 のようにファイルの種類を選択するプルダウン メニューが開く。例えば「PNG files(*.png)」を 選択すると,図 D.50 (c)が開く。ファイル名を 「Si_SiO2_Sputtrered_3D.png」のように指定し, 右下の「保存 (S)」をクリックすると,この名前 で図 D.50 (a) のグラフを,画像データとして保 存することができる。

D.4.5 まとめ

本節では, Gnuplot の使い方について記述 した。初期のバージョンには, gp ファイルを ダブルクリックするだけでグラフを描画する機能 はなく,コマンドをすべてタイプする必要があっ た。しかし,gpファイルにコマンドを書き込ん でおいて,これをダブルクリックするだけでグラ フを描画できるようになってから,格段に使いや すくなった。Gnuplotには,非常に多くのコマン ドやオプションが用意されているが,これらを記 憶する必要はなく,Google などのサーチエンジ ンで調べてコマンドを,gpファイルの書きため てゆき,不要なコマンドやオプションは「#」に より,コメントアウトすればよい。

Windows 上で動作するグラフソフトは,商用 のものやシェアウェアが多くあったが,3次元グ ラフを描画できるものは少なく,あっても非常に 高価でった。

Gnuplot による 3 次元グラフは,その中央を クリック&ドラッグすることにより 3D 回転させ ることができる。3D 回転の機能は,パソコンの ハードウェアに高いスペックを要求すが,これの 向上が近年著しい。パソコンの処理能力は,5年 でおよそ一桁のペースで向上しており,最近10 年ほどで3D 回転の機能を備えたソフトウェアの 使い勝手が,大きく改善されている。パソコンの ハードウェアウェアの機能がソフトウェアに追い ついてきているのである。

Gnuplot は, もともと, GUI(グラフィック・ ユーザー・インターフェイス)を備えていない UNIX上で開発された。 MacOS や Windows が 広く支持されたのは, OS(オペレーティングシス テム) そのものが GUI を持つソフトウェアを動 作させる前提で開発されたことによる。しかし最 初のバージョンから 30 数年を経た現在, Gnuplot にもまた, GUI に近い操作性が付与されている。 gp ファイルをダブルクリックするだけでグラフ が描画できるようになったのは,最近のことで ある。

Gnuplot を使いこなすスキルを,身につけるこ とを推奨したい。フリーウェアであり,最新バー ジョンがいつでも無料で入手できることから,身 につけたスキルは,生涯の財産となる。

索引

記号/数字

*.lin ラインプロファイルデータファイルの拡張子	1
*.map マッピングデータファイルの拡張子	1
*.pro スパッタリングデータファイルの拡張子	13
*.pro スパッタリングデータファイルの拡張子	1
*.spe スペクトルデータファイルの拡張子	1
[Ctrl] キーを押すと複数のデータファイルを選択できる	1
[Shift] キーを押すと複数のデータファイルを選択できる	1
% Gauss	
ガウシアンの比率を示すフィッティングパラメーター	5
の文字が赤く表示されている	6
% ボタン	
のクリックで元素のモル分率を表示	i
0x000080	35
0x0000FF	35
0x008000	35
0x00FF00	35
0x800000	35
0xFF0000	35

Α	
からチェックを外すと縦軸はスペクトルの積分強度	14
にチェックを入れると右の縦軸は元素組成 (%)	14
Al_2O_3 のピーク	6
Annotate ボタン	24
Apply to one band	6
を選択した上で Band Limits ボタンをクリック	
をクリックして Limit の値を変更する	6
Area	
の値の比が成分比になる	4
Ar イオンスパッタ	36
Ar スパッタリング	39
ASCII 形式	35
ASCII ファイル	35
Asymmetric	
はスペクトルの非対称性を考慮したフィットである	5, 6

B

Band Limits ボタン	6
Binding Energy	25
Browse ボタン	1, 13
С	

Chemical State ID	23
Chemical State ID win-ow	24
Chemical State ID window	
上の Identification Energy(eV) テキストボックス	マ 23
右下の Exit ボタンをクリックしてウィンドウを閉	じる
24	
ChiSquared	
が1に近づくように最小二乗フィットを実行	4, 5
Close ボタン	
をクリックしてから Fit ボタン	
のクリックでさらに最小二乗フィットを実行	7
Corrected RSF	9
CSV	36

D

2	
Database	25
Data メニュー	
Shift Setup サブメニュー	21
Del All ボタン	4
をクリックするとフィット曲線を消せる	4
Delete ボタン	24

\mathbf{E}

Energy Range(eV) テキストボックス	24
VersaProbe	35
Excel	10 - 12
Exit ボタン	7
のクリックで Shift Setup(帯電補正) を終了	22
Export To	35

\mathbf{F}

File Name ボックス	1, 13
[Shift] キーを押すと複数のファイルを選択できる	13
Fit ボタン	4, 5
カーブフィットを行う	i
Folder Select ウィンドウ	1, 13

G

Gauss	5
ガウシアンのみでフィットを行う	5
釣り鐘のような形状の正規分布曲線	5
Gauss-Lorentz	5
ガウシアンとローレンツィアンでフィットを行う	5
Gnuplot 29–31,	33, 40
Google で検索	25
gp ファイル	38 - 40
GUI	40

Н_____

Hide MultiPak ボタン	
MultiPak の画面を非表示にする	i
I	
Identification Energy(eV) テキストボックス	24
ID ボタン	
スペクトルのピークを自動アサイン	i, 2
IteratedShirley	
バックグラウンドの差し引き方 (推奨)	5

\mathbf{L}

lc(line color)	38
lc(linecolor)	35, 39
Limit reached の赤い文字	6
line color(lc)	38
linecolor(lc)	35, 39
linewidth	35
List Files of Type: プルダウンメニュー	1, 13
Loss peak	i
lw(linewidth)	35

 \mathbf{M}

Map ウィンドウ

Max Iterations ボックス	5
Montage viewer	35, 36
MultiPak	35, 36
Map ウィンドウ	17
Spectrum ウィンドウ	17
のスペクトラルウィンドウ	23
は光電子ピークのデータベースを持っている	23
初期ウィンドウ	i
MultiPak 解析プログラム	i

N

National Institute of Standards and Technology	25
New	
を選択すると新しいウィンドウに表示 1,	14
New/Ovr	
を選択すると新しく開く複数のデータを重ねて表示2.	14
NIST 7	25
NIST(National Institute of Standards and	
Technology)	25
NIST データベース	25
NIST のデータベース	i

0

Open ボタン	13, 17
データファイルを開く	1
ファイルを開く	i
OS	40
Overlay	
を選択すると新しいデータを表示されているデー	タと重
ねて表示	2, 14

P DFT

<u> </u>	
PET	7, 21
Phi5000 VersaProbe	35
PkEnergy テキストボックス	22
plot	33
Profile Display ラジオボタン	1
pt(ポイント)	35
p 型シリコン	24
にアサインされた光電子ピーク	23

R

Replace	
を選択すると表示されているデータを消去して	「新しい
ウィンドウに表示	1, 14
Retrieve Data for a Selected Element	25
rgbcolor	35, 38
RSF	9

\mathbf{S}

Search Menu	25
Select One ボタン	15
hidden3d	35
set hidden3d	34
set isosamples	34
set xrange	34
set yrange	34
Setup チェックボックス	4
からチェックを外してバックグラウンドを訓	問整する 4
Shirley	
バックグラウンドの差し引き方 (推奨)	5
Show MultiPak ボタン	
MultiPak の画面を再表示する	i
Si2p ナロウスペクトル	13
Si2p ピーク	36
Si2p ラジオボタン	
にチェックで Si2p スペクトルを拡大表示	14
SiO_2	23, 25, 27

にアサインされた光電子ピーク	23
SiO ₂ (α クリストバライト)	24
SiO ₂ 酸化膜	39
Spectrum Display ラジオボタン	1
Spectrum window	
下の Exit ボタンをクリックして化学結合状態[司定モー
ドを終了	24
Spectrum ウィンドウ	17
splot	34, 35

T

Tail Length	
が Limit の値に達してしまう	6
は光電子ピーク左側のテールの長さである	5, 6
Tail Length Fix チェックボックス	6
Tail Scale	6
の文字が赤く表示されている	6
は光電子ピーク左側のテールの高さである	5, 6
Tail Scale Fix チェックボックス	6
Toolsメニュー	
Chemical State ID サブメニュー	
をクリックして Chemical State ID window	を開く
23	
Select Spectra を選択	14

U

u(using)	38
Undo ボタン	22
UNIX	40
Upper Limit	
に到達すると最小2乗フィットが止まってしまう	6
using(u)	38

W w l(v

w l(with line)	39
with line(w l)	39

X

XPS 装置 (光電子分光装置)	35
XY ボタン	
をクリックすると元のスケールに戻せる	i, 2

あ

赤い破線	
で示される残差をなるべく小さくなるようにする	4
は測定されたスペクトルとフィット曲線を重ね合	わせた
曲線の残差	4
アメリカ国立標準技術研究所	25
アンインストール	29
インストール	31
エクスポート	35, 39
エクセル	10 - 12
汚染物質の C1s ピーク	
が 284.6 ~ 285.0eV であることが知られている	21
オペレーティングシステム)	40
,	

か カーブフィット セットアップ画面 の開始 の開始 カーブフィット, バンドリミット設定画面 解析プログラム MultiPak ガウシアン (正規分布)

ガウシアン (正規分布)	35
ガウシアンでのフィット	5
ガウシアンとローレンツィアンでのフィット	5
化学結合状態同定	24
化学結合状態の同定	i, 7, 16, 23

4

4

6, 8i

の概要	23
メニューの立ち上げ	23
化学状態別組成比	9, 10
拡大されたピークを左右に右クリック&ドラッグ	
ピークの候補を次々に表示	2
過去のデータと照らし合わせて化学結合状態を見	積ることが
できる	23
グニュープロット	29
グラフィック・ユーザー・インターフェイス	40
光電子	
p 型シリコンにアサインされた光電子ピーク	23
SiO ₂ にアサインされた光電子ピーク	23
スペクトル	
から計算された元素のモル分率	3
データの読み込み	1
の解析	1
の非対称性を考慮するのが Asymmetric ご	フィット 6
ピークのデータベースを MultiPak は持って	いる 23
光電子強度 (counts/sec)	36
光電子スペクトル	35, 39
光電子分光装置 (XPS 装置)	35
国立標準技術研究所	25
コメントアウト	36, 38-40
コメント文	36

サーベイスキャン (Survey scan) =ワイドスキャン2最小二乗フィットの実行5酸化していないアルミニウムによるピーク6三原色35三次元のグラフ34,35サンプル表面は一般に空気中の有機物で汚染される21四角いマークが表示されたフィット曲線にフォーカスがある4指定されたピーク近傍を拡大表示 するにはラジオボタンにチェックを入れる2自動実行ファイル (gp ファイル)38-40周期律表i, 25, 26周期律表ウィンドウ 元素ボタン 2 度クリックでアサインされなかった別の ピークを表示2シリコンウェハー39スクロールバー15の上のスライダーを上下にスクロール
=ワイドスキャン2最小二乗フィットの実行5酸化していないアルミニウムによるピーク6三原色35三次元のグラフ34,35サンプル表面は一般に空気中の有機物で汚染される21四角いマークが表示されたフィット曲線にフォーカスがある4指定されたピーク近傍を拡大表示するにはラジオボタンにチェックを入れる2自動実行ファイル (gp ファイル)38-40周期律表i, 25, 26周期律表ウィンドウご素ボタン 2 度クリックでアサインされなかった別のピークを表示2シリコンウェハー39スクロールバー15の上のスライダーを上下にスクロール
最小二乗フィットの実行 5 酸化していないアルミニウムによるピーク 6 三原色 35 三次元のグラフ 34,35 サンプル表面は一般に空気中の有機物で汚染される 21 四角いマークが表示されたフィット曲線にフォーカスがある4 指定されたピーク近傍を拡大表示 するにはラジオボタンにチェックを入れる 2 自動実行ファイル (gp ファイル) 38-40 周期律表 i, 25,26 周期律表やィンドウ 38-40 に素ボタン 2 度クリックでアサインされなかった別の ピークを表示 2 シリコンウェハー 39 スクロールバー 15 の上のスライダーを上下にスクロール
酸化していないアルミニウムによるピーク 三原色 三原色 三次元のグラフ ジレプル表面は一般に空気中の有機物で汚染される 21 四角いマークが表示されたフィット曲線にフォーカスがある4 指定されたピーク近傍を拡大表示 するにはラジオボタンにチェックを入れる 2 自動実行ファイル (gp ファイル) 38-40 周期律表 i, 25, 26 周期律表ウィンドウ 元素ボタン 2 度クリックでアサインされなかった別の ピークを表示 2 シリコンウェハー 39 スクロールバー の上のスライダーを上下にスクロール
三原色 35 三次元のグラフ 34,35 サンプル表面は一般に空気中の有機物で汚染される 21 四角いマークが表示されたフィット曲線にフォーカスがある4 指定されたピーク近傍を拡大表示 するにはラジオボタンにチェックを入れる 2 自動実行ファイル (gp ファイル) 38-40 周期律表 i, 25, 26 周期律表ウィンドウ ご素ボタン 2 度クリックでアサインされなかった別の ピークを表示 2 シリコンウェハー 39 スクロールバー 15 の上のスライダーを上下にスクロール
 三次元のグラフ 34,35 サンプル表面は一般に空気中の有機物で汚染される 21 四角いマークが表示されたフィット曲線にフォーカスがある4 指定されたピーク近傍を拡大表示 するにはラジオボタンにチェックを入れる 2 自動実行ファイル (gp ファイル) 38-40 周期律表 i, 25,26 周期律表ウィンドウ 元素ボタン 2 度クリックでアサインされなかった別の ピークを表示 2 シリコンウェハー 39 スクロールバー 15 の上のスライダーを上下にスクロール
サンプル表面は一般に空気中の有機物で汚染される 21 四角いマークが表示されたフィット曲線にフォーカスがある4 指定されたピーク近傍を拡大表示 するにはラジオボタンにチェックを入れる 2 自動実行ファイル (gp ファイル) 38-40 周期律表 i, 25, 26 周期律表ウィンドウ 元素ボタン 2 度クリックでアサインされなかった別の ピークを表示 2 シリコンウェハー 39 スクロールバー 15 の上のスライダーを上下にスクロール
四角いマークが表示されたフィット曲線にフォーカスがある4 指定されたピーク近傍を拡大表示 するにはラジオボタンにチェックを入れる 2 自動実行ファイル (gp ファイル) 38-40 周期律表 i, 25, 26 周期律表ウィンドウ 元素ボタン 2 度クリックでアサインされなかった別の ピークを表示 2 シリコンウェハー 39 スクロールバー 15 の上のスライダーを上下にスクロール
指定されたピーク近傍を拡大表示 するにはラジオボタンにチェックを入れる2自動実行ファイル (gp ファイル)38-40周期律表i, 25, 26周期律表ウィンドウ 元素ボタン 2 度クリックでアサインされなかった別の ピークを表示2シリコンウェハー39スクロールバー15の上のスライダーを上下にスクロール
するにはラジオボタンにチェックを入れる2自動実行ファイル (gp ファイル)38–40周期律表i, 25, 26周期律表ウィンドウご素ボタン 2 度クリックでアサインされなかった別のピークを表示2シリコンウェハー39スクロールバー15の上のスライダーを上下にスクロール
自動実行ファイル (gp ファイル) 38-40 周期律表 i, 25, 26 周期律表ウィンドウ 元素ボタン 2 度クリックでアサインされなかった別の ピークを表示 2 シリコンウェハー 39 スクロールバー 15 の上のスライダーを上下にスクロール
周期律表 i, 25, 26 周期律表ウィンドウ 元素ボタン 2 度クリックでアサインされなかった別の ピークを表示 2 シリコンウェハー 39 スクロールバー 15 の上のスライダーを上下にスクロール
周期律表ウィンドウ 元素ボタン2度クリックでアサインされなかった別の ピークを表示 2 シリコンウェハー 39 スクロールバー 15 の上のスライダーを上下にスクロール
 元素ボタン2度クリックでアサインされなかった別の ピークを表示 シリコンウェハー スクロールバー の上のスライダーを上下にスクロール
ピークを表示2シリコンウェハー39スクロールバー15の上のスライダーを上下にスクロール
シリコンウェハー39スクロールバー15の上のスライダーを上下にスクロール
スクロールバー 15 の上のスライダーを上下にスクロール
の上のスライダーを上下にスクロール
するとひとつのスペクトルを選んで表示 15
スパッタ回数 36
スパッタリング 35
データの解析 13
アータの読み込み 13
Tーダファイルの拡張于*.pro $1, 13$
ハベクトル から計算された元妻のエル公家 3
選択マクロールバーが表示されたところ 14
データの読み込み 1
データファイルの拡張子* spe 1
のピークを自動アサイン
ID
を1つずつ表示したところ 14
ウィンドウ 13
正規分布 (ガウシアン) 35
正規分布曲線 32
線の色の指定 35
線の太さの指定 35
相対感度因子 9
ħ

	i, 7, 16, 21
には低速電子銃と低速 Ar イオン銃を併用	21

の概要	21
メニューの立ち上げ	21
画面	21, 22
ダウンロード	30
単一ピークによるマッピング	17
単体 Si	24 - 27
チェックを外すと元のスケールに戻る	2
データファイル切り替えボタン	
表示するデータファイルの切り替え	i
データベース NIST	25
データベースのソート	27
データベースのレインジ設定	23
電子ジャーナル	27

な

ナロウスペクトル	
の選択表示	14
による元素の定量	2
の表示	2
二次元のグラフ	32 - 34
ニュープロット	29

は

バインディングエネルギー	39
が既知のピークで帯電によるピークシフトを評価	21
パスエネルギー	9
バックグラウンドの差し引き方 (推奨)	
IteratedShirley	5
Shirley	5
バックグラウンドの調整	4
ピークの候補を次々に表示するには	
拡大されたピークを左右に右クリック&ドラッグ	2
ピーク付近を左右に左クリック&ドラッグして拡大	2
ピーク分離の開始	4
ピーク分離の最適化	5
ファイルセレクトウィンドウ	1, 13
ファイルタイプセレクトウィンドウ	17
フィット曲線	4
の作成	4
の高さと幅を調整する	4
の調整	4
は Del All ボタンのクリックで消せる	4
フェルミエネルギー	5
フォーカスを移す	
にはフィット曲線をクリックする	4
にはプルダウンメニューの選択を変更する	4
にはラジオボタンのチェックを付け替える	4
プラス電荷	
が試料表面に存在すると光電子は運動エネルギーを	を失う
21	
プロファイルウィンドウ	13
ポイント (pt)	35
補正された感度因子	g
ポリエチレンテレフタラート	7

ま

マッピング	
単一ピークマッピングデータの解析	17
抽出された SiO ₂ マップ	18
データの解析	17
データの読み込み	17
複数ピークによるマッピングデータの解析	18
ふたつのピークから SiO2 ピークの範囲を設定した	:とこ
3	18
マッピングデータファイルの拡張子*.map	1
メインピーク	6
モンタージュビュアー	15

5	
ラインプロファイルデータファイルの拡張子*.lin	1
ラジオボタンにチェック	
でピーク近傍を拡大表示	2
立体表示	15
ローレンツィアン	
ガウシアンより先端が尖った曲線です	5

ロスピーク	i, 6
わ	
ワイドスキャン	
=サーベイスキャン (Survey scan)	2
スペクトルデータのピークアサイン	2