

最近の固体試料表面解析技術

オージェ電子マイクロアナリシス法

Development of Surface Analysis Technique
Auger Electron Microanalytic Method

早川和延* Kazunobu Hayakawa

The Auger electron microanalytic method, which is used to investigate the element distribution of a solid on its surface and interface, is described in respect to the following points: (i) structure of the Auger electron microanalyzer, (ii) Auger electron microanalysis selecting analyzing points, (iii) recording of the Auger emission micrographs, and (iv) three dimensional analysis of the element distribution by the alternating use of the Auger emission micrographic recording and the ion etching of a specimen surface. Some examples of its application are shown using an iron plate and a silver polycrystalline plate as test specimens. The minimum resolution of the analyzing area obtained by this method is $2\mu\text{m}$ or about 1/1,000th or less of a value by the conventional Auger electron spectroscopic method. Estimation of its thickness resolution is also given by using the experimental values of the mean free path of the low energy electrons in solids.

1 緒言

最近、固体材料の表面数原子層の元素分析に、オージェ電子分析法(Auger Electron Spectroscopy: 以下、AES法と略す)の利用⁽¹⁾が進められている。この分析法は固体試料に細い電子線を照射して、その領域にある原子から放出されるエネルギー10~2,000eVのオージェ電子を信号媒体とする。信号電子のエネルギーが比較的低いので、試料内における信号電子の非弾性散乱——吸収効果により、試料表面約10Åの厚さ領域が分析対象になると考えられている。現在広く一般に利用されているAES法では、一次電子線は0.1~1mmのプロブ径をもっている。この径をミクロンオーダーに縮小したAES法を、特にオージェ電子マイクロアナリシス法(Auger Electron Microanalytic Method: 以下、AEM法と略す)と呼んでいる⁽²⁾。

AEM法では励起プローブを試料表面上で位置の走査をすることで、

- (1) 微小領域分析(走査電子顕微像で分析点選択)
- (2) 二次元元素分布分析
- (3) 三次元元素分布分析(イオン エッチングを併用)

など、従来AES法にない新しい機能上の特徴をもつ表面分析を行なうことができる。本稿ではオージェ電子マイクロアナリシス法について、装置、測定法及び応用例について述べ、本分析法の特徴を明らかにしたい。

2 オージェ電子の性質

一般に電子線を原子に照射すると、原子の内殻電子がイオン化された後X線が放射される。この放射X線のエネルギーが別の内殻電子に吸収されて、その電子が原子から放出される現象がある。これを発見者の名にちなんでオージェ効果⁽³⁾と呼ぶ。図1に示す内殻電子構造の原子で、K準位の空孔を1個のL電子が埋め、他のL電子が放出されるKLLオージェ

過程での電子の運動エネルギー E_{KLL} は、近似的に

$$E_{KLL} = E_K - 2E_L$$

で与えられる。ここで E_K 、 E_L はそれぞれK、L準位の結合エネルギーである。オージェ電子エネルギーは内殻電子結合エネルギーの差によるので、原子の種類に対して固有の線スペクトルを形成する。従って、放出電子のエネルギー分析から元素の種類を同定することができる。

原子から放出される特性X線、オージェ電子ともに元素分析用の信号として使われるが、X線が光であるのに対し、電子が質量と電荷をもつ粒子であるため、試料中での両者の運動形態に差がでてくる。電子の場合、試料による非弾性散乱のため、もとのエネルギーを保ったまま試料外に放出される飛程は、10Å程度の値になる。固体試料の元素分析法で、オージェ電子分析法が表面分析と言われるのはこの理由によるものである。

3 オージェ電子マイクロアナライザ

図2は筆者らが試作したオージェ電子マイクロアナライザ⁽⁴⁾の概略構造を、図3は装置の外観を示すものである。本装置は一次電子ビーム コラム、イオン銃、電子エネルギー分析器、試料台のほか、気体導入装置、真空系から構成される。

本装置では一次電子線を試料表面上で直径 $1\mu\text{m}\phi$ 程度に収束することと、位置の走査をしながら照射点から散乱、放出される電子のエネルギー分析をすることが基本機能になる。このため、ビーム コラムには電磁レンズを使用している。一次電子線のエネルギーは1~10keV領域で連続可変で、試料上での電流値は0.1~1μA程度である。

電子エネルギー分析器は通常のアES法と同様に、円筒鏡面形エネルギー分析器⁽⁵⁾を使用している。試料表面のクリーニング又はイオン エッチングのために、希ガスイオン線を使用

* 日立製作所中央研究所 理学博士

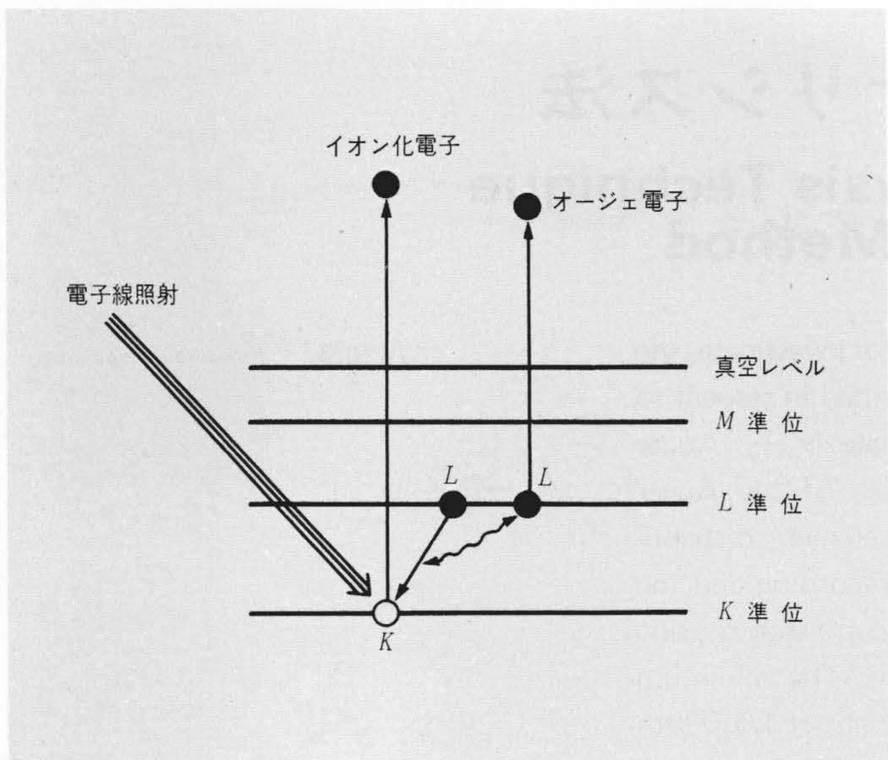


図1 原子の内殻電子準位とオージェ遷移過程 1個のL電子がK空孔を埋め、その際放出されるエネルギーを他の1個のL電子が受けて、原子外に放出される。これをKLLオージェ過程と呼ぶ。

Fig. 1 Electronic Structures of Atom and Auger Transition Process

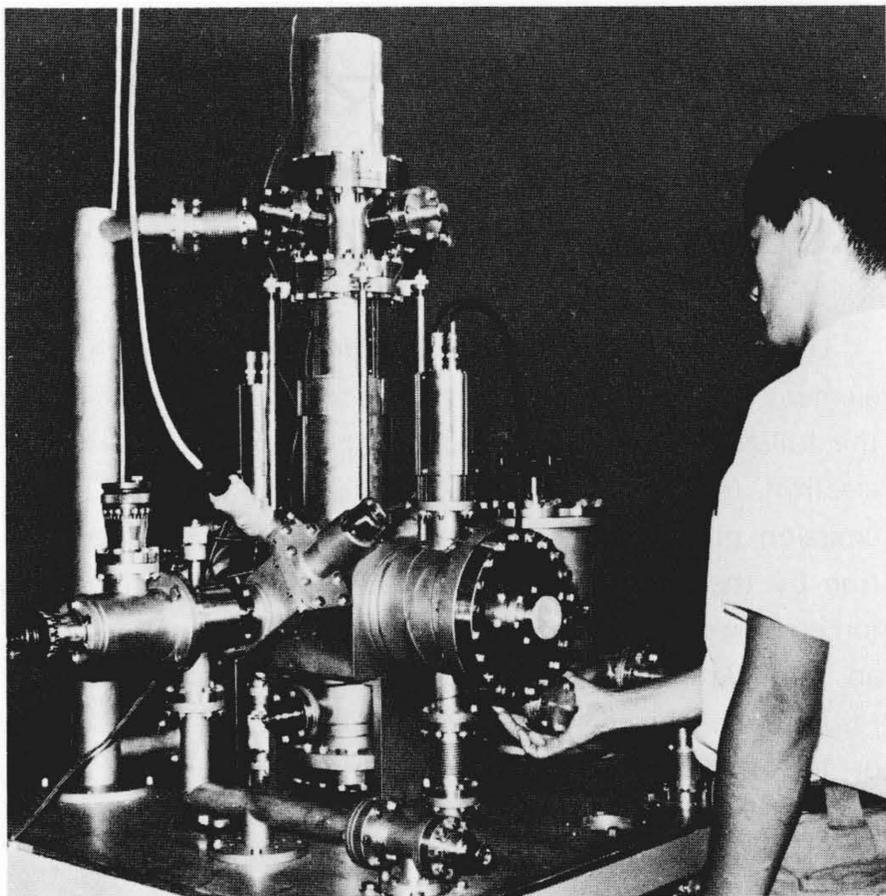


図3 オージェ電子マイクロアナライザ マイクロアナライザが置いてあるテーブルの下に真空排気装置が収められている。

Fig. 3 View of Auger Electron Microanalyzer

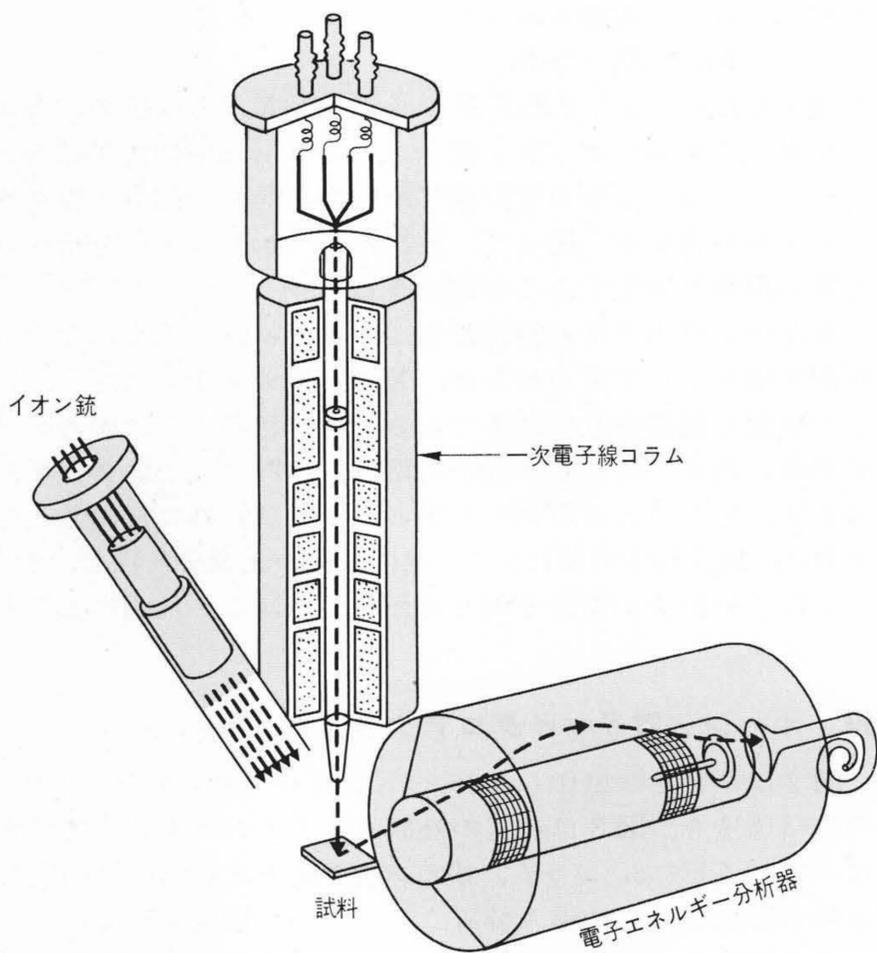


図2 オージェ電子マイクロアナライザの構造 一次電子線コラムで細い電子線をつくり、試料に照射して、その領域から放出される電子を電子エネルギー分析器を使ってエネルギー分析する。

Fig. 2 Structure of Auger Electron Microanalyzer

する。このために電子衝撃形イオン銃が取り付けられている。

以上述べたマイクロアナライザの各部分は、一つの超高真空容器に収納して、 10^{-9} Torr領域で使用される。本装置は表面分析機器なので試料の汚染防止は特に重要で、装置の到達真空度と真空の質とに注意が払われている。

4 測定法

図4は、測定回路系の概略⁽⁴⁾を示すものである。試料表面上の一次電子線照射点から放出された電子は、エネルギー分析器によってエネルギー スペクトルに変換される。オージェ信号の検出、増幅は通常のアES法と同じ方式⁽⁶⁾が採用されている。エネルギー分析器の電極に一定周波数の微小振幅交流を印加し、ロックイン増幅器を使って出力信号中の微小振幅交流と同一周波数、定位相成分を検出する。このようにして測定されるオージェ電子エネルギー スペクトルは、電子数—エネルギー分布曲線の微分形式になる。

信号の記録モードには、エネルギー スペクトルをX-Yレコーダに表示すること、オージェ電子放射顕微像をブラウン管(以下、CRTと略す)スクリーンに輝度変調像として示すことなどがある。

(1) 微小領域分析(Auger Electron Microanalysis)⁽⁷⁾

試料表面の走査電子顕微像から分析点を選び、オージェ電子分析をする。最小分析面積としては $2\mu\text{m}\phi$ が得られている。この方法は試料表面の形態や構造と、元素分布の関係を明らかにすることが特徴である。

(2) オージェ電子放射顕微法(Auger Electron Micrography)⁽⁷⁾

前述の微小領域分析で測定されたオージェ スペクトル線強度の表面分布像に対応する。これがオージェ電子放射顕微像で、スペクトル線のソースになった元素の表面個数分布に相当している。オージェ スペクトルに観察される全スペクトル線について放射顕微像を記録することにより、試料表面の二次元元素分布構造を明らかにすることができる。

(3) 三次元分析(Three Dimensional Analysis)⁽⁸⁾

上述の二次元分析と試料表面のイオン エッチングを交互に実行して、試料の最初の表面に平行な断面についての二次元元素分布像が得られる。試料の深さ方向についてこれを繰り返す。

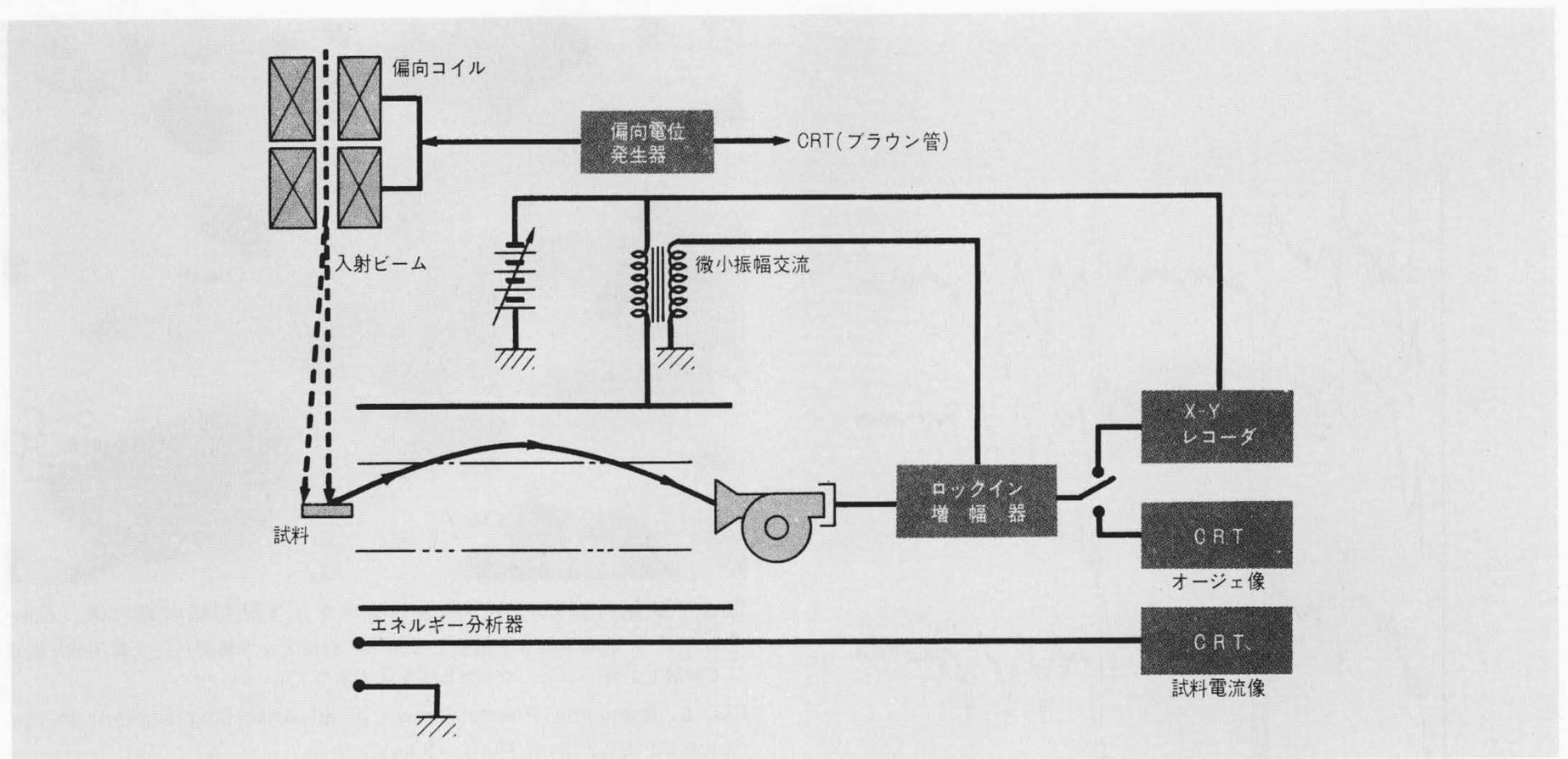


図4 オージェ電子分析用の測定回路系 エネルギー分析器の電極には微小振幅交流を重畳した軌道偏向電圧が印加される。この微小交流と同一周波数の信号成分を検出する。

Fig. 4 Detecting and Amplifying System of the Auger Electron Microanalytic Method

返し実行すれば、三次元元素分布を知ることができる。オージェ分析の特徴である10Å厚さ領域の分析を生かすためには、イオンエッチングを10Å程度で制御する必要がある。

5 応用例

5.1 微小領域分析

図5に示す5個のオージェ電子エネルギースペクトルA～Eは、さびのある鉄圧延板試料表面から得た微小領域分析例⁽⁷⁾で、分析点の位置は図6の試料吸収電流像に示すとおりである。

図5で700eV付近にある3本の鉄LMMスペクトル線と、510eVの酸素KLLスペクトル線強度はともに、スペクトルDで最も強く、Eで最も弱い。これに対して炭素KLL線の場合、スペクトルDで最も弱く、スペクトルEで最も強いことから、相対強度は鉄LMM、酸素KLL線と逆の変化傾向を示している。ここで観察された炭素原子は、大部分が試料表面に吸着されたものであることが、イオンエッチングによって確かめられている。

微小領域分析とオージェ電子放射顕微像の観察結果から、オージェ電子マイクロアナライザの実効的面積分解能は2μmφであることが確かめられている。従来のAES法の一次電子プローブ径は0.1～1mmあるので、1回の分析面積は図6に示した吸収電流像1画面よりも大きいことになる。微小領域分析法はこのように分析面積を1/1,000以下に縮小するとともに、走査電子顕微像によって試料表面の構造を観察しながら、分析点を自由に選択し得ることが特徴である。これによって試料表面の顕微鏡的構造と、元素分布構造の関連を総合的に解明することが可能になる。例えば本節に示した鉄、酸素、炭素の各スペクトル線強度パターン間の相関は、下地物質に対する炭素原子の付着率に関係するものと考えられる。このことは、以下に述べる二次元分析によって、より解明になる。

5.2 二次元元素分布分析

図6に示した吸収電流像と同一試料、同一視野のオージェ電子放射顕微像(以下、オージェ像と略す)は図7に示すとおりである。同図(a)は吸収電流像、(b)は鉄MVVオージェ像、(c)はイオウLMMオージェ像、(d)は炭素KLLオージェ像、(e)は酸素KLLオージェ像、(f)は鉄LMMオージェ像をそれぞれ示すものである。これら5枚のオージェ像で、白い領域は該当する元素がリッチに存在することに対応している。

先の微小領域分析の項で述べた各種スペクトル線強度相関関係を、二次元分析像で見直してみよう。図7(e)、(f)に示した酸素、鉄オージェ像で、信号強度が高い白い領域のパターンは、ほぼ同形状を示している。この特徴は図7(b)の5DeV鉄オージェ像の場合も同様である。このことは白いパターンに対応する試料表面部分には、鉄酸化物が存在することを示唆するものである。

これらの像と図7(d)の炭素オージェ像を比較すると、白いパターンの分布は相補的関係になっていることが分かる。この試料表面上で鉄酸化物のある領域には炭素原子は極めて少なく、鉄が生に出ている領域に炭素原子が偏析付着していることを示している。

ここに述べた二次元元素分布分析法によって、試料表面の構造と元素の二次元分布関係がより直接的に表示し得ることが示された。これを利用して試料表面に存在する化合物の推定や、下地の種類に対する元素付着確率の推定もいっそう容易になるものと考えられる。

5.3 三次元分析

図8は多結晶銀試料表面近傍の偏析についての、三次元分析の結果⁽⁸⁾の一部を示すものである。同図の縦軸はオージェ像に対する元素名とオージェ遷移過程を示し、横軸は試料表面からの深さを示している。イオンエッチングはArイオン、1keV、試料表面上でのイオン電流密度10μA/cm²で行なった。また同図の横軸に示した表面からの深さの値は、このイオン

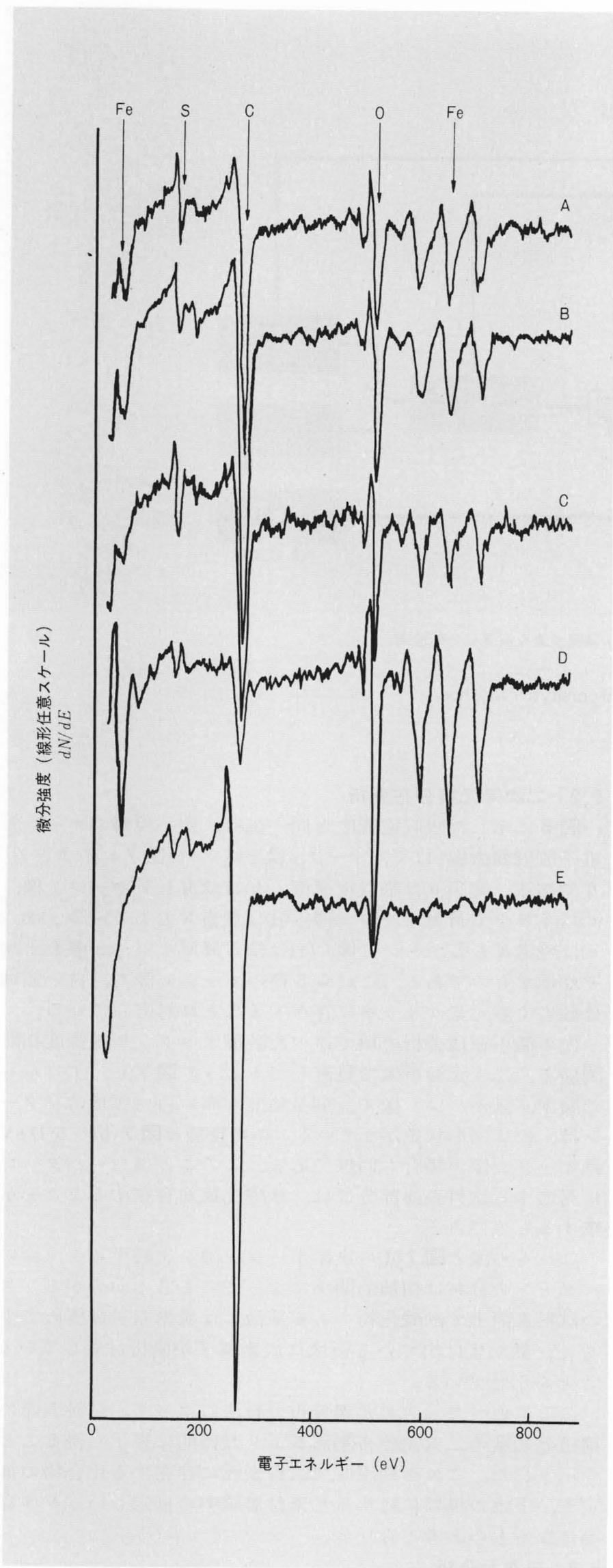


図5 鉄試料表面からのオージェ微小領域分析スペクトル, $E_p = 9 \text{ keV}$ 鉄と酸素のスペクトル強度と炭素スペクトル強度とは相補的な関係が認められる。これは炭素が鉄酸化物領域に吸着しにくいためと考えられる。
Fig. 5 Auger Electron Microanalytic Spectra Obtained from Iron Plate, $E_p = 9 \text{ keV}$

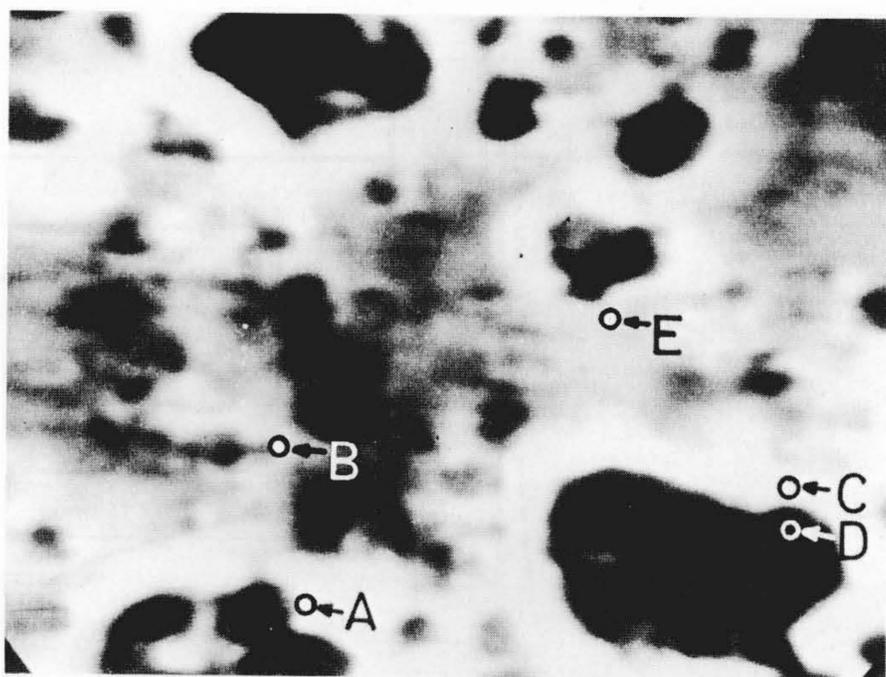


図6 鉄試料表面の微小領域分析点を示す試料吸収電流像 ($E_p = 9 \text{ keV}$) 吸収電流像を観察しながら、分析すべき場所に一次電子線を固定して照射し、オージェスペクトルを測定する。

Fig. 6 Analyzing Points Shown in an Absorbing Current Image Obtained from Iron Plate, 9 keV

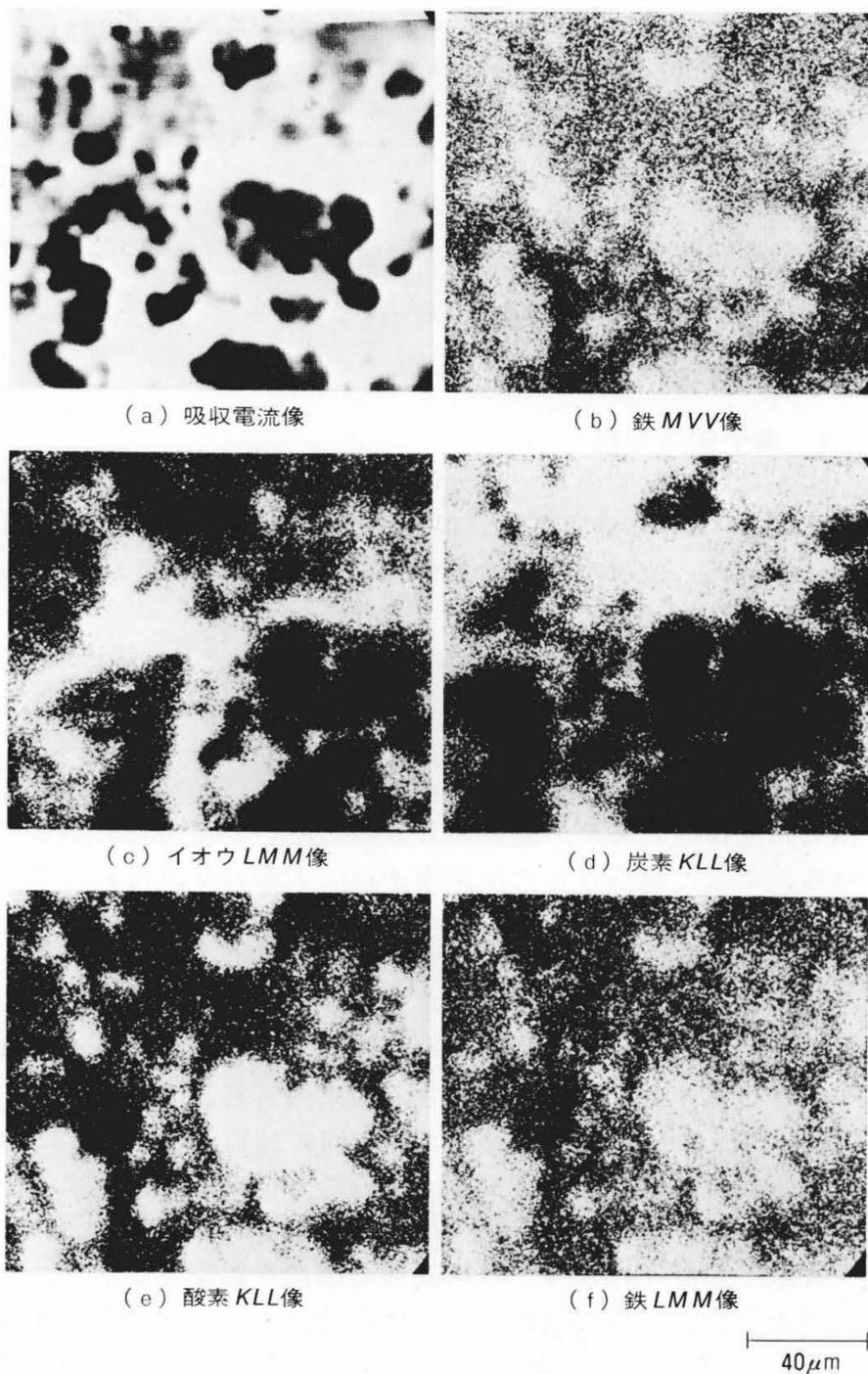


図7 鉄試料表面のオージェ電子放射顕微像 ($E_p = 9 \text{ keV}$) オージェ像では白い領域に該当する元素がリッチに存在する。

Fig. 7 Auger Emission Micrographs Obtained from Iron Plate, $E_p = 9 \text{ keV}$

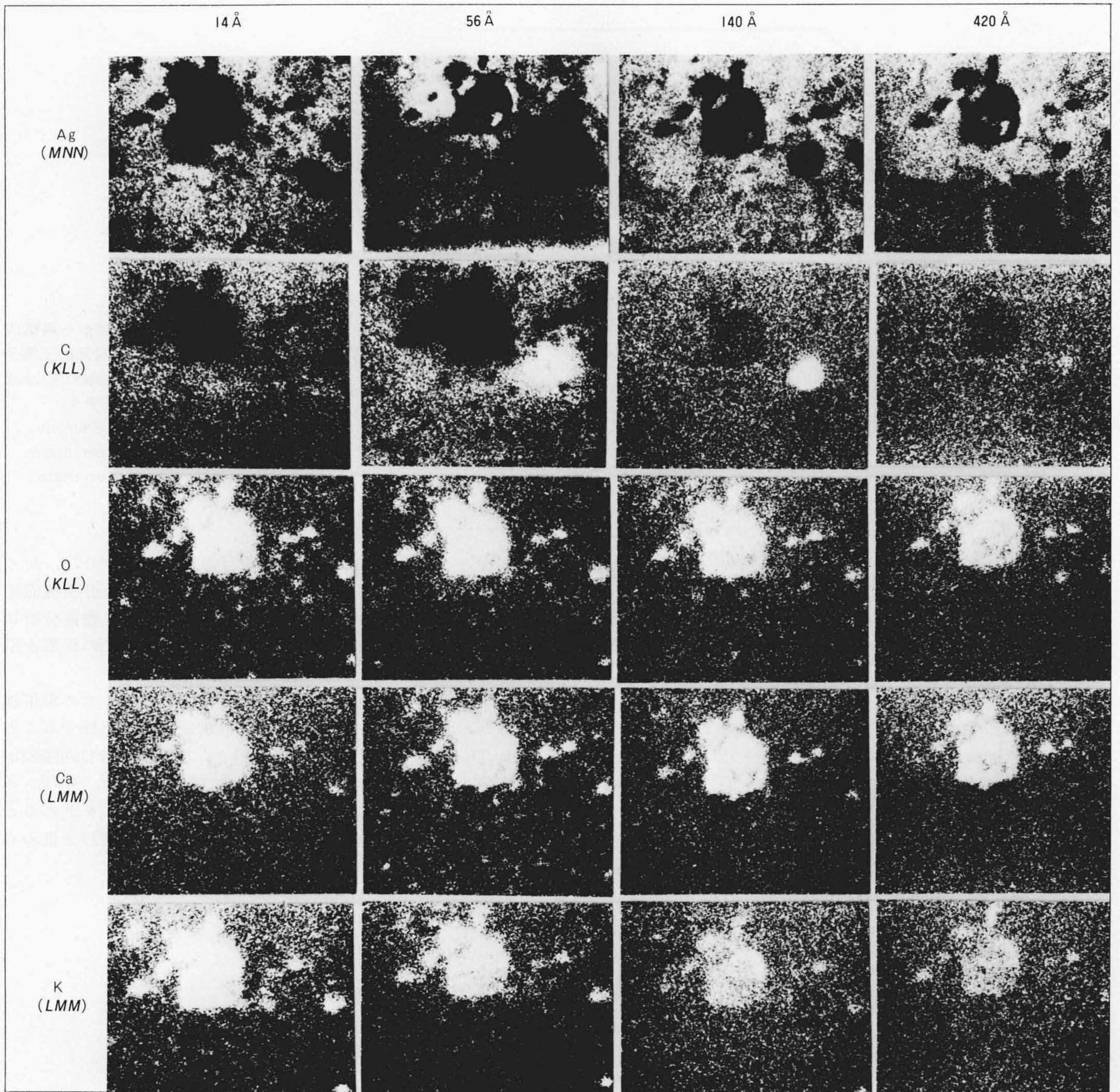


図8 銀試料表面近傍の三次元分析($E_p = 9 \text{ keV}$) 炭素オージェ像で、炭素原子の偏析領域が深さとともに変化していることが分かる。

Fig. 8 Three Dimensional Analysis in the Vicinity of the Surface of Polycrystalline Silver Plate, 9 keV

エッチング条件から銀試料のエッチング レートは $14 \text{ \AA}/\text{min}$ として求めたものである。

図8でまず炭素オージェ像に注目してみよう。左から2枚目の写真中右側部に炭素原子の偏析が認められる。この偏析は1枚目写真中には認められないから、試料の最初の表面には出ておらず、約 50 \AA 下に存在する。そして深さとともに偏析物の断面積は減少し、 420 \AA 下では極めてうすくなっていることが分かる。

銀オージェ像では上述した炭素偏析領域に対応する個所は黒く、形状はほとんど同一である。この事実から、炭素オージェ像で炭素原子の偏析領域と認定された試料領域には、銀

原子がほとんど存在しないことが確認されたことになる。

以上述べた炭素偏析領域のほかに、酸素、カリウム、カルシウム原子の偏析及び分布構造が図8のオージェ像から分かる。図9はこれらのオージェ像から、試料観察領域の三次元的元素分布を再構成したものである。

6 深さ分解能

オージェ マイクロアナリシスにおける深さ分解能は、試料中での信号電子の平均自由行程が一つの目安を与える。平均自由行程の実測値をもとに、各種物質に対するオージェ電子の放出レンジ(脱出深さ)の計算値は表1に示すとおりである。

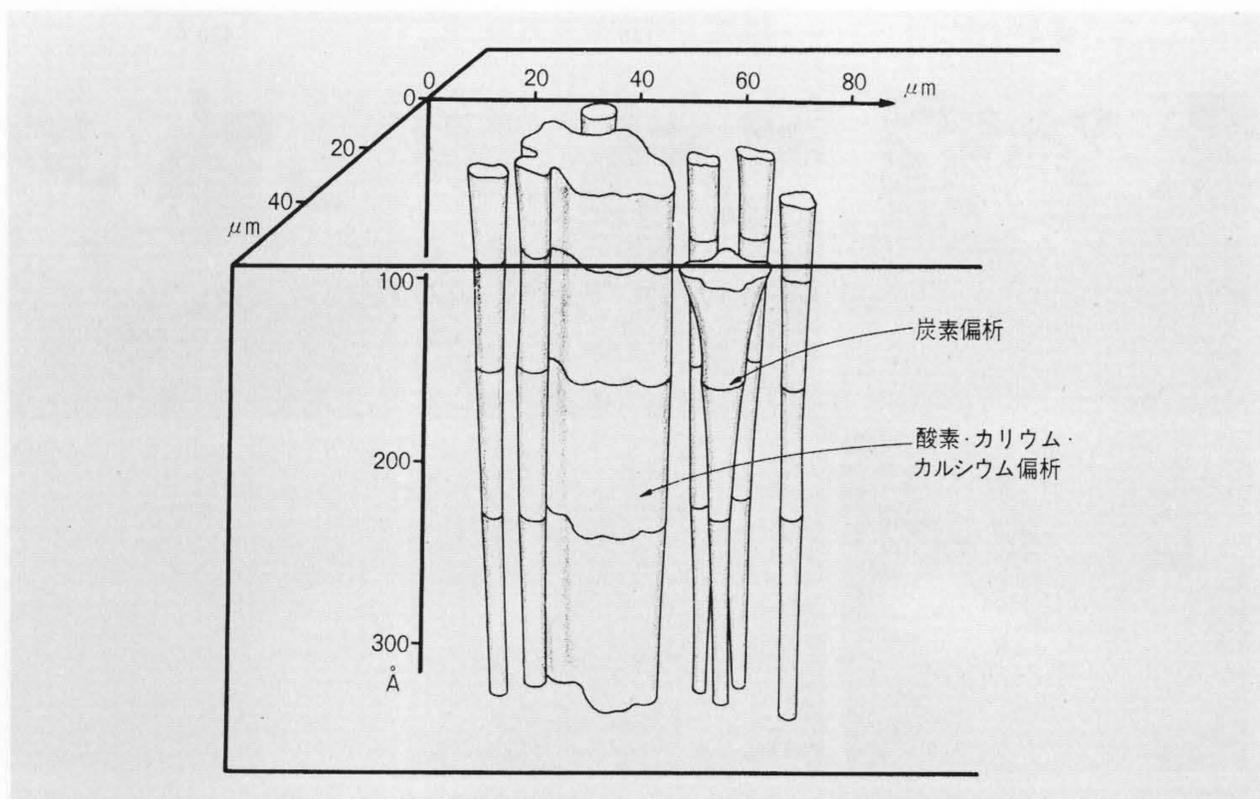


図9 オージェ電子放射顕像から再構成された銀試料表面近傍の三次元的元素分布 図8のオージェ像から、銀試料内の三次元的元素分布を再構成したものである。

Fig. 9 Three Dimensional Element Distribution Reproduced from Auger Images Obtained from Silver Plate

平均自由行程の実測値にはばらつきが大きいので、その値の上限及び下限から計算した放出レンジを、それぞれ $1/\mu_A$ 、 $1/\mu_B$ とした。

炭素KLL線(272eV)の場合、放出レンジは38Å又は6.6Åを示している。この深さ分解能は電子エネルギーと物質の密度に依存することは言うまでもなく、密度の大きいAg金属、CdS結晶では、この値が小さくなっている。現在のところ、表1に示した $1/\mu_A$ の値が、悪く見積った場合の深さ分解能と考えてよいであろう。

7 結 言

以上述べたオージェ マイクロアナリシス法の特徴を要約すると、

- (1) 分析点を選びながら、微小領域分析が可能であること。
- (2) 面積分解能は現時点で $2\mu m\phi$
- (3) 深さ分解能は10Åないし50Åであること。
- (4) 二次元元素分布の拡大像が記録できること。
- (5) 試料非破壊で、上記4項目の分析が可能であること。
- (6) イオン エッチングを併用して、三次元分析が可能である。

表1 オージェ電子の放出レンジ 試料内での電子の放出レンジは、電子のエネルギーと試料の密度に関係していることが分かる。

Table 1 Range of Auger Electrons in Some Test Specimens

元 素 記 号	オージェ 過 程	エネルギー (eV)	試 験 試 料	$1/\mu_A$ (Å)	$1/\mu_B$ (Å)
Ag	MNN	356	Ag金属	9.9	1.8
C	KLL	272	グラファイト	38	6.6
O	KLL	510	MgO結晶	36	7.4
Ca	LMM	291	Ca金属	58	10
K	LMM	252	KCl結晶	42	6.6
S	LMM	152	CdS結晶	13	2.2

ことなどが挙げられる。上記6項目のうち(3)を除けば、マイクロアナライザの開発によって初めて達成された分析機能である。本分析法は優れた厚さ分解能を生かして、表面分析にとどまらずバルク内の三次元的元素分析法としての将来が期待される。

なお本装置の開発に当たっては、分析装置としての実用性の点から、オージェ像1フレームを5分以内に記録すること(MacDonaldら⁽²⁾の従来値は100分)と、中間調を含む画像表示を実現することも含めて、装置の諸定数を定めた。今後、さらに分析試料を多方面から得て、応用領域の開拓を進めるとともに、分析結果の定量の可能性なども併せて検討を進める予定である。

参考文献

- (1) C.C.Chang : Surface Sci. 25 (1971) 53
オージェ電子の基本的性質と、オージェ電子分析法に関する総合報告である。マイクロ アナリシス法に関する事項はこれには含まれていないので、参考文献(4)及び同(7)を参照されたい。
- (2) N.C.MacDonald and J.R.Waldrop : Appl.Phys.Lett. 19 (1971) 315
- (3) M.P.Auger : J.Phys.Radium 6 (1925) 205
- (4) K.Hayakawa, H.Okano, S.Kawase and S.Yamamoto : J.Appl Phys, 44 (1973) 2575
- (5) P.W.Palmberg, G.K.Bohn and J.C.Tracy : Appl. Phys, Lett 15 (1969) 254
- (6) L.A.Harris : J.Appl.Phys.39 (1968) 1419
- (7) K.Hayakawa, H.Okano, S.Kawase and S.Yamamoto : Advances in X-ray Analysis, Vol.17 (1974), Plenum.
- (8) K.Hayakawa, S.Kawase and H.Okano : Japan. J.Appl. Phys. 13 Suppl. (1974)