

D

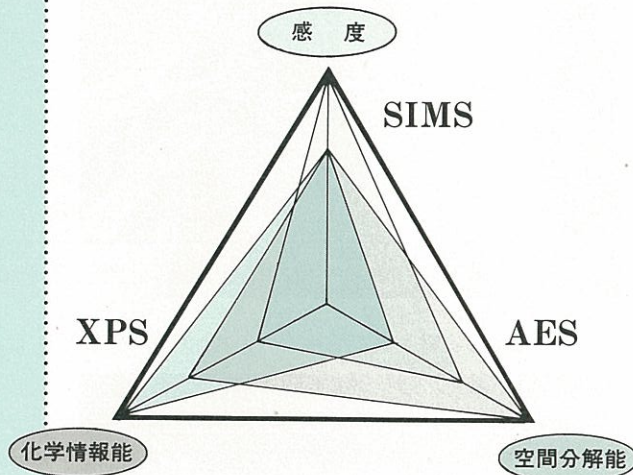
オージェ電子分光法による金属材料の状態分析

表面分析法には多くの手法があるが、オージェ電子分光法(AES)、X線光電子分光法(XPSまたはESCA)、2次イオン質量分析法(SIMS)の3種類が代表的なもので、これらは現在の表面解析には欠くことのできない手法となっている。

これらの表面分析法にはそれぞれ特徴があり、AESは微小領域の分析、XPSは状態分析、SIMSは微量分析に適している。状態分析にはXPSが一般に用いられているが、ここではとくにAESによる微小領域の状態分析について特徴を概略的に述べるとともに、高分解能エネルギー分析器(静電半球型)を備えたAES装置の分析応用例を2、3紹介する。

D-1

AES状態分析の特徴



第1図 代表的な表面分析手法の機能と特徴

第1図にいろいろな表面分析法の特徴を示す。一般に、AESは微小領域の分析、XPSは状態分析、SIMSは微量分析に優れている。

状態分析を行うにはXPSが最も適しているが分析領域をあまり小さくできず、現状では数10 μm 程度である。励起源にX線を用いていることと、感度の面からの制約があるため、これを飛躍的に向上させることは困難である。AESでも状態分析が可能であり、報告例もいくつかあるが、通常用いられているエネルギー分析器(同心円筒型)はエネルギー分解能が悪く、状態分析できる対象に限界がある。

しかしながらXPSと同じエネルギー分析器(静電半球型)を備えたAESでは、エネルギー分解能が優れているため状態分析の可能な対象が増え、同時に微小領域の分析要求にも応えることができる。

D-2

AESによる状態分析とその例

- 1) H. H. Madden : J. Vac. Sci. Technol., Vol.18, (1981), p.677
- 2) C. D. Wagner : Practical Surface Analysis, (1990), John Wiley and Sons, Ltd. p.595
- 3) 笹川 薫ほか : R&D神戸製鋼技報, Vol.43 (1993), No. 3, p.75

オージェ電子スペクトルによる化学的情報については、すでに多くの報告例^{1),2)}がある。しかし、日常的な実用レベルでの利用はXPSほど一般的でなく、適用される元素は限られている。

その理由は、AESでは電子線照射による試料表面のダメージが大きいことや、不良導体の観察が困難であることなどのため観察対象が限られ、化学シフトのデータ蓄積が、XPSに比べると非常に少ないことである。

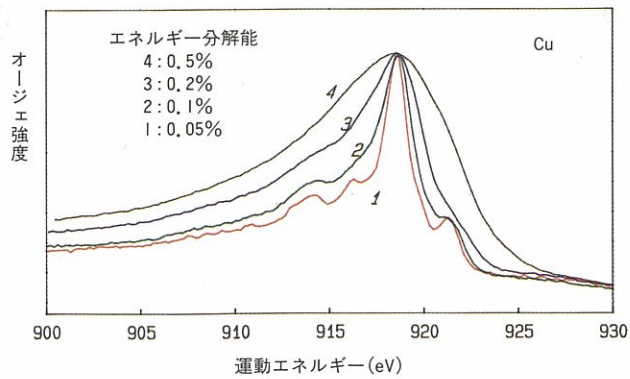
しかしながら、電子線によるダメージが小さくかつ帯電しない試料に対しては、XPSでは不可能な微小領域の状態分析が可能となるため、今後、高分解能エネルギー分析器の汎用化と、化学シフトのデータ蓄積が進めば、有効な手段になると考

えられる。

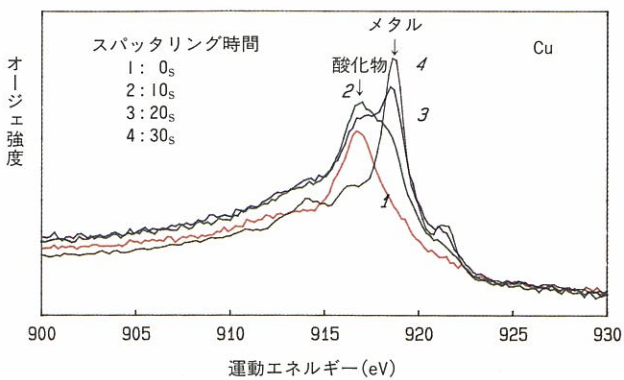
通常の低分解能エネルギー分析器の場合でも、数学的手法を用いたスペクトルの状態解析が行われている³⁾が、直接的にシャープな高分解能スペクトルを得ることができれば、よりXPSに近づいた状態分析が可能となる。

第2図は銅のオージェ電子スペクトルで、分光器のエネルギー分解能を変えて測定し、それを重ね合わせたものである。このようにエネルギー分解能を高めることによって、スペクトルの微細構造や微妙なエネルギーシフトの観察が可能となる。

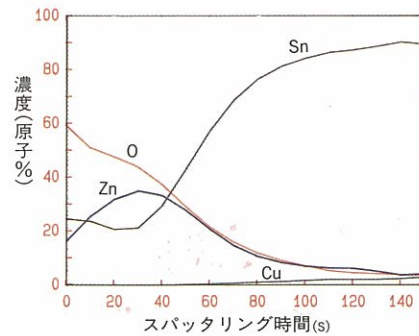
第3図は自然酸化した銅板表面を、エネルギー分解能を高めたAESで深さ方向に分析した例で、内部に向かって酸化物から金属状態に変化していく



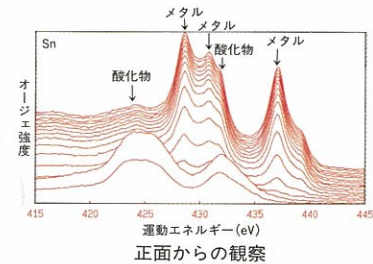
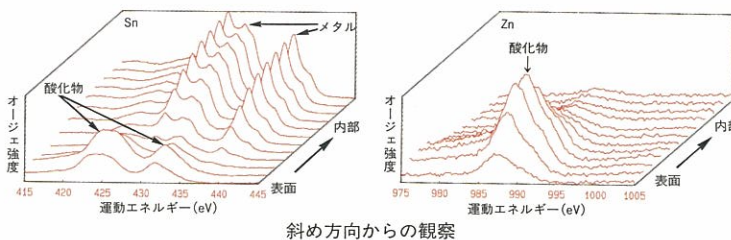
第2図 エネルギー分解能とAESスペクトルの形状



第3図 銅板表面の深さ方向状態分析

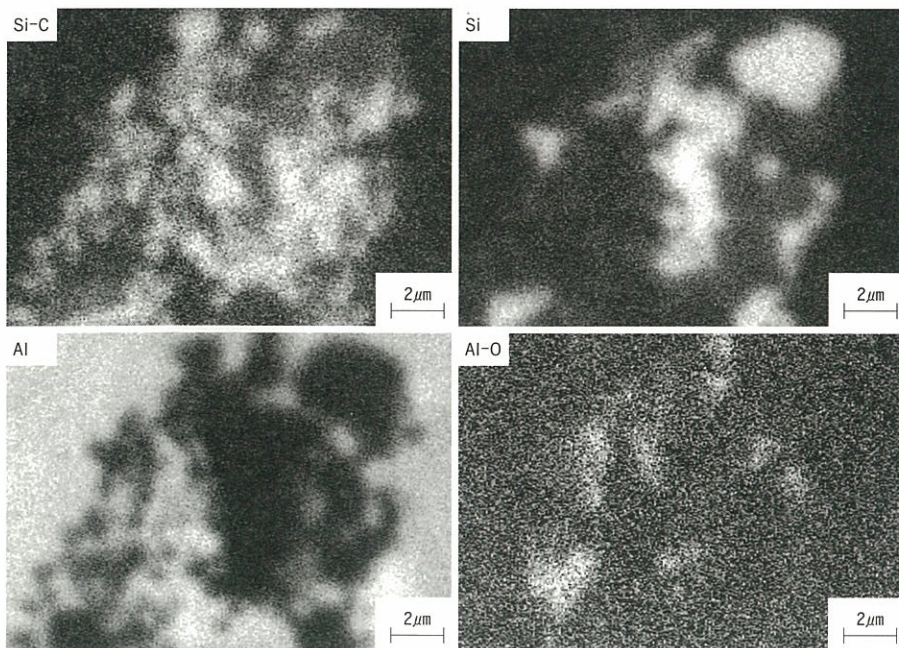


(a) 深さ方向濃度プロファイル



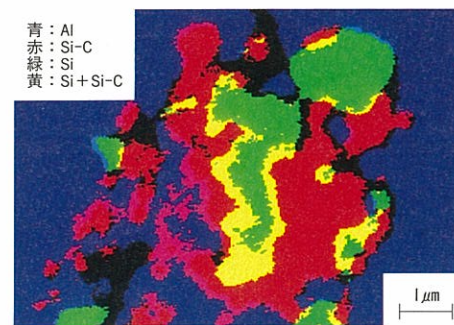
(b) 深さ方向でのAESスペクトルの形状変化

第4図 含亜鉛銅合金にすずめっきした表面の深さ方向分析

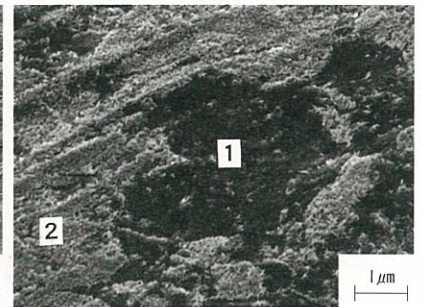
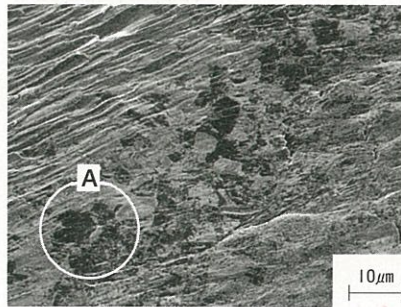
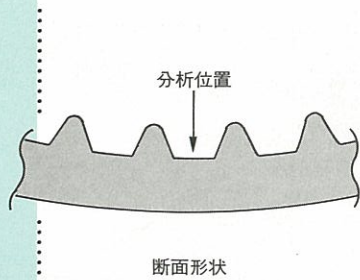


(a)

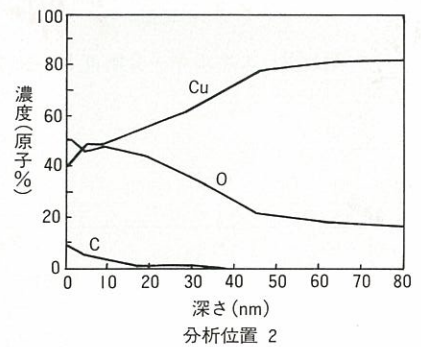
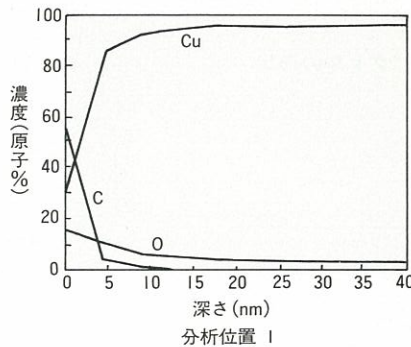
写真1 元素の化学状態マッピング分析例



(b)



A部の拡大



深さ方向プロファイル

写真2 内面溝付銅管の変色分析例

様子がよくわかる。

以上の例は均一なマトリックス中の $1\mu\text{m}\phi$ 以下の微小領域を観察したものであり、XPS(数 $10\mu\text{m}\phi$)によっても全く同様の情報が得られる。

第4図は亜鉛を微量に含む銅合金にすずめっきを行い、加熱処理した試料の深さ方向分析例⁴⁾である。同図(a)の深さ方向濃度プロファイルは、表面の酸化層中にすずと亜鉛が共存していることを示しているが、個々の状態は不明である。しかしながら両元素のスペクトルを高分解能で詳細に観察する(同図左上と右上)と、すずよりも亜鉛が優先的に酸化していることがわかる。本例はほぼ均質なマトリックスを観察した結果であり、XPSによっても同様の結果が得られるが、AESでは電子ビームを使用するため情報の得られた領域が非常にせまい。

写真1は元素の化学状態をマッピング分析した例で、アルミニウム中にSiC繊維を分散した繊維強化型金属の断面を高倍率で観察している。同写真(a)からSiC以外に、分解したと考えられる金属状態のシリコンが認められ、同様に、金属とは異なるアルミニウムの酸化物も確認された。(b)は(a)をカラー表示し、さらに情報の重ね合せを行ったもので、相互の存在状態が明りようとなり、それぞれの生成過程が推測できる。

写真2は内面溝付銅管の変色調査例である。肉眼では均一に見えた変色部も微視的なSEM観察

では異なった表面状態が混在し、炭素の少ない部分には、 Cu_2O 酸化物が厚く生成していることがわかった。

このように、局部的に不均質な表面状態の微小領域を観察する場合には、XPSよりもAESが有効である。XPSでは、広い領域を分析するため情報が平均化され、表面状態の解釈を誤る可能性がある。

AESによる状態分析はまだ一般的な方法ではないが⁵⁾、微小領域を対象とした有望な分析手段としての可能性を秘めており、今後、電子線照射による試料表面に対する十分な留意と、化学シフトのデータ蓄積により、その適用範囲は一層広がっていくと考えられる。表面分析法の新たな課題として今後とも技術向上に取り組んでいく所存である。
[関門事業所 林 富美男]

4) 磯野誠昭ほか：日本金属学会第107回秋期大会講演概要集，(1990)，p.468