

表面分析法の現状—AES XPS SIMSを中心として—

B

表面分析法の定義は必ずしも明確ではなく、最表面から数～数10原子層を分析対象とするものや表面からミクロン程度までの領域を対象とするものを含める場合もある。ここでは前者の極表面層を分析する手法に限定して述べることにする。

現在、表面分析法の利用はあらゆる材料におよんでおり、装置の普及もめざましいものがある。また要求される分析内容も新素材や電子デバイスに代表されるようにますます高度なものになっており、それにともなって装置の性能や解析法にも着実な進展が図られている。

表面分析法の普及の背景には、材料の機械的性質、物理的性質、化学的性質などの諸性質が表面や界面も含めたミクロな領域の化学組成、結晶構造、化学結合状態、元素分布状況などと密接に関係しており、これらに関する知見を得ることが材料開発などに不可欠となってきたことが大きな理由として挙げられる。

表面分析法には多くの手法があるが、現在最も広く利用され代表的な方法ともいえるのがオージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy、以下 AES と略す)、X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy、以下 XPS と略す)、2次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy、以下 SIMS と略す) であり、これらの原理、装置、特徴、応用例などを述べる。

各手法の原理と特徴

B-1

固体材料の表面層の情報を得る手段として広く利用されているのは、電子線やイオン線などの粒子線あるいはX線などの電磁波を表面に照射し、それらと固体との相互作用によって生ずる2次信号（電子、イオン、X線などの放出）を検出する方法である。その場合、検出される情報の深さは1次線の固体内部への侵入深さと2次線の脱出深さのどちらかで決まる。1次線の侵入深さで決まる例としては、ここでは触れないがエネルギーの弱い電子線（100eV以下）を用いる低速電子線回折（LEED）や表面すれすれに1次線を入射させる反射高速電子線回折（RHEED）、全反射蛍光X線分析などがある。2次線の脱出深さで決まる例には、AES、XPSなどがある。

表面分析法に課せられる要求で重要なと考えられるものとしては、分析領域の一層の微小化（空間分解能の向上）、検出感度の向上、分析データの定量化、化学結合状態に関する知見が得られることなどがある。これらについての現状も含めて各手法を以下に述べる。

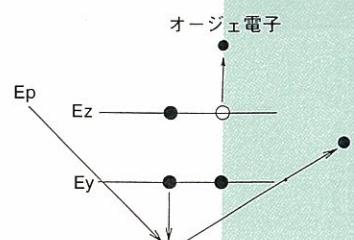
オージェ電子分光法

3～10keV程度のエネルギーの電子線を固体表面に照射し、放出されるオージェ電子をエネルギー分析することにより元素分析を行う方法である。第1図にオージェ電子の生成過程を示す。電子線により内殻電子がたたき出されて空位となった準位に、外側の準位にある電子が落ち込むこと

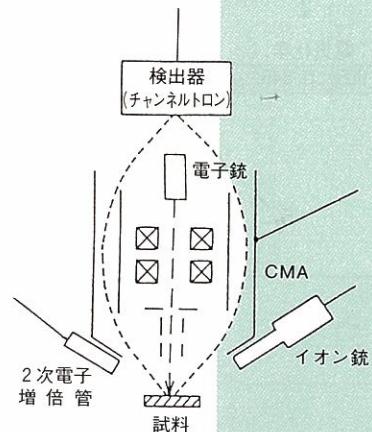
によりエネルギー緩和される過程において、両準位間のエネルギー差に等しい光子（X線）を放出する場合と、このエネルギーを近傍の電子がもらい受けて真空中に飛び出す場合があり、後者をオージェ電子といい、元素固有の運動エネルギーをもつ。

利用されるオージェ電子のエネルギーは40～2000eVの範囲にあり、これらの電子がエネルギーを失わずに表面から脱出できるのは表面から3nm程度の深さのものに限られる。原理的にH、Heの分析はできない。なお、 Ar^+ イオンビームで表面原子をスパッタエッチすることにより深さ方向の分析を行うことができる。

第2図に装置の一例を示す。装置は1次電子光学系、試料室、エネルギー分析器を含む検出系、スパッタ用のイオン銃などからなる。1次電子光学系では電子線を細く絞り（試料面上で20～50nmのビーム径をもつものが多い）、これを試料面上で走査して表面の像を得る機能をもつものが一般的となっている。エネルギー分析器にはこの図に示すような同



第1図 オージェ電子の生成過程

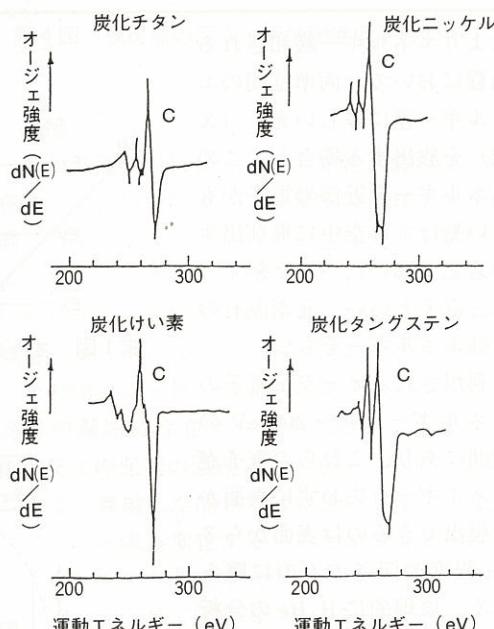


第2図 AES装置

軸二重円筒からなる CMA (Cylindrical Mirror Analyzer) が広く用いられているが、最近では静電半球型のものもある。

オージェ電子は2次電子や後方散乱電子からなる大きなバックグラウンド上に乗った微弱な信号であり、以前は電気的に微分して検出する方法がとられていたが、最近では1次電流値が小さくなったりしたことやコンピューターの進歩もあり直接オージェ信号を取り込む方法が主流となっている。マイクロアーリシスの要請からビーム径は微細化が指向されており、フィールドエミッション型電子銃をもつ装置では最小15nmのビーム径が得られている。

定量分析では相対感度係数による方法が用いられることが多いが、確立された手法は今のところない。状態分析については結合状態の違いによってピーク形状や位置が異なることを利用して行われており、その一例を第3図に示す¹⁾。また最近では因子分析法を用いて状態ごとにスペクトルを分離することも検討されている。

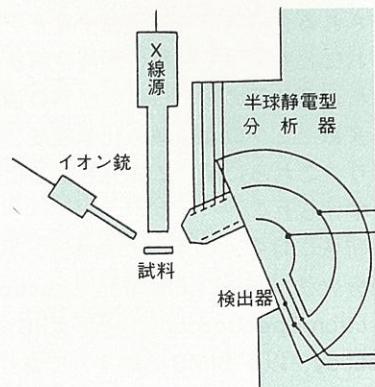


第3図 結合状態の違いによるオージェピーク形状の変化の一例

X線光電子分光法

固体試料にX線を照射すると光電効果により光電子が放出される。この光電子の運動エネルギーは入射X線のエネルギーとこの電子の固体内原子での結合エネルギーの差となるので、これから結合エネルギーをもとめることができる。これは元素固有の値をもつて元素分析が可能となるが、この結合エネルギーが化学結合状態により変化することを利用して状態分析を行うのがXPSの主

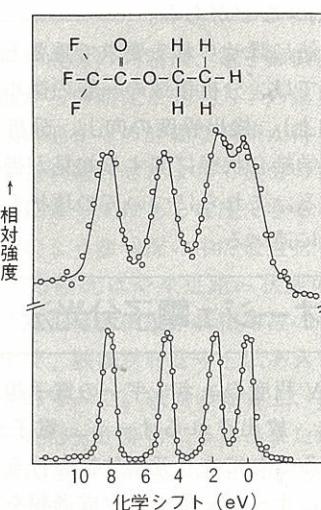
な目的である。XPSで利用される光電子の運動エネルギーは0~1500eV程度でありAESと同様表面分析が行われる。Ar⁺イオンスパッタリングで深さ方向分析を行うことができるのもAESと同じである。Hを除く全ての元素が分析できる。なお、AESやXPSで検出可能な濃度は0.1~1 at%程度である。



第4図 XPS装置

第4図に装置の一例を示す。わずかなエネルギーshiftを測定するのでエネルギー分解能を高くする必要があり、X線源にはエネルギー固有幅の小さなMgK α 線やAlK α 線が、エネルギー分析器には主として半球静電型のものが用いられる。

従来測定領域は2~5mm ϕ 程度であったが、最近はマイクロ化が指向され数10~200 μm ϕ の分析も可能となってきた。またX線源にモノクロメーターを付加してエネルギー分解能を向上させることにより、状態分析の適用範囲の拡大が図られている。第5図にその一例を示す²⁾。このほか検出器にマルチチャンネルプレートが使用されるようになり、測定時間の短縮や検出感度の向上が図られている。



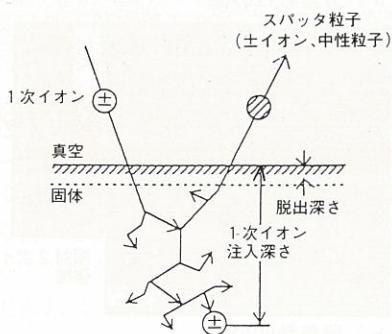
第5図 モノクロメーターによる分解能向上の一例
トリフルオロ酢酸エチルのC 1s電子のスペクトル（上はモノクロメーター不使用、下は使用）

1) 広川吉之助：日本金属学会誌, Vol. 21(1982), p. 885.

2) 二瓶好正：電気化学, Vol. 54(1985), p. 845.

2次イオン質量分析法

10~20keV程度のイオン線を固体試料に照射すると、入射イオンは固体内部原子と衝突を繰り返しながら第6図に示すように衝突カスケード^{※1}を形成し、原子は格子点からはじき出され一部は表面から放出される。これがスパッタリング現象であ



第6図 入射イオンと固体の相互作用

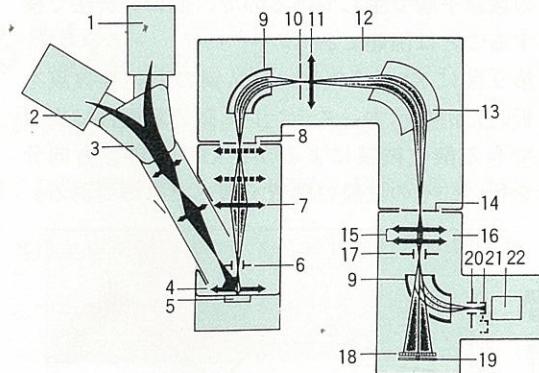
るが、放出される原子は一部イオン化しているのでこれを質量分析することにより、元素分析する。イオン線と固体との相互作用は強く、表面層のみでこれらの現象が起るので表面分析となる。SIMSの場合入射イオン自身がエッチング作用をもつて深さ方向の分析をそのまま行うことができる。

装置の一例を第7図に示す。1次イオン種には O_2^+ , Ar^+ , Cs^+ などが用いられている。SIMSの場合、元素間での感度差が最大5桁も異なるが、 O_2^+ と Cs^+ を相補的に用いることによりこれを少くできるので、図に示すように2個のイオン源が装填されたタイプの装置が主流となりつつある。AESと同様にビーム径の微細化が図られており、上記のイオン種で0.2~0.3μmのものが市販されている。なお液体金属イオン源(Ga^+)を用いたものでは20nm程度のものもある。質量分析計には磁場型と4重極型があり、前者では高質量分解能測定($M/\Delta M$ ^{※2}で10,000以上)ができる。

応用例

各分野における応用例は膨大な量になるが、ここでは代表的な1, 2の例を紹介する。

AESの分析例として第8図に鉄鋼材料の破断面を調査した結果を示す。試料をAES装置の超高真空中で衝撃破断し、その破断面をSEMで観察して粒界破壊と粒内破壊を起した部分を比較したものである。粒界にはPが偏析していること、またMoCが析出していることが認められ、Pが粒界を脆化させている。このようなPの偏析は粒



第7図 SIMS 装置

能である。

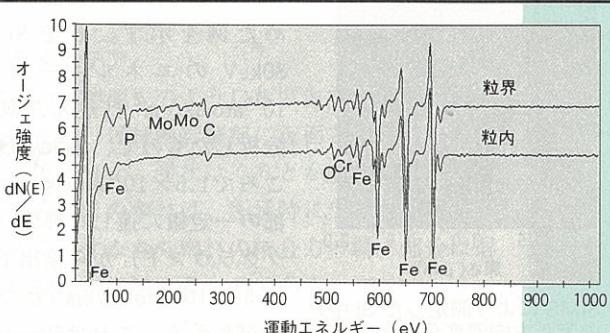
SIMSでは原理上全ての元素が分析可能であり、同位体分析もできる。最大の特徴は微量分析ができるることであり、第1表に高融点金属W, Mo中の不純物について1次イオンに O_2^+ と Cs^+ を用いた場合に得られた検出下限の一例を示す³⁾。大部分の元素でng/g~pg/gの値が得られていることがわかる。またSIMSでは走査による面分析と深さ方向分析とを組合せた3次元分析も可能で今後威力を發揮するものと考えられる。

SIMSでは標準試料があれば±10%以内の精度で定量が可能とされているが、前述したように元素間の感度差が大きいこと、感度がマトリックス元素により変化すること、目的元素のところに分子イオンのスペクトルが重なることが多いことなど定量的に解釈する上で注意すべき点が多い。

第1表 SIMSによるW, Mo中の微量不純物の検出下限(単位:ng/g)

1次イオン: O_2^+ , 検出: 正の2次イオン	W	Mo
B	0.9	2.0
Na	0.005	0.0
Mg	0.05	0.0
Al	0.02	0.0
Si	0.4	0.2
P	70.0	—
K	0.008	0.0
Ca	0.02	0.0
Ti	0.2	10.0
V	0.2	0.3
Cr	0.2	0.3
Mn	0.3	—
Fe	0.4	0.8
Ni	4.0	10.0
Co	2.0	4.0
Cu	7.0	13.0
As	—	300.0
Sr	0.1	0.2
Y	0.2	0.3
Zr	—	0.9
Mo	5.0	—
Sn	8.0	21.0
Sb	70.0	12.0
Ba	0.4	0.3
W	—	130.0
Th	30.0	7.0

1次イオン: Cs^+ , 検出: 負の2次イオン	W
O	0.0
Si	0.2
P	0.4
S	0.0
Zn	0.1
Ga	1.0
Ge	1.0
Ag	1.0
Cd	1.0
In	1.0
Sn	3.0
Sb	3.0



第8図 衝撃破断面のオージェスペクトル

- 1 セシウムイオン源
- 2 デュオラズマトロニオン源
- 3 1次ビーム質量分離器
- 4 イマージョンレンズ
- 5 試料
- 6 ディフレクター
- 7 収束レンズ
- 8 入口スリット
- 9 静電セクター
- 10 エネルギースリット
- 11 スペクトロメーターレンズ
- 12 スペクトロメーター
- 13 電磁石
- 14 出口スリット
- 15 投影レンズ
- 16 表示および検出系
- 17 ディフレクター
- 18 チャンネルプレート
- 19 蛍光スクリーン
- 20 ディフレクター
- 21 ファブリペッカップ
- 22 2次電子増倍管

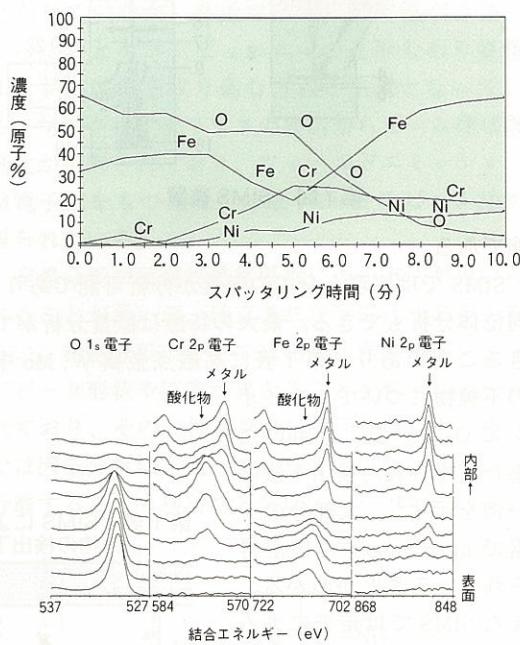
※1 入射イオンだけでなく、衝突を受けた原子もまた近くの原子に衝突し、これが順次繰り返されてできる衝突鎖の集合をいう

※2 ここでMは質量数、 ΔM はこれと近接するイオンの質量数との差

3) M. Grasserbauer : Microchim. J., Vol.38 (1988), p.24.

界の数原子層で生じているので、他の分析法で検出することは困難である。

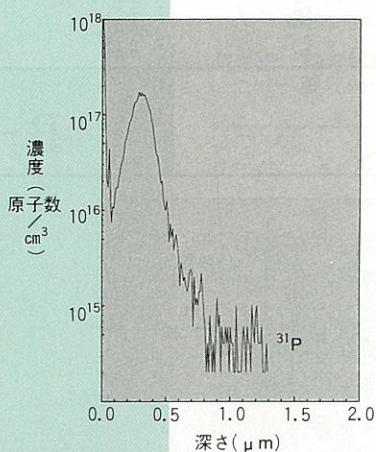
第9図にXPSでステンレス鋼の不動態被膜を分析した例を示す。ステンレス鋼の耐食性は表面上にできる酸化被膜によるが、XPSで深さ方向分析を行い、その被膜の構造を調べたものである。



第9図 XPSによるステンレス鋼の酸化被膜解析
上図 元素の深さ方向濃度分布
下図 元素のXPSスペクトルの深さ方向での変化

上図は元素の深さ分布であり、下図は各元素の状態が深さとともにどのように変化するかをみたものである。図に示すように酸化状態ではメタル状態に比べピーク位置が若干結合エネルギーが高い方にシフトする。これによると最表面近傍ではFeの酸化層(Fe_2O_3)があり、内部にはCrの酸化層(Cr_2O_3)があるが、この部分ではFeはメタル状になっている。またNiは酸化物としては存在せず、メタル状でCr酸化層の部分から出てきており表面には存在していないことがわかる。この被膜の厚みは20nm程度である。

第10図にSIMSによるSi中のPの深さ方向の濃度分布を求めた例を示す。PをSi内に80keVのエネルギーで $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 打込んだ試料を分析したもので、最大濃度のところ $1.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、内部の一定値に達した部分(バックグラウンド)から検出下限が約 $5 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ となることがわかる。これは50ppbに相当する。



第10図 SIMSにより測定したSi中のPの深さ方向濃度分布

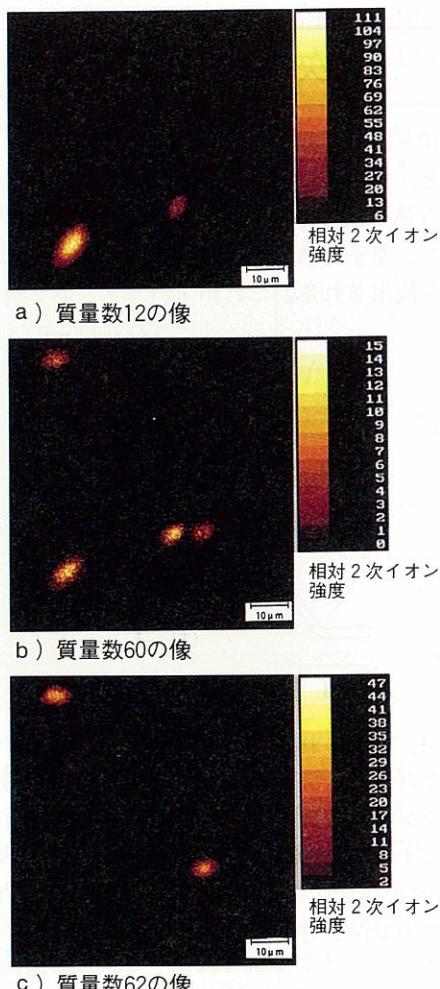


写真1 析出物標準試料のSIMS面分析

当する。

写真1はSIMSの面分析の例である。試料は析出物分析用の鉄鋼標準試料である。(a)は質量数12の、(b)は質量数60の、(c)は質量数62の像であり、それぞれ $^{12}\text{C}^+$, $^{48}\text{Ti}^{12}\text{C}^+$, $^{48}\text{Ti}^{14}\text{N}^+$ に対応する。1次イオンには Cs^+ を用いており $75\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ の部分を走査している。(a)と(b)で同じ位置に出ていているのがTiCであり、(c)で出ているのがTiNである。なお(b)でTiNの位置に出ていているのは $^{46}\text{Ti}^{14}\text{N}^+$ であると考えられる。TiCの大きさは $0.1\mu\text{m}$ 以下であるがSIMSの検出感度が高いために充分検出できている。

AES, XPS, SIMSについて概説した。これらの手法は金属、半導体、セラミックスなどの各種の材料評価にますます活用されるであろう。今後一層のマイクロアリス化、高感度化が要求されると同時に得られたデータの定量化、結合状態に関する情報の抽出が必要になるものと考えられる。このための装置上の改善や解析法の開発も活発に進められるものと予想される。

[西神事業所分析解析室 源内規夫]