

# E

## 電界放射型オージェ電子分光法(FE-AES)による微小領域解析

電界放射型オージェ電子分光法 (FE-AES) は電界放射 (FE) 型の電子銃を用いたオージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy : AES) であり、X線光電子分光法 (XPS) および2次イオン質量分析法 (SIMS) と並び代表的な表面分析法の一つである。

また、照射電子ビームが通常の熱電子放射型電子銃 (LaB<sub>6</sub>) と比較し、約1/10程度に絞れ、微小領域 (30nm程度) の分析が可能である。そのため、エレクトロニクス分野では微小パーティクルやコンタクト不良の分析に威力を発揮し、金属材料では微細な析出物や介在物の分析に多用されている。さらに、イオンスパッタを併用すれば深さ方向分析ができることから、エレクトロニクス分野では薄膜中の組成変化や薄膜と基板の界面の分析、金属材料では酸化膜や各種表面処理皮膜の分析に不可欠の分析手法となっている。以下にその測定法と解析例を紹介する。

### E-1

### 原理

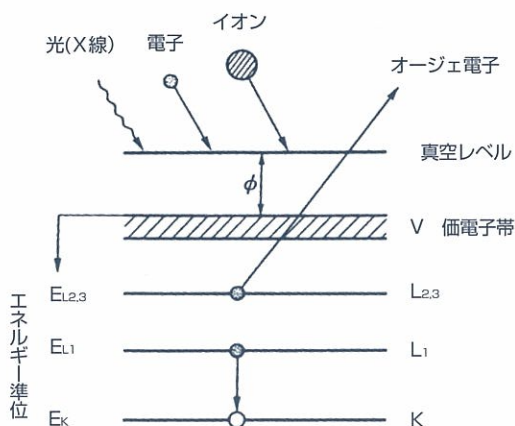
オージェ電子分光法は、加速した電子線を固体表面に照射した時に発生する元素固有のオージェ電子を検出し、表面近傍の組成を知ることができる。また、アルゴンイオンにより、試料表面をスパッタリングすることにより、深さ方向の組成変化を知ることができる。

#### オージェ過程

オージェ電子放出過程を第1図に示す<sup>1)</sup>。

電子線によって内殻の電子が励起されて空になると、安定化するために外殻の電子がその空いた軌道に入る。

このときに余分のエネルギーが発生する。この余分なエネルギーはX線として放出されるか、別の電子が放出されるか、どちらかの過程で消費される。前者が特性X線と呼ばれるもので、EPM A (電子線マイクロアナライザ) や蛍光X線分析として利用される。後者がオージェ電子と呼ばれるもので、オージェ電子分光分析として用いられる。

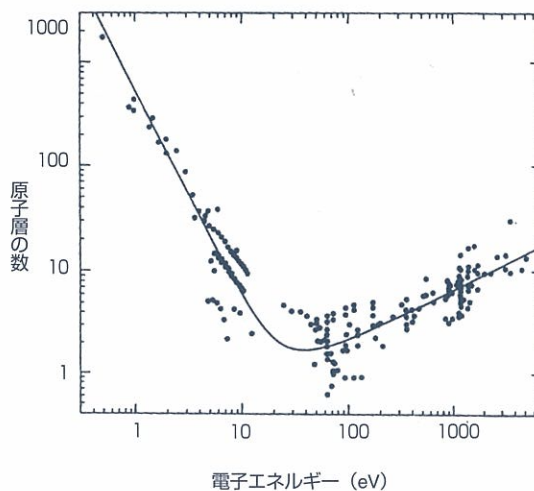


第1図 オージェ電子発生過程

#### オージェ電子の脱出過程

オージェ電子が信号として計測されるためには、発生したときのエネルギーを保ったままで計測されることが必要で、発生してから検出されるまでにエネルギーを失わないことが必要となる。特性X線ならば数ミクロンの膜厚を楽に透過するが、通常よく用いられる2keV以内のオージェ電子は、固体中で発生してからエネルギーを全く失わないで真空中に飛び出すことのできる距離 (脱出深さ) は第2図に示される<sup>2)</sup> ように膜厚にして数nmと非常に薄い。

このように、オージェ電子が持っている情報は深さ数nmまでの表面近傍に限られるため、表面付近の分析が可能になっている。



第2図 オージェ電子脱出深さ

1)志水隆一・吉原一紘：  
実用オージェ電子分光  
法

2)笹川薫：第28回表面  
科学基礎講座オージェ  
電子分光法(AES)



第1表に、FE-AESと各種分析法を比較したものを示す<sup>2)</sup>。空間分解能は透過電子顕微鏡に次いで高く、EPMAでは識別できない微小異物

の同定や、XPSやSIMSではできない微小領域での深さ方向分布測定、XPSではできない微小領域での化学状態分析などが可能である。

第1表 FE-AESと各種分析法の分析

手法	深さ分解能	空間分解能	特徴
FE-AES	2nm以上	30nm以上	表面微小分析
XPS (マイクロ)	2nm以上	10 $\mu$ m以上	表面状態分析
SIMS (セクター)	10nm以上	1 $\mu$ m以上	表面微量分析
RBS	10nm以上	1 $\mu$ m以上	標準試料不要
EPMA	2 $\mu$ m以上	2 $\mu$ m以上	汎用
SEM/EDS	2 $\mu$ m以上	2 $\mu$ m以上	汎用
TEM(FE)EDS	1nm以上	1nm以上	要前処理
蛍光X線分析法	—	—	汎用
X線回折法	—	—	結晶相同定
溶解/化学分析	—	—	高精度

## 測定方法

### 定性分析<sup>1)</sup>

測定したオージェスペクトルからそこに含まれている元素を読みとること、すなわち元素の同定を行うことはもっとも基本的かつ重要な作業である。

各元素のオージェ信号は唯一のピークを持つのではなく、電子軌道に応じた複数のサブピークを持っている。また、それぞれのピークは電子状態密度を反映して非常に特徴のある形状をしている。そこで、ピークのエネルギー値と形状より、元素を同定する。なお、この同定作業には、全元素のオージェピークのエネルギー値を示す表と、それぞれの元素の単体試料より得られたオージェスペクトルをまとめたハンドブックを用いている。

### 定量分析

AESの定量分析は標準試料を用いる方法と、装置付属の相対感度係数を用いる方法とがある。標準試料を作製し、検量線により定量分析するほうが精度は高いが、全元素について対応することは困難である。そのため、通常、定量精度は少し悪くなるが、装置付属の相対感度係数を利用して定量分析を行う。

### 深さ方向分析

AESの測定で得られる情報は0.5~3nmと浅く、それより深い部分を測定するためには何らかの方法で内部を露出させて測定する必要がある。

#### ①イオンスパッタリング法

試料表面に高速イオンを照射すると、表面の原

子が剥ぎ取られ、次々に新しい面が露出する。このイオン照射と測定を繰り返すことによって、深さ方向の分析データが得られる。FE-AESを用いると、1 $\mu$ m以下の非常に狭い領域において、深さ方向を分析することが可能である。

#### ②断面測定法

研磨やイオン照射によって試料表面付近の断面を露出させ、その断面を細く絞った電子線を使って分析することにより、深さ方向の分析データが得られる。深さ方向の分解能を上げるため、斜め研磨法やボールクレータ法などが用いられるが、照射電子ビームが細く絞れるFE-AESを用いれば、さらに高い深さ分解能が得られる。

### 面分析

AESにおいても、EPMAのように照射電子ビームを走査し、2次電子像(SE)およびオージェ電子による元素像(オージェ像)を描けるようになっており、測定領域中の元素分布がひと目でわかる。FE-AESでは、照射電子ビームが非常に細く(約15nm)絞れるため、高倍率(10万倍程度)での2次電子像による観察および観察した場所の分析が可能である。

### 線分析

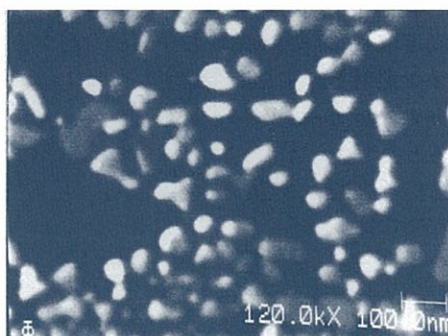
面分析と同様に分析位置を二次電子像で観察し、特定の線上をステップ状に照射電子ビームを移動させ、各点でのオージェ電子の強度を測定し、線上の元素の濃度変化を調べる。FE-AESの場合は、各点の測定領域が30nm $\Phi$ 程度であり、非常に細かな濃度変化を調べることが可能である。



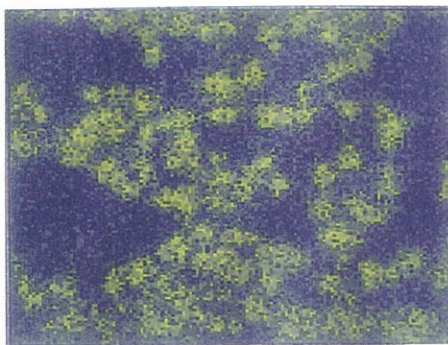
AESでは、前記のように定性分析、深さ方向分析、面分析、線分析などの方法があるが、ここではFE-AESの特徴を表した面分析および線分析の測定事例を示す。

### 微小粒子の面分析

第3図に樹脂皮膜上にAu粒子(50~100nm)を分散させた試料を二次電子像で観察し、Auのオージェ電子像を疑似カラーで表示した結果を示す。12万倍で観察した二次電子像の白色部およびカラーマッピングの黄色部分がAu粒子を表しており、50nm程度の粒子も識別できていることがわかる。このように、FE-AESでは非常に高倍率での分析が可能であるため、金属材料中の微細な析出物や半導体デバイス分野での微小異物の分析に大いに威力を発揮している。



二次電子像 (白色部がAu粒子)



カラーマッピング結果 (黄色部がAu粒子)

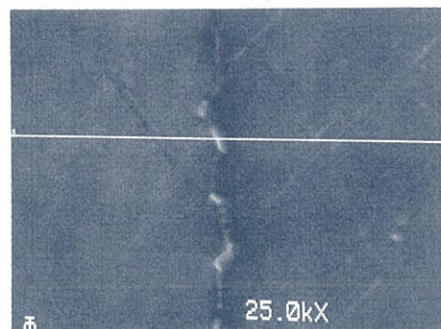
第3図 FE-AESによる面分析例

### 粒界析出物の線分析

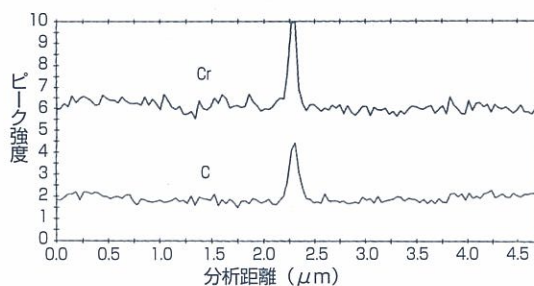
第4図に鋼中の粒界析出物を線分析により調査した分析例を示す。

試料はステンレス鋼であり、腐食原因として、材料の鋭敏化による粒界腐食が考えられ、その鋭敏化材の粒界析出物を調べた結果である。試料を

研磨、腐食後に粒界を二次電子像(25,000倍)で観察し、粒界の析出物を横切るように線分析を行ない、CrとCのオージェ電子の強度を測定した。二次電子像の白色の部分で、CrとCのオージェ電子強度が高くなっていることから、粒界析出物はCrの炭化物であることがわかる。



二次電子像



CrとCの線分析結果

第4図 FE-AESによる線分析例

以上のように、FE-AESを用いて面分析、線分析を行なうことにより、材料中の微細な部分の成分変化が明瞭になるが、面分析、線分析を実施しなくても、材料中の特定部分に照射電子ビームを固定し、定性分析を行なうことにより、微細な析出物や異物に含まれる成分を調べることも可能であり、通常よく用いられる方法である。

オージェ電子分光法は二次電子像により観察した場所について分析できることと、イオンスパッタを併用して深さ方向の分析ができるということから、広範囲の材料解析分野で利用されている。さらに、エレクトロニクス分野のみならず、金属材料においても分析対象物はますます微細化しており、微細部分の分析に特徴を持つFE-AESが活用されることを大いに期待したい。

[加古川事業所 技術室 中澤純郎]