

オージェ電子分光分析装置を用いた微小領域の化学状態評価

奥村 洋史 三田 昌明 峰 和久

Chemical State Analysis for Mesoscopic Region Using Auger Electron Spectroscopy

Hiroshi OKUMURA Msaaki MITA Kazuhisa MINE

Abstract

Auger electron spectroscopy (AES) is an analytical method that can generally provide information on elements present on the surface of materials. Furthermore, since AES used a narrow electron beam on the order of nanometers, it is capable of analyzing minute areas. There are two types of detectors mounted on AES equipment, and their specialties differ depending on their characteristics. The JAMP-9510F is an AES equipment with a concentric hemispherical analyzer with high energy resolution. Using this instrument, we analyzed the chemical state of an oxide film on the surface of an oxygen-free copper plate. The results of depth analysis by argon sputtering suggested that CuO and Cu₂O states are mixed at the topmost surface of the oxide film on the oxygen-free copper plate, and Cu₂O is present in the interior. In addition, reflection electron energy loss spectroscopy were performed, and the results of the measurements support the results of the AES.

キーワード：オージェ電子分光分析，反射型電子エネルギー損失分光分析，化学状態評価，無酸素銅，深さ方向分析

1. はじめに

オージェ電子分光分析 (AES) 装置は、材料表面の極めて微小な領域の元素情報を得ることが可能な分析装置である。材料に電子線を照射した際に放出されるオージェ電子の、運動エネルギーと発生量を測定することで、材料表面の元素の定性・定量を行う分析手法である。オージェ電子の一般的な発生過程は図1の(1)~(4)に示す通りである。(1) 材料に電子が入射すると、(2) 内殻電子を励起・イオン化する。(3) イオン化により空いた内殻準位を埋めるため、上の準位から電子が遷移する。(4) 遷移により系内に余剰なエネルギーが発生し、特性X線または電子を放出するなどして余剰エネルギーが緩和される。電子を放出する場合、この電子をオージェ電子と呼ぶ。図1のプロセス(3)と(4)から分かるようにオージェ電子の持つ運動エネルギーは、元素固有の内殻のエネルギー準位の情報を反映していることから、この運動エネルギーを計測することで元素同定が可能である。図2に示すように、一般的なAESの分析条件において、材料内に入射した電子は表面から数百nm~1μm程度の深さまで侵入する。電子線の侵入により発生した特性X線の大部分は、材料内部を通過しEDS検出器などで検出され、深さがμmオーダーの領域の元素情報をもたらす。一方、オージェ電子も同様に材料内部で発生す

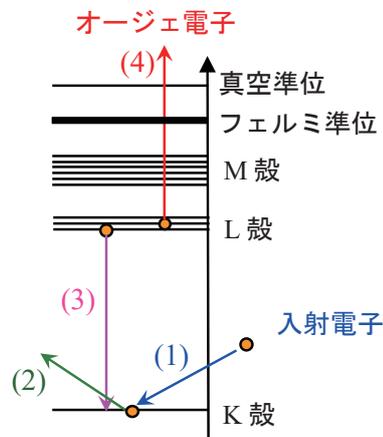


図1 オージェ電子の発生過程
Generating process of Auger electrons

るものの、発生したオージェ電子のほとんどが材料内部での非弾性散乱によりエネルギーを失う。よって、表面から非弾性散乱平均自由行程に相当する数nmオーダーの深さまでの領域で発生したオージェ電子のみが、運動エネルギーを失わずに材料表面を超えて検出器に到達する。このためAESは材料表面から数nmの深さ範囲の元素情報の強力な分析手段である。さらに一般にAES装置にはAr⁺イオン銃が搭載されており、Ar⁺イオンスパッタリングと測定を交互に繰り返すことで、数nmオーダー

の深さ分解能で材料の深さ方向元素分布を把握することが可能である。また、電子線源であるフィールドエミッション型 (FE) 電子銃は、数十 nm の微小領域を狙ったビーム照射が可能であり、数十 nm オーダーの空間分解能の元素分析が可能である。

これまで分析評価領域では、AES 装置の高い空間分解能を活かし、材料の微小領域の元素分布を明らかにしてきた。例として、超硬工具の炭化タングステン-コバルト焼結基材に含まれる 1 μm 以下のサイズのコバルト結合相を狙った元素定量分析法の開発^{1,2)} や、液晶ディスプレイの透明電極に利用される ITO/Ag/ITO 積層薄膜の Ag 中添加元素の 3 次元分布評価³⁾ などが挙げられる。これらは、走査電子顕微鏡で実施するには空間分解能不足であり、透過電子顕微鏡 (TEM) で実施するには試料加工時間の長さや信頼性担保に必要な試料サイズといった分析スループットがネックであり、試料加工が短時間かつメゾスコピックな元素分析を可能とする AES ならではの分析成果であった。

近年、当社では 1 μm 以下の微小領域において、元素情報の取得のみならず化合物の結合状態などのいわゆる化学状態評価の需要が増加してきた。材料表面の化学状態評価には、X 線光電子分光分析 (XPS) が一般に適しているが、市販の XPS 装置の空間分解能は比較的 low 1 μm 以下の微小領域を狙った分析は困難である。AES 装置においては、前述のように十分な空間分解能を有している。また図 1 で示したエネルギー準位は化学状態にも固有であることから、オージェ電子の運動エネルギーには化学状態の情報も含まれている。当社所有の AES 装置 PHI-700 (アルバック・ファイ製) を用いて、一部のチタン系化合物など特徴的なスペクトルを有する化合物を除き、銅を代表とする多くの材料の化学状態評価を実施しようとすると検出器のエネルギー分解能が不足し困難であった。そこで当社では、従来よりもエネルギー分解能の高い検出器を有する AES 装置 JAMP-9510F (日本電子社製) を導入した。これにより材料表面の微小領域にお

ける化学状態評価が可能となった。本稿では、高エネルギー分解能の AES 装置を用いた化学状態評価例について報告する。

2. 当社の AES の特徴

AES 装置 PHI-700 および JAMP-9510F の特徴を図 3 に示す。共通点として、電子ビーム径や AES の空間分解能、感度は実用上ほぼ同程度である。一方で、異なる特徴としては、分光器の種類とエネルギー分解能であり、これが装置間の用途の違いに直結する。図 4 に、分光器に同軸円筒型アナライザ (CMA) を搭載した AES 装置 PHI-700 と、同心半球型アナライザ (CHA) を搭載した AES 装置 JAMP-9510F のジオメトリの概要を示す。PHI-700 は、電子ビームの照射機構と CMA が一体化し、試料ステージの直上に検出器が位置している。JAMP-9510F は、試料ステージの斜め上方向に突き出す形で検出器が位置している。図 5 に、それぞれの AES 装置で取得した同一の粉末試料の SE 像およびオージェ電子像 (元素マッピング) を示す。SE 像について大きな違いは見られなかった。一方、オージェ電子像については PHI-700 では粒子全体を欠くことなく捉えているのに対し、JAMP-

| 装置名称 | PHI-700 | JAMP-9510F |
|----------------------------|-----------------------|----------------------|
| SEMビーム径 | ≦6 nm | ≦3 nm |
| AES空間分解能 | ≦8 nm | ≦8 nm |
| 感度 (Cu LMM) | 700 kcps | 840 kcps |
| 分光器 | CMA 同軸円筒鏡型 | CHA 同心半球型 |
| エネルギー分解能 (dE/E) | 0.5 % | 0.05~0.5 % |

図 3 PHI-700 と JAMP-9510F の特徴の違い
Feature differences between PHI-700 and JAMP-9510F

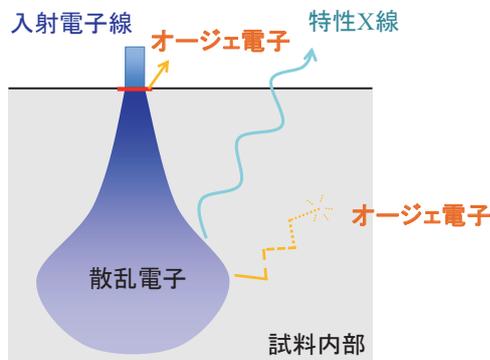


図 2 オージェ電子と特性 X 線の試料内部での振る舞い
Behavior of Auger electrons and characteristic X-rays inside a material

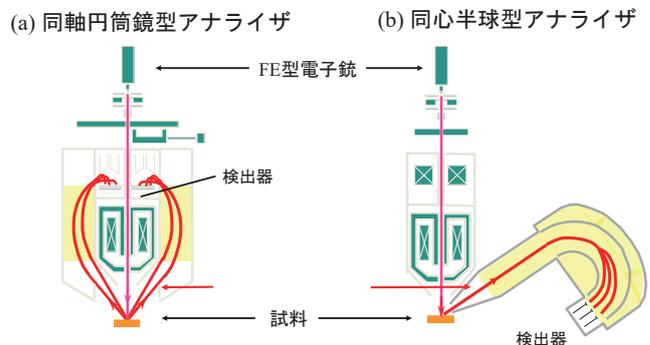


図 4 AES 装置の分光器の仕組みの違い (a) 同軸円筒鏡型アナライザ (CMA), (b) 同心半球型アナライザ (CHA)

The mechanisms of the spectrometer of AES equipment; (a) cylindrical mirror analyzer (CMA) and (b) concentric hemisphere analyzer (CHA)

9510Fの方は影が見えている。これは、JAMP-9510Fでは試料の斜め上方向にオージェ電子を取り込むため、試料凹凸によりオージェ電子が遮蔽される領域が発生していることに起因している。PHI-700ではオージェ電子を試料直上で取り込むため、凹凸に遮蔽されることなく情報を得ることができる。図6にエネルギー分解能の違いを示す。これはPHI-700およびJAMP-9510Fでそれぞれ銅を測定した際のCu LMM ピークである。JAMP-9510Fのスペクトル方がPHI-700のスペクトルよりもピークがシャープであり、微細な変化を検出している。JAMP-9510Fは装置の斜め上の広い空間にCHAを有しており、集めた電子を検出器内の十分広い空間と電場によりエネルギー分解することができる。このため元素種のみならず化学状態の異なる化合物のスペクトルの違いを表すことを得意とする。また矢印部分のCu特有の微細なスペ

クトル構造をとらえている。次項において、このCu特有の微細なスペクトル構造を活かした化学状態評価について紹介する。

3. 銅酸化膜の化学状態評価

無酸素銅板を用意し、200°Cで1 hour ヒーター加熱することで表面を変色させ、酸化した銅板表面の化学状態分析を実施した。また、Ar⁺イオンスパッタリングを実施し、表層から内部の化学状態変化を調べた。Ar⁺イオンスパッタリングは500 Vの加速電圧で実施した。なおスパッタ速度はSiO₂換算で約1 nm/minである。図7にAr⁺イオンスパッタリングに伴う銅および酸素のピーク形状の変化を示す。純銅および酸化銅(I)、酸化銅(II)のCuおよびOの標準スペクトルについては参考文献4などを参照されたい。CuO、Cu₂O、Cuの標準スペクトルから、図7の点線で囲んだ領域では化学状態の差が明瞭に出ることがわかっている。図7(a)について、Cu LMMメインピークの高エネルギー側(右側)の点線で囲んだ領域において、Cu₂OおよびCuOは2本のサブピークを持つことが知られている。CuOの2本のサブピークの強度は均等に近く、Cu₂Oは高エネルギー側のサブピークの方が比較的大きいという特徴を持つ。同様に、O KLLピークについても、Cu₂Oはメインピークの高エネルギー側(右側)の点線で囲んだ領域において明瞭なサブピークを持ち、CuOはそのようなサブピークを持たないことが知られている。以上のことから、最表層のピークはCuOの特徴を比較的強く示しており、それよりも下はCu₂Oの特徴を強く示しているといえる。図8(a)はAr⁺イオンスパッタリングに伴うC、O、Cuのピーク強度の変遷を示している。各ピークの形状から、OおよびCuについて、ターゲットファクター法によりCuO、Cu₂O由来のピークに分離した結果を図8(b)に示す。表層から3 nm程度の深さまではCu₂OおよびCuOが混在し、それ以降はCu₂Oが主要化合物であることが示唆された。こ

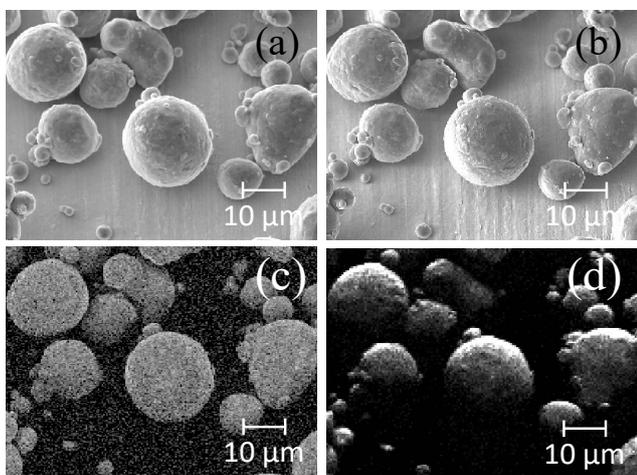


図5 PHI-700で取得した(a) SE像および(c) オージェ電子像, JAMP-9510Fで取得した(b) SE像および(d) オージェ電子像
(a) SE image and (c) Auger electron image acquired by PHI-700, and (b) SE image and (d) Auger electron image acquired by JAMP-9510F

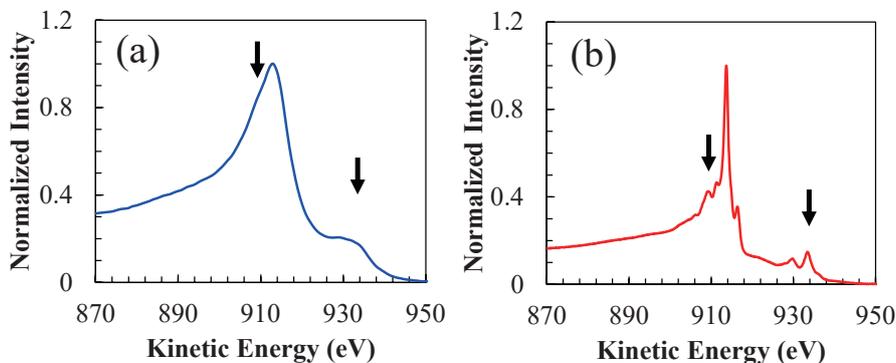


図6 異なるエネルギー分解能条件で取得したCu LMM オージェスペクトル, (a) 0.5%, (b) 0.05%
Cu LMM Auger electron spectra acquired under two energy resolution conditions, (a) 0.5% and (b) 0.05%

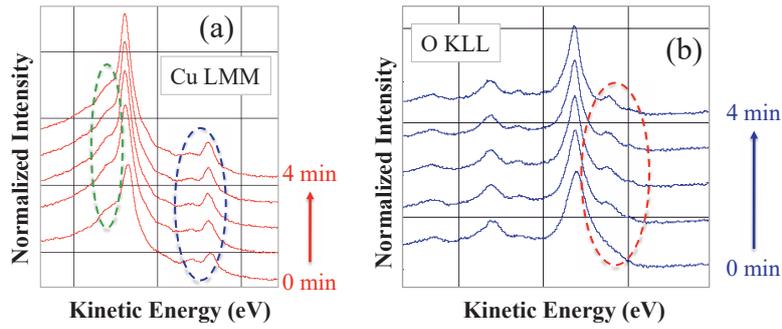


図7 Cu LMM および O KLL オージェピーク形状の Ar⁺ スパッタリング時間に伴う変化

Shape of narrow spectra of Cu LMM and O KLL changed with Ar⁺ ion sputtering time

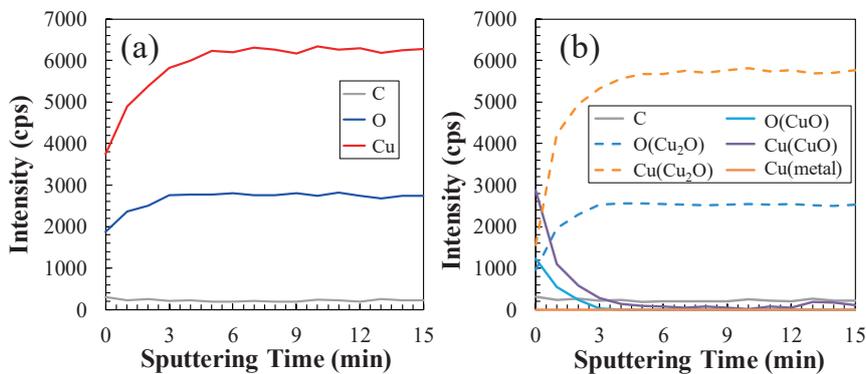


図8 Cu LMM および O KLL オージェピーク強度の Ar⁺ スパッタリング時間に伴う変化；(a) 生データ，(b) ターゲットファクターアナリシス法による化学状態分離結果

Intensity of Auger peaks of Cu LMM and O KLL changed with Ar⁺ ion sputtering time; (a) row data, and (b) after peak separation analysis with target factor analysis (TFA) method

の結果をさらに AES 装置に付随の機能である反射型電子エネルギー損失分光 (REELS) 測定を用いてクロスチェックした。

4. REELS による化学状態評価

AES 装置ではオージェ電子スペクトルの他に、REELS スペクトルを取得することもできる。電子エネルギー損失分光法 (EELS) は、材料に電子線を照射した際に材料内を透過または材料表面を反射するなどして検出器に入ってくる電子のうち、特に弾性散乱電子に近いエネルギー領域のスペクトルを評価する手法である。これは、材料内部で非弾性散乱しエネルギーを失った電子のスペクトルを測定しており、そのスペクトル形状は原子の結合状態や分子構造などを反映している。特に REELS の場合には試料表面近傍で反射した電子を検出しており、表面敏感な化学状態評価手法といえる。例として、図9に Graphite と Diamond の REELS スペクトルを示す。Graphite では sp² 結合に由来する π* ピーク、Diamond で

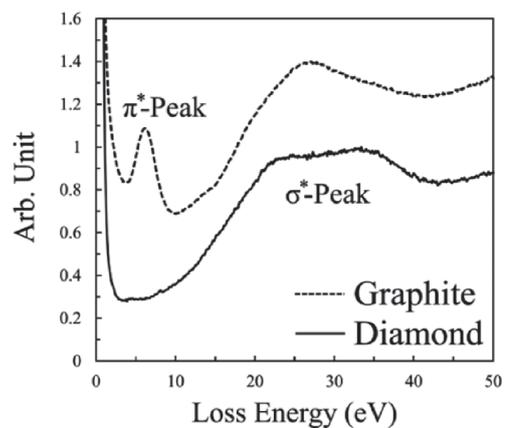


図9 グラファイトとダイヤモンドの REELS スペクトル
REELS spectra of graphite and diamond

は sp³ 結合に由来する σ* ピークが特徴として現れている。

図10に加熱した無酸素銅板について Ar⁺ イオンスパッタリング前と、18 min の Ar⁺ イオンスパッタリングを実

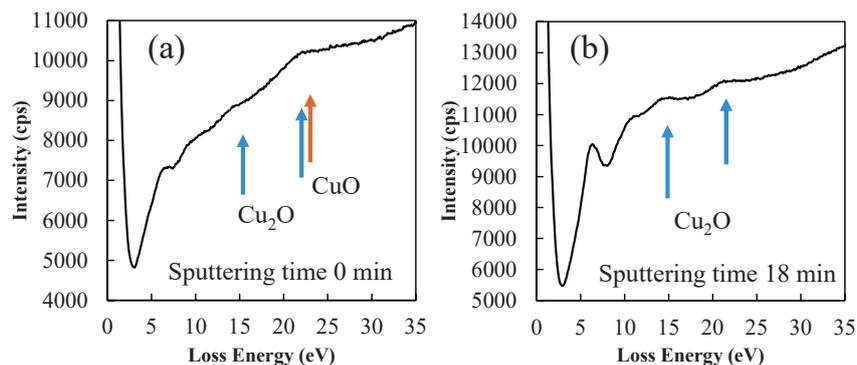


図 10 REELS スペクトルの Ar⁺スパッタリングに伴う変化；(a) Ar⁺イオンスパッタリング前 (b) 18 min の Ar⁺イオンスパッタリング後
REELS spectra related to Cu, (a) before Ar⁺ ion sputtering and (b) after Ar⁺ ion sputtering for 18 min

施した後の REELS スペクトルを示す。REELS 測定は JAMP-9510F を用いた。CuO および Cu₂O の TEM-EELS スペクトルの文献値⁵⁾を参照すると、Ar⁺イオンスパッタリング 18 min 後の REELS スペクトルでは 15 eV および 21 eV 付近に Cu₂O 由来と思われるピークが見られる。一方で Ar⁺イオンスパッタリング前の REELS スペクトルにおいては同様に 15 eV および 21 eV が見られるほか、21 eV 付近ではピーク形状がショルダーとなっている。CuO は 22 eV 付近にピークを有することからこのスペクトルは Cu₂O と CuO の特徴が混在している可能性が示唆された。この結果は AES 結果を支持するものと思われる。

5. おわりに

AES 装置について、検出器の違いによるオージェ電子像の見え方の違いおよび測定可能なスペクトル形状の違いを紹介した。さらに、ヒーター加熱した無酸素銅について深さ方向分析を実施し、酸化膜の化学状態を評価した。オージェ電子スペクトル形状より、酸化膜の最表層は CuO と Cu₂O の混在であり、内部は Cu₂O であると推測された。クロスチェックとして REELS スペクトル測定を実施し、概ね AES 結果を支持する結果を得た。

文 献

- 1) H. Okumura and K. Mine, *J. Surf. Anal.*, **21**, 2-9 (2014).
- 2) H. Okumura and K. Mine, *J. Surf. Anal.*, **25**, 136 (2018).
- 3) Y. Toshimori, S. Nonaka, Y. Shirai, I. Shiono and S. Zhang, IDW'17 proceedings, 545-548 (2017).

- 4) Y. Sakai, *J. Surf. Anal.*, **13**, 239-244 (2006).
- 5) J. P. Ngantcha, M. Gerland, Y. Kihn and A. Riviere, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **29**, 83-89 (2005).



奥村 洋史 Hiroshi OKUMURA
分析評価領域 (物理分析)
主任研究員



三田 昌明 Masaaki MITA
分析評価領域 (物理分析)
研究員



峰 和久 Kazuhisa MINE
分析評価領域 (物理分析)
専任研究員