

解説

## オーজে電子分光による化学状態分析の現状

境 悠治

日本電子(株) 電子光学機器営業本部  
〒196-0012 東京都立川市曙町2-8-3  
sakai@jeol.co.jp

(2006年10月4日受理; 2006年12月5日掲載決定)

最新のオージェ分析装置 (AES: Auger Electron Spectrometer) は, 電子銃として熱電界放射型フィールドエミッション(TFE)銃を装備したFEオージェ分析装置 (FE-AES) が実用化され, 数10nmの微小領域が容易に分析できるようになってきた. 従来からのAESの特徴である表面層に敏感なこと, 深さ方向分析が可能なことに加えて, 数10nmの微小領域の分析, さらに, 高エネルギー分解能のエネルギーアナライザを用いることにより, オージェスペクトルによる化学結合状態の情報が得られるようになってきた. ここでは, 最新の情報としてFE-オージェによる化学状態分析の分析例について報告する.

## Current state of AES Chemical state analysis

Yuji Sakai

JEOL Ltd. Electron Optics Sales Division  
Shin-Suzuharu Bldg. 3F 2-8-3 Akebono Tachikawa Tokyo 196-0012 Japan  
sakai@jeol.co.jp

(Received: October 4, 2006 ; Accepted: December 5, 2006)

Field emission type Auger Electron Spectrometer (FE-AES) can provide the micro area analysis of the several 10nm, by developing Auger Electron Spectroscopy (AES) equipped with an electron gun of thermal field emission source (TFE). The conventional features of AES are sensitive to surface layer and possible for in depth analysis. Moreover, FE-AES can perform the micro area analysis and the chemical state analysis by using the high energy resolution energy analyzer. In this review, the new application data of Auger chemical state analysis are reported.

## 1. はじめに

最新のオージェ分析装置(AES: Auger Electron Spectrometer)では、励起源の電子銃として熱電界放射型フィールドエミッション(TFE)源を利用することで照射電子ビームが極微小化されたFE オージェ分析装置(FE-AES)が実用されている。これにより半導体、新素材関連を中心にした材料開発、デバイスの評価に必要な分析法としてFE-AESが広く利用されるようになってきた。しかし半導体分野では、さらに極微小な領域の分析が望まれるため、FE-透過電子顕微鏡(FE-TEM)による分析が実施されているが、試料作製が困難なことや、TEMほどの分解能でなく数10 nmの微小分析領域にて評価できる試料に対してはFE-AESによる分析がより実用的な方法として期待されている。FE-AESの空間分解能は一次電子ビーム径と試料内で散乱された背面散乱電子によるオージェ電子の発生領域により決まる。10 keVのビームエネルギーの一次電子が入射する場合、試料内部へ約1 μmの範囲で拡散するが、オージェ電子放出過程ではオージェ電子の脱出深さが数nmと浅く、試料内部で発生したオージェ電子は試料から放出されずに試料内にて減衰する。そのため分析領域はビーム周辺からの信号生成の効果は少なく一次電子ビーム径とほぼ同程度になる。ただし、FE-AESのような数10 nmの極微小ビームの場合には周囲からの発生は無視できなくなり、注意して分析する必要がある。このようにAESにFE電子銃を組み込み空間分解能を向上させることは微小領域の分析に必要な要素技術となっている。従来はLaB<sub>6</sub>エミッタの電子銃をもつAESで、空間分解能として50 nm程度の分析をルーチンとして行う場合、測定者にある程度の熟練が必要であった。それはLaB<sub>6</sub>エミッタを電子源として用いた場合、AESで必要な照射電流である1 nA以上で50nm程度の高分解能を得るには、装置の調整、特に電子銃、レンズや対物絞りの位置、非点補正などを最適に調整しての分析でないと、実際の空間分解能は50～数100 nmに限られてくるのが現状である。FE-AESでは、それほど熟練しなくても容易に数10 nmの微小部分分析を行うことができるようになってきている。FE-AESのその他の特徴は、従来AESと同じく表面層に敏感であること、深さ方向分析が可能なことである。イオンスパッタエッチングと組み合わせた深さ方向分析は表面分析法の大きな特徴となっている。さらに、高エネルギー分解能のアナライザを用いてオージェスペクトル測定を行うことで、化学

結合状態の情報が得られるようになってきた。従来から化学状態分析はX線光電子分光法(XPS)で利用されているが、オージェ電子の放出過程が三つの電子レベルに関連するため、そのケミカルシフトの量がXPSよりも多い場合もあり、微小領域での化学状態分析ができることで注目されている。ここでは、最新の情報としてFEオージェによる化学状態分析例について報告する。

## 2. オージェの化学状態分析

AESの化学状態分析では、三つのエネルギー準位の変化が関連してオージェスペクトルの変化(エネルギーシフトまたはスペクトル形状の変化)が測定される。例えば、KLLオージェ遷移のスペクトルのシフト量 $\Delta E$ は次式で示される。

$$E = E_k - E_{Lx} - E_{Ly} - (E_k + E_{Lx} - E_{Lx} - E_{Ly} - E_{Ly}) = - E_k + E_{Lx} + E_{Ly}$$

ここで、 $E_k$ ,  $E_{Lx}$ ,  $E_{Ly}$ はK, Lx, Ly準位での初期状態の結合エネルギーを、 $\Delta E_k$ ,  $\Delta E_{Lx}$ ,  $\Delta E_{Ly}$ は隣接原子との相互作用による結合エネルギーの変化量を示す。化学結合状態の違いはエネルギー準位のシフトを生じさせ、スペクトルのケミカルシフトとして観察される。一つのエネルギー準位の変化により観察されるXPSケミカルシフトよりは、AESの遷移は複雑になりエネルギーシフトが大きい例が多く報告されている[1][2]。特に周期表のIV族からVIII族の元素のAESのケミカルシフト量はXPSケミカルシフトより大きいこと、さらにスペクトルデータの集積法や、データ解析の方法が向上してきたことにより、より実用化が進んでいる。例としてFig. 1に銅酸化物のオージェスペクトルを示す[3]。Fig. 1は銅酸化物Cu, CuO, Cu<sub>2</sub>OのCu-LMMスペクトルで、銅酸化物は電子やイオンの照射により還元されやすく、特に酸化銅(CuO)(黒褐色)は酸化銅(Cu<sub>2</sub>O)(赤褐色)に還元されやすい試料のため、ダメージ(還元)が起らない条件で分析した。電子ビーム条件として加速電圧5 kV, ビーム径100 nm, ビーム電流30 nA, 表面クリーニングとして加速電圧300 VのAr<sup>+</sup>イオンを用いた。

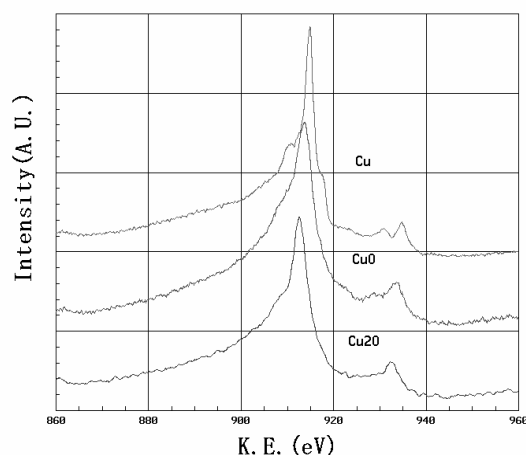


Fig. 1 Cu-LMM AES spectra from various Cu oxide

Table 1 AES and XPS Chemical shift from various Cu oxide compound

	AES		XPS	
	Cu-L <sub>3</sub> M <sub>4,5</sub> M <sub>4,5</sub> (K.E.)eV	$\Delta E$ (to Cu)	Cu2p <sub>3/2</sub> (B.E.)eV	$\Delta E$ (to Cu)
Cu	914.2		932.8	
CuO	912.6	1.6	933.6	0.8
Cu <sub>2</sub> O	911.8	2.4	934.9	2.1

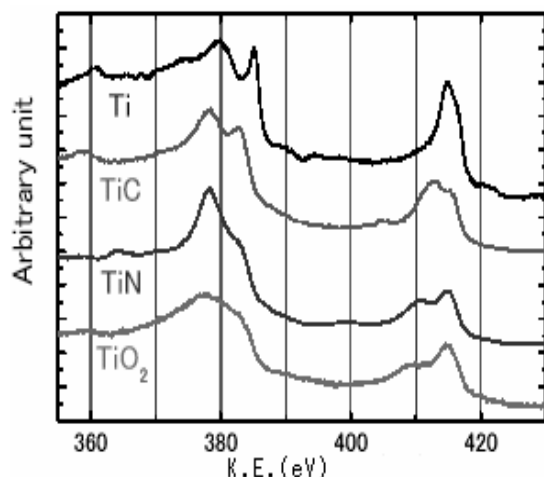


Fig. 2 Ti-LMM AES spectra from Ti compound

Table 2 AES and XPS Chemical shift from Ti compound

	AES		XPS	
	Ti-L <sub>3</sub> M <sub>2,3</sub> M <sub>4,5</sub> (K.E.)eV	$\Delta E$ (to Ti)	Ti2p <sub>3/2</sub> (B.E.)eV	$\Delta E$ (to Ti)
Ti	414.7		453.9	
TiC	413.2	1.5	454.6	0.7
TiN	412.8	1.9	455.7	1.8
TiO <sub>2</sub>	408.9	5.8	458.7	4.8

Table 1 は、酸化銅の AES ケミカルシフトの量で、XPS のケミカルシフトも同時に示す。この測定例のように酸化銅のケミカルシフト量は XPS より AES が大きく観察されるため、AES の化学状態分析がより有効である。なお、Table の AES は真空準位基準、XPS はフェルミ順位基準の値を用いている。同様にチタン化合物について、Fig. 2 にチタン化合物のオージェスペクトルを、Table 2 にチタン化合物のケミカルシフトを示す。スペクトルの形状が化学結合状態に対応して特徴的な変化を示している。TiN のスペクトルでは 383 eV 付近の TiL<sub>3</sub>M<sub>2,3</sub>M<sub>2,3</sub> に N-KLL ピークが干渉している。

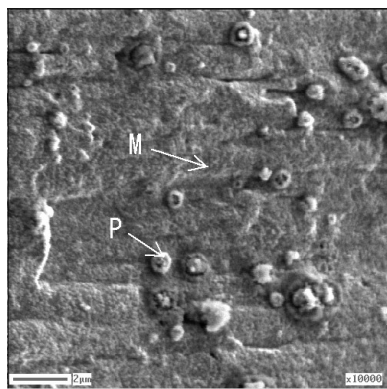
電子ビーム条件として加速電圧 10 kV、ビーム径 100 nm、ビーム電流 30 nA で測定した。このような化学結合状態分析では、特に電子線照射ダメージを注意する必要がある。FE-AES では微小領域に大きな電流の電子ビームを照射するため、電子線照射により試料温度の上昇は避けられず、電子線による試料の還元などのダメージが無いことを繰り返し測定して確認する必要がある。

### 3. FE- オージェの化学状態分析例

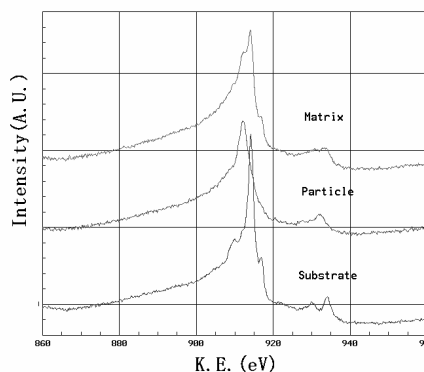
#### 3-1. 銅板のオージェ分析

化学状態分析の例として塩化処理した銅板(赤褐色)の微小領域分析例を示す[3]。この銅板の表面には数  $\mu\text{m}$  の粒子が成長し散在しているようすが Fig. 3(A)の二次電子像にて観察できる。粒子上((A)図の P 点)とマトリックス部分((A)図の M 点)での高エネルギー分解能のオージェスペクトルを Fig. 3(B)に示す。

粒子上の組成分析では CuCl が、マトリックス部分では金属状態の Cu と CuCl(Cu-LMM のケミカルシフト:-3.0 eV)の化合物状態での存在が観察された。Fig. 4(A), (B)は Cu-LMM による Cu と CuCl の化学結合状態オージェ像である。オージェ像は(P-B)/B モードにて測定した。P はピーク強度、B はバックグラウンド強度でピーク位置より約 12 eV 高いエネルギー位置の強度を用いた。Fig. 4(A)の Cu 像はマトリックス部分に Cu が多く観測されるが、Fig. 4(B)の CuCl 像では、前面に広く分布している様子が観察できるが、CuCl の多い部分は明瞭に分離できない。これは CuCl ピーク位置は Cu ピークのショルダー位置に対応するため、CuCl 像分布は CuCl と Cu の両方の強度を含むため、CuCl のみを明瞭に分離できない。そのため、CuCl の Cu ピーク強度と Cu の強度比(CuCl/Cu)を画像処理により比較像として求め

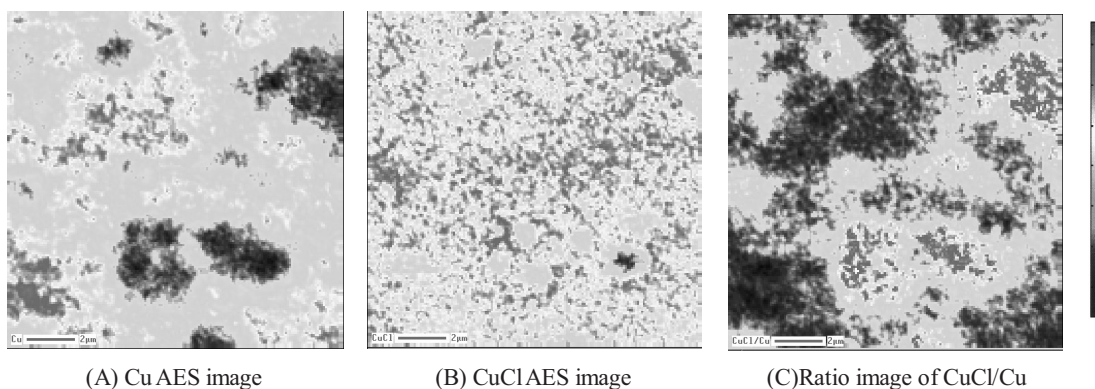


(A) SEM image on Cu plate with chloride treatment



(B) Cu-LMM AES spectra at matrix(M point) and particle(P point) in Fig.3(A) after chloride treatment, and Cu plate(Substrate) before treatment

Fig. 3 AES analysis for chloride Cu plate



(A) Cu AES image

(B) CuCIAES image

(C) Ratio image of CuCl/Cu

Fig. 4 Cu chemical state images from Cu and CuCl, and ratio image

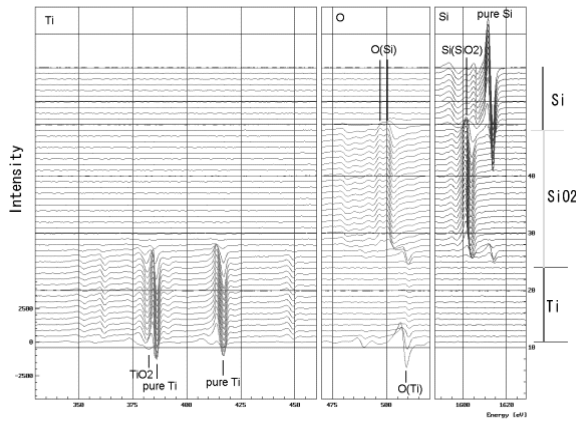
Fig. 4(C)に示す. この比較像から, 粒子部分に数  $\mu\text{m}$  のサイズの CuCl が多く分布することが確認できる. このようにマトリックスと粒子が同じ元素から構成されている場合には化学結合状態の違いから粒子部分を特定し分離しての観察が可能になる.

### 3-2. 多層膜の深さ方向状態分析

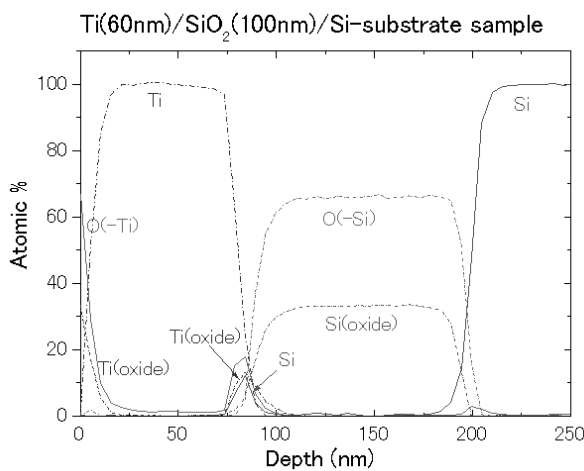
FE-オージェによる深さ方向分析は, 界面分析や薄膜分析として多く利用されている. 最近は中和用のイオン銃により絶縁物を含む薄膜の深さ方向分析や高エネルギーオージェスペクトル測定による深さ方向化学状態分析が可能になってきた[4]. 絶縁物分析では, 電子線照射により負にチャージアップした表面に約 10 eV 程度の低速の  $\text{Ar}^+$  イオンを照射して, 表面電位のバランスを保つことでオージェスペクトルの測定が行われる. さらに絶縁性の高い試料では, この低速イオン照射法と試

料傾斜法を組み合わせることで, 従来より容易に分析が行われている. 絶縁性の薄膜を含む  $\text{Ti}(60 \text{ nm})/\text{SiO}_2(100 \text{ nm})/\text{Si}$  の多層膜を高エネルギー分解能のアナライザで測定した深さ方向分析を Fig. 5 に示す.

Fig. 5(A)はエネルギー分解能 0.05% の高分解能オージェスペクトルモードで測定された全ての生データスペクトルを示す.  $\text{Ti}/\text{SiO}_2$  の界面にて, Si, O のオージェスペクトルに化学結合状態の変化によるケミカルシフトを明瞭に観察できる. Fig. 5(B)はカーブフィッティングによる波形分離処理後のデプスプロファイルで,  $\text{Ti}/\text{SiO}_2$  の界面に  $\text{TiO}_2$  と Si が析出していることがわかる. すなわちこの界面では  $\text{SiO}_2$  が還元されて Si が存在し, Ti は酸化されていることがわかる. このように化学結合状態分析にはエネルギー分解能 0.05% 程度の高エネルギー分解能による測定が有効である.



(A) All AES spectra of Ti, O and Si obtained during depth profiling



(B) Depth profile after curve fitting calculation

Fig. 5 AES depth analysis of Ti/SiO<sub>2</sub>/Si with high Energy resolution

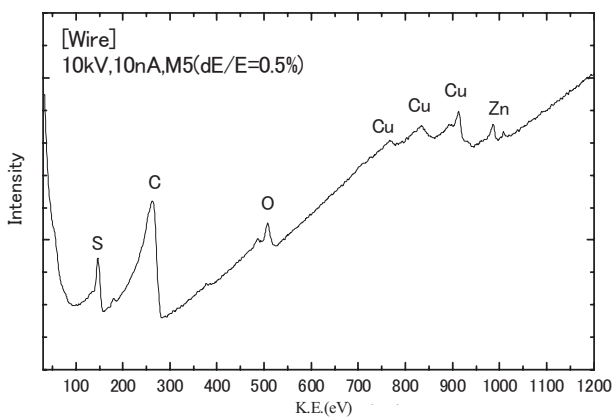


Fig. 6 AES spectrum from steel tire code with energy resolution ( $\Delta E/E=0.5\%$ )

### 3-3. スチールラジアルタイヤ鋼線の化学状態分析

スチールラジアルタイヤの寿命に関する AES の研究は約 20 年ほど前からタイヤコードとゴムの接合に関する解析装置として利用され、ほぼ問題は解決されてきた。ところが、最近になり、自動車産業の拡大とともに、需要の多いタイヤゴム内の天然ゴムの比率 50 ~ 70% を少なくして、合成ゴムの混合成分を変更する傾向にある。成分変更後のスチールラジアルタイヤの安定性向上のため、再度、表面分析による解析が要求されている。ここでは、タイヤゴムを液体窒素で冷却・剥離した後の鋼線表面のオージェ分析を行った[5]。剥離した後の鋼線の表面には一部ゴムが残留するが、下地(金属)が見える個所でオージェスペクトルを測定することができる。分析部の周辺にゴムが存在する部分では、チャージアップが生じるが、低速イオンを照射する中和銃の効果によりチャージアップの影響を少なくして測定できる。Fig. 6 にエネルギー分解能( $\Delta E/E=0.5\%$ )で測定した金属部のオージェスペクトルを示す。スチールコード上の Cu-Zn メッキに含まれる Cu と Zn が検出され、同時にゴムに含まれている S が検出される。さらに、ゴム成分の拡散の状況を解析するため高エネルギー分解能を測定する条件にてオージェ深さ方向化学状態分析を行った。通常用いられるエネルギー分解能( $\Delta E/E=0.5\%$ )でのオージェ分析では Cu と Zn のピークがブロードとなり、ピークが本来持つ微細なピーク形状やケミカルシフトが確認できないが、高エネルギー分解能( $\Delta E/E=0.05\%$ )で測定すると、化学結合状態によるスペクトルの変化が確認できる。高エネルギー分解能( $\Delta E/E=0.05\%$ )を使ったデプスプロファイル分析では、Cu と Zn についての(濃度+化学状態)を反映したプロファイルを得ることができる。Cu, Zn の O, S との化学結合状態分析の場合、スペクトルの重なりの影響を受けて、測定スペクトルからの判定だけでは解析は十分でない。そのため、Cu, CuO, Cu<sub>2</sub>O と Zn の標準スペクトルおよび CuS, ZnO, ZnS の内部標準スペクトル(デプス測定時の実測スペクトル)(Fig. 7, 及び Fig. 8)を用いたカーブフィッティングを利用したピーク分離処理(非負拘束最小二乗法)を行い、その波形分離後のデプスプロファイルを Fig. 9 に示す。Cu と CuS 及び Zn と ZnO の化学結合状態の分離ができ、完全な化学結合状態デプスプロファイルを得ることができる。これから、表面層に CuS, ZnO 層が生成されているのが明瞭に検出される。

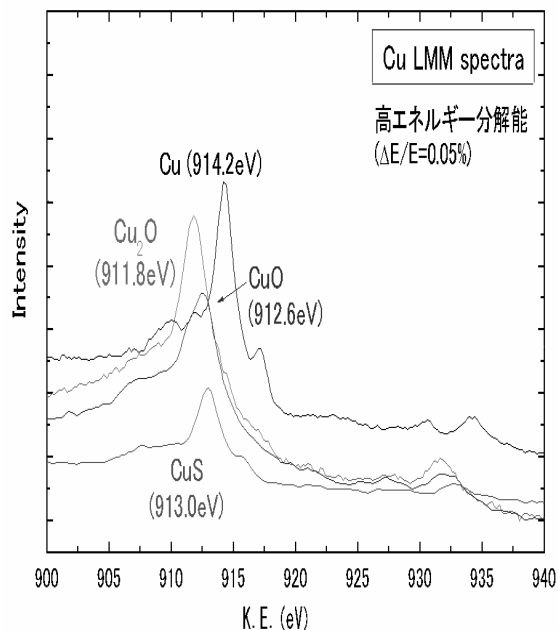


Fig.7 Standard AES spectra from Cu com

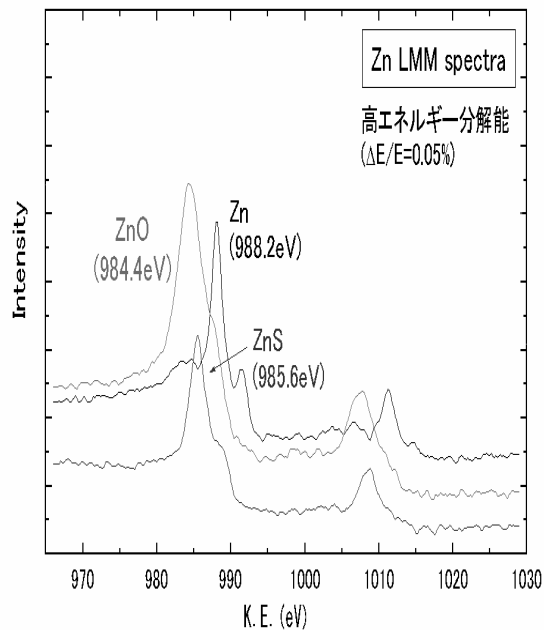


Fig.8 Standard AES spectra from Zn compound

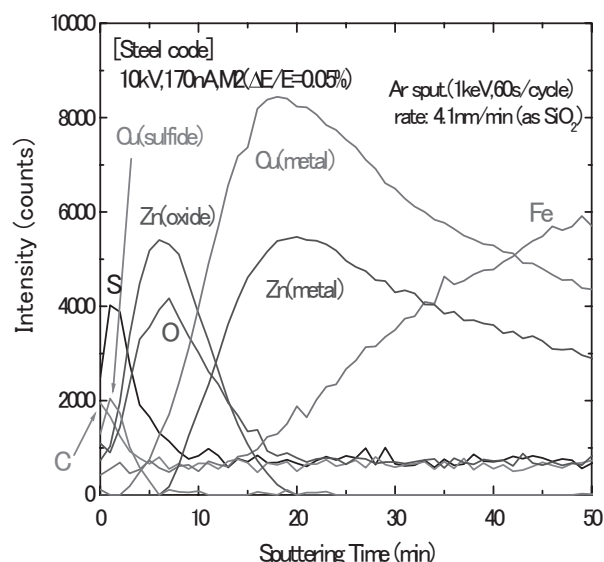


Fig.9 Depth profile of steel tire code after curve fitting calculation

以上の結果より、スチールラジヤルタイヤには、ゴムとの接着を良くするために鋼に真鍮メッキがほどこされているが、真鍮の構成元素であるCuとZnは、ゴムに含まれているOやSと反応して酸化物や硫化物を形成していることが観測できた。これら化学反応層の生成の違いによってゴムと鋼線の密着性が異なってくると考えられる。

#### 4. おわりに

FE-オージェでは、TFE-電子銃の利用で数10nmの微小領域の分析がより容易に実現できるようになり、最新のナノデバイス等の分析に応用されるようになってきた。さらに、高エネルギー分解能アナライザによる化学結合状態分析例も多く報告されている。従来技術では困難な絶縁性材料の分析も中和銃の利用でより容易になっている。このように、FE-AESによる表面分析法は新素材、デバイスの故障解析から界面の評価技術として要求される“浅い”そして“小さい”部分の分析法として大いに期待され、材料の解析にはなくてはならない重要な道具になっている。

#### 謝辞

データ測定については、日本電子(株)SAグループ池尾信之、堤建一、長澤勇二氏による協力を感謝します。

#### 参考文献

- [1] T.Sekine, N.Ikeo, Y.Nagasawa, *Appl. Surf. Sci.*, **100/101**,30(1996).
- [2] 阿部芳巳, *J. Surf. Anal.*, **8**, 139 (2001).
- [3] 池尾信行, JEOL Application Note, AP78,(1995).
- [4] K. Tsutsumi, T.Suzuki and Y. Nagasawa, JEOL News Vol.36E,66(2001).
- [5] K.Tutsumi, JEOL Application report,(2005). JEOLEPMA-Surface Analysis User Meeting