

講義

スキルアップのための電子分光法講座

AES データを解析する

中村 誠

富士通分析ラボ株式会社 分析部

〒211-8588 川崎市中原区上小田中 4-1-1

e-mail:marumakan@kawa.to.ed.fujitsu.co.jp

(1999年12月27日受理)

AES(Auger Electron Spectroscopy)は、主として固体試料表面の微小領域の組成、異物の組成、目的元素の面内分布、深さ方向にわたる成分の分布等を調べる事を目的に各種産業分野を支えるために研究開発現場から量産現場に渡って多岐の目的で用いられている。近年、コンピュータの価格の低下とそれに付随するソフトウェアの高度化にともない AES 装置のみならず各種表面分析装置は、大きく進歩し使いやすくなってきた。これにともない AES スペクトルデータの解析手段も多様化しているが、実際 AES 分析を行なっているユーザーは、すばやくデータを出すことに追われているためか、もっともらしいデータ処理がいとまたやすく行われるためか、データ処理の内容に関して盲目的にほとんど何も考えることもなくオペレートしているのが実情だと思う。本講座では、幸か不幸かアナログ時代(EMAS II という ANELVA の装置でコンピュータによるデータ取得および解析が一般的でない時代)から AES 装置を使用している筆者が、最新の AES 装置を使いながら AES データをどの様に取り扱って ULSI(Ultra Large Scale Integrated Circuit)材料およびその製造プロセスのキャラクタリゼーションを行っているのかについて順を追ってできるだけ平易な言葉により解説する。解説にあたり細かな言い回し等で正確性に欠ける箇所も出てくるかと思われるが、本報により AES の分析中に、何が重要で、どのようなことに注意を払ってデータを取り扱えば良いのか、について直感的に理解していただければ、良いと思っている。

1. 緒言

AES 分析は、SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)分析や XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析と共に表面分析の御三家と呼ばれるようになって久しい。これまで、著名な研究者諸兄による AES の解説書や入門書は多数出版されている[1][2][3][4][5][6]が、測定された AES スペクトルをどの様に解析すべきであるのか、またその解析法の根拠などについて実用レベルでかつ時代に即した形で具体的に述べられた解説書は、意外と少ない。これまで出版されている多くの解説書は、著名な研究者諸兄の手により練りに練られた理想的な教科書といえる。本報では、測定された AES をどの様に取り扱うのか、また AES データ解析技術の現状について、筆者の経験に基づきできるだけ平易な言葉を用いて解説したいと考えている。今回は、各項において極力単純明快な表現

を用い AES 分析の概要を解説しよう心がけ、直感的な理解をしていただくことを目的とすると共に、極力引用文献を明記することを心掛けたので、詳細な解説が必要な場合(多々あるかと思われる)は、逐次多くの著名な研究者諸兄の詳細にわたって記述された解説書を参照していただければより深く理解していただくと確信している。また本稿により、日常 AES 分析を行っている皆さんが、日ごろの業務を見直すきっかけになってくれれば幸いである。

2. AES データを解析する前に

AES データに限らず全ての計測実験はまず正しい計測結果を得る必要がある。つまり、AES スペクトルの解析に先立ち、正しい AES スペクトルデータが測定されていなければならない。なぜなら、データ処理の目的はまず真のデータ(スペクトル)を再現することであり、

データ処理の元になるスペクトルデータが正しくなければ、いかに高度なデータ処理や考察を行っても正しい結果を導けないからである。それでは、正しい AES スペクトルデータとは何かという基準は、AES スペクトルデータの解析目的によって微妙に異なってくる。しかし、ピークの歪が少なく再現性の良いスペクトルこそ正しい AES スペクトルであるといえる。特に再現性の良さは AES に限らず機器分析においては最も重要なポイントであると考えている。(再現性の悪い計測は意味が無い。)

観測される AES スペクトルは、ピークのほかにピークによって形成されたバックグラウンド、プローブ(電子)によって形成されたバックグラウンド、分光される電子が分光器の中で発生するバックグラウンド(ごみ電子)[7][8][9]やさまざまな要因による歪み等の影響を受けたものである。[5] (XPS の場合はプローブによって形成されるバックグラウンドが AES に比べて非常に小さい)つまり、電子分光分析(AES や XPS)の場合、真のスペクトル(原子から飛び出した後にまったく歪んでいないスペクトル)を得ることは本質的に不可能である。このため、通常データ解析の上では十分再現性の良い装置で測定したスペクトルこそ正しいスペクトルといえる。なぜなら通常の測定目的は、試料間でのスペクトルの比較(強度比、スペクトル形状など)が何より重要である。そして、異なる装置間でデータを共有する事が必要な場合(たとえばスペクトルデータベース等とデータを比較する場合)は、しかるべき手順に従い、自分の使っている装置の特性(関数)を正しく把握して校正することが可能なデータがとれてさえいれば、正しい(理想に近い)スペクトルを得ることが可能である。正しいスペクトルを得るための手順や装置の校正方法については専門家の手による解説書[1][5][10]に一任したい。

それでは、どのような場合に、再現性の悪いスペクトルになるのかというと (1)帯電によりスペクトル形状(または位置)が変化する場合 (2)電子線照射損傷によりピーク形状、ピーク位置等が変化する場合 (3)分光器の軸合わせが不十分な場合や広い領域の測定を行う場合(特に CMA を分光器にもつ場合はその焦点内で測定しなければならない。) (4)試料が磁化している場合 (5)電子銃またはイオン銃からの制御されていない漏洩磁場が多く存在する場合 (6)分析室の真空の質が著しく悪い場合 (7)分

析装置自身が故障している場合(検出器が劣化している場合を含む) (8)検出器に許容範囲以上の電子を入れた場合(数え落とし)[10]などは、再現性の悪い結果を招くと思われる。また、経時変化(主に分析環境の温度変化による抵抗値の変動に起因)でエネルギー値が変化する場合もあるので過去のデータを参照する場合は注意が必要である。

[補足]

1)帯電によりスペクトル形状位置が変化

極端に帯電が激しく測定ができない場合や、大きくピークがシフトする場合は、帯電していることを容易に認識することができるがそうでない場合は、注意が必要である。帯電の疑いのある場合可能であれば大塚らが行っているように X 線励起のオージェ電子スペクトル(要は XPS で観測されるオージェ電子スペクトル)とスペクトル形状を比較することが良いと思われる。大塚らは、表面分析研究会(Surface Analysis Society of Japan : SASJ)の無機材料分科会にて BN を測定する際に電子照射(測定)面積を一定にして縦長または横長の領域分析を行う際に微妙な帯電の違いでスペクトルの形状が異なるという報告をしている。[11]

2)電子線照射損傷によりピーク形状位置が変化

電子線損傷が、観察される場合は照射面積を大きくとる等、電流密度を下げてダメージの入らない条件で測定を行うか、試料に照射する電子の量を精密にコントロールして同じドーズ量を照射することが必要である。特に位置合わせ等に時間をかけるとドーズ量がコントロールできないので注意が必要となる。

3)数え落とし

パルスカウント計測の場合検出器に許容量以上の数の電子を入れると不感時間のためカウンターの数え落としが起きる。つまり、強いピーク(実際はピーク+バックグラウンド)が実際より少ない目のカウント数を示す事になる。数え落としが起きるということは電子のカウントにおいてリニアリティがなくなることを意味しており、試料間で表面組成を比較する際に特に大きな問題になる。通常の測定では数え落としを認識することはあまりない(単に気づかないことも多々ある)ので、各人が使用装置のマニュアル等で確認するか、自らの実験により数え落としが始まる最大許容カウント数を求めておくことが重要である。(筆者としては後者を推奨する。)自らの実験によって数え落としを確認するためには、電子線照射に対して安定な物質を用いて照射電流値とピーク強度の関係をブ

ロットしてやることで容易に数え落としが起き始めるカウント数を知ることが可能となる。(もちろん弾性散乱電子を用いても良い。)数え落としが始まるカウント数を知るための手順等の詳細は、解説書[1][10][12]を参照していただきたい。

3. AES スペクトルを解析する

3-1 固体に電子を照射する

AES では、固体試料に電子を照射して試料から放出される全電子中のわずか一部のエネルギー領域(各元素に起因するピーク近傍)だけを切り取って利用している。Fig.1 に、Common Data Processing System(以下 COMPRO)に内包されている後藤教授の手によって作成された標準 AES 装置で測定されたシリコン基板からの全エネルギー領域に渡る電子スペクトルを示す。[13] 実際には、これらのスペクトルを注意深く解析すると試料に関する非常に多くの情報(試料から発せられる原子または分子のささやき声)が含まれているにもかかわらず、多くの場合これら宝の山を知らず知らずのうちに捨てている。(例えば二次電子の領域やプラズモンロス領域などに多くの情報が含まれている。)各元素に起因する AES スペクトル以外に AES ユーザーが通常好んで利用するのは、試料の位置を確認するための二次電子(全強度)、分光器の調整と二次電子と相補的に用いる反射電子(表面モフォロジーのほかに二次電子コントラストが原子番号の違いか、微小な表面凹凸の違いなのか区別できる。)である。かつて筆者は、SEM 像が見えない(調子が悪い)時などに吸収電流像を用いたりしたが最近あまり使っている人はいないと思う。(吸収電流像を知らないオペレータも多数いるのではないかとも思っている。)これらの詳細は、電子分光の教科書[1][2][3][4][5]の他に SEM (Scanning

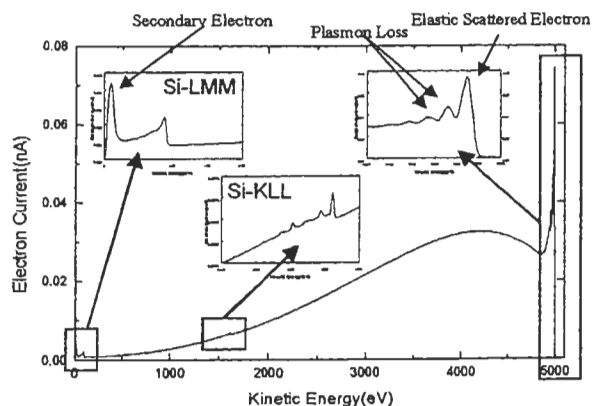


Fig.1 Electron spectrum acquired by standard AES from Silicon.

Electron Microscopy)または EPMA (Electron Probe Micro Analyzer)の教科書[14][15]を参考にさせていただくのも視点が若干異なっている(著者も違う)ために面白いと思う。

3-2 平滑化と微分

AES スペクトル解析の主な目的は、表面構成元素の定性及び定量である。通常、測定されたスペクトルデータは、必要に応じて平滑化(スムージング)処理された後に微分処理が施される。最近、パルスカウンタ計測等によるスペクトルの直接記録が一般的になり、検出器出力をロックインアンプに入力して変調微分されたスペクトルとして計測することはほとんどなくなっている。(ロックインアンプで微分する、ということ自体古き良き時代(?)の話になってきた。)

平滑化は、測定スペクトルは各測定点近傍の測定点を元にした多項式で近似できるものと仮定して最小二乗法で多項式をフィッティングするもので、同様の方法で傾きを求めるのが微分処理である。

多くの AES(電子分光)データは、平滑化処理として Savitzky-Golay の方法が用いられている。[1] Savitzky-Golay の方法についての詳細は、専門家による解説書[1][13][16][17][18]に譲りたい。また平滑化処理一般についてや S/N の取り扱い等についての議論や解説に関しても専門家の解説書[1][17][18][19][20][21]を参照いただきたい。ちなみに表面分析研究会で作成した COMPRO では平滑化処理として Savitzky-Golay 法と Spline[18]関数を提供[22]しており、私の使用しているデータ処理ソフト(PHI 社の Multipak シリーズ)では、Savitzky-Golay 法と Binominal 法を提供[23]している。

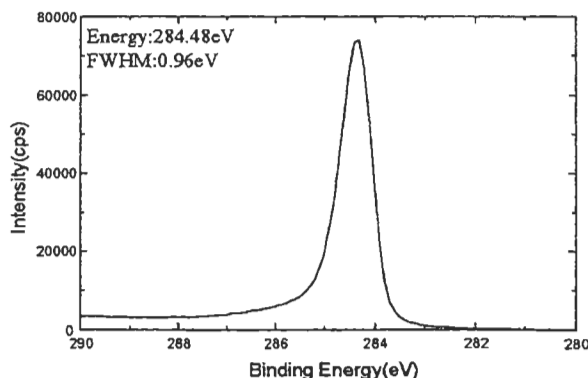


Fig.2 Cls photoelectron spectrum for optimum smoothing point.

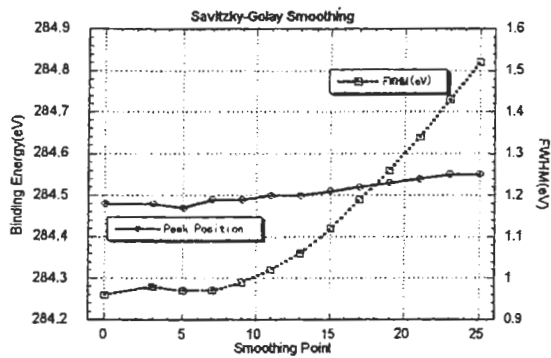


Fig.3 Dependence of smoothing points for peak shape.

実用的な観点から平滑化条件の最適化をはかる(お勧め条件を決定する)ために簡単なシミュレーションを行った。本シミュレーションに用いたのは Fig.2 に示す C1s 光電子ピーク(PHI社の Multipak に内包されている Handbook スペクトル)である。本スペクトルは、0.1eV/step で測定されたもので、ピーク値は 284.48 eV、半値幅(Full Width at Half Maximum : FWHM)は 0.96 eV である。ここで AES スペクトルのデータを解析するために光電子ピークを用いた理由は、先に述べたように、AES スペクトルの場合スペクトル内に含まれるバックグラウンドの取り扱いが複雑となるため(バックグラウンドが引けなければ半値幅を求めることができない)であり、シミュレーションの単純化をはかるもので他意はない。

これより、平滑化点数を変えてピーク位置と半値幅を求めた結果を Fig.3 に示す。これより、ピーク位置は平滑化点数によって大きく変化しないが、半値幅は平滑化点数が半値幅(Fig.3 では 9 point、スペクトルでは 0.9eV)を超えるあたりから急激に増加する。このことより Savitzky-Golay 法による平滑化を用いる場合、ピークの半値幅に相当する平滑化点数以下の値(Fig.3 では 9 point)を用いるのが良いと思われる。ここで求められた平滑化の最適ポイント数は、電子分光スペクトルに限らず Savitzky-Golay 法による平滑化が適用される場合は同様の考えが適用できるので、覚えておいて損はないと思う。通常使用している平滑化処理が Savitzky-Golay 法以外の方(Spline 関数を用いている方や Binominal 法を使用している方は、各人の使用している平滑化処理を用いて同様のシミュレーションを試みる事をお勧めする。

平滑化処理同様に多くの AES(電子分光)データに対しては、Savitzky-Golay 法による微分が

適用されている。[1]これは、かつて AES スペクトル信号をロックインアンプに入力することにより変調微分して出力していたことに由来している。実際、出力を微分することにより大きなバックグラウンド上に現れるオージェピークを効率的に取り出すことができるほか、バックグラウンド除去という未だ最適化がはかられていない問題点に目をつむることができるからである。かつての膨大なデータ資産を継承しているためバックグラウンドの取り扱いが確立されていないためか、各メーカー推奨の感度係数は、必ず微分スペクトルのものを与えている。(もちろん積分データによる感度係数もいくつか与えられていると聞いている。)平滑化処理同様微分処理の詳細については、データ処理の専門家による詳細な解説書[1][17][18]に譲りたい。

平滑化処理同様に測定データの数値微分点数の最適化をはかる(お勧め条件を決定する)ために簡単なシミュレーションを行った。数値微分点数最適化のためのシミュレーションに使用したピークは以下に示す Doniach-Sunjik の式[5][24]を用いて発生させた。

$$I(E) = \frac{\cos[\pi \alpha / 2 + (1 - \alpha) \arctan\{(E - E_0) / \gamma\}]}{\{(E - E_0)^2 + \gamma^2\}^{(1 + \alpha) / 2}}$$

ここで、 $I(E)$ はピーク強度、 E : エネルギー(今回はデータポイントに相当)、 E_0 : ピークエネルギー(今回はピークポイント)、 2γ : 自然幅(FWHM)、 α : 非対称性を与えるパラメータである。ここで α は、通常 $0 \sim 0.3$ であり、絶縁物では $\alpha = 0$ である。ちなみに Doniach-Sunjik の式は金属からの光電子や X 線スペクトルの形状を与えてくれる式である。[24] 今回のシミュレーションでは本式を用いてピークを発生させ、COMPRO に内包されている Savitzky-Golay 法による微分アルゴリズムを用いた。(COMPRO は、

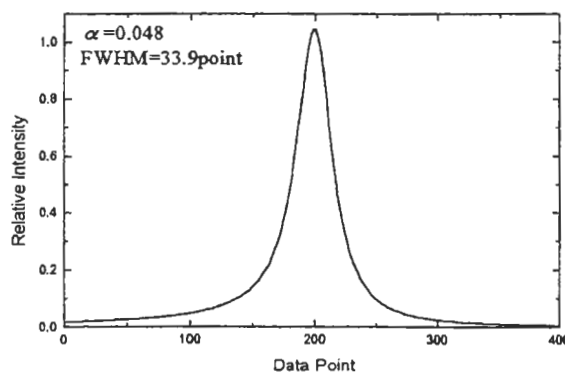


Fig.4 Peak shape using Doniac-Sanjic equation.

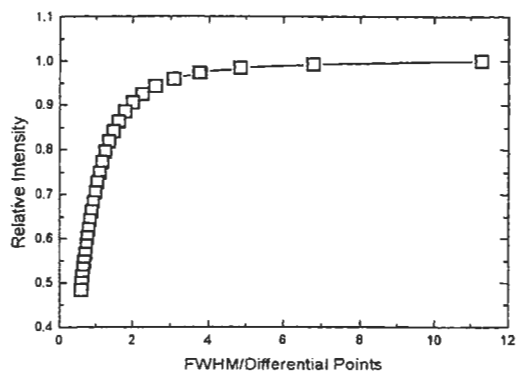


Fig.5 Dependence of smoothing points for peak shape.

ほとんどのテキストデータを読み込むことができる上、市販のデータ処理ソフトと異なり微分ポイントの制限がない(と思う)ので今回のケースでは非常に重宝した。)今回のシミュレーションに用いたピークを Fig.4 に示す。なお今回用いたパラメータは、非対称性を表す $\alpha = 0.048$ ($Au4f7/2$), $FWHM=0.339eV(33.9point)$ である。[5]ピークの半値幅点数に対する微分点数比を変えたとき、微分強度(Peak to Peak)がどのように変化するかを求めた結果を Fig.5 に示す。これより、微分点数に対するピークの半値幅点数比(FWHM /微分ポイント)の減少に伴ってピーク強度は減少し、ピークの半値半幅(半値幅の半分)以上の微分ポイントを用いると大きくピーク強度が減少する事が判る。(実際、ピーク半値幅の半分の微分点数でおよそ 90% 程度ピーク強度が小さくなっている。)以上のことからピークの半値半幅以下の微分点数を用いるとピーク強度の変化が少ないことが判る。

以上、AES データを取り扱う第一歩としてピークの平滑化と微分点の最適化に関する考察を行ってきたが、筆者自身が日常の測定において上記考察結果を使用した測定および解析を行っているかといえ、答えは「No!!」である。(一定の値を用いるように心掛けている程度である。)日常の測定では、充分 S/N 比の大きな条件で測定することが困難な場合が多く、ピークの半値幅を考慮して測定エネルギーステップを決定することはないと思う。(実際多くのオペレータによる Survey 測定は、この位のエネルギーステップで行い、Multiplex はこの位のエネルギーステップで行うといった感じで測定選択しているのではないだろうか。)筆者の通常の測定目的は、定量というよりも試料間(また

は視野間)で元素量がどのように変化しているのかを比較することが多い(定量をはなっからあきらめている)ので、細かく条件を選ぶよりも同一条件での測定のもとで比較すべき試料(リファレンス)から得られたスペクトルに対して同様のデータ処理を行えば相互比較の上では、問題にならないと考えている。しかし、充分な S/N さえとれていれば、平滑化も微分も極力小さな値を使うのが良いことは直感的にも理解できると思う。ただしメーカ推奨の感度係数を用いて組成を求める場合などは、測定ステップや微分ポイントに関してそれなりの検討が必要になる。

3-3 定量分析

AES における定量分析手法は、多くの研究者による長年にわたっての地道な努力によって徐々に進歩してはいるが、固体表面の定量分析こそ表面分析研究会の前身である VAMASSCA-Japan (Versailles project on Advanced Materials and Standards-Surface Chemical Analysis)の時代(1986 年頃)からの永遠の課題であり、今日においてさえ明確に確立されているとは言いがたい。しかし、現時点での到達として以下に現状を簡単にまとめる。(詳細については、専門家諸兄による解説[1][2][3]を参照いただきたい。)

定量分析を行う場合は、少なくとも試料間で以下の条件を一定にしておく必要がある。(1)プローブ(1次電子)エネルギー(ピークの絶対強度で比較する場合はプローブ電流も重要) (2)プローブ入射角 (3)分光器の分解能 (4)微分条件(微分点数と取得データステップ) (ロックインアンプを使用している場合は(a)変調エネルギー幅(Modulation) (b)時定数(Time Constant)を一定にしておく必要がある。)

オージェ電子スペクトルは、Fig.1 に示すように非常に大きなバックグラウンドの上にピークが存在するために、組成を求める第一歩は、バックグラウンドをいかに除去するのかが、最も重要であることはいうまでもない。現在ピークの強度を求めるプロセスとして Fig.6 に示す様に (1)ピーク面積をとる方法(曲線でバックグラウンドを定義する方法(a)と直線でバックグラウンドを定義する方法(b)) (2)ピーク高さをとる方法(高運動エネルギー側の最低強度の箇所から最大値までを考える方法(c)とバックグラウンドを除去後に最大値までのピーク強度を考える方法(d)) (3)微分ピークの振幅をと

る(Peak to Peak Height)方法(e) (4)ピーク適合(Peak Fitting)による方法が提案実施されている。ピークの面積をとる方法は、化学状態によってピーク形状が変わる(複数の化学状態が混在する場合などにおいて最も影響が少ない方法であるにもかかわらず、バックグラウンドの定義に任意性がある(オペレータの違いや計測日によりピーク面積が異なる)という問題点を内包している。一方ピークの高さをとる方法は、化学状態の変化などによってピーク形状(たとえば半値幅)が変化した場合に対応できないほか、近接するピークが存在する場合にバックグラウンドレベルを決めたい場合が存在する。また、微分ピークの振幅をとる方法は、ロックインアンプによる変調微分スペクトルを出力していた時代から継承されている方法で、簡便で強度測定に任意性がないため現在においてさえ最も一般的に用いられている方法である。しかし、先のピーク高さをとる方法同様に化学状態の変化などによるピーク形状変化に追従することができないという問題点を内包している。ピーク適合による方法は、同一条件下で測定された標準試料のピークに対して未知試料のピークの占める割合を求めるもので、バックグラウンドの任意性がないと共に、ピークが重複する場合にも対応できるという長所はあるが、化学状態の変化によるピーク形状変化

やピーク位置の変化に対応できないという問題点を持っている。

ピーク強度を組成値に換算するために(1)純元素を基準にする(濃度 100%の試料を基準にする)方法 (2)目的の元素により構成された合金標準を用いる方法 (3)メーカー推奨(または自作)の感度係数を用いる方法 (4)マトリクス効果を補正する方法などが用いられている。[2]

しかし、限られた種類の試料のみを測定する場合や標準物質を容易に調達できる場合を除き、通常はメーカーの推奨する感度係数を信用して(何の疑いもなく)用いているのが一般的である。しかし、感度係数を求めるために用いられた装置(自分の使用装置と同じか否か)、測定条件(プローブの加速電圧、エネルギー分解能、プローブ入射角、測定エネルギーステップ等)、データ処理条件(微分条件等)などを注意深く調査して自分の測定条件やデータ処理条件を決定しなくては、得られる結果が異なる事に注意しなければならない。(これらに関して装置メーカーに責任は無い。)ここで、微分点数に関して JEOL は 7 点を推奨し、PHI は 5 点を推奨(デフォルト値に採用)している様である。

3-4 AES による化学状態分析

XPS 同様に AES 分析においても試料構成原子の化学結合状態が変わると、それに伴ってオージェスペクトルの形状やエネルギー値が変化する事は言うまでもない。しかし、これまで(1)オージェ遷移は 3 つの準位の変化が関与しているため、解釈が複雑である (2)光電子ピークに比べて一般的にピーク形状が複雑であると共にブロードである (3)これまで、CMA(Cylindrical Mirror Analyzer)を分光器に用いるのが一般的(主流)であったためエネルギー分解能が低いデータしか存在していなかった (4)マイクロアナリシスという他の表面分析手法と一線を画した特徴があったため化学状態分析を要求されることが少なかった (5)プローブによって試料にダメージを与えることがある等の理由のため化学状態分析を積極的に行うという作業はあまり行われてこなかった。(なんともいっても XPS の様に化学状態の評価を行うためには参照できる良いデータが乏しかった。) 実際、総合的に化学状態の違いが AES スペクトルに現れたデータをまとめたものも少ない。筆者の知る範囲では、D.Briggs らがまとめたもの[3]と関根らがまとめたもの

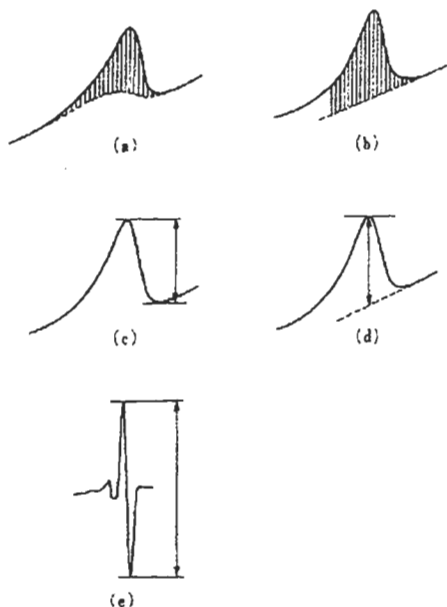


Fig.6 Measurement of peak intensity.[2]
 (a) Area Intensity after background removal with curved line.
 (b) Area Intensity after background removal with straight line.
 (c) Peak height from baseline of high energy side.
 (d) Peak height after background removal.
 (e) Peak to peak height after difference.

Table 1 Compiled XPS and AES peak energies for 64 compounds.[17]

Target Materials	XPS Energy, eV	XPS shift, eV	AES Energy, eV	AES shift, eV
1 Al Al _{1s}	73.6	0.75	1391.2	-2.09
2 Al Al _{2p}	74.0	1.15	1388.9	-4.39
3 Al Al _{2O₃}	73.7	0.87	1387.9	-5.42
4 Al Al(OH) ₃	74.3	1.45	1387.7	-5.59
5 Si PbSi _{0.6}	99.8	0.1	1617.4	1.20
6 Si MoSi ₂	99.6	-0.14	1617.2	1.00
7 Si Si ₃ N ₄	101.9	2.2	1612.2	-4.00
8 Si SiO ₂	103.4	3.7	1608.8	-7.40
9 Si SiH ₄	107.1	7.4	1601.2	-15.00
10 Si SiCH ₄	110.2	10.47	1600.2	-16.04
11 Ca CaO	347.3	1.4	292.5	-5.70
12 Ca CaCl ₂	348.3	2.4	291.9	-6.30
13 Ca CaF ₂	347.9	2	288.9	-9.30
14 Ca CaCO ₃	347.0	1.1	291.8	-6.40
15 Ti TiC	454.6	0.6	418.2	-0.80
16 Ti TiO	458.4	4.4	414.8	-4.20
17 Ti NiTiF ₆	452.6	8.6	409.8	-9.20
18 Ti K ₂ TiF ₆	462.1	8.1	409.4	-9.60
19 Fe FeP	707.1	0.15	702.3	0.50
20 Fe FeB	707.4	0.45	702.3	0.50
21 Fe Fe ₃ C	708.1	1.15	702.3	0.50
22 Fe FeS ₂	706.7	-0.25	702.3	0.50
23 Fe FeO	709.6	2.55	702.3	0.50
24 Fe Fe ₂ O ₃	710.9	3.55	702.3	0.50
25 Co CoP	778.4	0.2	766.8	-6.20
26 Co CoS ₈	778.7	0.5	768.5	-4.40
27 Co CoS ₂	778.1	-0.1	768.3	-4.70
28 Co CoO	780.4	2.2	768.3	-4.70
29 Co Co(OH) ₂	781.3	3.1	1226	1.00
30 Co K ₃ Co(CN) ₆	781.9	3.7	1225	0.00
31 Co Co(NH ₃) ₆ Cl ₂	781.7	3.5	1225	0.00
32 Co CoSiF ₆	783.6	5.4	1225	0.00
33 As NbAs	40.8	-0.7	1225	0.00
34 As AlAs	41.0	-0.5	1225	0.00
35 As AlGaAs	41.0	-0.5	1225	0.00
36 As GaAs	41.2	-0.3	1225	0.00
37 As As ₂ Te ₃	43.0	1.5	1225	0.00
38 As As ₂ S ₃	43.0	1.5	1223.3	-1.70
39 As As ₂ S ₅	43.4	1.9	1222	-3.00
40 As As ₂ O ₃	44.9	3.4	1218.7	-6.30
41 As As ₂ O ₅	46.1	4.6	1217.4	-7.60
42 As NiAs ₂ O ₂	44.3	2.8	1219.6	-5.40
43 As AsI ₃	43.5	2	1222.9	-2.10
44 Ag Ag	368.7	0.42	357.7	-0.14
45 Ag CuAgSe	367.8	-0.48	357.3	-0.84
46 Ag Ag ₂ Se	367.8	-0.48	357.4	-0.40
47 Ag Ag ₂ S	367.1	-1.18	357.2	-0.64
48 Ag Ag ₂ O	367.8	-0.48	356.7	-1.14
49 Ag AgO	367.4	0.88	356.6	-1.24
50 Ag AgI	368.0	0.28	356.1	-1.74
51 Ag AgF	367.7	0.58	355.3	-2.54
52 Ag AgF ₂	367.3	0.98	355.6	-2.24
53 Pb PbTe	137.3	0.45	95.5	-0.80
54 Pb PbS ₈	137.6	0.8	94.8	-1.50
55 Pb PbS	137.5	0.7	94.6	-1.70
56 Pb PbO	137.3	0.45	92.9	-3.40

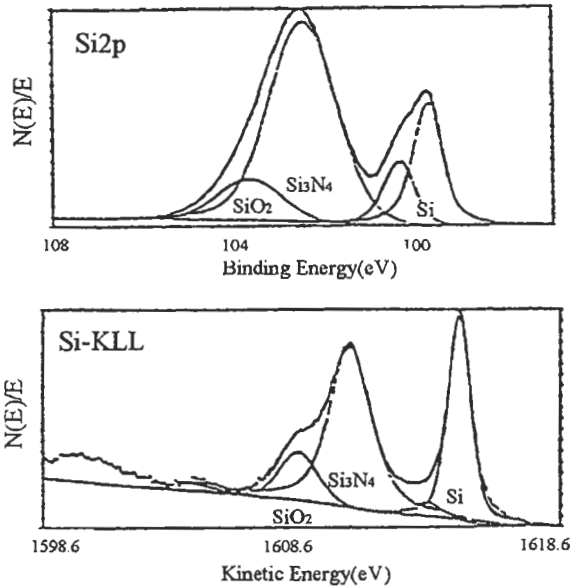


Fig.8 Si2p photoelectron spectra and Si-KLL Auger spectra emitted from Si₃N₄ thin film on silicon substrate.

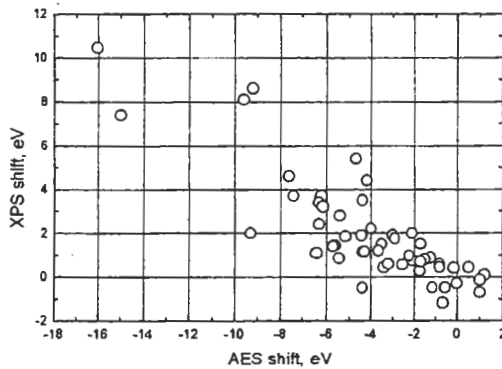


Fig.7 Correlation diagram of AES shift and XPS shift from table 1.

[25][26], J. Chastain らがまとめたもの[27]が AES スペクトルの化学状態を良くまとめていると思う。(D. Briggs らのデータおよび J. Chastain らのデータは、X線励起のオージェ電子のエネルギー値をまとめたもので関根らのデータは電子励起のオージェ電子を静電半球型分析器 (Concentric Hemispherical Analyzer: CHA) により測定したものである。) また、AES による化学効果については、日本電子社株のホームページ[28]や二瓶教授によって[29]詳しく解説され

ている。関根らによってまとめられた AES スペクトルエネルギー値に見られる化学状態の違いをまとめた表を Table 1 に引用すると共に XPS と AES の化学シフト量を比較することにより AES による化学状態分析の可能性(優位性)を示唆する図を Fig.7(単に Table1 を整理したもの)に示す。ここで、縦軸は純金属のピーク位置に対する各化合物からの XPS ピークのシフト量を表し、横軸は純金属のピーク位置に対する各化合物からの AES ピークのシフト量を表している。筆者自身も非モノクロ X 線源 (Mg-K α 線源) から否応なく発せられる制動放射 (Bremsstrahlung) の X 線により励起された Si-KLL スペクトルが化学状態の解析に有効な情報を与えてくれるというデータを発表している。[30][31] ここではシリコン基板上に CVD 法で成膜した SiN(6nm) を評価する際に Fig.8 に示すように Si2p を用いるよりも Si-KLL を用いるほうが SiN と SiO₂ を明確に区別することができることを主張している。(筆者は、CHA-AES を使う環境に無かったため XPS 装置でとったデータである。)

いずれにしても、静電半球型分光器を搭載したオージェ電子分光分析装置の販売台数の増加と共にオージェ電子スペクトルに現れる化学効果に関する情報量が増加すると思われる。

3-5 最小二乗法と因子分析

AES データを解析する上で、近年最も飛躍的

に進化を遂げたのが、線形最小二乗法(Liner Least Squares Fit : LLS)と因子分析(Target Factor Analysis : TFA) を AES スペクトルに適用(実際には、電子分光スペクトルに適用)したことである。商用ソフトとしてはMATLABにスペクトルデータを持ち込み因子分析を行い多くのユーザーの注目を集めた。当初は、これらのデータ処理を行うためには膨大な計算量を必要とするため、ワークステーションが不可欠だったが、急激なコンピュータテクノロジー(主にCPUの高速化とメモリの低価格化)の進化とユーザーインターフェースの構築で、末端ユーザーが何の苦もなく(数学的な知識もソフトウェアコマンドも一切必要とせず)これらのデータ処理技術を利用できるようになっている。またこれらの計算を行うために特別なソフトウェア(例えばMATLAB)を利用することなく、どこにでもある表計算ソフト(例えばEXCEL)さえ準備すれば比較的簡単に利用できるようになった。[32][33]

因子分析の計算の意味および適用例等については詳細な解説書[34][35][36][37]が出ているので参照していただきたい。(本稿では簡単な概略のみを説明する。)最小二乗法も因子分析も基本的に測定(計測)スペクトルは、いくつかの基準スペクトルをたし合わせる事により説明できる(このことを「線形結合で表せる」や「加成性が成立する」という場合)にのみ適用できる。つまり、同一条件のもとで得られた未知物質からの測定スペクトルを $M(E)$ とし、未知物質を構成する3種類の基準物質からのスペクトルを各々 $S_1(E)$, $S_2(E)$, $S_3(E)$ とすると、 $M(E)$ は次式で与えられる。(もちろん2種でも4種以上の基準スペクトル $S_x(E)$ を用いても良い。)

$$M(E) = C_1 \times S_1(E) + C_2 \times S_2(E) + C_3 \times S_3(E)$$
 ここで、 C_1 , C_2 , C_3 は各基準物質の未知物質内における濃度であり次式の関係が成立している。

$$C_1 + C_2 + C_3 = 1$$

つまり、最小二乗法は、濃度(C_1 , C_2 , C_3)の異なる一連のスペクトル群($M(E)$)に基準スペクトル $S_1(E)$, $S_2(E)$, $S_3(E)$ を与えることにより各基準スペクトルの濃度(C_1 , C_2 , C_3)を求めるものである。いっぽう、因子分析は一連のスペクトル群($M(E)$)から基準スペクトル($S_1(E)$, $S_2(E)$, $S_3(E)$)と濃度(C_1 , C_2 , C_3)を数学的に求めるものである。実際の因子分析は、基準スペクトル($S_1(E)$, $S_2(E)$,

$S_3(E)$)はわかっているものとして行うターゲットファクターアナリシスによって解析することが多い。[1] このため、実際は両者の間にほとんど違いは見られない。

これらの方法を用いることにより、同一元素で化学状態が異なっているものの分離を行うことができるばかりでなく、異なる元素のピークが測定エネルギーウインドウ内に重なり込んでしまうような場合にも適用可能であり、ピークの重複する物質の深さ方向分析を行う際には、非常に有効である。(ピークの重複を恐れて強度の弱いサブピークをあえて利用しなくてもよくなった。)しかし、例えば帯電等によりピーク位置やピーク形状が徐々に変化するような場合は、線形結合で表すことができない(加成性が成立しない)ために適用できないことになる。本稿では以下に簡単な例を用いて、線形最小二乗法と因子分析(一般的に行われているターゲットファクターアナリシス)を行う手順を解説する。Fig.9, Fig.10に線形最小二乗法と因子分析のフローチャートを示す。これより、両者は因子数をオペレータが決めるか主成分分析(Principal Component Analysis : PCA)計算によって数学的に推定するかの違いを除き、全く同じ手順を経るものであることが容易に理解できると思う。つまり、本質的に同じ結果が得られるはずである。

Fig.11に示す深さ方向分析データ(TiN/Ti積

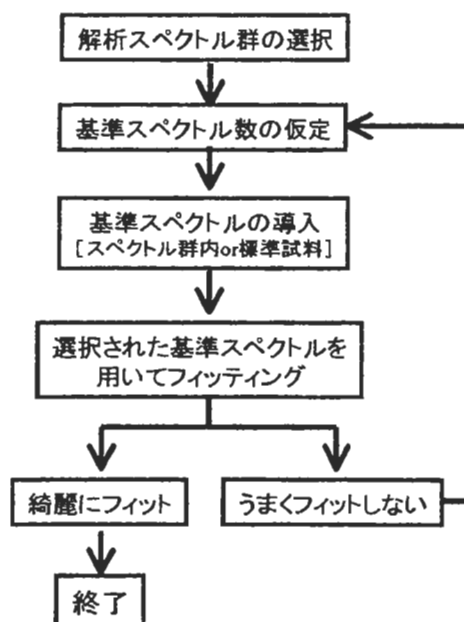


Fig.9 Flowchart of LLS fitting.

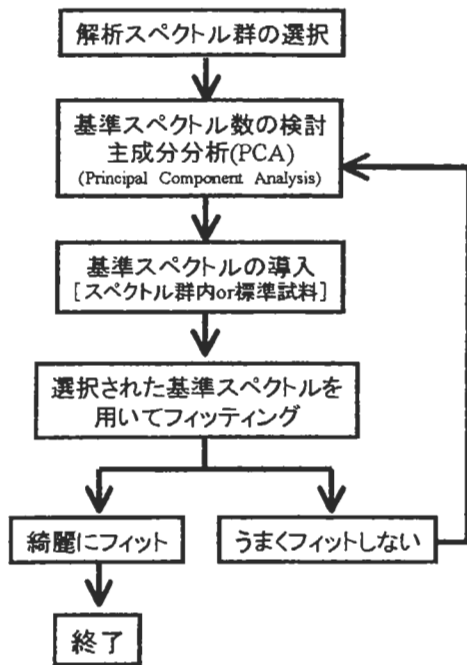
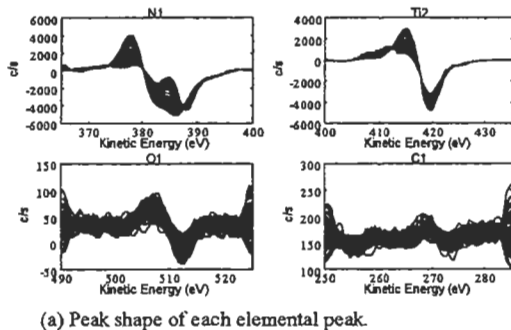
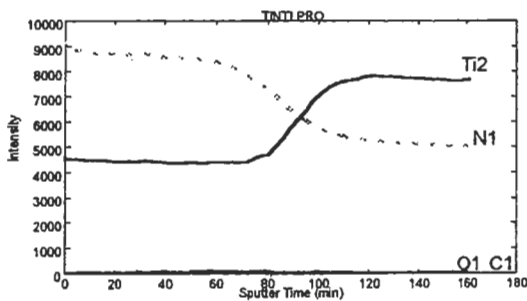


Fig.10 Flowchart of target factor analysis.



(a) Peak shape of each elemental peak.



(b) Peak intensity plots of each elemental peaks.

Fig.11 AES depth profile data of TiN/Ti multi layer for LLS and TFA.

(a) peak shape of each elemental peak,
(b) Peak intensity plots of each elemental peaks.

層膜)に線形最小二乗フィッティングおよび因子分析を適用した例を以下に具体的に示す。ここで(a)は各元素に起因するピークで測定データを5点 Savitzky-Golay 法で平滑化した後に5点

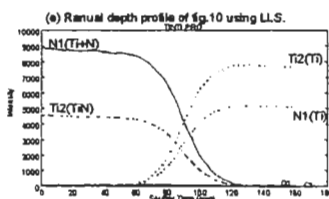
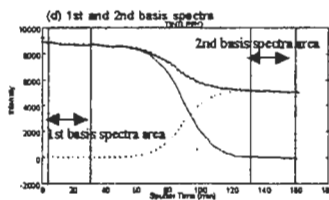
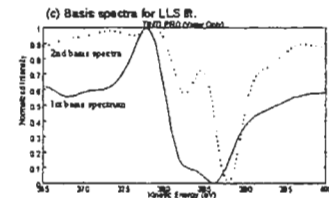
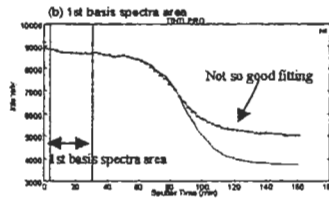
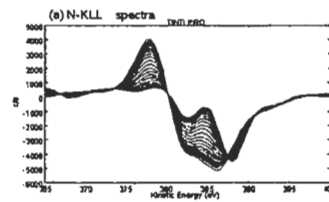


Fig.12 Procedure of Linear Least Squares Fit.

Savitzky-Golay 法で微分を行ったものである。また, (b)は(a)の微分強度(Peak to Peak Intensity)をプロットして深さ方向分析を行ったものを示している。ここで, 本データおよび以下の解説はいずれも Physical Electronics Inc.(PHI)社の電子分光スペクトルデータ解析ソフト(MultiPak Ver6)内に内包されているものを用いている。

3-5-1 最小二乗フィッティング

Fig. 11 に示す深さ方向分析結果に対して線形最小二乗法によるデータ処理を行う手順について解説する。まず解析する元素ピーク群(ある元素のピークが深さ方向に渡って変化しているスペクトルの集合体)を決め, それらがいくつかのピークから構成されているのかを決めな

ければならない。(もちろん、あらかじめ構成ピーク数がわかっているてもよい。) まず Fig.12 (a)に示す N-KLL ピーク(実際には Ti-MNN (383eV, 387eV と重複している)に着目する。これより、第 1 の基準スペクトルとして Fig.12(b) に示す深さの範囲の平均スペクトル形状 (Fig.12(c))を用いてフィッティングを行ったが、100min.以降の領域で適合性が悪いため、第 2 の基準スペクトルとして Fig.12(d)に示す深さの範囲の平均スペクトル(Fig.12(c))を新に加えてフィッティングを行うと全ての領域においての深さ方向の強度の分布を説明することが可能になっていることが容易に理解できる。ここで、本試みにおいて基準スペクトルは2つで説明がついたが、必要に応じて同一手順で基準スペクトルを追加することにより、多くの化学状態変化に対応することが可能である。同様に Ti-MNN(418eV)に最小二乗フィッティングを適用することで Fig.11 を Fig.12(e)のように書き直すことができる。つまり TiN/Ti の積層膜において Ti-MNN ピークは TiN と Ti にいっぽう N-KLL ピークは N と Ti に各々分離することが可能になる。ここで参照スペクトルを深さ方向分析結果のスペクトル内に求めたがあらかじめ標準物質を測定し、基準スペクトルとすることも可能である。

3-5-2 因子分析

最小二乗フィッティング同様に Fig.11 に示す深さ方向分析結果に対して因子分析によるデータ処理を行う手順について解説する。最小二乗法同様に Fig.13(a)に示す Ti-MNN ピークに着目する。Ti-MNN ピーク群に対して主成分分析を適用すると Fig.13(b)の結果が得られる。本図は、固有値を重要度の大きいものから順にプロットしたもので横軸が各因子に対応しており、縦軸が各因子の固有値の重要度を示していると考えていただければ、容易に理解できると思う。これより、左 2 つの固有値の重要度が他の固有値に対し、ぬきんでていることがわかる。つまり、Fig.13(a)に示す Ti-MNN ピーク群は、主として 2 つのピークで構成されているということが数学的に求められたわけである。これより Fig.13(c)に示す 2 つの領域(Factor1, Factor2)を参照スペクトルにすることで深さ方向分析スペクトルを綺麗に説明できている。(Fig.13(c))この時の 2 領域のスペクトル形状は、Fig.13(d)に示すものである。同様に N-KLL ピ

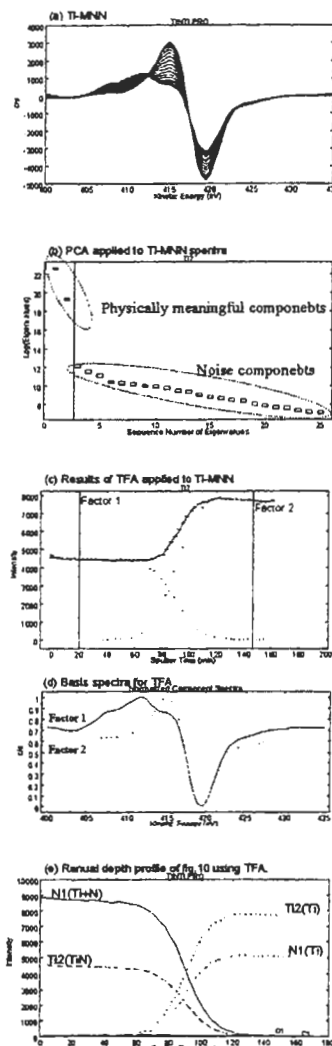


Fig.13 Procedure of Target factor analysis.

ーク群を固有解析することにより、Fig.11 の深さ方向分析結果を Fig.13(e)の様にかき直すことができる。つまり TiN/Ti の積層膜において Ti-MNN ピークは、TiN と Ti に、N-KLL ピークは N と Ti に分離することが可能になる。ここで最小二乗法同様にあらかじめ標準物質を測定し、参照スペクトルとすることも可能である。

3-6 薄い膜の深さ方向分析

近年の ULSI の製造プロセスでは、ゲート絶縁膜や容量(Capacitor)絶縁膜として 10nm 以下(6~8nm)の膜厚の SiN 膜, SiON 膜や Ta₂O₅ 膜などが用いられ、これらの組成分布が素子特性に多大なる影響を与えることが知られている。このような薄膜を AES で深さ方向分析を行う際には、分析に使用する各ピークの非弾性散乱平均自由工程(Inelastic Mean Free Path: IMFP)の違いに注意する必要がある。つまり、本当に組成

分布があるのか、IMFPの違いであたかも組成分布があるように見えているのかを注意深く評価する必要がある。通常は、試料の厚さが注目するオージェ電子のIMFPの3倍以下になると組成の評価結果を見直し、再検討する必要がある。(IMFPに関する詳細の解説は専門家の解説書[5][38][39]にお任せする。)

Fig.14にSi基板上に均一に成膜されたTa₂O₅膜を分析する際にIMFPの違いによってTa-MNN, O-KLLおよびSi-LMMの強度がどのように変化していくのかについてシミュレーションを行った結果を示す。ここで各ピークの強度(I_{Si} , I_O , I_{Ta})は以下の式で表すことができる。

$$I_{Si} = \exp\left[-d/(\lambda_{TaO}^{Si} \times \sin \theta)\right]$$

$$I_O = 1 - \exp\left[-d/(\lambda_{TaO}^O \times \sin \theta)\right]$$

$$I_{Ta} = 1 - \exp\left[-d/(\lambda_{TaO}^{Ta} \times \sin \theta)\right]$$

ここで、dはTa₂O₅の膜厚であり、Ta₂O₅がマイナスになるということはないので $d \leq 0$ において $I_{Si}=1$, $I_O=0$, $I_{Ta}=0$ である点に注意が必要である。また λ^{Si} , λ^O , λ^{Ta} は各元素に起因するオージェ電子のTa₂O₅中でのIMFPでありTPP2M[38]により算出した。 $(\lambda^{Si}=0.60nm, \lambda^O=1.43nm, \lambda^{Ta}=0.75nm)$ を用いた。)また本シミュレーションは、CMAを用いる場合の例であるため $\theta=42.2^\circ$ を用いた。

これらよりTa₂O₅膜厚が5nmより薄くなるとTa-MNN/O-KLL比が一定で無くなり、IMFPの大きなO-KLLの強度がTa-MNNよりも早く減少し始めることがわかる。(本シミュレーションは比較的簡単なので、実際に行ってみると良い勉強になる上、応用が利くと思う。)ここで各元素に起因するピーク強度は、充分厚い領域でのピーク強度で規格化して示している。

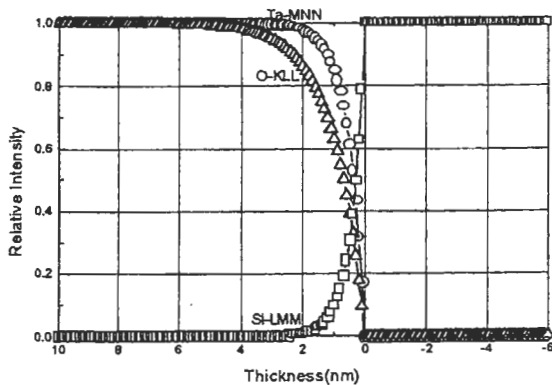


Fig.14 Depth profile simulation of Ta₂O₅(10nm) on silicon substrate.

このような薄い試料を実際測定する際には、IMFPの違いの他にスパッタリングに使用するイオンによるミキシングが無視できなくなってくると思われる。(基板の平坦性が充分であり、Ta₂O₅薄膜が非晶質であるため表面あれはさほど起きないと考えている。)このため、最近ではスパッタリングのために数百V程度のイオンを照射できるフローティング型のイオン銃が市販されているので、今後の究極の深さ方向分析データに期待できる。しかし電子分光を用いて薄膜を分析する際には、常にIMFPの呪縛から逃れられないのが現状である。

今回は、薄い膜を評価する際にIMFPの違いでプロファイルが変わることに着目したが、様々な効果を踏まえて総合的に深さ方向分析結果を解析するためにはS. Hofmannの提案しているMRI(Mixing, Roughness, Information depth)モデル[40]などを用いてみると良いかと思う。なお、深さ方向分析結果へのMRIモデルへの適用は、COMPRO6.0以降を用いるのが簡易的である。

3-7 その他のデータ解析

3-7-1 マニュアル深さ方向化学状態分析

AESでは、XPSに比べプローブと試料の相互作用が大きいため、試料の分解等を引き起こす場合が多々ある。しかし、この照射損傷を利用することにより深さ方向化学状態分析が可

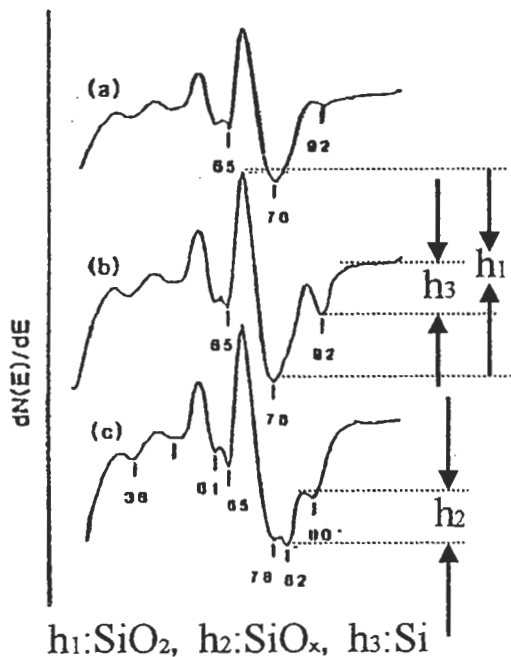


Fig.15 Define the peak assignment for characterize silicon oxide films on W polycide .

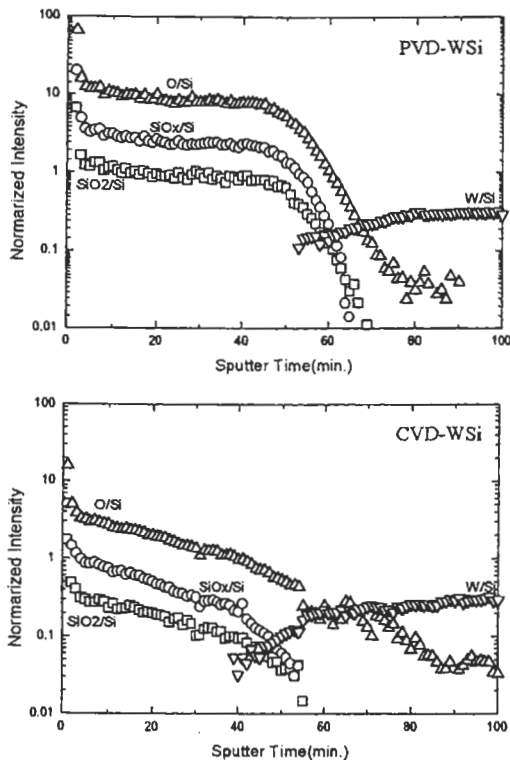


Fig.16 Depth profile of silicon oxide on W polyside films.

能な場合もある。Fig.15 の様に各化学状態の定義を行い、多結晶シリコン上に CVD 法と PVD (スパッタリング)法を用いて WSi_x を成膜した後に酸化性雰囲気中で酸化した試料の深さ方向分析を行った結果を Fig.16(a)(b)に示す。ここで、Fig.16 では Fig.15 の定義に従って全てのピーク (O-KLL, Si-LMM(SiO_2), Si-LMM(SiO_x))を Si-LMM(Si)の信号強度で規格化している。一般的に WSi_x を酸化性の雰囲気中にさらすことにより WSi_x 中の過剰シリコンが選択的に表面に集まり SiO_2 を形成することが知られている。(これは Si と W の酸化物の生成エネルギーを比較することで想像がつく。) Fig.16 を見る限りシリサイドの成膜方法の違いにより、表面に形成される酸化膜質が異なっていることが推察される。つまり CVD 法で成膜したシリサイド表面の酸化シリコンは電子線 (またはイオン) ダメージを受けやすいか酸素欠損の膜と言える。これより PVD 法で成膜した WSi_x 表面の酸化シリコン膜は均質な酸化シリコン膜が形成されているにもかかわらず、CVD 法で成膜した WSi_x 表面の酸化シリコン膜は、表面近傍では PVD- WSi_x 表面の酸化膜と大きな違いは見られないが WSi_x との界面が近づくにつれて、電子線ダメージの入りやすい膜であるか、未酸化シリコンを含む膜に徐々に変わって

いることがわかる。(CVD 法で成膜したシリサイド表面の酸化膜が酸素欠損の膜であったことは後に XPS にて確認している。)また、CVD 法で成膜したシリサイドを酸化するとシリサイド中に酸素が侵入していることがわかる。

3-7-2 面分析

AES の面分析データを取り扱う上で、SEM 像と共に各元素に起因するピークの強度分布を表示したり擬似カラー表示を行って重ね合わせる方法は、従来も行われてきた。しかし最近では、単純にデータを重ね合わせるだけではなく、二つの元素の強度を散布図にプロットして、各々一定の割合で存在する領域を選択的に利用してマップを再構成することが可能である。(Scatter Diagram という。)これにより組成の違い(たとえば価数の違い)のマップを得ることができるわけである。このような表示方法は EPMA の世界でも行われている。

また走査型 X 線タイプの XPS では、アンスキャンモード(マルチチャンネル検出器の各チャンネルにエネルギーを割り振り、決められたエネルギー領域を一括して計測するモード)でスペクトルとしてデータを取り込んでいる。このためマッピングデータに対して最小二乗法や因子分析を適用できるので化学状態の違いをマッピングとして表すことができる。つまり、分光器の高エネルギー分解能化とアンスキャンモード、コンピュータのメモリの増設さえ可能であれば AES においても近い将来化学状態マップが一般的になる日が訪れると思われる。

4. まとめ

スキルアップのための電子分光法講座というタイトルのもと AES データを解析する上で何を知っておけば良いのだろうかと考え、筆者なりに測定されたデータをどの様に取り扱っているのかについて概要を記したつもりである。筆者自身誰かから系統的にデータ解析を教わったわけではなく、参考文献として挙げている各種教科書と経験のみに頼って自分のやり方を構築してきた結果をざっとまとめてみた。本稿の内容で皆さんが日常測定時の参考になったり、刺激になったりする箇所があれば幸いに思う。私自身いまだ未熟者なので、本稿をたたき台にして皆さんと議論して行きたいと考えている。

5. 謝辞

本稿の内容を検討するにあたり、アルバックファイ(株)の田中彰博氏、ジャパンエナジー(株)の田沼繁夫氏に貴重な助言をいただきました。この場をお借りして感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 吉原一紘, 吉武道子: 表面分析入門, 裳華房 (1997)
- [2] 志水隆一, 吉原一紘: ユーザーのための実用オージェ電子分光法, 共立出版 (1989)
- [3] D. Briggs, M.P. Seah, Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons (1984) [表面分析研究会訳: 表面分析: 基礎と応用 [アグネ承風社] (1990)]
- [4] 染野 穠, 安盛岩雄: 表面分析 [講談社サイエンティクス]
- [5] 田沼繁夫: VAMAS-SCA Technical Working Party in Japan: 実用電子分光法講座 表面科学分析作業部会報告 (1994)
- [6] 吉原一紘: 第17回表面科学基礎講座 表面界面分析の基礎と応用 235 (1994)
- [7] M. P. Seah: Surf. Inter. Anal., 20, 865 (1993)
- [8] 田中彰博: 実用電子分光法講座資料(未製本)
- [9] 田中彰博: Jour. Surf. Anal., 1, 189 (1995)
- [10] 吉武道子, 吉原一紘: VAMAS-SCA-JAPAN: 表面科学, 15, 376 (1994)
- [11] Y. Ohtsuka and IMG: Jour. Surf. Anal., 6, 155 (1999)
- [12] The Surface Analysis Society of Japan: Common Data Processing System Version 6.2
- [13] COMPRO Data Bank
- [14] 電子プローブマイクロアナライザー [日本表面科学会編] [丸善] (1998)
- [15] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles Fiori, Eric Lifshin: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (A Text for Biologists, Materials Scientists and Geologists), [Prenum] (1981)
- [16] A. Savitzkey, M. J. E. Golay: Anal. Chem., 36, 1627 (1964)
- [17] 福島整: Jour. Surf. Anal., 2, 359 (1996)
- [18] 南茂夫: 科学計測のための波形データ処理 [CQ 出版] (1986)
- [19] 福島整: Jour. Surf. Anal., 1, 10 (1996)
- [20] 福島整: Jour. Surf. Anal., 1, 350 (1996)
- [21] 太田英二: 第17回表面科学基礎講座 表面界面分析の基礎と応用 219 (1994)
- [22] Surface Analysis Society: User's Guide Common Data Processing System Version 3.1 (1994)
- [23] Physical Electronics Inc.: Operator's MultiPack Software Manual Version 6.0
- [24] S. Doniach, M. Sunjic: J. Phys. C.: Solid St. Phys. 3 (1970)
- [25] Tetsu Sekine, Nobuyuki Ikeo, Yuji Nagasawa: Appl. Surf. Sci., 100/101, 30 (1996)
- [26] 関根哲, 池尾信行, 長沢勇二: 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会第82回研究会資料 No951
- [27] Jill Chastain, John F. Moulder, William F. Stickle, Petter E. Sobol, Kenneth D. Bomben: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp. Physical Electronics Div. (1992)
- [28] <http://www.jeol.co.jp/Technical/EO/JAMPdata/tech/aes.html>
- [29] 二瓶正正: 化学総説 電子分光 [日本化学会編], 16, 217 (1977)
- [30] Makoto Nakamura, Yoshio Kikuchi, Masahiro Kurwamura, Masamichi Yoshida: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 284, 153 (1993)
- [31] 中村 誠: Jour. Surf. Anal., 2, 211 (1996)
- [32] 小島勇夫: Jour. Surf. Anal., 4, 454 (1998)
- [33] 井上勝雄: パソコンで学ぶ多変量解析の考え方 [筑波出版会] (1998)
- [34] 尾関徹: ぶんせき, 4, 252 (1991)
- [35] 藤田大介, 吉原一紘: 表面科学, 13, 286 (1992)
- [36] 藤田大介, 吉原一紘: 表面科学, 14, 324 (1993)
- [37] 諸橋智彦, 工藤日尊: 表面科学, 18, 304 (1997)
- [38] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn: Surf. Interface Anal., 21, 165 (1994)
- [39] X線光電子分光法 [日本表面科学会編] [丸善] (1998)
- [40] S. Hofmann: Surf. Interface Anal., 21, 673 (1994)