

研究論文

AES によるセラミックス表面の正確な定量補正方法の検討

下間 靖彦[†], 一村 信吾[‡]

†) 京セラ株式会社 分析センター 〒899-4312 鹿児島県国分市山下町 1-4

‡) 電子技術総合研究所 極限技術部 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-4

E-Mail: Yasuhiko_shimotsuma@rdg.kyocera.co.jp

(2000年5月1日受付, 2000年5月15日掲載決定)

セラミックスに代表される絶縁性材料に対して適用可能なマトリックス補正法に関する研究例は少ない。このため、絶縁性材料に適用可能なマトリックス補正法の確立を目的として、大傾斜角入射条件($\theta > 45^\circ$)における背面散乱補正係数(R 値)の推定方法について検討した。具体的には、純金、純銅及び全率固溶体である金銅合金について、モンテカルロシミュレーションの計算値から、多項式近似し、 $\theta > 45^\circ$ における背面散乱補正係数の算出法を確立した。純物質における実験値と計算値は、良い一致を示したが、合金系では、その組成に依存した傾向がみられた。これは Au の表面偏析によるものと考えた。

The Accurate Correction Technique for Quantitative AES Analysis of Ceramic Surface

Yasuhiko Shimotsuma[†], Shingo Ichimura[‡]

†) Kyocera Corp. Analysis Center; 1-4, Yamashita-Cho, Kokubu, Kagoshima 899-4312

‡) Electrotechnical Laboratory; 1-1-4, Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

E-Mail: Yasuhiko_shimotsuma@rdg.kyocera.co.jp

(Received May 1, 2000; accepted May 15, 2000)

There has been no investigation on the correction factor at large incident angle on insulator which representative of ceramics. The correction factor consists of atomic density (N), electron backscattering (R), and the inelastic mean free path (λ). We obtained the backscattering correction factor (R) at large incident angle for pure Au, pure Cu and alloy, which are dependent on composition of material and quantify of solid surface. We confirmed that the R factor at large incident angle was estimated by extrapolation from the factor for $\theta < 45$ degree, which have been reported based on Monte Carlo simulations. The extrapolated results of pure materials coincided with simulation. On the other hand, the R factor of Au-Cu alloy depended on the composition. We suggested that the reason why the disagreement with simulated R factor of Au-Cu alloy is caused by the surface segregation of Au be occurred at Au-Cu alloy surface.

1. はじめに

現在、固体表面は、オージェ電子分光分析法(AES)、二次イオン質量分析法(SIMS)、X線光電子分光分析法(XPS)、など様々な手法で分析されている。これら様々な表面分析は、新材料開発において欠くことのできない手法である。この種々の表面分析法のうち、AESは分析対象深さが nm 程度以下で、表面に非常に敏感な分析法であるとともに、数十 nm オーダーの極微小領域の分析が可能な手法である。

しかし、現在の相対感度係数法による AES 定量分析は、場合により分析誤差が 20%以上も生じ、分析精度が悪い(真値に対するカタヨリが大きい)ことが知られている[1]。この AES による固体表面試料の定量分析を精度良く行うことは、その応用価値を高めるうえで重要な課題である。

AES による高精度な定量分析法の基本は、観測される元素のオージェ電子信号強度と表面濃度を簡単な式で関係づけ、分析対象試料の組成状態に依存したオージェ信号強度変化(マトリックス効果)を正確に補正することにある。このマトリックス効果の諸要因の中で、定量分析精度に大きく関与する効果には、次の 2 つが主に挙げられる。第 1 に背面散乱電子によるオージェ電子生成の効果、第 2 にオージェ電子の脱出深さ、すなわち非弾性散乱平均自由行程、である。これらマトリックス効果を正確に補正する定量分析法が、Au-Cu 合金などの理想的な導電性材料表面の分析に有用であることが、一村らによって確認された[2~5]。

ところで、セラミックスに代表される絶縁性材料表面を AES 分析するためには、Fig. 1 に示すように、その原理上、一次電子線の試料法線方向に対する入射角度を大きくする、すなわち大傾斜角入射条件にて測定を行う必要がある。現在、各元素における背面散乱電子効果の補正係数や電子の非弾性散乱平均自由行

程は、一村、田沼らによって理論的に計算されている[6~9]ものの、絶縁性材料表面、すなわち、大傾斜角入射条件下での報告はない。

そこで本報告では、絶縁性材料表面の組成を高精度に評価するために、大傾斜角入射条件(一次電子線の入射角度が試料法線方向に対して 45° 以上)におけるマトリックス効果の補正值を求め、高精度に定量分析する方法について検討した。

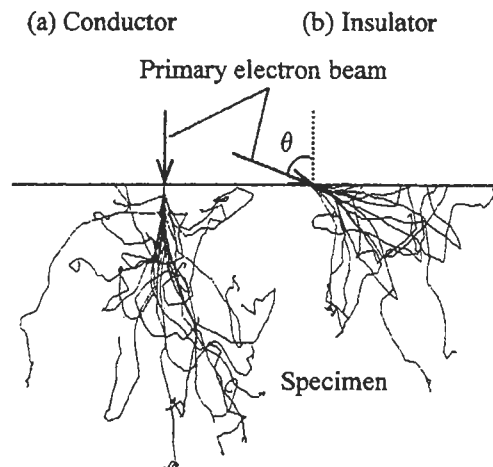


Fig. 1 The special condition of measuring insulator surface. (a) the incident angle is zero degree (vertical direction), (b) the incident angle is θ degree.

2. AES 定量分析における理論的背景

表面から内部にいたるまで、組成が均一な試料に強度 I_p の電子線を試料法線方向に対して角度 θ で照射する。このとき、オージェ電子が、試料中の元素 i のオージェ遷移によって生成される。この生成したオージェ電子のうち、試料表面から放出され、実際に検出されるオージェ電子強度 I は、次式で表すことができる。

$$I(C_i, \theta) = C_i \cdot N \cdot R(C_i, \theta) \cdot \lambda(C_i) \cdot k \cdot I_p \quad (1)$$

ここで、 C_i は元素 i の濃度、 N は試料の原子密度、 R は背面散乱電子によって生成されるオージェ電子強度を補正する係数、 λ は電子が試料中で非弾性散乱を受けるまでの平均自由行程、 k は比例定数である。同一条件で標準試料、未知試料を測定したオージェ電子強度の比をとると、(1)式は次のように変形できる。

$$\frac{I_i^{unk}(C_i^{unk}, \theta)}{I_i^{std}(C_i^{std}, \theta)} = \frac{C_i^{unk} \cdot N^{unk} \cdot R^{unk}(C_i, \theta) \cdot \lambda^{unk}(C_i) \cdot k \cdot I_p}{C_i^{std} \cdot N^{std} \cdot R^{std}(C_i, \theta) \cdot \lambda^{std}(C_i) \cdot k \cdot I_p} \quad (2)$$

ここで、添字の *std*, *unk* はそれぞれ、標準試料、未知試料の、また *i* は元素 *i* のパラメータであることを示す。(2)式において、標準試料に対する未知試料のオージェ電子強度比を *K* とおき、未知試料の濃度の式に書き直すと次のように変形できる。

$$K = \frac{I_i^{unk}}{I_i^{std}} \quad (3)$$

$$C_i^{unk} = K \cdot C_i^{std} \cdot \frac{N^{std} \cdot R^{std}(C_i, \theta) \cdot \lambda^{std}(C_i)}{N^{unk} \cdot R^{unk}(C_i, \theta) \cdot \lambda^{unk}(C_i)} \quad (4)$$

(4)式において、一村らは、一次電子線の入射角度が 0, 30, 45° の条件における背面散乱補正係数(*R*)をモンテカルロシミュレーションによって求めている[8]。しかし、それ以上の大傾斜角入射条件(>45°)の場合については未知の項である。大傾斜角入射条件における *R* 値を実験から求めるため、(1)式を次式のように書き直す。即ち、一次電子線の入射角度 0° (垂直入射)におけるオージェ電子強度の式で入射角度 θ の式を規格化する。

$$\frac{I(C, \theta)}{I(C, 0)} = \frac{C \cdot N(C) \cdot R(C, \theta) \cdot \lambda(C)}{C \cdot N(C) \cdot R(C, 0) \cdot \lambda(C)} \quad (5)$$

さらに、(5)式中の原子密度(*N*)、非弾性散乱平均自由行程(λ)、表面濃度(*C*)は入射角度には依存しない項として、

$$\frac{R(\theta)}{R(0)} = \frac{I(C, \theta)}{I(C, 0)} \quad (6)$$

と書き換える。

(6)式から、実測した一次電子線の入射角度 0° におけるオージェ電子強度により、 θ にお

けるオージェ電子強度を規格化することによって、 $R(\theta)/R(0)$ を求めることができる。従って、一次電子線の入射角度が 0° の場合の *R* 値として、シミュレーションにより求められている値を使うと、入射角度 θ における *R* 値が求まることになる。

3. 背面散乱電子の入射角度依存性

2.に示した *R* 値の推定方法の妥当性を検討するため、導電性材料である純 Au, Cu 試料を用いて、実験的に得られる *R* 値の値と、計算により推定した *R* 値の値を、0~75 度の範囲で比較した。更に Au-Cu 合金を使用し、一次電子線の入射角度を変えた場合に、背面散乱電子効果の補正係数(*R*)がどのように変化するか、実測値と理論計算値を比較検討した。

3-1 試料

試料には、標準試料、未知試料共に VAMAS-SCA 作製の純 Au, 純 Cu 及び濃度既知の Au-Cu 合金(Au の濃度:24.65, 50.15, 73.22atom%)を使用した[4]。

3-2 測定

Au-NVV(68eV), Cu-MVV(58eV)ピークが包括される運動エネルギー範囲(20~110eV)について、日本電子製 JAMP-7100E にて測定を行った。測定条件は、入射電子線の加速電圧: 5kV, ビーム径: 100 μ m ϕ , 照射電流量: 300nA である。また、一次電子線の入射角度は、試料法線方向に対して 0~75° で変化させた。なお、清浄な試料表面を測定するため、超純水による超音波洗浄を充分行った後、チャンバー内に導入し、Ar⁺スパッタリング(加速電圧: 4kV)処理を行った表面を測定した。

3-3 背面散乱電子効果(*R*)の入射角度依存

Fig. 2 は、実測した純 Au, 純 Cu 及び Au-Cu

合金の Au-NVV, Cu-MVV の EN(E) スペクトルの一例 (入射角が 0 度の場合) である。これを Top-hat filter 変換し、スペクトル強度を求め、入射角度に対する依存性を求めた結果を Fig. 3 に示す [5]。なお、縦軸は傾斜角度 0° に対する角度 θ のスペクトル強度比である。Fig. 3 より、入射角度に対して、Au-NVV, Cu-MVV のピーク強度が指数関数的に増加している様子がわかる。

(6)式と Fig. 3 より、純物質について、実測から

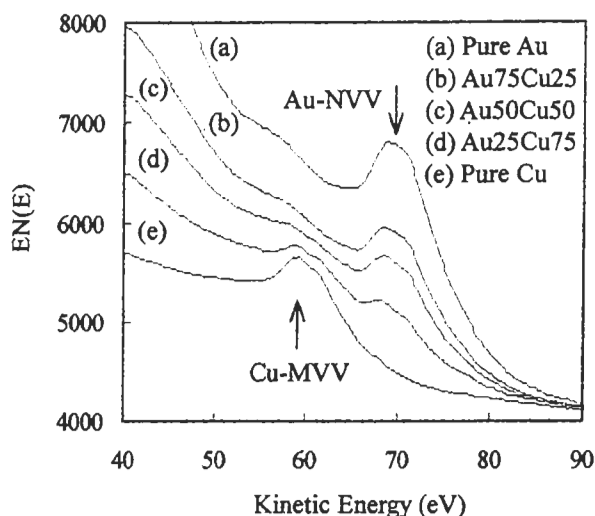


Fig. 2 Auger spectra of Au-NVV and Cu-MVV for pure Au, pure Cu, and three kinds of Au-Cu alloys.

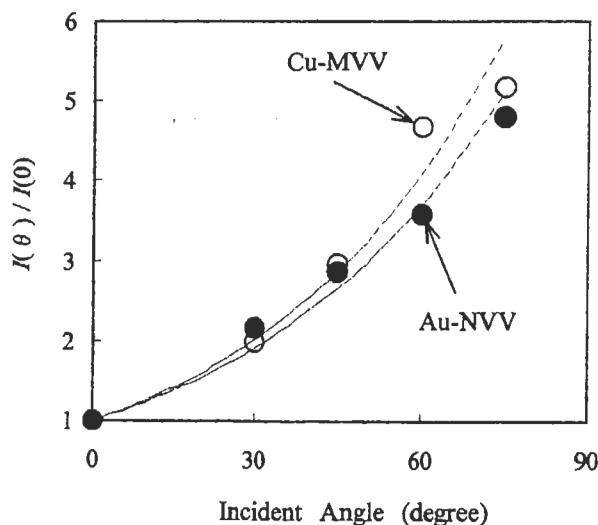


Fig. 3 Relationship between incident angle and Auger intensity normalized by one at zero degree. symbols of ● and ○ show experimental results of pure Au and pure Cu, respectively.

背面散乱補正係数 (R) 値を求め、とモンテカルロシミュレーションによって計算した R 値と比較した。その結果を Fig. 4 に示す。なお、 R 値は傾斜角度 0° に対する角度 θ の R 値の比で示している。

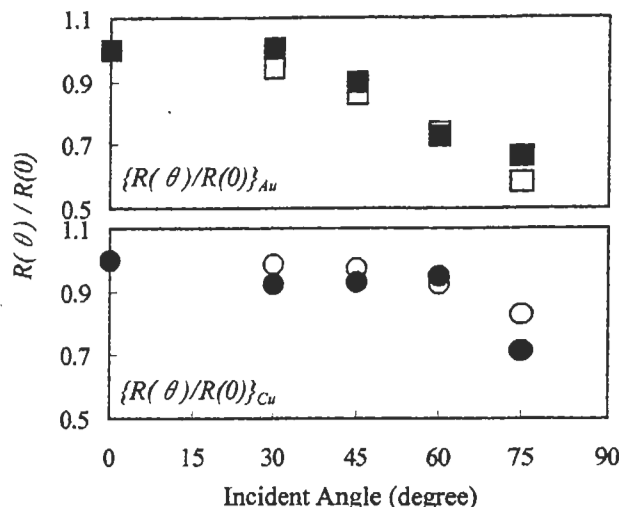


Fig. 4 Relationship between incident angle and R -value for pure materials normalized by one at zero degree. Open marks show calculated results of pure Au (□) and Cu (○), solid marks show experimental results of pure Au (■) and Cu (●), respectively.

Fig. 4 より、純物質における $\{R(\theta)/R(0)\}$ 比の実験値と理論計算値を比較すると、純 Au, 純 Cu とともに低傾斜角度だけでなく、大傾斜角入射条件についても相対誤差 10% 程度で良く一致していることがわかる。したがって、純物質においては、(6)式を用いて見積もった R 値 (その入射角依存性) は、大傾斜角入射条件下においても正しい補正値を与えるものと考えた。なお、試料法線方向に対して 45° 以上の大傾斜角入射条件においては、 $\{R(\theta)/R(0)\}$ 比が小さくなるのがわかる。これは、大傾斜角入射条件の場合、低傾斜角入射条件と比較して、一次電子線が試料外へ散乱される割合が高くなり、その結果生成する背面散乱電子数が減少するためと考える。

次に、Au-Cu 合金における $\{R(\theta)/R(0)\}$ 比の実験値と理論計算値を比較した (Fig. 5)。実測した $\{R(\theta)/R(0)\}$ 比は計算値より大きい傾向を

示すことがわかる。また、この傾向は、合金中の Cu の濃度が増すにつれて、さらに傾斜角が大きくなるに伴い顕著である。なお、Au-Cu 合金では、Au と Cu による 2 つの R 値(R^{Au} , R^{Cu})が求まるが、 $\{R(\theta)/R(0)\}$ 比の傾向は同様であった。この理由は以下のように考えた。

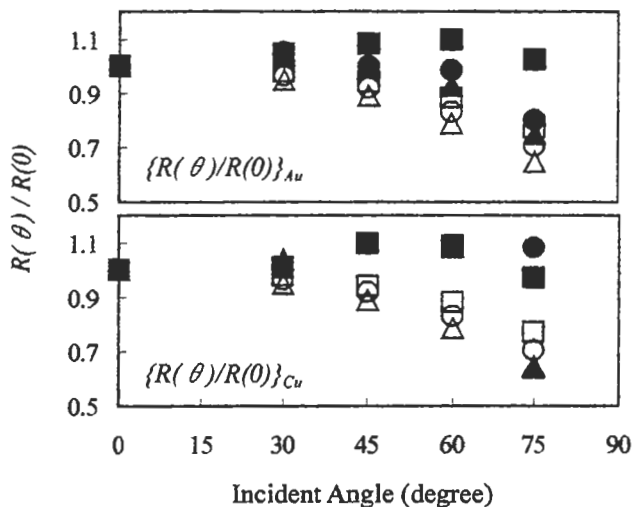


Fig. 5 Relationship between incident angle and R-value for Au-Cu alloys normalized by one at zero degree. Open marks show calculated results of Au25Cu75 (□), Au50Cu50 (○) and Au75Cu25 (△) alloy, solid marks show experimental results of Au25Cu75 (■), Au50Cu50 (●) and Au75Cu25 (▲) alloy, respectively.

表面組成がバルク組成と異なると仮定すると、(5)式において、濃度は角度に依存することになる。(オージェ信号の検出深さが浅いため)従って、(5)式より、

$$\frac{I(C, \theta)}{I(C, 0)} = \frac{C(\theta) \cdot N(C) \cdot R(C, \theta) \cdot \lambda(C)}{C(0) \cdot N(C) \cdot R(C, 0) \cdot \lambda(C)} \quad (7)$$

$$\therefore \frac{R(\theta)}{R(0)} = \frac{C(0)}{C(\theta)} \cdot \frac{I(C, \theta)}{I(C, 0)} \quad (8)$$

と近似できることになる。ここで、Au-Cu 合金では、Au の表面偏析が起こるとすると、Au の偏析の効果は Cu の濃度が高いほど顕著になる。即ち、

$$\frac{R^{Au}(\theta)}{R^{Au}(0)} = \frac{C^{Au}(0)}{C^{Au}(\theta)} \cdot \frac{I^{Au}(C, \theta)}{I^{Au}(C, 0)} \quad (9)$$

において、背面散乱係数比としては計算結果

(図5の白抜き記号)、また信号強度比としては実測値(図5の黒い記号)を与えるとき、両者の結果を一致させるための下記

$$\frac{C^{Au}(0)}{C^{Au}(\theta)} < 1 \quad (10)$$

の比の値は、Cu 濃度が高いほど小さな値になることが予想される。これは図5の結果と一致した傾向であることがわかる。なお、 R^{Au} , C^{Au} , I^{Au} はそれぞれ Au-Cu 合金における Au の背面散乱補正係数、表面濃度、オージェピーク強度を表す。

言い換えると、Au の表面濃度(C^{Au})の入射角度依存性を無視して式(9)のように変形すると、R の理論計算値よりも実測値が大きくなる。またその傾向は、合金中の Cu の濃度が高いほど大きくなるを考える。

したがって、図5の結果は、Au-Cu 合金では Au が表面偏析し、Au が偏析する度合は、合金中の Cu の濃度が高いほど顕著であることを示唆しているものと考えられる。

3-4 大傾斜角入射条件での定量分析精度

Au-Cu 合金に対して、(4)式に基づき、実測し

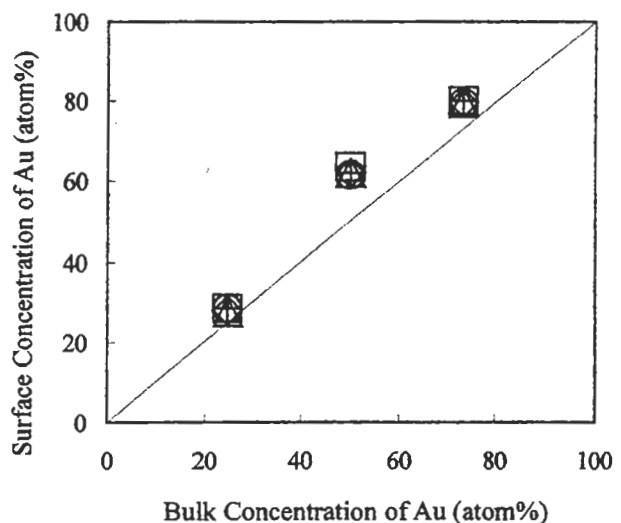


Fig. 6 Relationship between calculated surface concentration of Au and bulk concentration, which is analyzed by chemical method. Solid line shows surface concentration, which is the same to bulk one. Symbols of □, ○, △, ◇ and + show experimental results at 0, 30, 45, 60 and 75 degree, respectively.

たオージェ電子強度比, モンテカルロ法による R の補正係数値を用いて Au-Cu 合金表面の定量補正計算を行った。計算結果を Fig. 6 に示す。 $\theta = 0 \sim 75^\circ$ までの全ての入射角条件において, 補正により求めた表面濃度は殆ど一致していることがわかる。また, バルク濃度に比べて, Au の濃度が高く見積られる傾向にあることがわかる。これより, 大傾斜角入射条件においても, マトリックス補正法によって, 絶対誤差 10atom%以内で定量分析ができたこと, 逆を言えば, 絶縁性材料の測定条件である大傾斜角入射条件においても, マトリックス効果を正確に補正できることが示唆された。また, Au-Cu 合金の表面の組成は, バルク組成と異なり, Au が表面に偏析しているものと示唆される。偏析している層の厚さは, 表面濃度の推定値の入射角度依存性が小さいことから, 極めて薄い (1原子層程度) であるものと推定される。これは, Au-Cu 合金表面における表面偏析現象を低エネルギーピークと高エネルギーピークを用いて定量分析した結果や ISS を用いて測定した結果を支持するものである[5]。

5. まとめ

本研究をまとめると以下ようになる。

- (1) 大傾斜角の測定条件においても, 分析試料の組成に依存したマトリックス効果を補正することによって, 従来の相対感度係数を利用した方法と比較すると, 定量分析精度が向上できることを確認した。具体的には, 真値に対するカタヨリ 10%以内を実現できた。
- (2) 純 Au, 純 Cu における背面散乱電子補正係数(R)の理論値と実測値を比較検討した結果から, 提案した(5), (6)式と 0° での R 値の理論値より, 大傾斜角入射条件における背面散乱補正係数を推定することができることを明らかにした。また実験値との比較から, 推定した R 値の妥当性を検証することができた。

(3) Au-Cu 合金から求めた Au の R 値は Au の濃度が減少するほど $R(\theta)/R(0)$ の比は大きくなる傾向にあった。これから Au-Cu 合金では, Au の表面偏析が起きていることが示唆された。またその表面偏析量は, 合金中の Cu の濃度が高いほど顕著であった。

謝辞

本研究の遂行にあたり貴重なご指導・ご支援を賜った株式会社ジャパンエナジー分析センター田沼繁夫氏に深く感謝致します。

参考文献

- [1] 志水隆一, 吉原一絃, ユーザーのための実用オージェ電子分光法, P. 130 (1989).
- [2] D. Ze-jun, R. Shimizu and S. Ichimura, Sur. Int. Anal., **10**, 253 (1987).
- [3] S. Ichimura, T. Koshikawa, T. Sekine, K. Goto and H. Shimizu, Sur. Int. Anal., **11**, 94 (1988).
- [4] S. Tanuma, T. Sekine, K. Yoshihara and Members of Japanese VAMAS-SCA working group, Sur. Int. Anal., **15**, 466 (1990).
- [5] 原田朋子, 田沼繁夫, 分析化学, **40**, 711 (1991).
- [6] S. Tanuma, J. Sur. Anal., **1**, 24 (1995).
- [7] 一村信吾, 志水隆一, 真空, **25**, 645 (1982).
- [8] 一村信吾, 表面科学, **11**, 604 (1990).
- [9] S. Ichimura, D. Ze-Jun and R. Shimizu, Sur. Int. Anal., **13**, 149 (1988).

査読者との質疑

査読者 ジャパンエナジー 田沼繁夫

結論: 大傾斜入射の場合の AES のマトリックス補正についての論文であり, この種の検討はすくないので大変に貴重です。したがって, 掲載をおすすめします。しかし, 以下の点については再考すべきであると思います。

1. 題目が日本語と英語が一致していない。英語名がよいと思います。accurate..と精度とは違う概念ではないでしょうか。要旨の1行目も同様で, 英語の方がよいと思います。

ご指摘のとおり, 題目を「AES によるセラミックス表面の正確な定量補正方法の検討」, 1行目につきましても変更致しました。

2. 2 ページ 1. はじめに において「。。。知られている*。この。。。」とありますが, * に文献を入れてください。

ご指摘の箇所に文献を記載致しました。

3. Fig. 3 において 60 度の結果が他の角度と違い, CuとAuでは大きく異なっています。しかし, 本文中には説明が見あたりません。この説明をした方がよろしいのではないのでしょうか。

ご指摘のとおり, Fig.3 を見ると Cu の 60 度の結果だけ異なっておりました。この理由として, 試料研磨による影響等が考えられますが, 詳細な理由は不明です。なお, 測定は各試料, 各傾斜角度について 9 回行いました。Fig. 3 はその平均値を示しています。標準偏差は最大 0.1 程度でした。

4. 3-4 および Fig. 6 について

R の効果を見るのが目的であれば, 以下のような図を作成してはいかがでしょうか。

1) R=1 として補正した結果

2) R を含めて補正した結果

こうすれば R の効果が明白になるのではないのでしょうか。

1)でばらつきが大きく, 2)でばらつきの小さい図が得られればよく分かりますね。

今回の報告では, 表面に敏感な分析を行ったため, Au, Cu ともに低エネルギー側のピークを用いました。Au-NVV と Cu-MVV のエネルギー値はそれぞれ 68eV, 58eV と近いために, 傾斜角度が一定の場合, エネルギーに依存する R の影響は小さくなります。このため, 実際には R や λ よりも原子密度の効果の方が定量補正に大きく影響を及ぼしていました。しかし, 窒化けい素焼結体表面(Si_3N_4)について, Si-LVV(89eV), N-KLL(375eV)ピークを用い, R=1 とした場合と, R を含めた場合の定量補正を行った結果, R を 1 とした場合に, ばらつきが大きく, R を含めて補正を行うと, ばらつきが小さいことを確認しています。