解 説

オージェ電子分光法によるアルミニウムの表面分析

大高 好久*・小田 武彦*

Surface analysis of aluminum by Auger electron spectroscopy

OTAKA Yoshihisa* and ODA Takehiko*

1. はじめに

固体の表面数原子層に関する情報——元素組成、結合状態、結晶構造、顕微鏡像——を得るための分析手法を表面分析と呼んでいる。表面分析一般についての概論はかなり発表されているので^{1),2)}、ここではその手法を実際の問題に利用する立場にある者として、特にアルミニウムの立場から評価してみることとする。

表面はバルクの“端”であるが、その構造はバルクとは全く異なっている。例えば表面元素組成はバルクの元素組成ではなく、思いがけない元素を含んでいる。したがって、表面構造はバルクとは別に求めなければならないが、表面構造に関する情報の中で最初に必要となるのは元素組成、次にその元素がいかなる化合物を作っているか、また原子価はどうかということであり、それから結晶構造となるであろう。

表面元素組成を得る手法には多数ある。利用者の立場から見た各手法の特徴を第1表に示す。IMA, SIMS が元素による感度差が著しく大きく、得られたスペクトルから表面の Coverage^{*1} 概略値を求めるにも慎重な検討を要する点、ESCA^{*2} が広い試料表面積 (数 mm²) を要する点を考えると、最も実用的な表面元素分析装置はオージェ電子分光計 (AES)^{*3} であろう。ISSは欧米ではかなりの数が稼働しているというが、わが国では未経験である。

以下に AES によつてアルミニウムについて何がわかるかということについて筆者らの経験にもとづいて紹介する。

2. AES の概観

2.1 AES の構造と機能

筆者らの使用している装置は走査型 (Scanning Auger Microprobe = SAM, PHI 社製 Model 545) であり、その原理図を第1図に示す。

試料ホルダーに取り付けられた試料は CMA^{*4} に内蔵された電子銃から出る電子ビームで励起され、表面から電子を放出する。電子は CMA によりエネルギー分光され、電子増倍管に捕捉される。シグナルはロックインアンプにより微分^{*5}され、オージェ電子の部分が取り出されて X-Y レコーダに記録される。電子ビームは電磁コイルで絞られ、偏向板により試料面を走査する。導電性のな

第1図 走査型 AES 原理図

*1 表面積の何%をおおっているかを示す値。例えば、AES の検出感度は 0.1% Monolayer——表面の単原子層の0.1%あれば検出できる——といわれる。

*2 発明者 Siegbahn が Electron Spectroscopy for Chemical Analysis と呼んだので ESCA と略称されるが、その他の呼称も多く、今では X-ray Photoelectron Spectroscopy = XPS が最もよく使われる。

*3 Auger Electron Spectroscopy

*4 Cylindrical Mirror Analyser

*5 オージェ電子による電流はバックグラウンドをなす二次電子による電流よりはるかに小さいので、微分して第3図等に表示するような形にしないと観測されない。

* 三菱軽金属工業株式会社 (横浜市)。Mitsubishi Light Metal Ind. (Yokohama)。

第1表 表面元素分析の各手法の特徴

名 称	特 徴
オージェ電子分光法 (AES)	(1) 情報の脱出深さが短い。(0.5~2nm) (2) 電子線励起のため微小領域が分析できる。 (3) 元素による感度差がそれほど大きくない。 (4) S/N大。 (5) 導電性のない、特に粉末試料の測定はきわめて困難。 (6) 有機物等超高真空中で蒸発する試料は測定できない。
X線光電子分光法 (ESCA, XPS)	(1) 情報の脱出深さはやや大。(5~10nm) (2) X線励起のため分析面積を絞れない。 (3) 試料に対する制限なし。 (4) 測定時間が長い。 (5) 本来は結合状態を知ることが目的とした手法である。
イオンマイクロアナリシス (IMA)	(1) 情報の脱出深さは AES と同程度。 (2) 感度が著しく良い。 (3) 元素による感度差が著しく大。 (4) 試料に導電性不要。 (5) 装置が高価。 (6) 結合状態に関する情報も得られる。 (7) 微小領域が分析できる。
二次イオンマススペクトロメトリー (SIMS)	(1) IMA と同じ。ただし (5), (7) の項目を除く。
イオンスキャタリングスペクトロスコーピー (ISS)	(1) 情報の脱出深さは AES と同程度。 (2) 検出しうる元素の原子量範囲が狭い。 (3) 試料に導電性不要。 (4) S/N は AES より低い。 (5) 本邦では行なわれていない。

い試料のために斜入射電子銃が付属している。試料表面のどの箇所を分析しているかを知るために吸収電子線像検出機構および光学顕微鏡、二次電子検出機構が備えられている。測定室内はソーブションポンプ、サブリーメーションポンプ、イオンポンプで $1 \sim 10 \mu\text{Pa}$ ($10^{-9} \sim 10^{-10}$ Torr) の超高真空まで排気される。

深さ方向の各成分の分布を求めるために Ar^+ スパッタイオン銃がある。これにより表面原子層を1枚ずつはぎ取りながらオージェ分析をすすめる、分布を求める。

第1図には示されていないが、試料ホルダをはさんで CMA の反対側に試料破断装置がある。切欠を入れた 3

mm ϕ の試験片を別の試料ホルダに斜に立てて挿入し、測定室内超高真空中で破断装置で破断する。破面をそのまま CMA で分析し、材料がどのような組成をもつ面で割れるかを知ることができる。

2.2 注意すべき点

(1) 試料

AES測定用試料は表面汚染に最も注意を向けるべきである。汚染源が手指や切削油であることがしばしばある。汚染源のわかっているものは測定結果を検討する際に考慮に入れることができるが、そうでないものも多く、誤った解釈に導きやすい。

スペクトルが得られるか否かは試料の導電性の有無からだけでは一概に判断できない。導電性のない試料でも案外測定できたりする。斜入射電子銃は案内役に立たないことが多い。試料をはじめから CMA 軸に対して斜に取り付けておくことは容易なので、特に斜入射電子銃が必要となる場合は少ない。

粉末試料を試料ホルダーに保持するのは困難である。有機接着剤は使えないので^{*6}、機械的に保持するほかはない。そこで細かい金網で上から押え、メッシュの間にのぞいている粒子を狙って分析するが、次のような欠点がある。

(i) スペクトルには金網のシグナルが重なる。最も妨害の少ない金網の材質は Ag であるが現在入手困難である。

(ii) 金網が影を作るので Ar^+ スパッタリングが利かない。

低融点合金試料も測定できない。電子ビームの当たった所が局所的に高温になり、蒸発して装置内を汚染する。

(2) 測定条件

電子ビームの加速電圧はスペクトルに影響する。例えば Si_{KLL} の 1619 eV のピークは 3 kV の加速電圧ではほとんど観測されない。Al を例にとつて加速電圧とオージェピーク強度^{*7}の関係を第2図に示す。それ以外に、電子ビーム径は絞すぎるとピーク強度を減少するし、エネルギー走査する際の変調幅にも最適値がある。

試料表面のスペクトルはほとんど必ず汚染を含んでいる。また実際問題では表面だけのスペクトルで足りる場合はほとんどなく、必ず Ar^+ スパッタリングにより深さ方向への成分分布を求めることになる。 Ar^+ スパッタリ

^{*6} 接着剤のみならずあらゆる有機物は超高真空中で揮発して測定室内を汚染する。有機物が付着していない試料でも表面には必ず有機物による汚染があり、それを除去するために時々測定室をベークする。

^{*7} 第3図等に表示される微分されたオージェピークの上幅をとつて Peak to Peak height = PTP と呼び、オージェのシグナル強度とするのが慣例であり、この値は近似的にオージェ電子数に比例する。

ングを行ないつつスペクトルを測定すると、スペクトルの形が変わってしまう現象がある。この現象は低エネルギー領域で特に著しい。第3図に陽極酸化膜に Ar^+ を当てながら同時に電子ビームを当てて測定したオージェ電子スペクトルを示す^{*8}。400 eV 以下のピークが消えてしまっている。したがって正確な深さ方向分布を求めるためには Ar^+ スパッタリングを中止してスペクトルを測り、それから Ar^+ スパッタリングを再開するという手段

^{*8} 試料の帯電によるスペクトル異常は激しいノイズを含むので、第3図はそれではない。

第2図 電子ビーム加速電圧の影響

をとらなければならない。 Ar^+ スパッタリングとスペクトル測定を自動的に行なう装置があるが、奇妙な形の深さ方向分布が得られた場合はこの現象を疑ってみることが必要である。

Ar^+ スパッタリング速度は実験的にある程度正確に求めることができる。しかしその速度がちょうど当てはまるように Ar^+ ビームの方向を調整するのは案外困難である。実際かなり疑わしいデータを目にするところがある。試料と CMA 先端は数 mm まで近づけてあるので、 Ar^+ ビームはその間隙を狙って斜に当てることになる。 Ar^+ ビームが掘る穴は約 3 mmφ であるとはいえ、穴はすり鉢型であり、スパッタリング速度はすり鉢の底で測った値である。電子ビームが当たっている箇所へすり鉢の底をちょうど持つていくように調節するのはかなりむずかしい。第4図にスパッタリングによって掘られた穴の断面を測定した曲線を示す。

表面に凹凸がある場合、または曲面試料を Ar^+ スパッタリングするのは Ar^+ ビームが斜に入射するのでかなり困難である。

2.3 AES によつて得られる知見

(1) 定 性

オージェスペクトルの各ピークの同定は、基本的には蛍光X線や ESCA と同じようなものであるので、きわめ

第4図 Ar^+ スパッタエッチ孔の形状
(2 kV, 30 mA, 400 min)

第3図 Ar^+ スパッタリングの影響

て容易である。各元素のピーク位置は大きくは変わらないので第5図および標準スペクトル集³⁾と比較することによつて直ちに同定される。しかし蛍光X線やEPMAと異なり、 $L\alpha$, $M\alpha$ 線に相当するエネルギーのシグナルを利用することが多いため、ピークの重なりがしばしば起こるという難点があり、その意味でも標準スペクトルとの詳細な比較が常に必要である。

AESは元素分析の装置であるがケミカルシフトが認められるものが少しある。第6図に汚染カーボンとカーバイドカーボンのスペクトルの相違を示す。また第7図

に ionic な Al と metallic な Al のスペクトルの相異を示す。Alに関するこの現象はアルミニウム研究者にとつてきわめて都合がよい。原理的にいえばAESのケミカルシフトの大きさは蛍光X線と似てきわめて小さいはずであり、化学的結合の状態を問題にする場合はESCAによるべきである。しかしESCAよりAESのケミカルシフトの方が大きい場合が少しある。Cu, Ti, Zn, Ga⁴⁾⁻⁶⁾

第5図 AES ピーク位置

第6図 カーボン形態による差

第7図 Al と Al^{3+} のスペクトルの差

がこれに当たる。

定性分析の例として第8図に安全カミソリの刃のスペクトルを示す。表面にはFeが露出していず、フッ素樹脂のシグナルのみが現われている。

(2) 定量

一般に表面分析における定量はきわめて困難であるがその理由は次のとおりである。

(i) 元素によっては純物質から成る表面が得られない。例えばO, Clのような陰イオンを作る元素。

(ii) 金属元素のように純物質から成る表面が得られても、それが例えば酸化物となった場合スペクトル強度が変化する事実がかなり認められる。Oのスペクトルも結合相手によって変化する。

(iii) 二元系表面のような単純な場合でも標準物質が得られない場合が多い。

(iv) Ar^+ スパッタリングによって深く掘っていった場合でも選択エッチングの問題があるため、バルクの組成に達するという保証はない。

(v) 定量のための基礎データの蓄積が著しく不足している。

このような障害があるが、AESでは次のような半定量的取扱いが可能である。

(a) 前述の(ii)を無視し、純物質表面のAESピーク強度で割った値をcoverageの値とみなす。

(b) 前述の(ii), (iv)を無視し深くスパッタしたAESピークが変わらなくなつたものを標準とみなす。

実際には現在の工業上の要求は表面のcoverageの値にそれほど正確さを必要とするに至っていないので半定量値で十分である。一方AESはピーク強度の再現性はきわめてよく、したがってある成分の増減は精度よく測定しうる。 Ar^+ スパッタリングによる深さ方向分布、いくつかの試料間の比較は詳細に測定できる。また元素による感度差があまり大きくないので、スペクトルを見ただけで表面が何によって主としておおわれているかの見当を

第8図 安全カミソリ刃表面

つけることができる。

(3) 深さ方向分布

Ar^+ スパッタリングによる深さ方向分布は表面分析に不可欠のものであり、すべての試料に測定する必要がある。ここで最も問題となるのはスパッタリングの速度である。この速度は原則としてスパッタリングの条件ごとに同じ装置で測定しておく必要がある。この測定方法には2通りある。

(i) 平なガラス面上に蒸着膜を作る。膜厚は正確に求めることができるから、これをスパッタエッチしてガラスのオージェシグナルが現われるまでの時間からスパッタリング速度を求める。

(ii) 平な試料表面を長時間スパッタリングし、掘られたくぼみの深さを表面粗さ計^{*9}等で求め、スパッタリング速度を求める。

第2表にスパッタリング速度の例を参考値として示す。

(4) 走査像分析

金属表面のシミと色むらのように面内表面組成分布が知りたい場合に走査像分析が有効である。アルミニウムの分野では横方向の分解能はあまり必要とせず、低倍率(数百倍)の像が得られれば十分である。写真1に微量のCaを含んだ純アルミニウムの鋳はだの走査像を示す。Caは表面に偏析し不均一に分布している。

3. アルミニウムへの応用

表面分析によってアルミニウムについて何がわかるかという点を列挙してみる。

(i) 表面酸化膜の組成、膜厚、均一性が種々の処理によってどう変わるか。

(ii) 変色、シミ、色むらのように好ましくない着色の原因はなにか。

(iii) 着色させた表面皮膜の組成決定。

(iv) 各種表面処理された表面の組成の決定。

第2表 Ar^+ スパッタエッチング速度例*

試料	速度 (nm/min)
Al	9.3
Al_2O_3	2.9
Si	7.6
SiO_2	9.0
Ag	9.3
Ta_2O_5	10.0

Ar^+ スパッタリング条件: 2 kV, 30 mA

* 日本真空㈱提供

^{*9} 例えば Dektak (PHI 社製) または Perthometer (西独 Perthen 社製)

写真1 微量のCaを含む純アルミニウムの鋳肌の走査像

(v) 腐食環境に置かれたアルミニウム表面に最初に何が起こるか。

(vi) 摩擦された表面になにが生じているか。潤滑剤との関係。

(vii) 各種合金元素の鋳はだへの濃縮。

(viii) 熱処理時の表面、界面付近の各種元素の拡散。

(ix) 接着性のよい表面とはどのような特徴を持っているか。

(x) めれやすい表面とはどのような特徴を持っているか。

(xi) 材料はどこから割れるか。

以上のような問題はもちろん表面分析以外の手段を併用することが必要であるが、表面分析による知見が最も直接的である。これらの問題はアルミニウムに限ったことではなく、金属全般にあてはまる。実際に表面分析の応用では鉄鋼関係が進んでおり、アルミニウム関係の利用例の報告はきわめて少なく、以下に報告例を紹介して

みよう。

Dufourら⁷⁾はアルミニウムのAESをマグネシウムとともに報告している。Lindsayら⁸⁾はアルミニウム酸化物のESCAを測定し、結晶場の影響を認めている。池田⁹⁾はアルミニウム、マグネシウム、ステンレス鋼表面をESCAで観察した。Smith¹⁰⁾はアルミニウム表面酸化膜のAr⁺スパッタリングによる深さ方向プロファイル測定結果の解釈について詳細に論じた。小宮ら¹¹⁾はアルミニウム等の初期酸化表面をAESとSIMSで同時測定した。Fromer¹²⁾はCuAl₂のAESを測定し、金属間化合物にもケミカルシフトを認めた。Solomon¹³⁾はアルミニウムの表面酸化膜のAr⁺スパッタリングによる深さ方向分布測定に際して生じやすい間違いの原因について論じ、注意を喚起した。武井ら¹³⁾は5183合金溶接線のAES測定を試みた。Heaneyら¹⁴⁾はMgF₂でコートしたアルミニウム鏡の曇りの原因をAESで検討し、MgF₂の分解ではなく表面汚染であることを確かめた。Wildmanら¹⁵⁾

は Al/Cr/Al クラッド板の境界拡散を AES により測定した。Rabbo ら¹⁶⁾はアルミニウム表面酸化を促進するイオンと抑制するイオンについて SIMS で検討した。

Porteus¹⁷⁾は Al 結晶面への Na の吸着を AES 等で研究した。Gartland¹⁸⁾は同じく O の吸着を検討した。Las-siter¹⁹⁾は同じく HCl ガスの吸着を AES で検討した。江口ら^{20), 21)}はアルミニウムの陽極酸化膜を ESCA によって研究した。Maitra ら²²⁾および Bador ら²³⁾はアルミニウムの陽極酸化膜を AES によって研究した。阿部ら^{24)~26)}はアルミニウムの黒変表面を AES および IMA によって検討した。接着関係では Wyatt ら²⁷⁾はポリマー/アルミニウム接着面を無理に引きはがすとポリマー内で破断が起こることを AES によって示した。Briggs ら²⁸⁾はポリエチレン/アルミニウム界面で起こるポリエチレン側の変化を ESCA で検討した。Pattnak ら²⁹⁾は接着性アルミニウム表面を種々の手法の併用により特性づけた。

このように、報告された事例から見ればアルミニウムの表面分析はまだ緒についたばかりである。

4. アルミニウム表面の実例

4.1 アルミニウムの鋳肌

第9図に金型鋳造された AC4C 鋳はだのオージェスペクトルを示す。表面は Mg-O でおおわれており、Al はわずかに顔を出している。Si は検出されない。S, Cl, C, F などのピークは汚染によるものである。

4.2 圧延面

第10図に純アルミニウムの圧延面の AES 分析による深さ方向組成変化を示す。Ar⁺ スパッタリングの際、表面原子を攪拌してしまう効果—アトミックミキシング効果も考慮し、オージェ電子の脱出深さも考慮して O_{KLL} シグナル強度が表面の 1/2 になった点を酸化膜厚とすれば、

この場合約 0.8 nm に相当し、意外に薄い感じを与える。

4.3 熱処理された表面

第11図に AC4C 鋳物の焼入後表面の深さ方向組成変化を示す。第10図の場合と同様に考えた酸化膜厚は約 0.4 μm であり、熱処理によってかなり厚くなっている。Mg と ionic な Al は O と同一の挙動を示し、酸化膜の組成が Mg-Al-O であることを示している。ionic な Al が減少すると metallic な Al は増加する。

4.4 クロメート処理された表面

第12図にクロメート処理された純アルミニウム表面のオージェスペクトルの一例を示す。表面は Cr, O, F, Al³⁺, W 等から成る複雑な組成である。

第10図 圧延面深さ方向組成変化

第9図 AC4C 鋳肌

4.5 陽極酸化膜

第13図に硫酸アルマイト膜の深さ方向組成分布を示す。膜中にSが検出されているが、Sに対する感度は

EPMAの方がよい。膜厚は約 $1\mu\text{m}$ に相当する。

4.6 破断面

第14図に超高真空中で破断されたAC4C鋳物の破断

第11図 AC4C 鋳物焼入後表面

第12図 クロメート処理表面

第13図 純アルミニウムの硫酸アルマイト膜

第14図 AC4C 鋳物の破断面

面の組成を示す。破面に存在する Si はパルクより著しく多く破断は共晶 Si の結晶の面に沿って進行しやすいことを示している。

5. あとがき

表面分析法, 特に AES がアルミニウムの分野でどのような知見をもたらすか, またその利用の際, いかなる問題点があるかについて, 実際にその測定業務に従事している者としての経験に基づいて紹介を試みた。表面分析の分野は現在アカデミックな色彩が濃い, 本質的にはひじょうに実用的なものであると考えており, 基礎データの蓄積が進めば今よりも格段に広い利用範囲が開けるであろう。

終りに当たって貴重な御助言をいただいた三菱軽金属工業㈱研究所・本間梅夫博士に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) P. Mark & J. D. Levine (Editor): "Modern Method of Surface Analysis", *Sur. Sci.*, **25** (1971).
- 2) 染野, 安盛: "表面分析", 講談社, (1976).
- 3) PHI 社データ集
- 4) M. H. Fromer: *Sur. Sci.*, **64** (1977), 251.
- 5) G. Schön: *J. Electron Spectry. Relat. Phenomena*, **2** (1973), 75.
- 6) P. J. Bassett & T. E. Gallon: *J. Electron Spectry Relat. Phenomena*, **2** (1973), 101.
- 7) G. Dufour, H. Guennou & C. Bonnelle: *Sur. Sci.*, **32** (1972), 731.
- 8) J. R. Lindsay, H. J. Jr. Rose, W. E. Jr. Swarts, P. H. Jr. Watts & K. A. Rayburn: *Appl. Spectry.*, **27** (1973), 1.
- 9) 池田重良: 近畿 アルミニウム 表面処理研究会誌, (1973), 3.
- 10) T. Smith: *Sur. Sci.*, **55** (1976), 603.
- 11) S. Komiya, T. Narusawa & T. Satake: *J. Vac. sci. T.*, **12** (1975), 361.
- 12) J. S. Solomon: *Appl. Spectry.*, **30** (1976), 46.
- 13) 武井, 高井: アルミニウム研究会誌, **122** 号 (1977), 58.
- 14) J. Heaney, H. Herzig & J. Osantows: *Appl. Opt.*, **16** (1977), 1886.
- 15) H. S. Wildman, J. K. Howard & P. S. Ho: *J. Vac. Sci. T.*, **12** (1975), 75.
- 16) M. F. A. Rabbo, J. A. Richards, G. C. Wood & C. K. Jackson: *Corros. Sci.*, **16** (1976), 677.
- 17) J. O. Porteus: *Sur. Sci.*, **41** (1974), 515.
- 18) P. O. Gartland: *Sur. Sci.*, **62** (1977), 183.
- 19) W. S. Lassiter: *Sur. Sci.*, **47** (1975), 669.
- 20) 江口, 浜口, 沢田, 青木, 佐藤: 金属表面技術, **25** (1974), 428.
- 21) 江口, 浜口, 沢田, 水野, 佐藤: 金属表面技術, **25** (1974), 492.
- 22) S. Maitra & E. D. Verink: *J. Electrochem. Soc.*, **122** (1975), C247.
- 23) R. Bador, G. Bouyssou, M. Romand & J. Solomon: *Mater. Res.*, **B12** (1977), 197.
- 24) 阿部, 相沢, 内山, 礒山: 軽金属, **24** (1974), 254.
- 25) 阿部, 相沢, 内山, 礒山, 村川: 金属表面技術, **25** (1974), 458.
- 26) 礒山, 阿部, 内山, 林, 村川: 金属表面技術, **25** (1974), 353.
- 27) D. M. Wyatt, R. C. Gray, J. C. Carver, D. M. Hercules & L. W. Masters: *Appl. Spectry.*, **28** (1974), 439.
- 28) D. Brigges, D. Brewis & M. B. Konieczk: *J. Mater. Sci.*, **12** (1977), 429.
- 29) A. Pattnak & J. D. Meakin: コウケン技術速報第6852号.