AES による試料の 3 次元解析[†]

関 根 哲・佐 藤 智 重

日本電子(株) 196 東京都昭島市武蔵野 3-1-2

(1992 年 3 月 30 日受付, 1992 年 5 月 7 日掲載決定)

Three Dimensional Analysis by Auger Electron Spectroscopy

Tetsu SEKINE and Tomoshige SATO

JEOL LTD, 3-1-2 Musashino, Akishima, Tokyo 196

(Received March 30, 1992: Accepted May 7, 1992)

A new method of three dimensional (3-D) analysis by Auger electron spectroscopy (AES) is proposed. The 3-D data for a specimen surface layer are compiled by repeating Auger image acquisition and ion sputtering alternatively. Three different techniques for extracting revealing hidden information from the compiled data are shown. 1) Cross-sectional images were constructed by looking at the intensity distribution along a line for each of the stored images. 2) The selected spaces (e.g. grain boundaries) of the 3-D data were quantified. An binary image generated by processing a secondary electron image simultaneously acquired were used to cut out the desired data space as a mask. 3) Depth profiles for the specified area were also constructed. Although 3-D data acquisition takes a long time, the data processed over a wide space shows high reliability, because it is substantially accumulated a large number of data.

1. はじめに

表面・界面での物質の制御は材料開発における重要なテーマのひとつである。表面・界面での物質の自由な制御を達成するためには、まず表面、あるいは界面からの距離に対する元素組成、結合状態などが正確に評価できる必要がある。オージェ電子分光法 (AES) によるスパッタデプスプロファイル分析は、試料の表面からの距離に対する元素組成を測定することのできるきわめて有効な測定法のひとつである。従来、このデプスプロファイル分析は試料表面のひとつ、あるいは数個の点について測定されるものであった。このため、試料が横方向に不均一性、あるいは構造を有する場合には、数の限られた代表点のみの情報では、その試料について全体像を得ることは困難であった。このような場合、試料のデプスプロファイル像が得られれば、容易に全体像をつかむことができる。2 次イオン分析法 (SIMS) の世界では、古くからスパッタデプスプロファイル像の測定が行われてい

た^{1,2)}。すなわち、それぞれのスパッタリング深さで測定されたイオン像をメモリーに格納しておき、任意の断面でのイオン像をコンピュータ処理により生成するものである。この方法は AES にもそのまま使えるものである。本報告では、スパッタデプスプロファイル像の生成も含めて、AES データの 3 次元解析の方法について、新しい方法を提案し、その応用例を紹介する。

2. 3 次元データの測定と解析の方法

以下に、3 次元データの測定、および解析の方法について述べる。

3 次元データの測定は、オージェ像 (必要であるならば 2 次電子像 (SEI) も含める) の測定とイオンスパッタリングとを交互に繰返すことにより行う。すなわち、各スパッタリング深さにおけるオージェ像のセットと 2 次電子像を求め、磁気ディスクにストアする。これにより、試料の組成と形状に関する 3 次元的な情報が得られたことになる。一般に、このような 3 次元情報は膨大な量であり、その測定にも煩雑な操作と長時間を要する。われわれは、大量データの測定を簡単に行うために、ス

[†] 第 11 回表面科学講演大会 (1991 年 12 月 2~4 日) にて発表

ケジュリ分析ソフトウェアを開発した。このソフトウェアを用いると、測定手順と測定条件を前もってプログラミングしておき、プログラムに従って測定を自動的に行うことができる。

磁気ディスクにストアされた3次元データを加工して、種々の情報を引き出す。

断面像の生成：2次電子像上で分析線（直線または曲線）を設定し、これを通る断面に含まれる情報を選択し、横が分析線上における距離、縦が深さに対応する深さ断面像を生成する。

画像処理による領域の選択と定量：解析領域を選択するうえで、オージェ像と同時収集されている2次電子像を有効に利用することができる。たとえば、2次電子像に空間フィルタリング、スライスなどの画像処理を適用し、さらに2値化処理を行い2値画像を得る。2次電子像のコントラストは、試料の凹凸、組成、構造などに起因して形成されているので、適当な条件で処理された2値画像は、特定の領域（たとえば、粒界など）に対応して“1”，それ以外はすべて“0”を示す2値画像を生成することが可能である。このような2値画像が得られれば、これをマスクとして使用し、オージェ電子像の中から“1”の立っている領域のみのオージェ電子信号を切り出すことができる。領域切り出しは、特定の深さの1画像、あるいは特定の1断面以外に、分析体積全体に適用することが可能である。

選択領域のデプスプロファイル分析：マウスなどのポインティング・デバイス、あるいは前項に述べた画像処理による領域の選択を行い、その領域下におけるデプスプロファイルを生成する。

3. 応用例

3次元解析法をVTRの磁気ヘッド材料の分析に応用した。磁気ヘッドの構造の一例をFig. 1(a)に示した。フェライトコアのギャップ部には、センダスト(Sendust)と呼ばれる高透磁率の合金が塗布されている。このような構造のヘッドでは、センダストとフェライトとの間に疑似ギャップが形成されることによる、疑似信号が発生することがある³⁾。疑似ギャップの生成は、フェライトの組成や構造などに依存する。フェライトコアとしては単結晶性が良いが、生産コストの低減の面から多結晶性が有利である。センダスト/フェライト層の断面をFig. 1(b)に示した。解析した試料は、マンガンジंकフェライト($\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$)層上に、120 nmのセンダスト(9.6 wt. %Si-5.5 wt. %Al-Fe)をスパッタリング法で塗布したものである。フェライト層は約10 μm の径の微結晶からなる多結晶質である。試料はセン

Fig. 1 Magnetic head of VTR.
(a) Sketch of recording head.
(b) Cross-sectional drawing of the magnetic gap portion.

ダストを塗布した後、室素ガス雰囲気中で、600°Cにて2時間アニールした。

3次元データの測定は、Fe, Al, Oのオージェ像、および2次電子像の測定（共に128×128の画像数）とスパッタリング（1分間隔、表面が粗れないように、スパッタリング中は試料を回転）を繰返した⁴⁾。表面も含めて、スパッタリング間隔が1分ごとの層が30になるまで測定を行った。第30番目の層の深さは205 nmであった。結局、この測定により128×128×30×4点のデータが取り込まれた。Fig. 2に取り込まれたデータを、深さ方向に対し一つ置きに取り出し、順に並べて示した。Fig. 2(a)は2次電子像で、写真中の数字はスパッタリング時間を表わしている。Fig. 2の(b), (c), (d)は、同じ場所に対応するO, Al, Feのオージェ像である。

1) 断面像

Fig. 3にコンピュータ処理により生成された断面像の例を示した。Fig. 3(a)は15番目の深さの2次電子像である。Fig. 3の(b), (c), (d)は、それぞれ2次電子像中に示した線1, 2, 3を通る断面の像である。線

Fig. 2 A series of Auger electron images and secondary electron images measured from a specimen of Sendust/Ferrite layer. The measurements were repeatedly conducted at intervals of 1min. ion sputterings. The figures put on the secondary electron images represent an integrated ion sputtering time. Shown are one of each acquired images, respectively.

- (a) Secondary electron images.
- (b) O-Auger electron images.
- (c) Al-Auger electron images.
- (d) Fe-Auger electron images.

Auger images are shown in pseudo-color. Red corresponds to higher intensity and blue corresponds to lower intensity.

Fig. 3 Generation of cross-sectional images.

- (a) Secondary electron image at the 15th depth level.
- (b) Cross-sectional images produced with Fe, Al, O-Auger electron signals and secondary electron signals. Images are for the cross-section along the line, 1 in (a).
- (c) The same for the cross-section along the line, 2 in (a).
- (d) The same for the cross-section along the line, 3 in (a).

The images are shown in pseudo-color. Red corresponds to higher intensity and blue corresponds to lower intensity.

2は折れ線で、大きな結晶粒の中央で右に跳ね上がっているが、この跳ね上がり部分の中央約1/3の部分は粒界に沿って走っている。Fig. 3(c)からわかるように、Fe断面像では粒界で切られた部分で、粒内に比較してFe

のオーグ電子強度の減少が見られる。Al断面像は、センダスト/フェライト界面でのAl偏析の様子をよく示しているが、また、結晶粒界に沿ってもAlの偏析があることを示している。線3は小さい結晶粒が集中する

Fig. 4 Process for generating a binary image corresponding to grain boundaries.

中を横切っている。Fig. 3(c)は小さい結晶粒が集中するところでは、Alの強度が相対的に大きいことを示している。さらに、同断面図中央部でセンドスト/フェライト界面の段差が見られる。これは、実際には界面深さの差ではなく、中央部と両隣部でのセンドスト層の結晶粒方位の違いに起因するスパッタリング速度の差から生じたものであろう。

2) 粒界、粒界近傍の定量分析

ディスクにストアされた3次元データの中から、センドスト層中で結晶粒界に属するオージェ電子強度をすべて集め、AlとOについて結晶粒界全体の平均濃度を求める。さらに、粒界に最近接する領域、またその外側の領域についても同様に平均濃度を求め、粒界から粒界近傍でのAlとOの濃度分布について解析する。

Fig. 4に手順を示した。まず、センドスト層中(ここでは15番目の深さ)の2次電子像を取り出し、画像強度値がスレッシュ・ホールドレベル以上のとき1、以下のとき0という性質をもつスライスカット像を得る。2次電子像の特徴から、粒界部で輝度が高いため、適当なスレッシュ・ホールドレベルを設定し、これを越える画素では“1”，下回る画素では“0”の2値画像を作成する。ほぼ、2値画像で“1”の部分が粒界に対応するが、粒界以外でも輝度の高い部分があり、この部分も含まれてしまう。これとは別に、元の2次電子像にラプラシアンフィルタをかけてから、スライスカットした2値画像を作り出す。ラプラシアンは微分と同様に画像強度の変化している部分に反応するので、この処理により輝度の高い平坦な領域は排除される。しかし、ノイズに弱

Fig. 5 Examples of binary image processing.

The object region is expanded by one pixel outside the initial region in all directions. By subtracting the original object from the expanded a striped region of one pixel width which is one pixel off from the grain boundary edge is remained. On the contrary, by making the object thinner, a striped region remains inside the original grain boundary with one pixel removed at the grain boundary edge.

く、2値化処理後、結晶粒内にも“1”の領域が生じてしまう。そこで、より粒界を忠実に再生するためには、

Fig. 6 Quantitative analysis for grain boundary and near-grain boundary areas in the Sendust layer.

#-1 Core of grain boundaries.

GB Grain boundaries.

#1 Striped regions of one pixel width which is one pixel off the grain boundary edges (400~500 nm distance between pixels).

#2 Striped regions of one pixel width which is two pixel off the grain boundary edges.

Grains All areas except grain boundaries.

As the above notations rule for all depth levels in the Sendust layers, they specify the three dimensional volume in this layer. The figures show relative atomic % among Fe, Al and O.

得られた2枚の2値画像の論理和“AND”をとる。このようにして得られた2値画像はきわめてよく粒界と対応する。

つぎに、粒界隣接領域の抽出について述べる。粒界隣接領域の抽出には2値画像処理のテクニックを応用する。**Fig. 5**に手順を示した。粒界を示す2値画像を1画素分肥大化(周辺の領域を1画素だけ拡張する)させる。つぎに肥大化した画像から元の画像を差し引く。この結果、粒界に隣接する画素が残る。これをマスクとして使えば隣接領域のデータを抽出することができる。また、この操作をつぎつぎと繰返していけば、粒界から一定距離離れた領域を切り出せる。

逆に、初めに得られた2値画像を1画素分痩せさせる(周辺の領域を1画素だけ削る)ことも考えられる。この場合は、粒界の中心部に対応したマスクとなる。

領域切り取りの操作は一平面に限らず分析対象となる全立体の空間について適用可能である。本例では2番目の深さから16番目の深さまでわたって粒界および粒界近傍を抽出した。抽出された強度データを基に定量した結果を**Fig. 6**に示した。強度をそれぞれの元素の相対感度で規格化し、Al, O, Feの相対濃度として表わした。

Fig. 6中、GBは粒界、#1は粒界から1画素外側、#2は粒界から2画素外側、#-1は粒界の周囲1画素削った中心部、Grainsは粒界を除いた全領域である。**Fig. 6**からAlもOも、粒界中心部で最も濃度が高く、粒界から離れるに従い濃度が減少し、減少の程度はOのほうがAlより著しいことが示された。このように、ディスク中に取り込まれた試料の3次元データから、画像処理技術を利用して意図した立体の部分空間を切り取り、その部分の定量が可能である。この方法の副次的な利点として、切り取られた空間が大きい場合、多くのデータ点が含まれることになるので、強度の積算効果が著しく現れ、実質的なピークのS/N比が大きく改善されることである。このため、大幅な検出限界の向上、および定量精度の向上が見られる。

3) 選択領域のデプスプロファイル

2次電子像上で、マウスなどのポインティング・デバイス、あるいは前項に述べた画像処理により領域を指定し、その領域下のデプスプロファイルを生成した例を、**Fig. 7**に示した。**Fig. 7(a)**の2次電子像中に示した領域G1は、画像処理により結晶粒を選択したものである。同様にG2は、小さな結晶粒が集まる領域を選択し

Fig. 7 Depth profile for the selected areas.

- (a) Secondary electron image in which the three selected areas, G1, G2, G3 are shown.
- (b) Depth profile for the region, G1.
- (c) Depth profile for the region, G2.
- (d) Depth profile for the region, G3.
- (e) Depth profile obtained by conventional method (solid lines for rotational depth profiling, dashed lines for non-rotational).

たものである。G3 は大きな結晶粒の中心部をポインティング・デバイスで矩形領域を選択したものである。G1, G2, G3 の各領域について生成されたデプスプロファイル (Fe, Al, O) が、それぞれ Fig. 7 の (b), (c), (d) である。センダスト層と下地のフェライト基板の界面は、フェライト基板中の結晶粒の結晶方位によりずいぶん異なることがわかる。(c) では、O のデプスプロファイル界面で2つのピークが観測された。比較のために、通常の方法で測定したデプスプロファイルを Fig. 7 (e) に示した (実線は回転スパッタリング、点線は静止スパッタリングのデータ)。通常の方法では、これらの平均値としてのデプスプロファイルが得られるのであって、個別の情報は失われてしまう。また、一般に深さ方向分解能も、選択領域デプスプロファイルより劣る。

4. ま と め

AES データの3次元解析の方法について、新しい方法を提案し、その応用例を示した。

3次元データの測定は、オージェ像 (必要であるならば2次電子像も含める) の測定とイオンスパッタリングとを交互に繰返すことにより行う。すなわち、各スパッタリング深さにおけるオージェ像のセットと2次電子像を求め、磁気ディスクにストアする。これにより、試料の組成と形状に関する3次元的な情報が得られる。一般に、このような3次元情報は膨大な量となり、その測定にも煩雑な操作と長い時間を要する。大量データの測定を簡単に行うために、スケジューリング分析ソフトウェアを開発した。このソフトウェアを用いると、測定手順と測定条件を前もってプログラミングしておき、プログ

ラムに従って測定を自動的に行うことができる。

磁気ディスクにストアされた3次元データを加工して、つぎの情報を引き出した。

断面像：2次電子像上で分析線（直線または曲線）を設定し、これを通る断面に含まれる情報を選択し、横が分析線上における距離、縦が深さに対応する深さ断面像を生成する。試料が横方向に不均一性、あるいは構造を有する場合には、数の限られた代表点のみの情報ではその試料について全体像を得ることは困難である。このような場合、試料のデプスプロファイル像を生成することにより容易に全体像をつかめる。

画像処理による領域の選択と定量：解析領域を選択するうえで、オージェ像と同時収集されている2次電子像を有効に利用することができる。2次電子像に空間フィルタリング、スライスなどの画像処理を適用し、さらに2値化処理を行い2値画像を得る。2次電子像のコントラストは、試料の凹凸、組成、構造などに起因して形成されているので、適当な条件で処理し、特定の領域に対応した2値画像を得ることが可能である。2値画像が得られれば、これをマスクとして使用し、オージェ電子像の中から“1”の立っている領域のオージェ電子信号を切り出すことができる。領域切り出しは、特定の深さの1画像、あるいは特定の1断面についてのみでなく、3

次元の分析空間全体に適用することが可能である。切り取られた空間が大きい場合、多くのデータ点が含まれることになるので、強度の積算効果が著しく現れ、実質的にピークのS/N比を大きく改善できる。すなわち、大幅な検出限界の向上、および定量精度の向上が図られる。

選択領域のデプスプロファイル分析：マウスなどのポインティング・デバイス、あるいは前項に述べた画像処理による領域の選択を行い、その領域下におけるデプスプロファイルを生成した。VTR 磁気ヘッド材料の分析例では、センダスト層と下地のフェライト基板の界面は、フェライト基板中の結晶粒の結晶方位によりずいぶん異なることが観察された。選択領域のデプスプロファイルでは深さ方向分解能が通常の方法に比べてよい。

文 献

- 1) C. A. Evans, Jr.: Anal. Chem. 13, 67A (1972).
- 2) S. R. Bryan, W. S. Woodward and R. W. Linton: J. Vac. Sci. Technol. **A3** (6), Nov/Dec, 2102 (1985).
- 3) K. Kajiwara, M. Hayakawa, Y. Kunito, Y. Ikeda, K. Hayashi, K. Aso and T. Ishida: IEEE Trans. on Magnetics **24**(6), 1620 (1988).
- 4) A. Zalar: Surf. Interface Anal. **9**, 41 (1986).