LECTURE NOTE

AES 分析の基本とノウハウ

林 義孝・塩 川 善 郎

日電アネルバ株式会社 〒183 東京都府中市四谷 5-8-1

(1983年12月23日 受理)

The Fundamental and Techniques of AES Analysis

Yoshitaka HAYASHI and Yoshiro SHIOKAWA

ANELVA Corporation

8-1 Yotsuya 5-chome Fuchu-shi, Tokyo 183

(Received December 23, 1983)

The principle and characteristics of AES (Auger Electron Spectroscopy) for surface analysis are described. Next, the fundamentals and techniques of AES analysis are discussed with various examples of practical problems and their solutions. Important points for applications of AES are listed up in the tables.

1. AES の原理と特性

1.1 原 理

Auger Electron Spectroscopy (AES) はその名が示すように仏国の物理学者 Pire Auger の発見した Auger 遷移を利用した電子分光器である。Auger 遷移は Fig. 1 にあるように、原子の電子軌道間の電子遷移の過程において発生する電子の内、電子軌道のレベル差に相当するエネルギーをもつ特定の電子を放出する遷移である。この特定エネルギーを持つ電子は Auger (オージェ) 電子と呼ばれ、この電子のエネルギーを知ることにより発生元の原子が同定できることを利用して、AES が開

発された。

AES は、一次電子線を供給する電子銃と、オージェ電子を含む2次電子を分光するエネルギーアナライザーとで構成され、それらを超高真空領域に保持する真空装置と、試料を真空内で移動するマニピュレーターと、エネルギーアナライザーの出力の S/N 比を向上させるエレクトロニクス等の集合が AES 全体のプロフィールとなる。

1.2 特 性

AES はオージェ電子の発生メカニズムに依存しているためその特性をよく理解しないと分析の目的を達しない場合がある。この項では、AES の特性を記述する。

1.2.1 表面分析

オージェ電子のエネルギーは 2,000 eV 以下の範囲のエネルギーを持っており、主に分析に使用する範囲は～1,000 eV である。このためオージェ電子が試料表面より脱出し分析器に入るためには、試料内を通過する必要がある、このために消費するエネルギーから脱出できる深さが限定されてしまう。この脱出できる深さは 5～30 Å までである¹⁾ ため分析可能領域は極く表面に限られる。

1.2.2 深さ方向分析

1.2.1 の項の表面分析能力はイオンエッチング銃を併用することにより深さ方向分析が可能となる。イオンエ

Fig. 1 Schematic of Auger transition

Table 1 AES 装置の特徴

装 置 名	AES-350	EMAS-II
1 電子ビーム径	最小 3 $\mu\text{m}\phi$	最小 500 $\text{\AA}$
2 電子銃の形式	静電レンズ, CMA に内蔵	電磁レンズ, CMA と分離
3 エネルギーアナライザー	CMA 型 (同軸 2 重円筒静電偏向)	左に同じ
4 深さ方向分析	イオン銃併用	左に同じ
5 2 次元分析の分解能 (形状観察, 面分析, 線分析)	3 μm ・	700 $\text{\AA}$
6 サンプル交換方式	分析室を大気圧とする。	エアロック方式
7 サンプル数	25 mm ϕ 6 個	10 mm ϕ 1 個
8 排気ポンプ	ターボ分子ポンプ	イオンポンプ, チタンサブリメーションポンプ

Fig. 2 Schematic view of AES-350

ッチングによりつくられたクレーターの底を分析していくと深さ方向に分析が進行する。その分解能は 1.2.1 項の脱出深さにて基本的に規定されるが、試料に照射されるイオンビームによるミキシング効果の影響も加味される。分析できる深さはイオンエッチング時間による制約から数ミクロンである。

1.2.3 局所分析

AES は、電子ビーム入射、低速電子出力の機器であるため分析できる 2 次元的分解能が高い。原理的には 300 $\text{\AA}$ 程度までの高分解能が得られるが、信号処理上の制約から 700 $\text{\AA}$ ²⁾ 程度と思われる。

2. AES の装置例

一般に表面分析器は、AES に SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) を組み合わせた複合機となる場合が多いが、ここでは AES が独立して使用される場合を考えることとする。市販されている AES は主にその分析点の大きさを決める空間分解能によって 2 種類に大別される。最小ビーム径が 3 $\mu\text{m}\phi$ までの装置と 700 $\text{\AA}$

Fig. 3 Schematic view of EMAS-II

までの装置とは電子銃の構造が大巾に異なるため装置全体のプロフィールも異なる。ここでは日電アネルバ(株)製の 2 種の装置について説明する。

装置の特徴は Table 1 に示してある。AES-350 と EMAS-II は分析点の大きさが異なる外に排気系のシステムと、試料交換方式も違いがありそれぞれ特色がある。深さ方向の分析を主に考えるなら AES-350 の方が適しており、2 次元的に高分解能を必要とするなら EMAS-II を使用すべきである。両装置の構成図は Fig. 2, Fig. 3 にあるので参照されたい。AES は表面分析装置であるため試料の汚染を防止する必要がある。このため真空装置は 10^{-8}Pa 台の超高真空系で構成されているので、装置全体のベーキングが不可欠である。このため分析室の内部の機構は、150°C 以上のベーキングに耐えることが条件となる。真空ポンプはターボ分子ポンプ、イオンポンプ、チタンサブリメーションポンプが使用されている。Fig. 4, Fig. 5 に両装置の外観を写真で示してある。次章以降の分析例は、すべて以上述べた AES

Fig. 4 Picture of AES-350

装置で行ったものである。

尚、次章以降に述べることの多くは、筆者が日電アネルバ(株)応用実験室に於いて得た経験的な知見であり、必ずしも厳密な追試や理論的裏付けがなされていないことをお断わりしておく。

3. AES 分析の特性

3.1 どのような情報が得られるか

AES によってどのような情報が得られるか、一体何を知ることが出来るかについて整理を行う。

一言で言えば、固体試料の表面層における元素分布に関しての情報が得られる。すなわち、試料の最表面から数ミクロン程度までの深さの範囲内において、試料の構成元素が三次元的にどのように分布しているかを知ることが出来る。例えば IC の試料の場合ボンディング部、配線部、絶縁部等の各場所で深さ方向に Si, Al, O, C 等の各元素がどのように分布しているかを知ることが出来るのである。

分析の特性として問題となるのは、空間分解能、検出可能元素、定量性、最小検出濃度等である。空間分解能、すなわち、分析される領域の大きさは、試料の深さ方向では、 $5\sim 30\text{ \AA}$ (数原子層)、試料の表面、横方向は $700\text{ \AA}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。したがって体積にして最小 10^{-17}cm^3 程度の分析領域を持ち得ることになる。深さ方向の分解能はオージェ電子自身の脱出深さによって決

Fig. 5 Picture of EMAS-II

まるため、イオンビームによるミキシング効果を別にすれば装置や測定条件に依らず常に一定と考えて実際上さしつかえない。しかし、横方向の分解能は、一次電子のビーム径によって決まるため装置性能や測定条件によって何桁も大きく変化する。またこの横方向分解能を決める一次電子のビーム径は、後に述べる最小検出限界や定量性、測定時間等の諸条件と深く関係している。

検出可能元素は、H, He を除く Li 以上の全元素であり、すべての元素のオージェ電子は固有のエネルギー値を持つため、オージェスペクトルからの元素同定は容易である。また全元素にわたって検出感度はほぼ一定であり、その差は最大約 20 倍以内に入っている³⁾。

定量性すなわち、元素濃度の分析値の正確度については、一般に試料の構成元素や分析方法によって大きく変わるが、例えば、鉄鋼、半導体の試料で、既知濃度の標準試料による検量線を使った場合、相対誤差で $\pm$ 数 % 程度とすることが出来る。しかし、標準試料がない場合や、アルカリ金属、ハロゲン元素等分析中に変化しやすい元素を多く含んでいる場合、また、絶縁物でチャージアップしやすい試料の場合、相対誤差で $\pm 20\sim 30\%$ 程度となり、最悪 $100\sim 500\%$ 程度となることもある。

最小検出濃度すなわち、検出可能な微量成分の限界は、濃度で言えば $0.1\sim 0.01\%$ 程度である。しかし検出深さは数原子層程度であるため、単原子層の $1/100$ 以下の微量元素の検出が可能であることになる。また、横方向の検出領域(ビーム径)を μm 以下に出来るため原子数で言えば最小 $10^4\sim 10^5$ ケ程度までの非常に微量の元

Table 2 AES の分析特性

空間分解能	深さ方向: $5\sim 30\text{ \AA}$ 横方向: $0.07\sim 5\text{ }\mu\text{m}$
検出可能元素	H, He を除く全元素
定 量 性	$\pm 5\sim \pm 30\%$
最小検出濃度	$0.1\sim 0.01\%$ (0.01 単原子層以下)

素の検出が可能であることになる。したがって、AES は一様に分布している微量成分に対しては、それほど高感度とは言えないが、局在化している微量成分に対しては極端に高感度であると言える。以上述べた AES の特性を **Table 2** にまとめた。

3.2 他の表面分析装置との比較

表面分析装置としては AES 以外に ESCA, SIMS がよく知られている。

ESCA は、元素の結合エネルギーの値を測定出来るため元素同定だけでなく、元素の結合状態に関する情報を得ること（状態分析）も可能である。しかし励起源として X 線を使用しているため、横方向の分解能が 2~10 mm 程度と非常に悪く場所を限定した分析（局所分析）が出来ないこと、また、そのためにエッチングの一様性の問題も絡んで深さ方向分析の精度が悪くなることなどが欠点となっている。

SIMS は、最小検出濃度が非常に低く、元素によっては ppb オーダー⁴⁾ までの検出が可能である。しかし、元素のマトリックス効果が激しく定量性が非常に悪いことが欠点である。

AES と ESCA, SIMS の比較を **Table 3** にまとめた。これらより分かるように、AES の得意な分析としては①局所分析、②深さ方向分析、③定量分析であり、逆に不得意な分析としては、微量分析（一様に分布している場合）と状態分析である。したがって、分析目的に応じて分析装置を選ぶのは当然のことながら、もし AES により分析を行う場合には、上記の長所をうまく生かすべきである。

3.3 AES に適した試料

AES は固体試料分析法ではあるが、どんな試料に対しても分析が可能とは限らない。分析が正しく行われるための試料の基本的必要条件は

- ① 真空中においても変化しないこと
- ② 電子線照射によって変化しないこと
- ③ 導電性があること

Table 3 AES, ESCA, SIMS の分析特性比較

	AES	SIMS	ESCA
定 量 分 析	○	△	○
微 小 部 分 析	○	△	×
深さ方向分析	○	○	△
化学状態分析	△	×	○
微 量 分 析	△	○	△
高 速 分 析	○	○	△

の3点である。

この①については2つの内容を含んでいる。1つは真空中で試料中の分析しようとしている成分が変化しないことであり、もう1つは分析装置を正常に働かせるために試料自身の蒸発及び脱ガスがあまり多くないことである。

②については通常 数 keV, $10^{-9} \sim 10^{-6}$ A, $10^4 \sim 10^7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の電子線照射に対して表面単原子層レベルにおいて成分の変化のないことを意味している。

③については測定の原理から考えれば試料がチャージアップしないために絶対に必要な条件はずである。しかしながら実際には試料から放出される2次電子の影響等により、測定条件を選ぶことにより絶縁物であっても問題なく分析が行える場合も多く、必ずしも絶対的な条件ではない。

ではどのような試料が AES に適しているか具体的に例を挙げていく。まず鉄鋼関係の試料は、ほぼすべて上記の条件を満足しており問題がない。半導体関係の試料も、ほとんどすべて分析が可能である。絶縁性の保護膜がある場合でも測定条件を選ぶことにより分析が行える。

セラミック関係の試料は、その成分、形状等により分析の可能、不可能が大きく分かれる。成分の違いは単に試料の絶縁性のみでなく、物理特性（特に2次電子放出率）の違いが大きく影響する。2次電子放出率の高い試料程分析が行ないやすい。一般にアルミナ、ケイ酸のように絶縁性の高い成分の試料でも、スムーズな表面を持つ場合には、2次電子の放出率を高くしてチャージアップさせないような測定条件を得やすいため、分析が可能である場合が多い。しかし、表面に凹凸がある試料の場合、分析は難しくなり、粉末状の場合は殆んど不可能となる。触媒関係の試料も殆んどセラミックと同じような状況である。

有機物、生体の試料は上記基本条件の3つとも満足しない場合が多く、一般に分析は難しい。しかし、ゴムや歯の分析例等もあり、特定な試料には適用も可能である。

4. AES の基本分析法

4.1 点分析法（表面分析・局所分析）

点分析は、電子ビームを試料上の一点に固定し、そこから放出されるオージェ電子のエネルギー分布曲線、いわゆるオージェスペクトルを測定することにより、その場所に存在する元素を知る方法である。このスペクトル中のオージェピークの位置（エネルギー値）から含まれている元素を、又オージェピークの高さからその量を読

み取ることになる。この点分析法は、AES における最も基本的な分析方法であり、他のすべての分析法もこれを出発点としている。

この点分析をイオンエッチングしていない試料上で行なえば、最表面分析となり、又ビーム径を小さく絞り特定場所のみの分析を行なえば局所分析となる。局所分析の場合には分析希望点をさがし出し、そこに限定してビームを当てることが出来るように試料形状の拡大像 (SEM 像：2次電子像又は吸収電流像) 観察機構が必要となる。Fig. 6 に点分析のデータを示す。

Fig. 6 Auger point analysis

Fig. 7 Auger line analysis of As, In and P

SEM image (x400) of special steel

Auger image (x400) of P

Fig. 8 Auger area analysis (Mapping) of special steel

4.2 線分析, 面分析法

線分析は電子ビームを試料上のある一直線上に沿って移動させ、それに同期させて記録系の X 軸を動かすとともに、Y 軸にある特定元素のオージェピークの強度を測定することにより、ある特定元素のその直線上の濃度分布を知る方法である。得られたプロファイルの高い所程、濃度が高いことを示している。試料上の位置との対応をとるために、通常 SEM 像と 2 重写しに記録することが多い。

面分析は、線分析を面に拡張し、オージェ強度を明るさにして測定したものである。SEM 像は 2 次電子の強弱をコントラストとして形状の像が描かれているが、面分析の場合はある測定元素の濃度をコントラストとして元素分布の像を描いたものとなり、オージェ像、オージェマッピングと呼ばれている。

Fig. 7, Fig. 8 に線分析・面分析のデータを示す。

4.3 深さ方向分析法

深さ方向分析は、試料を Ar 等のイオンでボンバードしてエッチングを行ないながら、ある特定元素のオージェピーク強度を測定するものであり、線分析を試料の深さ方向に行なったものに相当する。エッチングを一時中断し、全元素の分析 (点分析) や元素分布測定 (線分析・面分析) を繰り返し行うことも可能である。この方法により、複数元素の深さ方向分布や 3 次元分布を知ること

Fig. 9 Auger depth analysis

Table 4 Auger peak energies

Fig. 10 Auger spectra of Fe, Sn, Pt

が出来る。**Fig. 9** に深さ方向分析のデータを示す。

5. AES 分析のノウハウ

5.1 元素同定のノウハウ

オージェスペクトルから、そこに含まれている元素を読み取ることは最も基本的かつ重要な作業である。すべての元素のオージェピークの位置、すなわちエネルギー値は測定によりすでに求められている。各元素のオージェピークは唯一のピークを持つのではなく、いくつかのサブピークを持つのが普通であり、またそれぞれのピークは特徴ある形状をしている。そこで元素同定作業の便宜をはかるため全元素のオージェピークのエネルギー値を示す表と、それぞれ単体元素 100% 試料より得られたオージェスペクトルをまとめた標準オージェスペクトル集が用意されている³⁾。

Table 4 にオージェピークのエネルギー値を示す表を、**Fig. 10** に Fe, Sn, Pt のオージェスペクトルを示す。

元素分布の基本作業は次の手順による。

- ① スペクトルの中で最大のピークのエネルギー値に対応する元素を表より求める。
- ② その主元素の標準スペクトルと得られたスペクトルを比較し、主元素以外のピークを区別する。
- ③ 主元素以外のピークに対応する元素を表から求め、同様にして更にこれら以外のピークを区別する。
- ④ すべてのピークの帰属が明らかとなるまで、以上の作業を繰り返し行う。

以上の手順に従えば、通常の試料では、ほとんど問題なくすべての元素同定を行うことが出来る。

この元素同定のノウハウとしては、次のようなことがある。

第1に、ピークのエネルギー値は、読み取り誤差の他に、装置特性、試料表面のポテンシャル変化により、従来の測定値より 10 eV 程度ずれる場合がしばしばある。そのため、エネルギー値のみでなく、ピークの形状自身も、元素同定を行う際の重要なポイントとなる。例えば、N (380 eV) と Cd (376 eV) はエネルギー値が非常に近いがピーク形状は **Fig. 11** に示すように全く異なっているため明確に区別することが出来る。しかし、この場合両者の差がはっきりと出るように変調電圧 (V_M) 等の測定条件を選ぶ必要がある。Cd の場合、変調電圧を 10 Vpp 以上とすると、ピークの切れがなくなり N と区別出来なくなる。(Fig. 11 は 2 Vpp を使用)

第2に、異なる元素のオージェピークが同じ位置 (エネルギー値) に同時に出現して、2つのピークが重な

Fig. 11 Auger spectra of N, Cd

てしまう場合がある。エネルギー値が完全に一致せず数 eV 程度の差がある場合でも、オージェピーク自身が数 eV 以上のエネルギー巾を持っているため、同様に重なったピークとして測定されてしまい、分離が出来ない。ピークが重なるケースとして、ある元素のサブピークに他の元素のメインピークが重なる場合と、メインピーク同士が重なる場合がある。

前者の場合は、メインピークとサブピークの大きさ比率が変化しないことから、その主元素の標準スペクトルを詳細に比較することにより、重なっているピークを区別、同定することが出来る。但し、まれに化学効果により、ピークの大きさ比率が変化する場合があり注意を要する。N (380 eV) と重なる Ti のサブピーク、F (647 eV) と重なる Fe のサブピークなどがこの例に当てはまる。

後者の場合は、重なっていないサブピークから元素同定を行う。例えば、Si (92 eV) と Pb (94 eV) はほぼ完全に重なってしまうが、Si は 1,622 eV に Pb は 2,187 eV に比較的大きなサブピークを持っているため、このピークにより区別することが出来る。一般に、100 eV 以下には多くの元素のピークが集中しているが、これらの大部分は 1,000 eV 以上にも大きなサブピークを分散して持っている。そのため、これらの元素の同定には、この高エネルギー側のサブピークを利用するのが確実である。**Fig. 12** に Si と Pb のオージェスペクトルを示す。

以上のようにほとんどの場合、サブピークを利用して元素同定が可能であるが、まれに非常に難しい例がある。その1つは B と Cl の組み合わせで、エネルギー値が一致する上、サブピークが存在しない。そこでこの場合はピーク形状より区別するしか方法がない。**Fig. 13** に B と Cl のスペクトルを示す。

第3として、オージェスペクトルの中にオージェ電子

Fig. 12 Auger spectra of Si, Pb

Fig. 13 Auger spectra of B, Cl

以外のピーク（弾性散乱のロスピーク，チャージアップによるゴーストピーク）が混入する場合がある。ロスピークは，電子線のエネルギーが 2~3 keV 以下で出現する場合がある。このピークは，電子線のエネルギーとの差が常に一定であり，電子線のエネルギーを変えると，それに従って全く同じ量だけシフトするのが特徴である。また，ゴーストピークは，絶縁物試料で出現する場合がある。このピークは，チャージアップが原因しているため，電子線のエネルギーの他に，照射電流，ビーム

径等の諸条件が変われば，そのエネルギー値や形状が大きく変化する。これらに対して，オージェピークは，エネルギー値や形状が変化することはほとんどない。チャージアップによりエネルギー値がシフトする場合も，すべてのオージェピークが同じ量だけシフトする。この特性の違いにより，オージェピークと他のピークを区別することが出来る。

その他，元素同定の一般的なノウハウとしては，1枚のオージェスペクトルのみを詳細に検討するのではなく，横方向に分析点を試してみたり，深さ方向にエッチングをしたり，測定条件を変えて試してみたりして，数多くのスペクトルを比較し，総合的に判断するのが必要である。

以上述べた元素同定の基本作業・元素同定のノウハウ及びゴーストピーク，ロスピークの特性の要点を Table 5, Table 6, Table 7 に示す。

5.2 最表面分析のノウハウ

AESでは原理的に最表面の情報のみが得られるため，最表面の分析を行う際に特別な操作を必要とする訳ではない。しかしながら，本来の表面の状態をいかにして維持させるか，また得られたデータがどの程度まで本来の表面の情報を表わしているかについて，十分なノウハウ

Table 5 元素同定の基本作業

- 最大のピークのエネルギー値に対応する元素を表より捜し出す。
↓
- その主元素の標準スペクトルと比較し、主元素以外のピークを区別する。
↓
- 主元素以外のピークを同様にして捜し出し、これら以外のピークを区別する。
↓
- すべてのピークの帰属が明らかとなるまで以上の作業を繰り返す。

Table 6 元素同定のノウハウ

- ① ピークのエネルギー値のみでなく、ピークの形状にも注目する。
- ② メインピーク以外にサブピークを利用する。
(メインピークが重なる場合)
- ③ ゴーストピーク、ロスピークと区別する。

Table 7 ゴーストピーク、ロスピークの特徴

	原因	エネルギー値	ピーク形状
ゴーストピーク	試料のチャージアップ(絶縁物試料)	諸条件により変化する	諸条件により変化する
ロスピーク	弾性散乱よりの損失(3KeV以下のビームエネルギー)	ビームエネルギーに対し一定	一定
オージェピーク	オージェ遷移	試料に対し一定	一定

を持っておく必要がある。

第1に、分析を行うために真空中に置かれた試料表面が本来の表面と同じかどうかと言う問題がある。例えば本来の表面に蒸気圧の高い成分が存在していたとしても真空中では蒸発してしまうため、すでに本来の表面ではなくなっている。また、空気中では試料表面は常に空気成分と吸着、脱離を繰り返してある平衡状態となっている。しかし真空中ではこの平衡が大きくずれている。この問題は、不可逃の問題であるが、データ解釈の際には十分に配慮すべきである。

第2に、分析中の真空度は通常 10^{-6} ~ 10^{-8} Pa であり、空気中の 10^{-10} 以下となっているが、それでも 1cc あたり、 10^6 ~ 10^8 ヶの残留ガスが存在している。もし試料表面が非常に活性で、表面を叩くガス分子をすべて付着させる(付着確率が1)とすると、 10^{-6} Pa では100秒、

Table 8 最表面分析のノウハウ

- ① データの解釈の際に十分な検討が必要。
(←真空にすることにより変化)
- ② 真空の質の向上を計る。
(←残留ガスにより汚染)
- ③ 電子ビームの密度、エネルギーの軽減を心掛ける。
(←電子ビーム損傷)

10^{-8} Pa で 10^4 秒間で表面第一層がすべてガス分子により覆われてしまう計算となる。厳密に考えれば、AESの検出限界が0.01%であることから、 10^{-8} Pa であっても、1秒程度で残留ガスによる汚染(コンタミネーション)の影響が分析データに現われることになり、この問題が非常に深刻であることが分かる。しかしながら、実際には、多くの試料で付着確率は 10^{-1} ~ 10^{-3} である⁵⁾こと、超高真空での残留ガス成分の大部分は AES では検出されない水素であり、その他の C, O 等は1~2桁少ないこと等の理由により、通常の分析においてはそれ程大きな問題とはならない。しかし、C, O 自身の分析、特に表面の C, O の定量分析、微量分析を行う場合には非常に大きな問題となる。

この対策としては、分析室の真空度をよりよくすることだけでなく水素以外の C, O 等の分圧を下げることで、すなわち真空の質をよくすることが必要である。それも到達真空度ではなく、実際に分析を行っている最中、すなわち電子銃等を動作させている時の真空度が重要となる。しかし、このような注意を払っても何桁も改善することは不可能であり、残留ガスの影響を完全になくすることは期待出来ない。

第3として、電子線照射による試料表面の損傷の問題がある。電子線損傷により、表面に存在する成分の脱離、蒸発、拡散等による消失、付着確率の増加等によるコンタミネーションの促進、また酸化、還元等の状態変化などが発生する。例えば、実際の分析中において電子線照射により S, Cl 等が減少し、C, O 等が増加して行くのが度々観測される。また、条件によっては金属 Al が酸化し Al_2O_3 となったり、逆に SiO_2 が還元して Si となったりする。

これらの現象を完全になくすことは先の問題と同様に不可能であるが、より低減するための対策として、電子線のエネルギー、電流、密度を小さくすることが必要である。実際には、エネルギー、電流を何桁も小さくすることは難しいので、密度を小さくする、すなわちビーム径を大きくすることが最も効果的である。例えば、照射電流が $0.1 \mu A$ の時、ビーム径を $1 \mu m \phi$ とすると密度は $10^7 \mu A/cm^2$ にも及ぶが、ビーム径を $1 mm \phi$ とすると $10^1 \mu A/cm^2$ まで小さくすることが出来る。したがって

て、電子線照射の影響を少なくするためには、分析時にビーム径を不用意に絞るべきではない。しかし、SEM像をよりシャープに観察するためにはビームをより絞る必要があるため、分析時のみデフォーカスするか、ビームを走査しながら分析を行うようにするのが実際である。局所分析時のようにビーム径を大きく出来ない場合には、電流を小さくすることの他に、測定方法を工夫し、照射時間をより短かくする等の配慮が必要となる。

以上述べた最表面分析のノウハウの要点を **Table 8** に示す。

5.3 深さ方向分析のノウハウ

AES にとって深さ方向分析は最も重要な応用であり、どのような分析でもこの深さ方向分析が含まれない場合はほとんどあり得ない。この深さ方向分析のポイントは、試料表面をいかにして一様に、汚染せずに、かつ確実にエッチングするかである。そのためにいくつかのノウハウが必要となる。

第1に、分析点すなわち電子線照射点とイオンビーム照射点を完全に一致させる必要がある。一致していない場合は、単にエッチングレートが低下するだけでなく、クレータのエッジを分析してしまうことになり、深さ方向の分解能及び精度の低下を招くことになる。この電子ビームとイオンビームの照射点を一致させることは、深さ方向分析にとって最も初歩的かつ重要な条件でありながら、実際には多くの場合この条件が完全に満たされておらず信頼性のあるデータが得られていないのが現状である。これは、2つのビームを一致させる調整が非常に難しいためだけでなく、装置によってはビーム間の開き角が大きいため、試料分析面の前後位置が異なるだけでその照射点もずれてしまうことに原因している。**Fig. 14** にその模式図を示す。したがって、実際に分析を行う場合には、2つのビームの調整が達成されていること以外に、常に試料分析面の前後位置を1 mm 以

下の精度で再現させることが絶対に必要となる。

第2に、エッチングの際に試料自身を汚染させないことが必要である。汚染にはエッチング用ガスに含まれている不純物や装置の脱ガスの付着、及びスパッタされたホルダ等の粒子の付着の2種類がある。ガス付着の問題は、イオン銃を差動排気方式として分析室へガスが流れ込まないようにするのが理想的である。しかしながら、特に差動排気としなくてもガスの純度を上げること、装置のガス出しを充分行うこと、Ar 等も直接排気することが出来る排気ポンプ（ターボモレキュラーポンプ等）を使用することにより、実質的に差動排気方式と同等とすることが可能である。また、エッチングを行っている最中にオージェ測定を行う、すなわち試料にイオンビームと電子ビームを同時に照射して測定を行う方法をとることによりガス付着の影響を更に低減させることが出来る。この方法は汚染低減の効果以外に、測定時間を短縮出来ること、また時間軸レコーダに繰り返しスペクトルを記録させることにより自動測定が行えること等のメリットがあるため、非常によく利用されている。但し、この方法で唯一注意すべきことは、Al, Si, Mg の試料の場合、イオンビーム励起によるこれらの低エネルギー側オージェピークも同時に観測されてしまい元素同定や定量性を悪くする場合がある。

スパッタされた粒子の付着の問題は、イオンビームを必要以上に大きくしないこと、分析点を見込む近い位置にホルダー等を配置しない（すなわち分析面を最前面とする）ことによりほとんど防ぐことが出来る。

第3に、エッチングの一様性の問題がある。通常は、イオンビーム中央付近のイオン密度が平坦な部分を分析点とすることにより、エッチングの一様性を確保しているが、これだけでは100 Å 以下の深さ方向分解能を得るのが難しい場合がある。例えば、100 Å の分解能を得ようとすると、電子ビームの径が1 mmφ の時は 10^{-6} の、また1 μmφ の時は 10^{-3} 程度のエッチングの一様性が必要となる。したがって、特に電子ビームの径が大きい場合には、エッチングの一様性の要求が非常に厳しくなるので、イオンビームを高速走査させる等の配慮が必要となって来る。

第4として、イオンボンバードによる試料表面損傷の問題がある。この場合は、電子ビーム損傷の場合と異なり、ある深さまでの成分が混ざりあったり（ミキシング効果）、表面に存在していた元素を埋め込んだり（ノックオン効果）することにより、深さ方向の分解能、精度を低下させることになる。通常使用されている数 KeV のエネルギーの場合は、これらの効果の及ぶ深さは100 Å 以下と考えられているが、より厳密な測定の場合には

Fig. 14 Schematic position of electron and ion beams

Table 9 深さ方向分析のノウハウ

- ① 分析点とイオンビーム照射点を一致させる。
- ② 試料の汚染を避ける。
- ③ 一様にエッチングを行う。
- ④ イオンエネルギーをなるべく下げて使用する。
- ⑤ イオンビームの入射角をなるべく小さくする。

1 KeV 以下とするのが望ましい。

第5として、イオンビームの斜め入射による深さ方向分解能の低下の問題があるが、これについては、5-5 の最後に説明する。

以上述べた深さ方向分析のノウハウの要点を Table 9 示す。

5.4 局所分析（点分析）のノウハウ

局所分析の際に必ず頭に入れておかなければならないことは、ビームの最小径と照射電流及びスペクトルの S/N の相互関係である。電子ビームの最小径： D は、原理的に、その照射電流： I_p に応じて決定され、おおざっぱに $D \propto \sqrt{I_p}$ の関係がある。例えば、電磁型レンズのかなり理想的な電子銃を持ったオージェ装置の場合、照射電流 10^{-6} A でビーム径 $1 \mu\text{m}$ 、また 10^{-8} A で $0.1 \mu\text{m}\phi$ 程度となる。また照射電流とオージェピークの S/N は、 $S/N \propto \sqrt{I_p}$ の関係にあり、一般的な条件で、照射電流 10^{-6} A で S/N は 10^2 程度である。したがって、ビーム径を小さくすれば、必然的に S/N は劣化し、おおざっぱに $D \propto S/N$ の関係となる。そのため、最終的には、ビーム径が $1 \mu\text{m}\phi$ で S/N が 10^2 、 $0.1 \mu\text{m}\phi$ で 10^4 程度になるのが、一般的な状況である。

その反面、実際に $0.1 \mu\text{m}\phi$ のビーム径では、 $0.1 \mu\text{m}\phi$ の大きさの微小物を分析することは出来ない。SEM 像によりその微小物を確認し、ビームの位置決めを行うためには、その微小物が鮮明に見える程度のビーム径（分解能）すなわち $1/5 \sim 1/10$ の大きさのビーム径が必要となる。これらのことより、S/N が 10^4 程度の条件で、確実に分析が出来る微小物は $0.5 \sim 1 \mu\text{m}\phi$ 程度であることが分かる。このことから AES によるサブミクロン分析がそれ程容易ではないことが理解出来る。そこで、局所分析のノウハウとしては、このビーム径と S/N の関係をより改善することが主眼となる。

第1に、検出系側の改善策として、測定時間を長くし時定数や加算の効果によりノイズを低下させること、変調電圧を大きくしエネルギー分解能を犠牲にしても信号を大きくすることなどが行われている。

第2に、照射系側の改善策として、あるビーム径で最大の照射電流が得られるように電子光学系の最適条件を選ぶこと、SEM 像観察時にはビームを絞り、分析時に

Table 10 局所分析のノウハウ

- ① ビーム径～電流～S/N の関係を常に頭に描いておき分析目的に必要な十分なビーム径を選ぶ。
- ② 検出系の条件を工夫し、S/N を向上させる。
- ③ 照射系の条件を工夫し、そのビーム径で最大電流を得る。

は微小物の大きさぎりぎりまでビームを大きくし照射電流をかせぐことなどが行われている。

以上述べた局所分析のノウハウの要点を Table 10 に示す。

5.5 面分析、線分析のノウハウ

面分析、線分析もビームを絞って分析を行うため、まず局所分析でのノウハウがそのまま必要となる。更に、面分析、線分析に特有なノウハウがある。

第1に、分析を行う全画面で分析感度が等しくなるようにすることが必要である。すなわち、全画面で照射電流が一定で、かつアナライザーの感度が一定となるようにしなければならない。この条件は、特に数百倍以下の低倍率時に問題となり易い。

第2に、信号として利用するオージェピークは、試料の形状や他元素の影響を受けにくいピークを選ぶ必要がある。例えば、Si 中の Al の面分析を行う場合 Al の 67 eV のピークは、Si のサブピークの肩に乗っていること、またバックグラウンドレベル自身が平坦でないため、信号として使用するのはいさぎよく不適当でない。高エネルギー側の 1396 eV の Al のピークを使用すれば、これらの影響を大幅に低減出来る。

第3に、時定数、掃引速度等の測定条件を慎重に選ぶ必要がある。線分析は点分析とほとんど同様で、時定数 300 msec、掃引（測定）時間 300 sec 程度であるが、面分析の場合は大幅に異なり、時定数 3 msec、1 ラインの掃引が 3 sec、1 フレームの掃引（測定）時間が 1,000 sec 程度となる。このような条件を誤ると正しいデータが得られなくなる。それと同時に、面分析では時定数が小さくノイズが他に比べ非常に大きいこと、測定時間が長いことの理由により、S/N の改善や装置の安定性、試料の汚染等により注意を払う必要がある。

その他に重要なこととして試料の形状効果、装置の異方性効果による解釈上の問題がある。オージェ電子電流： I_A と電子線の入射角： θ の関係は、 $I_A \propto 1/\cos \theta$ となっており、斜め入射の場合にオージェ電子が増加することになる。この特性は、SEM 像の信号源である低速2次電子と同じであるため、たとえ元素分布が同様であっても、形状効果によりオージェ像は2次電子と同様のコントラストを持ってしまうことになる。この効果を防ぐ

Table 11 面分析，線分析のノウハウ

- ① 局所分析のノウハウを実行する。
- ② 画面上での分析感度を均等化する。
- ③ 他の影響の受けにくいピークを選択する。
- ④ 最適な測定条件を選ぶ。
- ⑤ 試料形状効果，装置異方性効果を考慮してデータを解釈する。

ためには、コンピュータを使用した特殊な測定が必要である。これは、各分析点において、含まれている全元素による規格化を行い、形状効果を補正する。すなわち、例えば A, B, C の 3 元素を含む試料の場合、各分析点において、 A, B, C のピーク高: H を測定し、 $S_A = H_A / (H_A + H_B + H_C)$ なる式によって求められた S_A を A の信号とするのである。

装置の異方性とは、電子線照射、オージェ電子検出、イオンビーム照射が試料法線に対してずれているため、特定方向のみに試料の凹凸の影響が偏って強調されることを意味している。電子線照射とオージェ電子検出の異方性の影響は、一方の面のみが感度が高くなるため、あたかもその面のみが高濃度となっているかのような結果を与えてしまう。但し、この効果は、凹凸が極端でない限り先の規格化の方法により補正させることが出来る。それに対しイオンビーム照射の異方性の影響は、凹凸の影により、試料が一様にエッチングされないため、一面面の中で場所により深さの異った成分情報を与えてしまうことになる。すなわち影の部分では常に最表面の成分が検出され、影でない部分はある深さでの成分が検出されてしまうことになる。この対策としては、補正法もなく、実際にイオンビームを試料法線に近づけるしか方法がない。

このイオンビームの照射の異方性の問題は、実は面分析だけではなく通常の深さ方向分析において、より深刻な問題となっている。すなわち、この試料の凹凸が電子ビーム径より小さい場合には（表面を研磨した試料以外はほとんど当てはまると考えられる）、このビーム照射範囲内において、同様の現象が起きており、その結果、深さ方向分解能、精度が低下してしまうのである。

以上述べた面分析・線分析のノウハウの要点を **Table 11** に示す。

5.6 定量分析のノウハウ

AES の定量分析には、検量線法、標準試料比較法、感度係数補正法の 3 つの方法がよく利用されている。

検量線法は、分析試料と構成がほぼ同様な数ケの既知濃度試料を測定し、あらかじめ濃度とピーク比（母材元素ピークとの比）の検量線（関係図）を求めておき、未知試料のピーク比をその検量線に当てはめることにより

Table 12 定量分析のノウハウ

- ① 検量線法，標準試料比較法，感度係数補正法のうち、目的に応じた定量方法を使用する。
- ② 測定条件の同一化を確実に 行 う。（装置間の特性の違いに注意）
- ③ 標準試料の表面層の変質に注意する。

元素濃度を知るものである。この方法で注意すべきことは、検量線を作る際の既知濃度試料の取り扱いであり、正確な検量線さえ求められれば、その後はかなり精度のよい定量分析が容易に行えることになる。その点で特に分析試料がほぼ同一種類であるようなルーチン分析に適用している。

標準試料比較法は、分析しようとする元素が 100% の標準試料を未知試料と同時に測定し、そのピーク比から濃度を知るものである。この際、ピーク比のみの単純計算ではなく、バックスキャタ効果、脱出深さ等の補正を行うこともなされている。この方法で注意すべきことは、2 つの試料表面の粗さ、傾きをも含めた測定条件の同一化を確実に 行 う ことである。標準試料を必ず用意しなければならない手間があるものの、比較的正確な定量分析が容易に行えることになる。

感度係数補正法は、すでに求められている各元素の感度係数を使用して、同一スペクトルに現われたすべての元素を補正・規格化して濃度を計算するものである。感度係数表はすでに 2~3 例の発表がある。この方法は、最も手軽ではあるが、定量精度はあまり良くない。これは、バックスキャタ効果、脱出深さ等の補正を行っていないだけでなく、装置間の特性の違いが大きな原因となっている。そこで、同一装置で感度係数を測定し直すことにより、ある程度の改善が期待出来る。

以上述べた定量分析のノウハウの要点を **Table 12** に示す。

5.7 絶縁物分析のノウハウ

絶縁物分析のノウハウは、試料の 2 次電子放出率をいかにして 1 以上とするかがすべてであるとも言える。絶縁物を正常に分析するためには、試料表面のチャージアップを防がなければならないが、そのためには 2 次電子放出率を 1 以上とする必要がある。絶縁物試料に電子ビームが照射されている時、この条件が満たされていれば、照射電流以上の 2 次電子電流が放出されるため、試料面のポテンシャルはプラスとなる。しかし、ホルダー、チャンバー等はアースポテンシャルのままであるため、2 次電子の放出が抑制されるようになり、その結果、試料表面は、数 eV 程度のポテンシャルで平衡することになる。このような平衡状態の場合は、導電試料と

Table 13 絶縁物分析のノウハウ

- ① 試料を傾け、電子ビームの斜め入射を行う。
($\rightarrow \sigma > 1$)
- ② 電子ビームのエネルギーを下げる。(")
- ③ イオンビームを同時に照射する。

全く同じように分析することが出来るのである。

この2次電子放出率は、一般に $1/\cos \theta$ に比例すること、電子ビームのエネルギーが 1 keV 以下で最大となる特性を持っていると考えられるため、試料を傾けて斜めから電子ビームを入射させること、ビームのエネルギーを通常の数 keV より下げて使用することの2つが、絶縁物分析に非常に有効である。特に表面が滑らかな試料の場合、この斜め入射が非常に効果的であり、 $\theta = 80^\circ \sim 85^\circ$ とすることにより、ほとんどの試料の分析が可能となる。しかし、斜め入射の場合、SEM 像が見えにくくなるとともに、分析点の前後位置がずれやすくなるので、注意を要する。電子ビームのエネルギーを下げるのは、非常に手軽な方法ではあるが、ビームの絞りが甘くなり、オージェの感度が低下してくるとともに、弾性散乱ピークやそのロスピークがオージェスペクトルの中に現れてくるので注意を要する。

これらの方法以外に、イオンビームを同時に照射させて中和させる、メッシュをはりその間を分析する等の方法もあるが、常に効果があるとは言えない。また、1,000 Å オーダの絶縁層の下に導電体がある場合、逆にビームのエネルギーを上げて透過させることにより、分析可能となる場合もある。

以上の方法により、オージェスペクトルの測定が可能となった場合でも、ゴーストピークの出現、バックグラウンドレベルの変動、ピークのエネルギーシフトが起きやすい。特に 100 eV 以下の低エネルギー範囲は、ゴーストピークの出現やバックグラウンドレベルの変動が激しいため、ピークの同定や定量にはこの範囲を使用しないのが望ましい。エネルギーシフトは、同一スペクトル中の全ピークのシフト量が同じであることから、まず C, O 等の分かりやすいピークのエネルギー値よりシフト量を調べて、他のピークのエネルギー値を補正することにより、問題なく処理出来る場合が多い。

以上述べた絶縁物分析のノウハウの要点を **Table 13** に示す。

5.8 微量分析のノウハウ

微量分析のノウハウの第1は、S/Nの改善である。S/Nの改善方法としては電子ビームの照射電流の増加及び局所分析時と同様検出系の測定条件の工夫である。照

Table 14 微量分析のノウハウ

- ① 照射電流を増加させる ($\rightarrow$ 信号を大きくする)
- ② 検出系の測定条件を工夫し、ノイズを小さくする。
- ③ 他元素の微小サブピークとの区別を確実に行う。

Fig. 15 Augtr spectrum of Ag

射電流を増せば、その平方根に比例して S/N は向上するが、電子ビーム損傷の面から考えて無制限に増加させることも出来ない。

ノウハウの第2は、他元素のサブピークとの区別である。標準スペクトル集より読み取れるサブピークは1%程度までの大きさであるため、それ以下の微量元素の分析を行う際には必ずしも充分とは言えず、誤って主元素の微小サブピークを微量元素ピークと見なしてしまう危険性もある。例えば、Ag にはメインピークより低エネルギー側のよく知られたサブピーク以外に、500 eV 付近にも微小サブピークを持っており、O (503 eV) とみなしてしまうことが度々ある。(Fig. 15 に Ag のスペクトルを示す。) そこで、あらかじめ主元素 100% の標準試料を使って、微量元素ピーク付近の微小サブピーク有無を確認しておくことが望ましい。

以上述べた微量分析のノウハウの要点を **Table 14** に示す。

文 献

- 1) 染野, 安盛:「表面分析」講談社 p. 136.
- 2) Z. Oda et al: Proceedings of 7th International Vacuum Congress and 3rd International Conference on Solid Surface. p. 2307.
- 3) 日電アネルバ表面分析グループ: AUGER ELECTRON SPECTRA CATALOGUE p. 9.
- 4) 染野, 安盛:「表面分析」講談社 p. 103.
- 5) 富永, 熊谷:「真空の物理と応用」裳華房 p. 130.