オージェ電子マイクロアナリシス法による金属、 半導体組織の研究

早川 和延*・川瀬 進*・岡野 寛*

(昭和50年10月1日受理)

Three Dimensional Characterization of Metals and Semiconductors
by The Auger Electron Microanalytic Method

Kazunobu HAYAKAWA, Susumu KAWASE and Hiroshi OKANO

(Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Kokubunji, Tokyo)

(Received October 1, 1975)

1. はじめに

オージェ電子分析法 (Auger Electron Spectroscopy, AES) 低エネルギー電子回折法 (Low-Energy Electron Diffraction, LEED) などの固体表面計測法の発展とともに、計測対象とされる試料は表面が一様と考えられる試料から、表面に明らかに構造がある試料へと広がりつつある。

低エネルギー電子を信号キャリアとする固体表面計測法には前記 AES, LEED のほかに、X線光電子分光法 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) がある。これらを駆使すれば、表面の元素分析 (AES), 結晶解析 (LEED), 化学結合状態解析 (XPS) に関する情報が得られるので、表面に関する総合的な知見を蓄積する上で極めて有効であると考えられている。さらにこれらの方法を微小領域解析に適用可能にして、「明らかに構造のある試料」の分析からさらに進んで「表面が一様と考えられている」試料の構造を明らかにすることによって、マクロ的にもミクロ的にも表面解析が十分に実行できるようにすることが望まれていると筆者は考えている。

現状: AES と LEED では電子線を一次プローブに使用するに対して、XPSではX線プローブを使う。電子線はレンズによって集束、発散させることが可能なので、プローブの細束化も容易である。AESでは一次電子線によって原子をイオン化し、そのイオン化原子から放出されるオージェ電子が信号になるので、プローブ電子と信号キャリア電子は別物である。したがって励起プローブ

のエネルギー等は、信号電子に対して独立に設定することが許される。これに対して LEEDは低速電子の弾性散乱過程を使用するので、プローブと信号電子は同一物になり、エネルギーも等しい。一次プローブのエネルギーは AES では 1~10 keV, LEED では ~100 eV が採用されることが多い。電子源の輝度などの制約条件をふまえると、現状では 100 eV の細束電子線を作ることは極めて難しい。したがって現段階では、細束化されたプローブが使用可能なのは AES の場合に限定されている^{1),2)}。

微小領域分析が可能な AES を筆者らはとくにオージェ電子マイクロアナリシス法 (Electron Probe Auger Emission Microanalysis, μ -AES) と名付けている。 μ -AES 法は現在 1 $\mu\text{m}\phi$ 前後の面積分解能が達成されていて、半導体デバイス方面での表面、界面モニタ、触媒、公害関連の金属微粉末表面のキャラクタリゼーション、金属腐食などへの応用の関心が高まっている。

本稿では μ -AES 法について実験装置の概要、適用例、 μ -AES 法を使用する上でのプローブ電子、信号電子の挙動について概説することを目的とする。

2. オージェ電子マイクロアナライザ

μ -AES 実験に使用できる AES装置をオージェ電子マイクロアナライザと呼ぶことにする。図1はオージェ電子マイクロアナライザの構造概要を示す。同装置は電子線照射系、イオン線照射系、試料台、円筒鏡面型電子エネルギー分析器³⁾ (Cylindrical Mirror Analyzer, CMA) から構成される。これらの要素が一つの超高真空容器に収められて、使用される。図2は筆者らが試作したオージェ電子マイクロアナライザの外観写真を示す。

* (株)日立製作所中央研究所 (東京都国分寺市東恋ヶ窪1-280)

図1 オージェ電子マイクロアナライザの構造

図2 オージェ電子マイクロアナライザの外観

電子線照射系：図1に示した電子線照射系はタングステンヘアピン熱陰極を使い、電子レンズ、偏向系はすべて電磁型を採用している。これは静電レンズ系に比べて球面収差係数が小さいことが特徴で、その結果、電子線スポット径を静電型に比較して小さくすることができる。この電子照射系を使用して、9 keV、0.3 μA のとき試料表面上での実効スポット径 2 $\mu\text{m}\phi$ (面積分解能に相当) が得られている。真空面では、使用する材料の蒸気

圧、構造から静電型が有利なことはないまでもない。

イオン照射系：電子衝撃型イオン源と一段静電レンズからなるイオン照射系を使用している。真空容器内部に 5×10^{-5} Torr 程度の不活性気体 (主に Ar, Xe) を導入して、イオン源部分でこれをイオン化して、イオン線とする。筆者らの場合試料のごく表面 ($\sim 100\text{\AA}$) の元素分布分析を主に試みているので、イオン線エネルギーは 1 keV、試料表面への入射角 50° 、イオン電流密度は 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度である。この場合のスポット径は約 6 mm ϕ である。イオンエッチング速度は物質によっても異なるが、おしなべて $\sim 10\text{\AA}/\text{分}$ 程度と考えられる。

電子エネルギー分析器：開口角が広く、透過率の高い CMA 型を採用している。試料表面上で一次電子線走査を行なう場合、2 mm 程度位置がずれても信号強度には大きな変動を与えない。 $\mu\text{-AES}$ のように電子線走査に同期してオージェ画像信号をとる場合には、CMA の開口角の広さが有効に作用していると考えられる。

真空系：装置の真空排気はソーブションポンプ、イオンスパッタポンプ、液体チッ素冷却ゲッタポンプを使用して、電子線照射による試料表面汚染を極力少なくする必要がある。試料照射電流は $\sim 10^{-7}\text{A}$ あるので、電子顕微鏡等に比べて数桁大きく、かつ表面分析が目的であるからこの注意はとくに重要である。また系内には不活性ガス、活性ガスを導入してイオンエッチング、表面反応実験も行なうので、残留気体分圧を極力低下させて、分析実験の信頼性、確度を高めるための日常的な保守の努力も欠くことができない。動作中の圧力は $\sim 10^{-9}$ Torr 以下、気体導入時には 10^{-5} Torr になる。以上のように細心の注意を払っても、活性な物質の場合に電子線照射による汚染が無視できない場合がある。このような場合には試料を軽くイオンエッチングすると、汚染は除去され、その後は電子線照射しても汚染は軽減されることが多い。このことから、新規に装着された試料の場合、表面に残留している物質が電子線照射によって凝縮するような機構があるのではないかと推定される。

3. 測定法と分析モード

図3はオージェ電子マイクロアナライザとそれに付属する測定系のブロック図を示す。細束化された一次電子線 ($\sim 1\text{ }\mu\text{m}\phi$) を偏向コイルによって走査しながら試料表面に照射する。この照射点から散乱、放射された電子は CMA を介してエネルギースペクトルに変換される。CMA からロックイン増幅器までは Harris⁴⁾ が開発した微分法スペクトル測定法と原理的に同じで、出力信号はエネルギー分布曲線の微分型式 $dN(E)/dE$ になっている。この操作によって電子線励起にもとづく二次電子、

図3 オージェ電子マイクロアナライザと測定系、表示系の概要図

後方散乱電子等のバックグラウンド成分の除去と、S/N比改善、スペクトル形状の改善、迅速測定などを可能にしている。

この方法で得られるオージェ電子エネルギースペクトルは、①X-YレコーダまたはCRT上にエネルギースペクトルとして表示すること、②任意のスペクトル線の強度をCRTの輝度変調信号としたオージェ電子放射顕微鏡像（以下オージェ像）表示などに使用される。②のモードは以下に述べる手順によって実行される。①で測定されたスペクトル線の中の任意の一本に相当するエネルギーをもつ電子だけがCMAを通過するように外円筒電極の掃引電圧を固定する。この条件下で、ロックイン増幅器から得られる出力信号をCRTの輝度信号として、一次電子線の試料表面上での走査とCRTスクリーンの輝点走査を同期させて輝度変調画像を得る。これがオージェ像に相当したものになる。オージェスペクトルに観察される全てのラインについて上記のオージェ像測定を行なうことによって、試料表面に存在する各種元素の二次元的元素分布を得ることができる。このモードでは表面元素分布の拡大顕微鏡像が得られることが特徴で、現在のところ1000~3000倍の顕微鏡像を得ることができる。

分析モード

オージェ電子マイクロアナリシス法で実用とされている分析モードは、

- ①微小領域分析法
- ②二次元素分布分析法
- ③三次元素分布分析法

に分けられる。②は前項で述べた内容に相当するので、ここでは①、③について詳しく述べる。

微小領域分析：図3に示した測定系で、一次電子線照射によって試料内に生成される試料吸収電流をCRTの輝度信号として使用して、吸収電流像をCRTスクリーンに表示する。この吸収電流像から分析点を選んで、その位置に一次電子線を固定して照射して、前項①のオージェ電子エネルギースペクトルの測定をする。以上が微小領域分析の手順である。試料吸収電流は後述するように表面近傍の元素分布に依存して変化するので、吸収電流像のコントラストは元素分布に関係したものになっている。このため吸収電流像で分析点を選ぶことによって、表面の構造（元素、幾何学的）に関連づけた元素分析が可能になり従来法AESに比べてその有用性は極めて高いものになる。また吸収電流像の代わりに、二次電子像等を使うことも可能である。

三次元素分析法：前項②に述べた二次元素分析法と試料表面のイオンエッチング法を併用して、試料の最初の表面に平行な層毎の二次元素分布解析を行なう。これを何層かにわたって実行すれば、表面層に存在する各種元素の三次元的分布プロファイルを得ることができる。

4. 応用例

4.1 アルミニウム微細パターン

シリコン基板上にアルミニウムの微細パターンがある試料について、微小領域分析および二次元素分布分析の結果を示す。試料はアルミニウムパターンをリン酸系の化学研磨液で洗滌し、その後十分に水洗したものを使用した。

図4は微小領域分析結果の例で、試料吸収電流像内の矢印と番号がそれぞれ分析点の位置とオージェスペクト

図4 Si基板上 Al 微細パターン試料のオージェ電子マイクロアナリシス (微小領域分析), 試料吸収電流像内の矢印は分析点の位置を示す. $E_p = 9 \text{ keV}$

ルチャートを示している. また図4に認められるオージェスペクトル線とそのエネルギー, 遷移過程を表1にまとめておく. 4枚のオージェスペクトルチャートで酸素はともに強く, Al, Si, P は測定点毎に強度の変動があり, また酸化にもとづくケミカルシフトも観察されている. またチャート③には C, N が観察される. この分析点は Si 基板が露出した個所に相当している.

図4に観察される Si, Al, P, O のオージェスペクトル線を使用して, オージェ像を記録した結果を図5に示す. 同図の最左端は試料吸収電流像で, これと図4の吸収電流像を比較すると分析領域はほぼ同一であることがわかる. またこれらのオージェ像で白い部分は該当する元素がリッチに存在することを示している.

まず Al-, P-オージェ像について両者の関係を述べよう. P-オージェ像のパターンで白い部分は, Al-オージェ像では白さがいく分減少したパターンに相当すること

表1 オージェ電子エネルギー spektル の同定結果

検出元素	遷移名	エネルギー値
Al (AlO_x)	LMM	58 eV
Si (SiO_x)	LMM	78 eV
Si	LMM	92 eV
P (PO_x)	LMM	110 eV
P	LMM	120 eV
C	KLL	272 eV
N	KLL	381 eV
O	KLL	510 eV

が, パターンの形状および相互の配置関係から明らかである. また Al-オージェ像で白さが最も高い部分に相当する個所は, P-オージェ像では暗くなっている. このような Al-, P-オージェ像のコントラスト関係と, オージ

図5 図4と同一試料のオージェ電子マイクロアナリシス（二次元元素分布解析） $E_p = 9 \text{ keV}$

信号放射特性から、この試料の Al パターン上の元素分布を推定できる。すなわち比較的幅の広い Al パターン上には P が存在し、幅の狭いパターン部には P が殆ど存在しないことがわかる。Al-パターン上の P 層の存在する部分では、Al-オージェスペクトル線が P 層のために減衰されて Al パターンの白さが低下している。これらのオージェ像で、輝度変調信号には単体からのオージェスペクトル線とケミカルシフトの部分は分離して表示されていない。したがって P-, O-オージェ像のパターンの比較から、Al-パターン上の P は大部分酸化物と見なしてよいと考えられる。P 層がない Al パターンの部分と P 層がある部分の O-オージェ像の白さを比較すると、後者の部分での白さがきわだっていることから、このように推定されるわけである。また Si-, Al-オージェ像を比較すると白さのパターンは相互補完的な関係にあることがわかる。この試料は本項の最初に述べたように、Si 基板上に Al の微細パターンがあるので、Si-, Al-オージェ像のコントラストが図5のようになることは当然の結果であり、元素分布とオージェ像コントラストが一对一の対応関係にあることも示している。

つぎに試料吸収電流像のコントラストについて簡単に述べよう。この像で Al パターンが露出した部分は暗いコントラストを示している。すなわちこの部分では吸収電流が少ないことを示している。P 層のある部分は中間

のコントラストを示すとともに、表面に多数の幾何学的凹凸が存在することを示すパターンになっている。このように Al パターン部について表面に異種元素の層が存在すると、試料吸収電流像コントラストもそれによって変調を受けるわけで、予めオージェ分析結果と吸収電流像コントラストの関係を把握しておけば、吸収電流像のコントラストからも元素種を推定することは不可能ではない。

図6 鉄圧延板試料のオージェ電子エネルギースペクトル, $E_p = 9 \text{ keV}$

図7 図6と同一試料のオージェ電子マイクロアナリシス（三次元元素分布解析），9 keV

以上 Si 基板上的 Al パターンについて，微小領域オージェ分析，および二次元元素分布分析結果を述べた．微小領域分析法は表面に幾何学的形状変化の大きい試料，絶縁物のため帯電効果が高い試料にも適用可能なので，分析法としての普遍性が高いことが特徴である．しかし一点一点の測定であるため広い範囲にわたる元素分布の変化を調べる場合には，測定に要する時間が長くなる．このような場合には元素分布を画像表示するオージェ像表示の手法が適していることはいうまでもない．

4.2 三次元元素分布分析例

図6は鉄圧延板を試料にして記録されたオージェ電子エネルギースペクトルを示す．このチャートには7種類の元素から放射されたオージェスペクトル線が観察されるが，これらを CRT の輝度信号として使用して記録されたオージェ像を図7に示す．組写真の上部に記入された時間は隣接するオージェ像を記録する際のイオンエッ

図8 図7の三次元元素分布解析にもとづいて構成した試料内の三次元元素分布プロフィール

ティング時間を示す．イオンエッチングは Ar^+ イオン線，1 keV， $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，試料表面への入射角 50° で行なわれている．この条件でのエッチングレートはだまかにいって $15\text{\AA}/\text{分}$ と推定される．

図7に示された7種類のオージェ像と，それらのイオンエッチングに伴う変化から，この試料の観察部の元素分布はかなり複雑な様相を示している．これらの分布の相互関係を示すために，図7のオージェ像の右上角と左下角方向の対角線に沿った深さ方向断面の元素分布プロフィールを図8に示す．

図7の左縦列にあるオージェ像は試料の最初の表面の元素分布に相当するが，Cが少なかった部分にはO，N，B，Sなどの分布が観察される．またSiの分布が一部これにかかっている．イオンエッチングを行なうと元素分布パターンはCおよびOでドラスティックな変化を示す．C-オージェ像では最初の表面にはCが少なかった部分にCの塊が突如観察され，Oについては逆に穴になっている．この変化はイオンエッチングをわずか2分間行った後に観察されたもので，エッチングによって除去された層の厚さはたかだか $30\text{\AA}$ と推定される．

この観察例からもわかるようにオージェマイクロアナリシス法は表面層の三次元分布分析を行なうときに，従来法にない厚さ分解能と面積分解能の威力を発揮するわけで，この分析モードは将来広く使用され，表面層の元素分析法の中核になっていくと期待される．

4.3 オージェ像のコントラスト

元素分布コントラスト：図5，図7に示したオージェ像のコントラストは，元素からのオージェ信号放射と，それらが試料内での運動過程で受ける非弾性散乱による

図9 結晶方位に依存したオージェ像のコントラスト

エネルギー損失にもとづくスペクトル線からの外れ——信号の減衰——のバランスの上に成立っている。放射源の数が多く、それが表面近傍にあればオージェ像には明るいコントラストとして反映され、また信号レンジよりも深い部分にあればオージェ像には何の痕跡も与えない。とくに後者の信号減衰の効果が図7に示した三次元分析の場合、元素分布パターンの急激に変化に対しても応答しうる特性を与えていることになる。このようなコントラスト形成上の特徴は、従来特性X線を信号とするEPMA*では信号レンジが1μm以上あるので期待することはできない。

結晶方位コントラスト：オージェ像のコントラスト形成要因には前項の元素分布にもとづくもの（これが第一であることは言うまでもない）の他に、同一の元素から構成される試料でも結晶粒に依存してコントラストが作られる場合がある。図9はその1例で銀多結晶板を試料にした場合の試料吸収電流像とAg-オージェ像を示す。オージェ像記録中の試料表面の汚染を最小にするために、常時試料表面をAr⁺イオン線(1keV)でイオンエッチングしながら像記録を行なった。

図9の試料吸収電流像で濃淡のコントラストは試料表面に現われた結晶粒の結晶学的方位が異なるために生じたものである。このコントラストに対応してオージェ像にも結晶粒毎の濃淡コントラストがあることがわかる。この場合のAg-MNN線の強度変動は6%程度で、10%を超えることはない。吸収電流像とオージェ像のコントラスト形状の比較から、ここに示されたオージェ像のコントラストは結晶粒に依存したものであることは明らかである。

μ-AES法では一次電子プローブ径が1μmφ程度になるので、金属試料の結晶粒よりもプローブ径が小さくなる場合も少なくない。従来法AESでは100μmφ以上のプローブを使っていたので、結晶粒によるオージェ放射

強度の変動を考慮する必要はほとんどなかったが、プローブ径が小さくなれば当然この効果を考慮する必要がある。

オージェ像に結晶粒コントラストが生ずる原因には、①プローブ電子の結晶粒による回折効果、②信号オージェ電子の結晶粒毎の回折効果の2つが考えられる。図9の試料で、CMAを二方向に配置して、各CMAから得られるAg-MNN信号によるオージェ像のコントラストを比較すると、試料面積の40%の領域でコントラストの変動が観察されている。この事実は放射オージェ強度に方向依存性が顕著に現われていることを示している。この点は②の機構の重要性を示唆するものであるが、①の効果もかなり大きくいっているはずである。

4.5 コンタミネーション

図10は一次電子線をラスタ走査しつつ試料に照射した際に観察された炭素コンタミネーションの例を示す。試料は錆のある鉄圧延板を使用した。まず試料表面上の100μm角領域に一次電子線をラスタ照射して、その後照射領域を500μm角に広げてオージェ像を記録した。同図の左縦列に示したオージェ像のうちC-像の中央部に、炭素リッチな正方形領域が観察される。この部分が最初の100μm角領域ラスタ走査によって発生した炭素コンタミネーションである。Fe-オージェ像でこの領域に相当する正方形部分では暗くなり、Fe-オージェ線強度が減衰していることが示されている。O-オージェ像にもわずかではあるが同様な傾向が認められる。このような炭素コンタミネーションはイオン線を数分間位照射す

図10 オージェ像とコンタミネーション

* Electron Probe Microanalysis.

(a) オージェ電子分析法による深さ方向元素分布

(b) 試料吸収電流値の変化

図11 深さ方向元素分布と試料吸収電流の関係, $E_p = 9 \text{ keV}$

れば完全に除去される。また一度取除けば、汚染再発生の程度はかなり小さくなる。

またC-オージェ像の炭素コンタミネーション領域内をくわしくみると、明るさが低い部分が斜め方向に存在している。これは丁度O-オージェ像の明るい部分と形状が完全に一致している。このことは炭素コンタミネーションの程度が下地物質の化学的組成と密接に関係することを示唆している。オージェ像観察によれば金属酸化物の場合、炭素コンタミネーションは極めて少ないことが分っている。

4.6 試料吸収電流の特性

図5に示したアルミニウム微細パターンの試料吸収電流像コントラストは、Alパターン上に存在する元素の種類に依存してかなり変化することはすでに述べた。本項では金属多層膜を試料にして電子線励起によって発生する試料吸収電流の変化とAES法による深さ方向元素分布プロファイルとの関係について実験結果を示そう。

図11(a), (b)は3000Å程度の厚さのAu層の下にNi, Cr等の層がある多層膜試料に、9 keVの電子線を垂直に照射する条件でAES深さ分析と、試料に流入する電流量を同時測定したものである。イオンエッチングは Ar^+ イオン線、1 keV, 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 入射角 50° で行なっている。

図11の結果で試料吸収電流が増加傾向を示し始めるのはイオンエッチング200分後で、その後勾配を増しながら290分後に飽和する。この変化傾向は多層膜の構造と密接な関係をもっている。

試料に電子線が照射されると、試料内の原子イオン化と散乱電子と二次電子の放出がおこる。試料吸収電流はこれらの過程を中和するように生成される。この場合、イオン化原子の深さ方向分布の先端が多層膜の界面に接触すると、イオン化確率の相違があるために試料吸収電流に変動が生じる。図11(b)で吸収電流の増加傾向が始まる点は、イオン化原子の深さ方向分布の先端がAu/Ni-Cr界面に接した場合に相当している。したがってAu層での吸収電流レンジはイオンエッチング時間にして90分、厚さ推定値では1100Åに相当する。イオンエッチングによってイオン化原子分布が界面より深く侵入するようになると、吸収電流は急激に増大し、Au層がなくなるとこれは飽和する。

図11(a), (b)の結果は試料吸収電流の大きさが元素分布プロファイルに密接に関係することを示している。そのレンジは9 keVの場合1000Å程度あるので、AES法の10 Åの厚さ分解能を補佐して、1000Å程度の深さに異物が存在するのを推定するのに有効に活用しようと考えられる。

表2 各種分析機能の特性 (* タングステンヘアピンフィラメントの場合)

機能	特性	一次ビーム電流 (A)	面積分解能* (μ)	厚さ分解能 (Å)	分析感度 (原子層)	分析所要時間 (分)
微小領域分析		1×10^{-8}	0.3	~10	1/100	0.1~5
二次元分析		3×10^{-7}	1~2	~10	1/10	1~4
三次元分析		3×10^{-7}	1~2	~10	1/10	(1~4) × (くり返し回数)
SEM像		$\sim 10^{-11}$	0.01	—	—	<1

図12 オージェ電子マイクロアナリシス法の現状と将来

5. μ -AES 法の現状と評価

図5, 図7, 図9, 図10に示したオージェ像は,

絵素数: 500×500

交流振動周波数: 30 kHz

積分時定数: 1 ミリ秒以下

一次プローブ電流: $\sim 10^{-7} \text{A}$

の記録条件で, 一画面約250秒で記録している. この条件では1絵素に入る振動波数30である. また画像記録が

可能な試料面積——オージェ電子放射点の移動に伴う信号電子の CMA 透過条件の変化——は最大 $2 \text{ mm}\phi$ である.

表2は μ -AES 法の諸分析特性をまとめたものである. また分析特性と分析機能の現状と当面する課題を図12に示す. 従来法 AES をマイクロプローブ化することによって, 分析機能面で多くの特徴が与えられたことが分るであろう. このような特性を活用すれば, 金属, 半導体, 微粒子 (固体触媒, 公害関係) などの表面のキャラクタリゼーションに利用されるものと考えられる. なお本稿で示した μ -AES データに定量的検討を加えるためには, 固体からのオージェ電子放射機構に関する知見が必要である. 本稿ではこれにふれる余裕がなかったので, 文献5を参照していただきたい.

〔文 献〕

- 1) N. C. MacDonald, J. R. Waldrop: Appl. Phys. Lett. **19** (1971) 315.
- 2) K. Hayakawa, H. Okano, S. Kawase, S. Yamamoto: J. appl. Phys. **44** (1973) 2575.
- 3) P. W. Palmberg, G. K. Bohn, J. C. Tracy: Appl. Phys. Lett. **15** (1969) 141.
- 4) L. A. Harris: J. appl. Phys. **39** (1968) 1419, J. Vac. Sci. Technol. **11** (1974) 23.
- 5) 早川他: 表面 **12** (1974) 518, 触媒 **17** (1975) 9, 応用物理 **44** (1975) No. 12.