表面分析の基礎 (3)

吉 原 一 紘^{*1}

Basis of Surface Analysis (3)

Kazuhiro YOSHIHARA^{*1}^{*1}Omicron Nanotechnology Japan Inc., 5-30-15 Kamata, Ota-ku, Tokyo 144-0052, Japan

(Received August 20, 2012, Accepted November 24, 2012)

3.6 オージェ電子分光法

オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy: AES) は、細く絞った電子線を固体表面に照射し、オージェ効果により発生するオージェ電子のエネルギーと強度を測定することにより、固体表面に存在する元素の種類と量を同定する方法である。電子ビームは細く絞ることができるため、表面の局所領域の解析が可能であり、固体表面の組成分析法として広く用いられている。さらに、電子線を走査することにより、線分析や面分析ができるとともに、イオンでスパッタリングすることにより表面から内部に向かっての組成の変化を計測することも可能である。

3.6.1 原理

オージェ (Auger) によって発見されたオージェ電子は図13に示される発生過程によって真空中に放出される電子である。図13は金属の内殻のエネルギー準位を模式的に表している。入射プローブとして、電子、光、イオン等の粒子線が試料にあたった場合、図13に示すように試料の内殻準位 (K 殻) の電子が励起されて空準位が出来たとする。ただし、入射プローブとしては、局所分析が容易なことから、通常は電子線が用いられる。そしてこの空準位を埋めようとして、上の準位 (L 殻) に存在する電子が K 殻に移る。この準位間のエネルギー ($E_K - E_{L_1}$) は特性 X 線として放出されるか、または他の L 殻電子 (エネルギー準位: $E_{L_{2,3}}$) に与えられて

図13 オージェ電子の発生過程。

その電子が励起され、原子外に放出させるために使われるかのどちらかになる。後者の電子の放出過程を KLL オージェ遷移、放出された電子を KLL オージェ電子という。このときのオージェ電子のエネルギー E_A は簡単には次式のように書ける。

$$E_A = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} - \phi_{\text{analyzer}}$$

ここで ϕ_{analyzer} はエネルギー分析器の仕事関数である。試料とエネルギー分析器は導通をとり、同一のフェルミ準位にしておく。試料から発生したオージェ電子のエネルギーはエネルギー分析器の真空準位を基準として測定される。オージェ遷移にはこのほかに LMM, MNN 等の遷移がある。

上式に含まれる結合エネルギーの値は元素によって決まった値であるため、オージェ電子のエネルギーも元素固有の値となる。したがって、試料から放出されるオージェ電子のエネルギー値を測定することにより、試料の構成元素を同定する事ができる。また、その数を信号強度として測定することにより、試料の化学組成を求めることができる。ただし、オージェ電子の発生には内殻準位間の遷移を利用するため、H と He からはオージェ電子が発生せず分析することはできない。なお、Li の場合は KVV 遷移 (V は価電子帯) によりオージェ電子が発生する。元素の内殻準位は元素の結合状態によっても変化するので、元素の化学結合状態を判別することも可能である。

多くの物質のオージェピーク位置は既に測定されてハンドブック⁹⁾になっているので実際に計算で求めることはまず必要ない。ただし、ハンドブックを参照する際には、化学結合状態などにより、ピーク位置が移動することがあることを考慮する必要がある。

3.6.2 電子の脱出過程

AES は固体の中で発生した電子が、固体表面から真空中に放出されるときに、その電子のエネルギーと信号強度を計測することにより、固体表面の情報を得る分析法である。しかし、固体内で電子が移動するときには移動経路にある原子の電子や表面に存在する非局在化した電子と相互作用する。相互作用の仕方には、電子の進行方向を変えるだけの弾性散乱と、エネルギーのやりとりをする非弾性散乱とがある。固体内で発生した電子が固体表面に出てくるまでにはこのような散乱過程を経る。

電子が固体内を移動するときに非弾性散乱が生じると、元

^{*1} オミクロンナノテクノロジージャパン(株) (〒144-0052 東京都大田区蒲田 5-30-15)

の電子のエネルギーよりも低い運動エネルギー側に様々なエネルギーを持つ電子が生じるが、これらの電子は明瞭なピークにはならない。一度も非弾性散乱を受けずに、真空中に放出された電子のエネルギー分布は明瞭なピークとなって現れ、そのピークのエネルギーと強度を測定することにより、表面の組成分析ができる。AESで取り扱われる電子のエネルギーはおよそ20 eV～2,500 eV程度であるが、この程度のエネルギーを持つ電子が固体内で一度も非弾性散乱を受けずに外部に放出される移動距離はおよそ0.3～5 nmほどである。すなわち、表面から0.3～5 nmのところで発生した電子のみが明確な情報を持つ。これがAESで表面分析ができる理由である。

3.6.3 電子の固体内での移動距離

ここでは、電子がエネルギーを失わずに移動する距離を問題とするため、弾性散乱の効果は考慮せずに議論する。電子が固体内で散乱を受けずに進む距離の表し方にはいくつかの定義がある。実験的に求められる値は減衰長さ (attenuation length: AL) と呼ばれる。図14に示すように、基板上に物質を蒸着し、基板からエネルギーを失わないで放出される電子の信号強度を蒸着した厚さに対してプロットし、その信号強度が物質を蒸着する前の強度の $1/e$ になる厚さを求めれば、この値が基板上に蒸着した物質の検出した信号のエネルギーに対応した減衰長さになる。この減衰長さに検出器の方向 (θ : 試料表面に垂直な方向と検出器の間の角度) を考慮したものが脱出深さ (escape depth: ED) で、 AL と ED の間には $ED = AL \cos \theta$ の関係が成立する。

Seah と Dench は350以上の実験データをもとに、電子の減衰長さ AL に関するデータを整理し、元素に対して、 $AL = 538aE^{-2} + 0.41a^{3/2}E^{1/2}$ (nm) という一般式を導き出している¹⁰⁾。ここで、 a は単原子層の厚さで、 $a^3 = 10^{21} A / \rho n N_a$ (nm) で与えられる。 A は原子量または分子量、 ρ は密度 (g/cm³)、 N_a はアボガドロ数、 n は分子中の原子の数である。AESで測定される電子の場合には減衰長さは1～10原子層の範囲であり、50～100 eV にその最小値がある。

一方、非弾性散乱を受けるまでに電子が進む平均的距離を非弾性平均自由行程 (inelastic mean free path: IMFP) と呼ぶ。Tanuma, Pen, Powell は実験的に求められた光学データを用いてそれらの物質のエネルギー損失関数を決定し、これにより非弾性平均自由行程を求めた¹¹⁾。非弾性平均自由行程の値は、発生した電子の運動エネルギーと周りにある物質の種類に依存している。高精度な計算を必要としないときに

図14 脱出深さ (escape depth) と減衰長さ (attenuation length) の関係。

は弾性散乱の効果を見捨てることができ、非弾性平均自由行程は減衰長さと同じになる。非弾性平均自由行程の値は表面分析研究会作成のソフトウェア (Common Data Processing System (www.sasj.jp/compro)) で計算できる。

3.6.4 オージェスペクトル

図15に電子ビームをあてた場合に試料から出る電子のエネルギー分布曲線 (スペクトル) を示す。スペクトルは入射電子がエネルギーを失わずに固体表面で散乱された弾性散乱ピーク、プラズモン振動 (電子の集団運動) を励起してエネルギーを失ったプラズモン損失ピーク、固体の構成原子の電子を励起してエネルギーを失った損失ピーク、オージェ電子ピークおよび、入射電子が固体内の電子を励起することにより放出された二次電子からなる幅広いピークからなっている。なお、プラズモン損失ピークには入射電子によるピーク以外に、オージェ電子が試料からの脱出過程でプラズモンを励起し、それに相当するエネルギーを失ったために現れるピークもある。

オージェピークはバックグラウンド (オージェピーク以外のピーク) に比べて非常に小さいため、バックグラウンドを除去することが必要となることがある。通常バックグラウンドはなだらかに変化するので、スペクトルをエネルギーで微分をすると、バックグラウンドを除去しオージェピークを強調することができる。図16にAgのスペクトルとその微分スペクトルを示す。微分スペクトルの鋭いピークがAgのオージェピークである。微分の場合このピークの最大値から最小値まで (ピーク振幅) がピーク強度で、ピーク位置はピークの最小値を示すエネルギーである。もとのピーク面積と微分ピークの振幅とは、ピーク形状が変化しなければ比例する。ただし、微分スペクトルのピーク位置は、もとのピーク位置とは異なるので、ハンドブックを用いるときには、微分に対応した値を参照しなくてはならない。

測定元素の化学結合状態が変わると、それに伴ってオージェスペクトルの形状とエネルギー値が変化することがある。これまで、オージェスペクトルの場合は3つの準位の変化が関与するために解釈が複雑となり、オージェピークを利用して化学シフトを観測することはX線光電子分光法 (XPS)

図15 電子線を固体に照射したときに放出される電子のエネルギー分布曲線。

図16 銀のオージェスペクトル，下段は上段のスペクトルを微分したもの¹²⁾。

図17 化学結合状態によるSiのLVVオージェピークの変化¹³⁾。

の場合ほど重視されていなかったが，最近では分解能に優れたエネルギー分析器を用いるなどしてオージェスペクトルを取得することが行われるようになり，AESによる化学結合状態の解析が行われるようになった．図17にSiのLVVピークが化学結合状態により変化する様子を示す。

3.6.5 定量法

元素*i*からのオージェ電流 I_i を簡略に表現すると次のように書ける。

$$I_i = (1+r)I_0 N \sigma \omega_A E_D \sec \theta \cdot (\Omega/4\pi)$$

入射電子が，固体を構成する一個の原子に衝突して後方に散乱され，固体から脱出する前に，さらに数個の原子を励起する．これを背面散乱係数*r*という．したがって，入射電子電流 I_0 に対して，背面散乱の効果を考慮すると $(1+r)I_0$ の入射電子を考えたことと同じこととなる．*N*はオージェ電子発生に寄与する単位体積あたりの標的原子の原子数である。

σ はイオン化断面積で，図13の例では，入射電子がK殻をイオン化する確率である．イオン化された原子核がオージェ電子を発生するか特性X線を発生するかは原子によって異なるが，それをオージェ電子の発生確率 ω_A で表す． E_D はエネルギー分析器の方向を考慮した電子の脱出深さである． $\sec \theta$ が掛けられているのは，電子が垂直入射されるよりも，角度 θ の斜め入射の方が，入射電子の横切る体積は $\sec \theta$ だけ増え，それだけオージェ電流は増加するためである．なお，電子分光では電子線回折とは異なり，入射角度 θ は表面に垂直な方向から測る． Ω はエネルギー分析器の立体角で，放出されたオージェ電流の中， $\Omega/4\pi$ の分がエネルギー分析器に入る。

実際の測定で濃度を求めるときには，相対感度係数（装置メーカーのハンドブックに記載されている）を用いて濃度を求めることが行われる．元素*i*の測定ピーク強度を I_i とし，基本となる元素のピーク強度を I_{key} とすると，元素*i*の元素相対感度係数(S_i^E)は $S_i^E = I_i/I_{\text{key}}$ のように定義される．元素相対感度係数を用いて計算された濃度にはかなり誤差があるので，今では相対感度係数としては以下に示す原子相対感度係数が記載されている．元素*i*の原子相対感度係数(S_i^{At})は基本となる元素の原子密度を N_{key} とし，元素*i*の原子密度を N_i とすると， $S_i^{\text{At}} = (N_{\text{key}}/N_i)S_i^E$ のように定義される．原子相対感度係数を用いて濃度を求めると，オージェ電子の発生源の個数に関する因子を補正することになり，元素相対感度係数を用いた場合に比べて，誤差は小さくなる．相対感度係数(S_i)が既知であれば，*m*種の元素からなら表面組成は次式により求められる。

$$C_i^{\text{unk}} = \frac{I_i^{\text{unk}}/S_i}{\sum_{j=1}^m I_j^{\text{unk}}/S_j}$$

3.6.6 深さ方向の組成分布の測定

オージェ電子の脱出深さはオージェ電子のエネルギーによって異なるが，0.3～5 nm位である．従って深さ方向の分析を行うために通常用いられる手段はアルゴンイオンスパッタ法である．また，全ての試料の最表面は水分や有機物などの吸着物や酸化物で汚染されているのが通例であり，真の表面層を観察するためにもこの方法は不可欠である。

アルゴンイオンスパッタ法は，アルゴンガスを熱電子励起によりイオン化し，それを2 kV～3 kVに加速して試料表面に照射し，スパッタリングにより表面を削り取る方法である．通常使用されているイオン銃は，差動排気式イオン銃である．このイオン銃は，導入気体をイオン化する箇所のみが圧力が高くなるように工夫されており，超高真空の分析装置の中でも十分なイオン電流が取れるようになっている．アルゴンイオンビームは走査することができ，広範囲のスパッタリングもできるようになっている。

スパッタリングにより深さ方向の組成変化を求めると，図18に示すように物質Aと物質Bの組成が界面で理想的にステップ状に変化していたとしても，通常はスパッタリングによる界面の荒れや組成の混じり合いなどにより，界面近傍でなだらかな尾を引く．界面の分解能（図18の σ で規定）の

図18 スパッタリングによる界面近傍におけるピーク強度変化．界面近傍で強度が最大強度の84%から16%に変化する間隔を界面分解能 (σ) と定義する．

大きさはアルゴンイオンの入射角度やエネルギーに依存する．イオンのエネルギーが小さいほど、また、入射角度が大きいほど分解能は上昇する．なお、アルゴンクラスターイオンを用いると、試料によっては界面の分解能が向上することが知られており、アルゴンクラスターイオンを発生するイオン銃も市販されている．一般に多結晶体をスパッタリングするとスパッタリング速度が面方位によって異なるため、スパッタリングを続けると表面が荒れてくる．しかし、試料回転を行うと、試料表面が様々な方向からスパッタリングされるため、表面荒れが押さえられることが Zalar によって報告されている¹⁴⁾．

電子の脱出深さも分解能に影響を与える．スパッタリングされた領域と界面の距離が電子の脱出深さと同程度になると、スパッタリングされた領域が界面に達しなくても、界面からの情報を検出してしまふ．これは、AES にとって固体は電子の脱出深さ分だけ「透明」になっていると考えることができるからである．したがって、界面位置分解能をできるだけ向上させた分析をするためには、脱出深さが小さくなる条件（減衰長さの小さい電子を放出する遷移を観測する、あるいは検出器への入射角度を大きくする）で測定することがよい．

3.6.7 装置

AES 分析装置は、固体表面に電子線を照射するための電子銃、試料を固定し所定の位置に移動できる試料ステージ、試料の表面をクリーニングしたり深さ方向分析をしたりするためのイオン銃、試料から放出された二次電子のエネルギーを分光するためのエネルギー分析器、エネルギー分析器の出力信号を増幅し計測する検出器（電子増倍管）が超高真空装

図19 オージェ装置の模式図．

置に組み込まれたものとなっている．典型的なオージェ分光装置の模式図を図19に示す．最近では市販の装置で、電子線のビーム径が 10 nm 以下のものもあり、微小な領域のポイント（点）分析以外に、電子線を走査して、点分析の集合として試料の組成分布マップを描くこともできる走査型オージェ電子顕微鏡（Scanning Auger Microscopy: SAM）が装置としては主流となっている．

電子のエネルギー分布の測定法には、通常は電場で電子の軌道を曲げる方法が用いられている．市販のエネルギー分析器には CMA（Cylindrical Mirror Analyzer：同心円筒鏡型）と CHA（Concentric Hemispherical Analyzer：同心半球型）の 2 種類がある．CMA は径の異なる円筒を 2 個、CHA は径の異なる半球を 2 個、組み合わせて、その間に電場を発生させ、電子をエネルギー別に分別する．

エネルギー分析器の焦点に補集された電子は電子増倍管（チャンネルトロン）により増幅され計測される．

〔文 献〕

- 9) Handbook of Auger Electron Spectroscopy, ed. C. L. Hedberg (Physical Electronics Inc., Chanhassen, 1995).
- 10) M. P. Seah and W. A. Dench: Surf. Interface Anal., **1** (1979) 2.
- 11) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal., **21** (1994) 165.
- 12) 吉原一紘, 吉武道子: 表面分析入門（裳華房, 東京, 2007）p. 23.
- 13) 吉原一紘, 吉武道子: 表面分析入門（裳華房, 東京, 2007）p. 24.
- 14) A. Zalar: Thin Solid Films, **124** (1985) 223.