オージェ電子分光法による表面・界面の化学状態分析

堤 建 一

日本電子(株) (〒196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2)

Chemical State Analysis at a Solid Surface/Interface with Auger Electron Spectroscopy

Kenichi TSUTSUMI

JEOL Ltd. (Musashino 3-1-2, Akishima, Tokyo, 196-8558)

Keywords : Auger Electron Microscopy, Chemical State Analysis, Surface, Interface, Cross-Section

1. はじめに

近年、デジタルカメラやスマートフォンを初め、様々な電子デバイスが高性能化・微細化され、それに含まれる電極や多層膜の生成技術といった製造プロセス技術は日々向上している。そのような状況の中で表面処理の工程中で混入する不慮の不純物や、作業環境(温度・湿度・雰囲気ガス等)に依存して生じる酸化膜や表面変質層などが、製品の歩留まりを低下させる大きな要因となっている。そういった工程中の不具合を解決するためにも、表面・界面における分析が重要であり、従来からオージェ電子分光法(AES)やX線光電子分光法(XPS)が広く用いられている。この2つの手法は、どちらも最表面から約6 nmといった浅い表面領域を分析する手法で、単なる表面の元素分析だけでなく、検出された元素の結合状態を評価する化学状態分析や、Ar イオンエッチングを併用して深さ方向分析などを行うことができる。特にAESでは集束された電子線をプローブとして用いることから微小局所領域における元素分析を得意とし、清浄かつダメージの少ない断面作製が可能であるクロスセクション・ポリッ

シャー(CP)¹⁾を利用すれば、数10 nmといった狭い金属間化合物層の解析も可能となる。また近年では、AESを用いてXPSと同様な化学状態分析や定量分析を行う手法も提案され²⁾、XPSではケミカルシフト量が小さく解析が困難であった遷移金属元素の化学状態であっても、AESによって検出可能となっている。本稿では、最新のAESの性能とそれらを活用したアプリケーションについて簡単に紹介する。

2. オージェ電子と空間分解能

AESで検出するオージェ電子は、図1に示すような3つの外殻電子軌道が関与するオージェ遷移過程で生じる。オージェ電子の運動エネルギーは、電子殻間のエネルギー差によって決定されるため、元素によって固有の運動エネルギー(E_{AES})をもつことになる。

電子線を照射した際に固体表面から放出された電子のスペクトルは、模式的には図2(a)のようになり、オージェ電子のピークは二次電子のバックグラウンド上の小さなピークとして図2(b)のように検出される。そのピーク位置(運動エネルギー)は元素固有であるため、このエネルギー値を計測す

図1 オージェ電子の励起と放出過程

図2 オージェスペクトルとは

図3 Si ウエハ上の Ag ナノ粒子の分析(測定倍率: 50 万倍)

ることで元素同定が可能となる。一般に、測定に用いるオージェ電子の運動エネルギーは 2500 eV 以下であり、その領域のスペクトルを測定・解析すれば全ての元素を検出することができる。このように運動エネルギーが低いオージェ電子は、試料中に含まれる原子や電子と相互作用をして弾性・非弾性散乱を起こすため、オージェ電子の検出深さは表面からわずか数 nm 程度に限定される。AES が表面分析手法と呼ばれる大きな要因である。また一方で、検出深さよりも深い試料内部で拡散された電子はオージェ電子の生成に全く影響しないため、最新の FE (Field Emission) 型 Schottky 電子銃を搭載した AES であれば数 10 kV の高加速の入射電子線を用いて、入射電子線のビーム径に近い微小領域(約 10 nm^2)での分析が可能となる。図3に、Si ウエハ上で直径約 10 nm の Ag のナノパーティクルを分散させた試料のオージェ面分析結果を示す。この面分析の結果で Ag ナノパーティクルの直径が約 2 倍程度の大きさで検出できていることから、約 10 nm の空間分解能が得られていることがわかる。

3. AES に適した CP による断面作製

最近、AES 分析が簡便に用いられる要因の一つに、清浄かつダメージレスな試料断面処理方法が装置として普及したことが挙げられる。2003 年に弊社から発売されたクロスセクション・ポリッシャー(CP)¹⁾がそれに相当し、最近では加工時の熱ダメージを軽減するための液体窒素による試料冷却機構が付いたモデルや、加工した試料を大気に暴露することなく分析装置に搬送可能なモデルも登場している。図4に CP の外観写真と模式図を示す。CP とは、遮蔽板と呼ばれる

図4 クロスセクション・ポリッシャー(CP)の外観写真と模式図

図5 Al 合金試料における機械研磨面と CP 加工面の比較

ナイフエッジをもつ金属板でマスクし、遮蔽板からはみ出た試料部を、数 kV の Ar イオンビームを使ってマスクと共にエッチングすることで、マスク直下に清浄な断面を形成する方法である。この方法は、作製する断面に対して並行に Ar イオンビームを入射させるため、加工変質層ができにくいという特長がある。一般的に用いられているダイヤモンドペーストなどの微小砥粒(直径 $1 \mu\text{m}$ 程度)を使った研磨断面では、図5に示すように砥粒径よりもやや浅い表面から数 100 nm の厚みの加工変質層が必ず存在する。表面から数 nm の領域を分析する AES にとって、この加工変質層は大きな問題で、

酸化するなど母材と異なる構造や定量値を示すことがある。従来は Ar エッチングで変質層を除去して AES 分析することが常であったが、一度でも Ar イオンを使った表面エッチングを実行すると、選択スパッタリング現象のために AES による定量分析結果は、やはり母材とは異なる原子濃度を示すことになる。このような理由でオージェ分析では正しい定量結果が得られないといった誤解を招くことが多々あった。しかし、現在では CP を用いることで、図 5 のように加工変質層の厚みは非常に薄くなり、Ar エッチングしなくても AES によって母材の構造に近い定量値が得られるようになった。その例を図 6 に示す。

ブリキ材料における Sn めっきと Fe 基板との界面には FeSn_2 層と FeSn 層の 2 層の金属間化合物が存在する。しかし、Sn は非常に柔らかい金属であるために、砥粒を用いた機械研磨では界面ダレが生じやすく厚み 100 nm 程度の薄い FeSn_2 層が確認できないことがある。分析を行うために界面ダレなどの加工変質層を Ar エッチングで除去しようとする、やはり選択スパッタリングの影響で Sn が著しく低濃度で検出され、AES 分析では本来の FeSn_2 層と FeSn 層の確認と定量分析は難しいとされていた。しかし、図 7 に示すように、ブリキ試料に対して CP 断面加工を行うと、CP 加工直後の断面で定量分析した結果からも、面分析結果からも明瞭に FeSn_2 層と FeSn 層が 2 層あることが確認できた。このように従来の機械研磨法では困難とされていた試料も、加工変質層がほとんどない清浄な断面試料が簡便に作製できるようになったことで、最近では前節で示した元来 AES が有している高い空間分解能を十分に発揮できる分析が可能になって

きた。

4. オージェにおける化学状態分析

一般的には化学状態分析といえば XPS であり、1970 年代には AES を用いた化学状態分析の研究が数多く研究されていたものの^{3)~5)}、現在では AES は微小領域での元素分析法としてのみ用いられ、化学状態分析法としてはほとんど活用されていない。その理由はいくつか挙げられるが、主な要因としては、図 1 に示すようにオージェ遷移が複雑で、その結果得られるオージェピークも複雑な形状を有し、ピークも複数生じるために、ピークの帰属や解析が理論的に困難であることが挙げられる。一方、XPS で得られる光電子ピークの発生過程は単純で、既知の入射 X 線のエネルギーから、発生した光電子の運動エネルギーと仕事関数を差し引くことで、その光電子が属していた電子軌道の結合エネルギーを求めることができる。また、バックグラウンドを除去した光電子ピークに対して、ガウス関数とローレンツ関数の複合関数を使ったピーク分離が可能であり、それらの分離後のピーク位置のシフト量(ケミカルシフト量)を測定することで化学状態分析が可能となる。これがオージェピークと光電子ピークとが原理的に異なる点であり、XPS の方が化学状態分析について優れているとされている理由である。

しかし、我々は多くの化学状態の標準オージェスペクトルを高エネルギー分解能で実測してみると、オージェピークの複雑な形状は元素の化学状態によって唯一の形状を有しており、そのピーク形状を見るだけで、およそどの元素と結合しているのかを区別することができることに気が付いた。この

図 6 CP 加工断面におけるブリキ試料の Sn/Fe 界面での二次電子像とスペクトル分析

図 7 加工断面におけるブリキ試料の Sn/Fe 界面でのオージェ面分析結果

性質を利用して、実測した化合物の標準スペクトル形状を基にし、未知試料のオージェスペクトルの形状を波形分離することによって化学状態分析が可能であることを報告した²⁾。この標準スペクトル用いた波形分離方法を活用することで、XPSでも難しいとされるハンダボール表面の酸化スズの化学状態分析を行った。

図8と図9に標準試料 Sn, SnO, SnO₂ で高エネルギー分解能 0.1% で実測した Sn MNN と O KLL のオージェスペクトルを示す。図8のスズの N(E) スペクトルを見ると、スズは酸化(Sn⁴⁺)すると金属状態(Sn⁰)に比べて明らかにピークの幅が広くなり、ピーク位置も約 4.6 eV 低エネルギー側へシフトしていることがわかる。微分スペクトルを見ると、Sn²⁺ と Sn⁴⁺ とで酸化数に応じてピーク位置が 1.0 eV シフトしており、その上スペクトル形状もわずかに異なっていることがわかる。

次に、図9の SnO と SnO₂ の酸化物で測定される酸素のスペクトルに注目すると、ピーク位置こそ同じであるが、SnO₂ の微分形では 517 eV 付近に膨らみができるなど全体的にスペクトルの形状が異なっていることがわかる。このピーク形状が異なる理由は、SnO と SnO₂ の酸素原子から見ると基本的にどちらも価電子が二個で同じスズ原子に共有結合していることから、酸素の化学状態としてはほぼ同じ状態であると考えられる。しかし、価電子の電子軌道のエネルギー情報を含むオージェピークの場合には、酸素原子内のオージェ遷移だけでなく、この場合はスズと結合する共有結合軌道由来の

ピークも含まれるため、結合相手であるスズの価数の違いも酸素ピークの形状の違いとして現れてくる。言い換えれば、Sn²⁺ に結合している酸素と、Sn⁴⁺ に結合している酸素は、このオージェピーク形状の差を利用して分離することが可能となることを示している。

実際に、鉛フリーハンダボールの表面に形成したスズの酸化膜の化学状態分析の例を図10に示す。これは、一般的に AES で用いられるエネルギー分解能 0.5% ではなく、化学状態分析が可能となる高エネルギー分解能 0.1% で深さ方向分析測定を行い、その結果に対して、図8、図9で示した Sn MNN スペクトルと O KLL スペクトルをそれぞれ標準スペクトルとして用いてピーク波形分離を行った結果である。詳しい計算過程については参考文献²⁾に示されているので、ここでは省略する。この波形分離結果を見ると、SnO₂ に寄与している Sn MNN ピーク強度 [Sn(SnO₂)] は、同じく SnO₂ に寄与している O KLL ピーク強度 [O(SnO₂)] と、およそ同じプロファイルを示し、最表面層を形成していることがわかる。また、SnO に寄与している Sn MNN ピーク強度 [Sn(SnO)] は、同じく SnO に寄与している O KLL ピーク強度 [O(SnO)] と、およそ同じプロファイルを示し、表面から 2 番目の層を形成していることが示されている。このように AES における化学状態分析とは、実測した標準スペクトルの形状との差を利用して、測定されたオージェピークの波形分離することである。ここで重要となるのが、波形分離に用いる標準スペクトルの有無であるが、最近の装置には 500 本を超える標準

図8 高エネルギー分解能(0.1%)で測定した Sn MNN オージェスペクトル

図9 高エネルギー分解能(0.1%)で測定した O KLL オージェスペクトル

図10 ハンダボール表面で測定した Sn と O における化学状態別の深さ方向分析結果

スペクトルのデータベースが準備されており、ユーザーとしてはデータベースから標準スペクトルを選択して波形分離を実施することができるソフトウェアも提供されているため、専門的な知識がなくても AES における化学状態分析を簡単に行うことができる。この方法は、今回ここで紹介した酸化スズの化学状態分析以外にも、リチウムイオン電池材料の Fe, Co, Ni といった遷移金属の状態評価⁶⁾などにも応用適用可能なので、それも併せて参照していただきたい。

5. おわりに

AES は、その原理からバルク試料を分析できる装置の中で、最も高い空間分解能を有する方法である。そのため、AES と言えば微小領域分析のパフォーマンスばかり強調され、既に完成された技術のような印象を持たれることがあるが、実際には AES のための試料前処理方法や化学状態分析の方法など、表面分析手法としてまだ確立していかなければならない項目が数多くある。今回は AES 用の断面作製手法として、従来の砥粒による機械研磨面より優れた CP による断面を紹介し、プリキ界面の Fe と Sn の合金層が AES で明瞭に測定できることを示した。また、AES における化学状態分析は、XPS に比べてピーク形状がブロードでかつ解析が難しいこ

とから、近年ではあまり使われなくなっているが、実測した標準スペクトルとの形状の差を利用して、オージェピークの波形分離することで、化学状態分析を行う新しい方法を紹介した。これによって、XPS でも難しいとされる酸化スズの化学状態分析が可能であることも示した。

AES を用いた表面・界面分析は非常に有用であり、単純な元素分析や面分析手法に留まらず、今回示した方法により微細な構造解析やその化学状態分析など、もっと広く活用されることと期待している。

(Received September 18, 2015)

文 献

- 1) M. Shibata ; *JEOL news*, **39**, 28 (2004).
- 2) 堤 建一, 田中章泰, 島 政英, 田澤豊彦 ; 表面科学, **33**, 431 (2012).
- 3) J. T. Grant, T. W. Haas ; *Surf. Sci.*, **24**, 332 (1971).
- 4) G. Schon ; *Surf. Sci.*, **35**, 96 (1973).
- 5) T. Kawai, K. Kunimori, T. Kondow, T. Onishi, K. Tamaru ; *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 533 (1974).
- 6) 堤 建一, 島 政英, 田中章泰 ; 日本電子ニュース, **46**, (1), 41 (2014).