

九州大学中央分析センター

73

センター
ニュース

平成13年6月

目 次

分析機器解説シリーズ (71)	1
走査型オージェ電子分光分析器	
— PHI680型の操作を中心にして —	
平成12年 装置利用状況	8
お知らせ	10

走査型オージェ電子分光分析器 — PHI680 型の操作を中心にして —

機能物質科学研究所 辻 剛 志

現在の情報技術のめざましい進展を支える基礎技術の一つは電子デバイスの高度な集積化であろう。これには微細線加工や薄膜作製など、シリコン等の基板表面をナノサイズで加工する技術がいたるところに用いられている。これに伴い、材料表面における物質の組成、構造を高空間分解能で評価する表面分析技術の重要性はますます高まっている。

今回紹介する走査型オージェ電子分光分析器はオージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy、以下 AES) を用いて固体表面の元素組成を測定する分析手段の一つである。走査電子系と電子エネルギー分析器とを組み合わせることにより最高 10nm までの空間分解能で、表面より数 Å の表層の元素組成を分析することが可能である。AES については既に多くの情報を目にする事が出来るので、ここでは 1999 年度に九州大学機能物質科学研究所に設置された Physical Electronics 社製 PHI680 型装置の操作を中心に AES 分析装置について解説したい。

1. 測定原理¹⁻³⁾

AES は P. Auger⁴⁾ が見いだしたオージェ過程と呼ばれる原子内の電子の緩和過程で放出される電子の運動エネルギーを分析することである。図 1 にオージェ過程の概念を原子内の K 殻、L 殻の電子が関与する遷移 (KLL 遷移) を例に示す。まず光子または電子の入射により原子の内殻の電子である K 殻 (1s 軌道) の電子がイオン化して空孔が生じたとする。このイオン状態は非常に高いエネルギーを持ち、外殻の L 殻 (2p 軌道) の電子が空孔を埋めることによって安定化しようとする。L 殻の電子の緩和の際、K 殻、L 殻それぞれに空孔が存在する電子配置のエネルギー差に等しいエネルギーが放出される。このとき、放出されるエネルギーが L 殻の別の電子をイオン化するのに使われる場合がある。これがオージェ過程である。放出された第二の電子はオージェ電子と呼ばれる。エネルギーはまた、電磁波として放出される場合があり、蛍光 X 線と呼ばれている。

オージェ電子のもつ運動エネルギーは、L 殻の第一の電子が K 殻へ移る際に放出するエネルギーから、L 殻の第二の電子のイオン化エネルギーを引いた値である。すなわち、入射粒子のエネルギーによらず、原子の種類により一定の値を持つ。したがって、オージェ電子の運動エネルギーを分析すれば物質を構成する元素の種類を同定することが可能になる。

電子の励起源としては電子線が一般に用いられる。電子線はX線と比べて空間分解能に優れている。また、電子レンズによって電子線を走査することにより、試料表面の元素の二次元分布の測定を行うことが出来る。走査型のAES分析器では、走査型電子顕微鏡(SEM)の機能も付属しており、試料表面を観察しながら目的の場所の元素分析を行うことができる。二次元方向の空間分解能は電子銃の加速電圧や電流、電子レンズの精度によって決まり、PHI680では最高10nmである。

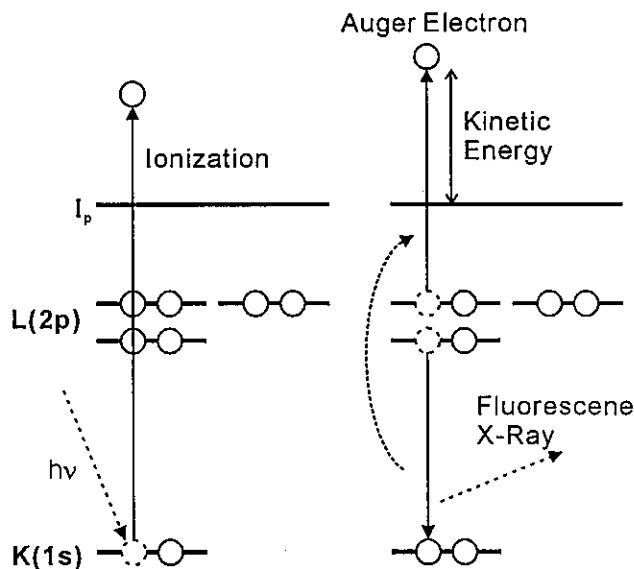


図1：原子の電子エネルギー準位とオージェ過程の概念図。
 I_p ：原子のイオン化ポテンシャル。

表面分析においては、物体表面の情報をバルクの情報から選別して計測することは重要である。オージェ電子が周囲の原子の影響を受けずに脱出することが可能な深さは電子の平均自由行程によって見積もることができる。典型的なオージェ電子の運動エネルギーは40から2500eVの範囲であり、このときの平均自由行程は5から50Åである¹²⁾。それより深い部分で生成したオージェ電子は原子との不規則な衝突により運動エネルギーが減少し、スペクトルにおいて連続的なバックグラウンドになる。このことからAESでは入射粒子の侵入深さに関係なく試料のごく表層の元素組成分析が可能になる。一方、X線の脱出可能な深さは数 μm であり、蛍光X線分析の深さ方向の空間分解能はAESと比較して格段に低くなる。

PHI680ではオージェ電子の運動エネルギーを円筒鏡型エネルギー分析器(CMA)を用いて測定する。AESの分析機器としての本格的な発展はPalmberg等⁹⁾がCMAを用いたときから始まったといえる。CMAは試料を励起する電子線に同心円状に設けられた2つの円筒形の電極より成る(図2)。試料から放出された電子は入り口スリットよりCMA内に入り、電極間に電圧をかけると、電場強度によって決まる一定の運動エネルギーを持つ電子のみが、定められた軌道を通って出口スリットを通過し、電子検出器に到達することができる。電極間にかける電圧を走引すれば放出された電子の運動エネルギーのスペクトルを得ることができる。電子の運動エネルギーの計測にはCMAに入る電子の入射角も重要である。つまり、試料の高さが変わると電子の運動エネルギーの測定値も変化する。このためPHI680ではAES測定前に試料表面からの弾性散乱電子のエネルギーピークをモニターしながら試料表面の高さをCMAに対して一定になるよう校正する操作を行う。

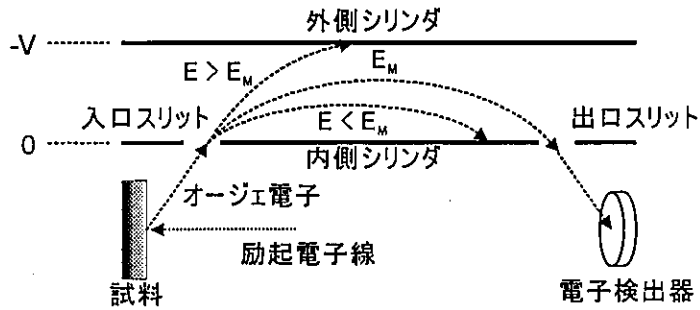


図2：円筒鏡型電子エネルギー分析器(CMA)の片側断面と原理。
 E_m ：測定運動エネルギー。図3も参照のこと。

2. AES分析器の構成⁶⁾

図3にPHI680型AES分析器の装置構成の概略を示す。装置は試料準備室、上部チャンバー、メインチャンバーより構成され、それぞれはバルブで仕切られている。試料準備室はターボ分子ポンプ、2つのチャンバーはイオンポンプにより高真空(試料準備室 10^{-4} Torr、チャンバー 10^{-9} ~ 10^{-10} Torr)に排気される。試料は直径1インチのホルダー上に固定し、試料準備室で予備排気を行う。試料準備室からメインチャンバーへの試料の搬送はアームを用いて行う。上部チャンバーには電子銃が設置されている。電子発生源にはショットキー型フィールドエミッションが用いられ

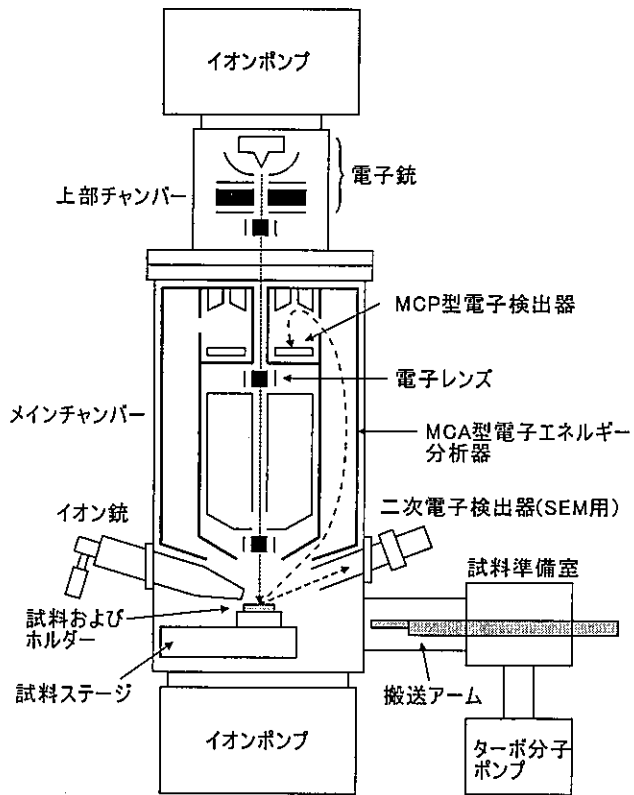


図3：PHI680 走査型オージェ分光分析器の構成。

ている。メインチャンバーにはCMA型エネルギー分析器とマイクロチャンネルプレート(MCP)型電子検出器、電子レンズ系、試料を移動させるためのxyz θ ステージが備えられている。メインチャンバーにはこの他に試料表面のスパッタリングを行うためのArイオン銃電子銃、SEM画像測定用の二次電子検出器が設置されている。電子レンズの調整、ステージやバルブの操作のほとんどは接続されているコンピュータから行う。

3. 測定例

図4(a)、(b)にレーザーアブレーション法を用いてSi基板の上に堆積させたBN薄膜のSEM写真と、SEM中に示した部分のAESスペクトルを示す。作製したBN膜には、膜部分とドロプレットが観測され、それぞれに対して測定を行った。ここでは、後で述べるイオンスパッタリングによる試料洗浄は行っていない。スペクトルは試料深部からの二次電子のバックグラウンドのために右上がりになる。強度が急激に変化している部分が表層の原子から放出されたオージェ電子のピークである。オージェ電子のピークを明瞭にするために、通常スペクトルは微分を行う(図4(c))。スペクトル中にはB、Nのピーク以外に、試料を空気にさらした際に付着したCやOのピークが観測される。図4(c)より、測定した試料は膜部分、ドロプレット共に同一組成比のBNより構成されていることが分かる。なお、本システムではピークの帰属は付属の解析ソフト上で簡単に行うことができる。

AESは電子を励起源として用いるため、BNのような絶縁性物質では表面の帯電(チャージアップ)が問題となる場合がある(測定例では膜厚が薄いために回避できている)。チャージアップが起これると、入射電子線、二次電子共に電子間の反発により運動方向が変わる等の影響を受け、分析が困難になる。チャージアップの影響が深刻な場合には、電子線の速度を高くして試料を貫通させる、ステージを傾斜させて試料への電子線の入射角を浅くする、イオン照射による中和を行う、などの対策が必要である。また、照射電

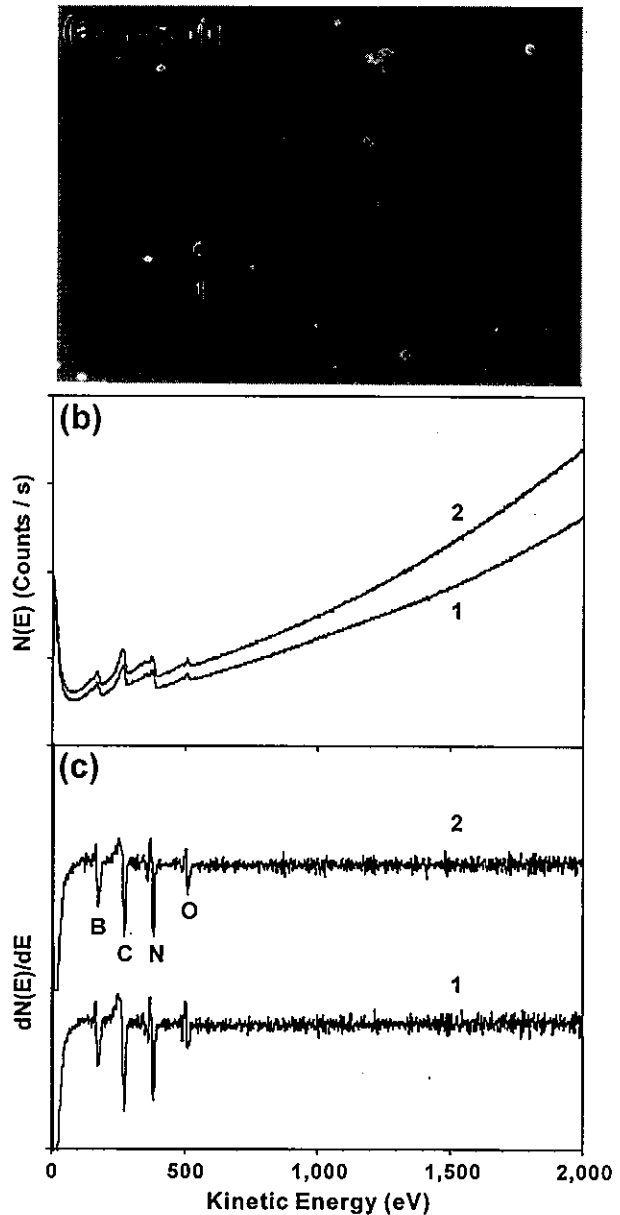


図4 : (a)レーザーアブレーションを用いて作製したBN薄膜のSEM写真(5000倍)。 (b)AES。数字はSEM写真中の測定点に対応。入射電子線条件10kV - 10nA。 (c)(b)のスペクトルを微分したもの。

電子線による試料のダメージにも考慮しなければならない。S/N比を向上させるために長時間測定を行うと、測定後の試料にはSEM観察によってもはっきりと分かる電子線照射の跡が残っていることが多い。特に軽い元素を計測している場合には、電子線によるスパッタリングによって測定中に元素の量が減少することに注意する必要がある。複数の種類の元素の分布の測定する際に、軽い元素ほど測定順序を早くすることはAES測定におけるテクニックの一つである。

次に元素の二次元方向の分布を測定した例を示す。図5(a)のSEMで示したのは、図4(a)とは異なるレーザーアブレーション方法で作製したBN堆積物である。粒径の大きい粒状の堆積物が多数観察される。この測定範囲におけるB、N、Siの元素の分布の二次元マッピングを行った。図5(b)から(d)はB、N、Siのオージェピークの強度（ピーク面積あるいはピークとバックグラウンドとの差）をそれぞれ二次元プロットしたものである。色が白いほど対象元素の量が多いことを示している。これらの図より、BNは粒状の堆積物のみであり、その他の部分には基板材質であるSiが露出しており、膜が形成されていないことが分かる。

マッピング測定における測定中の電子線のドリフトは分布のコントラストを低下させる原因の一つである。この影響を低減するため、本装置ではあらかじめ測定範囲のSEM画像を記憶させ、一走査線毎あるいは一画面毎に画像解析を行い測定範囲の位置を補正する機能を備えている。

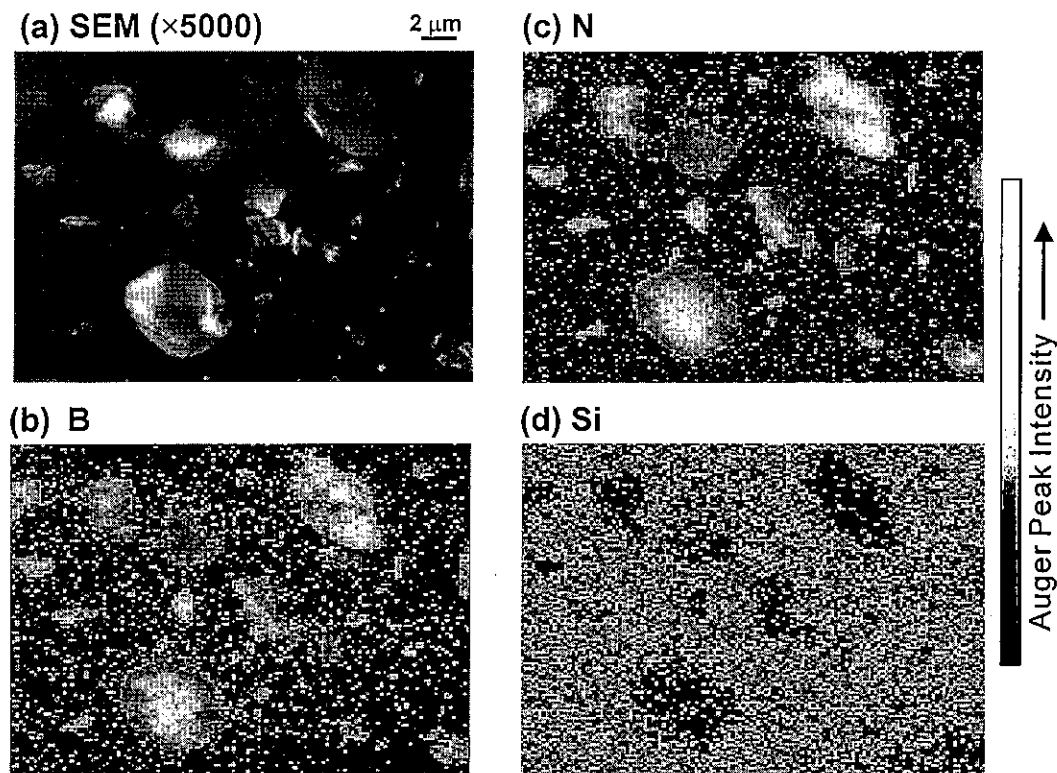


図5：BN堆積物の(a)SEM写真(5000倍)と(b)B、(c)N、(d)Siの分布。入射電子線条件 10kV - 10nA

最後にイオン銃を用いて試料のスパッタリングを行った例を示す。PHI680では、イオン銃の照射とAES測定をコンピュータから連動して行うことが出来る。図6は図4で示した厚さ約500ÅのBN薄膜に対してArイオンによるスパッタリングを行い、深さ方向の元素組成を測定した例である。測定範囲は図4(a)で示した試料の膜部分である。二次元マッピングと同様、各元素のバンド強度をプロットしている。初めはBとNのピークのみ現れているが、約5分後にBとNの強度が減少した。それと共に基板材質であるSiの強度が増加しており、この部分がBN膜とSi基板との境界であることを示している。図6で注意すべき点は横軸が深さではなくスパッタリングを行った時間であることである。イオン照射によって単位時間あたりに削られる深さは、イオンの加速電圧、電流、照射面積および試料の材質により異なり、一意的に決めることができない。このため、膜厚の定量的な計測にはあらかじめ標準試料を測定するなどの準備や、それぞれ材料に対する経験が必要である。

イオンの加速電圧、電流を低くすることにより、スパッタリングは試料表面の洗浄にも用いることが出来る。図7は微少のArイオンによって短時間スパッタリングを行った後に測定したBN薄膜のAESである。図4(c)と比較すると、汚染物質であるCやOのピークが消滅しているのが分かる。その他イオン照射は先程述べたようなチャージアップの中和にも用いることが出来るが、最適な照射条件を取得するには経験が必要である。

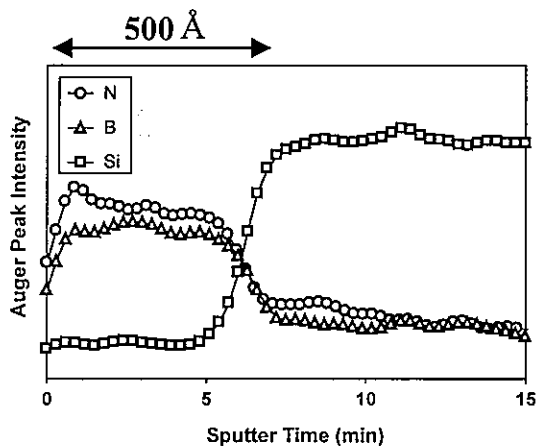


図6：膜厚約500ÅのBN薄膜の深さ方向の元素分布プロファイル。
Arイオン照射条件：2kV-1μA、ビーム径2mm。

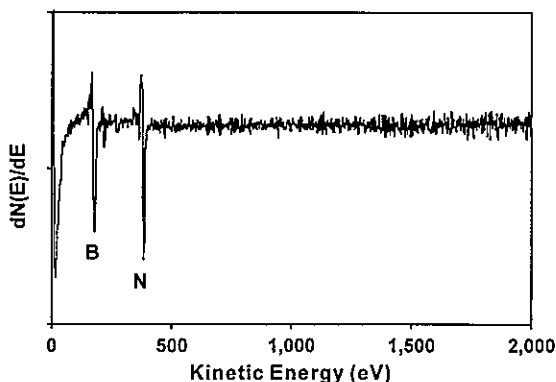


図7：イオン照射による試料表面の洗浄例。
1kV-100nA、ビーム径2mmのArイオンを30秒間照射した後のBN薄膜のAES。

4. 終わりに

日頃手作りの装置で分光測定を行っている者にとっては、オージェ電子のエネルギー分析のような複雑な作業がコンピュータ上から簡単に出来ることに驚いてしまう。空間分解能等をさほど気にしなければ、本装置を用いると試料準備から測定終了まで30分以下の時間でオージェスペクトルを得ることができる。一方、精度の高い測定を行おうとすれば、電子レンズの調整やイオン銃の取り扱いなど、測定者の腕に依存する領域が残されており、著者などは未だ初心者の域を脱していない。

参考文献

- 1) Physical Electrosics, Inc, "680 system operator's guide rev. B", (1997).
- 2) アルバック・ファイ株式会社, "PHI680 操作マニュアル", (1997).
- 3) 大西孝治、堀池靖浩、吉原一紘編, "固体表面分析 I", 講談社サイエンティフィック, (1995).
- 4) P. Auger, *Compt. Rend.*, **177**, 169(1923).
- 5) P. W. Palmberg, G. K. Bohn and J. C. Tracy, *Appl. Phys. Lett.*, **15**, 254 (1969).
- 6) Physical Electrosics, Inc, "Model 680 Auger nanoprobe system hardware manual rev. A", (1998).

★★ 平成12年 装置利用状況 ★★

中央分析センター装置利用状況

(平成12年1月～12月)

No.	センター機器名	件数	時間
1	超高感度示差走査熱量計	30	185
2	真空蒸着装置	16	48
3	オージェ分析装置	12	31
4	エスカ表面分析装置	70	396
5	核磁気共鳴装置	55	520
6	トンネル顕微鏡	8	20
7	4軸型自動X線回折計	22	2088
8	ラバープレス	18	11
9	超高圧物性測定装置	12	30
10	セイコー熱分析装置	2	12
11	光交流法比熱測定装置	120	2400
12	顕微FT-IR	93	49
13	レーザー粒径解析装置	18	44

No.	登録機器名	件数	時間
1	多核 FT-NMR	14	14

中央分析センター工学分室機器利用状況

(平成12年1～12月)

セ ン タ ー 機 器 名	件 数	時 間
超伝導核磁気共鳴吸収装置	449	613
ICP質量分析装置	265	782
X線回折計	985	1,300
エネルギー分散型蛍光X線分析装置	552	185
エネルギー分散型X線分析装置	469	471
走査型電子顕微鏡	397	426
走査型プローブ顕微鏡	202	721
フーリエ変換赤外分光光度計	988	780
熱分析システム	75	382
表面張力測定装置	211	31
マイクロフォトメーター	21	28
材料試験機	214	57
イオンコーティング装置	6	6

登 録 機 器 名	管 理	件 数	時 間
超伝導核磁気共鳴吸収装置 (AC-250P)	生体機能化学	2,781	2,550
超伝導核磁気共鳴吸収装置 (AMX500)		1,507	1,370
ピコ秒蛍光寿命測定装置	機能物性化学	33	247
円二色分散計	生体機能化学	132(6)	533(13)
超高分解能走査型電子顕微鏡 (S-5000)	生体機能化学	45	166
レーザーマン分光光度計	応用精密化学	36(16)	146(22)
超高分解能走査型電子顕微鏡 (S-900)	機能物性化学	324	562
高速比表面積・細孔分布測定装置		128(10)	725(105)
示差走査熱量計	機能物性化学	130	780
透過型電子顕微鏡		40	280
X線構造解析装置		378(29)	744(156)
レーザー顕微鏡		187(40)	373(128)
分光蛍光光度計	分子情報システム	12(1)	34(2)
X線回折計	分子・生物システム工学	824	1,332

() は外部利用

★★★ お 知 ら せ ★★★

- (1) 高周波2極スパッタ装置（日電アネルバ製 SPF-210HRF型）のオーバーホールを行いました。従来使用していたガイスラー管を取りはずし、かわりにピラニゲージを取り付けました。電源部、その他の修理も行いましたので、装置の状況は、ほぼ完璧にもどりました。
- (2) 4軸型自動X線回折（ノニウス社製 CAD-4型）の修理を3度行いました。水リレー系統の不良でこの修理を2度、ゴニオメーターのエンコーダ異常でこの修理を1度行いました。現在は、元通りに復帰しております。
- (3) 光交流法比熱測定装置（真空理工製）の改良を2度、修理を3度行いました。改良点は、①アルメルークローメル熱電対(K熱電対)からクロメル-コンスタンタン(E熱電対)への変更、②E熱電対のアンカー（熱浴との熱接触）を充分にとる、③ソフトの改良、④ロックインアンプのタイムコンスタントを自由に変更できる、等です。また、温度コントローラを3度、別々のものに替え、試してみましたが、どれも欠陥品であることが判明しました。結局、コントローラ内のフォトカプラが原因とわかり、のべ4台目でやっと正常動作するようになりました。
- (4) X線光電子分光分析装置（島津 KRATOS 製作所社製 AXIS-165）を4度修理しました。修理箇所は、①冷却水循環装置のバルブ、②イオンゲージコントローラが2台とも燃えたために（この間1月の間をおいて次々に）、2台とも交換、③コンピュータ用ハードディスクの交換、です。
- (5) オージェ電子分光分析装置（日本電子製 JAMP-7800F）を2度修理しました。修理箇所は、①ターボポンプ1台、②油回転ポンプ1台です。
- (6) 超伝導核磁気共鳴吸収装置（日本電子製 JNM-GSX500型）の修理を2度行いました。修理箇所は、パルスジェネレーターと、スペクトロメータ用ファン3個です。
- (7) 二次イオン質量分析装置（セイコーインスツルメンツ製 SIMS4000）の修理、①イメージング像のレギュレータ、②セシウム（Cs）イオン源、を行いました。