

## JAIMA コンファレンス (分析展併催)

### 初心者のための実用表面分析講座 「分析現場ですぐに役立つ電子分光分析のノウハウと知識」

2008年9月3日(水) 13:00~17:30 幕張メッセ 国際会議場 201 会議室

主催

(独)物質・材料研究機構 分析支援ステーション

無限責任中間法人表面分析研究会

近年、表面分析装置は、高性能、高機能化したため、簡便な操作で誰でも分析結果を手にすることが出来るツールとなりました。一方で、装置の構造や分析そのものを詳細に理解しなくてもデータが得られるため、分析値の取得方法や解析方法に疑問の点が多々存在します。また、世の中の流れとして、コスト削減が優先され、分析を担当すべき専門の技術者の配属形態も様々で長期に渡って担当することが困難なケースもあります。これまでのように分析の専門家を育てることが難しくなっており、それぞれの分析部門でこれまで蓄えてきた知識や経験、ノウハウなどが継承されないのではないだろうかと危惧しております。

そこで、今回は、ごく初心者で、専門ではないけれども、XPS や AES を扱うことになってしまった方々を主な対象として、「分析のおもしろさ」、「考えることの楽しさ」などを講師の先生方の経験を元に伝えていただく機会として、初心者のための実用表面分析講座を企画いたしました。少しでも皆様のお役に立てればと思っております。日頃の業務の参考にして頂ければ幸いに存じます。

#### プログラム

時間	講演内容	講演者(所属先)
13:00~13:10	講座趣旨説明	柳内克昭(TDK)
13:10~13:40	電子分光法の基礎	吉原一紘(アルバック・ファイ)
13:40~14:10	超高真空装置の取り扱い	岩井秀夫(物材機構)
14:10~14:40	試料の取り扱い	荒木祥和(日産アーク)
14:40~15:10	試料前処理	佐藤美知子(富士通クオリティ・ラボ)
15:10~15:20	質疑応答	
15:20~15:40	休憩	
15:40~16:20	初心者のためのAES分析の勘どころ	荻原俊弥(物材機構)
16:20~17:00	初心者のためのXPS分析の勘どころ	斉藤健(サーモフィッシャーサイエンティフィック)
17:00~17:20	質疑応答	
17:20~17:30	閉会挨拶	田沼繁夫(物材機構)

## 電子分光法の基礎

アルバック・ファイ(株)

吉原一紘

### 1 電子分光法を利用した表面分析法の概要

固体表面に電子線やX線を照射すると、固体内の原子に束縛されていた電子が励起されて、固体外部に放出されることがある。固体外に放出された電子のエネルギーを測定することにより、固体内に存在する原子の種類を同定することができる。また、放出された電子の数を測定することにより原子がどれだけ存在するかを定量することができる。励起により固体外部に放出された電子のエネルギーはそれほど大きくないため、表面近傍で発生した電子のみがエネルギーを失わずに固体外部に放出される。したがって、固体外に放出された電子のエネルギーと量を測定すれば、表面の解析が出来る。これが表面分析法である。代表的な表面分析法として、オージェ電子分光法とX線光電子分光法がある。

### 2 固体に照射する電子線やX線の発生方法

#### 2.1 電子線の発生方法

金属が他の物質に比べて著しく電気や熱の伝導度が良いのは、金属の中に自由に動き回れる電子が存在するためである。金属中に閉じこめられた電子を有効に外部に取り出すことができれば、表面分析に要求される高輝度の電子源を作製することができる。電子を取り出すには、金属などのフィラメントに熱を加える方法(熱電子)や電界をかける方法(電界放出電子)がある。電界放射型電子源は、熱電子放射型電子源に比べて、遙かに大きな輝度をもっている。

#### 2.2 X線の発生方法

金属に電子線を照射すると、2種類のX線が発生する。一つはスペクトル上に鋭いピークを持つ特性X線で、もう一つは連続X線である。金属原子の内殻レベルにある電子が励起されて外部に放出されて空孔(ホール)が形成される。電子が抜けてできた空孔をその準位より高い準位の電子が落ち込んで埋める(これを遷移という)とき、そのエネルギー差に等しいエネルギーをもったX線を放出する。これを特性X線と呼び、遷移の種類によりK線、K線と命名している。X線光電子分光法に必要な線源は内殻電子が励起できるだけのエネルギーがあり、しかもできるだけ線幅の小さな特性X線が望ましい。通常はAlK線(1486.6eV、線幅0.85eV)またはMgK線(1253.6eV、線幅0.7eV)が使われる。X線光電子分光法では線幅の細い線源を用いることがエネルギー分解能の観点から有利である。X線源を単色化するには分光結晶によるブラッグ反射の原理が用いられている。

### 3 電子の脱出過程

オージェ電子分光法やX線光電子分光法などの電子分光法は固体の中で発生した電子(遊離した電子をこう呼ぶことにする)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数を数えることにより、固体表面の情報を得るものである。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して進行方向も変わ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でてくるまでにはこのような散乱過程を経るが、これらの中でエネルギーを失わずに表面から脱出し検出されるのがピークとして認識され、そのほかの電子はバックグラウンドを構成する。したがって、電子が固体内でエネルギーを失わずにどれくらいの距離を移動することができるかは、表面分析の場合に非常に重要な計測量となる。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。電子分光で取り扱われる電子のエネルギーはおよそ20eV~2,500eV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0.3~5nmほどである。すなわち、表面から0.3~5nmのところでは発生した電子のみが明確な情報を持つ。これが電子分光法で表面分析ができる理由である。

#### 4 電子のエネルギー分布の測定方法

電子のエネルギー分布の測定法には、いろいろな方法があるが、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。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。しかし、電子増倍管の増幅効率は入射する電子のエネルギーにより異なり、また、経年変化もあるため、ときどき校正することが必要である。エネルギー分析器の役割は電子の軌跡を電場により曲げて、所定のエネルギーを持つ電子だけを通過させることである。通常使用されている電子のエネルギーを分析する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は二つの円筒が等軸に配置され、内円筒はアースされており、外円筒には電圧がかかっている。CMAは電子を軸上に置いた検出器の上に再び効率良く集束させることができる。CHAは半径の異なる半球を2個重ね合わせ、同心に配置されている。これら二つの球の間に電位差をかけると入射スリットより入射した電子は電場によって曲げられ出射スリットより出射される。CHAのエネルギー分解能はエネルギー分析器内を通過する電子のエネルギーに比例するため、パスエネルギーを小さくすると高い分解能でスペクトルが測定できる。

#### 5 電子信号検出器

エネルギー分析した電子の数を係数するための検出器は二次電子放出を利用した電子増倍管であり、真空中に設置し、入射した電子を $10^4 \sim 10^7$ 倍程度に増幅して、電流出力またはパルス出力させる。増幅率は電子増倍管にかける電圧によって可変できる。電子分光装置によく使われる電子増倍管はチャンネルトロンなどと呼ばれている連続型であり、ガラスパイプの内壁に絶縁性の高い二次電子放出特性をもった膜を形成させたものである。入口に入射した電子はその壁面に衝突し何個かの二次電子を発生させ、次にそれぞれの二次電子がさらに何個かの二次電子を発生させるというようにねずみ算式に電子が増えるようになっている。

# 超高真空装置の取り扱い

岩井秀夫

(独)物質・材料研究機構 分析支援ステーション

〒305-0047 つくば市千現 1-2-1

[IWAI.Hideo@nims.go.jp](mailto:IWAI.Hideo@nims.go.jp)

## 1 はじめに

オージェ電子分光法 (AES)、X線光電子分光 (XPS)、二次イオン質量分析計 (SIMS) 等の表面分析手法は、一般的に使われるようになったが、これらの装置は超高真空を必要とする。最近の市販装置は自動化が進み、大気から排気を始め、ベーキングを行い、超高真空に到達するまでの操作をワンプッシュボタンで可能になっている。このような装置のブラックボックス化に伴い、ユーザーは超高真空という概念を日頃感じないまま装置を使っているのが実情である。真空は古い技術で、参考図書がすでに廃版になっていたりするので、インターネットで検索すると数多くヒットするので、そちらを参考にするのが良いであろう。ここでは、超高真空装置の取り扱いの理解を深めるため、真空と表面、表面分析装置の超高真空排気装置で用いられる真空ポンプ等の部品の原理、超高真空装置取り扱いの注意点に関して簡単に概説する。

## 2 真空と表面

### 2-1 真空とは？

「真空」は英語の Vacuum の和訳で、その語源が empty にあたるラテン語であるため、「真の空」あるいは「何もない状態」と思われがちである。しかし、何もない絶対真空という状態は実現されておらず、気体分子が希薄な状態と考えるべきである。圧力の単位は後述するが、例えば夜の月面圧力 ( $\sim 10^{-10}$  Pa) でさえ、1 リットル中に  $10^7$  個の気体分子が存在する。そのため、真空とは「通常の大気圧より低い圧力の気体で満たされた空間内の状態」と JIS (日本工業規格) Z8126-1 にて定義されている。また、現在でも特定の圧力区分を表 1 に示すように呼んでいる。

### 2-2 真空度と圧力

「真空度」という言葉は、大気圧を 0 として、圧力が下がると値が増すような言葉である。例えば、低真空では 3 桁程度の数値なので 0-100% という表示も可能であるが、超高真空に当てはめると非常に判りにくい。高い真空度とは高い圧力を意味するのか、高真空を意味す

表 1 真空の区分

区 分		圧力範囲 (Pa)
低真空	Low Vacuum	$>10^2$
中真空	Medium Vacuum	$10^2 \sim 10^{-1}$
高真空	High Vacuum	$10^{-1} \sim 10^{-5}$
超高真空	UHV: Ultra High Vacuum	$10^{-5} \sim 10^{-8}$
極高真空	XHV: Extreme High Vacuum	$<10^{-8}$

表2 圧力換算表

MPa N/mm <sup>2</sup>	hPa N/mm <sup>2</sup>	Pa N/m <sup>2</sup>	Mdyn/cm <sup>2</sup> bar	kgf/cm <sup>2</sup> at	lbf/in <sup>2</sup> psi	atm	mmHg Torr
1	1 x 10 <sup>4</sup>	1 x 10 <sup>6</sup>	10	10.197	145.04	9.869	7500.62
1 x 10 <sup>-3</sup>	1	100	1 x 10 <sup>-3</sup>	1.0197 x 10 <sup>-3</sup>	1.4504 x 10 <sup>-2</sup>	9.8693 x 10 <sup>-4</sup>	0.750062
1 x 10 <sup>-6</sup>	1 x 10 <sup>-4</sup>	1	1 x 10 <sup>-5</sup>	1.0197 x 10 <sup>-5</sup>	1.4504 x 10 <sup>-4</sup>	9.8693 x 10 <sup>-6</sup>	7.50062 x 10 <sup>-3</sup>
0.1	1000	100000	1	1.0197	14.504	0.9869	750.062
9.80665 x 10 <sup>-2</sup>	9.80665 x 10 <sup>2</sup>	9.80665 x 10 <sup>4</sup>	0.980665	1	14.2233	0.9678	735.559
6.895 x 10 <sup>-3</sup>	68.95	6895	0.06895	0.070307	1	0.06805	51.71
0.101325	1013.25	101325	1.01325	1.0332	14.696	1	760
1.33332 x 10 <sup>-4</sup>	1.33332	133.32	0.0013332	1.35951 x 10 <sup>-3</sup>	0.01934	0.001316	1

るのか、不明瞭な言葉である。そもそも真空度という言葉は日本だけで使われており、最近では大気圧の変動に左右されない「圧力」を使うのが一般的である。

圧力は単位面積あたりに掛かる力をいう。新計量法の施行に伴い、1999年10月1日より圧力計等計量器についてSI単位(国際単位系)の導入が義務化されたため、現在ではPa(パスカル)という圧力単位の使用が一般的である(1 Pa = 1 N/m<sup>2</sup>)。そのため、天気予報においても気圧の単位にはhPa(ヘクトパスカル)が使われている。しかしながら、海外ではTorr(Torricelli), bar(バール), psi(pounds per square inches)等を使用することが多いため、表2に換算表を示す。

### 2-3 表面分析と超高真空

通常、表面分析装置は超高真空化(ここでは~10<sup>-8</sup> Pa)で使用されるが、何故超高真空が必要なのであろうか。高真空、超高真空下では真空容器(ここでは分析チャンバー)内の分子は様々な方向に運動しており、真空容器内壁(試料表面として良い)に衝突する回数あるいは個数は、次式で表される。

$$Z = 2.652 \times 10^{20} \frac{P}{\sqrt{MT}} \text{ [個/s} \cdot \text{cm}^2 \text{]}$$

ここでPは気体の圧力(Pa)、Mは分子量、Tは温度(K)である。超高真空では水分子の吸着が多いため、20でP=10<sup>-4</sup> Paの場合、Z=3.65 x 10<sup>14</sup> 個/s・cm<sup>2</sup>となる。固体表面の原子数が~10<sup>15</sup> 個/cm<sup>2</sup>であるので、気体の付着確率を1とすると数秒で固体表面が水分子で覆われるため、汚染された試料表面を測定することになる。例えば、2.73 x 10<sup>-8</sup> Paの圧力まで下げると、10000秒(約3時間)の間は汚染されていない試料表面を測定できる。これが、表面分析に超高真空が必要な理由である。また、表面分析に用いられる1次プローブやエネルギー分析器等を安定に稼働させるために、超高真空が必要なことは言うまでもない。

## 3 表面分析装置の超高真空排気装置

### 3-1 装置の排気

真空装置を効率よく排気して到達圧力の低い真空を作るには、真空ポンプの知識だけでは不十分

である。超高真空を実現するには、コンダクタンスと呼ばれるパイプの中の気体の通りやすさ表す係数や、真空内に用いる材料表面放出ガス、ポンプの排気速度等を考慮して装置を設計しなければならない。また、超高真空を得るには装置を 150 程度でベーキングをし、チャンバー等の内壁に吸着したガス成分を強制的にアウトガスさせる必要があり、真空内で用いる材料は高温に耐えるものを選択する必要がある。詳細は、参考文献に上げた教科書等を参考にしてください。

表面分析装置の超高真空排気系のチャンバーや配管等は、SUS304 または SUS316 ステンレスを用いるのが一般的である (XPS の場合  $\mu$ -メタルを使うこともある)。接続には、コンフラットフランジと無酸素銅ガスケットを用いるのが一般的である。特殊な方法として、銅のワイヤーガスケット、メタルリング (商品名でヘリコフレックス)、フッ素ゴムの O リングを二重にしてシールする等が上げられる。バルブのシール部は、真空脱ガスしたフッ素ゴム O リングが用いられる。また、大気から超高真空まで排気可能な真空ポンプはないので、大気からチャンバーを排気する、あるいは試料を分析室に導入するための粗挽き系ポンプと分析室を超高真空にするための真空ポンプを用いる。圧力を計測する真空計は、粗挽き系にピラニ真空計やサーミスタ真空計、分析室ではヌード型の電離真空計を用いるのが一般的である。図 1 に超高真空排気装置の代表的な例を示す。

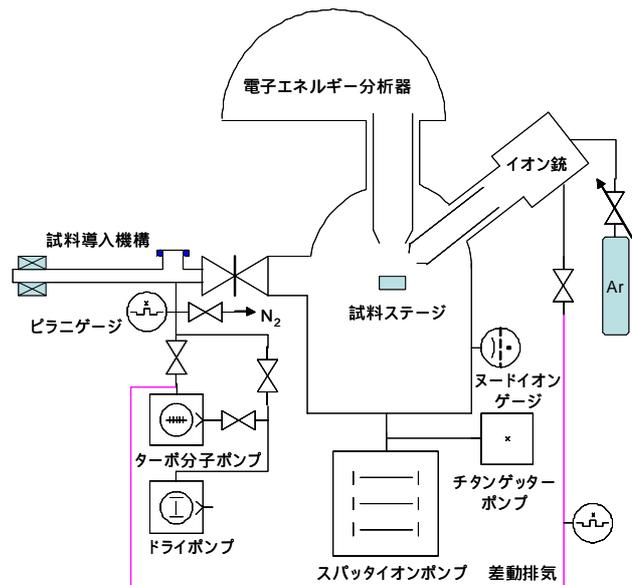


図 1 超高真空排気装置の例

### 3-2 真空ポンプの動作原理

#### 3-2-1 粗引き系に使用する真空ポンプ

粗挽き系として用いられる真空ポンプの代表例としては、油回転ポンプが上げられる。到達圧力は  $\sim 0.1$  Pa 程度である。油回転ポンプを用いる場合、真空側、大気側とも油の蒸気で満たされるため、対策が必要である。大気側は、オイルミストトラップを付け、建物のダクト配管に接続するのが良い。一方真空側は、油蒸気のチャンバー側への逆流が深刻な問題となるため、フォアライントラップを取り付けるのが通常である。しかし、完全なオイルフリーにするにはドライポンプと呼ばれるダイヤフラムポンプ

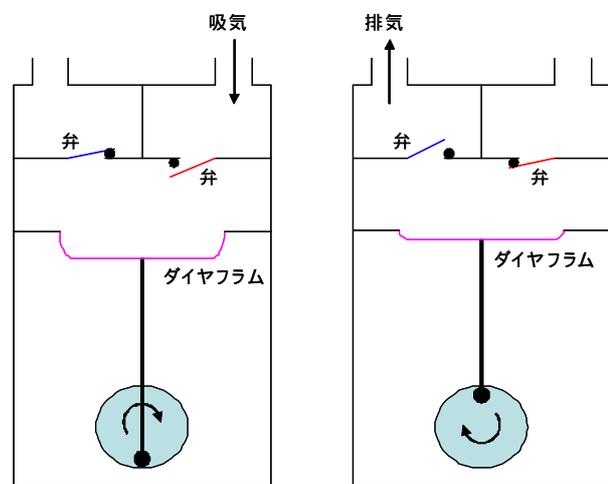


図 2 ダイヤフラムポンプ模式図

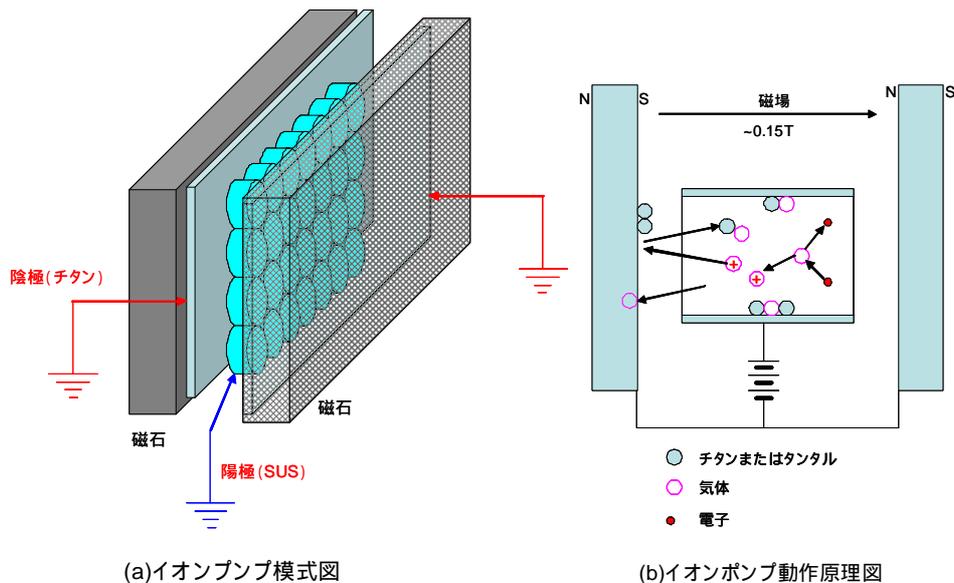


図3 イオンポンプ模式図と動作原理図

(図2) やスクロールポンプを使うのが一般的である。ドライポンプは、故障しても装置や室内への油が流出しないという点でも評価されている。市販の装置では、試料導入装置の排気系が分析チャンバーの粗挽き排気系を兼ねているのがほとんどである。この場合、後述するターボ分子ポンプと粗挽きポンプの組み合わせが一般的である。

### 3-2-2 分析チャンバーに使用するポンプ

分析チャンバーを排気する真空ポンプは、超高真空を実現する真空ポンプが用いられる。通常は、スパッタイオンポンプ(またはイオンポンプ)とチタンゲッターポンプ(またはサブリメーションポンプ)を組み合わせる場合が多い。AES や XPS では試料表面のクリーニングや深さ方向分析でスパッタイオン銃を使用し、SIMS では1次ビームにガスソースを用いるため、ガスを分析チャンバーに導入することを前提にしたポンプを選択しなければならない。スパッタイオンポンプは図3に示すような構造で、イオンポンプセルと呼ばれる中央部の陽極を挟んでチタン板の陰極(通常はアース電位)を置き、これを磁石ではさんで約0.15 T(テスラ)の磁場を保持する。陽極に+6 kV程度の高電圧を印可して冷陰極放電発生させる。残留ガスは効率よく電離され、生じたイオンは陰極のチタンをスパッタし、電極の各部に付着して活性なチタン面を形成し、残留ガスを吸着して排気する。いわゆる貯め込み型の真空ポンプである。不活性ガスの効率良い排気のため、片方の陰極にタンタルを用いる等の工夫がなされている。使用圧力範囲は $10^{-1} \sim 10^{-9}$  Paである。

チタンゲッターポンプは、チタンフィラメントからチタンを蒸発させ、シュラウドと呼ばれる平坦な面に付着させ、チタン活性面が効率良く残留ガスを吸着させるポンプである。排気速度は1000 l/s程度あり、スパッタイオンポンプの放電電流が小さくなる $10^{-7}$  Pa台以下で威力を発揮する。

一方、前述したSIMSの場合、長時間にわたり1次プローブからのガスが分析チャンバー内へ導入されるため、ため込み型の真空ポンプは不向きで、通常はターボ分子ポンプとドライポンプが用

いられる。ターボ分子ポンプは、図4に示すようなタービン形の構造で、ステータの前にローターを配し、ローターを数千 rpm から 1 万 rpm で回転させることで気体の流れを生じさせる。到達圧力を下げるため、高い圧縮比(ターボ分子ポンプの粗挽き側と超高真空側の圧力の比)が得られるように、タービンが多数段設置されている。軸受けはベアリング形と磁気浮上形があり、一長一短がある。使用圧力範囲は  $10^{-1} \sim 10^{-8}$  Pa である。ドライポンプは到達圧力が  $\sim 1$  Pa のため、小型のターボ分子ポンプをタンデムで連結し、超高真空を実現させるのが一般的である。

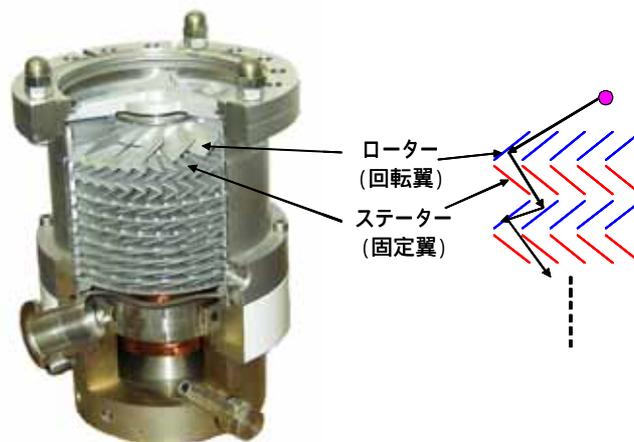


図4 ターボ分子ポンプの構造

### 3-3 真空計

#### 3-3-1 熱伝導真空計

低温の気体分子が高温の固体に衝突すると、固体の熱が奪われる。その損失熱量から圧力を求める真空計を総称して熱伝導真空計と言う。中真空領域の圧力測定に広く用いられ、ピラニ真空計、コンベクトロン真空計、サーミスタ真空計、サーモカップル真空計がある。白金コートタングステン線を加熱し、その電気抵抗の温度変化を利用する熱伝導真空計がピラニ真空計(図5)またはコンベクトロン真空計である。また、サーミスタを加熱し、その電気抵抗の温度変化を利用する熱伝導真空計がサーミスタ真空計である。一方、加熱されている素子の温度を熱電対によって測定する熱伝導真空計がサーモカップル真空計である。使用可能圧力範囲は、圧力が高い方は真空計により異なるが、圧力が低い方は  $10^{-1}$  Pa まで測定可能である。通常、試料導入機構や粗挽き配管部に用いる。

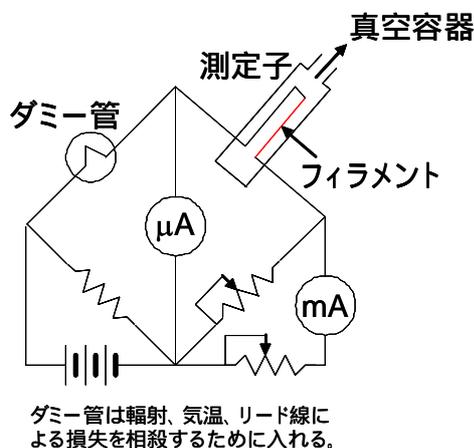


図5 定電圧形ピラニ真空計模式図

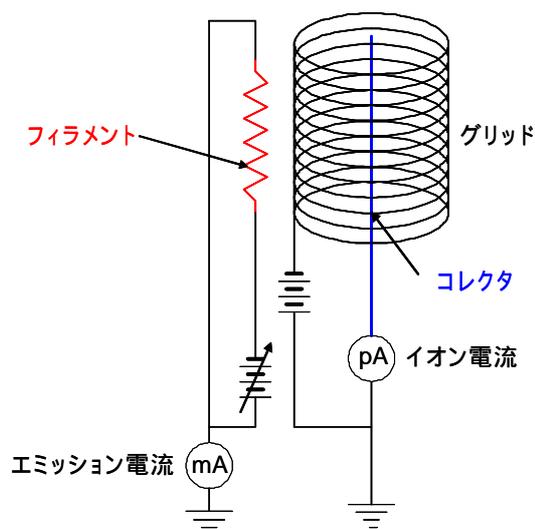


図6 ヌードイオンゲージ模式図

### 3-3-2 熱陰極電離真空計

熱電子により残留気体を電離させて生成したイオンを捕獲し、流れる電流量から気体の圧力を測定する真空計が熱陰極電離真空計である。B-A 真空計 (Bayard-Albert Gauge) と呼ぶ。超高真空に用いるヌード型電離真空計 (ヌードイオンゲージ) は、図6に示すようにイオンコレクタを針状にして軟 X 線によるバックグラウンドを小さくする工夫が施され、 $10^{-8}$  Pa まで測定が可能である。

## 4 超高真空排気装置の注意点

### 4-1 超高真空装置

前項までで真空と表面、表面分析装置の超高真空排気装置で用いられる真空ポンプ等の部品の原理に関して概説したが、超高真空装置もその原理を理解して正しく取り扱えば、それほど怖れる必要はない。例えば、ガスカート等の部品や真空内で用いられる部品は、パウダフリーの PVC 製手袋をして触る等、気をつければよい。部品の洗浄に関しても、有機溶媒中での超音波洗浄の前に、部品から油の臭いがしないか、有機溶媒を浸した布等で部品を拭いて、布に汚れが残らないか等のチェックをすることで、超音波洗浄の効果を高める事ができる。以下に、取り扱い注意やトラブルへの対応等をまとめた。

### 4-2 真空ポンプの定期的なメンテナンス

粗挽き系のポンプ等の駆動系ポンプやイオンポンプ等の静的ポンプは、無限に使用できない。これらは、各メーカーのマニュアルに記されているので、そちらを参考にしていきたい。

#### 4-2-1 油回転ポンプ

油回転ポンプでは、油の量と色の検査が上げられる。必要に応じて継ぎ足すか全交換する。また、モーター直結型の回転翼式が一般的に用いられるが、アスベストの使用ができない現在では、そのシール部から油が漏れる場合がある。あるいは油の量をモニターする窓のシール部から漏れる場合もある。その場合はシールの交換が必要である。

#### 4-2-2 ドライポンプ

ダイヤフラムポンプは、長時間使用するとダイヤフラムが突然破れて真空装置への影響が甚大である。例えば、5000 時間毎に部品交換するのがよい。スクロールポンプは、長時間使用するとスクロール部が擦れて大きな音を発生するようになる。例えば、8000 時間または 1 年毎に部品交換するのがよい。

#### 4-2-3 イオンポンプ及びチタンGetterポンプ

イオンポンプは貯め込み型のポンプのため、3~5 年経つと異常放電やヌードイオンゲージの圧力表示がふらつくようになる事がある。これは、陰極板上でイオンの打ち込まれる位置が変わったた

め、希ガスが真空中に放出されることによる（イオンポンプのゲップと呼ぶ）。この場合、セル内にはチタンのフレイクが数多く見られるため、交換が必要である（陰極を裏返して取り付け再利用可能なものもある）。

チタンゲッターポンプの場合、真空を大気解放した時、切れたフィラメントを交換するとよい。また、チタンの蒸着面（シュラウド）が汚れている場合は、クリーニングが必要である。

#### 4-2-4 ターボ分子ポンプ

ベアリング軸受け形のターボ分子ポンプの場合、例えば、5000 時間または1年毎のグリスアップと10000 時間または2年毎のベアリング交換が必要である。磁気浮上形ターボ分子ポンプの場合、メンテナンスフリーの場合がほとんどだが、停電により磁気回路がオフになることでローターがタッチダウンすることを防ぐため、電源回路がバッテリーバックアップされている。電池にも寿命があるので、定期的に交換するとよい。

#### 4-3 分析チャンバーの急な圧力上昇

分析チャンバーの圧力が急に高くなると、慌ててしまいがちである。この場合、メーカーに連絡する前にオプティクス等の電源を切り、例えば以下の事を検査するとよい。

- 試料導入の隔離バルブ（ゲートバルブ）が開いたままになっていないか？
- 試料導入室を排気してみる。圧力が下がれば、ゲートバルブのシールが真空リークしている。
- ターボ分子ポンプと粗挽きポンプが停止している場合、起動させてみる。圧力が下がれば、イオン銃差動排気の隔離バルブのシールが真空リークしている可能性が高い。
- イオンポンプが停止していないか？
- チタンゲッターポンプフィラメントに連続通電していないか？
- ターボ分子ポンプの場合、ターボ分子ポンプが停止していないか？あるいは、背圧側の粗挽きポンプが停止していないか、または圧力上昇していないか？
- ヌードイオンゲージの故障の場合があるので、イオンポンプの電流値の圧力換算値と比べてみる。
- Ar ガスを使用している場合、その圧力は適性か？差動排気は正常に動作しているか？
- 試料破談装置を使用した直後か？その場合、破断ハンマー部のどこかで真空リークした可能性がある。
- X 線源のように真空内で冷却水を使用する部品がある場合、冷却水を止めてみる。水を抜いて圧力に変化がないかをみる必要がある場合もある。
- 特定の試料ホルダーを入れると圧力が高い。この場合、試料ホルダーが汚染しているか、タップ穴等に銀ペーストのように放出ガスの多い物質が付着している場合がある。

4-4 試料を Ar スパッタしても、コンタミの炭素や酸素の信号が下がらないか逆に上がる。

イオン銃ハードウェア、イオン照射条件、位置合わせに問題がない場合、Ar ガスボンベ(カプセル)が空に近いと、このような現象になる場合がある。ボンベ交換時には、配管等に空気が混ざらないようにすることが重要である。

4-5 チャンバー大気解放時に行った方がよい事

最近の表面分析装置の操作が簡単になったとはいえ、分析チャンバーを大気に戻すことはあまりしたくない。故障や消耗品交換等でやむを得ず分析チャンバーを大気開放する場合に、交換すべき項目を、日頃から実験ノート等で記録を取っておくとよい。例えば、以下の部品が上げられる。

- 2本のフィラメントが付いているヌードイオンゲージの場合、片方が断線している場合は交換した方がよい。
- チタンゲッターフィラメント(切れたフィラメントは放出ガス源になる)
- イオン銃のフィラメントが寿命に近い時は、交換した方がよい。
- XPSの帯電中和銃のフィラメントが寿命に近い時は、交換した方がよい。

5 おわりに

本稿では、真空と表面、表面分析装置の排気系、トラブルとその対応例に関して簡単に概説を行った。詳しくは触れなかったが、真空用部品と材料に関しても、教科書等で知見を得ることも重要である。また、日本真空協会の真空夏期大学を受講すれば、気体分子運動論から超高真空とプロセス真空まで学ぶことができる。市販の装置がブラックボックス化しているが、超高真空だからと怖れることなく、触って経験することが何よりも大事で、30年間超高真空装置関連に携わってきた筆者の願いでもある。

6 参考文献等

1) 教科書

真空に関する教科書は1960年代に書かれたものが多く、現在でも入手可能な本を下記に示す。

中山勝矢、真空技術実務読本、オーム社、新版(1994)

堀越源一、真空技術、東京大学出版会、第3版(1994)

2) データブック、データベース

アルバック編、真空ハンドブック、オーム社、新版(2002)

## 試料の取り扱い

荒木 祥和

株式会社日産アーク 研究部 材料解析グループ 電子分光チーム

〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町 1 番地

[araki@nissan-arc.co.jp](mailto:araki@nissan-arc.co.jp)

### 1. はじめに

X線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)やオージェ電子分光法(AES: Auger Electron Spectroscopy)などの電子分光法は、固体表面の組成、化学状態、元素の分布状況を調査するためにはなくてはならない分析手法である。近年、機器の性能向上や操作性の簡略化はめざましく、長期間の安定性も確保されている。しかしながら、表面敏感な分析法であるがゆえに試料の取り扱いが不適切であると、表面組成や状態は変化し、本来の姿を捉えることができない。本稿では得られる結果に対して試料調製の影響が最小になるよう、試料取り扱い上の注意点やホルダーへの固定方法について述べる。

### 2. 試料の汚染防止

#### 2.1 分析面には何も触れさせない

表面分析の試料の取り扱いで最も注意を払うべきことは、試料を汚染させないことである。「分析面には何も触れさせない」が表面分析の汚染防止の原則であり、現状保存が分析の鍵となる。

試料に限らず試料を取り付けるホルダーなど真空チャンバー内に入れるものはすべて、素手で触ることを避ける。試料を扱う際には清浄な手袋と工具を利用する。誤って素手で触った試料の表面は皮脂成分で厚く被われ、分析したい本来の表面の情報を得ることは

できない。

見た目は清浄に見えるビニール製の袋やアルミホイル表面なども、表面分析の観点から見れば汚染源となる。アルミホイルは、光沢面が圧延機に接触していたために汚染が多いので、やむを得ずアルミホイルを試料や工具に接触させる場合は、光沢のない面を接触させるようにすると汚染が少ない。

#### 2.2 環境からの汚染

表面分析を行う試料では、大気による汚染や変質にも気を配る必要がある。その防止には超高真空下に保管するのが理想的であるが、すべての試料について適用するのは現実的に困難である。一般的には、グローブボックス・真空層・デシケータなどの制御された環境下での保管が適当である。雰囲気制御された環境下で作製された試料を大気に触れさせることなく分析装置に導入するには、特殊な密閉容器(トランスファーベッセル)に試料を格納、運搬し、装置の試料導入口に容器をドッキングする。装置自体にグローブボックス[1]や特製のガス反応室・熱処理室等[2]を連結させ、処置後の試料を大気に曝さずに分析できる装置もある。

上記までは理想論を述べたが、実状は試料を清浄に保つことが困難な場合も多い。今日の表面分析は研究分野のみならず、現象解析、材料解析などのツールと

して重要な役割を果たしている。試料が作動していた環境は油中や屋外などで、様々な汚染源にさらされている。これらの試料は、清浄な環境に保持されていた試料に比べて取り扱い上の注意は少なくすむ場合もあるが、汚染が激しい場合には、適切な前処理を施して装置に導入しないと真空チャンバーの汚染につながり、その後の分析にまで影響を及ぼす。分析依頼者の側にも表面分析での試料の取り扱いを理解してもらうことが、依頼者の目的を果たすうえで重要なポイントである。

### 3. 分析による試料の変質(損傷)の把握

#### 3.1 目視確認の重要性

試料は表面分析装置に導入する前に、光学顕微鏡などで試料を目視観察することが望ましい。分析位置を確認し、試料の現状を把握するにはとても重要な行為である。たとえば、肉眼では変色して見えていても、いざ装置の中に入れてSEM観察すると変色部と正常部のコントラストがほとんどない、といったことはよくあることである。場合によって分析領域の近くに傷などを付けてマークしておく、装置内での分析位置の認識が容易になる(ただし、マーキングには間違ってもマジックを使わない)。

#### 3.2 分析中の試料損傷

分析前に試料の表面状態を把握すれば、分析中に起こった変質を見逃すことも少なくなる。分析に使用する一次励起源によって試料が変質(損傷)してしまうことがあり、それらを把握した上でデータ解析するのとならないのでは、解釈がまるで異なる可能性がある。一般的に試料へのダメージは、光<X線<電子<イオンの順に大きくなるので、同一試料を複数の分析にかける場合には、影響の小さい順に行くと良い。SEMやEPMAなどを行った後の試料は導通確保のための金属蒸着が施されていたり、それがなくても電子ビームの

照射により特定成分が脱離したり、装置内のカーボンが吸着したりすることがあるため気をつける。また、比較的損傷が少ないとされるXPSでも、有機物などの場合には特定の官能基が脱離し、試料が変質する場合もある。

分析による変質(損傷)を把握し、それを極力避けることが、試料表面の真の姿を捉えることにつながる。

## 4. 試料にあった固定方法の選択

### 4.1 一般的な試料の固定

試料の形状や特性は様々であり、それを真空チャンバー内に導入するために各装置には様々な形の試料ホルダーが準備されている。最近の装置動向として、より大型の試料や多数の分析を一度に装着できるようなホルダーを備えることが多く、200mm, 300mm ウェハをそのまま導入する専用ホルダーも市販されている。

ISO 18116 Surface chemical analysis - Guidelines for preparation and mounting of specimens for analysis では、試料の保管・搬送を含めた取り扱い方法(handling)、ホルダへの取り付け方法(mounting)、試料の前処理方法(preparation)について規格化されている。ただし、厳密な規格を定めているわけではなく、様々な操作とそれらの注意事項の紹介が中心となっている。ISOの中では、試料の汚染と試料損傷に関する注意が何度となく記述されており、それらの回避が正しい分析をおこなう前提になることがうかがえる。

最も一般的な試料を取り付けは、ネジや押さえ板を用いて固定する方法である。この場合、測定領域が押さえ板の窓から広く露出するようにし、また、測定領域に対して、固定器具や試料自身が装置内に入れたときに入射系・検出系経路の立体障害にならないように注意する。

## 4.2 小さな試料の固定

試料表面に、測定領域以外に押さえる余地のない小さな試料は、真空対応の導電テープで裏面をホルダーに接着したり、Inなどのやわらかい金属箔に埋め込む手法もとられる。XPSではどちらの手法も有効であるが、AESでは導電テープでは十分な導通が取れない場合も多のでやわらかい金属箔を推奨する。In箔などの金属箔は、試料を付ける前に表面を擦って新生面を出しておく、粘着性が高まって試料との密着性が良くなる。

## 4.3 線状試料の固定

線状試料の表面を測定する場合、試料の直径と入射ビームの径に気をつけて試料を固定する。具体的には、試料の直径<入射ビームの径となると下地であるホルダーの情報を取り込むため、試料を十分準備できる場合には並べたり束ねたりして下地を隠し、また少量しか準備できない場合には、中央が凹型に窪んだホルダーを用いて、試料をそこに渡すように固定する。こうすると、凹型の底に入射ビームが照射されたとしても、検出焦点から離れているためホルダー成分は検出されない。

## 4.4 粉末試料の固定

粉末試料は、真空排気や大気開放の際に予備排気室内へ飛散したり、固定が不十分だと真空チャンバー内に脱落したりするので、他の形態に比べて取り扱いには注意を要する。前述の金属箔や導電テープ上に分散させ、押しつけて固定する手法が簡便でよく使われる。金属箔、導電テープとも、下地が見えない十分な量の粉末を置き、アルミホイルや薬包紙などを挟んで硬い金属で押さえつけた後、余分な粉をエアブローで除去する。試料を多量に準備できる場合には、赤外分光法などでKBrをディスク状に成形する加圧器を用いてペレット化すると、通常の板状試料と同様に扱える。こ

の方法は取り扱いが容易になるうえに試料表面の平滑性が向上し、スペクトル強度や帯電中和の観点で有利にもなる。ただし、加圧時の圧力や温度上昇、金型表面の清浄度には気をつけなければならない。

## 4.5 絶縁物試料の固定

試料の特性、特に導電性の有無によっても試料の固定方法に工夫が必要となる。絶縁物の測定では、試料表面が正または負に帯電し、正常なスペクトル測定の妨げとなる[3,4]。絶縁物試料を固定する場合には、測定領域の周辺を導通があるもので覆い、被覆物と試料ホルダーの導通を確実にとることが比較的簡便で有効である。この方法は熱を周囲に逃がし、熱による変質を防止するという観点でも有効である。

絶縁物試料の測定では、試料の固定方法のみで十分な導通を確保することが難しい場合も多いため、試料前処理を工夫するとともに、装置に付属する帯電中和機構を併用するとよい。

## 5. おわりに

今回は割愛したポイントも多く、より詳細な解説は試料取り扱いの総説[5]や出版されている表面分析関連の書籍[6,7,8]を参照されたい。表面分析の試料の扱いは、他の分析法に比べて留意点が多く、一度講演を聴講して頂いただけではイメージしにくいこともあると思う。より多くの試料に実際に接して、経験を積まれることをお奨めする。

## 6. 参考文献

- [1] 黒川 明, J. Surf. Anal., 6,285 (1999)
- [2] 宗像 文男, 御園 康仁, 志智 雄之, 谷村 誠, 北村 勇, 小山 博之, 井上 靖秀, 秋宗 淑雄, 表面化学, 19, 294 (1998)
- [3] 楠神 久人, 福島 整, 電子材料グループ, J. Surf. Anal., 2, 423 (1996)

- [4] 武内 豊, J. Surf. Anal., **2**, 442 (1996)
- [5] 當麻 肇, J. Surf. Anal., **7**, 27 (2000)
- [6] 一村 信吾 共著, ユーザーのための実用オー  
ジェ電子分光法, 志水 降一, 吉原 一紘 編, 第4  
章, pp. 61-68, 共立出版 (1989)
- [7] 山科 俊郎, 福田 伸, 表面分析の基礎と応用,  
第3章, pp. 27-30, 東京大学出版会 (1991)
- [8] 橋本 哲, 表面分析技術選書オージェ電子分光  
法, 日本表面科学会 編, 第2章, pp. 7-16, 丸  
善 (1998)

## 試料前処理

佐藤美知子

富士通クオリティ・ラボ(株)材料分析事業部

〒211-8588 川崎市中原区上小田中 4-1-1

satoh.michiko@jp.fujitsu.com

分析現場においてオージェ電子分光法(AES)とX線光電子分光法(XPS)に代表される電子分光分析を行なう場合、少なからず試料の前処理が必要となる。前処理の善し悪しが分析結果に重大な影響を与えることもある。AESもXPSも極表面を分析する手法であるために、本当に分析したい表面を出す、表面を隠さない、表面を変化させないといったことを念頭において処理すべきである。また、AESにおいては、分析箇所をチャージアップさせないための処理が必要になる場合も多い。

そこで、分析現場で必要となる各種の前処理について、どのような方法があり、どのような点に注意すべきかについて、具体例をあげて紹介する。

### 1. 汚れの除去

本来は、分析したい対象が表面にあることが望ましいが、汚れにより隠されている場合もある。試料と汚れの種類や量により、エアブロー・洗浄(水や有機溶剤使用)・イオンスパッタリング・プラズマエッチング・紫外線照射・加熱などを用いて除去する。ただし、いずれの方法も試料表面を変化させる可能性があることに留意する必要がある。

イオンスパッタリングは、通常AESおよびXPS装置に付属しているため、気軽に用いることができるが、例えば金属表面の酸化膜厚をスパッタデプスプロファイルにより分析しようとしたときに、最表面が油やフラックスで汚れている様子が見られた場合には、そのままスパッタエッチングを始めるべきではない。炭素が裾を引いたプロファイルとなり、その下から現れる金属酸化物のプロファイルも極めて深さ分解能の悪いデータとなって、膜厚を求めるところではなくなってしまう。有機物汚れが分析対象でないと分かっている時には、分析装置から一旦出して有機溶剤で洗浄すべきである。

なお、例えスパッタ製膜したばかりの清浄な試料でも、大気中で取り扱い分析装置内に入れた時には、AESやXPSで定量すると数10 at%という量の炭素が検出されるものである。このような炭素により分析結果の差異が明確でない場

合には、表面2~3 nmを除去する程度のイオンスパッタリングを行なうと、差が明確になることがある。ただし、XPSで状態分析を行なう場合には、その程度のスパッタリングでも有機物が壊れたり金属酸化物が還元したりするため、スパッタリングは用いない方が良い。最近はフラーレン(カーボン60)のスパッタイオン銃が開発され、通常のArイオンに比べて有機物をあまり壊さずにスパッタエッチングできるようになった。樹脂表面の汚れに対して、有効に用いることができる場合もある。

### 2. サイズダウン

実際の試料では、試料ホルダーに取り付けるために小さくする処理が必要となる場合が多い。また、元の形状を壊したくないときや加工により表面を汚す恐れがあるとき以外は、試料ホルダーに収まる大きさであっても、試料は小さくした方が良い。真空中に引くための時間が短くてすむだけでなく、余分な樹脂や多孔質材料がガスの発生源となって真空を悪化させ、分析結果にも影響を及ぼす。

サイズダウンにおいて最も活躍するのは、ナイフやハサミである。予めアルコールなどできれいにしておけば、試料を汚す危険が一番少ない。ハサミは「二重テコ」の原理を応用した強力なものを用いると、硬い樹脂なども厚紙でも

切るように切り落とすことができる。ステンレスが切れる金切鋏もある。

また、ハサミが入らないような箇所から試料を切り出したいときには、ハンドドリルが便利である。ダイヤモンド付きの刃を用いれば、硬いものにも対応できる。ただし、ハンドドリルは切り屑が飛び散るので、分析面は汚れないように保護しておく必要がある。

樹脂包埋して作製した断面試料を AES で分析する場合には、樹脂部分の大きさが分析結果に与える影響が大きい。

Fig.1 は、大きさ約 15×10×8 mm の包埋試料の一部(金属部分)を 10 kV, 10 nA の電子線を用いて SEM 観察と AES 分析をした後、倍率を低くして撮影した SEM 写真である。観察していた領域が黒くなっているのは、電子線照射部に顕著な炭素の堆積が起こったためである。このような試料で断面の AES 分析を行っても、特に電流密度が高い場合には、数回積算するうちに炭素しか検出されなくなってしまう。

Fig.2 は、余計な部分を研磨しサイズを約 5×10×8 mm とした試料の AES による線分析結果である。炭素が減り、本来の構成元素である Au, Al が検出されているが、Al の領域で酸素が検出されており、右側(スキャン方向)にいくほど酸素量が多くなっている。酸素は、測定開始直後は微量で積算するうちに増加していることから、電子線により Al 表面の酸化が誘起されたものであることが分かる。

Fig.3 は、別の試料で試料サイズが約 1×3×4 mm となるように作製した断面試料の AES による線分析結果である。Al の領域での酸素の検出量が大幅に改善されている。

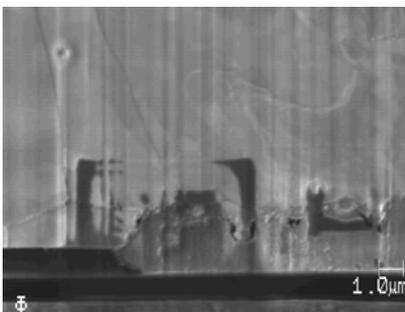


Fig.1 SEM image after AES analysis of the part of the big size cross-section sample.

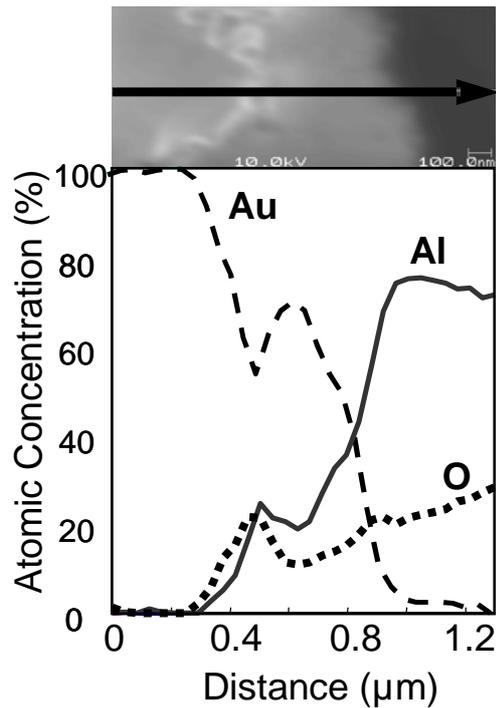


Fig.2 AES line profile of the midium size cross-section sample. Solid line: Al, dotted line: O, broken line: Au.

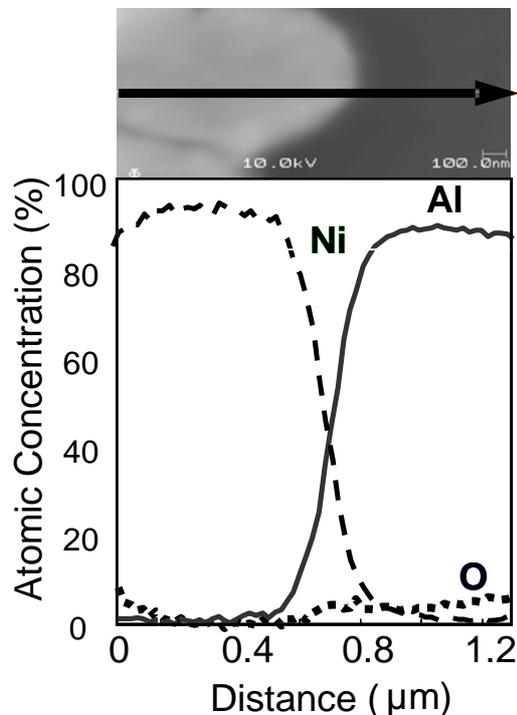


Fig.3 AES line profile of the small size cross-section sample. Solid line: Al, dotted line: O, broken line: Ni.

### 3. 上層等の除去・薄片試料作製

単にサイズを小さくする目的ではなく、デブスプロファイルの質の向上や帯電を防ぐために、分析対象部分の上層や周囲を除去する前処理もある。剥離・機械研磨・化学エッチング・イオンミリング・集束イオンビーム加工装置(FIB)などが用いられる。FIBは、加工幅は数十マイクロン程度に限られるが、約10nmという高い位置精度で加工ができ、透過型電子顕微鏡(TEM)用試料作製方法として知られているリフトアウト法を応用することで、厚さが100nm以下～数マイクロンであるような薄片試料が作製できる。

この方法を用いると、例えばプリント基板上に半田付けされた部品(Fig.4に模式図を示す)の、表面から数百マイクロンの深さにある半田/基板電極界面のAESによるデブスプロファイル測定が可能になる[1]。Fig.5にその加工方法を示す。まず、Fig.5(a)に示す断面を機械研磨で得

た後に、Fig.5(b)中にBで示す部分を薄片化して切り出す。Fig.5(c)は、FIB加工によりB部の上下を取り除いた状態を表している。ここから薄片試料(厚さは1.7マイクロン)を「リフトアウト」し、Fig.5(d)や(e)に示すように指示膜の上に乗せたものを深さ方向分析の試料とした。

スパッタエッチングを長く行なうと、一般的に表面荒れが生じ深さ分解能が低下する。前処理により分析対象界面までの深さをできるだけ小さくしてからスパッタエッチングを開始すれば、比較的良好な深さ分解能で測定できる。

また、AESで用いられる10kV前後の電子線は、試料への侵入深さが1マイクロン程度あるため、厚さが1マイクロン以下の薄片試料ならば電子線が透過し、絶縁物であってもチャージアップしない。薄片試料を用いれば、例えばICの絶縁膜部断面の微細構造のAESマップも測定可能となる[2]。

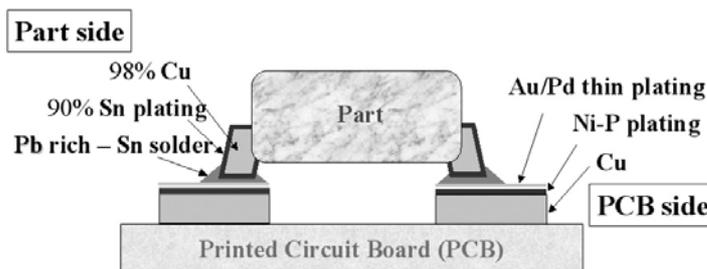


Fig.4 Schematic of the part soldered on the printed circuit board (PCB).

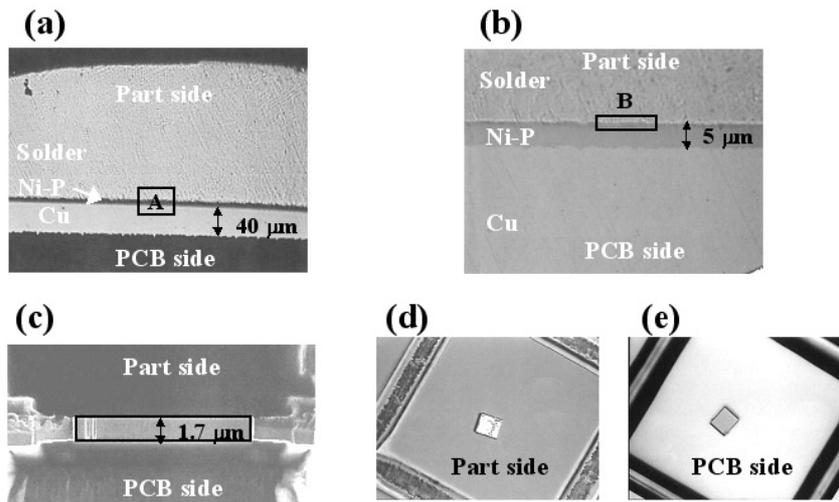


Fig.5 Photographs taken during the sample preparation process.

- (a) The optical microscope image after mechanical polishing.
- (b) The enlarged image of the region A in (a).
- (c) The scanning ion microscope image taken during the FIB processing. The observed region corresponds to that indicated by B in (b).
- (d)and(e) are the laser microscope images of the part-side and PCB-side of the sample set on the TEM grid.

またこの方法は、深さ方向分析へも応用可能である。Fig. 6 は、FIB を用いたリフトアウト法により絶縁物試料 (LiNbO<sub>3</sub> 基板上的 SiO<sub>2</sub> 膜) の薄片を作製し、スパッタデプスプロファイルを測定した例である [1]。

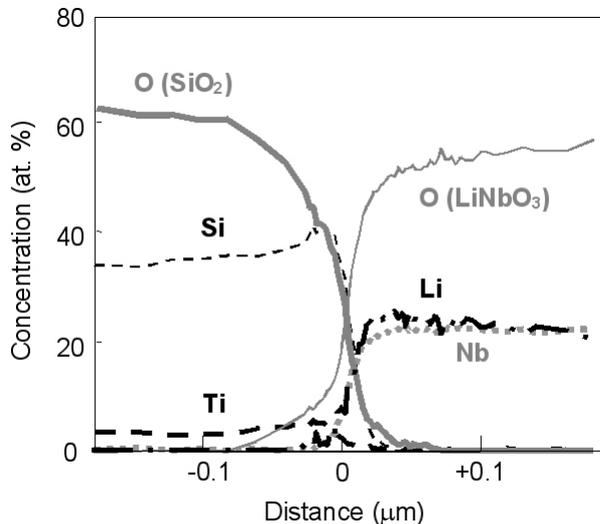


Fig.6 AES depth profile of the SiO<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> interface. Thick solid line: O(SiO<sub>2</sub>), thin solid line: O(LiNbO<sub>3</sub>), thick broken line: Ti, thin broken line: Si, chain line: Li, dotted line: Nb.

#### 4. 断面作製

前項でも触れたが、AES ではその高い位置分解能を期待され、断面の分析に用いられる場合も少なくない。断面を出す方法としては、切断・割断・へき開・研磨・FIB 加工などがある。また、FIB よりも広い領域を断面加工できる装置であるクロスセクションポリッシャー (CP) も有効である。CP はブロードなアルゴンイオンビームでエッチングする加工方法であり、機械研磨では難しい硬い材料と柔らかい樹脂などの複合材料にも適用できる [3]。また、表面をイオンスパッタエッチングし、そのクレータのエッジを断面 (斜め研磨断面に相当する) として表面分析する方法も古くから知られている。

FIB 加工では、高い位置精度で狙った場所に四角い穴を掘り、斜め方向から断面の観察を行なう。AES でも斜め方向から同じ断面の分析が行なえるが、反射電子が穴の壁を励起しオージェ電子を発生させるため、壁を構成する元素のピークが検出される。AES 分析用には加工幅を広くする必要がある。

また FIB は、切断や機械研磨により露出させ

た断面の仕上げとして用いられる場合もある。機械研磨で生じた硬さの異なる金属間などの界面のダレを除去して本来の断面を得ることができる。ただし、スパッタエッチングレートが異なる材料ではエッチングされやすい材料の部分が凹んでしまうこともある。また、溝や空洞に溜まったカスを試料に元々存在していたものと間違いやすいので、注意が必要である。

#### 4. 導通処理

XPS でもチャージアップは問題となるが、試料の取り付け方や中和方法で回避できる場合がほとんどである。AES でも、斜め入射・低電流・低速 Ar イオン照射といった方法はあるものの、実際に日常的に起こる問題は、測定箇所が導電性の材料であるにも関わらず、電子の逃げ場がないためにチャージアップが起こり、測定不能になることである。この場合に必要となる前処理が導通処理である。

電極パッド、半田バンプなど、絶縁物に囲まれている金属部の導通処理は、大きさが数 mm あれば導電テープやドータイトペイントを使うこともできる。これより小さい場合などには、筆者はアルミ箔とインジウムを用いている。Fig. 7 には、樹脂に埋まっている 約 0.3mm 大の金属部の AES 分析を行なうために、アルミ箔とインジウムにより導通をとっている様子を示す。

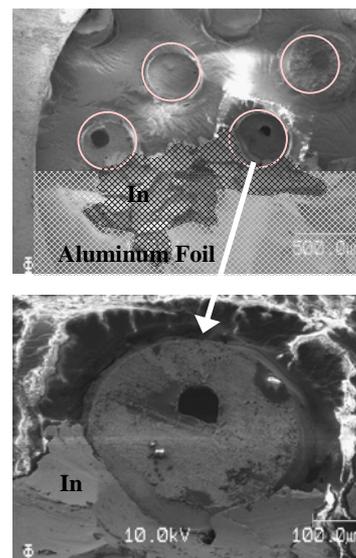


Fig.7 SEM images of the isolated pattern. Resin exists around the metallic circle patterns. Indium and aluminum foil are used for connection to the ground.

さらに小さいパターンの場合には、FIBのデポジション機能を用いて配線を施す方法もある[4]。Fig.8に、ポリイミド上の約100ミクロンの金パターンに導通処理した例を示す。アルミ箔からパターンの近くまでインジウムを付着させておき、パターンとインジウムの上にFIBを用いてタングステンを配線した。分析箇所であるパターン中にある変色部とタングステン配線とは約70ミクロン離れており、タングステンやガリウム(FIB加工ではGaイオンのコンタミが問題になる場合がある)は検出されず、チャージアップすることもなく、分析可能であった。

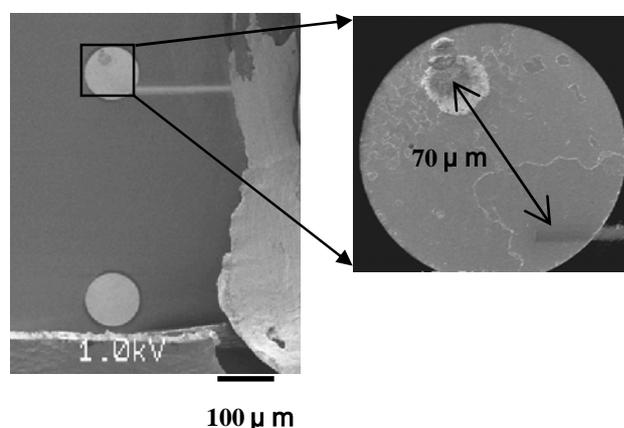


Fig.8 SEM images of the Au pattern on the poly-imide film. W line deposited by FIB, indium, and aluminum foil are used for connection to the ground.

#### 参考文献

- [1] M. Satoh, Y. Seyama, and T. Itakura, J. Surf. Anal., **15**, 40(2008).
- [2] K. Tsutsumi, T. Suzuki, Y. Sakai, and Y. Nagasawa, J. Surf. Anal., **8**, 223(2001).
- [3] K. Nakamura, H. Amita, S. Takahashi, and S. Matsumoto, J. Surf. Anal., **15**, 50(2008).
- [4] M. Satoh, S. Shirai, and Y. Hori, Abstracts of 3<sup>rd</sup> International Symposium on Practical Surface Analysis., 58(2004).

## 初心者のための AES 分析の勘どころ

荻原俊弥

独) 物質・材料研究機構 分析支援ステーション

〒305-0047 つくば市千現 1-2-1

[OGIWARA.Toshiya@nims.go.jp](mailto:OGIWARA.Toshiya@nims.go.jp)

オージェ電子分光法 (AES) は、各種材料の表面から数 nm 程度の極めて浅い領域の組成を調べるために広く用いられている。さらに、イオンスパッタリングを併用することで深さ方向の組成分布を調べることができるため、積層構造の分析にも広く利用されている。AES は極表面を分析する手法であることから、試料の取り扱いならびにスペクトル解析において基本的に注意すべき点がある。また、深さ方向分析におけるイオンスパッタリングは材料毎に特有の試料損傷を引き起こすため、そのことを十分に理解しながらデータを解析することが重要である。ここでは、はじめにオージェ電子の発生や装置の構成など AES の基礎について概説する。また、表面分析法としてのスペクトル測定および解析における基本的留意点を述べる。後半では AES 深さ方向分析においてイオンスパッタリングが各種材料に与える影響を系統的に調べた結果を紹介する。

### 1. オージェ電子分光法の基礎

#### 1.1 オージェ電子の発生と検出深さ

固体試料表面に数 keV の電子線を照射すると、電子 (一次電子) は固体内で固体を構成する原子核およびそれを取りまく内、外殻電子と相互作用をする。相互作用の中には、一次電子の非弾性散乱 (一次電子がエネルギーを失う) により固体を構成する原子が励起され、それにより新たに電子 (二次電子) が生成する過程がある。オージェ電子は二次電子の一種であり、その生成過程を図 1 に示す。電子が試料に照射された場合、図 1 に示すように試料の内殻準位 (K 殻) に空準位ができる。この空準位を埋めようとして、上のレベル (L 殻) に存在する電子が落ちる。このレベル間のエネルギーは、特性 X 線 (電子プローブマイクロアナライザ: EPMA で用いられている) として放出されるか、または他の L 殻電子に与えられ、その電子がオージェ電子として原子外に放出させるかのどちらかになる。オージェ電子はこのような過程で発生する。

固体試料表面に照射された電子線は、加速電圧に依存するが、数ミクロン程度の深さまで進入する。従って、オージェ電子も電子が進入した深さの領域で発生する。しかし、

オージェ電子分光法に用いられる電子のエネルギーはおよそ 20eV~2,500eV の範囲であり、そのエネルギーは小さく、電子は固体中で強く吸収されてしまう。結果的に、エネルギーを失わずにオージェ電子として検出される深さは、試料表面から~5nm くらいである。図2はオージェ電子が検出される深さを模式的に表したものである。

## 1.2 オージェ電子分光装置

オージェ電子分光装置は、電子銃や電子レンズなどの電子照射系とオージェ電子のエネルギー分光を行う分光器や分光後のオージェ電子を検出する検出器などの分析系から大きく構成されている。さらに、深さ方向分析で用いられるイオンスパッタリングのためのイオン銃が搭載されている。そして、市販の装置は図3-a, b に示すように、電子照射系と分光器との位置関係から同軸型(図3-a)と非同軸型(図3-b)に大別される。

同軸型は円筒鏡型分光器(CMA:Cylindrical Mirror Analyzer)の中に電子照射系が組み込まれたものであり、電子捕集立体角が広く取れるため極めて輝度が高い。この構造は、試料の凹凸による陰影が分析結果へ与える影響が少ないこと、試料傾斜による信号量の変化が少ないため定量性がよいこと、電子ビーム・イオンビーム・CMAの位置合わせが容易であるなどの特徴がある。

非同軸型は、電子照射系と分光器が完全に分離・独立した形となっている。分光器はCMAを電子照射系に対して横に取り付けたものがあるが、最近では図1-bに示すように同心半球型分光器(CHA:Concentric Hemi-spherical Analyzer)との組み合わせにより高エネルギー分解能を特徴とする装置が市販されている。CHAの搭載によりオージェ電子分光装置による状態分析が実用的に行われている。

## 2. 表面分析法としての基本的留意点

### 2.1 最表面のオージェスペクトル

図4-aは、アルゴンイオンでスパッタリングを行った高純度Cu表面を測定したオージェスペクトルである。Cuのピークのみが検出されている。この試料を装置外へ取り出し、1分間大気中に放置した。その後、再び装置内にセットしてCu表面を測定して得られたオージェスペクトルを図4-bに示す。図4-bが示すようにCuのピークに加えて、O, Cが検出されていることがわかる。すなわち、わずかな時間でも大気中に放置された試料表面からは、大気中の成分に由来するO, Cが検出される。

どのような試料でも、最表面(受け取ったままの試料表面)のオージェスペクトルからは、主成分元素とともにほとんどの場合O, Cが検出される。この点を念頭におきス

ペクトルを解析することが大切である。また、極力試料表面の汚染を抑えるために、クリーンベンチを利用して試料を素早くホルダーにセットし装置内に導入することを日常の分析で心がけるべきである。

## 2.2 試料の取り扱いについて

オージェ電子分光法に限らず、表面分析法では試料ならびに周辺器具の取り扱いには十分注意を要する。試料ホルダー、試料ホルダー導入棒などを直接素手で扱った場合、試料表面が間接的に汚染される場合がある。試料はもちろん周辺器具を取り扱う場合も素手で持つことは絶対に避ける。一般に試料は手袋を着用してピンセット(材質:ステンレス、セラミックスなど)で取り扱う。

実際に、素手で触れた試料表面がどの程度汚染されるかを調べた。図5-aは鏡面仕上げしたSiウエハーのSEM像であり、素手で触れる前の状態である。図5-bは図5-aのSiウエハーを素手で触れた後に観察したものである。図5-cは図5-bの拡大である。図5-bが示すように、指紋の跡(汚れ)がほぼ等間隔にはっきりと観察されている。図6-aは素手で触れる前のSiウエハー表面、図6-bは指紋の跡の部分それぞれ測定し得られたオージェスペクトルである。図6-bが示すように指紋の跡(汚れ)からは、Cが強く検出されており、Na, Cl, Oのピークも確認できる。

当然、試料の取り扱いについては分析を依頼する側(ユーザー)も同様の注意が必要であり、分析技術者からユーザーへの周知が大切である。

## 2.3 凹凸のある試料の測定について

1.2で述べたように、同軸型の装置は試料の凹凸の影響を受けにくい、非同軸型の場合は、試料の凹凸と検出器の位置関係からオージェピーク強度が大きく影響を受ける場合がある。この項では、モデル試料として図7-aに示す山型の凹凸試料を用意し、検出器の方向を向いている面(A面)と検出器に対して陰の位置にあたる面(B面)をそれぞれ同じ条件で測定を行い、両者のピーク強度を比較した。

図7-bにA面およびB面を測定して得られたオージェスペクトルを示す。図7-bが示すように、検出器の方向を向いているA面を測定した方がB面に比べて主成分のNiのピーク強度は明らかに強いことがわかる。さらに、A面からは最表面のC, Oが検出されている。

図7-aの凹凸は極端な例ではあるが、試料の凹凸と検出器の位置関係を考慮して測定箇所を選択することが重要である。

### 3. 深さ方向分析における深さ分解能とイオンスパッタリングの関係

AESの測定対象となる試料はその多くが積層構造であり、イオンスパッタリングを用いた深さ方向分析が広く行われている。ところが、イオンスパッタリングは試料表面に種々の損傷を与え、その程度は材料毎に大きく異なる。そのため、イオンと試料表面の相互作用を十分に理解し、高い深さ分解能で計測できる分析条件を材料毎に見いだすことが重要である。

ここでは、NIST製 Ni/Cr 多層膜および MBE、MOCVD 法により作製した GaAs/AlAs、InP/GaInAsP 多層膜を用いて、深さ分解能とスパッタリング条件の関係を系統的に調べた結果を紹介する[1]～[3]。

#### 3.1 Ni/Cr 多層膜

Ni/Cr 多層膜を用いて深さ分解能のイオン加速電圧依存性を調べたものを図8に示す。横軸はイオン加速電圧、縦軸は深さ分解能である。図8が示すように、深さ分解能はイオン加速電圧が高くなるほど低下する。図8中には  $Z \propto E^{1/2}$  の傾きをもつ直線を示してある。この直線の傾きに、イオン加速電圧に対する深さ分解能の傾きが一致している。従って、深さ分解能はイオン加速電圧の1/2乗に0.5～3.0kVの間では比例する。

図9は0.5～3.0kVのイオン加速電圧で深さ方向分析を行った後の表面を観察したSEM像である。これより、イオン加速電圧が高いほど表面あれの生成が激しいことがわかる。すなわち、Ni/Cr 多層膜の深さ分解能を低下させる主要因はイオン誘起表面あれである。

イオン誘起表面あれを抑制する方法として試料回転法[4]がある。試料回転法は、1分間に1回転程度の速度で試料ホルダーを回転させながらイオンスパッタリングを行う方法である。図10-aは試料回転法により Ar<sup>+</sup>3.0kV で測定したデプスプロファイルである。測定後の表面のSEM像を図10-bに合わせて示す。図10-aが示すように、3.0kVという高めのイオン加速電圧ではあるが、非常に優れた深さ分解能を保ちながら測定できることがわかる。図10-bは測定後の表面を観察したSEM像であり、表面は平坦である。3.3項で紹介する InP 系の材料を除けば、イオンスパッタリングによる表面あれを抑制するには、試料回転法は最も有効な方法である。

#### 3.2 GaAs/AlAs 多層膜

GaAs/AlAs 多層膜を用いて深さ分解能のイオン加速電圧依存性を調べたものを図11に示す。図11が示すように、深さ分解能はイオン加速電圧が高くなるほど低下し、Ni/Cr 多層膜と同様に両者には  $Z \propto E^{1/2}$  の関係がある。

図12は、イオンスパッタリングに $\text{Ne}^+$ 、 $\text{Ar}^+$ および $\text{Kr}^+$ を用いた場合の深さ分解能とイオン種の間接関係を調べたものである。横軸はイオンの質量、縦軸は深さ分解能である。イオン加速電圧3.0kVの場合、深さ分解能はイオン種には依存せずほぼ一定である。一方、イオン加速電圧1.0kVの場合にはイオンの質量が小さいほど深さ分解能は優れている。また、ここで用いたイオン種およびイオン加速電圧では、 $\text{Ar}^+$ および $\text{Kr}^+$ の場合に非常に小さい表面あれが生成したが、その他の条件では表面あれがほとんど生成しないことがSEM観察の結果から明らかである。従って、GaAs/AlAs多層膜において図12のような関係を示す要因は、イオンスパッタリングにおけるアトミックミキシングの影響によると考えられる。

アトミックミキシングの影響は、一次イオンの侵入深さと同程度のオーダーと考えられる。そのため、深さ分解能の改善には、重イオンを低イオンエネルギーで用いるのがよい。しかし、GaAs系材料の場合、軽イオンによるスパッタリングの方が変質層が小さく深さ分解能が優れているという報告がある[5]。本検討においても、 $\text{Ne}^+$ を用いた場合に深さ分解能が優れていることが実験的に明らかである。さらに、イオンの入射角度も重要なファクターである。深さ分解能を規定する要因を理論的背景から統一的に説明するには難しい面もあるため、材料毎に深さ分解能を向上させる条件を実験的に見出すことが必要である。

### 3.3 InP/GaInAsP 多層膜

図13-aはInP/GaInAsP多層膜を $\text{Ar}^+$ 1.0kVで測定したオーグメントプロファイルである。図13-bは測定後の表面のSEM像である。イオン加速電圧は1.0kVであり低いエネルギーでスパッタリングしているにもかかわらず、試料表面にはコーン状の激しい表面あれが生成している。このため、図13-aのデプスプロファイルが示すように深さ分解能の低下が著しく、InPとGaInAsPの層を判別することが困難であり、多層膜界面の評価は不可能である。

イオンスパッタリングにより表面あれが起こる試料は、試料回転法[4]による測定が有効である。ところが、InP系試料ではある程度の表面あれを抑えることは可能であるが金属材料ほどの効果は期待できない[6]。その理由は、図13-bのSEM像が示すようにイオンの入射方向に成長したコーンのほかに一面に微粒子が生成しており、熱的な変性が起こっていると考えられるからである。さらに、分析前の試料表面は金属光沢であるのに対して分析後の表面は黒色に変化するなど、これもイオン照射による熱的ダメージと予想される。そこで、試料冷却法[7]によるInP/GaInAsP多層膜の測定を試みた。測定時の試料保持温度を303, 283および153Kとして、 $\text{Ar}^+$ 1.0kVで深さ方向分析を行っ

た。その結果を測定後の表面の SEM 像とともに図 1 4 , 1 5 に示す。図 1 4 が示すように、温度を低くすることによって深さ分解能は著しく改善されている。また、図 1 5 の SEM 像が示すように、表面あれは温度が低いほど小さく、153K で測定した場合には SEM では表面あれは観察されない。このように、深さ分解能と表面あれには強い相関がある。

試料冷却法は、試料回転法以外で表面あれを防ぐ方法として非常に有効であり、熱に弱い試料やイオン照射により偏析を受けやすいような試料など多方面に適用可能である [8], [9]。

#### 4 . まとめ

限られた発表時間と誌面の中で、事務局からいただいた“ 初心者のための AES 分析の勘どころ ” と題して、AES の基礎、表面分析法としての基本的留意点および AES 深さ方向分析における深さ分解能とイオンスパッタリングの関係について、筆者自身が取得したデータを中心に紹介した。当然、今回の講義は AES 全体の一部を概説したものであり、十分なものとは言えません。初心者やある程度 AES を経験された方々のための専門書が発刊されていますので、そちらを参考にしてください。AES を初めて間もない方は、新教科書シリーズ“ 表面分析入門 ” [10]、材料学シリーズ“ 入門表面分析 ” [11]をご一読されることをお勧めします。AES を日常的に使用されている方には、表面分析技術選書“ オージェ電子分光法 ” [12]が参考になるでしょう。

#### 5 . 文献

- [1] 荻原俊弥, 田沼繁夫: 分析化学, 41 (1992)T157.
- [2] 荻原俊弥, 田沼繁夫, 高草木操: 分析化学, 39 (1990)277.
- [3] 荻原俊弥, 原田朋子, 田沼繁夫: 表面科学, 13 (1992)595.
- [4] A. Zalar: Thin Solid Films, 124 (1985)223.
- [5] F. Matsunaga, H. Kakibayashi, T. Mishima and S. Kawase: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988)149.
- [6] 荻原俊弥, 田沼繁夫, 長澤勇二, 池尾信行: 表面科学, 13 (1992)472.
- [7] 荻原俊弥, 田沼繁夫: Journal of Surface Analysis, 1 (1995)227.
- [8] 池尾信行; JEOL Application Note AP58, 1992.
- [9] J. Kikuma, T. Konishi, A. Nakamura and N. Tamura: Analytical Science Vol.7 (1991)1609.
- [10] 吉原一紘, 吉武道子 共編: 新教科書シリーズ“ 表面分析入門 ”, (裳華房, 1997)
- [11] 吉原一紘 著: 材料学シリーズ“ 入門表面分析, 固体表面を理解するために ”, (内

田老鶴圃, 2003)

[12] 日本表面科学会編, “オージェ電子分光法”, 丸善 (2001)

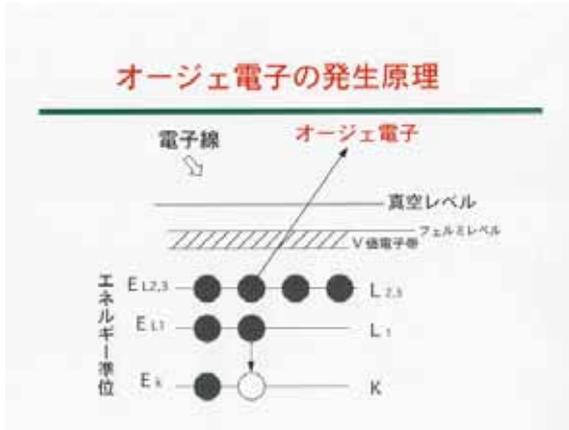


図1 オージェ電子の発生を表す模式図

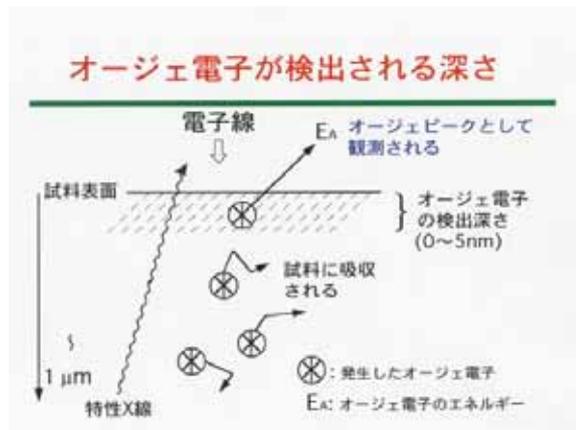


図2 オージェ電子の検出深さを表す模式図

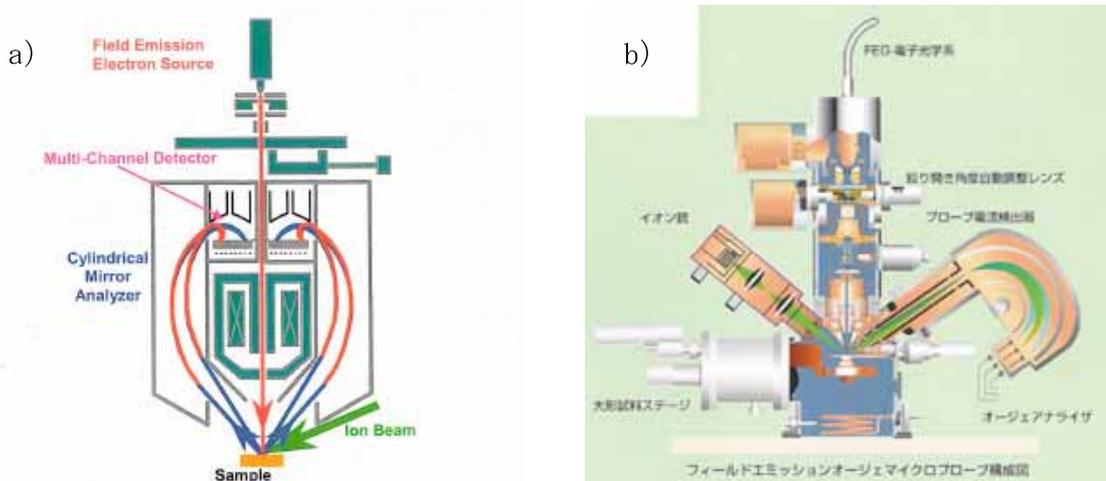


図3 電子照射系と分光器の位置関係  
 同軸型 a) と非同軸型 b)  
 a) アルバック・ファイ, b) 日本電子のカタログより転載

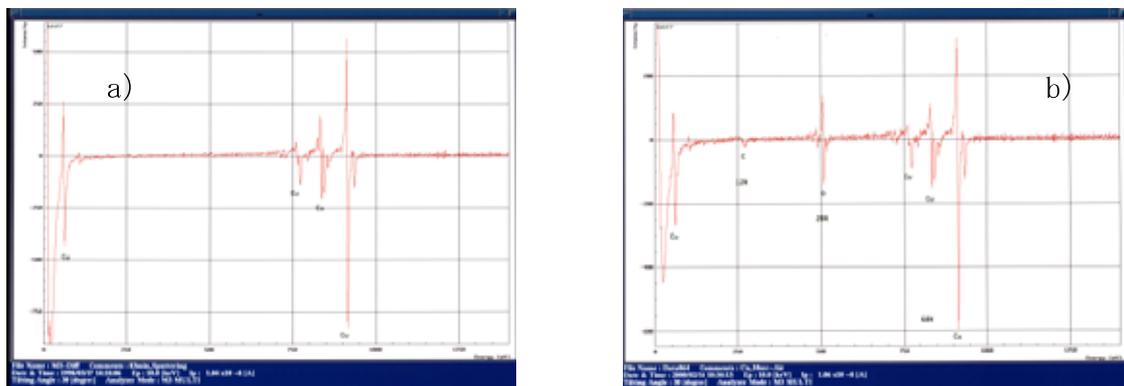


図4 Cu表面を測定したオージェスペクトル  
 a) Arイオンでスパッタリングした表面  
 b) a) のサンプルを大気中に1分間放置した表面

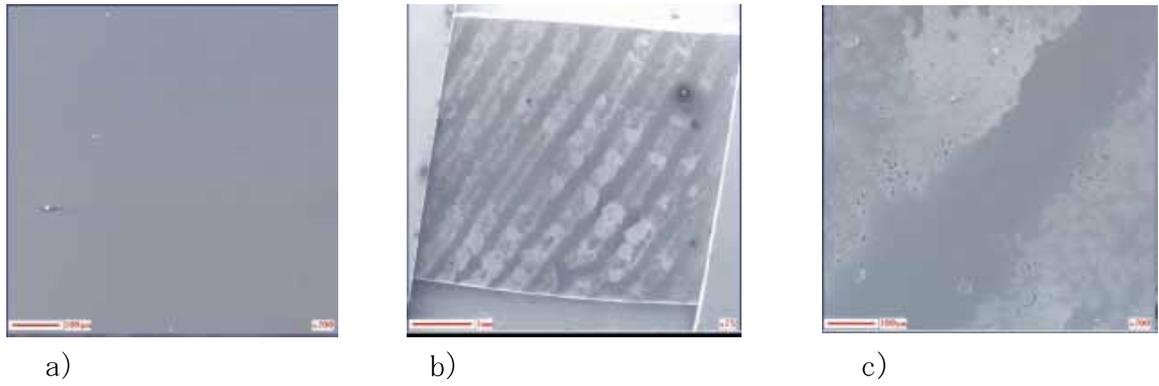


図5 Siウエハー表面のSEM像  
 a) 鏡面仕上げ後, b) 素手で触れた後, c) b) の一部拡大

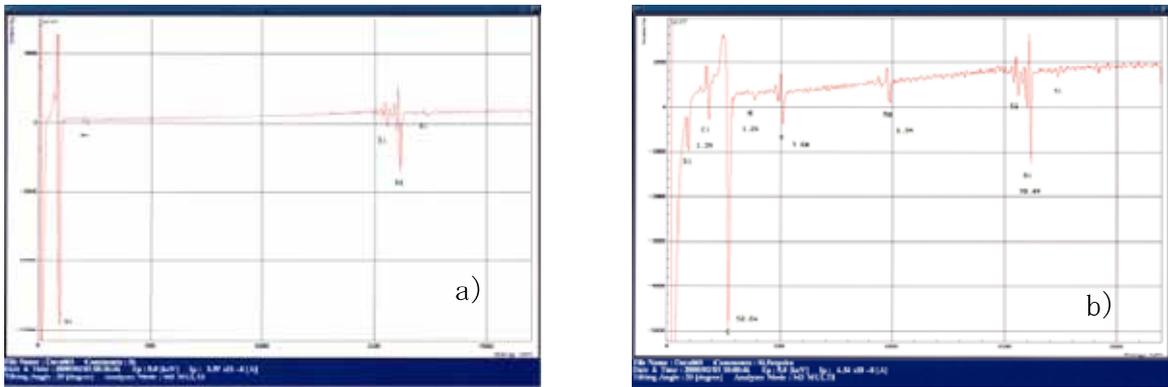


図6 Siウエハー表面のオージェスペクトル  
 a) 鏡面仕上げした表面を測定, b) 素手で触れた後を測定

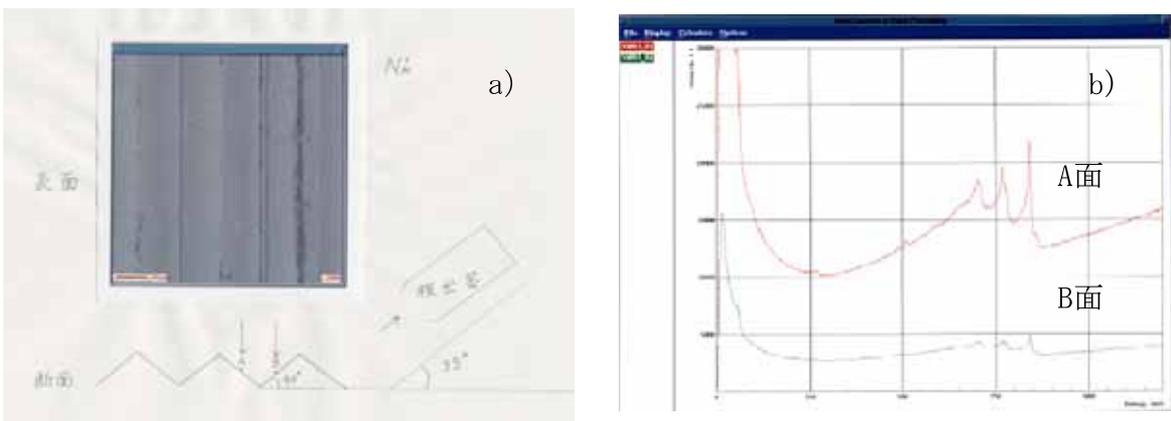


図7 山型の凹凸試料の写真 a) とオージェスペクトル b)

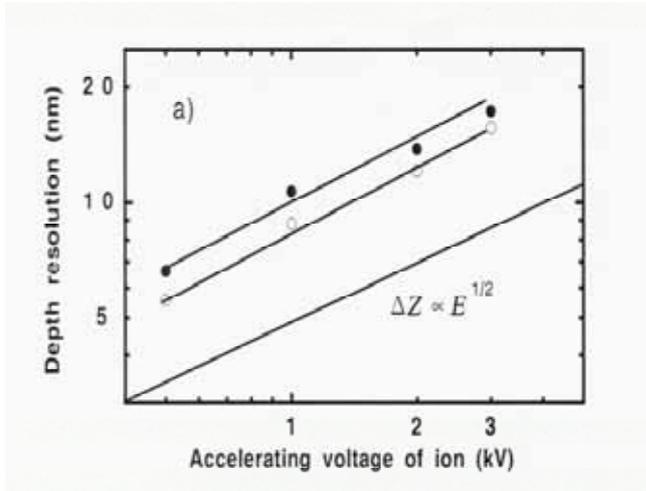


図8 深さ分解能のイオン加速電圧依存性  
 試料：Ni/Cr多層膜

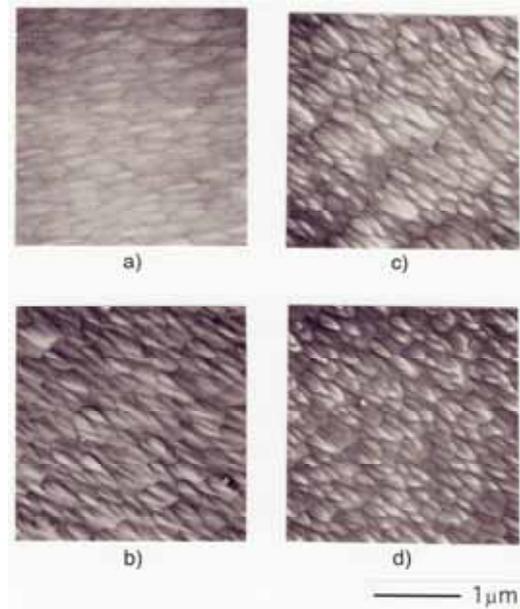


図9 深さ方向分析後の表面SEM像  
 a):0.5kV, b):1.0kV, c):2.0kV, d):3.0kV  
 試料：Ni/Cr多層膜

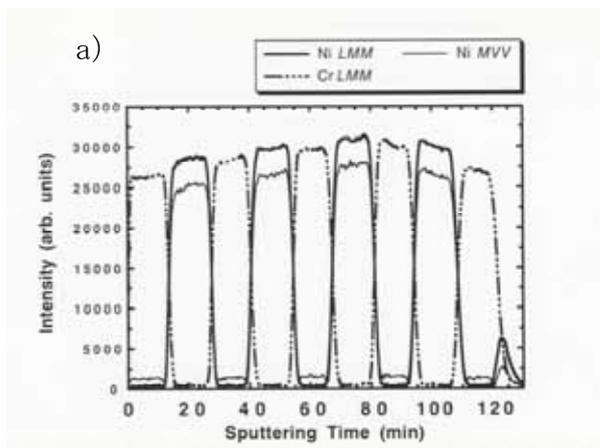


図10 試料回転法で得られたデプスプロファイルa)と分析後の表面SEM像b)  
 試料：Ni/Cr多層膜, イオン加速電圧：3kV

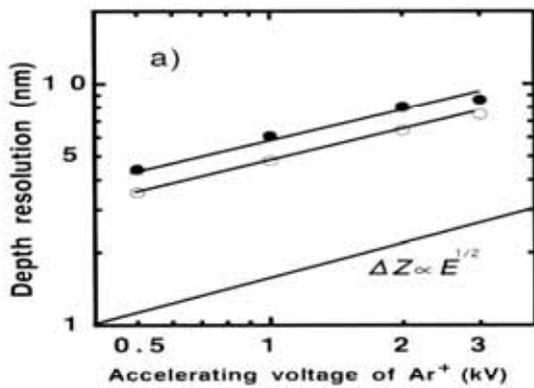


図11 深さ分解能のイオン加速電圧依存性  
 試料：GaAs/AlAs多層膜

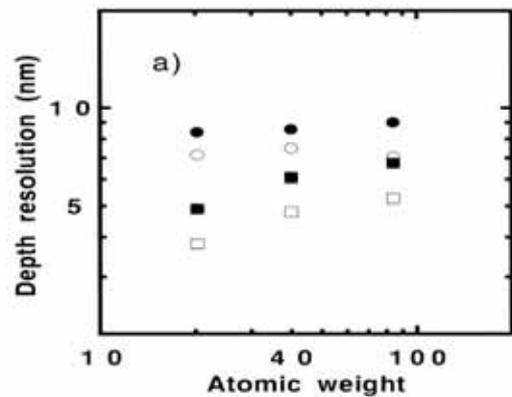


図12 深さ分解能のイオン種依存性  
 試料：GaAs/AlAs多層膜

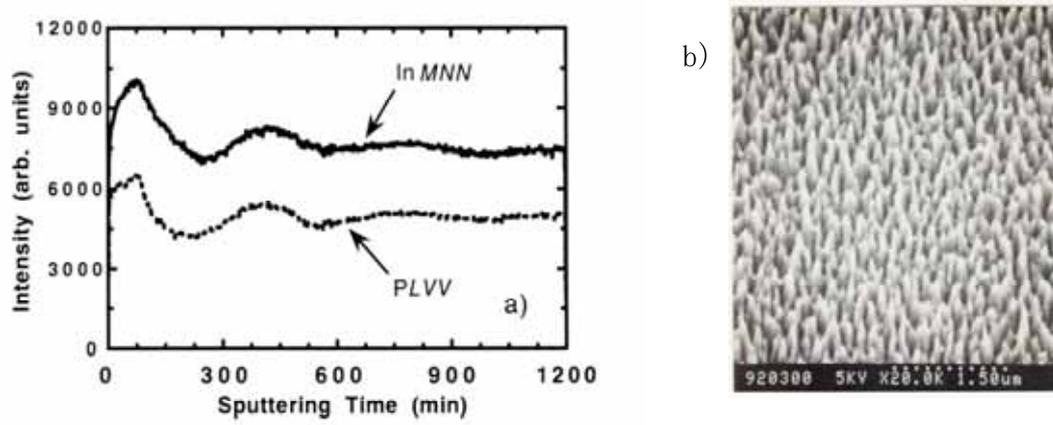


図 1 3 InP/GaInAsP多層膜のデプスプロファイル a) と分析後の表面SEM像 b)  
 イオン加速電圧：1kV，常温で測定

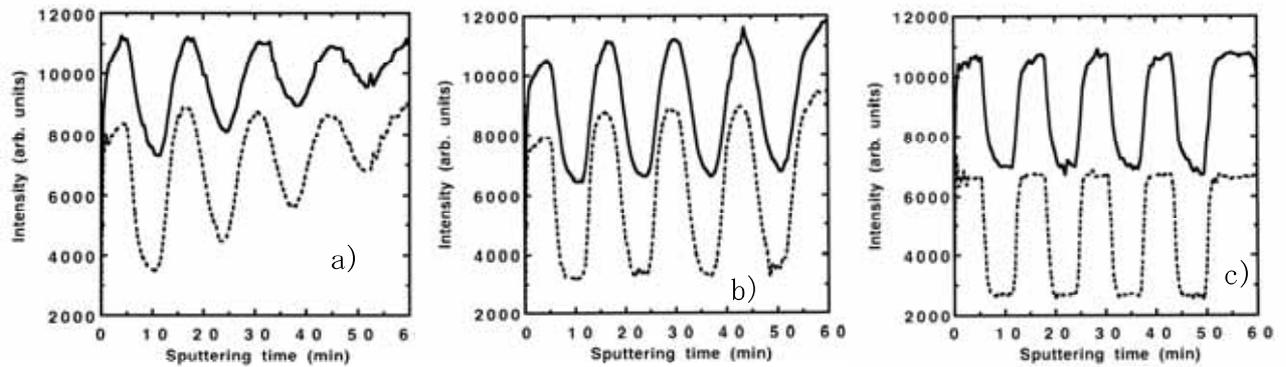


図 1 4 InP/GaInAsP多層膜のデプスプロファイル  
 a):303K, b):283K, c):153K でそれぞれ測定, イオン加速電圧：1kV

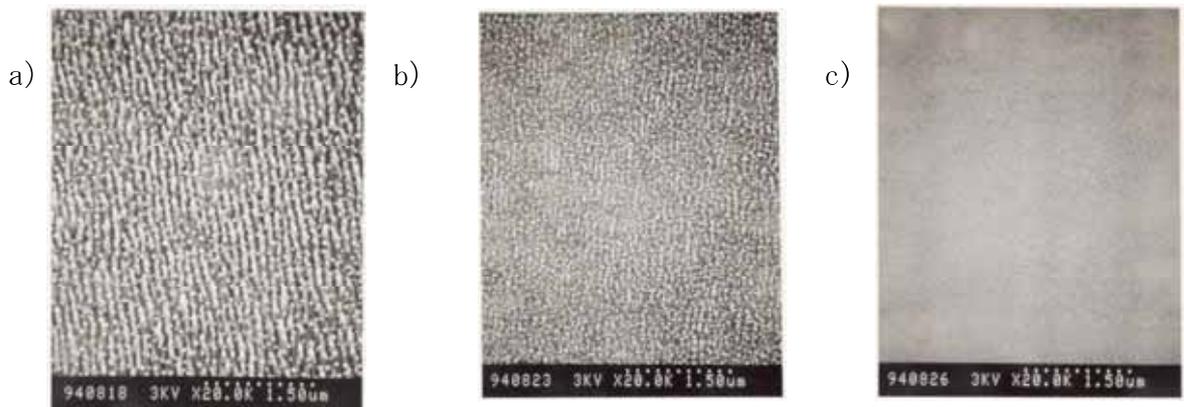


図 1 5 InP/GaInAsP多層膜のデプスプロファイル測定後の表面SEM像  
 a):303K, b):283K, c):153K

## 初心者のための XPS の勘どころ

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 齋藤 健

### 1. はじめに

X線光電子分光法(XPS)は固体極表面に存在する元素の組成や化学状態に関する情報が得られることから、材料評価や不良解析等、広い分野で利用されている。これら基本的情報以外に、組成や化学状態の深さ方向分布に関する情報や面内分布に関する情報など、得られる情報は多岐にわたる。

一方、XPSではS/N比、S/B比ともに低く、バックグラウンド形状も複雑なことから、しばしば正確な定量が困難な場合があり、測定者によって解析結果が異なるなど解析上の問題点も存在する。また、絶縁物を測定する場合、近年の装置技術の進歩により、あらかじめの絶縁物の測定は可能となったが、表面チャージの微妙な変化により同一物質であっても、ピークが異なるエネルギー値に出現し、正しい補正を行わないと正確な化学状態解析が行えない場合がある。

本講演では、XPSの基本的原理をはじめXPS測定によりどのような情報が得られるか、応用例、正しいデータを取得し、解析時により正しい情報を得るための注意点などを発表する予定である。

### 2. XPSとは？(基本の測定)

XPS測定では、固体試料にX線を照射し、放出される光電子の計測を行う(Figure 1)。放出される光電子の運動エネルギーとカウント数を計測することにより、Figure 2のようなXPSスペクトルが得られる。検出されるエネルギーは元素ごとに固有の値を持っていることからピーク位置から元素の同定が可能で、ピーク強度から定量的な情報を得ることが可能である。

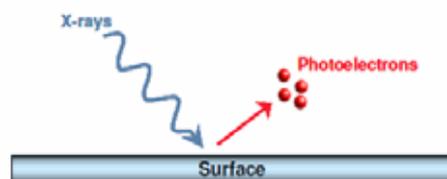
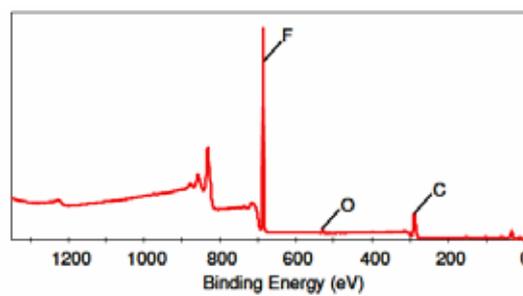


Figure 1 XPSのメカニズム



	Energy	Atomic %
C	284.8	17.1
O	531	5.5
F	686.1	77.4

Figure 2 XPS Wide スペクトルと定量の例

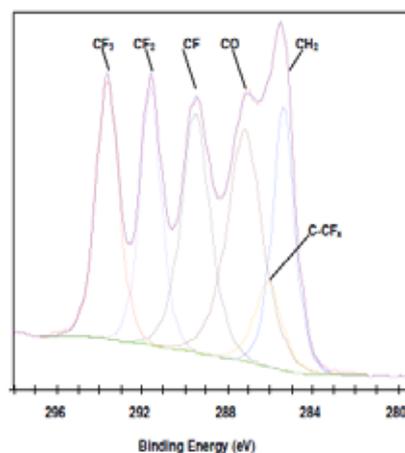


Figure 3 フルオロカーボンの表面のC1s XPS スペクトル

Figure 3にFigure 2のC1s付近を高分解能で測定した Narrow スペクトルを示す。このスペクトルはフルオロカーボンの表面を測定したもので、カーボンの結合状態の違いによるピークのシフト(ケミカルシフト)を表しており、C、O、Fそれぞれと結合したことによりピークがわずかにシフトしていることを示している。

### 3 . XPS の応用

XPS 測定では、元素組成や化学状態に関して2次元情報を得ることも出来る。Figure 4にその一例としてステージスキャン型のマッピングを行った例を示す。マイクロフォーカスさせたX線を試料に照射し、測定とステージスキャンを逐次行い、2次元情報を得ることが可能である。

XPS 分析では、表面から10nm付近までの分析が可能であるが、角度分解法を応用する非破壊深さ方向分析や、Ar+イオン銃を併用してスパッタデプスプロファイル測定を行うことも可能で、試料の表面の分析にとどまらず、深さ方向の元素分布や薄膜の膜厚測定など、さまざまな応用がある。

### 4 . XPS 測定の注意点

講演では、上記 XPS に関する基本原理や応用例以外に、XPS において測定により正しいデータを取得し、解析時により正しい情報を得るための注意点を解説する予定である。

### 5 . 参考文献等

#### 1) 教科書

D. Briggs, M. P. Seah 編、合志陽一、志水隆一監訳、表面分析、アグネ承風社(1990)

X線光電子分光法、日本表面科学会編、丸善(1998)

吉原一紘、吉武道子、表面分析入門、裳華房(1997)

#### 2) データブック、データベース

Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics(1993)

The XPS polymer database, G. Beamson & D. Briggs, Surface Spectra Ltd. (U.K)

#### 3) 無料のデータベースサイト

LaSurface.com : <http://www.lasurface.com/>

UK Surface Analysis Forum : <http://www.uksaf.org/home.html>

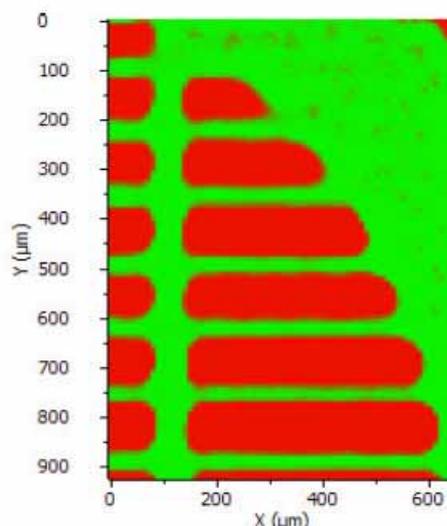


Figure 4 ポリマー基板表面の XPS マップ  
(基板(緑)とコーティング(赤))