

オージェ電子分光法による状態分析のための
スペクトル微細構造観察

広川吉之助*・福田安生*²・鈴木堅市*³・橋本 哲*⁴・鈴木敏子*⁵
薄木智亮*⁶・源内規夫*⁷・吉田鎮雄*⁸・甲田 満*⁹・瀬崎博史*¹⁰
堀江 浩*¹¹・田中彰博*¹²・大坪孝至*¹³

Observation of Fine Structure in Auger Electron Spectra for Chemical
State Analysis

Kichinosuke HIROKAWA, Yasuo HUKUDA, Ken-ichi SUZUKI, Satoshi HASHIMOTO, Toshiko SUZUKI,
Noriaki USUKI, Norio GENNAI, Shizuo YOSHIDA, Mitsuru KODA, Hiroshi SEZAKI, Hiroshi HORIE,
Akihiro TANAKA and Takashi OHTSUBO

Synopsis :

Cooperative researches by 8 laboratories were carried out to observe fine structure in Auger spectra for chemical state analysis. In general, structure due to chemical effects can be observed from metals and non metals in conventional electron excited AES.

After the observations of fine structure in AES by using Au, Fe, Ni, Al and their oxide samples, the following results could be obtained.

1) When the instrumental condition and the sample position are normalized by the electron elastic scattering profile, the energy observed with various instruments have the almost same value.

2) Auger profile (peak intensity) varies according to the instruments and the measuring conditions utilized.

3) When sharp Auger spectra appear at the close energy range each other as the case of Fe LMV/Fe LMM, the difference of the spectral intensity ratio between metal and oxide samples is small, but the small deviation of them, as the case of Fe LVV/Fe LMM whose energy is not close as the case of Fe LMV/Fe LMM, can be applied to the chemical state analysis.

Key words : Auger electron spectra; fine structure; chemical state analysis; surface analysis; metals and oxides.

1. 緒 言

日本鉄鋼協会共同研究会・鉄鋼分析部会表面分析小
委員会は、その研究成果を「金属の表面分析の現状と課

題」¹⁾²⁾としてすでに報告した。本論文は同委員会の第
二期の一連の共同研究(イオンスパッタリング、オー
ジェ電子分光(AES)定量分析, AES 状態分析, X 線
光電子分光(XPS)状態分析, XPS 定量分析, 二次イ

平成3年2月22日受付 (Received Feb. 22, 1991)

- * 東北大学金属材料研究所 工博 (Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)
- *2 静岡大学電子工学研究所 理博 (Research Institute of Electronics, Shizuoka University)
- *3 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)
- *4 NKK 鉄鋼研究所 (Steel Research Center, NKK Corporation)
- *5 川崎製鉄(株)分析物性研究センター (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp.)
- *6 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
- *7 (株)コベルコ科研 工博 (KOBELCO Research Institute, INC.)
- *8 大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)
- *9 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 工博 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)
- *10 日立金属(株)冶金研究所 (Metallurgical Research Laboratory, Hitachi Metals Ltd.)
- *11 九州電子金属(株)半導体研究センター (Semiconductor Research Lab., Kyushu Electronic Metal Co. Ltd.)
- *12 アルバックファイ(株)工博 (ULVAC-PHI Incorporated)
- *13 (社)日本鉄鋼連盟 工博 (The Japan Iron & Steel Federation)

オン質量分析 (SIMS) による極表面分析) のうち, AES 状態分析に関する研究成果を報告するものである. 本件に関する共同実験には, 東北大学金属材料研究所, 新日鉄先端技研, NKK 鉄鋼研, 川鉄技研, 住金鉄鋼技研, コベルコ科研, 大同中研, 日新阪神研の 8 分析所が参加した.

オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy) による元素分析の歴史は古い. 一方, 測定されるオージェスペクトルには最外殻電子がオージェ遷移に関与している場合が多く, とくに低エネルギーのオージェ電子スペクトルにおいては近接元素の影響を受け, 化学シフト, ピーク分裂などが出現する. オージェ電子スペクトルに現れるこの形態の変化による固体表面の状態分析の可能性を共同実験により検討した.

まず, Au 試料のオージェ電子スペクトルに出現する各ピークのエネルギー値が, どの程度の所間差で測定できるのか, 次に Fe, Ni, Al の各金属と各酸化物との間で, オージェピークの化学シフト, 強度変化がどの程度あり, それらはお互いにどれくらいの精度で測定できるのか, さらに金属か酸化物かの判定が可能か, すなわち状態分析の可能性を検討した.

2. 実 験

各分析所で使用した装置, ビーム電圧, ビーム電流, 変調エネルギー[†]を Table 1 に示す. 本共同実験では, 入射電子の弾性散乱ピークでスペクトロメーターと試料との最適位置を調整し, スペクトロプロファイルは微分型で走査する以外は, とくに条件指定を行わなかった. なお, 各装置の真空度は, $7 \times 10^{-7} \sim 7 \times 10^{-8}$ Pa であった. 共試料は先に報告した²⁾ X 線光電子分光法による状態分析の共同研究の場合とまったく同じ方法で作製した Au および Fe, Ni, Al 板とその酸化皮膜を用いた.

3. 結果 と 考 察

3.1 Au のオージェ電子ピークエネルギー

Au 試料を各分析所でオージェ電子分光分析を行った. 得られたスペクトルのうち, $N_{6,7}VV$ (69 eV), $M_5N_6N_6$ (150 eV), $N_5O_3O_3$ (240 eV) の三つのピークのエネルギー値は, Fig. 1 に示すように標準偏差率約 2% 以内であった. これら以外のピークについては測定データの数が少ないので標準偏差の算出は行わなかった. しかし, 弾性散乱ピークが最大となるようにスペクトロ

Table 1. Experimental conditions.

Laboratory	Apparatus	Beam voltage (kV)	Beam current (μA)	Modulation energy (eV)
A	PHI-ULVAC155	2	1 000	3
B	PHI-590	3	1	4
C	PHI-540	3	10	4
D	PHI-595	3	1.5	4
E	PHI-600	3	1	4
F	PHI-590	3	1	4
G	PHI-590	3	1	3
H	PHI-555E	5	10-15	3

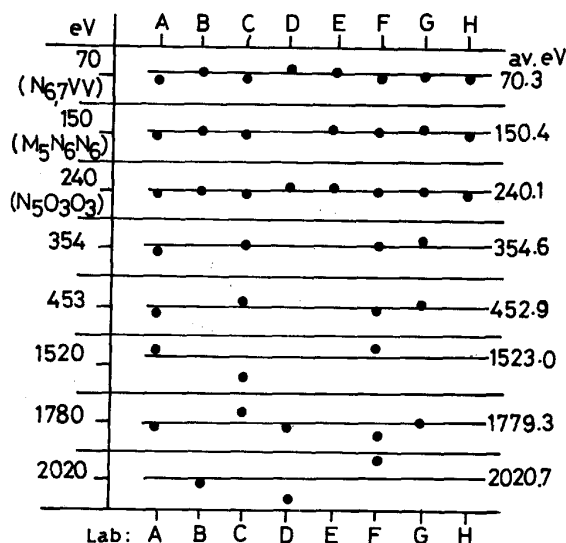


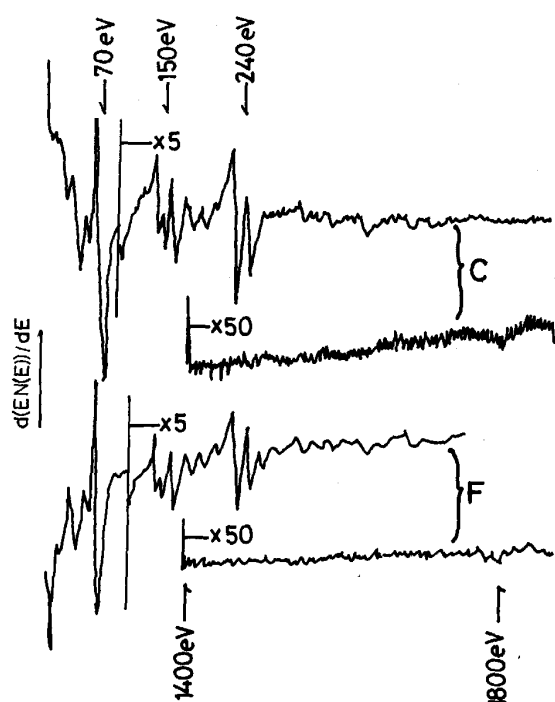
Fig. 1. Kinetic energies of Au Auger peaks.

メーターおよび試料位置の調整を厳密に実行した結果, 特性ピークのエネルギー値に関しては分析所間の測定値にそれほど大きな変動は認められなかった. さらに, 後で述べる Al, Fe, Ni などの測定値を見ても分かるが, 装置から読み取るピークのエネルギー値は, Au などの基準試料のスペクトルピークのエネルギー値を標準として校正する必要があるほど各測定値とも一致した. しかし Au のオージェスペクトルの低エネルギー側では, Fig. 2 にその例を示すように装置の差や測定条件によりわずかな変化が認められ, また, 高エネルギー側においてもピーク強度が弱く, ピークの出現がほとんど認められないと判断される場合が多かった. いずれにせよ検出系を含めて分光系の装置関数を求めることが必要となる¹³⁾.

3.2 Al, Fe, Ni およびその酸化物の高エネルギー側ピーク

Fe, Ni の高エネルギー側のオージェ電子ピークのうち LVV ピークは, 試料の酸化により Fig. 3 のようにごくわずかに高エネルギー側にシフトする. Al の KLL オージェ電子ピークの場合には, 酸化により 6 eV 低エ

[†] この値は分析管 (CMA) で分光される電子のエネルギーに対応しており, 通常 CMA の外円筒にかかる電圧の 1.6~1.7 倍程度の値である.



C: Laboratory C F: Laboratory F

Fig. 2. Auger profile of Au.

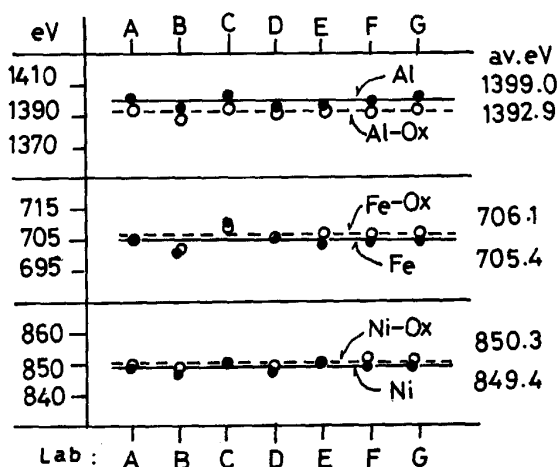


Fig. 3. Kinetic energies of Al, Fe, Ni and their oxides Auger peaks in higher energy region.

エネルギー側にシフトする。各ピークの分析所間の測定値の再現性、標準偏差率は約3%であった。

Fe, Ni の LMM オージェ電子ピークに対する LMV, LVV のピーク強度比 (微分型, Peak to peak) を Fig. 4 に示す。LMV と LMM のピーク強度比は Fe, Ni 間およびそれらの金属, 酸化物間ではほとんど変化なく, また, 分析所間, 文献値^{4)~6)} による差は小さい。これは LMM-LMV 間のエネルギー差が約 150 eV と小さいため, 装置関数を始めとするオージェ電子ピーク強度に対する各種パラメーターの影響が少ないためと思われる。

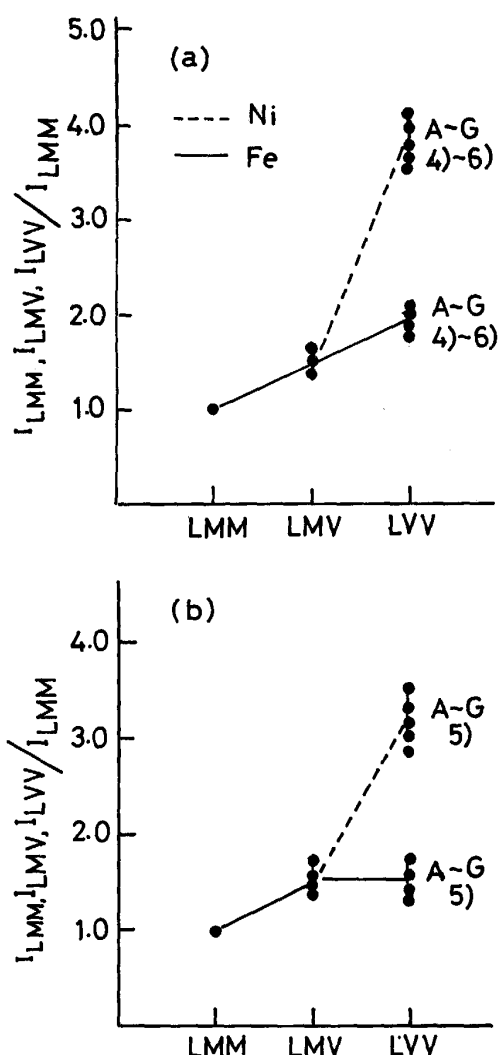


Fig. 4. Peak intensity ratios of LMV to LMM and LVV to LMM for Fe and Ni metals (a), and for Fe and Ni oxides (b).

しかし最外殻軌道においては, 金属と酸化物とで電子密度に差が生じるため, そのオージェ電子強度比 (LVV/LMM) は金属の方がわずかに大きい。

3.3 Al, Fe, Ni およびその酸化物の低エネルギー側ピーク

変調エネルギーが 2, 4, 6 eV における Al, Fe, Ni の金属と酸化物の Al LVV, Fe MVV, Ni MVV の各オージェ電子ピークのエネルギー値の各分析所のばらつきは, Fig. 5~Fig. 7 に示すように標準偏差率約 2~3% に入る。酸化により Al LVV は約 12 eV 低エネルギー側にシフトし, Fe は高エネルギー側に 4 eV, 低エネルギー側に 3 eV シフトしたふたつのピークに分裂し, Ni は約 2 eV 低エネルギー側にシフトする。これらの値は従来の報告と大差は認められなかった^{7)~10)}。

Fe 酸化物のふたつに分裂した MVV ピークは, 変調

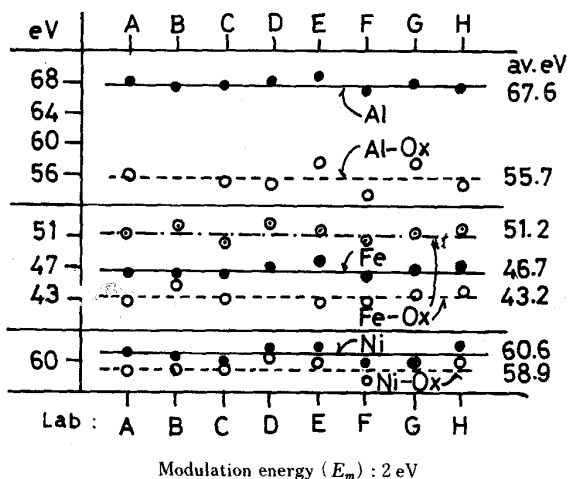


Fig. 5. Kinetic energies of Al, Fe, Ni and their oxides Auger peaks at lower energy region.

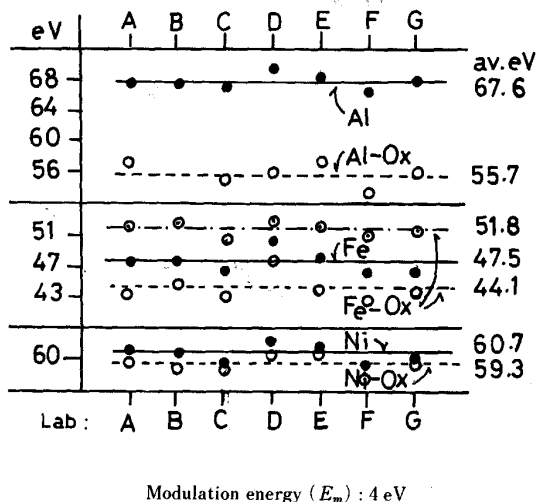


Fig. 6. Kinetic energies of Al, Fe, Ni and their oxides Auger peaks at lower energy region.

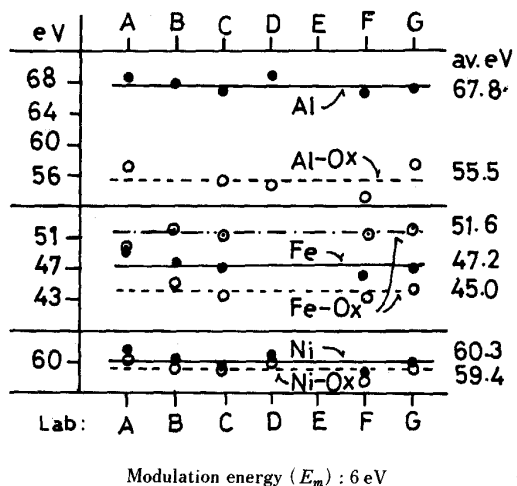


Fig. 7. Kinetic energies of Al, Fe, Ni and their oxides Auger peaks at lower energy region.

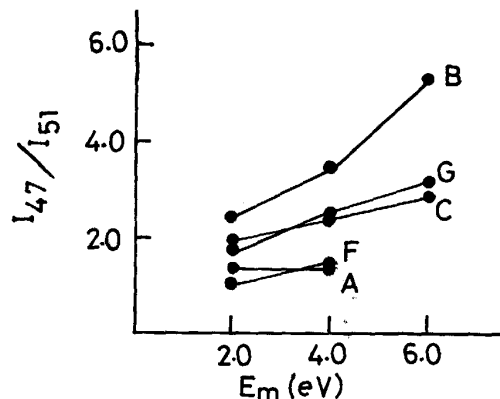


Fig. 8. Peak intensity ratios of Auger peak of Fe (47) to Fe(51) vs. modulation energy (E_m).

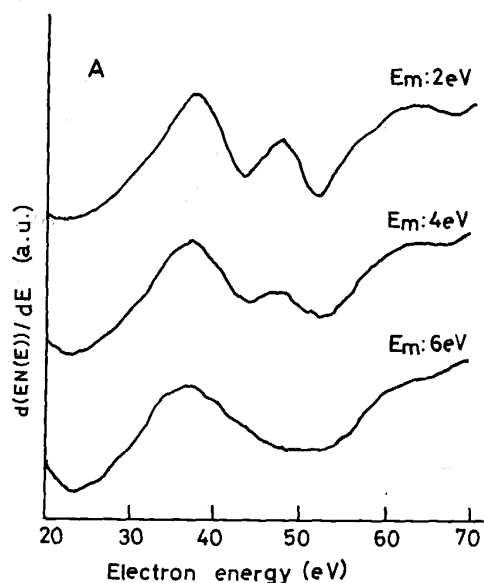


Fig. 9. Auger peak profiles of Fe oxide at lower energy region.

エネルギーが大きくなると Fig. 8 に示すように低エネルギー側のピーク強度が高くなる。これら低エネルギー側のピークプロファイルは、装置、およびその装置の履歴と操作条件の変化で Fig. 9 A, B に示すように大きく変化するが、ピーク位置に関してはそれほど大きな差は認められなかった。すなわち弾性散乱ピークを基準とするエネルギー校正は可能であるが、オージェ電子スペクトルのピーク強度は各装置に特有な値を示していると言える¹³⁾。

4. 結 言

8 分析所が参加し Au, Fe, Ni, Al およびそれらの酸化物の共通試料を用いてオージェ電子スペクトルの測定を行い、次のような諸点が明らかになった。

(1) 弾性散乱ピークによる装置および試料位置の規格化で、各装置で得られるオージェ電子スペクトルのピークエネルギー値はほぼ一致する。

(2) オージェプロファイル(ピーク強度)は各装置、測定条件によってかなり変化する。

(3) Fe および Ni とその酸化物の LMM, LMV, LVV のように、そのスペクトルが尖鋭で、かつ LMM

と LMV のようにお互いに近いエネルギー値で出現するときは、各機種および測定法によるスペクトル強度比の差は金属-酸化物で小さいが、LVV/LMM の場合には、そのわずかな変化により状態分析を実施できる可能性がある。

文 献

- 1) 大坪孝至, 広川吉之助, 福田安生, 大橋善治, 薄木智亮, 源内規夫, 石田英明, 吉田鎮雄, 関本靖裕, 鈴木堅市: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 259
- 2) 大坪孝至, 広川吉之助, 福田安生, 大橋善治, 薄木智亮, 源内規夫, 石田英明, 吉田鎮雄, 関本靖裕, 鈴木堅市: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 437
- 3) C. POWELL, N. E. ERICKSON and T. E. MADEY: J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom., **25** (1982), p. 87
- 4) L. E. DAVIS, N. C. MACDONALD, P. W. PALMBERG, G. E. RIACH and R. E. DEBER: Handbook of Auger Electron Spectroscopy (1976) [Physical Electronics Industries Inc.]
- 5) G. E. MCGUIRE: Auger Electron Spectroscopy Reference Manual (1987) [Plenum Press]
- 6) 石黒勝彦, 本間禎一: 日本金属学会誌, **45** (1981), p. 360
- 7) D. T. QUINTO and W. D. ROBERTSON: Surf. Sci., **27** (1971), p. 645
- 8) G. ERTL and K. WANDEL: 同上, **50** (1975), p. 479
- 9) D. L. CAMPHAUSEN: Phys. Res. Letter, **29** (1972), p. 65
- 10) H. H. MADDEN: J. Vac. Sci. Technol., **13** (1981), p. 677