

.....
 オリジナル (10)

AES 定量分析における表面傾斜効果の補正

関根 哲・佐藤 智重・長沢 勇二・境 悠治

日本電子(株) 〒196 東京都昭島市中神町 1418

(1987年3月4日受理)

Topographic Compensation in Auger Electron Spectroscopy

Tetsu SEKINE, Tomoshige SATO, Yuji NAGASAWA and Yuji SAKAI

JEOL Ltd. 1418 Nakagami, Akishima, Tokyo 196

(Received March 4, 1987)

Scanning Auger microprobe (SAM) images provide information on the elemental distribution of specimen surfaces, but the data are influenced by specimen topography. To eliminate this effect, the peak to background ratio, $(P-B)/B (=R)$, is often used instead of the net peak intensity, $P-B$. It was found that these methods would provide reasonable quantitative results when the tilting angle of the facet plane against the primary electron beam incidence is less than approx. 50 degrees. Over 50 deg., the R would generally give higher values, and at 80 deg., the value is 1.2~3.7 times larger than that at 0 deg. We propose a new method to compensate for this deviation. Through specimen tilting experiments, we found a deformation in total background shape at high tilting angles. It is interpreted by γ , a background intensity ratio at two energies (ex. 2000 eV and 3000 eV). Since, γ obeys a simple equation of tilt angle θ ,

$$\gamma(\theta) = 7 \times 10^{-5} \theta^2 - 2.92 \times 10^{-3} \theta + 1$$

Then the θ can be derived the background intensity values. The following relationship was also found between R_0 and R_θ

$$R_0 = R_\theta / \{ (1.47 \times 10^{-3} E + 0.06) \exp \{ 6.1 \times 10^{-4} (\theta - 45)^2 \} + 1 \}$$

where R_0 and R_θ are peak to background ratios at 0 and θ deg., respectively, and E is the Auger transition energy. Since θ can be known, we can always get the peak to background ratio values converted to the horizontal state. Elimination of topographic effect would thus be possible.

We believe that this scheme would contribute to quantitative Auger imaging.

1. はじめに

オージェ電子分光法 (AES) による定量分析を行う場合、微分型スペクトルのピーク振幅をピーク強度として用いることが多い。しかし、試料表面に凹凸を有する試料では、たとえ組成が一定でも、凹凸効果によりピーク強度は異なる値を示すことある。従って、定量精度を上げるためには、何らかの方法で凹凸効果を補正する必要がある。一般に、凹凸表面とは、傾斜、エッジ、凸部、凹部等より形成されている。これらのうち、傾斜効果の影響の排除に関しては、微分スペクトルに代って直接ス

ペクトル $N(E)$ を用いる試みが行なわれた。試料面に対する一次電子ビームの入射角が変われば、信号強度も変わる。しかし、Todd と Poppa¹⁾ は、Fig. 1 に示したように、 $N(E)$ スペクトルのピーク強度を P 、バックグラウンド強度を B とするとき、試料の組成が一定であれば、強度比 $(P-B)/B$ は不変であるとの考えから、正味のピーク強度 $(P-B)$ を用いる代りに、 $(P-B)/B$ を用いてライン分析を行い、傾斜効果の補正されることを示した。著者らの経験では、この方法は一次電子ビームが垂直入射するとき試料面の水平とのなす角がおおよそ $50^\circ \sim 60^\circ$ を越えるあたりから、傾斜角の増加に伴ない誤差が増大する。本論文では、このような大傾斜状態でも

第6回表面科学講演大会 (1986年12月4, 5日) にて発表。

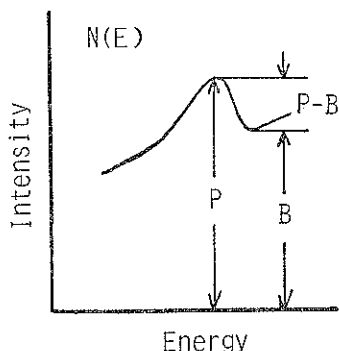


Fig. 1 Peak and background in $N(E)$ spectrum.

有効な傾斜効果補正の方法について報告する。

2. 表面傾斜による信号強度の変化

Fig. 2 に示したように、入射電子ビームと同心円筒型エネルギーアナライザ (CMA) の中心軸が直交し、それらの交点に試料面が位置するような配置を持つ AES

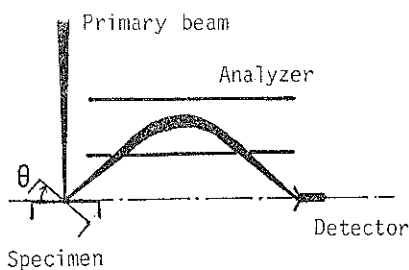


Fig. 2 Example of off-axis function arrangement. Electron gun and CMA axes cross perpendicularly.

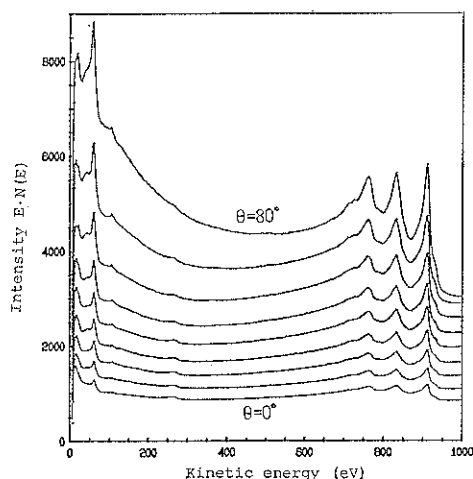


Fig. 3 Cu spectra in $N(E)$ mode obtained at various tilting angles.

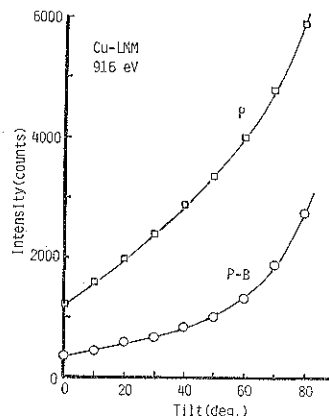


Fig. 4 Peak, P vs. tilting angle, θ and peak minus background, $P-B$ vs. tilting angle, θ for Cu-LMM (916 eV) peak.

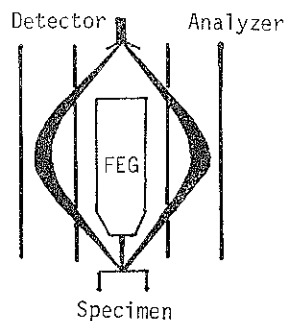


Fig. 5 Example of co-axial function arrangement. Electron gun and CMA axes coincides with.

装置を用いて $N(E)$ スペクトルの測定を行った。オージェ信号強度が電子ビーム照射点近傍の微小な領域の表面傾斜角にどのように依存するかを直接調べる代りに、ここでは表面が平滑な試料を用いて、電子ビーム照射点を定位置に保ったまま、ゴニオステージに依り試料を傾斜させることにより、オージェ信号強度の傾斜角依存性を調べた。Fig. 3 に各傾斜角における Cu の $N(E)$ スペクトルを示した。測定に用いた装置は JAMP-10S 型オージェマイクロプローブ (日本電子製) で、10 kV の加速電圧で測定した。Fig. 4 に Cu-LMM ピークについて、 P および $(P-B)$ の傾斜角依存性を示した。水平時に対して 60° 傾斜では、 P が 3.3 倍、 $(P-B)$ が 4.1 倍の強度増を示すことが解る。

試料表面の傾斜による信号強度の変化は、電子銃と CMA が同軸配置を有する装置についても観察されることが Prutton ら²⁾により報告されている。彼らは、CMA 内に電界放射型電子銃を同軸的に配置した AES

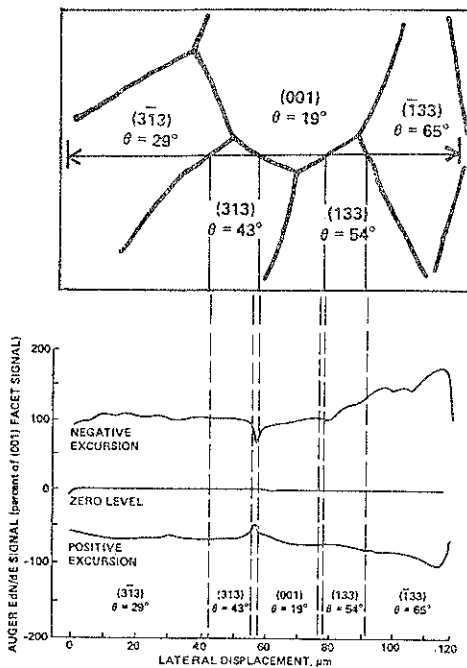


Fig. 6 Auger derivative signal from a line scan across a silver-coated polyhedron. After Prutton et al.

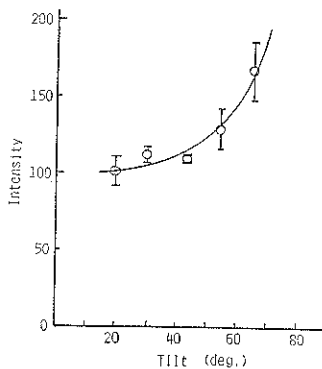


Fig. 7 Signal intensity in derivative mode, I vs. tilting angle, θ (by co-axial geometry). Data was reproduced from Fig. 6.

装置 (Fig. 5) を用いて信号強度の傾斜角依存性について調べた。彼らは試料全体を傾斜させる代りに、微細加工技術を応用して、Si 結晶板上に種々の傾斜度の小面を刻み、更にこれら小面上に Ag を蒸着したテスト試料を作成した (Fig. 6, 上)。この試料上をラインスキャンしたときの Ag 352 eV ピーク (微分型) 強度の変化が Fig. 6, 下の図である。同軸型配置の場合でもやはり小面の傾斜角の違いに依り、信号強度が変化している様子が解る。このデータから、傾斜角と信号強度の関係

をプロットしたグラフが Fig. 7 である。65° 傾斜では水平時に対して、約 1.7 倍の強度増となる。

このように、程度の差はあるものの、非同軸型配置でも、同軸型配置でも、オージェ信号強度は表面傾斜に強く依存する。従って、AES 定量分析を行う場合、試料表面を研磨し、平滑にする必要がある。しかし、金属粒界面の分析を行う場合など、試料表面の研磨を行えないこともある。特に、粒界面のように、小面内が比較的平坦な場合には、傾斜要素のみとみなせるので、傾斜効果補正を適用することにより、定量精度の向上が期待される。

3. $(P-B)/B$ 法

$(P-B)/B$ 法による傾斜補正効果を見るために、表面が平滑な Ag, SiO_2/Si , Cu の各試料を準備した。ゴニオステージにより試料を 0° から 80° まで傾斜したときの $N(E)$ 型スペクトルを測定した。加速電圧は 10 kV を用いた。測定されたスペクトルから、Ag-MNN, O-KLL, Cu-LMM, Si-LVV (SiO_2), Si-KLL の各ピークについて $(P-B)/B$ 比を求めた。それらの値を傾斜角に対してプロットしたグラフが Fig. 8 である。水平状態から 60° 傾斜程度までは十分な補正効果が認められた。しかし、60° を越えるあたりから、 $(P-B)/B$ 比は増加しはじめ、80° では水平時の 1.2~3.7 倍になった。このように、 $(P-B)/B$ 法でも傾斜角の大きいときは補正に限界があり、大きな定量誤差を生じてしまう。以上の結果は、Fig. 2 に示した非同軸型配置に関するものである。

同軸型配置に関しては、Prutton ら²⁾のデータがある (Fig. 9)。やはり、同軸型配置でも $(P-B)/B$ 比は傾斜に依存して変化することが示された。彼らは更に、 $(P-B)/(P+B)$ 比についても調べた。その結果、 $(P-B)/B$ 比よりも $(P-B)/(P+B)$ 比の方が補正効果は大きいも

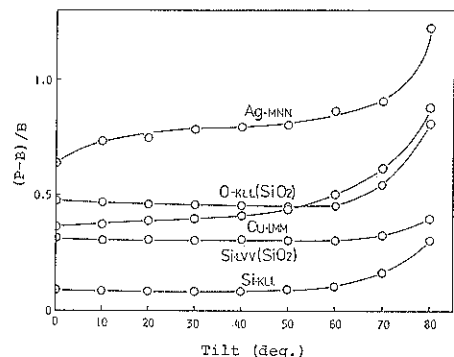


Fig. 8 Peak-to-background, $(P-B)/B$ vs. tilting angle, θ for several Auger peaks (by off-axial geometry).

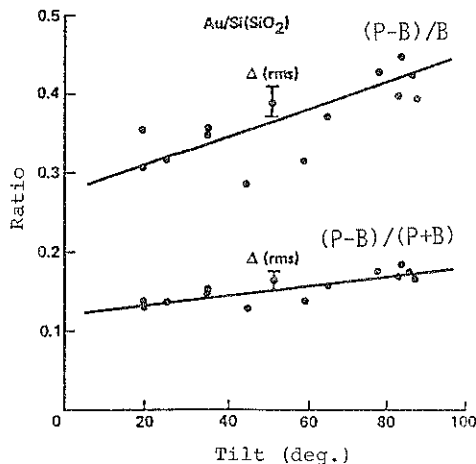


Fig. 9 Peak-to-background, $(P-B)/B$ vs. tilting angle, θ and peak-to-background divided by peak-plus-background, $(P-B)/(P+B)$ vs. tilting angle, θ (by co-axial geometry). After Prutton et al.

の、やはり傾斜角依存性は観察された。

そこで我々は、 $(P-B)/B$ 法の傾斜効果補正の改善について検討を行った。

4. 大傾斜におけるバックグラウンド異常

Fig. 10 a と b に示したように、 $N(E)$ スペクトルは、 $(P-B)/B$ 比が一定でなくなる $50^\circ \sim 60^\circ$ あたりから、試料面の傾斜に伴ない高エネルギー側でバックグラウンドの減少することが観察された。Fig. 10 a, b は Cu 研磨面に 10 keV の電子ビームを照射して得られた $N(E)$ スペクトルであるが、この現象は Cu のみでなく、Si などの他の元素、合金、化合物等についても同様に観察された。ここで、このバックグラウンド異常を示す指標として、次のパラメータを定義する。

$$\gamma(\theta) = \frac{B_0(2000)/B_0(3000)}{B_0(2000)/B_0(3000)} \quad (1)$$

(1)式において、 $B_0(2000)$ と $B_0(3000)$ は傾斜角 θ のときの 2000 eV と 3000 eV のバックグラウンド強度である。同様に、 $B_0(2000)$ と $B_0(3000)$ は水平時のバックグラウンド強度である。10 keV の電子線を、Ag, Cu, Si, SiO_2/Si の各試料へ照射して得られた $N(E)$ スペクトルから、パラメータ $\gamma(\theta)$ の値を求めた。 $\gamma(\theta)$ の値を θ に対してプロットしたグラフが Fig. 11 である。同グラフから $\gamma(\theta)$ は物質の種類にはほとんど依存しないことが解かる。同グラフ中の点線は、全プロットデータから最小二乗法により求めた $\gamma(\theta)$ vs. θ の関係式で、次のように近似される。

$$\gamma(\theta) = 7 \times 10^{-5} \theta^2 - 2.92 \times 10^{-3} \theta + 1 \quad (2)$$

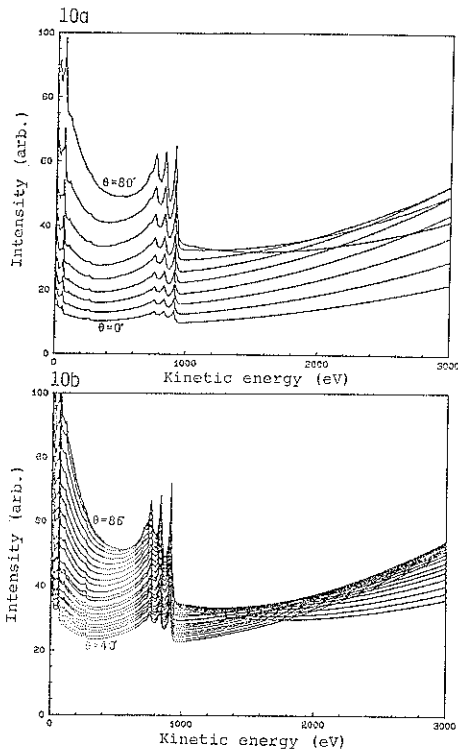


Fig. 10 Cu spectra in $N(E)$ mode acquired at various tilting angles (10 a: $\theta = 0 \sim 80$ deg., 10 b: $\theta = 40 \sim 86$ deg.)

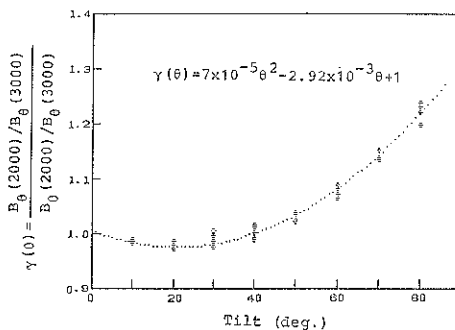


Fig. 11 Background distortion parameter, γ vs. tilting angle, θ . γ is defined as:

$$\gamma = \frac{B_0(2000)/B_0(3000)}{B_0(2000)/B_0(3000)}$$

$B_0(2000)$ and $B_0(3000)$ are background intensities of an $N(E)$ spectrum in 2000 eV and 3000 eV at θ deg. Similarly, $B_0(2000)$ and $B_0(3000)$ are background intensities at 0 deg.

従って、2000 eV と 3000 eV におけるバックグラウンド強度の実測データから、パラメータ $\gamma(\theta)$ の値が求まれば、直ちに、(2)式の関係を用いて傾斜角 θ を計算す

ることが出来る。ただし、 $\gamma(\theta)$ の値が1以下の場合、 θ は2種類の値をとり特定出来ない。しかし、それは θ の値の小さな範囲 ($0^\circ \sim 45^\circ$) に限られ、補正の必要は無いので、 $\gamma(\theta) > 1$ の場合のみ扱えば良い。

5. 傾斜効果補正の可能性

ここでは、前節で導入したバックグラウンド異常度を示すパラメータ $\gamma(\theta)$ を利用した傾斜効果補正の可能性について議論する。 $\gamma(\theta)$ の値は、水平時および傾斜時の高エネルギー領域の任意の2つのエネルギーにおけるバックグラウンド強度の値から求まる((1)式)。 $\gamma(\theta)$ の値が得られれば、(2)式の関係から試料面の傾斜角 θ は、

$$\theta \approx 20.9 + 7.14(280\gamma(\theta) - 271)^{1/2} \quad (3)$$

ただし、 $\gamma(\theta) > 1$ のとき

と表わされる。一方、 $(P-B)/B$ 比 ($\equiv R$) は、Fig. 8 に示したように、オージェ遷移により異なる値を示すが、 θ に対する変化の傾向は類似している。いま、 $0^\circ \sim 45^\circ$

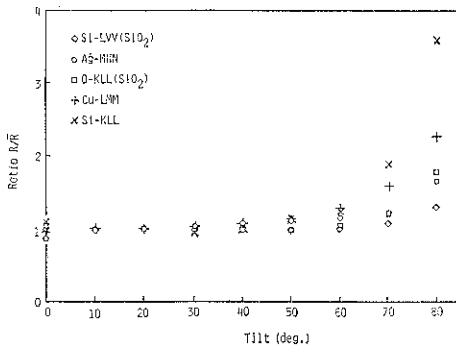


Fig. 12 Peak-to-background at θ deg. normalized by averaged peak-to-background in $0-45$ deg. range, $R_0/\bar{R}$ vs. tilting angle, θ .

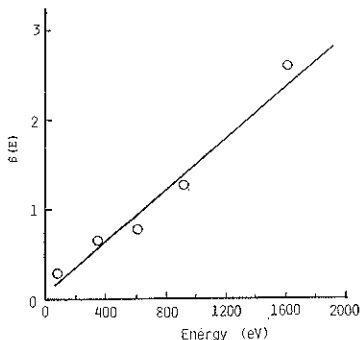


Fig. 13 Dependency of peak-to-background at 80 deg. divided by averaged peak-to-background in $0-45$ deg. range on Auger peak energy, E as: $\beta(E) = 1.47 \times 10^{-3} E + 0.06$

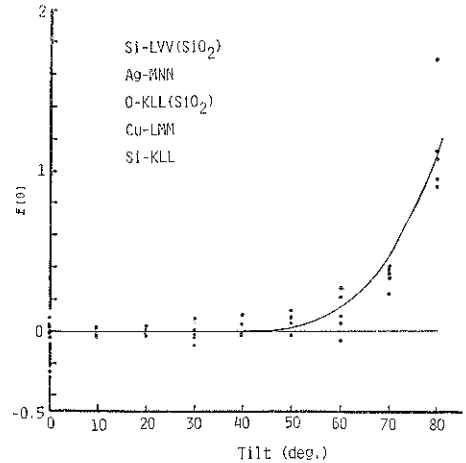


Fig. 14 Universal curve for topographic compensation, $f(\theta)$. It is derived from the relationships in Fig. 12 and Fig. 13 as:

$$f(\theta) = \left(\frac{R_0}{\bar{R}} \right) / \beta(E).$$

Once R_0 is known by measurement, $\bar{R}$ can be estimated from above equation, since $f(\theta)$ and $\beta(E)$ are given by calculation.

の範囲では一定とみなし、この範囲の R の全データの平均値 $\bar{R}$ で表わされるものとする。Fig. 8 に示されたデータを $\bar{R}$ で規格化したものが Fig. 12 である。 θ の増加に伴う $\gamma(\theta)$ の増加はオージェ遷移により差違が見られるが、これには一定の傾向が見出される。Fig. 13 に、 $R_0/\bar{R}$ のオージェ遷移エネルギー E に対する関係をプロットした。 E の値が大きいほど、 $\gamma(\theta)$ の増加率が大きいことが解る。それは次式で近似される。

$$\beta(E) = 1.47 \times 10^{-3} E + 0.06 \quad (4)$$

(4)式の関係を用いて、Fig. 12 のデータからユニバーサルカーブ

$$f(\theta) = (R_0/\bar{R} - 1) / \beta(E) \quad (5)$$

を作成したものが、Fig. 14 である。 $\theta > 45^\circ$ 以上では、 $f(\theta)$ は

$$f(\theta) \approx \exp \{6.1 \times 10^{-4} (\theta - 45)^2\} \quad (6)$$

と近似される。従って、 θ における $(P-B)/B$ 比 ($\equiv R_0$) が実測スペクトルから求めれば、水平状態における同比 $\bar{R}$ は、

$$\bar{R} = R_0 / [\beta(E) \exp \{6.1 \times 10^{-4} (\theta - 45)^2\} + 1] \quad (7)$$

ただし、 $\theta > 45^\circ$

と計算される。濃度 C は標準試料 (濃度 100%) での値 $\bar{R}_{STD}$ に対する比をとって

$$C = (\bar{R} / \bar{R}_{STD}) \times 100 \quad (\%) \quad (8)$$

で与えられる。

以上に、表面が平滑な試料を用いて、試料表面の凹凸

によるマイクロな傾斜の影響を補正する方法を示した。明らかに、この方法を実際の凹凸表面の分析に応用する場合、表面上の小面 (Facets) がビーム径より十分大きい場合に限られる。小面の大きさがビーム径と同等か、それ以下の場合には、別の取扱いが必要である。

最後に本研究では、 $N(E)$ スペクトルのバックグラウンドの傾斜歪の持つ情報を利用して、表面傾斜効果が補正出来ることを示したが、なぜ大傾斜時に高エネルギー側でバックグラウンド強度が相対的に低下するのかは明らかでない。例えば、非弾性散乱電子の空間放出分布が、散乱電子のエネルギーにより異なることが理由として考えられるが、詳しくは今後の検討を待たねばならない。

6. ま と め

$N(E)$ スペクトルのバックグラウンド情報を利用して、オージェ定量分析における試料表面の傾斜効果を補正する方法を提案した。それは、次の手順で行う。

- 1) 2000 eV と 3000 eV におけるバックグラウンド強度から経験式により、試料面の傾斜角 θ を推定する。
- 2) 未知試料について測定された $(P-B)/B$ 比 (傾斜 θ の状態) から、経験式により水平状態における比の値に換算する。

3) 標準試料 (濃度 100%) についても、水平状態の $(P-B)/B$ 比を求める。

4) 標準試料に対する未知試料の $(P-B)/B$ 値の比をとって濃度が求まる。

以上の補正を行えば、鋼破面等の定量分析の精度を向上出来ることが期待される。

従来、AES の定量分析は、点分析または深さ方向分析に限られていた。それは、標準試料も、被定量試料も表面が平滑なものを使うか、または、被定量試料表面が平滑でない場合には、相対濃度化することにより、表面形状効果を排除してきた。しかし、オージェ像等を定量的に分析しようという場合は、相対濃度化する方法では、全ての元素のオージェ像を測定せねばならず、長時間の測定を必要とする。本報告で述べたような傾斜効果補正法が確立されれば、オージェ像の定量的分析に貢献するであろう。

文 献

- 1) G. Todd and H. Poppa : J. Vac. Sci. & Technol. **15**, 672 (1978).
- 2) M. Prutton, L. A. Larson and H. Poppa : J. Appl. Phys. **54** (1), 374 (1983).