

.....
 原 著 論 文 (3)

AES の $N(E)$ 曲線による Au-Cu 合金の表面組成分析

藤 原 純・吉 原 一 紘

金属材料技術研究所筑波支所 〒305 茨城県つくば市千現 1-2-1

(1989 年 1 月 13 日受理)

Surface Chemical Analysis of Au-Cu Alloys with $N(E)$ Curve of AES

Jun FUJIWARA and Kazuhiro YOSHIHARA

National Research Institute for Metals, Tsukuba Laboratories
 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

(Received January 13, 1989)

The quantitative surface chemical analysis of Au-Cu alloys with $N(E)$ curve of AES was studied. As for the Auger peaks at above 100 eV, the P/B method was applied to calculate the intensities. It was found that the P/B method was insensitive to the parameters measurements, and the values obtained by this quantitative chemical analysis were in good agreement with those by the ordinarily used $dN(E)/dE$ method. However, the Auger peaks of Cu (60 eV) and Au (69 eV) at below 100 eV overlap, so that the peak fitting method was used to determine the surface compositions of the samples. The values from $N(E)$ curves were in good agreement to those from $dN(E)/dE$ curves also in this case.

1. 緒 言

表面の物性を制御した新しい材料の開発には、表面組成を正確に把握することが重要である。そこで表面分析法の1つとして広く利用されているオージェ電子分光法の定量精度について、これまで Au-Cu 合金を使用して検討してきた¹⁾。従来の定量法では、オージェ電子強度をエネルギーで微分した値 ($dN(E)/dE$) をシグナル強度として取り扱い、直接オージェ電子強度を用いてはいなかった。そこで、今回は最近利用されるようになったオージェ電子強度の直接測定 ($N(E)$ 曲線) より表面組成を求める方法について、Au-Cu 合金を用いて検討し、その結果を微分方式によるものと比較検討した。

2. 実験装置および試料

測定に使用した実験装置は PHI 社の走査型オージェ電子分光分析装置、SAM 660 型である。これはエネルギー分析器に同軸円筒型分光器を使用している。試料としては、Au の含有量が、75 at%, 50 at%, 25 at%

の Au-Cu 合金と純金、純銅の合わせて5種類を使用した。これらの合金の詳細な組成については別に報告してある¹⁾。分析する際には試料表面をエメリー紙で研磨した後、ダイヤモンドペーストの 0.25 μm でバフ研磨の仕上げをした。試料は分析装置にセットした後、Ar スパッターエッチングにより表面の清浄化を行った。Ar イオン銃には差動排気式のものを使用して、分析室内の圧力は 2×10^{-8} Torr に保った。イオン電流は 1 μA とし、エッチングは 20~60 分行った。オージェ電子強度の測定条件は、1次電子エネルギー 5 kV, 1次電流 0.5 μA で分解能 0.6% とした。

3. 実験結果および考察

3.1 P/B 法

$N(E)$ 曲線よりオージェ電子強度を求める場合は種々の変化の影響を受け難いと言われている P/B 法を用いた²⁾。これは、Fig. 1 の Au 50% の Cu (LMM) の $N(E)$ 曲線の例に示したように、バックグラウンドの漸近線とピークから下ろした垂線の交点をもとめ、これより上部をオージェ電子によるもの (P)、これより下部をバックグラウンドによるもの (B) とし、その比 P/B

第8回表面科学講演大会(1988年12月2,3日)にて発表。

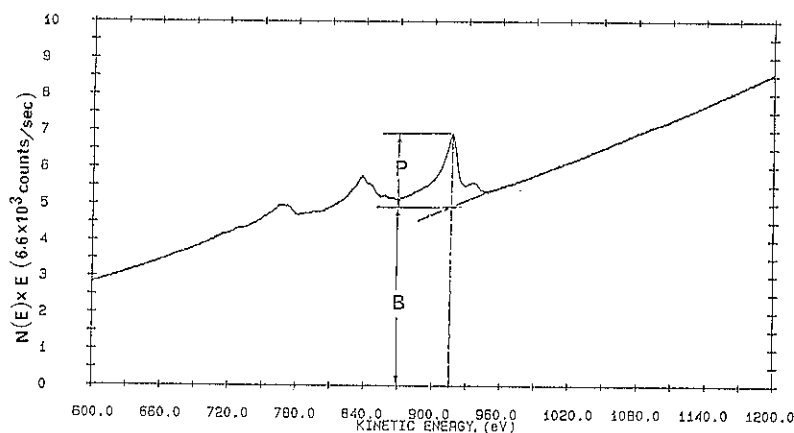
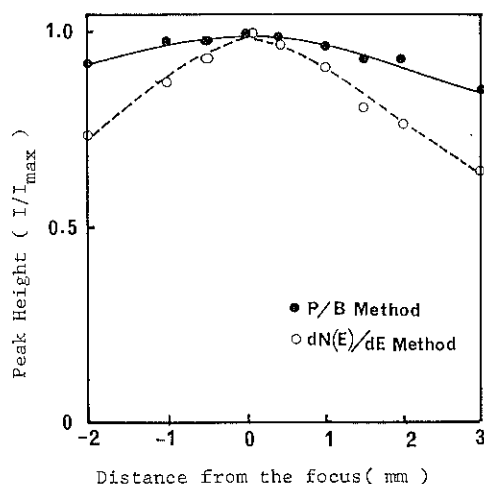
Fig. 1 Definition of P/B ratio.

Fig. 2 The relationship between the peak height and the measurement position.

をオージェ信号強度とするものである。測定に用いたピークは Cu は 920 eV, Au は 255 と 2111 eV を用いた。また Au の 69 eV と Cu 60 eV のピークは重なるので別に検討した。

この実験に使用した SAM 660 型に使用されている同軸円筒型分光器は、焦点深度が浅く、エネルギー基準を正確に合わせる必要がある。そこで P/B 法に対して、焦点のずれがどの程度 P/B 値に影響を与えるかを Au 50% の試料の Cu 920 eV のピークについて調べた。その結果を Fig. 2 に示した。これより測定点が焦点より 0.5 mm ずれた場合に、 P/B 法では P/B 値が 2% 変動するのにたいして、微分法 ($dN(E)/dE$ 法) では $dN(E)/dE$ 曲線のピーク高さの変動は 4% になった。実際の試料には凹凸もあり、また 2 次元的な組成分

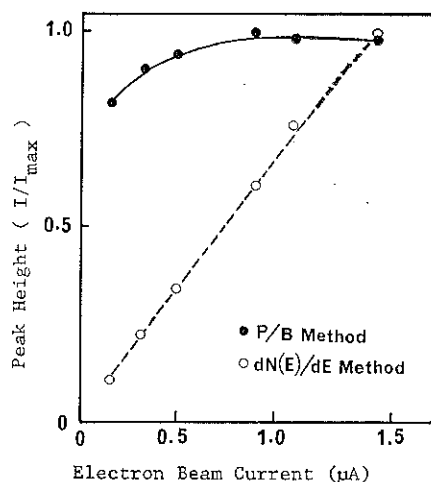


Fig. 3 The relationship between the peak height and the electron beam current.

布図を求めるときなどにはできるだけ位置変化に対してピーク高さの変動が敏感でないものが望ましい。これより P/B 法の方が有利であるといえる。ただし、微分には変調エネルギー幅 6 eV に対応する Savitzky-Golay の式に対応した微分法を用いた³⁾。つぎに 1 次電子電流の変化に対する影響についても同じく Cu 920 eV のピークについて調べた。その結果を Fig. 3 に示した。これより微分法ではピークの大きさは電流の変化により大幅に影響されるので、測定電流値について絶えず注意する必要があるが、 P/B 法では 0.5 μA から 1.4 μA にかけてはほとんど変化しないことが分かる。しかし、 P/B 法でも電流を 0.5 μA 以下にする P/B 値が減少するため、 P/B 値を測定する場合でも電流の変化の影響の少ない 0.5 μA 以上の電流が有利である。測定値の再現性に関しては Cu の 920 eV について調べた。その

Table 1 The reproducibility of measurement values of Cu (920 eV).

Measurement	$N(E)$ (P/B)	$dN(E)/dE$ (Counts)
1	0.1006	149368
2	0.1064	165278
3	0.1103	174722
4	0.1065	164552
Mean value	0.1059	163480
C. V. (%)*	3.3	5.5

* C. V.: Coefficient of variation (standard deviation/mean value).

結果を **Table 1** に示した。これより測定値の変動係数は P/B 法では 3% であるのに対して、微分法では 6% である。これらの結果より、測定位置の変化や電流の変化にたいして微分法に比べて P/B 法が有利であることが示された。

つぎに Au-Cu 合金の表面の組成を定量した場合の両方法の定量値について比較した。Au の濃度 C_{Au} は、単位体積内の原子の数 N から (1) 式により求められる^{2,4)}。(添え字の意味は、例えば N_{AuCu}^{Au} は Au-Cu 合金中の単位体積中の Au 原子の数を表している。) ただし電子の脱出深さは合金と純金属で等しいと仮定した。

$$C_{Au} = \frac{N_{AuCu}^{Au}}{N_{AuCu}^{Au} + N_{AuCu}^{Cu}} = \frac{1}{1 + (N_{AuCu}^{Cu} / N_{AuCu}^{Au})} \quad (1)$$

ここで N_{AuCu}^{Au} 等の求める方は P/B 法と微分法で異なる。

(a) P/B 法による場合

$$\frac{N_{AuCu}^{Cu}}{N_{AuCu}^{Au}} = \frac{N_{Cu} \left[\frac{(P/B)_{AuCu}^{Cu}}{(P/B)_{Cu}} \right] \left[\frac{(R_{Cu} / (R_{Cu} - 1))}{(R_{AuCu}^{Cu} / (R_{AuCu}^{Cu} - 1))} \right]}{N_{Au} \left[\frac{(P/B)_{AuCu}^{Au}}{(P/B)_{Au}} \right] \left[\frac{(R_{Au} / (R_{Au} - 1))}{(R_{AuCu}^{Au} / (R_{AuCu}^{Au} - 1))} \right]} \quad (2)$$

(b) 微分法による場合

$$\frac{N_{AuCu}^{Cu}}{N_{AuCu}^{Au}} = \frac{N_{Cu} (I_{AuCu}^{Cu} / I_{Cu}) (R_{Cu} / R_{AuCu}^{Cu})}{N_{Au} (I_{AuCu}^{Au} / I_{Au}) (R_{Au} / R_{AuCu}^{Au})} \quad (3)$$

ここで、 I : オージェ電子強度、 R : 後方散乱因子、 P/B : ピーク対バックグラウンド比である。ただし、添え字の意味は N の場合と同じである。 R の値は志水らによって報告されている値を用いた⁴⁾。

両方法の測定値をそれぞれ (1) 式に代入して組成を求め、その結果を **Fig. 4** に示した。縦軸は微分法により求めた値で、横軸は P/B 法で求めた値である。測定のパラッキを考慮すれば両者はほぼ一致していると見なせる。

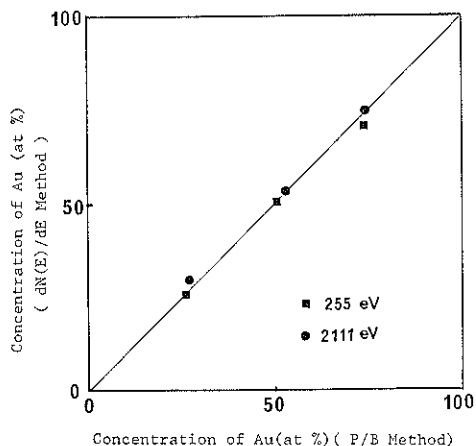


Fig. 4 The relationship between the calculated concentrations from $dN(E)/dE$ method and those from P/B method.

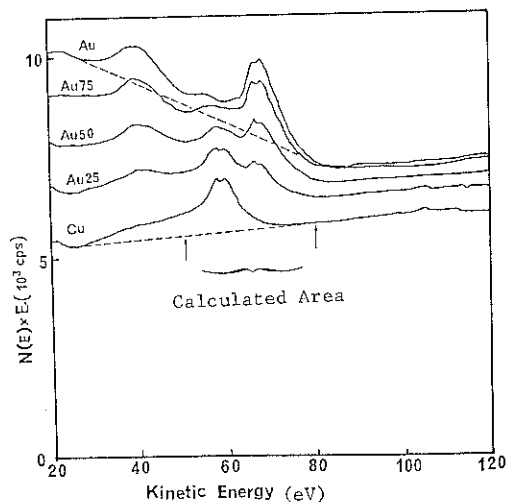


Fig. 5 $N(E)$ curves for Au, Cu and Au-Cu alloys. The broken line is background line.

3.2 ピークフィット法

つぎに純金と純銅および Au-Cu 合金の低エネルギー側の $N(E)$ 曲線を **Fig. 5** に示した。これより Au の 60 eV 付近には小さいピークが有るが、このピークは Cu のピークと重なっている。このため Au と Cu のバックグラウンドを独立に求めることができず、 P/B 法では濃度を求めることが不可能であるため、ピークフィット法により検討した。

いま純金のスペクトルの X 倍したスペクトル ($X \cdot N(E)_{Au}$) と純銅の $(1-X)$ 倍したスペクトル ($(1-X) \cdot N(E)_{Cu}$) の和のスペクトル ($N(E)_{AuCu}^{Calc}$) を合成し、これと Au-Cu 合金のスペクトル ($N(E)_{AuCu}^{Meas}$) の差の 2

Table 2 The calculated concentrations of Au by peak fitting method using Au (69 eV) and Cu (60 eV). (Au at. %)

Chemical composition	$dN(E)/dE$	Peak fitting	
		$N(E)$	$dN(E)/dE$
24.7	26.2	24.0	25.1
50.2	49.3	46.0	48.0
73.2	79.7	74.0	71.0

乗和 $\sum (N(E)_{\text{AuCu}^{\text{Meas}}} - N(E)_{\text{AuCu}^{\text{Cal}}})^2$ を求め、この値が最小になる X を求める。ただし、これらのスペクトルの合成の際には背面散乱係数等を(2), (3)式と同様に考慮した。この X を Au の含有量とする。 $N(E)$ 曲線のバックグラウンドは背面散乱電子や2次電子などの寄与によるもので、この量は合金成分により大きく変化すると考えられる。しかしながら、現在は確立されたバックグラウンドの除去法はないため、本実験では、Fig. 5 の破線で示した様なバックグラウンドを仮定し、このバックグラウンドを差引いたスペクトルについて、ピークフィット法を適用した。またスペクトルの補正計算に使用した後方散乱定数として Au には 69 eV, Cu には 60 eV の値を採用したことと、Au の 40 eV のピークの立ち上がりが 50 eV 付近で、69 eV のピークの立ち上がりが 80 eV 付近にあることより、計算に用いたエネルギー範囲は 50-80 eV に限定した。微分法の計算には Au は 69 eV, Cu は 60 eV を使用し、変調エネルギー 6 eV に対応する Savitzky-Golay の式を用いた。求めた値を(3)式に代入し濃度を決定した。その結果を Table 2 に示す。さらに合成スペクトルを微分したも

のについても全く同様にピークフィット法を適用することが出来る。この場合は、合金スペクトルの微分曲線と測定スペクトルの微分曲線の差の2乗和が最小になるように組成を決めることになる。結果は Table 2 に併せて示してある。これより $N(E)$ 曲線を合成しても、微分曲線を合成しても、ピークフィット法と微分法は良く一致した結果が得られた。このように測定条件を十分注意すれば P/B 法と微分法では良く一致した結果が得られるが、しかし、一般的には測定位置の変化や電流の変化に対して P/B 法は微分法より有利であるといえる。

4. ま と め

(1) 測定位置の変化や電流の変化に対して P/B 法は微分法より有利である。

(2) 測定条件を十分注意すれば P/B 法と微分法では良く一致した定量結果が得られる。

(3) オージェピークが重なる場合には、 P/B 法は適用できないが、ピークフィット法を適用すればこの場合でも定量結果が得られ、その値は微分法と良く一致した。

文 献

- 1) K. Yoshihara: Surf. Interf. Anal. **12**, 125 (1988).
- 2) J.P. Langeron, L. Minel, J.L. Vignes, S. Bouquet, F. Pellerin, G. Lorang, P. Ailoud and J. JE Hericy: Surf. Sci. **138**, 610 (1984).
- 3) Abraham Savitzky and Marcel J.E. Golay: Anal. Chem. **36**, 1627 (1964).
- 4) S. Ichimura and R. Shimizu: Surf. Sci. **112**, 386 (1981).