

固体の微小部組成分析について

1. はじめに

材料開発や異物の分析など固体組成を調べることは、工業材料を扱う多くの場面で行われます。組成分析のもっともポピュラーなものは蛍光 X 線で、ミリ単位の大きさの固体をそのまま組成分析することができます。また、分析対象が大きい場合などは、溶液化し ICP 発光分光分析等で定量する方法が選択されます。

一方、非常に微視的な領域の組成分析手段として、オージェ電子分光分析 (AES)、X 線光電子分光分析 (XPS)、エネルギー分散型蛍光 X 線分析付電子顕微鏡 (SEM-EDX、以下ここでは SEM と略記します) 等による方法があります。今回は固体微小部の組成分析について、分析手法の違いと特徴をご紹介します。

2. 各手法による組成分析の測定例

25nm厚みSiO₂膜/Siの基板の上に、イオンコーターによるスパッタでPt膜を30nm蒸着し、その膜にイオン銃により、10μmの孔をあけたサンプル (図) を準備しました。エッチングであけた孔の中心 (測定点①) とPt蒸着膜上 (測定点②) をAES、XPS、SEMで測定した結果を表に示します。測定点①の分析結果では、AESとXPSでnmの非常に薄い酸化膜の酸素も検出され、SEMではSi基板の組成のみの検出で、バルク成分が見えていることがわかります。

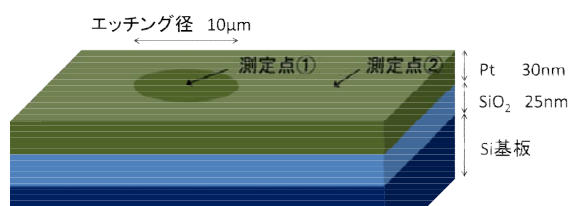


図 測定サンプル
Pt/SiO₂/Si 基板上の φ10μm 孔

表 各測定方法と分析値 (蛍光効率・相対感度係数を用いた準定量値)

分析手法	最小分析径	分析深さ	測定点① atomic%			測定点② atomic%		
			Si	O	Pt	Si	O	Pt
AES	数 nm	数 nm	66.8	32.3	<1	<1	<1	100
XPS	10μm	数 nm	41.4	56.6	1.9	<1	<1	100
SEM	1μm 程度	数十 μm	100	<1	<1	82.3	6.3	11.4

XPSは周辺に残ったPt成分が検出され、X線のビーム径10μmに由来する位置分解能の低さが分かります。測定点②ではAES、XPSともにPtのみが検出され、下地の組成が全く検出されないのに対し、SEMでは最表面のPt、その下のSiO₂膜、Si基板まで検出されていることがわかります。SEMの場合、深い部分から蛍光X線が出てくるのでバルクの組成分析に向いています。分析径と分析深さから各分析手法の測定体積を概算すると、

AES : XPS : SEM=1 : 1000 : 1000000

となり、検出下限値が同程度であるので、AESではSEMの1000000分の1の原子があれば、検出可能であるともいえます。

またXPSは組成値のほかに化学状態も知ることができるため、状態の変化があった場合の微視的解析ではSEMやAESより多くの情報が得られます。

3. まとめ

上述のように同じものを測定しても、物質の中で元素が偏在している場合、分析値は異なります。適切な分析手法を用いることで検出できる実際の下限が異なります。これらの分析手法の特徴を挙げると以下のとおりです。

- ・AES : 微小部 (<μm) の最表面の組成
- ・SEM : 微小部 (≒μm) のバルク組成
- ・XPS : 最表面の組成と化学状態

よって、微小部分析においては、異物・変色部の大きさ・その深さなど分析箇所状況によって適切な分析手法を選択する必要があります。

当センターでは、これらの装置を用いて金属、セラミックス等の元素分析や化学状態分析を行っていますので、お気軽にお問い合わせ下さい。



共同研究支援部 計測分析室 中尾俊章 (0561-76-8315)
研究テーマ : 表面分析・X線構造解析
担当分野 : 材料評価