

オージェ電子分光法を用いた鋼中析出物分析における空間分解能および軽元素定量の検討

横石 規子*・山本 公*・吉岡 啓一*

Evaluation of Spatial Resolution and Light Elements Analysis of Precipitates in Steel by AES

Noriko MAKIISHI, Akira YAMAMOTO and Keiichi YOSHIOKA

Synopsis : The influence of backscattered electrons on the spatial resolution was investigated in the analysis of Auger electron spectroscopy. The size of the generation area of Auger electrons caused by backscattered electron generation was evaluated for Au/SiO₂/Si and Ni/Fe specimens by measuring the line profile of O KLL and Ni LMM, respectively. It was shown that the size of the generation area, measured as the spread till the intensity becomes 5% of its maximum intensity, increased with accelerating voltage and exceeded 1 μm for the accelerating voltage of 20 kV. Consequently, the accelerating voltage should be less than 5 kV for the sub-micron analysis. The sizes of the generation area were in good agreement with the values calculated from the theoretical equation proposed by Soejima. The quantitative analysis of carbon and boron in a borocarbide precipitate in steel was done under the analytical conditions determined for sub-micron analysis. The analytical errors were less than 3 atomic % when the relative sensitivity factors for carbon and boron obtained experimentally from Fe₃C and Fe₂B precipitates were used, respectively. On the other hands, when the relative sensitivity factors obtained from pure materials were used, the analytical accuracy was poor because of the influence of the change of spectrum shape due to the difference of chemical state.

Key words : surface analysis; Auger electron spectroscopy; spatial resolution; backscattered electron; quantitative analysis; borocarbide.

1. 緒言

オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy, AES) は、細束化された電子線により微小領域の極表面を分析できることから、従来より鋼中微小析出物分析に広く用いられてきている¹⁻³⁾。さらに、近年電子銃により高輝度である電界放射 (Field emission) 型電子銃 (FE 銃) を用い、一層の高空間分解能測定が可能になっている^{4,5)}。AESはエネルギー分散型X線分光器 (EDX) に比べ、析出物の構成元素であるB, N, C, Oの感度が高いこともあり、このFE銃を搭載したオージェ電子分光装置 (以下FE-AESと略) の微小析出物分析への適用は今後さらに進んでいくものと考えられる。

FE-AESを用いて鋼中析出物のように微小領域を分析する場合、入射電子ビームの径だけでなく、後方散乱電子による影響を考慮し、オージェ電子の発生領域を把握することが重要である。これは試料内で散乱を受けた入射電子の中で表面に到達した電子が、そこでオージェ電子を発生させることにより、入射電子ビーム径よりも広い領域からオージェ電子が発生するためである⁶⁾。従来の熱電子放出型電子銃を用いるオージェ電子分光装置では分析時の入射電子ビーム径が0.5~1 μm前後であったため、ビーム径に比べて後方散乱電子の影響は小さく、データ解析上の問題に

はならなかった。これに対し、FE-AESではサブミクロン以下の電子ビーム径であり、後方散乱電子の影響を無視できないため、その影響を十分把握して解析する必要が生じてきている。

一方、析出物中の軽元素分析については、状態分析を含めて定性的な解析に関する報告はあるが^{7,8)}、定量分析に関する報告は少ない。鉄鋼材料の組織形成に重要なBやCをサブミクロンレベルの空間分解能で精度よく定量できれば、析出過程の解析にも有用な情報が得られると考えられる。

そこで本報告では、FE-AESを用いた微小域分析における空間分解能を考察し、得られた結果をもとに分析条件を定め、析出物中軽元素定量分析の適用例として、ホウ炭化物物中BおよびCの定量分析を行った。

2. 実験方法

2.1 装置

実験には電界放射型の電子銃を搭載したPHI社製のオージェ電子分光装置 model 670⁹⁾を用いた。高倍率測定における振動対策として、除振台およびステージ防振治具を使用して実験を行った。ステージ防振治具は先端部を試料ホルダに押し付け、試料と鏡筒を一体化させて振動を軽減さ

Table 1. Chemical composition of steel samples.

Sample	(mass %)							
	C	Si	Mn	P	S	N	O	B
S-1	0.795	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001	24ppm	10ppm	-
S-2	0.0004	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001	17ppm	10ppm	0.13
S-3	0.789	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001	30ppm	18ppm	0.12

せるものである。先端部は試料と同電位にして試料周囲の電界を乱さないようにした。

2.2 供試料

2.2.1 空間分解能測定試料

入射電子ビーム径の測定には直径10 μmのAuメッシュを用いた。後方散乱電子の試料表面での影響領域測定には、Siウエハ上にSiO₂を熱酸化により500 nm生成させた試料(以下SiO₂/Siと略)および鏡面研磨したFe上にNiめっきを5 μm施した試料のそれぞれ断面試料を用いた。なお、SiO₂/Si断面試料では側面からのOのオージェ電子の発生を防止するため、SiO₂上にAuを蒸着した。試料はArイオンスパッタリングにより表面の汚染を除去したのち測定に供した。

2.2.2 ホウ炭化物定量分析検討試料

(1) 標準物質

Fe, B, Cの純物質測定にはGeller社製 表面分析用標準試料を用いた。また、化合物標準試料としては、高純度化学社製のB₄C(純度99%), FeB(純度99%)を用いた。B₄CおよびFeBは粉末のため、In箔に圧着して測定した。各試料は装置内でArイオンスパッタリングにより表面汚染を除去したのち測定に供した。

(2) 鋼試料

ホウ炭化物定量のための試料として、Table 1に示す組成の鋼試料を作製した。各試料は真空溶解炉で溶製し、1100°Cで30分間加熱した後熱延し、Ar雰囲気中740°Cで4時間保持したのち、共析点下の720°Cで6時間焼鈍した。試料は研磨後3%ナイトールでエッチングし、エタノールで洗浄したのち測定に供した。Table 1に示すように試料S-1, S-2はそれぞれC, Fe およびB, Fe以外の元素を殆ど含まない二元系試料であり、その析出物の形態はFe₃CおよびFe₂Bである。一方S-3はC, Bを共存させて析出物を生成させた試料である。

3. 実験結果および考察

3.1 FE-AES分析における空間分解能

3.1.1 入射電子ビーム径および後方散乱電子の広がり

Auメッシュを用いたナイフエッジ法により、一次電子ビームのビーム径を測定した結果をFig. 1に示す。オージェスペクトルを測定するときの一般的条件であるビーム電流10 nAの場合、加速電圧20 kV, 10 kV, 5 kV に対して、ビ

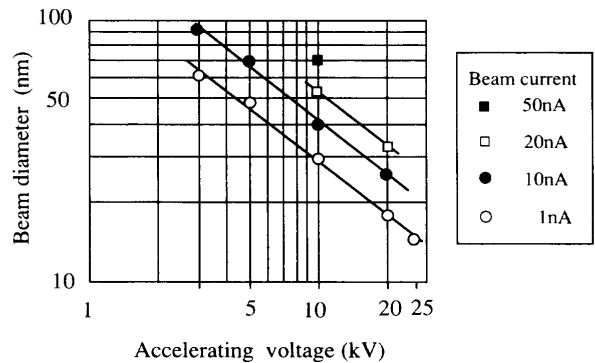


Fig. 1. Dependence of beam diameter on accelerating voltage.

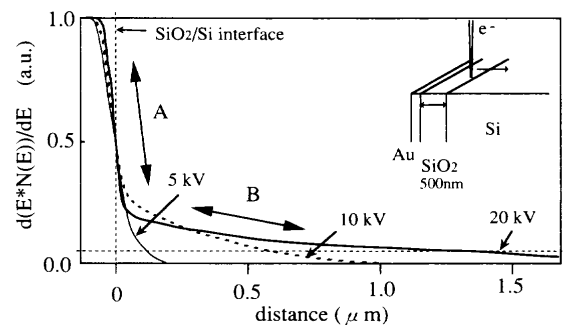


Fig. 2. O KLL intensity distribution on the cross section of Au/SiO₂/Si specimen. (beam current: 10 nA)

ーム径はそれぞれ25 nm, 40 nm, 68 nmであった。これより通常の分析条件では0.1 μm以下のビーム径で測定可能であることがわかる。

また、SiO₂/Si断面試料の界面において、SiO₂膜側からSi方向へ電子ビームを走査したときのO KLLオージェ電子ピーク(510 eV)の強度変化をFig. 2に示す。5, 10, 20 kVのいずれの加速電圧でも、SiO₂との界面から0.2 μm以上離れたSi領域でOのピークが検出された。ビーム径はFig. 1より0.1 μm以下であることから、これはSi領域に照射された電子が、Si中で散乱されてSiO₂領域に到達し、その表面でO KLLオージェ電子を発生させていることを示す。従ってSiO₂/Siの界面からSi中でOのピーク強度が存在する領域までが、O KLLオージェ遷移の励起電圧以上のエネルギーを持つ後方散乱電子の試料表面における拡散範囲と考えられる。

また、Fig. 2の強度変化は図中Aで示す界面近傍の急峻な傾きを持つ領域と、図中Bで示す傾きの小さい領域から構成されていることがわかる。加速電圧が高くなると、界面近傍のA領域では傾きが急峻になるが、B領域ではその広がりが大きくなり、20 kVでは1 μm以上となる。これはA領域は入射電子ビームが界面を横断するときに生じるOピークの強度変化であり、B領域は後方散乱電子によるOKLLの励起を示すものであると考えられる。即ち、高加速電圧では入射電子ビームを細束化できるが、電子のエネ

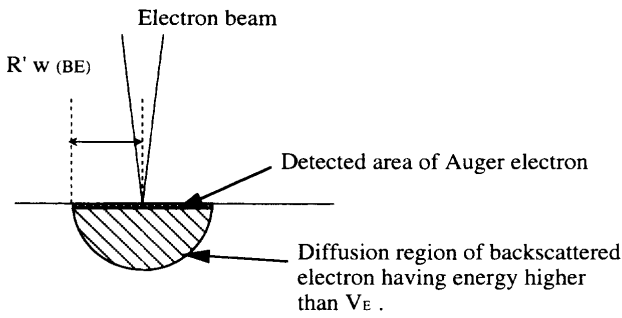


Fig. 3. Schematic view of Auger electron production.

ルギーが高いため電子の散乱領域は数 μm まで広がることを示している。

3.1.2 後方散乱電子影響領域の推定

後方散乱電子の拡散領域は加速電圧やマトリックス元素によって変化するため、実用上は汎用性のある推定方法が必要である。物質中の電子の散乱に関する理論的研究は多いが⁹⁻¹¹⁾、ここでは副島ら¹¹⁾が後方散乱電子の試料表面水平方向での広がりに関して提唱した(1), (4)の式を利用した。オージェ電子の発生領域は Fig. 3 に示す電子の拡散領域のうち最表層のみである。ここでは目的のスペクトルを励起するに十分なエネルギーを有する電子の表層での拡散範囲として、(1)式の R_{BE} に(2)式の R'_{BE} を代入して誘導した(5)式を用い、 V_E に分析元素のオージェ電子発生のための最低励起電圧を使用した $R'_{w(BE)}$ を計算した。

$$R_{w(BE)} = \frac{2 \cdot R_{BE}}{R} \cdot R_w \dots\dots\dots(1)$$

$$R'_{BE} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{40} \cdot \frac{A(V_A^{1.7} - V_E^{1.7})}{\rho Z} \dots\dots\dots(2)$$

$$R_w = \frac{1.1\gamma}{1+\gamma} \cdot R \dots\dots\dots(3)$$

$$\gamma = 0.187 \cdot Z^{2/3} \dots\dots\dots(4)$$

$$R'_{w(BE)} = \frac{1}{40} \cdot \frac{1.1\gamma}{1+\gamma} \cdot \frac{A(V_A^{1.7} - V_E^{1.7})}{\rho Z} \dots\dots\dots(5)$$

ここで

- A : 平均質量
- V_A : 加速電圧
- Z : 平均原子番号
- ρ : 密度
- V_E : 後方散乱電子のエネルギー (オージェ電子の最低励起電圧)
- R : 入射電子拡散領域の深さ
- R_w : 入射電子拡散領域の表面での広がり
- R'_{BE} : 後方散乱電子発生領域の実効的深さ
- $R'_{w(BE)}$: 後方散乱電子発生領域の表面での広がり

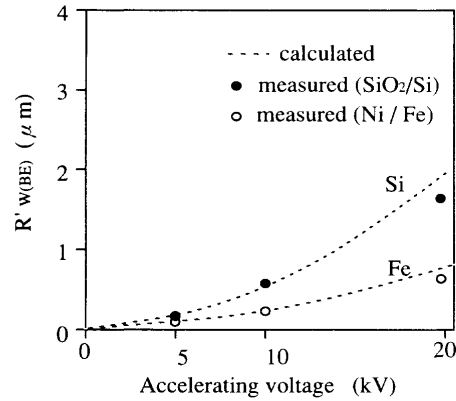


Fig. 4. Comparison of $R'_{w(BE)}$ between measured and calculated value. $R'_{w(BE)}$: effective radius of Auger electron generation region caused by backscattered electron.

(5)式により得られた $R'_{w(BE)}$ と Fig. 2 における後方散乱電子の広がりを示すB領域の大きさ(距離)を求めて比較した。このとき、B領域の大きさは以下の方法で求めた。まずB領域の傾きを界面に外挿してその強度を差し引いたプロファイルを求め、その50%強度位置を界面とした。この界面から SiO_2/Si 試料の場合はO KLLオージェピーク(510 eV)が、Ni/Fe 試料の場合はNi LMM オージェピーク(849 eV)がそれぞれ SiO_2 領域、Ni領域での強度の一定の割合まで減少するところまでの距離をB領域の大きさと定義した。しきい値として1~10%の範囲で検討した結果、しきい値を5%とした場合のB領域の大きさが、(5)式による計算値とよい対応を示した。

Fig. 4 に(5)式による $R'_{w(BE)}$ 計算結果としきい値を5%としたときの実験的に求めたB領域の大きさを示す。加速電圧20 kVで実測値が計算値よりもわずかに低めの値を示すが、加速電圧の変化、マトリックスがSi, Feについて、それぞれ両者は良好な一致を示していることがわかる。従って、(5)式を用いて後方散乱電子の影響領域の大きさを推定することが可能であることがわかる。この式は複雑な計算を必要としないため、各種の実試料において適用でき、実験条件や結果の解析に活用できる。

3.2 鋼中ホウ炭化物の定量分析

3.2.1 測定条件の最適化

Fig. 5 は試料S-3をナイトールでエッチングした表面のSEM像である。パーライトのラメラ構造とともに矢印で示す数 μm の析出物が観察される。この析出物はその形状から周辺部と内部で組織が異なる可能性が考えられ、周囲のパーライト部との違いや析出過程解析のためには少なくとも $0.3 \mu\text{m}$ の空間分解能でCとBを定量する手法が必要と考えられた。従ってそのための条件を検討した。

まず、 Fe_3C と Fe_2B について(5)式を用いて $R'_{w(BE)}$ を計算した結果を Table 2 に示す。この結果から、 $0.3 \mu\text{m}$ の領域の定量分析を行うには加速電圧を5 kV以下にする必要の

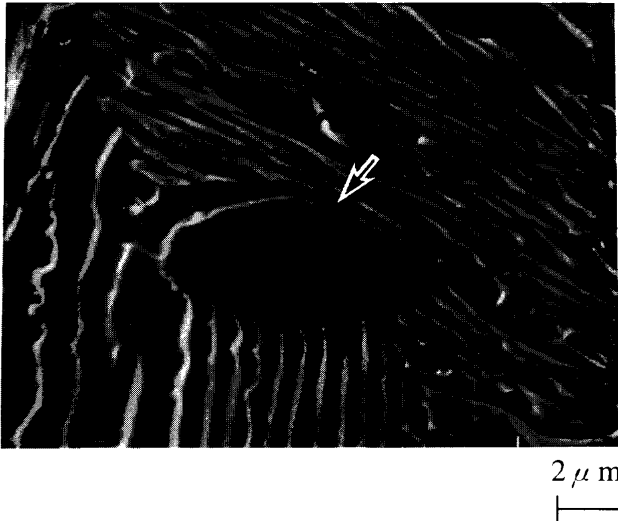


Fig. 5. SEM image of S-3 sample after etching by 3% nital solution.

Table 2. Calculated spatial resolution for Fe_3C and Fe_2B . (μm)

Matrix	Auger peak	Accelerating voltage (kV)		
		3	5	10
Fe_3C	B KLL	0.060	0.144	0.468
	C KLL	0.060	0.144	0.466
	Fe LMM	0.054	0.138	0.460
Fe_2B	B KLL	0.062	0.150	0.490
	C KLL	0.062	0.150	0.490
	Fe LMM	0.056	0.144	0.482

あることがわかったため、加速電圧5kVで測定を行った。

また、Cの定量に影響を与える問題として、表面汚染および測定中のC吸着がある。FE-AESは入射電子ビームの輝度が高いため、ビームを1点に照射し続けたときCの吸着速度が大きく、C分析値に誤差を与えやすい。Fe-B-C系試料ではその傾向が著しく、S-3試料の地鉄上の1点にビームを照射すると除々にCのピーク強度が高くなり、5分後にはC分析値が約5%となった。さらにエッチング後の凹凸が大きい表面は、通常のスパッタリングだけでは凹部に汚れが残存しやすく、汚染物を十分に除去することが困難であった。そこで、今回の測定では表面吸着物を完全に除去するため、試料を回転させながら約3mmφの領域を約30分間 Ar^+ スパッタリングし、さらに測定直前に再び1~2分のスパッタリングを施すことにした。このときのスパッタリング条件は加速電圧2kV、イオン電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。さらに測定のエネルギー範囲や積算回数を限定して、1点あたりの分析時間を2分以内とした。この条件下でS-3試料の地鉄部分を分析した場合のC濃度は2%以下であった。

3.2.2 定量値算出の検討

AESの定量法としては、近年理論的な手法も種々研究されているが^{12,13)}、実用的には相対感度係数(RSF)法が広く

Table 3. Comparison of determined values obtained by reported RSF and measured RSF from pure material.

		(atomic %)					
sample	RSF	Reported by K.D.Childs			Measured using pure material		
		B	C	Fe	B	C	Fe
		0.696	0.520	1.000	0.639	0.510	1.000
Fe_3C		1.1	35.1	63.8	1.2	35.5	63.3
Fe_2B		29.4	2.3	68.3	31.2	2.3	66.5
B_4C		69.1	29.9	1.0	70.5	28.6	0.9
FeB		42.4	1.3	56.3	44.4	1.4	54.2

用いられている。これは試料形状や測定条件等の制限が少なく、計算が容易であるためである。一方、誤差が大きい点がこの方法の欠点とされている。

この相対感度係数法における誤差の原因の1つはRSFの精度と考えられる。一般にはL. E. DavisらのRSF (PHI Handbook '76)¹⁴⁾とK. D. ChildsらのRSF (PHI Handbook '95)¹⁵⁾がよく用いられているが、RSFは装置依存性があるため、使用する装置によって異なった値となる。従ってより高い分析精度を得るためには、使用する装置でRSFを求めることが必要になる。そこで、Fe, B, Cの純物質を同一の入射電子ビーム条件下で測定することによりRSFを実験的に求めた。

Table 3に今回使用した装置で純物質測定より得られたRSFをChildsらの値と比較して示す。なおChildsらのRSFはFeを基準にした係数に換算した。両者は比較的近い値を示していることがわかり、実験的に妥当な値が得られていると考えられる。Table 3にはこれらを用いてS-1試料中の Fe_3C 、S-2試料中の Fe_2B を定量した結果と標準化合物として B_4C および FeB を定量した結果も合わせて示した。化学量論値と比較すると、 Fe_3C の定量値は、ChildsらのRSF、純物質から求めたRSFのいずれを使用してもFe:Cの原子比が3:1ではなく約2:1となった。

この原因としては化学状態によるオージェスペクトルの形状変化が挙げられる。Fig. 6に各化学状態におけるBおよびCのスペクトル形状を示す。 Fe_3C におけるCのスペクトル形状は低エネルギー側に特徴的な複数のサブピークが現れるが、グラファイトではこのようなサブピークはない。一方Bは金属Bと Fe_2B で大きな差は認められなかった。定量性が低い原因はこのように化学状態によって微分強度が影響を受けたことによるものと考えられる。ここでは目的とする試料S-3の析出物のスペクトル形状は Fe_3C 、 Fe_2B とほぼ同じ形状を示したため、化学量論値が明確で、しかもスペクトル形状が実試料と同じである Fe_3C と Fe_2B を標準物質としてRSFを求めることにした。

求めたCおよびBのRSF、およびそれを用いた定量結果をTable 4に示す。CのRSFは、純物質の測定では0.510であったのに対し、標準析出物の測定結果では0.840と大き

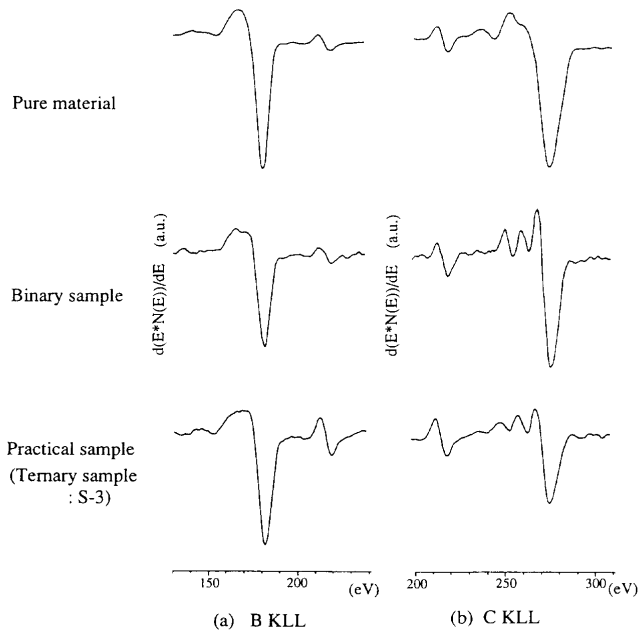


Fig. 6. Variation of (a) B KLL and (b) C KLL spectrum with chemical composition.

Table 4. Comparison of determined values obtained by measured RSF from pure materials and from Fe₃C and Fe₂B.

sample		RSF n	Measured using pure material			Measured using Fe ₃ C and Fe ₂ B		
			B	C	Fe	B	C	Fe
			0.639	0.510	1.000	0.580	0.840	1.000
Fe ₃ C	1	1.3	35.3	63.5	1.6	24.8	73.6	
	2	1.1	35.7	63.2	1.4	25.2	73.4	
Fe ₂ B	1	31.1	2.1	66.8	33.5	1.2	65.3	
	2	31.3	2.4	66.3	33.7	1.4	64.8	
B ₄ C	1	71.1	28.1	0.8	81.4	17.8	0.8	
	2	69.9	29.0	1.1	80.5	18.4	1.0	
FeB	1	44.6	1.1	54.3	47.2	0.8	52.1	
	2	44.4	1.9	54.1	47.1	0.7	52.1	

く異なる値を示した。このRSFの妥当性を評価するために定量したB₄CとFeBの分析結果は、Childsらの値や純物質から求めた値を使用した場合よりも化学量論値とよく対応し、B₄CのB:Cは4:1となった。FeBも定量値としては約3%の誤差があるが、ほぼ1:1と良好な結果を得た。

また、各試料を定量した場合のバラツキ (n=2) は2%以内であり、バックグラウンドに相当するFe₃C中BおよびFe₂B中Cの定量結果も最大1.6%であった。従ってホウ炭化物定量に対しては、Fe₃C、Fe₂Bの標準析出物によって得られたRSFを用いることによって、正確さ、精度ともに3%以内で定量できることを確認した。

3・2・3 ホウ炭化物の分析結果

これまでの結果をもとに、実試料S-3における析出物、析出物周辺、マトリックスの定量を行った。分析条件をTable 5に、試料S-3の分析位置をFig. 7に、定量分析結果

Table 5. Analytical condition for quantitative analysis of borocarbide precipitates in steel.

Term		Condition
Incident electron beam	Accelerating voltage	5kV
	Beam current	10nA
Data acquisition	measured peak	B KLL (185 eV) C KLL (275 eV) Fe LMM (703 eV)
	Step width	1eV
	Acquisition time	95 sec / point
Quantitative calculation	differential point	5 point
	RSF	B : 0.580 C : 0.840 Fe : 1.000

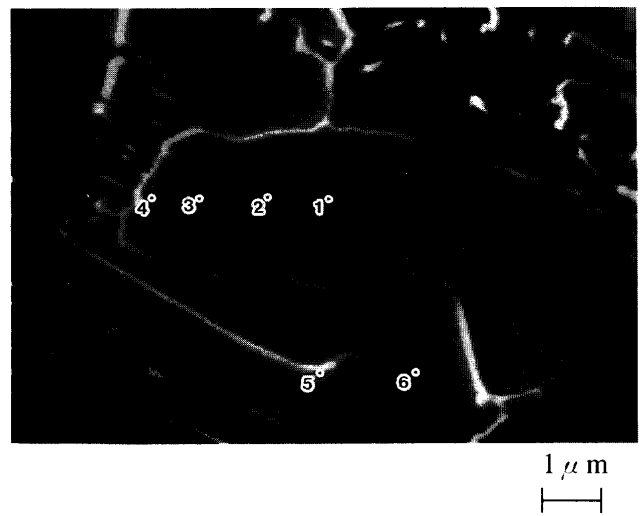


Fig. 7. Analytical points of the precipitates in S-3 sample.

Table 6. Results of quantitative analysis of S-3 sample.

Point No.	Atomic %		
	B	C	Fe
1	21.3	6.8	72.0
2	21.3	7.5	71.2
3	20.4	7.2	72.5
4	6.4	18.8	74.7
5	1.7	21.8	76.4
6	1.8	1.2	97.0

をTable 6に示す。必要なエネルギー範囲のみを積算することにより、各分析点での測定時間は95秒とした。

Table 6の結果から、析出物の内部ではB:C:Feは約20:7:73で、(B+C):Feは約1:3であることから、構造はFe₃(B, C)と推定される。またラメラ構造を示す部分にBは含まれず、Fe₃Cであることが確認された。さらに析出物周囲ではFe:Cは約3:1になっており、数μmの粒はFe₃(B, C)の内部とFe₃Cの二重の構造を示していた。

このように析出物内のC, Bの濃度をサブミクロンの空間分解能で定量する手法を確立したことにより、析出ホウ

炭化物の組成および組成分布を分析することができた。これにより炭化物形成に対するBの影響を解析する上で有益な情報が得られるようになった。

4. 結言

FE-AESを用いた微小析出物分析の空間分解能について、後方散乱電子の影響を考察するとともに、Fe-B-C系で観察されるホウ炭化物内のCおよびBの定量法について検討し、以下に示す結果を得た。

(1) SiO₂/Si試料およびNi/Fe試料の断面測定結果から、後方散乱電子の影響領域を求めた。この値は、副島らが提唱した表面での後方散乱電子の広がりから推定した値($R'_{W(BE)}$)とよい対応を示した。

(2) 定性、定量分析で高分解能を得るには、この後方電子散乱領域を抑制するため低加速電圧測定が必要である。一方元素マッピング分析では、二値化レベルを適切に設定することにより、入射電子ビーム径に相当する像分解能を得ることができ、サブミクロン以下の高分解能で分析可能である。従って高空間分解能を得るには高加速電圧測定が有利である。

(3) Fe-C-B系析出物中B、Cの定量法を検討した結果、加速電圧を5kVとすることにより空間分解能は0.3 μ m以

下で分析できる。また、Fe₃CおよびFe₂Bの標準析出物を用いてRSFを求めることにより、3%以内の精度で定量分析が可能であった。

文 献

- 1) H.Hantsche, D.Schmit, M.Golze, A.Zabinski, J.Eckardt and T.Wirth: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **346** (1993), 29.
- 2) J.C.Walmsley and B.J.Lee: *Appl. Surf. Sci.*, **108** (1997), 289.
- 3) S.Suzuki: *Met. Technol. (Jpn)*, **66** (1996), 665.
- 4) D.H.Narum: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B11** (1993), 2487.
- 5) 大岩 烈: *バウンダリー*, **1** (1993), 38.
- 6) R.R.Olson, L.A.Lavanier and D.H.Narum: *Appl. Surf. Sci.*, **70** (1993), 266.
- 7) K.Sasakawa, Y.Tsunotani and N.Gennai: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **43** (1993), 75.
- 8) T.Mega, R.Morimoto, M.Morita, and J.Shimomura: *Surf. Int. Anal.*, **24** (1996), 375.
- 9) K.Kanaya and S.Okayama: *Appl. Phys.*, **5** (1976), 43.
- 10) R.Simizu, M.Aratama, S.Ichimura, Y.Yamazaki and T.Ikuta: *Appl. Phys. Lett.*, **31** (1977), 692.
- 11) 副島啓義: *電子線マイクロアナリシス*, 日刊工業新聞社, 東京, (1987), 96.
- 12) T.Sekine, K.Hirata and A.Mogami: *Surf. Sci.*, **125** (1983), 565.
- 13) 志水隆一, 吉原一敏: *実用オージェ電子分光法*, 共立出版, 東京, (1989), 110.
- 14) L.E.Davis *et al.*: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* 2nd ed., Physical Electronics Industries Inc., Minnesota, (1976).
- 15) K.D.Childs *et al.*: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* 3rd ed., Physical Electronics Industries Inc., Minnesota, (1995).