

一 村 信 吾

電子技術総合研究所 極限技術部

〒305 つくば市梅園1-1-4 ; e-mail; shingo@etl.go.jp

## Some trials to reduce charging during AES analysis of insulating specimens

S. Ichimura

1-1-4, Umezono, Tsukuba

305, Japan : e-mail; shingo@etl.go.jp

## 1. はじめに

ここでは、市販のオージェ分析装置を使って絶縁物試料を分析する立場から、AESにおけるチャージアップ現象の低減について議論する。従って入射プローブは電子であり、できるだけ空間分解能を高く保って（即ち、入射電子のエネルギーはなるべく高く、且つビーム径は細く絞って）分析を行うことのできる、チャージアップの低減方法の検討が課題である。

まずチャージアップを現象論的に整理する。チャージアップは、一般に、試料に入射する電子（一次電子）と試料から励起・脱出する二次電子の数が釣り合わないことに起因する。試料が正にチャージアップ（帯電）すれば、試料から飛び出した電子には、試料側に引き戻す力（静電気力）が働く。このため、観測されるオージェスペクトルは、チャージアップが無い場合に比べて、低エネルギー側にシフトする。場合により、エネルギーの低い二次電子ピークは観測されない。一方、試料が負に帯電すれば、試料から飛び出した電子には加速する力が作用する。従って、二次電子ピーク、オージェピークともに、高エネルギー側にシフトして観測される。

チャージアップを定性的に理解するために、真空装置の中で浮かせた（アースとの間に接触を取っていない）金属試料の場合について過去の実験結果をまず紹介する。図1は、金属試料についての二次電子収率（ $\sigma$ ）の一次電子のエネルギー依存性を、模式的に示したものである[1]。

一次電子のエネルギーが $\sigma > 1$ を満たすエネルギー範囲にあれば、正のチャージアップ（帯電）を起こす。従って、この一次電子エネルギーより

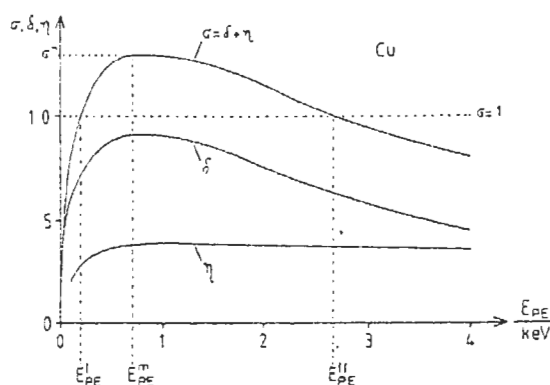


図1 金属試料の二次電子収率の入射エネルギー依存性（模式図）

も低いエネルギー（図の $E_{PE}^I$ ）、および高いエネルギー（図の $E_{PE}^{II}$ ）に対して、二次電子収率が1に釣り合う関係が満たされる。この $E_{PE}^I$ 、 $E_{PE}^{II}$ は、チャージアップのないスペクトルが観測できる入射電子のエネルギーを探索して、実験的に求めることが可能となる。表1は、それらの値の原子番号依存性を、電子入射角が試料法線から測って30度の場合について示したものである[2]。 $E_{PE}^I$ はほとんどの場合0.1keV～0.2keV程度にあり、 $E_{PE}^{II}$ は原子番号に応じて値が変わってFeの約2keVからAuの約8keVまで増加している。

一方表2は、Ni試料に対して $E_{PE}^I$ 、 $E_{PE}^{II}$ の入射角度依存性を調べた結果で、 $E_{PE}^I$ は入射角によってほとんど変化しないのに対し、 $E_{PE}^{II}$ は角度とともに増加している[2]。表3は、試料の表面状態と $E_{PE}^I$ 、 $E_{PE}^{II}$ の関係を調べた結果で、一般に試料が清浄になるほど $E_{PE}^{II}$ は大きくなるのに対し $E_{PE}^I$ はほとんど変化しない[2]。

Z		$E_{PE}^I$ /keV	$E_{PE}^{II}$ /keV
13	Al	none	none
23	V	none	none
25	Mn	none	none
26	Fe	0.10	1.77
27	Co	0.20	1.93
28	Ni	0.20	2.22
29	Cu	0.22	2.74
42	Mo	0.15	2.23
47	Ag	0.14	5.81
73	Ta	0.24	3.90
74	W	0.22	4.10
78	Pt	0.17	7.91
79	Au	0.19	8.27

表1 各元素に対する $E_{PE}^I$ 、 $E_{PE}^{II}$ の測定値。  
noneは二次電子収率が1より小さかったことを意味する。入射角30度の場合。

$\psi$	$E_{PE}^I$ /keV	$E_{PE}^{II}$ /keV
0°	0.18	1.61
15°	0.20	1.73
30°	0.20	2.22
45°	0.17	3.19
60°	0.17	4.56

表2 Ni試料に対する $E_{PE}^I$ 、 $E_{PE}^{II}$ の入射角依存性。

Z		$E_{PE}^{II}$ /keV	$E_{PE}^{II}$ /keV
		clean	'as rec.'
23	V	none	0.5
25	Mn	none	0.5
26	Fe	1.77	0.8
27	Co	1.93	1.0
28	Ni	2.22	1.1
29	Cu	2.74	0.8
47	Ag	5.81	2.9

表3 試料表面の状態と $E_{PE}^{II}$ との関連。

これから、次の様なことが示唆される。

①試料の正の帯電では、電子に対する試料側への引き戻しの力（静電気力）が働き、二次電子が試料に再補足される。再補足の可能性は正の帯電量（正電位）が大きくなるほど高くなり、帯電を打ち消す方向に作用する。従って、一般に、ある一定の電位を越えない状態で正の帯電は定常状態に

落ちつく。（帯電が安定であることが上記 $E_{PE}^I$ 、 $E_{PE}^{II}$ を実験的に求めることが可能であった理由と考えられる。）

②試料の二次電子収率が高くなる条件（斜め入射させ、試料表面は清浄にするなど）を選べば、帯電を起こさない入射電子エネルギー $E_{PE}^{II}$ を高くできる。

また、次のような推定も可能である。

③空間分解能の高い分析を行うため高い入射エネルギーで分析したい場合でも、まず、斜め入射、1keV程度の入射エネルギーの条件からスタートし（即ち、 $\sigma > 1$ の条件をまず実現させ）、 $E_{PE}^{II}$ に近づける。

④入射電子のエネルギーが $E_{PE}^{II}$ を越える場合、試料は負に帯電する。このとき、入射電子には減速電界が作用し、実効的な入射エネルギーは下がる（即ち、図1で $E_{PE}^{II}$ に近づく方向にシフトする）。これから、二次電子収率は増加し、最終的に二次電子収率が1になるところで定常状態になる。即ち、一次電子の加速エネルギーを $E_p$ 、最終的なチャージアップ電位を $E_c$ とすれば、

$$E_c = E_p - E_{PE}^{II} \quad (1)$$

を満たす電位で、定常状態が実現される。

⑤二次電子収率が全エネルギー範囲で1を越えない（但し、そのエネルギー依存性は図1と類似の

	$\sigma^n$	$E_{PE}^{II}$
Cu <sub>2</sub> O	1.2	400
PbS	1.2	500
Ag <sub>2</sub> O	1.0-1.2	500
MoO <sub>3</sub>	1.1-1.3	450
CsCl	6.5	...
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6-4.7	600
SiO <sub>2</sub>	2.1-2.9	400
ZnS	1.8	350
Mica	2.4	350
Glass	2-3	300-450
BaF <sub>2</sub>	4.5	...
SbCs <sub>3</sub>	6	700
GeCs	7	700
BeO	3.4-10	400-2000
BaO	2.3-4.8	400
CaO	2.2	500
KBr (crystal)	14	1800
(layer)	7.5	1600
NaBr (crystal)	24	1800
(layer)	6.3	...
NaCl (crystal)	14	1200
(layer)	6.5	600
KCl (crystal)	12	1600
(layer)	7.5	1200

表4 絶縁物試料での最大収率を与える入射電子エネルギー

形である) 場合には、試料は負に帯電する。この状態からスタートして、実効的な入射エネルギーが低減(二次電子収率が增大)する様にチャージアップが変化するとしても、定常状態の実現は期待できない。従って、一次電子が入射できない電位までチャージアップ電位は高まることが予想される。

分析対象が絶縁物の場合の二次電子収率については、表4の様な実測値が報告されている[1]。一般に二次電子収率は1より大きく(金属試料の場合よりも大きく)、最大収率を与える入射電子エネルギー( $E_{PE}^m$ )は数百eV~数keV領域に存在していることが判る。従って、図1で示されたのと同様なエネルギー依存性が絶縁物試料に対しても成り立つとすれば、原則的には、上記①~④と同様な考え方が適用できるはずである。

以下、実際に絶縁物試料に対して行った結果を示して、上記の考察との対比を行う。

## 2. 絶縁物試料のチャージアップ観測の実例

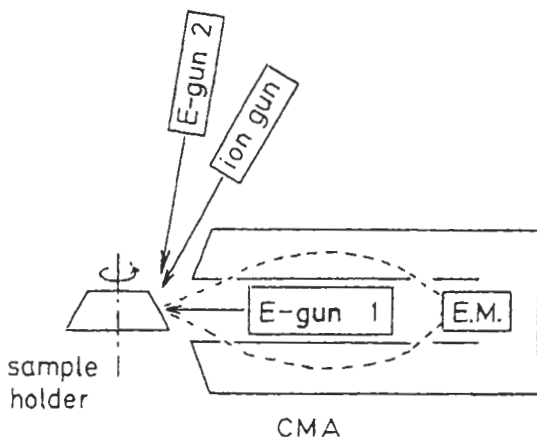


図2 実験装置の模式図

### 2.1 実験装置

実験に使用したのは、図2に模式図を示した走査型オージェ装置(SAM545)である。通常オージェ分析に用いるのはCMA内蔵の電子銃(電子銃1と呼ぶ)であるが、ここでは特別に外部電子銃(電子銃2)を増設し、併せてイオン銃を取り付けている。それぞれの代表的な照射条件は下記の通り。

電子銃1: 入射角; 30度(試料法線から)、入射電流; 1 $\mu$ A、エネルギー; 実験条件で選択(< 9keV)、ビーム径; 9 keVのとき20 $\mu$ m、5 keVのと

き40 $\mu$ m程度。

電子銃2: 入射角; 50度(試料法線から)、入射電流; 30-50 $\mu$ A、エネルギー; 400-700 eV、ビーム径; 数mm程度。

イオン銃: 入射角; 50度(試料法線から)、エネルギー; 5keV(スパッタリング用)、500V(後述の正電荷供給用)

この装置はイオンポンプで排気され、オージェ分析時の真空度は $10^{-7}$ Pa台の低い値になっている。但し、イオン銃動作時には全体が $5 \times 10^{-3}$  Paのアルゴンガスで充満される。

### 2.2 試料

実験に用いた試料は、表5に示した5種類(記号名; A~E)である。いずれも、入射電子のエネルギーから考えられる飛程よりもはるかに長い試料厚さを持つ。また抵抗値も普通の抵抗計では測定不可、または約 $10^{12}$   $\Omega$ (試料D)、 $6.3 \times 10^{13}$   $\Omega$ (E)と非常に大きい。

### 2.3 測定例

数keVの電子ビーム1を照射した場合、上記の試料はすべて負に帯電した。この状態で入射ビームのエネルギーを下げると、チャージアップ電位も減少した。この電位の大きさは、試料の表面状態にも影響された。その1例を図3に示す[3]。

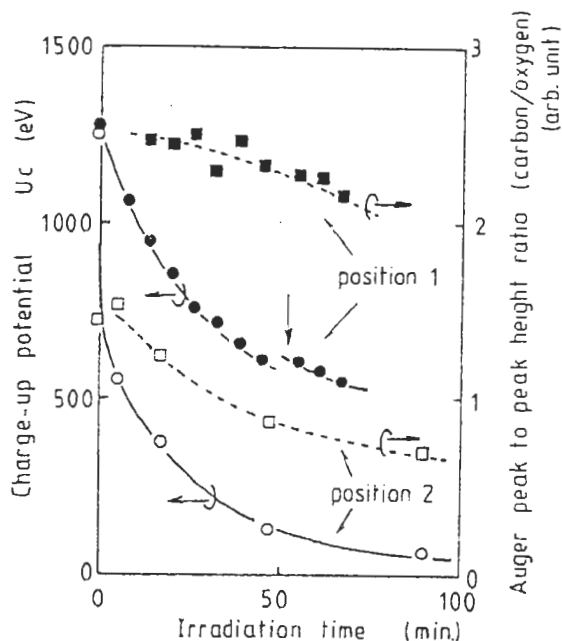


図3 試料Bに対して観測されたチャージアップ現象の、試料位置(表面状態)依存性とその時間変化。

No.	Sample Composition (Comments)	Shape dimension (mm)	Before charge compensation		After charge compensation	
			Beam voltage $U_b$ (kV)	Charge-up potential $U_c$ (V)	Beam voltage $U_b$ (kV)	Charge-up potential $U_c$ (eV)
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (IC substrate)	plate 10 × 10 × 0.7	3.5	~30 <sup>c</sup>	9.0	<5 <sup>f</sup>
			5.0	~1300 <sup>a</sup>	9.0	<15 <sup>d</sup>
B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ceramic pipe)	cylinder 3 × 15	5.0	~1250 <sup>b</sup>	9.0	~15 <sup>e</sup>
			7.0	~60 <sup>c</sup>		
			5.0	~1000 <sup>a</sup>		
C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (single crystal)	plate 12 × 15 × 1.5	5.0	~120 <sup>b</sup>		
			9.0	<15 <sup>c</sup>		
			5.0	~100 <sup>a</sup>		
D	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (sintered)	plate 13 × 13 × 5	0.5	~100 <sup>a</sup>	2.8	<50 <sup>a</sup>
			2.0	~150 <sup>c</sup>	2.8	<10 <sup>f</sup>
					3.0	<40 <sup>d</sup>
					3.0	<40 <sup>f</sup>
E	BN (sintered)	plate 10 × 10 × 0.8	3.0	~50 <sup>a</sup>	1.5	<60 <sup>d</sup>
			1.0	~60 <sup>b</sup>	1.5	<110 <sup>a</sup>
					1.5	<70 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> On surface as received (large carbon peak).

<sup>b</sup> On surface after slight sputtering with 4-kV Ar beam (little carbon peak).

<sup>c</sup> On surface cleaned by 4-kV Ar beam sputtering.

<sup>d</sup> On clean surface irradiated together with E-beam 2.

<sup>e</sup> On clean surface after irradiation with E-beam 2.

<sup>f</sup> On clean surface after 500-eV Ar ion exposure.

表5 チャージアップ現象について調べた試料とその実験結果。U<sub>b</sub>は電子ビーム1の加速電圧。U<sub>c</sub>はその照射条件で観測されたチャージアップの典型的な電位。

これは5keVの電子ビーム1を試料Bの異なる2点に照射して、酸素オージェピークの位置からチャージアップ量を測定した結果である。測定点1は測定点2よりも表面汚染が顕著である（カーボンピーク強度が強い）。照射直後のチャージアップ電位は、測定点1で約1300V、測定点2では約1250Vであった。両点のチャージアップ電位は電子ビーム照射時間とともに減少し、同時にC/Oのオージェ強度比も減少している。これは上記②、④と関連し、電子ビーム照射によるカーボンの除去→二次電子収率の増加→E<sub>PE</sub><sup>m</sup>の増加→Ecの低減という変化が実現されたものと考えられる。

実際、同一表面をアルゴンイオンでスパッタリングし、清浄表面を出した場合には、電子ビーム照射の直後から数十V程度のチャージアップ電位に収まった。これらの結果を表5の第2欄（Before charge compensationの欄）にまとめて示した。

### 3. 絶縁物のチャージアップの低減法の試み

表5に示した結果からも明らかなように、通

常の電子ビーム照射の条件だけでは、入射電子のエネルギーは高々5keV程度と高くできない。これは、入射エネルギーが高くなると二次電子収率が小さくなり、負に帯電することに由来する。即ち、正電荷の供給が不足していることから生じている。

そこで、外部から強引に正電荷を供給することで負の帯電を緩和し、入射電子のエネルギーが高められないかを検討した。正電荷の供給方法として、次の2つの方法を試みた。

1) 別の電子ビームを同時に照射する（これを二次電子収率の高い条件で動作させる）。

2) 低速イオンを照射する。

以下、各方法の結果を述べる。

#### A) 別の電子ビームを同時に照射する方法

ここでは電子ビーム2を同時に照射し、その入射エネルギーを調整した場合、電子ビーム1のエネルギーがどこまで高められるかを検討した。その結果の1例を図4に示す。用いた試料はB：セラミックパイプである。この試料は、電子ビーム1だけの照射では、7keVのエネルギーで約100Vの

チャージアップを示した(図4a)。この状態で電子ビーム2(加速電圧400V)を同時照射したところ、7keVでのチャージアップは補償でき、入射電圧を設定できる最大値(9keV)にしても、約15eV程度のチャージアップで収まった(図4b)。この電子ビーム2の同時照射により実現できた帯電の緩和された状態は、電子ビーム2を切った後も存続し(図4c)、1日後の分析においても“凍結”されていた。但し、4keVのイオンビーム照射によっては変化した。その他の試料においても、電子ビーム2の同時照射による帯電電位の減少は観測できた。その結果を、表5の第3欄(After charge compensationの欄)に示した。

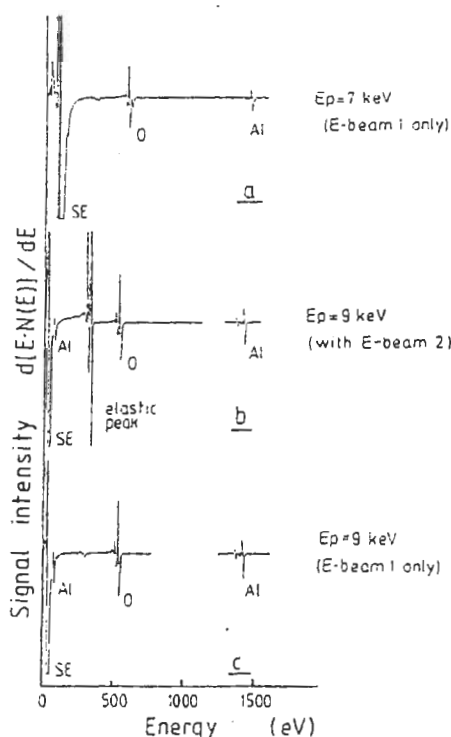


図4 電子ビーム2の同時照射によるチャージアップの低減効果。試料Bの場合。(a)電子ビーム1だけ照射。(b)2つの電子ビームを同時照射。電子ビーム2の入射エネルギーは400V。(c)(b)の状態から、電子ビーム2だけを切った場合。

B) 低速イオンを照射する方法

使用したイオン銃の最低加速電圧が500Vであったため、低速イオンの同時照射はこの条件で行った。図5は、試料Aに対する結果である。この試料の清浄表面では、3.5keVの電子ビーム1の照射条件下では、50eV以上のチャージアップを示した(図5a)。この表面に低速イオンを照射した

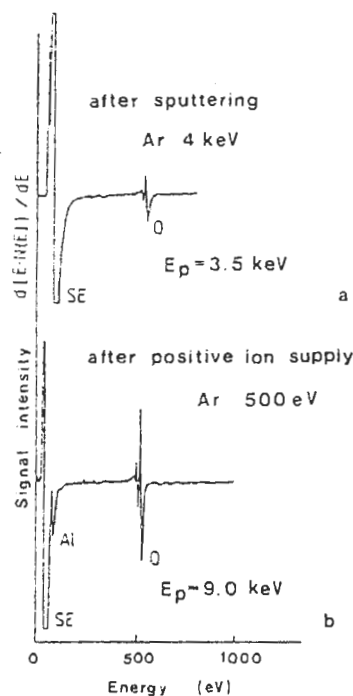


図5 低速イオンの照射によるチャージアップの低減効果。試料Aの場合。

後では、9keVの電子ビーム1の照射条件でも、チャージアップ電位は20V程度にとどまった(図5b)。同様な傾向は、表3の第3欄に示すように、他の試料でも見いだされた。またこの状態は、別のスパッタリング用の高エネルギーイオンを照射するまで持続した。

4. おわりに；今後の検討課題

絶縁物試料をオージェ分析する際に観測された負のチャージアップを低減するために試みた方法を紹介した。これらの方法は、いずれもチャージアップの低減に寄与したが、次のような問題が残っている。

方法A：電子ビーム2の弾性散乱ピークが現れ、場合によりオージェスペクトルを妨害すること。また弾性散乱ピークは電流が多いため、オージェ測定と同じ測定条件では、電子増倍管に過大入力が入る恐れがあること。

方法B：イオンスパッタリングを起こすこと。

これらに対しては、次のような対策を講じることできる。例えば、スパッタリングの問題は、入射イオン種、イオンエネルギーの選択で解決できる。また、妨害ピークの出現は、電子ビーム1を変調して、同期検出することで回避できる。しかし、オージェ分析の優れた特徴である

イメージングと関係づけた分析となると、問題は多い。

ここに示した絶縁物分析のチャージアップの観測例で現在まだ理解不十分なのは、チャージアップの“凍結”現象である。これを説明できる一つのモデルとして、上記2つの方法の適用により、表面極薄層の二次電子放出特性が変わったと考えることもできる。即ち、試料表面層では二次電子収率が高くなり正の電荷が蓄積され、それが、もともと存在していた試料内部の負の電荷の作る電位を補償したと考えるものである。(電気的二重層の形成。)この考えは、試料が電氣的に一様でないことが許容される絶縁物にのみ許される。この点が真空装置の中で浮かせた(アースとの間に接触を取っていない)金属試料の場合との質的な違いである。

試料内の電荷分布は、本来、試料内に形成される欠陥と、その欠陥準位への電子トラップと密接に関係する。ここで紹介したチャージアップの現象論をミクロな欠陥準位への電子トラップ(その密度、寿命など)と関連づけてはじめて、チャージアップの理解が進むのではないかと思う。その意味で、今後の議論の展開を期待している。

#### 参考文献

- [1]H. Seiler, J. Appl. Phys. 54, R1-R18 (1983)
- [2]H.E. Bauer and H. Seiler, Scanning Electron Microscopy (SEM Inc., Chicago, 1984) pp1081-1088
- [3]S. Ichimura et al. Surf. Interf. Anal. 14, 250-256 (1988)

### Some trials to reduce charging during AES analysis of insulating specimens

S. Ichimura

1-1-4, Umezono, Tsukuba  
305, Japan : e-mail; shingo@etl.go.jp

The problem of sample charging during surface analysis of insulating materials by AES is discussed. In order to keep high spatial resolution during AES analysis, it is desirable to use high primary energy beam under focused primary beam condition. Some practical approaches to reduce sample charging such as 1) simultaneous irradiation of another electron beam to the sample, and 2) irradiation of low energy positive ion

beams are practiced, and the results are discussed. From the results, it is shown that the condition of charging compensation, which is realized by the application of the two methods, can be "kept" even after the stop of the irradiation of another electron beam or positive ion beam. One possible explanation of the results is also presented.

#### 質疑応答

査読者：堂前（豊田中研）

質問1. 二次電子収率と励起電子の加速電圧との関係を中心に議論されていますが、今回の測定条件は最近のSAMに比べると電流量、ビーム径ともに大きくみえます。二次電子収率と励起電子の電流量または電流密度との関係において一般的にいえる傾向はあるのでしょうか。

回答：試料に対するダメージを及ぼさない限り、二次電子収率が電流密度、電流量に関係することは無いと考えます。ここで一般論を展開したのは金属試料をもとにしていますので、そのときには問題ないと思います。

質問2. イオン銃を用いたチャージアップ低減法では、スパッタイルドの小さいHeやHイオンを用いても同様な効果が得られると考えられますが、その時の問題点としては何が残るのでしょうか。

回答：ご指摘の様に、正イオンを供給する観点では、スパッタリングを起こさないHやHeイオンを照射すると問題点は少ないと思われます。ただ私が指摘しておきたいのは、“凍結”現象と名付けたビーム照射効果です。よくは判らないのですが、場合によってダメージを起こすことが、チャージアップ現象の低減効果に繋がることがあるかもしれません。今後の検討が必要です。