

講義

スキルアップのための電子分光法講座

チャージアップを抑える

岩井秀夫

アルバック・ファイ株式会社 商品開発室

〒253-0084 茅ヶ崎市円蔵 370

e-mail: hideo.iwai@phi.com

(2000年1月17日受理)

オージェ電子分光法 (AES: Auger Electron Spectroscopy) や X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) による絶縁物試料表面の測定では、表面に電荷が溜まることにより発生するチャージアップを最小限に抑えた測定が必要である。XPS の測定の場合は電荷を持たない X 線を励起源としているため、帯電中和は AES と比較すると容易である。通常は、低エネルギーの電子ビームを照射することでチャージアップは抑えられる。しかし、近年の磁場型レンズを用いた装置や高輝度な X 線を照射する装置の場合、磁界内に電子源を置いたり低エネルギーイオンの照射等によりチャージアップを抑える工夫が成されている。また、AES の測定においても低エネルギーイオンの照射による帯電中和が試みられている。本報では、絶縁物の AES と XPS 測定時に発生するチャージアップ現象、帯電中和方法、帯電中和の例について解説を行う。

1. はじめに

我々が日常扱う分析試料には様々な材料がある。その試料表面にどの元素が、どのくらいの量で、どの化学状態 (結合状態) で、どのように二次元・三次元に分布しているか、を調べるために AES、XPS、二次イオン質量分析法 (SIMS: Secondary Electron Spectrometry) を代表とする表面分析手法が多く用いられている。その中でも、XPS は化学状態分析を行うことができる手法である。更に、高い空間分解能での測定や微量分析に目をつぶれば、金属、セラミクス等の絶縁物、あるいは測定に伴う試料損傷の大きい有機物等のあらゆる材料でほぼ一通りの表面分析を行えるため、広く使われている。また、近年では市販単色化 X 線源の発達にはめざましい物がある。電子エネルギー分析器の入射レンズの改良や検出器のマルチチャンネル化による感度向上と相まって、以前では時間ばかりを費やす測定になり

がちであった高エネルギー分解能の測定が、比較的容易に行えるようになってきた。そのため、単色化 X 線源を励起源とした XPS の測定が主流になってくるにしたいが、試料表面の電荷の帯電 (チャージアップ) を最小限に抑えた測定が行えるかが非常に重要となってきた。しかしながら、感度向上のために単色化 X 線源を高輝度化したことにより、チャージアップを抑える (帯電中和) ことが容易とは言い難い状況であろう [1]。

一方、AES は電子ビームを励起源としているため非常に高い空間分解能の測定が可能なることを特徴とする。しかし、絶縁物の測定においては、電子ビーム照射により表面に負の電荷が溜まるチャージアップを引き起こし、XPS と比較すると帯電中和が非常に困難である。チャージアップを抑えるための一般的な手法は、電子ビームの加速電圧を下げ、電子ビームの電流を小さくし試料を傾斜させて電

子線の入射角を大きくした測定等が上げられる。しかし、最近の市販の AES 装置は、ショットキーフィールドエミッション型の電子源を用いて高い空間分解能を実現した装置[2]が主流となり、電子ビームの電流密度の増加に伴い、ますます帯電中和が難しくなる一方で、メモリー等の半導体を代表とする絶縁物の高空間分解能測定の要求が強くなっていることも実状である。

こうして、今日の AES、XPS 分析においてはチャージアップを最小限に抑えた測定方法の確立が極めて重要なテーマとなってきた。本稿座では、原理・理論に関することよりも実用的な内容を目指しているため、チャージアップ一般に関する詳細な説明は他の文献等に譲る[3-7]。しかし、最近の市販 XPS 装置における帯電中和（帯電緩和と言った方が正しい表現かもしれないが）方法について詳しい説明のされている文献が筆者の知る範囲では無いため、若干詳細な説明をさ

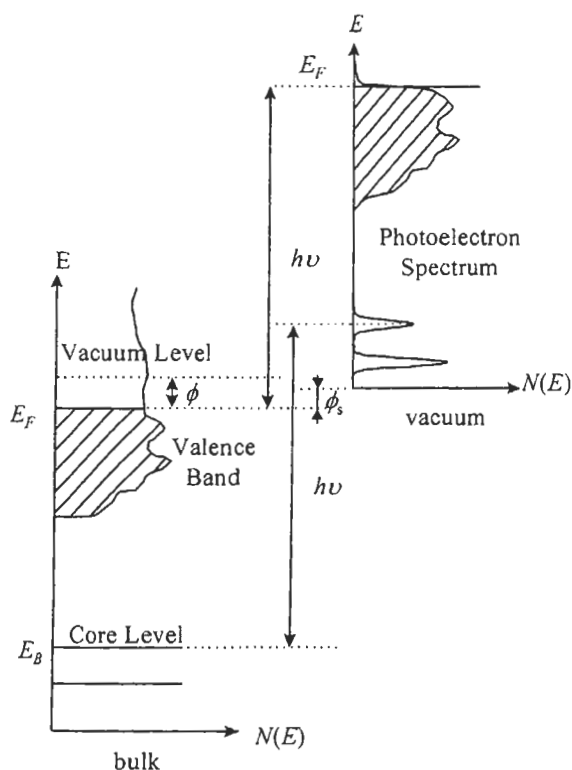


Fig.1 Diagram of energy level and observed photoelectron spectrum in XPS.

せていただくことをお許し願いたい。紙面の関係上、XPS における帯電中和の話を中心に行うが、AES における帯電中和例についても若干説明を加えたので、日頃の分析に少しでもお役に立てれば幸いである。

2. XPS における帯電中和

2-1 XPS 測定におけるチャージアップ

XPS 測定は、Fig.1 に示すように特性 X 線などの固有の波長 ($h\nu$) を持つ光を試料に照射し、試料表面から放出される光電子の運動エネルギー (E_K) を計測する。このとき、(1)式により光電子の結合エネルギー (E_B) を求めることができる。

$$E_B = h\nu - E_K - \phi_s \quad (1)$$

$h\nu$ は励起 X 線のエネルギー、 ϕ_s は装置の仕事関数である。金属試料の場合は、表面がチャージアップすることは無いため、(1)式を用いて結合エネルギーが求められる（市販装置のソフトウェアではデータの横軸を結合エネルギーで表示できるようになっている）。一方、試料が絶縁物の場合、チャージアップによりハンドブック等で示させているエネルギー値には光電子ピークが現れないことが多い。XPS のチャージアップは、電荷を持たないブ

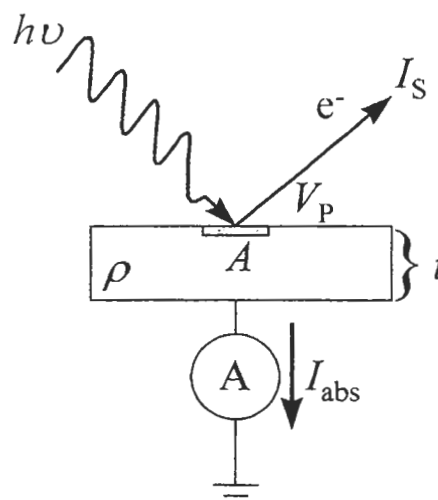


Fig.2 Schematic of an insulator sample of thickness t with high resistivity ρ in XPS, showing the total secondary electron current I_s , the absorbed current I_{abs} which is usually equivalent to I_s , the analysis area A and the surface potential V_p .

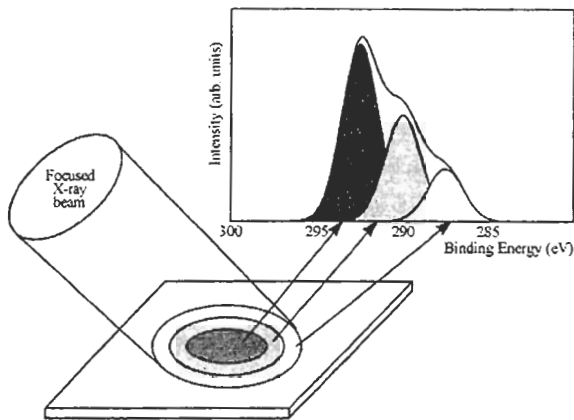


Fig.3 The model of differential charging across a surface on the shape of photoelectron peak caused by non-uniformity of the X-ray flux[1].

ロープ（X線）を励起源としているため、プローブ照射により電荷が溜まるチャージアップではない。試料表面から二次電子を放出することにより電子欠乏することに伴う正のチャージアップ現象である。これがあるため、チャージアップを最小限に抑えた測定を行い、得られたデータのエネルギー軸を補正する必要が生じる。絶縁物の場合、Au や Ni 等の金属のフェルミ準位と一致することは少ないが、これを無視すると、(1)式は

$$E_B = h\nu - E_K - \phi_s + V_p \quad (2)$$

と表される。 V_p は試料表面の電位で、試料面内や深さ方向に対しても一定の値である場合、測定されるスペクトルは V_p eV だけ低運動エネルギー側にシフトする。

Fig.2 に示すように、試料の体積抵抗率 ρ を $10^{11} \Omega \text{ cm}$ 、試料厚み t を 0.1 cm 、試料表面から放出される二次電子電流 I_e を 1 nA 、X線実効照射面積 A を 0.1 cm^2 ($\sim \phi 3.5 \text{ mm}$) とすると、試料表面電位 V_p は

$$V_p = \frac{\rho t I_e}{A} \quad (3)$$

より約 100 eV と求められ、帯電中和を施さないと約 100 eV ピークが結合エネルギーが大きい方向へシフトする。しかし、体積抵抗率の高い絶縁物の場合は、誘電率が高いため表面近傍に電荷が集中する。

時には照射 X 線源のエネルギーよりも大きい試料表面電位となってしまう、試料表面から放出した二次電子ばかりでなく何らかの理由で測定室内に発生している二次電子などがチャージアップした試料表面に到達して帯電中和に類する振舞いをする。その結果として、スペクトルがシフトするだけでなく形状も複雑な形になることが多い。そのため、絶縁物の測定では帯電中和が必要となり、最も簡便な方法として低エネルギーの電子ビーム照射によるチャージのバランスを採用していることが多い。帯電中和を行っても、試料表面の電位が試料面内や深さ方向に対しても一定にならない場合も多く (Differential Charging)、試料表面電位があるエネルギー幅を持つので、測定された XPS スペクトルのピーク形状に大きな影響を及ぼす。これが、絶縁物の測定を難しくしている大きな原因である。

2-2 Differential Charging

試料表面の測定領域内でチャージアップ状態が異なる現象を Differential Charging と呼ぶ[3]。Differential Charging を生じると、観測される XPS スペクトルの形状は歪められてしまう。その理由は、場所による試料表面電位の違いにより光電子ピークのエネルギー値がシフトし、スペクトルがそれらの合成ピークとして観測されているためである。

Differential Charging が発生する原因としては、①試料表面の凹凸、②励起 X 線源の面内での強度分布、③表面で構造を持った試料[8][9]、④試料と試料ホルダーの接触抵抗、⑤帯電中和のための電子ビームと試料の角度等が上げられる。①は、表面の凹凸により励起 X 線源と帯電中和のための電子ビーム照射量（あるいは密度）に面内でのばらつきが生じるためと考えられる。②に関しては、X 線で測定領域を決定する装置や X 線の照射領域に対して十分小さくはない測定領域を選択

している場合に発生する。その理由は、Fig.3 に示すようにX線に強度分布（中央部の強度が大きく周辺は小さい）があるためである[1,8,9,11,12]。また、X線発生源であるアノード表面の状態によってもX線の強度分布が発生すると思われる。Differential Chargingの有無は、特別な場合を除いて判別が難しく、X線や電子ビームの照射条件を変えるなどしてチャージアップの状態を変化させ、ピーク強度、ピーク位置、形状等で総合的に判断する必要がある。

2-3 帯電中和の方法

絶縁物のXPS測定では、負の電荷を供給しない限り試料表面は正にチャージアップする。励起源にMg K α 特性X線を代表とする非単色化X線源を用いた場合には、低エネルギー電子ビームにより負の電荷を供給しなくてもチャージアップによるピークのシフトが数eV以内に抑えられる[4]。その理由は、X線源の先端に位置するAlフィルターからの二次電子の供給などで試料表面の正電荷が中和されているためである。しかし、単色化X線源の場合、試料周りに二次電子を発生させるものではなく、ほとんどの装置では帯電中和用として低エネルギーの電子を照射する方法を採用している。しかし、近年のX線源の集光化による感度向上の他に磁場型レンズや走査型X線源を用いた装置の登場により[13][14]、帯電中和方法は複雑化してきている。帯電中和に必要な条件は、低エネルギーの電子が十分に供給でき、試料の違いによるチャージアップの違いや時間による変化に対して最適な条件が簡単に見つけられることがある。以下に帯電中和方法の例を示す。

2-3-1 低エネルギー電子ビーム照射を用いる方法

絶縁物試料の帯電中和のためには、測定しない部分の露出をマスク等を用いて

できるだけ小さくし、低エネルギーの電子ビームを照射する方法が最も一般的である。低エネルギーの電子ビームを試料に水平に近い方向から入射し、試料上に電子雲のようなものを作り、試料表面が正に帯電した場合は電子雲から電子を供給し、電子が過剰になった場合は電子が供給されなくなる、というチャージのバランスを行おうとする方式である[15]。比較的広い面積を照射する単色化X線源を用いた装置の場合、分析面積の2倍程度の直径で二次電子発生効率の高い材料でマスクをし、マスクからはみ出すようにX線を照射することにより発生する二次電子もチャージバランスのために用いるようにすることで、チャージアップは大幅に改善できる[16]。マスクの形状を工夫して、チャージバランスの効果を改善する試みも報告されており[17]、ユーザー毎に装置が異なるため、このような工夫をされることをお勧めする。また、試料ステージをチャンバーのアースから浮かせて、電子ビームやイオンビームの電流測定ができるようになっていることが多い。通常の測定では、アースにショートしているが、このアースを外して試料ホルダー全体を絶縁して測定した方が帯電中和が効果的である場合もある。

2-3-2 磁場型レンズを用いた装置の帯電中和

島津製作所/Kratos社やVG社製の最近のXPS装置のように、電子エネルギー分析器の入射レンズに磁場型レンズを採用して、広い取り込み立体角で高感度透過率を実現した装置の場合[18]、2-3-1で述べたような低エネルギーの電子ビーム照射のような帯電中和方法を用いることができない。試料周辺に磁場がある場合は、磁場外から試料表面へ電子を供給させることができないためである。詳細な説明は他の文献等に譲るが[19-22]、磁場型レンズでの帯電中和のシミュレーションを

行った結果を Fig.4 に示す。Fig.4(a)は VG 社型の磁場型レンズを示し[22]、Fig.4(b)は静電型レンズモードで使用した場合である。帯電中和用の電子源は静電レンズの後方に配置し、スプリッター電極によりどちらのレンズモードかを選択して、フィラメントから放出される電子の軌道を決定させる。磁場型レンズモードの場合は、磁界内でレンズの軸上方向に近い角度で低エネルギーの電子を射出させるため、電子を試料に供給できる。静電型レンズモードの場合は、レンズの外側から低エネルギーの電子を供給し、2-3-1で述べたことを実現している。

Fig.4(c)に島津製作所/Kratos 社型の磁場型レンズを示す[21]。VG 社型同様磁場内に電子供給源であるフィラメントを配置している。Kratos 社型の帯電中和方法は非常にユニークで、3つの電子供給方法を取り入れている。XPS では、200 eV 以上の運動エネルギーの光電子ピークの測定を行うことが通常で、そのために用いる磁場の強さは試料から放出される低エネルギーの電子 (<10 eV) にとっては十分強く、磁力線に絡みつくように螺旋運動をしながら試料から遠ざかる。今、Reflector(Charge Balance Plate)に-2~-5 V

の負電圧を印可すると、試料から放出された低エネルギー電子 e_1 は磁力線を逆方向に進み、試料の電子放出点に戻り帯電中和を行うことになる。また、過剰な電子供給により試料表面が負にチャージアップした場合、フィラメントから放出された低エネルギーの電子 e_2 は試料とは逆方向に磁力線上を進むが、Reflector と試料が作る電界で再び試料方向へ戻されることになる。これにより、2-3-1 で述べたような低エネルギー電子の電子雲を試料上方に形成し、帯電中和の自動補正のような役割をすると考えられる。また、フォーカス状態にある電子よりも高い運動エネルギーの電子 e_3 はアンダーフォーカスに、低いエネルギーの電子 e_4 はオーバーフォーカス状態となり Charge Balance Plate に衝突する。それにより Charge Balance Plate から低エネルギーの二次電子 e_5 が試料方向に放出され、帯電中和の電子源の役目も担う。同装置で測定した PET の C 1s のスペクトルの 289 eV の O=C-O(ester)ピークの半値幅が 0.68 eV 以下と報告されており [20]、帯電中和が適正に行われていることを示している。その一方で、単色化 X 線源での感度向上のための微小化に伴い、同方法でも X 線

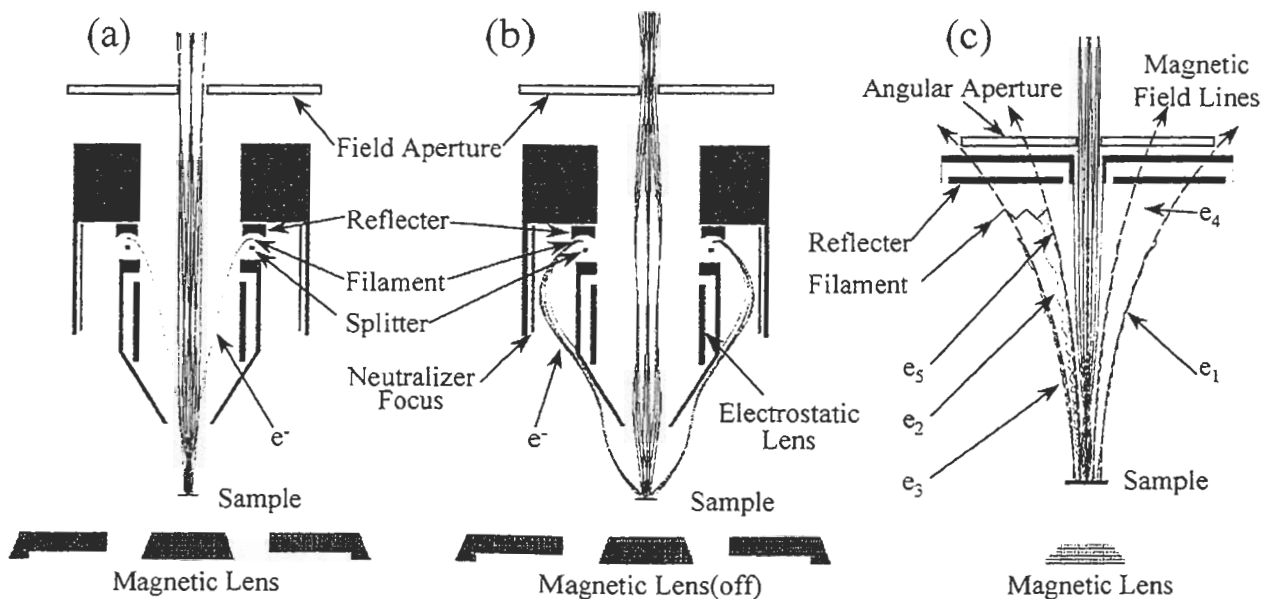


Fig.4 Simulation results of charge neutralization on VG type magnetic lens(a)(b) and Kratos type magnetic lens(c)[21][22].

の強度分布による differential charging が発生することが報告されている[8-10]。

2-3-3 低エネルギーイオン照射による帯電中和

単色化 X 線源により分析領域を決定する XPS 装置の場合、帯電中和方法として試料表面から 0.8~1mm 程度の高さに金属メッシュを被せて低エネルギーの電子ビーム照射を行う方法や[12][23]、測定室に希ガスを導入する方法[24][25]が提案されている。しかし、PHI 社より X 線を 10 μm 以下のビーム径まで絞り試料上を走査できる走査型 X 線源が実現され[13][14]、これを利用した装置が市販されるようになった。このような X 線源を用いる場合、X 線の輝度が非常に高くなったことによ

りこれらの方法では帯電中和が難しくなってきた。そのため、深さ方向分析に用いるスパッタイオン銃を改良し、低エネルギーのイオンビームを同時照射する帯電中和法が提案されている[11]。Fig.5 にその帯電中和の状態を示す。低エネルギーの電子ビーム照射のみでは、Fig.5(d)に示すように X 線が照射されていない領域が負に帯電した場合には電子が X 線照射領域に到達しなくなり、帯電中和の機能が働かなくなる。そのため、X 線の射されない領域が負にチャージアップを抑えるために、10 eV 以下の希ガスイオンの照射することで X 線照射領域に十分な電子が供給されるようになる(Fig.5(e))。その結果、Fig.5(f)に示すようにバランスのとれた状態となる。

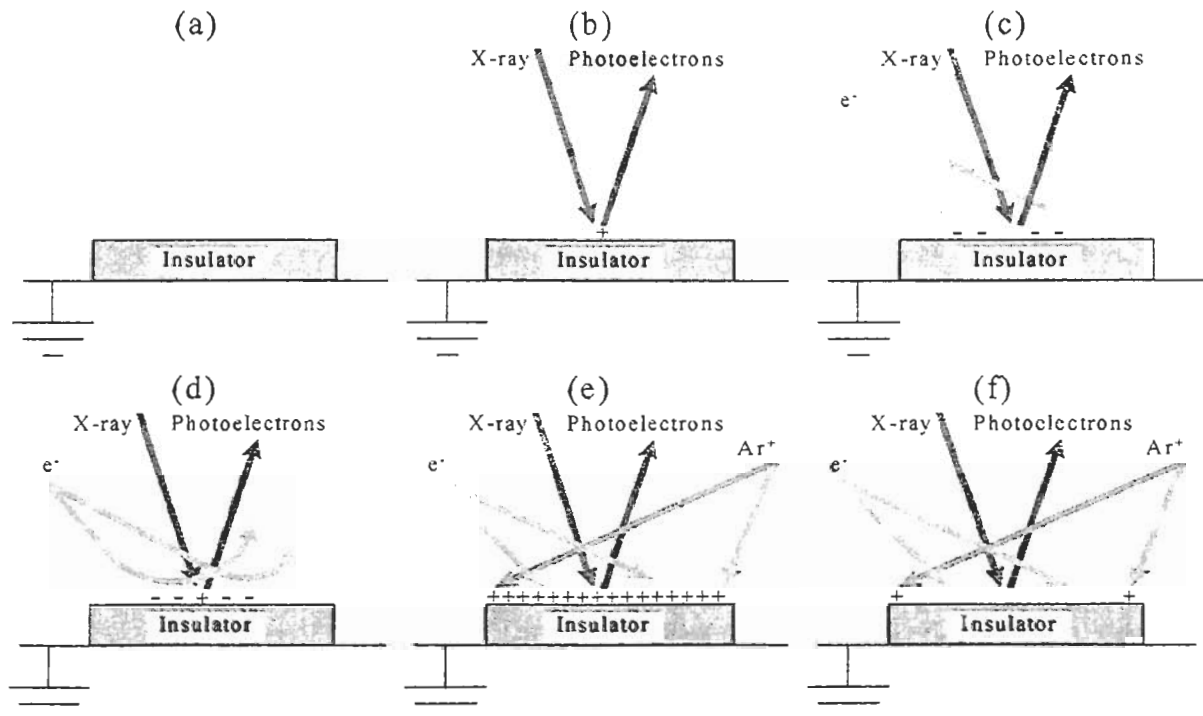


Fig.5 A model of charging and charge compensation of insulator illuminated with low energy electrons and ions. The initial surface potential on the insulator may be 0 V or some potential(a). Then the surface is charged up to positive when small spot X-ray is illuminated(b). The low energy electrons are illuminated for the charge compensation, then the surface potential on the X-ray illuminated area may be 0 V and other areas are charged up to negative potential by low energy electrons illumination(c). It is, however, X-ray illuminated area is charged up to positive potential in an certain time because the low energy electrons are reflected by negative potential(d). The low energy ion such as <10 eV Ar^+ are illuminated, the surface potential may be charged up to positive in an certain time(e), then the surface potential in the simultaneous illumination of low energy electrons and ions are balanced to 0 V, therefore enough electron can be reached to the X-ray illuminated area(f).

低エネルギーの電子とイオン照射による帯電中和の例を Fig.6 に示す。イオンを同時に照射した場合(Fig.6(b))、マスクを付けなくても X 線のビーム径によるピーク位置の違いがないことが分かる。Al 2p のピーク形状と半値幅から帯電中和の判定を行うのは難しいため、ピーク強度の 1/10 の強度でのピーク幅 (FW1/10M) で評価すると、ビーム径が 10 μm の時に若干大きくなるため、differential charging が発生していると考えられる。この測定例のように、ピークの両側の裾の形状から帯電中和の良否を推定することが可能である。また、帯電中和の安定性を評価するため、長時間測定と試料の傾斜角度を変えて測定を行った結果を Fig.7 に示す。約 2 時間の測定と試料傾斜角度 (光電子脱出角度) を 10~90° と大きく変更しても、ピーク位置と形状に変化が無いことが分かる。これらの結果から、低エネルギーの電子とイオンの同時照射による帯電中和は、単色化 X 線源により分析領域を決定する装置のみでなく、比較的広い領域を X 線照射する装置でも効果があると考えられる。

2-4 帯電中和の調整例とエネルギー補正

各装置毎に帯電中和機構は異なるが、基本的な調整の注意点は同じであるため、現在広く使われている 2-3-1 で述べた低エネルギー電子ビーム照射を例に説明する。Fig.8 に PET(Polyethylene Terephthalate)を単色化 AlX 線源で測定した例を示す[26]。Fig.8(a)と(d)は電子ビーム照射を行わないで測定した C 1s と O 1s スペクトルで、ピークエネルギー値のシフトとピーク形状の歪み (ピーク形状が分かっている場合) から、強いチャージアップが発生していることが分かる。電子ビームの電流、電圧、偏向等の調整が適切でない場合、Fig.8(b)(e)のようにピークエネルギー値は正しいが、Differential Charging によりピークの分離が悪いスペクトルが得られる

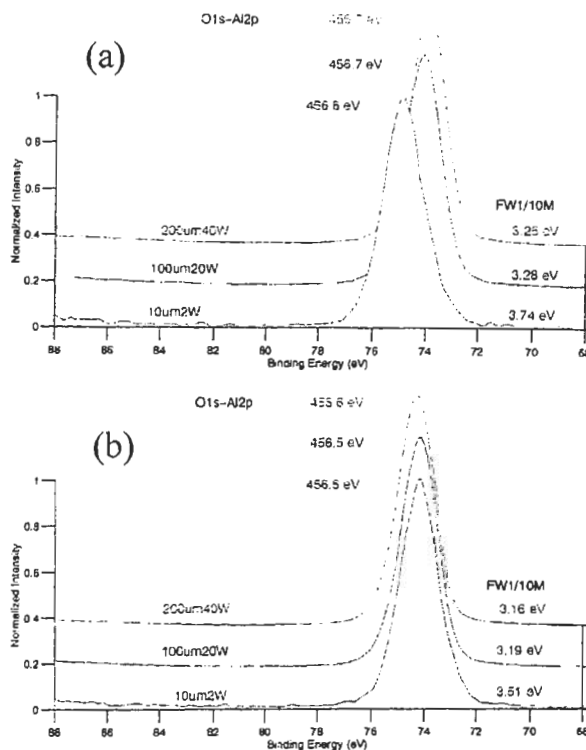


Fig.6 Al 2p spectra on Al₂O₃ block obtained by low energy electrons illumination and 1 mm diameter pin-holed molybdenum mask(a) and obtained by simultaneous low energy electrons and ions illumination without mask(b).

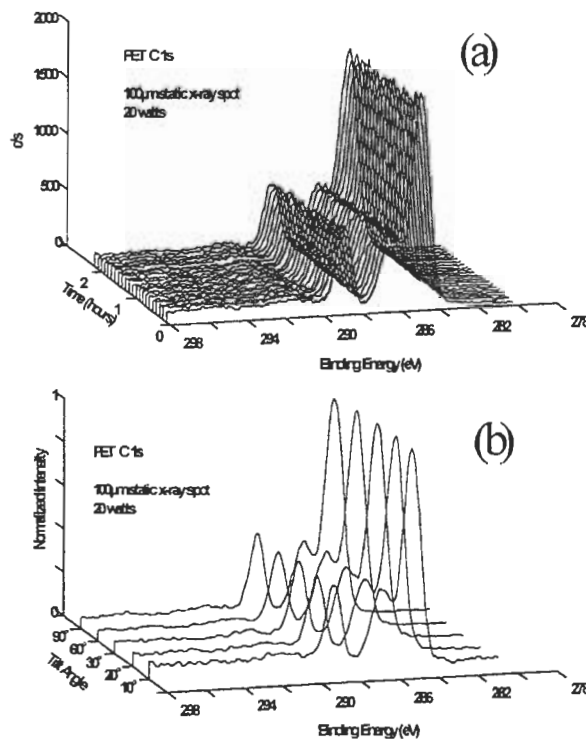


Fig.7 C 1s spectra on PET, showing stability of the charge compensation with time(a) and sample tilt(b).

ことがある。本実験では、ピークエネルギー値がハンドブック等の文献値と一致しているが、適正なチャージバランスを行うには、ピークエネルギー値は決してハンドブックの値と同じである必要はなく、ピーク強度と形状に注意して調整する必要がある。その結果、ピークエネルギーがハンドブックの値と異なる場合は、データ処理による結合エネルギーの補正（帯電シフト補正）を施せば良い。ただし、基準となるピークが無い場合も有り必ずしも簡単ではないが、通常は表面汚染炭化水素の C 1s を基準にする方法が最も簡便である。オージェパラメータを使用する方法も有効な場合がある。また、チャージアップの状態は時間と共に変わることがあり、時間因子も考慮に入れる必要がある。例えば、比較的チャージア

ップの小さい試料の深さ方向分析を行う場合等は、スパッタエッチング直後は測定に入らずダミーの元素を測定しておくなどしてチャージアップが安定するまで待つ等の工夫で良い測定ができる場合が多い。

3. AES におけるチャージアップ

3-1 AES 測定におけるチャージアップ

AES の場合のチャージアップは、電子ビーム照射により負の電荷が表面近傍に溜まるために発生する。しかし XPS と同様の考え方ができ、Fig.9 に示すように、試料の体積抵抗率 ρ を $10^6 \Omega \text{ cm}$ （例えば MgO）、試料厚み t を 0.1 cm、電子ビームの電流 I_p を 15 nA 試料表面から放出される二次電子電流 I_{s+B} を 5 nA、電子ビームの有効照射面積（例えばビーム走査範囲に相当） A を 10^{-4} cm^2 ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) とすると、試料表面電位 V_p は

$$V_p = \frac{\rho t (I_p - I_{s+B})}{A} \quad (4)$$

より 10 V となる。酸化物や窒化物系の絶縁材料の体積抵抗率は $10^9 \sim 10^{17} \Omega \text{ cm}$ な

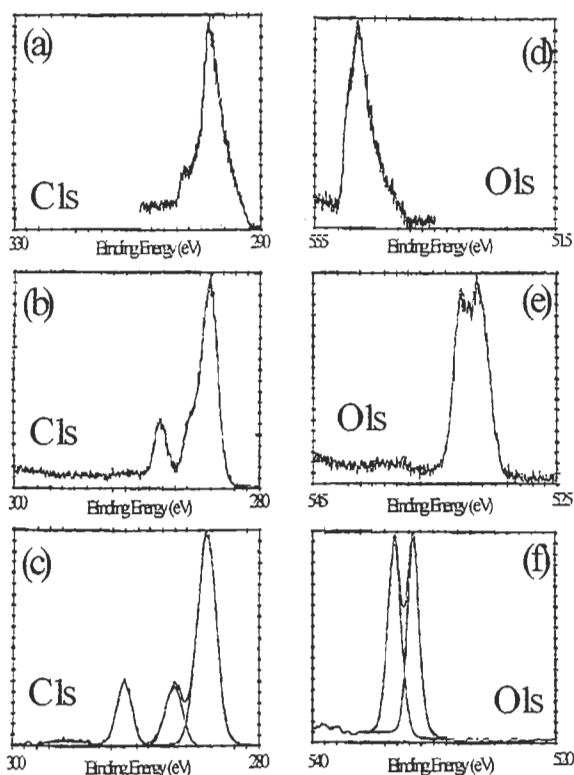


Fig.8. Carbon 1s spectra and oxygen 1s spectra on PET obtained without charge compensation (a)(d), with poor charge compensation (b)(e) and with well-controlled charge compensation (c)(f). The poor energy resolution peaks are observed due to differential charging, even peak energies are in good agreements with handbook data.

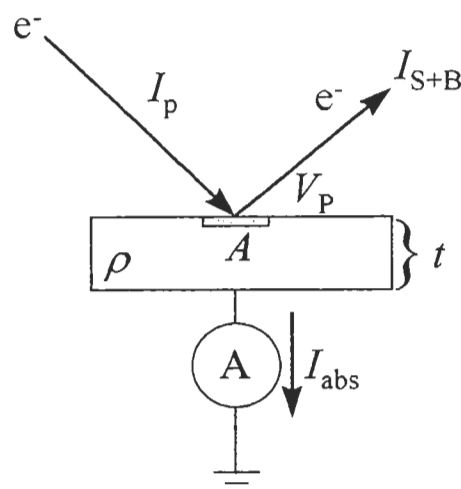


Fig.9 Schematic of a insulator sample of thickness t with high resistivity ρ in AES, showing the total secondary electron current I_{s+B} including backscattered electron, the absorbed current I_{abs} , the analysis area A and the surface potential V_p .

ので、AES としてはかなり広い領域の電子ビーム走査により電流密度を小さくしても、大きなチャージアップを引き起こし、測定が困難であることが分かる。

3-2 AES 測定における帯電中和

AES 測定でのチャージアップを抑える方法として、様々な手法が提案されており[4-7]、一般的には電子ビームの加速電圧を下げ、電子ビームの電流を小さくし試料を傾斜させて電子線の入射角を大きくすることで、チャージアップを抑えることができる。例えば、電子ビームの加速電圧を 3 kV、入射角を 60° 以上になると、多くの試料で弾性散乱電子を含めた全二次電子放出電流が入射電流よりも大きくなるため、安定に測定を行えるようになる[7]。しかし、IC のように試料表面がパターンになっている場合は試料を傾斜してもチャージアップを抑えることができず、高空間分解能での測定のように試料をあまり傾斜させたくない場合、AES 測定ばかりでなく走査電子顕微鏡像 (SEM 像) すら満足に観察できないことが多い。これらの問題点を改善するために、100 eV 以下の低エネルギーのイオンビーム照射による帯電補正を行った報告がなされている [27][28]。以下に帯電中和の実験例を示す。

3-2-1 二次電子放出率のシミュレーションと低エネルギーイオン照射による帯電中和

電子ビームの入射角を大きくして二次電子放出量を増加させることで、帯電中和が行える例を Fig.10 に示す。Fig.10(a) は SiO₂ 表面から発生する二次電子放出率の加速電圧依存性をシミュレーションした結果である [29-31]。電子ビームの入射角度は 50° で、二次電子放出率が 1 を越えるのが 6 keV 以下のエネルギーの電子ビームの場合である。そのため、石英ガラス等のチャージアップを抑えるには、

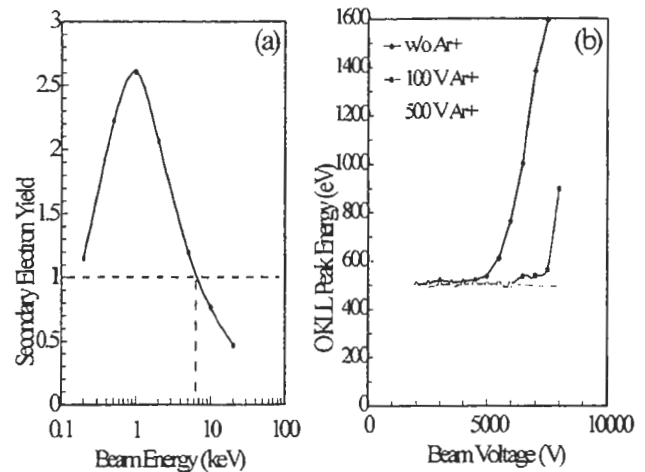


Fig.10 Simulation results of secondary electron yield on SiO₂ as a function of the beam energy at incident angle of 50 degree (a) and O KLL Peak on the AN glass surface (volume resistivity $\rho \sim 5 \times 10^{16} \Omega\text{cm}$) as a function of the electron beam voltage with and without ion beam irradiation (b). The electron beam current and incident angle were set to 5 nA and 50 degree, respectively [29-31].

入射角度が 50° の 6 keV の電子ビームで測定すれば良いことが推測できる。一方、Fig.10(b)は、体積抵抗率が $5 \times 10^{16} \Omega\text{cm}$ の石英ガラスにイオン照射した場合とイオン照射無しの場合の O KLL オージェピークのエネルギー値を電子ビームの加速電圧を変えて測定した結果である [31]。イオン照射無しの場合が Fig.10(a)に相当し、5 kV 以上の加速電圧でチャージアップが始まることが分かる。この結果は、シミュレーションの結果と良い一致を示し、シミュレーションによる二次電子放出率の推定がチャージアップを抑えるためのパラメータの推定に有効であると結論づけられる。また、高エネルギーのイオン照射の方が帯電中和の結果が良いため、深さ方向に対しても帯電中和を考慮する必要があると言える。

3-2-2 低エネルギーイオン照射による分析例

AES の帯電中和の例として、市販ポケットゲームに使用されているボードのスイッチ接点部の測定例を Fig.11 に示す [31]。

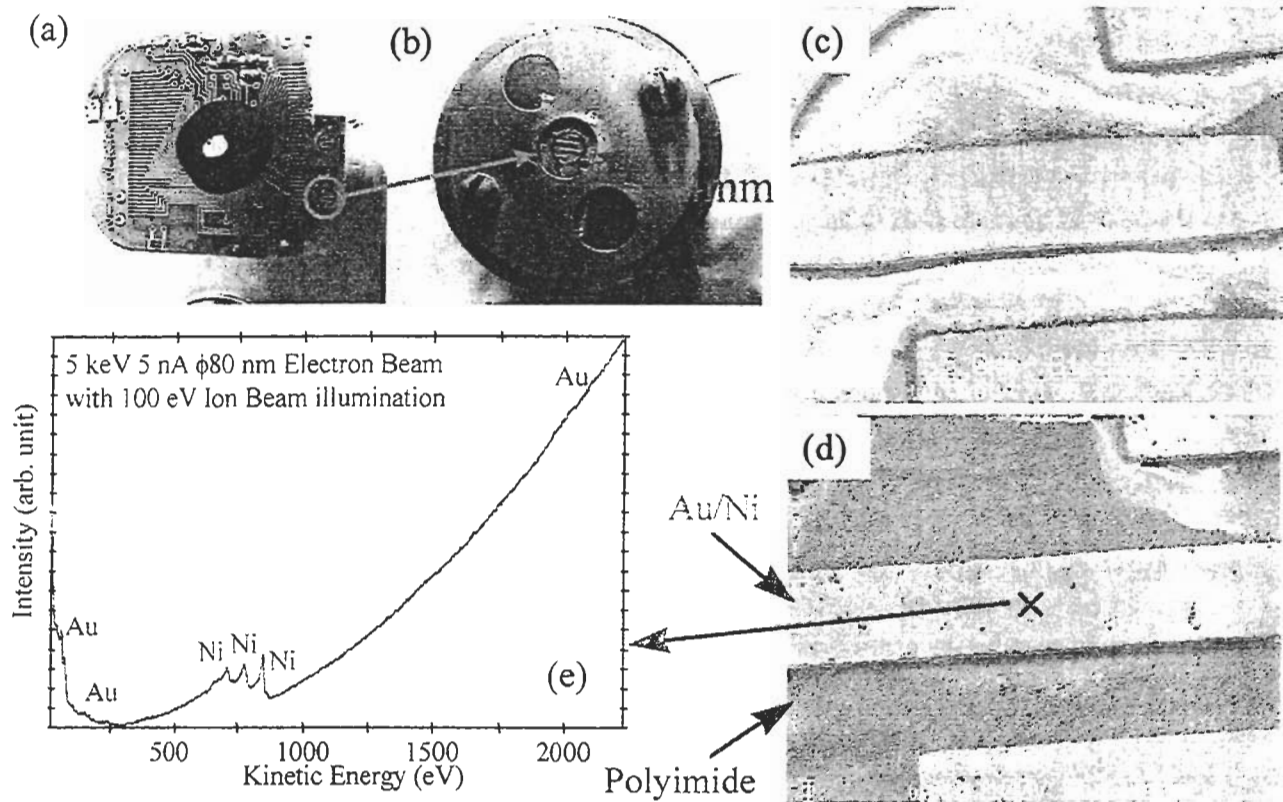


Fig.11 Example of AES insulator analysis with low energy ion illumination. Picture (a) and (b) show the print circuit board for pocket game. A severe charging is observed on the SEM picture measured by 5keV 5 nA electron beam at 30 degree incident angle without low energy ion illumination(c). The charging on the SEM picture is neutralized by 100 eV Ar⁺ illumination(d). No charging is observed on the AES spectrum of electrically isolated Au/Ni pattern with 100 eV 5nA Ar⁺ illumination(e)[31].

入射角度が 30° で 5 keV 5 nA の電子ビームで測定を行った。イオン照射無しの SEM 像 Fig.11(c)には、大きなチャージアップが観測され、特にポリイミド絶縁部の強度が激しく変動しているのが分かる。Fig.11(d)に示すように、チャージアップしている表面に 100 eV で 5 nA の Ar⁺ビームを照射することで、ほとんどチャージアップの無い SEM 像が得られた。さらに、絶縁物上で電氣的に隔離されている Au メッキの施された Ni パターンの AES 測定を行い、チャージアップの無いスペクトルが得られた(Fig.11(e))。したがって、一次電子ビームとほぼ同じビーム電流の低エネルギーのイオン照射が、AES のみならず SEM 像に対しても効果があることが分かる。

3-3 低エネルギーイオン照射による試料損傷

低エネルギーのイオン照射によるスパッタリングで試料に損傷が起こることが予想される。低エネルギーイオンによる GaAs(10 nm)/AlAs(10 nm)超格子の深さ方向分析を行った例を Fig.12 に示す[31]。加速電圧が 500 V の Ar⁺イオン照射では毎分 4.5 nm の速度でスパッタリングされることが分かった。また、³He⁺イオン照射の場合、試料はスパッタされないことが分かる。したがって、100 V 以下の加速電圧の Ar⁺イオン照射でスパッタ速度を大幅に小さくするか、He⁺イオン照射を考慮する必要がある。ただし、He⁺イオンは、試料内部に打ち込まれる深さのエネルギー依存性が大きく、オージェ電子の脱出深さよりも深い位置まで打ち込まれるた

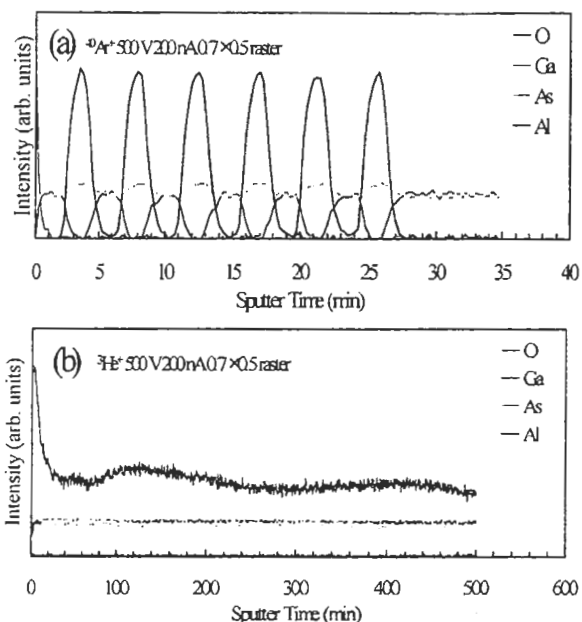


Fig.12 Experimental results of the depth profile on 6 pairs of GaAs(10nm)/AlAs(10nm) super lattice by $^{40}\text{Ar}^+$ (a) and $^3\text{He}^+$ (b)[31]. Beam voltages and currents were set to 500 V and 200 nA, respectively. No sputtering was observed by using $^3\text{He}^+$ irradiation.

め、深さ方向の帯電中和を考慮して加速電圧を選択する必要があると報告されている[31]。

4. まとめ

近年の XPS 装置の発展による単色化 X 線源の高輝度化により帯電中和が難しくなり、帯電中和方法も複雑化してきた。ユーザーにとっては、帯電中和の調整が簡単なことが望ましく、磁場型レンズの磁界内で電子を照射する方法と低エネルギー電子とイオンの同時照射方法が良好な帯電中和を実現していると言える。しかし、帯電中和の良否の判定は装置オペレータが行わなければならない、まだ改良の余地があると筆者は考える。AES の場合、低エネルギーのイオン照射が帯電中和に効果があることが分かり、IC のようにパターンのある試料や絶縁物上の異物等の AES 測定に光明が見えてきた。試料損傷が無く、XPS の帯電中和のように簡単に操作できるような機構が、今後開発されることを期待する。

参考文献

- [1] J. B. Metson, *Surf. Interface Anal.*, **27**, 1069 (1999).
- [2] D. Narum, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B11**, 2487 (1993).
- [3] X 線光電子分光法 [日本表面科学会編] 第 4 章、pp.69~72.、第 5 章、pp.88~97 丸善 (1998) .
- [4] S. Hofmann, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **59**, 15 (1992).
- [5] J. Cazuax and P. Lehunede, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **59**, 49 (1992).
- [6] S. Ichimura, H. E. Bauer, H. Seiler and S. Hofmann, *Surf. Interface Anal.*, **14**, 250 (1989).
- [7] ユーザーのための実用オージェ電子分光法、志水隆一・吉原一紘、第 4 章、pp.93~95.共立出版 (1989) .
- [8] B. J. Tielshch, J. E. Fulghum and D.J. Surman, *Surf. Interface Anal.*, **24**, 459 (1996).
- [9] B. J. Tielshch and J. E. Fulghum, *Surf. Interface Anal.*, **25**, 904 (1997).
- [10] B. J. Tielshch and J. E. Fulghum, *Surf. Interface Anal.*, **24**, 422 (1996).
- [11] P. E. Larson and M. A. Kelly, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A16**, 3483 (1998).
- [12] C. E. Bryson, *Surf. Sci.*, **189/190**, 50 (1989).
- [13] 岩井秀夫, 大岩烈, P. E.Larson, 工藤正博, *表面科学*, **16**, 592 (1995)
- [14] H. Iwai, R.Oiwa, P.E.Larson and M.Kudo, *Surf. Interface Anal.*, **25**, 202 (1997).
- [15] 薄木智亮, 松田恭司, 帯電防止方法及び該方法に使用する帯電防止装置, 公開特許公報, 平-3-113354 (1991)
- [16] 富塚仁, 菖蒲明己, *表面科学*, **15**, 46 (1994).
- [17] 尾山貴史, 西澤真士, 山本宏, "Practical Surface Analysis, -実用表面分析講演会-" 1997 年 6/18~20, 金属材料技術研究所, pp.50.表面分析研究会 (1997).

- [18] 坂本文孝, *ぶんせき*, **7**, 551 (1997).
- [19] 藤井岳直, 大藪又茂, *分析化学*, **44**, 943 (1995).
- [20] 高橋和裕, *J. Surf. Anal.*, **6**, 87 (1999).
- [21] A. R. Walker and S. C. Page, "Charged particle energy analysers", European Patent, No.0537961A1 (1993).
- [22] P. Coxon and B. J. McIntosh, "Charged-particle analysers", United States Patent, No.5451783 (1995).
- [23] B. V. Crist, "International Symposium on Practical Surface Analysis(PSA-98)", October 19-21, Matsue, Shimane, Japan, P10 (1998).
- [24] 塩沢一成, 山崎徹, "Practical Surface Analysis, 一実用表面分析講演会一" 1997年 6/18~20, 金属材料技術研究所, pp.108. 表面分析研究会 (1997).
- [25] 塩沢一成, *X線分析の進歩*, **23**, 297 (1992).
- [26] 富塚仁, 田中彰博, *ULVAC-PHI Technical Note*, TN-1014.
- [27] H.Iwai, H. Namba, T. Morahashi, R. E.Negri, A.Ogata, T. Hoshi and R. Oiwa, *J. Surf. Anal.*, **5**, 161 (1999).
- [28] H.Iwai, T. Morohashi and A. Tanaka, *J. Surf. Anal.*, **6**, 90 (1999).
- [29] D. C. Joy: *J. of Microscopy*, **147**, 51 (1987).
- [30] D. C. Joy, Simulation software so called "SE_MC", (1991).
- [31] R. Oiwa, H. Iwai. T. Morohashi, M. Kudo and Y. Fukuda, Poster Session on "International Symposium on Surface Science for Micro- and Nano- Device Fabrication", 11/29~12/1 1999, Waseda University, Japan (1999).