

解説

## AES および XPS 装置の発展と展望

岩井 秀夫\*

独立行政法人物質・材料研究機構

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

\*IWAI.Hideo@nims.go.jp

(2008年2月26日受理; 2009年9月14日掲載決定)

AES および XPS は、鉄鋼製品や自動車部品、半導体、新素材等の表面の分析に広く用いられている。これらの製品や材料は時代と共に微細化の方向をたどり、それに対応するために AES と XPS 装置も高空間分解能化の方向で改良が加えられ発展してきた。この報告では、空間分解能を中心とした AES と XPS の装置の発展と今後の展望について触れる。

## Developments and Prospects of AES and XPS Instruments

Hideo Iwai\*

National Institute for Materials Science

1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki Prefecture, 305-0047, Japan

\*IWAI.Hideo@nims.go.jp

(Received: February 26, 2008; Accepted: September 14, 2009)

AES and XPS have been widely utilized for surface analysis of steel products, automobile parts, semi-conductors, new materials, and so on. These products and materials have become microscopic in many years, and/therefore AES and XPS instruments have also been developed with the improvement of spatial resolution. In this article, the progress of AES and XPS instruments is reviewed mainly focused for spatial resolution and future directions is briefly discussed.

### 1. はじめに

オージェ電子分光法 (AES : Auger Electron Spectroscopy) および X 線光電子分光法 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) は、今日では各種材料の表面の評価に広く用いられており、製品の故障品解析に大いに活躍している。特に、1990 年代以降の半導体素子をはじめとする機能材料の微小化に伴い、主として微小領域分析能力の向上を目指すという観点で装置開発がなされてきた。最近では、MOS 型トランジスタのゲート酸化膜の解析、ナノテクノロジーの応用による機能材料等の解析、磁気ディスクヘッドやハードディスクの解析等、二次元方向のみならず深さ方向を含めた三次元的な組成や構造を推定することが必要である。後述する XPS の分析面積は微

小と言うには大きすぎるが、深さ方向の観点からは微小分析と言ってもよいであろう。いずれにせよ分析体積が極めて小さい測定であり、固体内部の表面近傍における電子の挙動を三次元的に解析するシミュレーションなしでは解析が困難となってきた。

一方、AES および XPS の物理現象が発見されたのはそれぞれ 1925 年と 1887 年と古いが、装置が市販化されたのは両者とも 1969 年である。市販化から約 40 年が経ち、分析手法としてはそろそろ成熟期を迎えたと言える。しかしながら、材料評価や故障品解析の側からすると、まだまだ装置改良への要求は非常に強い。あるいは、要求に対して現在の装置の能力が追いついていないのではないかと断言してはならない。先に筆者らは電子分光法による表面分析

の動向について報告したが[1], 本稿では, AES と XPS 装置の現状と今後の展望に関して更に詳細に報告する.

## 2. AES 装置の現状

AES は, 固体表面に入射された電子ビームによる励起で内殻に空準位が発生し, その緩和過程で発生するオージェ電子を分光分析する手法である. オージェ電子のピークエネルギーから元素同定が, 微分ピークの強度から定量分析が可能で, 表面の組成情報を得ることができる. 通常の測定に使われるオージェ電子の運動エネルギーはおおよそ 0~2400 eV の範囲であるため, 非弾性平均自由行程 (IMFP: Inelastic Mean Free Path) [2,3] の約 3 倍にあたる 0.5~10 nm の深さの分析ができる.

AES は励起源が電子ビームであるため, 電子顕微鏡の技術により電子ビームを絞ることが容易であり, 微小分析領域化が比較的早くから実現できたため, 金属や半導体材料等の分析に広く用いられてきた. 1980 年代までは長時間安定な高輝度フィラメントとして最も適していた LaB<sub>6</sub> 単結晶が電子源として用いられ, 二次電子像 (SE 像) の分解能は 10 nm まで達した. しかしながら, AES 用の電子銃は超高真空 (UHV) 化や Working Distance を大きく取る必要があるため, 市販の電子顕微鏡と比較するとほぼ一桁ビーム径が大きかった[4]. AES 測定のための電子エネルギー分光器には, 同軸円筒鏡型分光器 (CMA: Cylindrical Mirror Analyzer), あるいは同心半球型分光器 (CHA: Concentric Hemispherical Analyzer) を用いるのが一般的である. 電子銃同軸型 CMA は取込立体角が大きいため高感度でかつ位置合わせが簡単で, CHA は高エネルギー分解能を特徴とし, 例えばシリコン等の化学状態の違いによるオージェピークのエネルギーシフトやピーク形状を分析するのに適している. 現在の市販装置でも, このどちらかが採用されている. 当時の装置では, AES の元素マップや線分析における空間分解能は, 各社の装置ガイドが <50 nm の値が述べられていたことを思い出せば, 100 nm 程度が実質的な限度であった[5]. その理由は, SE 像は 100 pA 以下の微弱な電流でも数 nm の空間分解能で取得できたが (例えば JAMP-7800 [6]), AES 測定では 10 nA が十分な測定感度を得られる限度で, それにより電子銃のビーム径が広がってしまうためである.

1990 年代に入ると, 長時間安定なショットキーフィールドエミッターとマルチチャンネル検出器を配

したエネルギー分光器の開発により, 1 nA で 10 nm のビーム径が実現でき, かつ同電流値で AES 測定を可能にした[7]. AES の空間分解能はおおよそ 12 nm まで向上したが (例えば MICROLAB 350 [8]), これは Ag MNN などの信号強度の強いピークで, 後方散乱電子の少ない試料で, かつ装置周りの環境条件 (例えば床振動, 騒音, 室温の変動) が良好な場合にのみ達成できる性能である. 例えば, 床振動や装置周りの騒音に起因する振動は, SE 像観察と比較して長時間測定の必要な AES 測定では空間分解能を劣化させる. また, 室温の変動は電子ビームの二次元方向でのドリフトを引き起こす. そのため, AES 測定中に定期的に SE 像を測定しドリフトを補正するソフトウェアを組み合わせることで, 50 nm/hr 程度までドリフトを押さえる工夫がなされた. しかしながら, これが現実的な AES の空間分解能であったと言える.

2000 年代に入ると, 騒音, 磁場変動, 室温変動の影響を最小にするために, AES 装置全体を箱で取り囲んだ装置 (PHI 700) が開発され, ドリフトが 5 nm/hr での長時間測定を実現した[9]. その結果, Fig. 1 に示すように GaAs(10 nm)/AlAs(10 nm)超格子の元素マップにおいて, 12000 秒 (200 分) の測定時間でも高い空間分解能の測定ができることを示した. また AES の空間分解能は, Fig. 2 に示すようにグラファイト表面の金粒子アイランドの AES 線分析で 6 nm を達成した.

一方, Gemini と呼ばれる電子銃カラムをフローティングタイプとした装置が開発され, 100 eV で 4 nm の空間分解能を持ち, SE 像のコントラストが著しく改善された[10]. この電子銃を UHV 化した AES 装置 (nanoSAM) が開発され, SE 像の分解能は 3 kV で 5 nm, 20 kV で 2.3 nm を達成した (ビーム電流値はいずれも 0.1 nA) [11]. AES の空間分解能は, Fig. 3 に示すようにグラファイト表面の銀粒子アイランドの AES 線分析において, 10 kV 1 nA の条件で 4.6 nm の分解能を達成した. 市販の装置では, この値が本稿以前における最高空間分解能である.

## 3. AES 装置開発の今後の動向

それには電子ビームのさらなる微小化だけでなく, エネルギー分析器の高感度化も重要である.

AES 装置は, 先に述べたように今後も空間分解能向上が望まれる. しかし, 電子ビームを細く絞っても後方散乱電子の影響で試料表面近傍での入射電子ビームの広がりや分析体積を大きくする[12-14]. また, 試料表面から真空中に放出される比較的高エネ

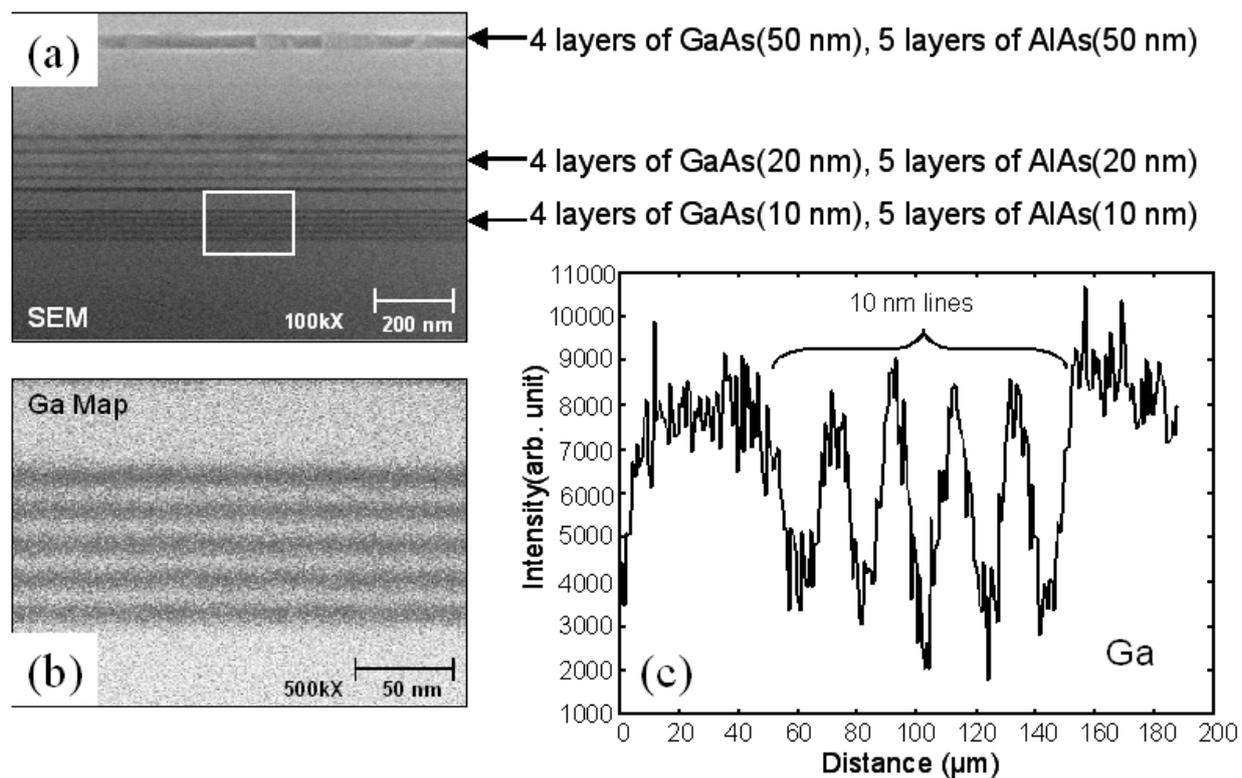


Fig. 1. The SE image (a) of GaAs/AlAs superlattice. The rectangular line inset on the SE image was the area for Ga LMM mapping (b). The Ga LMM line scan (c) was acquired in vertical direction on the Ga Auger mapping [7].

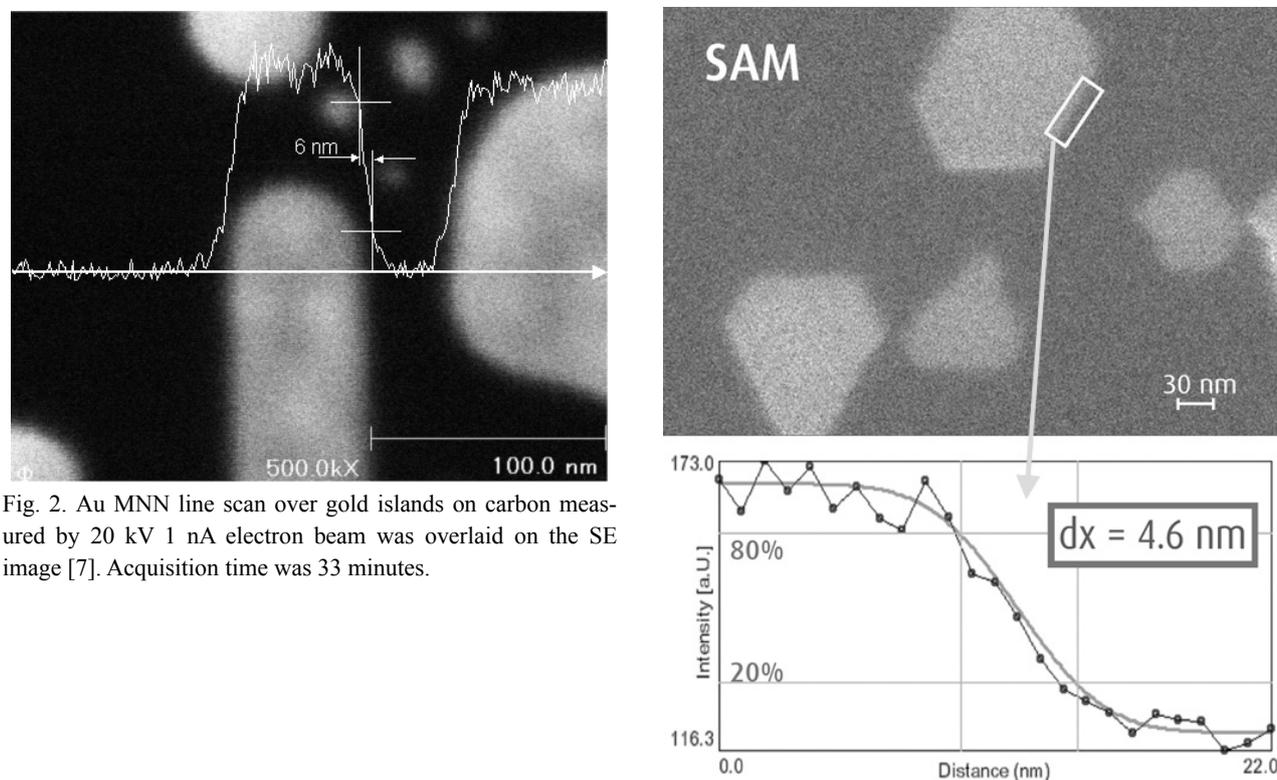


Fig. 2. Au MNN line scan over gold islands on carbon measured by 20 kV 1 nA electron beam was overlaid on the SE image [7]. Acquisition time was 33 minutes.

Fig. 3. Ag MNN line scan over silver islands on silicon measured at 10 kV 1 nA [9].

ルギーの二次電子は、凹凸のある試料や試料表面の異物測定の場合、その周辺の表面に入射してオージェ電子を発生させ、定量分析を難しくする[15]。これらのことから、測定の観点からは電子ビームのエネルギー(加速電圧)は可能な限り低いほど良く、測定対象物の大きさ、加速電圧で周辺の情報をどの程度拾うのかを考えながら測定条件を選ぶことが重要である[16]。具体的にはオージェ電子を効率よく発生可能な加速電圧が 2 kV 程度でビーム径の小さい電子銃の開発が必要となる。これは、先にも述べた Gemini 型電子銃のように SE 像の空間分解能ではある程度実現できているので、従来よりも一桁小さい 0.1~1 nA のビーム電流範囲でも AES 測定が容易にできる高感度なエネルギー分析器の開発が期待される。

AES が抱える最も大きな問題点の一つとして、試料帯電(チャージアップ)により絶縁物試料の高倍率測定が困難なことが上げられる。チャージアップの詳細な説明については Cazaux らの報告を参照されたい[17,18]。チャージアップを小さくするには、二次電子発生効率を 1 以上にすれば良く、電子ビームの加速電圧を下げ、電子線の入射角を大きくすることが上げられるが[19,20]、これらの方法では空間分解能を犠牲にしてしまう。この犠牲を少なくする方法として電流密度を小さくする方法、低加速電圧のアルゴンやヘイリウムイオンを照射して中和する方法も試みられている[21-24]。あるいは、UV 光の照射や低加速電圧の電子ビーム照射で低エネルギーの二次電子を発生させてチャージを逃がす方法も提案されている[19]。また、試料の薄膜化によるチャージアップ対策等も広く知られている。しかし、チャージアップ問題解決の実用化はほど遠く、最適な方法の構築が望まれる。

AES のアプリケーションとしては、メモリーを代表とする半導体デバイス、ハードディスクヘッドやパッケージのワイヤーボンディングを代表とするマイクロエレクトロニクス、材料(素材)、めっき等の良品、不良品解析が上げられる。DRAM のロードマップを例に挙げると、2007 年の製品は 65 nm ハーフピッチサイズだが(2007 年末には一部の CPU で 45 nm の物も出荷された[25])、2010 年には 45 nm、2015 年には 25 nm へと移行するとされており[26]、これらに対応可能な性能の装置が求められる。例としては、次期配線材料注目されている Cu のテストデバイス配線部は、深さ方向を含めた 3 次元の分析が求められている。これは、透過型電子顕微鏡(TEM)

と集束イオンビーム(FIB)の組み合わせによる方法でも可能であるが[27]、イオン源による試料汚染を引き起こすことになる。そのため、試料調整の必要のない AES 深さ方向分析が適している。しかし、深さ方向分析は破壊分析であるため、時間と共に試料形状と SE 像のコントラストが変わるため、高倍率での測定では、試料形状と SE 像のコントラストの変化を追いかけながら電子ビームのドリフト補正ができる機能を開発することが重要である。

アスペクト比の高いトレンチやビアホール底面の分析等は、AES でも FIB でカットして測定面を出さなければならないが、やはりエッチングによる汚染は無視できない。この問題に関しては、例えば FIB でカットされた表面の凹凸を小さくする目的を兼ねて、エミッターを液体金属ソースからアルゴン等の希ガスに変える開発が進められている[28]。また、Fig. 4 に示すように Gerlach らが提案している電子ビームとエネルギー分析器の入射レンズを完全に同軸に配することは[29]、高アスペクト比試料の分析にも有効であると考えられる。

#### 4. XPS 装置の現状

XPS は、X 線による光電効果で試料から発生する光電子を分光分析する手法である。光電子ピークのエネルギーから元素分析が、バックグラウンドを含まないピーク強度(面積)から定量分析が可能である。通常は線幅が細くかつ測定対象となる元素種、エネルギー準位の数が多いという理由から、Mg K $\alpha$  X 線( $h\nu=1253.6$  eV, FWHM=0.7 eV)や Al K $\alpha$  X 線( $h\nu=1486.6$  eV, FWHM=0.85 eV)が励起源に用いられる[30,31]。したがって、光電子の運動エネルギーがおおむね 0~1500 eV の範囲にあり、表面から 0.5~10 nm (IMFP の 3 倍程度)の深さの分析ができる。XPS 測定のための電子エネルギー分光器には、高エネルギー分解能が得やすい CHA を用いるのが一般的である。XPS は高エネルギー分解能で測定できるため、光電子ピークのエネルギーシフトから化学結合状態に関する情報が得られる。また、XPS は低損傷でかつ絶縁物の測定が容易に行えるため、無機酸化物、ポリマー等の有機物等、様々な材料に適用される表面分析手法である。しかし、XPS は X 線を励起源とするため微小領域化が困難で、AES と比較すると微小領域化は大きく遅れているが、比較的広い領域の平均情報を取得するのが一般的である。

今日まで XPS 装置は高エネルギー分解能化と高空間分解能化と共に発展してきた。高エネルギー分

解能を得るためには、CHA のエネルギー分解能と励起 X 線源の線幅を十分細くする必要がある。1973 年に横河ヒューレットパカード社により輸入された XPS 装置 (HP5950) が、単色化 Al K $\alpha$  X 線源と位置敏感検出器 (PSD: Position Sensitive Detector) を搭載した装置であったが、あまりにも高額だったために普及しなかった。1980 年初めまでは Mg K $\alpha$  X 線が一般的に使われていたが、分解能が不十分だけでなく、サテライトピークの重畳により小さなピークが見えなくなることがある。また、Al フィルターから発生する高エネルギー二次電子、制動放射 X 線サテライト線、X 線源からの熱放射による試料ダメージの問題があり、測定には十分な考慮が必要であった。1980 年代に入り、安定して稼働する単色化 Al K $\alpha$  X 線源 (エネルギー幅約 0.3 eV) が市販されるようになり[32], XPS 装置は急速に広まった。また、視野制限型入射レンズあるいは集束 X 線源とダイナミックレンジの広いマルチチャネル検出器の開発により、数百  $\mu\text{m}$  程度の分析面積で測定可能に

なったことも[33], 発展の一つの要因と言える。

高空間分解能化は 1980 年代後半から 2 つの異なる方法で開発され、AES と同様に 1990 年代の半ばに大きな進展があった。一つは、視野制限型レンズによる空間分解能の向上で、シュノーケルレンズと呼ばれる磁場型レンズを採用することにより、30  $\mu\text{m}$  の分析面積を実現した[34]。また、入射レンズのフォーカスを制御することでイメージング (光電子顕微鏡) 機能を備えた装置も開発され[35,36], イメージングモードでの空間分解能が 2  $\mu\text{m}$  に達成した[37]。もう一つの方法として、走査型 X 線源と呼ばれる単色化 Al K $\alpha$  X 線源のビーム径を 10  $\mu\text{m}$  まで絞り、X 線を試料上で走査する方式の装置が登場した[38]。この装置の特徴は、10  $\mu\text{m}$  の空間分解能でスペクトルとイメージング (マッピング) が可能なことである。

2000 年代に入ると、CHA, 静電球面鏡分析器 (SMA: Spherical Mirror Analyzer), Delay-line detector の組み合わせにより、スペクトル測定とイメージン

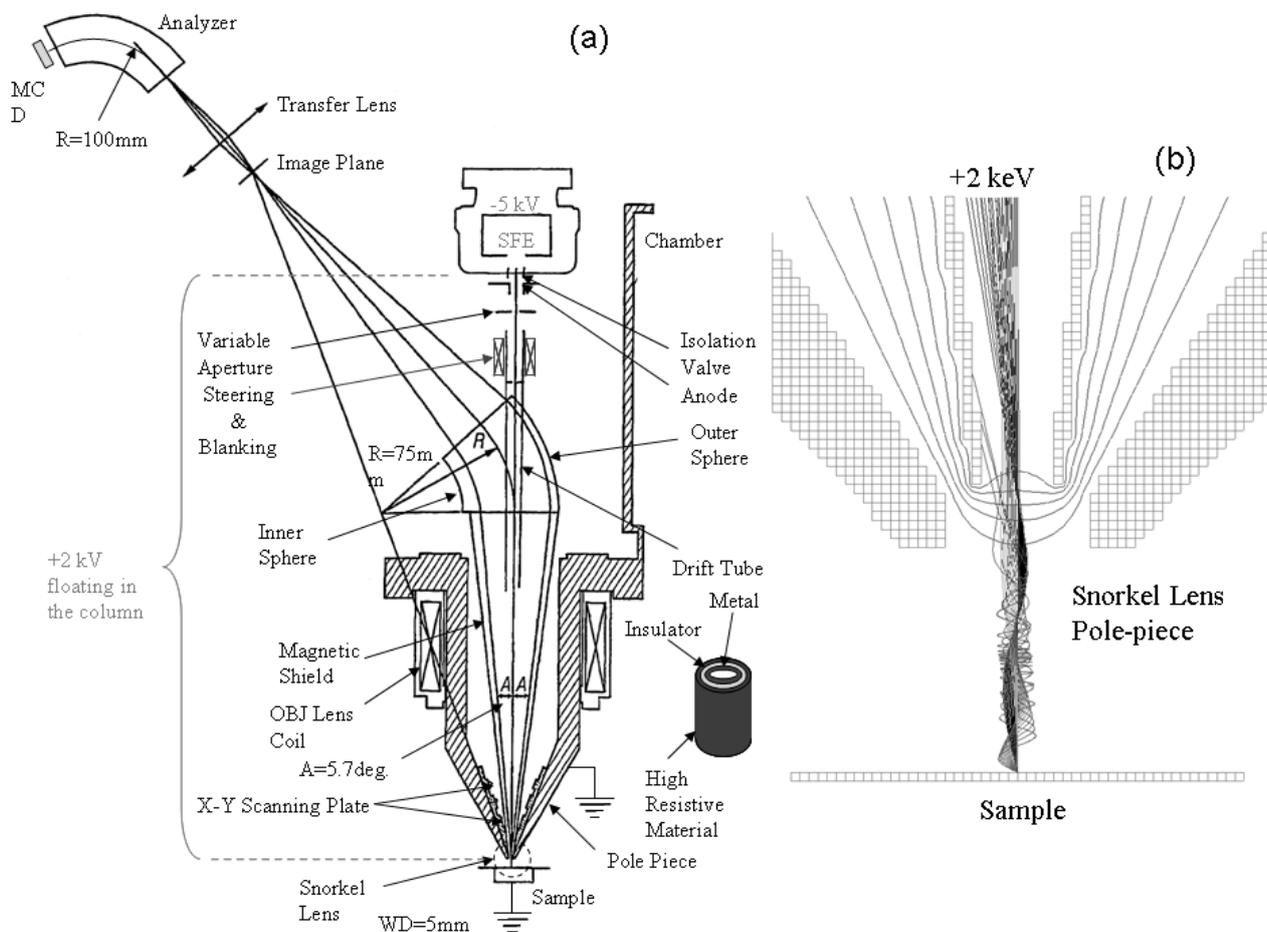


Fig. 4. (a) Cross section view of preferred embodiment of a scanning electron microscope apparatus having through-the-lens Auger detector [27]. (b) Simulation example near the objective lens pole piece.

グの両方が可能な視野制限型の電子分光器が開発され、スペクトルモードで 15  $\mu\text{m}$ 、イメージングモードで 3  $\mu\text{m}$  の空間分解能を実現した装置が登場した (AXIS Nova / AXIS-ULTRA DLD) [39-41]。同装置は、エネルギー掃印しながらイメージを測定し、各画素からスペクトルを切り出すことができるため、10  $\mu\text{m}$  程度の領域の XPS 分析を可能にした。一方、単色化 X 線源を細く絞る装置も改良が施され、9  $\mu\text{m}$  の空間分解能を実現した (Quantera SXM) [42]。また、大きな試料の角度分解測定のために入射レンズのフォーカスを調整してエネルギー分光器の検出器上に角度分散を投影し、試料傾斜無しに角度分解 XPS (AR-XPS: Angle Resolved XPS) 測定ができるように特化した装置も開発された (ThetaProbe) [43]。

化学状態分析を行いたい試料は一般的には絶縁物が多く、絶縁物測定が容易にできる事が XPS の要求の一つでもある。しかしながら、高空間分解能化のための磁場型レンズや高輝度の単色化 X 線源の開発途中で、従来の低加速電圧の電子ビーム照射では帯電中和が困難となった。その理由は、1980 年代半ばにはすでに知られていた現象である differential charging と呼ばれる分析エリア内で帯電量の異なる領域の出現[44-49]が顕著に発生し、正しい光電子ス

ペクトルが測定できないなどの弊害が生じた。ここでも、二つの異なる帯電中和方法が開発された。詳細な説明は他の文献を参考に譲るが[20]、一つの方法は磁場レンズ内部に帯電中和用電子銃のフィラメントとチャージバランスプレートを配すことにより、フィラメントからの熱電子のみならず、試料自信から放出される二次電子も帯電中和に利用する方法である[50]。もう一つの方法は、低加速電圧の電子とアルゴンイオンの同時照射である[51]。これらの方法どちらでも、turn key operation と呼ぶ調整を必要としない帯電中和が実現でき、化学状態分析が容易に行えるようになった。

一方、Schmidt らは光源に強度の強い放射光を用い、光電子顕微鏡 (PEEM: Photoemission Electron Microscopy) の後段に電子分光器を取り付けた X 線光電子顕微鏡 (XPEEM: X-ray Photoemission Electron Microscopy) にて、空間分解能 22 nm を実現した[52]。PEEM 光学系の分解能は理論的には 5 nm 程度であるので[53]、エネルギー分解能を上げ強度の強いビームで測定すれば、今後さらなる高空間分解能データが期待できる。放射光の利用はユーザーが限られてしまうが、Fig. 5 の模式図に示すように一般の実験室でも PEEM 用イメージングレンズに CHA

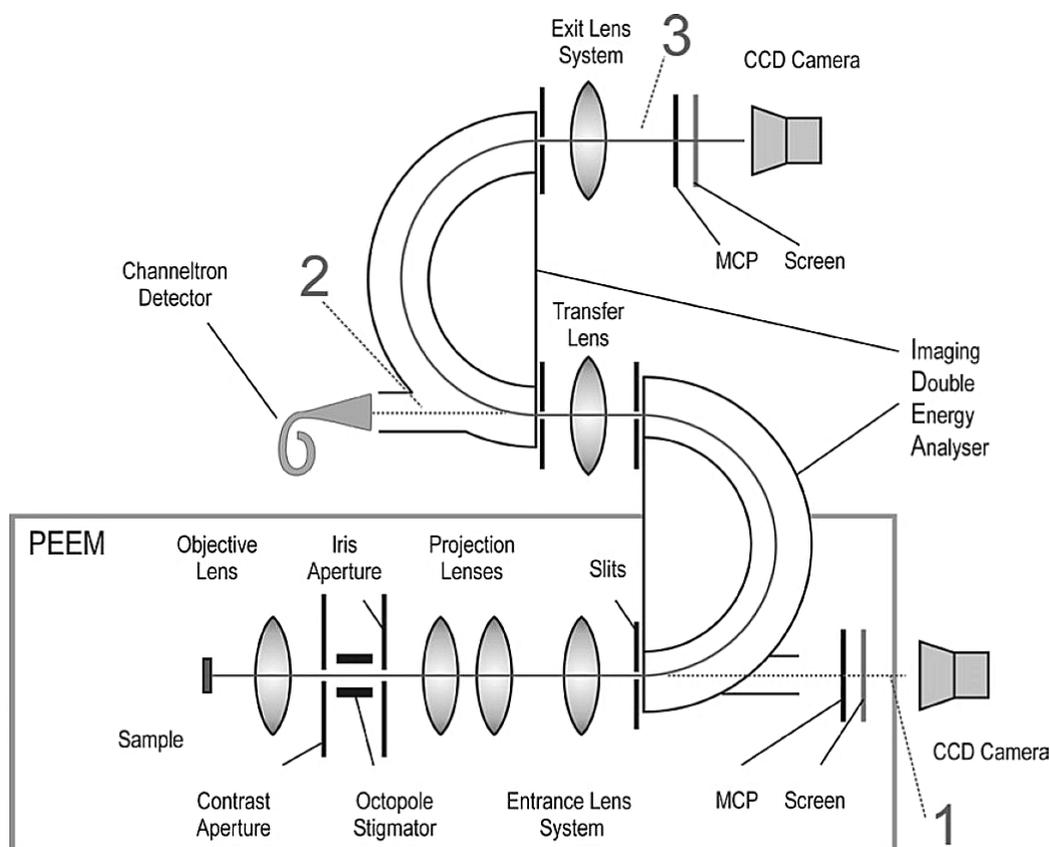


Fig. 5. Schematic diagram of nanoESCA analyzer. There are 3 modes of operations, which are PEEM mode for photoelectron microscopy, XPS mode for spectroscopy with one CHA and nanoESCA mode for XPS imaging with two CHAs, respectively [51].

を2段に組み合わせ、光源に集束X線源(FXS)を用いることで、サブミクロンの空間分解能を実現したXPS装置が開発された(nanoESCA) [54]. CdTe上に5 nmの厚さのAuを蒸着した表面をFIBによるスパッタリングでパターンを作った試料を、Au 4fピークでマッピングした結果で、空間分解能が650 nm以下であることが示された(Fig. 6) [55].

### 5. XPS 装置開発の今後の動向

XPS装置も、AES装置同様に更なる空間分解能の向上が望まれている。実験室レベルでは、X線を絞る方式の場合、X線励起用電子ビームのアノード内での広がりを見ると、そろそろ限界に近いであろう。また、nanoESCAのように視野制限型レンズの能力を大幅に上げた場合、XPS測定で最も多い絶縁物の帯電中和が困難となるため、導電物試料か試料を薄くするなどの工夫で帯電の影響を小さくする必

要がある。そのため、どちらの方式でもこれら問題点を解決するというブレイクスルーにより、飛躍的な性能向上が望まれる。

材料開発の観点から、たとえば光触媒のような微粉末を構成する金属元素の価数や化学状態を知ることが、極めて重要である。しかしながら、通常のXPS測定では表面汚染による炭素と酸素の成分が邪魔をして、化学状態分析を著しく困難にする。これらの材料の分析では、最表面と言うよりはむしろバルクの情報が得たい。そのためには、表面に鈍感なXPS装置が必要であり[56]、実験室での測定が可能な高エネルギーX線励起による高エネルギーXPS装置の開発が期待できる(Fig. 7) [57].

一方、有機物の表面クリーニングや深さ方向分析を行うことが夢であった。それは、従来のアルゴンイオンビームスパッタリングでは試料損傷が起こるため、不可能であった。しかし、C<sub>60</sub>イオンビームを

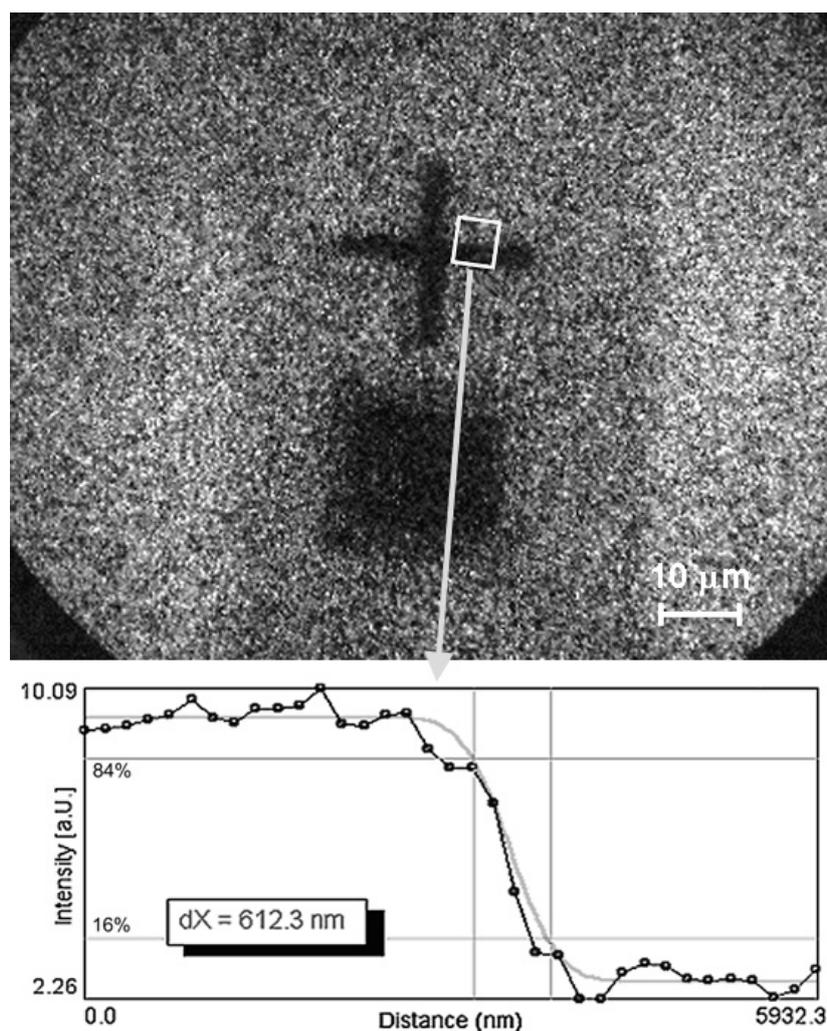


Fig. 6. Au 4f elemental mapping over 5 nm thickness gold on poly-CdTe patterned by FIB, excited by Al K $\alpha$  focused X-ray source (FXS). The line profile through the Au 4f elemental map shows the spatial resolution of less than 650 nm [52].

代表とするクラスタービームの登場以来[58], 多くの有機物で有効であることが解ってきた[59]. 2007年に英国にて開かれた IUVSTA ワークショップでは, クラスタービームによるスパッタリングのシミュレーションと実験結果に関して多くの議論が成された[60]. クラスタービームによるスパッタリングは, 単原子イオンによるスパッタリングと異なり, 1個あたりの原子のエネルギーと電荷が非常に小さくできるため, TOF-SIMS への応用の他に低損傷スパッタによる深さ方向分析が期待できる. 現在は, ハードウェアの開発がシミュレーションに追いついていない感はあるが, 金属クラスタービームや  $C_{60}$  イオンビームはほぼ実用化の段階にある. ガスクラス

タービームに関してはまだ測定データが少ないが, 境, 飯島らが水クラスターによる表面クリーニング法を発表し, 話題を集めた[61,62].

また, XPSは有機EL分析への応用が考えられる. 有機ELはpost-LCDとして期待され, 車載用表示器, 携帯電話, デジタルカメラ等小型のディスプレイとして実用化が始まっている. 2005年には40型の有機ELディスプレイも試作展示されているが[63], 実際の商品化にはまだ問題山積のようである(2008年初めに11型製品が市販された[64]). これは, 有機ELの特性の安定性と寿命に問題があるためとされている. 例えば, ピクセル毎に経過する時間が異なる場合の輝度のバラツキや一定のパターンがシミ

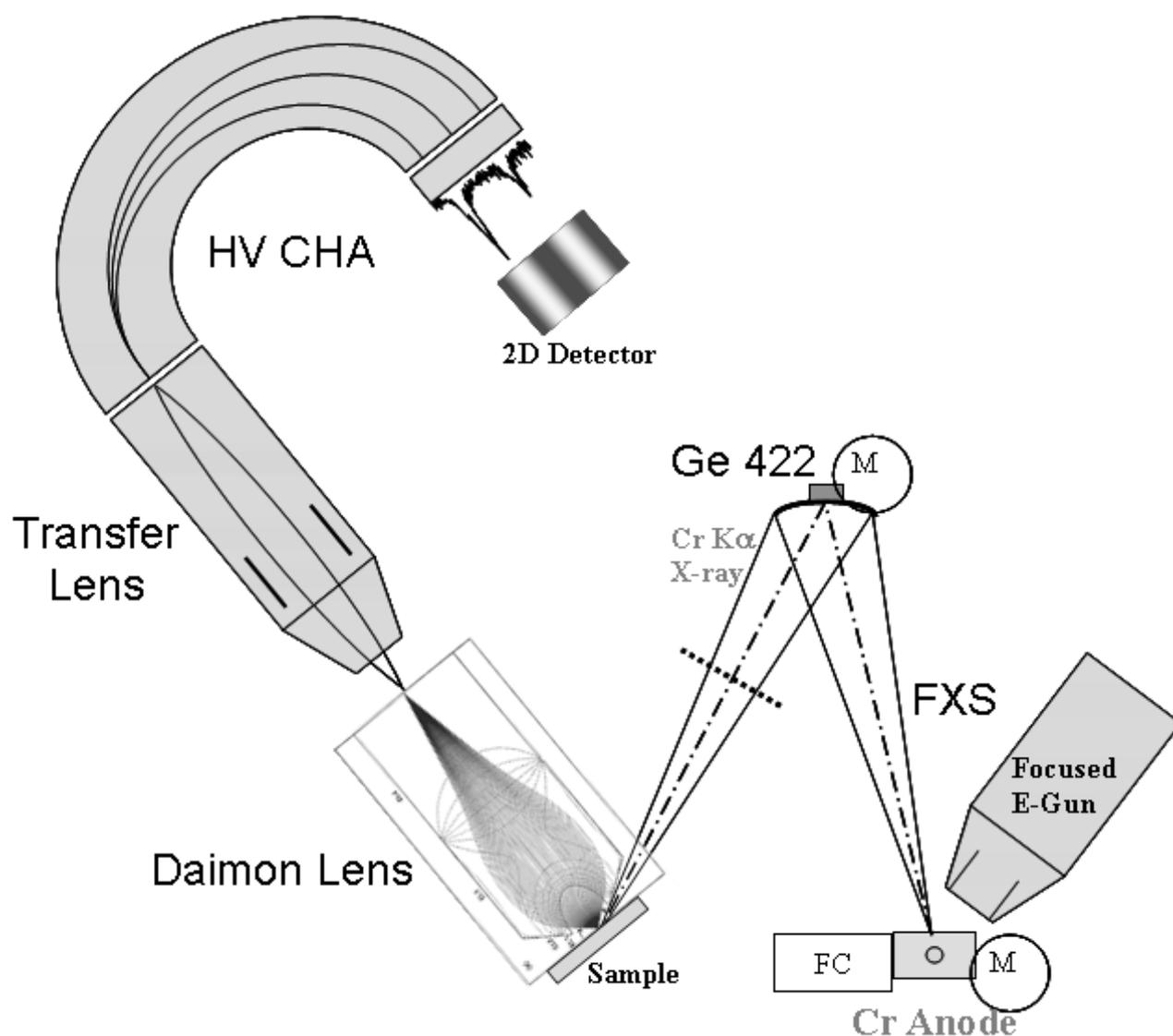


Fig. 7. Schematic diagram of laboratory type high energy XPS apparatus using Cr  $K\alpha$  focused X-ray source (FXS) [54]. The CHA is equipped with high acceptance angle input lens and two dimensional electron detector for both energy and angle dispersive acquisition.

のように残る場合がある[65]. これらの原因のひとつとして考えられているのはITOと有機物界面あるいは有機物層の制御, 劣化機構が不明などの問題による. この分野でも大きなブレークスルーを実現するために, 例えば, 微小領域XPS測定のために, 仕事関数の測定, 低損傷スパッタリングによる深さ方向分析が重要になってくるであろう. そのためには, UPS (Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy), クラスタースタービーム等のハードウェアを備えた高性能な複合分析装置が必要となる.

XPSのアプリケーションを考えると, 例えば, 半導体関連の用途として, MOSトランジスタのゲート絶縁膜の分析は将来にわたり大変重要である. これまでシリコン酸化膜がゲート絶縁膜に使用されてきたが, ゲート電極からのボロン拡散を防ぐためシリコン酸窒化膜へと移行してきた[66]. また, さらにゲート絶縁膜の薄膜化の要求には, 電子の波動性によるリーク電流増大の問題から, 物理膜厚を増大できるhigh-k材料であるハフニウム酸化膜等が検討され[67], それを利用した製品が出はじめている[25]. これらの分析では, 膜厚だけでなく, 各元素の深さ方向濃度分布の知見を得ることが重要であり, ARXPSと最大エントロピー法等の数値解析を組み合わせた方法が注目されている[68]. ARXPSの実測データは, そのままでは深さ方向濃度分布に変換できないので, 考えられる元素濃度分布モデルからシミュレーションする必要があるが, それには物理現象と実測値の間で可逆性の実証が必要である. そのためには, 固体中の電子散乱, 特に表面近傍で起こる弾性散乱, 非弾性散乱をシミュレーション等により理解し, 物理データベースを構築していくことが極めて重要である[3,69].

## 6. おわりに

今回は, AESとXPSの装置の発展を中心に報告を行った. 本稿の初めに述べたようにAESとXPS装置はそろそろ成熟期に入り, 今後大きなブレークスルーが無いと大きな発展が難しいところまできている. しかし, 電子顕微鏡のように長い歴史を持つ装置が, 様々なブレークスルーのもとに未だに発展を続けており, 装置製造者, 装置利用者, 分析依頼者らがその目的と装置の可能性を理解し, 限界に挑戦しつづけることによる技術向上でAESとXPSの更なる発展を望む.

## 7. 参考文献

- [1] 田沼繁夫, 岩井秀夫, 吉川英樹, *ぶんせき*, **12**, 643 (2007).
- [2] ISO 18115: *Surface chemical analysis-Vocabulary*, ISO, Geneva (2001).
- [3] 田沼繁夫, *表面科学* **27**, 657 (2006)
- [4] 眞田則明, 小林力, 田中彰博, *ぶんせき* **9**, 517 (2003).
- [5] 後藤敬典, 塩川善郎, 関根哲, 「ユーザーのための実用オージェ電子分光法」, 志水隆一・吉原一紘編, 共立出版 (1989) p.41.
- [6] 例えば, *AUGER MICROPROBE JAMP-7800 series*, 日本電子株式会社カタログ (1993).
- [7] D. H. Narum, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 11**, 2483 (1993).
- [8] 例えば, J. Ikonov, D. Stoychev, and Ts. Marinova, *Appl. Surf. Sci.* **161**, 94 (2000).
- [9] D. Sakai, N. Sanada, J. S. Hammond, and H. Iwai, *J. Surf. Anal.*, **12**, 97 (2005).
- [10] T. Sakurada, S. Hashimoto, Y. Tsuchiya, S. Tachibana, M. Suzuki, and K. Shimizu, “*Lateral Resolution of EDXS Analysis with Ultra Low Acceleration Voltage SEM*”, Abstract of 3rd International symposium on Practical Surface Analysis, Jeju, Korea, p.60 (2004).
- [11] NanoSAM Lab, Omicron NanoTechnology GmbH, Germany, Brochure (2006).
- [12] Z.-J. Ding and R. Shimizu, *Scanning* **18**, 92 (1996).
- [13] Z.-J. Ding, X. D. Tang, and R. Shimizu, *J. Appl. Phys.* **89**, 718 (2001).
- [14] D. Briggs and J. T. Grant (eds.), “*SURFACE ANALYSIS by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*”, IM Publications and SurfaceSpectra, p.595 (2003).
- [15] K. D. Child, D. H. Narum, L. A. LaVanier, P. M. Lindley, B. W. Schueler, D. Mulholland, and A. C. Diebold., *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 2392 (1996).
- [16] 漆原宣昭, 「最新 微小異物分析技術」, 技術情報協会, p.208 (2007).
- [17] J. Cazaux and P. Lehnede, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **59**, 15 (1992).
- [18] J. Cazaux, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **66**, 105, (1999).
- [19] S. Ichimura, H. E. Bauer, H. Seiler, and S. Hofmann, *Surf. Interface Anal.* **14**, 250 (1989).
- [20] 岩井秀夫, *J. Surf. Anal.* **7**, 37, (2000).
- [21] 漆原宣昭, 諸橋智彦, 山本公, 岩井秀夫, 大岩

- 烈, 表面科学 **25**, 217 (2003).
- [22] 高橋和裕, *J. Surf. Anal.* **13**, 130 (2006).
- [23] H. Iwai, H. Namba, T. Morohashi, R.E. Negri, A. Ogata, T. Hoshi, and R. Oiwa, *J. Surf. Anal.* **5**, 161 (1998).
- [24] H. Iwai, T. Morohashi, and A. Tanaka, *J. Surf. Anal.* **6**, 90 (1999).
- [25] 例 え ば ,  
<http://www.intel.com/technology/architecture-silicon/45nm-core2/index.htm>.
- [26] ITRS, “INTERNATIONAL TECHNOLOGY ROADMAP FOR SEMICONDUCTORS2006 UPDATE OVERVIEW AND WORKING GROUP SUMMARIES”, p.3 (2006).
- [27] 例えば, M. R. Lee, P. A. Bland, and G. Graham, *Mineralogical Magazine* **67**, 581 (2003).
- [28] 例えば, J. Keller, N. Smith, R. Boswell, L. Scipioni, C. Charles, and O. Sutherland, “Magnetically Enhanced, Inductively Coupled Plasma Source for a Focused Ion Beam System”, US Patent Application Publication No. 2005/0183667 A1. (2004).
- [29] Robert L. Gerlach, Karel D. Van der Mast, Michael R. Sheinfein, “Collection of Secondary Electron through the Objective Lens of a Scanning Electron Microscope”, US Patent Application Publication No. 2002/0024013 A1 (2002).
- [30] J. C. Rivière, in *Practical Surface Analysis* ed. by D. Briggs and M.P. Seah, Chapter 2, p.50, John Wiley and Sons (1983).
- [31] 鈴木峰晴, 眞田則明, 岩井秀夫, *材料の科学と工学* **42**, 255 (2005).
- [32] U. Gelius, B. Wannberg, P. Baltzer, H. Feller-Feldegg, G. Carlsson, C.-G. Johansson, J. Larsson, P. Mürger, and G. Vegerfors, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **52**, 747 (1990).
- [33] 坂本文孝, *ぶんせき* **7**, 551 (1997).
- [34] A. R. Walker, “Charged Particle Energy Analyzer”, US Patent No. 4810179 (1987).
- [35] P. Coxon, J. Krizek, M. Humpherson, and I. R. M. Wardell, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* **52**, 821 (1990).
- [36] P. Coxon and B. J. McIntosh, “Charged Particle Analyzer” US Patent No. 5451783, 5506414 (1994).
- [37] T. Kinoshita, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **124**, 175 (2002).
- [38] P. E. Larson and P. W. Palmberg, “Scanning and High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy and Imaging” US Patent No. 5315113 (1992).
- [39] S. C. Page: “Charged Particle Energy Analyzer”, US Patent No. 518524 (1991).
- [40] S. C. Page, C. D. Park, and C. M. Hopper, “Charged Particle Spectrometer and Detector Therefor”, International Patent No. WO/2004/042775.
- [41] U. Vohrera, C. Blomfieldb, S. Pageb, and A. Roberts, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 65 (2005).
- [42] 山本公, 眞田則明, 坂井大輔, 岩井秀夫, *ULVAC Technical Journal*.**60**, 1 (2004).
- [43] Peter Coxon, Bryan Bernard, and H. Sebastian Von Harrach, “Spectrometer and Method of Spectroscopy”, US Patent No. 6104029 (2000)
- [44] T. L. Barr, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 1677 (1989).
- [45] G. Beamson, D. Briggs, S. F. Davis, I. W. Fletcher, D. T. Clark, J. Howard, U. Gelius, B. Wannberg, and P. Balzer, *Surf. Interface Anal.* **15**, 541 (1990).
- [46] A. J. Pertsin, and Yu. M. Pashunin, *Appl. Surf. Sci.* **44**, 171 (1990).
- [47] X-R. Yu and H. Hantsche, *Surf. Interface Anal.* **20**, 555 (1993).
- [48] X. Yu and H. Hantsche, *Fresenius J. Anal. Chem.* **346**, 233 (1993)
- [49] F. Bart, M. J. Guittet, M. Henriot, N. Thromat, M. Gautier, and J. P. Duraud, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **69**, 245 (1994).
- [50] A. R. Walker and S. C. Page, “Charged particle energy analysers”, US Patent, No. 5286974 (1992).
- [51] P. E. Larson and M. A. Kelly, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 3483 (1998).
- [52] TH. Schmidt, S. Heun, J. Slezak, J. Diaz, K. C. Prince, G. Lilienkamp, and E. BAUER, *Surf. Rev. Lett.* **5**, 1287 (1998).
- [53] G. F. Rempfer, W. P. Skoczylas, and O. H. Griffith, *Ultramicroscopy* **36**, 196 (1991).
- [54] M. Escher, N. Weber, M. Merkel, C. Ziethen, P. Bernhard, G. Schönhense, S. Schmidt, F. Forster, F. Reinert, B. Krömker, and D. Funnemann, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 1329 (2005).
- [55] J. Westermann, *Pico The Omicron NanoTechnology Newsletter* **10**, 2 (2006).
- [56] H. Yoshikawa, Private Communication.
- [57] K. Kobayashi, *47th IUVSTA Workshop on Angle-Resolved XPS*, Riviera Maya, Mexico, March

26-30, 2007.

- [58] R. Hill and P. W. M. Blenkinsopp, *Appl. Surf. Sci.* **231/232**, 936 (2004).
- [59] N. Sanada, A. Yamamoto, R. Oiwa, and Y. Ohashi, *Surf. Interface Anal.*, **36**, 280 (2004).
- [60] N. Sanada, *J. Surf. Anal.* **14**, 69 (2007).
- [61] Y. Sakai, Y. Iijima, K. Morin, and K. Hiraoka, *Abstracts of 4th International Symposium on Practical Surface Analysis and 6th Korea - Japan International Symposium on Surface Analysis (PSA-07)*, Kanazawa Japan, November 25-28, 2007, P46 (2007).
- [62] Y. Iijima, M. Kudo, Y. Sakai, and K. Hiraoka, *Abstracts of 4th International Symposium on Practical Surface Analysis and 6th Korea - Japan International Symposium on Surface Analysis (PSA-07)*, Kanazawa Japan, November 25-28, 2007, P47 (2007).
- [63] 上村強, 「電子ディスプレイ技術 2006」, 電子材料 5 月号別冊, 工業調査会 p.30 (2006).
- [64] 例 え ば ,  
<http://www.sony.jp/products/Consumer/oel/index.html>.
- [65] 筒井哲夫, 「有機EL 材料とディスプレイ」, 監修 城戸淳二, シーエムシー p.27 (2001).
- [66] 塩原利典, 飯田裕幸, 「同時角度分解法 XPS によるデバイス表面の最新分析事例」, SCAS NEWS 2006-II, [http://www.scas.co.jp/company/news/24/frontier1\\_24.pdf](http://www.scas.co.jp/company/news/24/frontier1_24.pdf)
- [67] 例えば, 「半導体MIRAI プロジェクトニュース」, **5**, No.2 (2007).
- [68] 例えば, M. Nakamura, A. Tabaka, D. G. Watson, M. Shimomura, Y. Fukuda, S. Q. Xiao, and K. Ikeda, *J. Surf. Anal.* **12**, 263 (2005).
- [69] C. J. Powel, W. S. Werner, and W. Smekal, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 172101 (2006).

## 査読コメント

### 査読者 1. 田中彰博 (アルバック・ファイ)

装置の変化と将来について, つい最近まで装置開発・製作に携わっていた, このテーマに対する最適のレビューアーによる解説論文と思います。正しくレビューが出来る執筆者というのは大変に貴重で, その様な著者として現れてくれたことをとても嬉し

く思います。よく調べてある, 上質の解説だと思います。装置の流れを知る上で, とても有益な論文です。細かい点ですが, brush up した方が良いと感じた点について後ろに述べさせて頂きました。

### [査読者 1-1]

「非弾性散乱平均自由行程」。散乱は平均自由行程という言葉の中に既に含まれており, 非弾性平均自由行程でねばならない(田沼)とのことです。散乱を使う場合には非弾性散乱の平均自由行程ならば, 意味の重複は起こらない様にも思います。どちらかをお選びになると良いでしょう。

### [著者]

その通りですね。「非弾性平均自由行程」としました。

### [査読者 1-2]

「同軸型円筒鏡型分光器」。型を続けるのは不適切だと思います。半球との対応をつけるならば, 同軸円筒鏡型分光器と思います。静電半球型分光器はU-PHIの用語でしたのでこの場合はSCAに充てるのが良いと思います。CHAに対しては同心半球型分光器が適切と思います。

### [著者]

助言通り, 「同軸円筒鏡型分光器」「同心半球型分光器」に変更しました。

### [査読者 1-3]

「2. AES 装置の現状」の第2段落の最後, 「(例えば JAMP-7800)」。当時のブローシュアなど引用できるものがあると良いと思います。

### [著者]

以下を追加しました。[6] 例えば, AUGER MICROPROBE JAMP-7800 series, 日本電子株式会社カタログ (1993)。

また, 次の段落の「(例えば MICROLAB 350)」にも引用付けました。残念ながら, カタログは 2004 年のものしか入手できませんでしたので, 論文の実験で装置概要を述べているもののうち, 一番古い物を引用しました。[8] 例えば, J. Ikonov, D. Stoychev and Ts. Marinova, *Appl. Surf. Sci.*, 161, 94 (2000)。

### [査読者 1-4]

「4. XPS 装置の現状」第1段落, 「Mg K $\alpha$  X線・・・用いられる[28].」。この部分を最も広めたのは, J.C.Rivierre Chapter 2 *Instrumentation in Practical Sur-*

face Analysis ed. by D.Briggs and M.P.Seah, (John Wiley and Sons, 1983), p. 50 にある Table 2.1 Energies and widths of some characteristic soft X-ray lines ですが、この Mg K $\alpha$  X線の時の 0.7 eV という値が X線の半値幅としては大きすぎることは、著者がよくご存じの通りです。[28]での引用文献としてはこちらが必須だと思います。年代としての意味もありますので、1990年の edition 2ではなく、初版の年号を引用する方が適切だと思います。

[著者]

[28]文献の文章を引用しました。本文を[31]にし、下記文献を追加しました。[30] J. C. Rivière, in *Practical Surface Analysis* ed. by D.Briggs and M.P.Seah, Chapter 2, p.50, John Wiley and Sons (1983).

[査読者 1-5]

「4. XPS 装置の現状」第2段落 (p. 118), 「ゴーストピークでピークの同定を難しくし、」

- a) サテライトピークの重畳により小さなピークが見えなくなることがある。
- b) 試料ダメージの原因. 高エネルギー二次電子, 制動放射 X線サテライトX線, X線源からの熱放射.

[著者]

「分解能が不十分なだけでなく、」以降、「サテライトピークの重畳により小さなピークが見えなくなることがある。また、Al フィルターから発生する高エネルギー二次電子, 制動放射 X線サテライト線, X線源からの熱放射による試料ダメージの問題があり、..」とした。

[査読者 1-6]

「4. XPS 装置の現状」第2段落 (p. 118), 「1980年代に入り・・・急速に広まった。」

1986年以後の SSX-100 を念頭に置かれていることと思いますが、1973年から横河ヒューレットパッカーカードが輸入していた HP5950 を無視することは出来ないと思います。この装置は、余りにも高額だったために普及しませんでした。

[著者]

「1973年に横河ヒューレットパッカーカード社により輸入された XPS 装置 (HP5950) が、単色化 Al K $\alpha$  X線源と位置敏感検出器 (PSD: Position Sensitive Detector) を搭載した装置であったが、あまりにも高額だったために普及しなかった。」を、「1980年代」の前に追加しました。

[査読者 1-7]

「4. XPS 装置の現状」第2段落 (p. 118) の最後、「視野制限型入射レンズとマルチチャンネル検出器の開発」。

視野制限型入射レンズで 0.2 mm を実現したのが 1985~1986年にかけてで、PHI, VG, Kratos, SSL は X線源で絞っていましたが、マルチチャンネル検出器(PSD) は HP5950 に搭載されたのが最初ですから 1973年のことだと思います。

[著者]

「ダイナミックレンジの広いマルチチャンネル検出器」としました。

[査読者 1-8]

differential charging (p. 119 左カラム) は、論文として表に出てきたのは引用なさっている通りですが、現場で分析している人間の間では 1980年代半ばには現象が知られており、場所によって表面電位が異なって居ることまでは常識的に知られていました。できましたら、その様に記述下さると、実際の状況が良く分かってもらえると思います。

[著者]

そのとおりですね。「1980年代半ばにはすでに知られていた現象である」を「differential charging」の前に追加しました。

[査読者 1-9]

p. 119 右カラム, 「X線光電子顕微鏡・・・実現した[49].」

35 nm は述べられている通りだと思いますが、これに先だって、[Th. Schmidt, S. Henn, J. Slezak, J. Diaz, K. C. Prince, G. Lilierkanp, and E. Bauer, *Surf. Rev. Lett.* **5**, 1287 (1998).]があるかと思いますが。ここで行われたことの brush up がそれ以上の引用を受けるのには抵抗を感じました。同じ Bauer group ですから気にしなくても良いのかも知れませんが。

[著者]

申し訳ありません。何故、この文献を引用したのか思い出せません。ご指摘通り、下記文献で、22 nm の空間分解能を達成しております。本文も Schmidt と 22 nm へ変更しました。[52] TH. Schmidt, S. Heun, J. Slezak, J. Diaz, K. C. Prince, G. Lilienkamp, and E. BAUER, *Surf. Rev. Lett.* **5**, 1287 (1998).

**査読者 2. 境悠治 (山梨大学)**

**[査読者 2-1]**

Fig. 3 の解説において、市販装置の最高分解能が得られた時の測定条件が判れば、追記をしてください。今後の動向の指標にもなる条件で参考になります。

**[著者]**

10 kV 1 nA を追加しました。SE 像の電流値も追加しました。

**[査読者 2-2]**

「3. AES 装置開発の今後の動向」の第 2 段落最後 (p. 117), 電子銃では加速電圧が 2kV 程度でビーム径の小さい銃で、従来よりも一桁少ないビーム電流とは、具体的な電流値を記述してください。エネルギー分析器の開発目標になります。

**[著者]**

「0.1~1 nA のビーム電流範囲でも」としました。

**[査読者 2-3]**

「3. AES 装置開発の今後の動向」の第 2 段落最後 (p. 117), チャージアップを小さくするための電子ビームの電流を小さくすることだけでは、空間分解能は犠牲になりません。電流密度を小さくすることだと思います。装置開発ではないが、高空間分解能の測定ならば、試料を薄膜化してチャージアップを少なくする方法も、提案されているので、情報として追記しても参考になると思われます。

**[著者]**

助言通り、「また、試料の薄膜化によるチャージアップ対策等も広く知られている。」と追加しました。