

表面分析装置の進歩を回顧して

柴田 英夫

アルバック・ファイ(株) ☎253 茅ヶ崎市萩園 2500

(1994年7月11日受理)

Review of the Development of Surface Analysis Instruments

Hideo SIBATA

ULVAC-PHI, Inc. 2500 Hagisono, Chigasaki, Kanagawa 253

(Received July 11, 1994)

表面分析装置について過去10～15年間の歴史を回顧し、現在の表面分析技術の課題やトピックスについて述べる。

本年は日本表面科学会がめでたく15年を迎えられるとのことであるが、私どもが携わっている表面分析装置の仕事が本格的にビジネスとして成り立つようになったのもつい最近のことで、その歴史は表面科学とともにあるといえることができる。今日、表面に関する研究発表や技術論文に表面分析のデータが数多く参照されているのを見ると、表面科学と表面分析装置との関与は当然のこととはいえ、きわめて深いものがあることを痛感させられる。

当社の米国側パートナーの Physical Electronics (PHI) が表面分析装置ビジネスのパイオニアとして設立されたのは1969年のことで、今年ではちょうど四半世紀を経過したことになる。また当社が PHI と日本真空技術との合併で、表面分析装置の専門業者としてスタートしてからはまだ12年しか経っていない。わが国で表面分析がビジネスとして形を整えてきたのは1980年代前半頃のことではないかと思われる。

このように表面分析はビジネスとしてはまだまだ若い産業であるが、一方、表面分析にかかわる学術研究の分野の歴史ははるかに古く、Pierre Auger による Auger 電子の発見は1925年、Davison & Germer による LEED の実験は1927年のことで、実に70年近くも昔のことである。その後数多くの研究発表があるが、これらに用いられた実験装置はガラス製で研究者の手作りによるものであった。商業ベースで表面分析装置が市場にあらわれ

たのは1960年代中頃からで、Varian 社・日本真空技術その他から display type の LEED が売りに出されたのが最初であったと思われる。イオンポンプやゲッターポンプなどの超高真空ポンプの開発・改良と、全金属製超高真空装置の製作が可能となった1970年頃から急速に表面科学と表面分析の研究が進み、これにともなって表面分析装置もハードウェア、ソフトウェアともに一段と飛躍を遂げたのである。昨年(1993年)秋に米国で開催された American Vacuum Society (AVS) の40周年回顧の記念講演で、PHI の P.W.Palmberg が“UHV and Surface Analysis”と題する講演¹⁾の中で、“この40年間の最大の変化は、表面分析では特に要求される超高真空装置がガラス製から全金属製に置き代わったこと”と述べているが、けだし至言といえよう。

さて、表面分析装置のこの10～15年間の移り変わりを簡単に回顧してみよう。Auger, ESCA, SIMS が表面分析の三種の神器であるといわれてから久しい。もちろんこれ以外にも多くの表面分析法が研究され、その中には実用化の途上にあるものもあるが、主流が上記の三つの手法であることは今日でも変わっていない。しいていえば、SIMS が Dynamic-SIMS と Static-SIMS に分類されて、高質量分解能の TOF-SIMS (Time-of-Flight, 飛行時間型) が新しく S-SIMS の分野に登場してきたことが最近のトピックスといえるかもしれない。

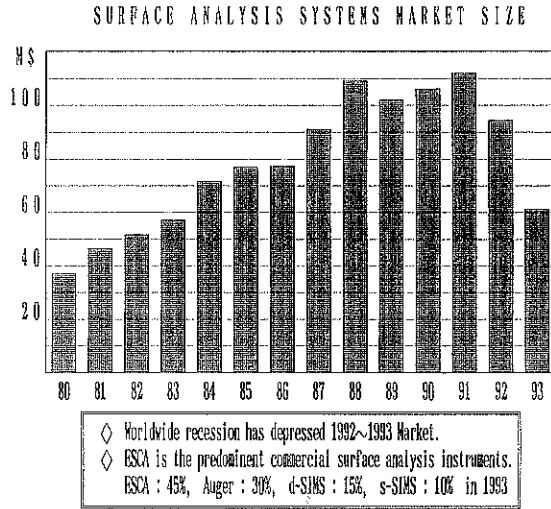


図1 表面分析装置(AES, ESCA, SIMS)市場の推移—worldwide—

これらの表面分析装置(AES, ESCA, SIMS)の市場の推移を図1に示した。1988年頃までは順調に年率15%程度の伸びを示していたが、その後2~3年やや頭うちとなり1992~1993年は世界的な不況の影響を受けて大幅なダウンを示している。1993年時点での機種別分類はAUGER:30%, ESCA:45%, D-SIMS:15%, S-SIMS:10%であり、金額的にも、台数でもESCAが最も広く使われていることがわかる。Static-SIMSは今後アプリケーションが広がることが予想され将来の伸びが期待されている。装置売上の地域別分布は、ここ数年の間に日本のシェアが伸びて40%前後にも達し、米国の30~35%,ヨーロッパの25%前後を上回っている。これは、純学術的な分野のほか、半導体、電子部品、複合材料などの新素材をはじめ、表面多層膜、表面改質などの

表面科学と関係の深い産業分野における応用が特に日本では盛んであるからであろう。

装置面、アプリケーション面でのこの10~15年間の進歩もまことにめざましいものがある。具体的な例をあげるとPHIの高分解能SAM(Scanning Auger Microprobe)は1977年頃の590型から600型、660型を経て今日のfield emission電子線源を用いた670型までこの15年の間に4代の歴史があるが、この間に電子ビームの最小径は200nmから10nm以下まで改善されており、これによって10~15年前には観察されなかった情報が今日では容易に得られている。

図2, 図3, 図4はこのことを説明するよい実例で、

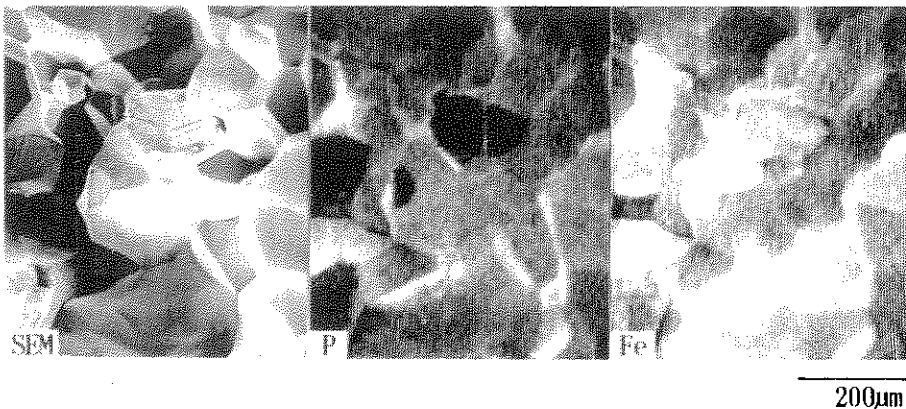


図2 1073Kから急冷したFe-1質量%P合金の破断面のSEM像PおよびFeのAES像(PHI-590)

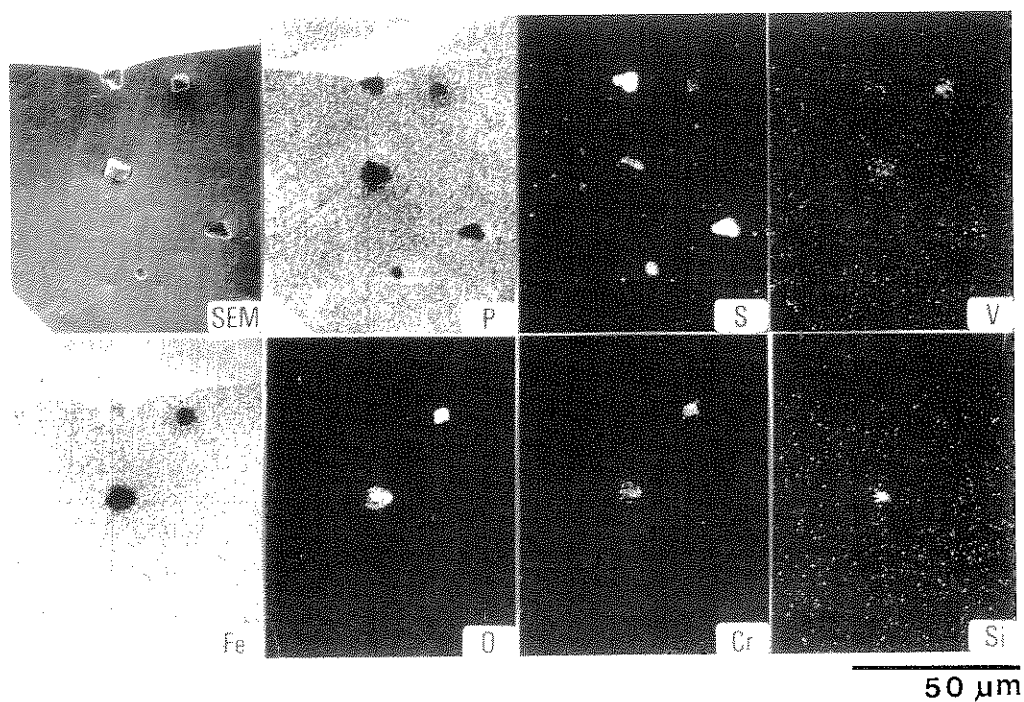


図3 1073Kから急冷したFe-1質量%P合金の破断面のSEM像および各元素のAES像 (PHI-600)

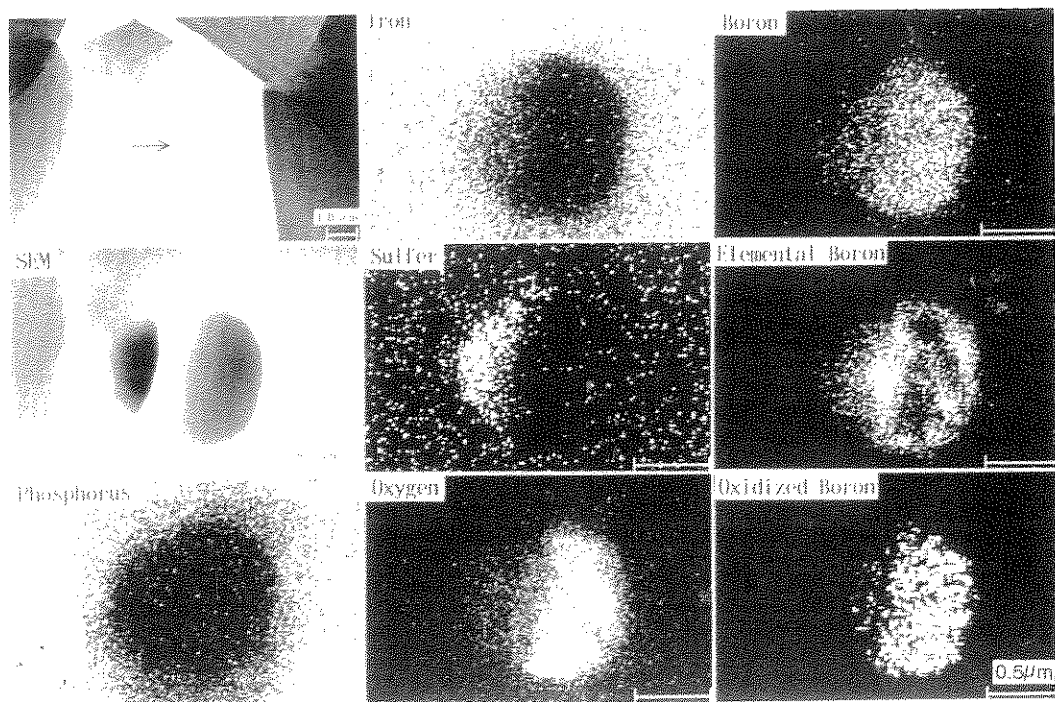


図4 1073Kから急冷したFe-0.2質量%P合金の破断面のSEM像および各元素のAES像 (PHI-670)

東北大学金属材料研究所の安彦助教授が、鉄-燐合金について PHI 590 (最小ビーム径: 200nm), PHI 600 (最小ビーム径: 35nm), および PHI 670 (最小ビーム径: 10nm 以下) を用いて破断面の SEM 像, AES 像の観察を行った結果を示したものである²⁾ 図 2 と 図 3 は 1073K から急冷した Fe-1 質量 %P 合金の破断面をそれぞれ 590 SAM (1978年撮影) および 600 SAM (1983年撮影) によって観察した SEM 像, および各元素の Auger 像であるが, 装置の進歩によって1978年には観察できなかった大きさ 4~8 μ m の介在物が 5 年後にははっきりと SEM 観察されるのみでなく, それらの介在物は試験片に含まれる S, Cr, V, Si などの微量不純物元素から構成されていることまで AES 像から判別されるに至った。

図 4 は同様の熱処理をした高純度 Fe-0.2 質量 %P 合金の破断面を, 最新の 670 FE-SAM で1991年に撮影した写真である。図 3 では不可能であった 5 万倍の SEM 像, 粒界偏析した P や結晶粒界に析出した 1 μ m 程度の介在物表面を構成する B, O, S などの AES 像, 化学結合状態の異なる B の AES 像が撮影されている。またこれらの各種組織像と介在物における AES スペクトルから, 介在物の左側表面と右側表面ではその表面の構成が異なっているなどの細部にわたる情報が得られている。

Auger では電子ビームを絞ることと, Field Emission Source を開発することで, 10nm の壁を越えることができ, 1 μ m 以下の小さな介在物や, 異物パーティクルの解析が可能となり, またカットした多層膜の断面を直接観察分析することにより, 従来スパッタ・エッチングによって行っていた“深さ方向分析”とは違った新しい知見を得るなど, ユニークな成果をあげている。ESCA は入射線源が X 線であるため, 線源そのものを絞ることはできないがエネルギー・アナライザー側の工夫により微小領域への努力が続けられている。10年以上前には 6mm ϕ という大きな分析領域であったものが, 今日では 30 μ m ϕ という局所分析が可能となっている。分析面積の直径では実に200倍の改善ということになる。ナノの時代とか, 原子レベルの制御とかが叫ばれている今日, 微小領域表面分析へのアプローチは永遠の命題として今後も追究されてゆくことであろう。

前記は表面分析装置の進歩がいかに新しい情報を提供してくれたかを示すよい例であるが, 分析手法の開発とデータ処理技術の進歩があいまって, 表面分析の有用性

はますます高く認識されるようになってきた。その結果として, 表面分析は基礎的研究の分野はもちろんのこと, 生産現場においてもプロセスの制御・開発・改善, 品質管理, 材料や製品の欠陥の追及 (Failure Analysis) などの面で成果をあげている。現場でも使われるようになってきた当然の帰結として, メーカーの用意したコンピュータ・ソフトウェアによって, 装置の操作, 画像処理, データ処理などが完全自動化された, だれにでも使うことのできるいわゆるユーザー・フレンドリーな分析装置が, しかも工場予算で購入できる程度の適正価格のものが要望されている現状である。10年以上も昔は高価な研究設備として貴重品扱いを受け, 操作にも研究者の“ウデ”がものをいった時代のこと (事実今日の装置よりオペレータの選択できる制御箇所がはるかに多い) を思い起こすと隔世の感がある。

表面分析のアプリケーションは近年急速に広がっている。15~20年前は金属材料, 半導体, 電磁気材料などを中心に無機材料が主な対象であったが, 今日では有機材料, 複合材料, 絶縁物, バイオマテリアルなどを含めてアプリケーションの幅がたいへん広がってきた。このことは表面分析技術がその初期においては, 単純に得られたスペクトルから定性的に元素の同定を行う程度の分析の能力しかなかったものが, この10~15年間にエネルギー分解能の向上と, 分析手法やスペクトルの形状を解析する数学的手法の発達により, 今日では細部にわたる化学状態の解析が可能となったことを示している。前述の図 4 においても B と B の酸化物とがはっきり区別されて画像処理されていることがわかるが, このようなことは10年以上も前にはとうてい想像できなかったことである。

表面分析装置について過去10~15年を回顧し, 現在の話題のいくつかについて述べた。10年後にまた同じような回顧を行ったら, おそらくはまた目を見張るような進歩があるに違いない。私ども表面分析という新しい科学・技術の分野にかかわるものとしては, 技術の動向, 顧客のニーズに応えるすぐれた装置を提供することによって表面科学の発展にすこしでもお役に立ちたいと考えている。

文 献

- 1) P. W. Palmberg: J. Vac. Sci. Technol. **A12**, 946 (1994).
- 2) 安彦兼次: 日本金属学会会報 **31**(2), 162 (1992).