AES 法による薄膜成長モードの決定*

(主として実験技術上の諸問題について)

国京 正則**, 徳高 平蔵***, 西守 克巳***, 高島 克巳***

(昭和52年 3 月24日受理)

Thin Film Growth Mode Determined by an AES Experiment
(the Important Factors on Carrying out the Experiment, Quantitatively)

Masanori KUNIKYO, Heizo TOKUTAKA, Katsumi NISHIMORI
and Katsumi TAKASHIMA

(Department of Electronics, Faculty of Engineering, Tottori
University, Koyama, Tottori)

(Received March 24, 1977)

When the thin film growth mode is determined by an Auger Electron Spectroscopy (AES) experiment, several important factors which compose the experiment are methods for cleaning substrates, an evaporation source which keeps a constant evaporation speed, a reliable thickness measurement and a reliable AES experiment. They must be carefully taken into consideration and these technical details are described in this article. After defining these factors, AES signals from Ag on Au showed a good agreement with the theoretical estimate which can be expected, when Ag is considered as a monolayer over-growth on a Au substrate.

1. ま え が き

オージェ電子分光 (AES) 分析は試料表面の数原子層の表面組成を分析するために用いられる。この分析法は電子線励起された原子の内部遷移の結果放出されるオージェ電子のエネルギーを分析することである。この放出されるオージェ電子のエネルギーは (原理的に) 照射された電子のエネルギーには左右されず元素特有の値を示すという大きな特徴がある。現在では固体表面の化学組成の研究に広く応用されている分析手段である¹⁻⁸⁾。

そこで AES 法を用いて膜厚とオージェシグナルを正確に測定することによって、蒸着薄膜形成の初期の成長モードを決定することができる。その成長を大別すると⁹⁾, Fig. 1 に示すように、a) 島状成長 (Volmer-Weber mode), b) 層状成長 (Frank-van der Merwe mode), c) 層状成長 + 島状成長 (Stranski-Krastanov mode) に分類され

る。Palmberg ら¹⁰⁾ は蒸着初期から島の背の高さが Fig. 1 a) のように充分大きい場合、島で覆われている部分からは基板のオージェ電子が脱出できないとすると、島の部分からは蒸着物質のオージェシグナルが、基板が露出している部分からは基板物質のオージェシグナルが出る

Fig. 1 Schematic growth modes: (a) Volmer-Weber (nucleation and growth) mode, (b) Frank-van der Merwe (monolayer over-growth) mode and, (c) Stranski-Krastanov (growth (a) after completing an overmonolayer) mode (from ref. 9).

* 昭和51年11月26日 第17回真空に関する連合講演会で講演

** 現在共同コンピューターKK (福井市月見町 4-4-3)

*** 鳥取大学工学部電子工学科 (鳥取市湖山町1-1)

Fig. 2 Relative magnitude of Ag 352 eV and Au 71 eV Auger peaks vs Au evaporation time. It is reported that Au is grown on a Ag substrate as mode (a) in Fig. 1 (from ref. 10).

Fig. 3 Deposit Auger signal as a function of deposition time according to model (refer to section 3). I_1 and I_∞ correspond to monolayer coverage and bulk, respectively. t_n =deposition time corresponding to completion of n th layer. Drawn for $S_1 = S_2$. (from ref. 13).

ことになり、従って蒸着量の増加にともなって、蒸着物質のシグナル強度は島の面積に、基板物質のシグナル強度は基板が露出している面積に比例して変化し、エネルギー依存性は現われないことになると主張している。そして規格化した蒸着物質のシグナル強度と基板物質のシグナル強度の和は蒸着量に関係なく常に一定に保たれ、Fig. 2 に示すように Ag 基板上に Au を蒸着していった場合典型的な島状成長であるとしている。また徳高ら¹¹⁾及び金持ら¹²⁾は島状成長の場合の単位の核の大きさがどの程度になればオージェシグナルのエネルギー依存性がなくなっていくかを、半定量的に数値解析している。蒸

着膜の成長形式の一つとして Fig. 1 (b)に示すような層状成長をする場合があることが言われている。層状成長を確認する方法として AES 法を利用する Jackson ら¹³⁾の方法がある。それは蒸着物が一層ずつ確実に基板をおおっていく場合、蒸着物からのオージェシグナルは各層が完成するまでは Fig. 3 に示すように直線的に増加すると云っている(詳細は 3 でも述べる)。ところがこの方法で層状成長を確認するためには、基板の清浄さは当然のこと、蒸着レートを一定に保つ蒸着源の確保、蒸着膜厚の確実な測定とそして、各膜厚でのオージェシグナルの強度が相対強度として信用できることが本質的に重要なことである。我々はこれらの困難について検討し、かなりの程度解決することができた。以下これらの点について詳しく記述する。その結果得られた実測例として、Ag の Au 上での成長について述べる。Ag が Au の上で層状成長をすることは Palmberg ら¹⁰⁾の実験によって古くから知られていたが、我々の実験はそれをはるかに高い確からしきで確認したもので、この方法による成長様式決定の可能性を示している。以上 Au 基板、蒸着源、膜厚測定およびオージェ測定において注意すべき問題点を 2 で詳細に述べ、3 ではその結果を述べる。

2. AES 法による薄膜成長モード決定実験の問題点

2.1 Au 基板について

蒸着基板表面を清浄化する方法として、(i)真空中劈開面を利用する方法、(ii)アルゴンイオン衝撃により清浄化する方法、(iii)超高真空中での蒸着により清浄表面を得る方法などがあるが、ここでは(ii)アルゴンイオン衝撃と(iii)蒸着法によって Au 基板を得る方法を比較してみよう。

アルゴンイオン衝撃により清浄化する場合には、まず 0.1 mm の厚さで 4 mm × 8 mm の純度 99.99% の Au 基板を使用した。最初希硝酸でエッチングしアセトン溶液で超音波洗浄をおこない、この試料を超高真空中にセットする。そして真空度を 1×10^{-9} Torr にした後、Au 基板を通电加熱して 700~800℃ に熱する。そこで 99.999% の高純度アルゴンガスを超高真空容器内に 4×10^{-4} Torr まで導入する。アルゴンイオン衝撃は加速電圧 1 keV、5 μ A のイオン電流で 45 分間おこなった。このようにして得られた Au 基板からのオージェシグナルの測定結果を Fig. 4 a に示す。また蒸着法によって Au 基板を得る方法について述べる。この場合には、ガス出しした 0.5 mm ϕ のタングステンコイルに 99.99% の Au リボンを切って巻きつけ、超高真空 (1×10^{-9} Torr) 中でタングステンコイルを直接通电して Au を Au 基板上に厚く蒸着する。最初アウトガスが多いので初期の Au 膜は不純物

Fig. 4 (a) An Auger signal from an Au substrate which is cleaned by an Ar ion bombardment and (b) an Auger signal from an Au substrate which is deposited on an Au sheet from a W filament.

が多いと思われるが、そのまま蒸着していると真空中も良くなり、悪くなった真空中は 10^{-8} Torr のオーダーにもどり蒸着は続いている。このようにして得た Au 基板表面からのオージェシグナルの結果を Fig. 4b に示す。オージェ測定は LEED-AES 装置を使用し、入射一次電子流 2.5 keV, 10 μ A そしてモジュレーション電圧は 7 Vrms, 500 Hz でおこなった。

Fig. 4a と Fig. 4b を比較してみると、アルゴンイオン衝撃の場合に比べて蒸着法で得た Au 基板の方がはるかに C の量は少なかった。しかし Au のシグナルの大きさはほぼ同じである。

2.2 蒸着源について

粉末状の被蒸着物に適した高融点金属 (W, Ta, Mo) のボート状蒸着源や同じく高融点金属ででき被蒸着物がフィラメント金属の表面をよく濡らす場合に適したフィラメント蒸着源がある。蒸着可能な物質の種類を広げたい場合にはスパッター蒸着源などを用いることもある。しかしフィラメント蒸着源の場合、フィラメントと被蒸着物が合金をつくりフィラメント断線の恐れがあり、またボート状蒸着源にしてもフィラメント蒸着源にしても共に温度の不均一性や蒸着方向のむらがあり、蒸着率の一様性を保つという点に問題がある。更にスパッター蒸着源にしても蒸着時には 10^{-4} Torr のオーダーまで不活性ガスを充満した後、AES 測定のため、その都度 10^{-9} Torr のオーダーまで短時間に排気しなければならない。

そこで我々は蒸着率を一定に保つためによく使用されるクヌーセン型^{14,15)}蒸着源を用いた。それを Fig. 5 に示す。Ag および Cu における蒸着源は市販のタンタルパイ

Fig. 5 A Knudsen source which is made of a thin Ta pipe and suitable for the evaporation of Ag and Cu.

プ* (外径 4.4 mm, 内径 4.0 mm) を 16 mm の長さに切り、その一端を圧しつぶして閉じ他端に厚さ 0.2 mm のタンタル板をプレス加工して作られたキャップをかぶせ蒸着物容器を密閉し、図のようなヒーター部をスポット溶接で取り付け、蒸着源に電流を流すことにより直接加熱するようにしたものである。そして基板に向かって 1 mm ϕ の穴が開けられ、そこから蒸着物が飛び出すようになっている。更に Au における蒸着源は Au と Ta が合金を作るために、市販の 5 mm ϕ のモリブデンロッド

* 日本バックスメタル K K, 東京都大田区池上 4-30-5 朝日ビル 143 TEL 03 (753) 5424

Fig. 6 A block diagram of the current regulated power supply for an evaporation source.

を内径 4 mmφ にくりぬいたモリブデンつばを用い、蒸着源電流 40 A で Ag の場合約 9 Å/min, Au の場合約 1 Å/min の低速度蒸着源を得た。

ここで我々が使用した蒸着源の場合、直接通電加熱しているので蒸着率を一定に保つために導通される電流が一定であることが必要である。そこで NEC 製の 150PIS SCR を使用し、帰還制御回路にはハイブリッド IC を使用した SCR 制御ユニット FM1PA (NEC 製) を用いて蒸着用電源の電流制御をおこなった。Fig. 6 にはそのブロックダイアグラムを示した。蒸着源に流れる電流を変流器 (20:1) によってとり出し、その出力を整流して電圧に変換する。その電圧を基準の電圧と比較し、それが基準電圧と等しくなるように SCR のゲートを調整して一定の電流になるようにコントロールする。結果は 2.3 で述べる。

2.3 膜厚測定について

膜厚の測定にもいろいろな方法がある。例えばガラス基板上に厚い蒸着膜を作り、膜厚干渉計によって蒸着膜厚を測定する方法¹⁶⁾があり、この場合一定の蒸着率を保てば、膜厚測定後蒸着時間で割ることにより蒸着率が求まる。あるいは水晶振動子を用い、蒸着物を付着しこのためによる共振周波数の変化より時々刻々の付着膜厚を測定する方法がある。これにより付着初期の段階の様子も正確に調べることができ、微少膜厚の際の検定では膜厚干渉計を用いる方法よりも感度が良い。更に水晶振動子を超高真空中のサンプルホルダーに試料と共に取り付けると、同一真空中で膜厚測定及び蒸着速度の測定が可能である。そして水晶振動子の Au 電極に、基板物質 (我々の場合、Ag, Cu, Au, Ni 等) を蒸着し、更にその上に他の蒸着物を付着していった場合、その組合わせた付着確率を含む蒸着率 (付着率) を測定することが可能になる。

蒸着率の測定を 10^{-6} Torr オーダーの高真空中でおこなった。蒸着源としては、市販のタンタルパイプで作られた Fig. 5 のようなクヌーセン蓄着源に Ag を 0.3 g つめて使用した。この時の通電電流コントロールには先程

Fig. 7 Ag deposition rate which is measured in an ordinary high vacuum using the described Ta pipe evaporation source (Fig. 5) and the current control power supply (Fig. 6). The abscissa is the number of times of Ag evaporation.

の SCR 制御電源を用いて Ag を 40 A で蒸着し、膜厚測定には水晶振動子を用いて蒸着率を測定した。この結果を Fig. 7 に示す。この図では最初 2 分間、40 A の予備加熱 (40 A の通電をして約 2 分間たてば熱平衡になるのでシャッターを閉じたままにして蒸着源だけを加熱) をし、水晶振動子前面にセットされたシャッターを開いた時間を蒸着開始とし、正確に 5 分間の蒸着をおこなった後シャッターを閉じて、これで 1 回の測定の終了とした。そして引き続き同様な実験を繰り返した。Fig. 7 で縦軸は蒸着率、横軸は蒸着回数である。実線で示された部分は数値計算によって 6 次まで最小自乗近似させた曲線である。従来使用していたスライダックだけの電源の場合には、電源電圧変動の影響を強く受け蒸着率を一定に保つことは非常に困難であった。しかし SCR 制御電源を用いた Fig. 7 の場合には蒸着物質がなくなり始める 60 回位までで、蒸着率の最高値と最低値の比が平均して 1.5 位におさまり、ほぼ一定な蒸着率を保つことができる。また電流がより低ければ、更により安定な蒸着速度を得ることができる。

2.4 オージェ測定について

オージェ測定にあたってはサンプルを動かすことなく同一場所において少ない一次電子ビーム強度で測定することが望ましい。我々の場合、蒸着源位置から 130° 回転して LEED 光学系によってオージェ測定をしているが、蒸着面積が広く一様に蒸着膜がつくので、オージェ測定の時には試料上のビーム位置に関してそれ程問題はないと思われる。次に一次電子流の安定性が AES による定量測定には非常に重要である。我々は電流を一定に保つために Varian 社*製の LEED 制御電源 (981-2145 と

* Varian 社、取扱い店日電パリアン KK、東京都府中市四ツ谷 5-8-1
〒183 TEL (0423) 64-2711

2148) を用いた。一次電子ビーム 電圧は 2.5 keV であり、電流一定モードで 10 μ A の電子ビームを使用した。この電源の電流変動率は 24 時間で 0.5% 以下である。さらにオージェ測定の変調電圧は 7 Vrms で周波数は 500 Hz であった。

3. 結果および検討

Fig. 8 に示す装置を使用し、AES 法により Au 基板上で Ag の成長を観察した。Au 基板としては Au 蒸着膜の

Fig. 8 A schematical figure of the experimental arrangement for a substrate cleaning (Ar ion bombardment), an Ag deposition and a LEED-AES measurement.

方が C の少ない面を得ているが、詳細な実験はアルゴンイオン衝撃で清浄化した Au 基板 (基板温度は常温) でおこなった。ここでは後者の面を使った場合の結果を報告する。蒸着および測定時の真空度は 10^{-8} Torr のオーダーを保った。

次に実験の手順を述べる。試料回転導入機で試料を蒸着源直前の位置に配置した。蒸着は 2 分間 25 Å (0.1 Å/s* の蒸着率) の予備加熱をおこない、シャッターで蒸着を制御した後、蒸着源の電源を切った。そして試料を 130° 回転して LEED-AES 測定の位置で、電子線を垂直入射して測定をおこなった。M₅N_{4,5}N_{4,5} 遷移による Ag (352 eV) のシグナルと N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5} 遷移による Au (71 eV) のシグナルについてオージェシグナルのピーク-ピーク値を求め、これをパルクシグナルのピーク-ピーク値で規格化し、蒸着時間の関数としてプロットしたのが **Fig. 9** である。

Fig. 9 の Ag シグナルは Jackson ら¹³⁾ が示すような **Fig. 3** のような折れ点のはっきり見えないが、最小自乗法により偏差が最小になるようにとると指数関数的近似よりも直線近似の方がよかった。ここで Gallon¹³⁾ の式、

$$I_n = I_\infty [1 - (1 - I_1/I_\infty)^n] \quad (1)$$

に従うことを仮定し、それも 1 層目が完成する蒸着時間と 2 層目以降の各層が完成するに要する時間が異なると区別すると、**Fig. 9** の実線に示すようにとれば偏差は最小になった。なお (1) 式中、 I_n は n 層、 I_1 は 1 層蒸着物が

* **Fig. 8** に示す水晶振動式膜厚計で同一真空中で測定した。

Fig. 9 The changes of Ag (352 eV) and Au (71 eV) peak to peak Auger signals as a function of Ag deposition time, when Ag is deposited on an Au substrate. Arrow marks show the completeness of the first, second and the third monolayer. The solid line from a deposit Ag (352 eV) shows a theoretical line (see eq. (1)) where I_1 , t_1 and t_2 are taken to minimize the variance between the solid line and the experimental points by a least square method.

ついた時の蒸着物のオージェシグナルであり、 I_0 は蒸着物がバルクと見える位厚くつけた時のシグナルである。この、Gallon¹³⁾の式に合う直線的なシグナルの増加の例として、Armstrong¹⁷⁾による W 上の Ti, Jacksonら¹³⁾による Ni 上の Ag の同様な報告がある。後者では 1 層目が完成した時の Ag のシグナルの大きさ I_1 は 0.37 である。この値は我々がおこなった時の I_1 の値 0.35 とほぼ同じである。さらに 1 層目が完成する時間 t_1 と 2 層目が完成するに要する時間、 $(t_2 - t_1)$ の値が異なっているが、このことは 1 層目での Au 基板上に Ag が付着する確率と 2 層目以後の Ag 上に Ag が付着する確率の相違であると思われるが、この t_1 と $(t_2 - t_1)$ の比は 0.55 であり、Jacksonら¹³⁾の Ni 基板上での Ag 蒸着の場合で、Ni 上での Ag の付着確率と Ag 上での Ag の付着確率の比が 1 : 0.53 であり値はよく一致している。以上より、Au 基板上の Ag と、Ni 基板上の Ag の 2 つの成長モードは非常によく似ており共に層状成長を呈している。しかし我々のおこなった Au 上の Ag の場合の方が、3 層まで層状成長を特徴づける折れ線の増加をよく表わしている。

4. ま と め

AES 法で蒸着薄膜の成長モードを詳細に決定するためには、定量的な実験が要求され、その実験技術上の重要な点として、準備する基板表面の清浄度、蒸着源の蒸発率の一定性、膜厚測定（水晶振動子）の精度向上、一次電子ビーム電流の安定性、そしてオージェ電子検知立体角の大きな分析器（LEED 光学系）を使つての精度向上などがあり、その各々に関して我々は注意を払った実験をおこなった。

一例として Au 上の Ag の成長を調べた場合、Ag のオージェシグナルは Gallon¹³⁾ の式（層状成長を仮定した

場合の理論式）とほぼよい一致が得られ、より実験技術精度を上げることにより AES 法による薄膜成長モード決定に大きな期待が持たれるのである。

この研究の一部は昭和 48 年度科学研究費の助成によっておこなわれた。そして、この研究をすすめるにあたって技官石原永伯氏および卒研究生田中敏明氏*には蒸着電源の製作を担当していただきました。ここに感謝いたします。

* 現在、ソウド電算機システム K K, 東京都葛飾区奥戸 2-37-15.

〔文 献〕

- 1) 小野雅敏, 中山勝矢: 応用物理 **38**(1969)951.
- 2) C. C. Chang: Surface Sci. **25** (1971) 53.
- 3) 恩地 勝: 化学と工業 **25** (1972)376, 485.
- 4) 小宮宗治, 梁君 達: 真空 **15**(1972)35.
- 5) P. W. Palmberg: Anal. Chem. **45** (1973) 549A.
- 6) 徳高平蔵: 日本物理学会誌 **30**(1975)527.
- 7) 志水隆一, 越川孝範, 後藤敬典: 真空 **18** (1975)415.
- 8) 村田好正: 固体物理 **11**(1976)67.
- 9) E. Bauer and H. Poppa: Thin Solid Films **12** (1972) 167.
- 10) P. W. Palmberg and T. N. Rhodin: J. appl. Phys. **39** (1968) 2425.
- 11) 徳高平蔵, 西守克巳, 高島克巳: 真空 **19** (1976)111.
- 12) T. Kanaji, T. Kagotani and T. Urano: Japan. J. appl. Phys. **15** (1976) 2527.
- 13) D. J. Jackson, T. E. Gallon and A. Chambers: Surface Sci. **36** (1973) 381.
- 14) N. J. Taylor: Surface Sci. **4** (1966) 161.
- 15) M. Prutton and H. Tokutaka: Thin Solid Films **3** (1969) 411.
- 16) 沢木 司: 真空蒸着（真空技術講座, 10）（日刊工業新聞社, 1967）p. 133.
- 17) R. A. Armstrong: Surface Sci. **50** (1975) 615.