高速イオン励起によるオージェ電子の分析への利用(II)*

雨宮 進**・山田 貴久**・釣田 幸雄**
増田 俊雄**・最上 明矩***・加藤 敏郎**

(昭和63年1月18日 受理)

Analytical Application of High Energy Ion
Induced Auger Electron Emission (II)

Susumu AMEMIYA**, Takahisa YAMADA**, Yukio TSURITA**
Toshio MASUDA**, Akinori MOGAMI*** and Toshio KATOH**

** (Department of Nuclear Engineering, Nagoya University, Nagoya)

*** (JEOL Ltd., Akishima, Tokyo)

(Received January 18, 1988)

1. はじめに

粒子励起X線放出(PIXE)と競合過程である「高速イオン励起オージェ電子放出」が、一般的な電子励起オージェ電子分光(EAES)と同様に固体最表面の元素分析法として利用できることを前報¹⁾で示した。新たな分析法であるこの「高速イオン励起オージェ電子分光(HEIAES)」は、励起源がイオンであることによりEAESと比較していくつかの利点が考えられる。

電子を励起源として用いた場合、オージェ電子スペクトル中にあらわれるバックグラウンドの要素のひとつとして、入射電子自身が非弾性散乱を起こして再び固体表面から脱出してバックグラウンドとして観測されることが考えられる。しかし、励起源としてイオンを用いることによりその過程を無くすることができるためバックグラウンドが小さくなる可能性がある。また、イオンによる内殻電離の断面積²⁾の最大値と電子による内殻電離³⁾の最大値を炭素のK殻について比較すると、イオンによるものが電子の場合の約3倍もある。そのため、イオンを励起源とすることでP/B (Peak to background ratio)が大きくなるはずである。このP/Bは検出感度を決定

するものであり、したがって検出感度が向上する可能性がある。

また、固体への高速イオン照射によりオージェ電子放出やPIXEの他に、ラザフォード後方散乱(RBS)や核反応(NRA)等が同時に起きる。PIXE, RBSおよびNRA等は固体の表面下数 μm までのバルクの元素分析手法として確立されている。一方、HEIAESは表面下1nm程度の表面分析法である。したがって、イオンビーム照射によって放出されるオージェ電子と同時に後方散乱粒子や特性X線を測定することにより、表面とバルクの同時分析が可能となり、これまでのEAESやPIXE, RBS等の分析法だけでは得られなかった情報が得られる。

本研究ではこれらを確かめるべくふたつの実験を行った。まず、励起源としてイオンと電子を用い、その両方についてエネルギーを変化させて照射を行いオージェ電子分光を行った。その結果からP/Bの励起源とエネルギーによる違いを考察した。また、通常のEAESによる深さ方向元素分布測定ではエッチング速度をあらかじめ標準試料で求めておき、この値を用いて深さを決定している。このため実際の分析試料と標準試料の間での組成の違い等によってエッチング速度が大きく異なることがしばしばあり、深さの精度を低下させている。一方HEIAESはRBSとの同時分析が可能であり、表面の元

* 昭和62年11月13日 第28回真空に関する連合講演会で講演(13P-12)

** 名古屋大学工学部原子核工学科(名古屋市千種区不老町)

*** 日本電子株式会社(東京都昭島市武蔵野)

Fig. 1 Schematic of the experimental set up for HEIAES and RBS.

素組成と共に RBS で膜厚も定量できるため較正法によらない深さ方向の精密定量が可能である。そこで、HEIAES と RBS との同時分析とスパッタリングによるエッチングを交互に行いながら、銀薄膜中の深さ方向元素分布測定を精密に行った。

2. 実 験

2.1 装 置

Fig. 1 に今回実験に用いた装置の概要を示す。名古屋大学 3.75 MV ヴァンデグラフ加速器で加速したイオンビームはコース途中に設けた 2 つのスリット (0.5 mm×0.5 mm) で整形し、試料の照射を行った。また、電子照射を行う場合はビームコースを中断しそこへ電子銃を入れた。この場合はスリットを用いず電界型単レンズでイオンビームスポットと同等の大きさに収束させた。分析用真空槽にはオージェ電子分光用の円筒鏡面型分析器 (CMA) の他に、新たに RBS 測定用のシリコン表面障壁型半導体検出器 (SSB) を設置した。

試料の清浄化や深さ方向元素分布測定のためにイオン銃を掛け、3 keV の Ar⁺ ビームによりエンチングを行った。スパッタ粒子による SSB の損傷防止のため SSB の前にシャッターを置き、エッチング時の SSB の保護をした。

試料の表面汚染を防ぐためには超高真空が必要であるが、ヴァンデグラフ加速器の加速管の真空度は 10⁻³ Pa 程度であるので 3 段の差動排気系¹⁾を用いることにより、分析用真空槽内は分析中においても 5×10⁻⁷ Pa の真空度を達成し、試料の表面汚染は問題とならなかつ

Fig. 2 Auger electron spectra of silver induced by bombardment of p, d, ¹H₂⁺, ³He⁺ and ⁴He⁺ with kinetic energy of 0.75 MeV/u.

た。

2.2 スペクトル形状の励起源依存性

ヴァンデグラフ加速器で p, d, ¹H₂⁺, ³He⁺, ⁴He⁺ の各イオンを 0.5 MeV から 3.0 MeV の範囲で加速し、これらを励起源として銀と銅のオージェ電子スペクトルを測定した。また、比較のために電子銃を用いて 1 keV から 3 keV までの電子ビームを励起源としたオージェ電子スペクトルをとった。電流はイオン、電子とも約 1 nA とした。そして、これらのスペクトルからオージェ電子の P/B を求め、特にバックグラウンドの形状に注目して考察を行った。

2.3 銀薄膜中の深さ方向元素分布測定

1.5 MeV の陽子を励起源とした HEIAES と RBS との同時測定を 3 keV の Ar⁺ ビームによるスパッタエッチと交互に行うことにより、銀薄膜中の深さ方向元素分布測定を精密に行った。試料は銅基板上に銀を約 300 Å 真空蒸着したものを製作して用いた。

3. 結 果

3.1 スペクトル形状の励起源依存性

核子あたり 0.75 MeV のエネルギーをもつ p, d, ¹H₂⁺,

Fig. 3 The change in the Auger spectra with $^3\text{He}^+$ beam energies.

$^3\text{He}^+$, $^4\text{He}^+$ の照射によって得られた銀のオージェ電子スペクトルを Fig. 2 に示す. 260 eV, 290 eV, 350 eV 付近に観測されたのが銀の MNN オージェ電子ピークである⁴⁾. $^1\text{H}_2^+$, $^3\text{He}^+$, $^4\text{He}^+$ を照射した場合には p, d 照射の時にみられなかったバックグラウンドの増加が観測された. これは, p や d が電子を伴わないイオンであるのに対し, $^1\text{H}_2^+$, $^3\text{He}^+$, $^4\text{He}^+$ は完全には電離されておらず 1 個の電子を伴っており, これが標の上ではぎ取られてバックグラウンドとして観測された可能性がある.

Fig. 3 は $^3\text{He}^+$ のエネルギーを 1.50 MeV, 2.25 MeV, 3.00 MeV として銅基板を照射して得たスペクトルである. 60 eV 付近に MVV, 760 eV, 840 eV, 920 eV 付近に LMM オージェ電子ピーク³⁾が観測された. この場合も Fig. 2 と同様にバックグラウンドの増加が確認され, 入射イオンのエネルギーの増加に従い高エネルギー側に移っていくことがわかった. $^3\text{He}^+$ に伴う電子の運動エネルギーは, 入射イオンのエネルギーが 1.50 MeV, 2.25 MeV, 3.00 MeV の時それぞれ 272 eV, 409 eV, 545 eV でありバックグラウンドの盛りあがりのピークエネルギーにはほぼ一致する. このことから, バックグラウンドの増加は入射イオンに伴う電子が標の上ではぎ取られることに起因するとしてほぼ間違いない.

Fig. 4 Comparison of spectra of copper induced by protons of 3 MeV and electrons of 3 keV.

Fig. 4 は 3 MeV の陽子と 3 keV の電子を照射することによって得た銅のオージェ電子スペクトルの比較である. 陽子励起のオージェ電子スペクトルでは高エネルギー側でバックグラウンドが低くなっているのに対し, 電子励起の場合は逆に高くなっていく. これは入射電子が非弾性散乱をうけてバックグラウンドとして観測されたものと考えられる. このため, エネルギーの高いオージェ電子はバックグラウンドの影響を受けやすくなる.

これらのスペクトルからオージェ電子ピークの P/B を求め, 核子あたりのエネルギーに対してプロットしたのが Fig. 5 である. Fig. 5(a) は銀の $M_5\text{NN}$ (349 eV), (b) は銅の $L_3\text{MM}$ (916 eV) に注目したものである. $^1\text{H}_2^+$, $^3\text{He}^+$, $^4\text{He}^+$ を励起源として用いるとバックグラウンドが増加するため P/B が小さくなってしまいが, そのような現象のない p や d を励起源として用いると電子励起によるオージェ電子スペクトルよりも P/B が大きくなることがわかった. 特に銅の $L_3\text{MM}$ オージェ電子ピークは銀の $M_5\text{NN}$ に比べてエネルギーが高く入射電子の非弾性散乱によるバックグラウンドの影響を受けやすいので, p や d 励起によるスペクトルの方が 5 倍も P/B が大きい. 以上の結果から p や d を励起源とするオージェ電子分光は電子を励起源とした場合に比べて P/B が大きく, 検出感度の点で優れていることがわか

Fig. 5 Plot of P/B of Auger electron peaks versus energies of ions and electrons for Ag M₅NN and for Cu L₃MM.

Fig. 6 (a) Change in Auger spectra as a function of the sputtered depth. (b) Change in the RBS spectra.

Fig. 7 Compositional depth profile of the silver film. The right scale indicates the total thickness of the film determined by RBS spectra.

った。

3.2 銀薄膜中の深さ方向元素分布測定

Fig. 6に1.5 MeVの陽子を励起源としたオージェ電子スペクトルおよびRBSスペクトルのエッチングによる変化を示す。オージェ電子スペクトル中にはRBSでは測定困難な酸素や炭素が検出された。特に表面付近で酸素および炭素、銀と銅の界面付近で酸素が多く観測された。また、RBSスペクトルでは、分析深さより十分薄い銀薄膜はピークとして観測され、そのピーク面積はエッチングと共に減少していった。一方、基板の銅は分析深さよりも十分深くまで存在するため、そのスペクトルは台形となる。これらの結果から深さ方向の元素分布を求めたのがFig. 7である。

深さ方向の定量は、銀のRBSのピーク面積と銅のエッチの高さの比から銀の膜厚を求め、エッチング時間に対するその減少量からエッチング時間を深さに直すことにより行った。一方、組成の定量は次に示すような定量化式⁵⁾を用いた。

$$C_i = \frac{N_i}{\sum_j N_j} \times 100$$

$$\left(N_i = \frac{I_i [1 + r^0(E_i)] \lambda^0(E_i)}{I_0^0 [1 + r(E_i)] \lambda(E_i)} N_i^0 \right)$$

I_i : 元素iのオージェ電子強度

$r(E_i)$: 電子ビームの後方散乱因子 ($=0$)

$\lambda(E_i)$: 元素iのオージェ電子の脱出深さ

N_i^0 : 元素iの標準試料の原子密度

C_i : 元素 i の試料中の組成 (%)

(0 の上付き文字は標準試料を示す)

ただし、後方散乱因子 r は、HEIAES においては陽子の後方散乱は無視できる (後方散乱粒子数/入射粒子数 $\approx 10^{-4}$) ことから 0 と仮定した。

以上の結果から、表面下 100 Å 程度まで酸素が 5 % から 10 % 存在し、界面付近の酸素は最大 5 % 程度であることがわかった。また、炭素は極表面付近にのみ存在することがわかった。

4. ま と め

p, d, $^1\text{H}_2^+$, $^3\text{He}^+$, $^4\text{He}^+$ を励起源としてオージェ電子スペクトルを測定した結果、p や d を励起源とした場合に得られたオージェ電子スペクトルの P/B は非常に大きく、電子励起による P/B と比較して 2 倍から 10 倍も上回った。また、0.5 MeV から 3.0 MeV までイオンエネルギーを変化させた結果、この範囲では入射エネルギーが高い方が P/B が大きくなることがわかった。これらのことから、陽子または重陽子を励起源としたオージェ電子分光法は通常の電子励起によるオージェ電子分光法よりも検出感度の点で優れていることが明らかとなった。

また、HEIAES と RBS の同時分析により銀薄膜中の

深さ方向元素分布測定を行った。通常の AES でスパッタエッチを用いた深さ方向元素分布測定では標準試料を用いてあらかじめエッチング速度を測定し深さ方向の校正を行うが、HEIAES と RBS の同時分析では膜厚をその場で観察しながら測定を行えるので較正法は不要である。この利点を生かし、組成と共に深さ方向の精密定量を行うことができた。今後、RBS だけではなく PIXE 等の高速イオンビーム分析法と HEIAES を同時に用いることにより、さらに多くの知見を得られる分析法となる。

試料の製作並びに有益な議論をして下さった北大工学部山科研の皆様に感謝いたします。

【文 献】

- 1) 雨宮 進, 山田貴久, 釣田幸雄, 増田俊雄, 最上明矩, 加藤敏郎; 真空 **30** (1987) 182.
- 2) D. D. Cohen and M. Harigan; At. Data and Nucl. Data Tables **32** (1985) 1.
- 3) T. D. Märk and G. H. Dunn (Eds.); *Electron Impact Ionization* (Springer-Verlag, Wien, 1985).
- 4) T. Sekine, Y. Nagasawa, M. Kudoh, Y. Sakai, A. S. ParKes, J. D. Geller, A. Mogami and K. Hirata; *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (JEOL, Tokyo, 1982).
- 5) D. Briggs and M. P. Seah (Eds.); *Practical Surface Analysis* (John Wiley & Sons Ltd., 1984).