酸化物試料のオージェ分析における He⁺ イオン照射効果*

佐藤 則忠**・斎藤 裕子**・植田 厚**・長野 恵**

(受付 1990年8月31日, 掲載決定1990年11月10日)

AES Analysis of Insulating Oxide Materials by
Means of Simultaneous Helium Ion Bombardment
Noritada SATO, Yuko SAITO,
Atsushi UEDA and Megumi NAGANO

(Fuji Electric Corporate Research and Development, Ltd., 2-2-1 Nagasaka, Yokosuka)

(Received August 31, 1990, Accepted November 10, 1990)

In Auger electron spectroscopy (AES) on insulating materials, Auger peaks are tend to be disturbed by background noise due to negative charging of the material surface. To suppress this noise, we discribed a method to reduce the surface negative charges by means of simultaneous helium ion bombardment and discussed the mechanism of the surface charge reduction which improve the AES spectrum and AES peak shifts. By neutralizing the negative charges with the optimum amount of helium ion bombardment, maximum AES signal intensity and normal Auger electron energy can be obtained. Excess negative or positive charges disturb the escaping Auger electrons and Auger eneregy due to coulomb force. We estimated the neutralizing effects by examining Auger peak intensity and peak energy at common oxygen Auger peakes of Al₂O₃, SiO₂ and SrTiO₃ with various He⁺ ion beam currents.

1. はじめに

セラミックス, ガラスなどの絶縁性材料の微小部元素分析にオージェ電子分光分析法が用いられている^{1,2)}. しかし, 絶縁性試料の場合, チャージアップが生じて正しいオージェ電子分光分析ができないことが多い. チャージアップとは, 絶縁性試料にイオンや電子を照射したとき試料表面に電荷が蓄積することで, 蓄積する電荷による正または負の電位の影響で, オージェスペクトルに乱れやゴーストピークが生じる.

今までに種々のチャージアップ防止法が考案されているが³⁾ 各々何らかの欠点がある. 例えば, 試料を照射電

子線に対し90°近く傾けると大部分の絶縁性試料は測定できるようになる⁴⁾. しかし, この方法は, IC パターンの様な微小部の分析には適当ではない. 試料を加熱する方法や導電性のメッシュで試料表面を覆う方法は, 装置や工数が複雑で手間がかかり, 実用的な方法ではない. 電子線とイオンを同時に照射して, チャージアップを緩和する方法^{5,6)}は SIMS には広く用いられているが⁷⁾, オージェ電子分光分析法に関しては報告が少ない⁸⁾.

今回, スパッタ率が小さく, オージェ電子が発生せず, しかも, 安全上取り扱いの容易な, He⁺ イオンを同時に照射して, 電子線による負の電荷を緩和し, チャージアップを防止する方法を検討した. その結果, 最適量の He⁺ イオンを照射すると, 試料に電子線を垂直に照射した場合でも, 正常なオージェスペクトルが得られるようになることが判明した. 本研究は, この結果をも

* 平成元年9月19日 マイクロビームアナリシス第141委員会, 第61回研究会で講演

** 株式会社富士電機総合研究所 (〒240-01 神奈川県横浜須賀市長坂2-2-1)

Fig. 1 Schematic diagram of AES system.

Table 1 List of Insulating Samples

Sample	Surface Condition	Thickness	Relative Dielectric Constant
Al ₂ O ₃	mirror polished	0.1 mm	9.4
SiO ₂	"	0.5 "	3.6
SrTiO ₃	"	0.5 "	300

とにチャージアップのメカニズムを考察した。

2. 実験

2.1 装置

Fig. 1はオージェ電子分光装置〔日本電子(株)製 JAMP-30〕の概要で、試料台、オージェ電子を励起させる電子ガン、検出器、表面付着物のスパッタリングや深さ方向の組成分析に用いるイオンガン、および、真空排気系等で構成されている。

2.2 試料

測定に用いた絶縁性酸化物試料を Table 1 に示す。

2.3 測定条件

電子線は試料表面に垂直に照射し、別に照射する He⁺ イオンは、そのビームと試料表面との間の角度を 35° とした。電子線の照射条件は、加速電圧：10 kV、ビーム径：10 μmφ、ビーム電流：5 × 10⁻⁷ A、He⁺ イオンの照射条件は、加速電圧：500 V、照射面積：600 × 600 μm²、イオン電流：0-5 × 10⁻⁷ A、He⁺ イオンを照射して分析しているときの真空度は、2-3 × 10⁻⁵ Pa である。

2.4 測定方法

先ず、電子線のみを照射する通常の方法でオージェス

Fig. 2 Effect of He⁺ ion beam irradiation on the sapphire (Al₂O₃) surface, (a) Spectrum obtained from the surface without He⁺ ion beam bombardment, (b) Spectrum obtained from the surface with He⁺ ion beam bombardment, current of 0.3 × 10⁻⁷ A, (c) Spectrum obtained from the surface with He⁺ ion beam bombardment, current of 1.0 × 10⁻⁷ A, (d) Spectrum obtained from the surface with He⁺ ion beam bombardment, current of 2.7 × 10⁻⁷ A.

ペクトルを求めたのち、He⁺ イオン照射電流 (I_{He}) を種々変えて電子線と同時に照射し、オージェスペクトルを求めた。次に、そのスペクトルに、共通して含まれる酸素のオージェピークについて、①オージェピーク強度、および、②オージェピークエネルギーの I_{He} 依存性を各々求めた。

3. 実験結果

Fig. 2 から Fig. 4 に、Al₂O₃ (サファイア)、SiO₂ (石英)、および、SrTiO₃ のオージェスペクトルの I_{He} 依存性を各々示す。各図において、(a) は電子線のみを照射した通常のオージェスペクトルで、負の電荷が蓄積しチャージアップした状態、(b) は少量の He⁺ イオン照射により、負電荷の一部が中和し、(a) にくらべチャージアップが弱い状態、(c) は最適量の He⁺ イオン照射により、負電荷がほぼ完全に中和した状態、(d) は過剰の He⁺ イオン照射により、正電荷が蓄積し、正電荷でチャージアップした状態を各々示す。

Fig. 5(A) は、Fig. 2 から Fig. 4 に示した各試料のオージェスペクトル中の酸素のオージェピーク強度と I_{He} との関係性を求め、Fig. 5(B) は、酸素のオージェピークエネルギーと I_{He} との関係性を求めた。

Fig. 5(A) と Fig. 5(B) は各々横軸が共通で対応している。

Fig. 3 Effect of He^+ ion beam irradiation on the quartz (SiO_2) surface, (a) Spectrum obtained from the surface without He^+ ion beam bombardment, (b) Spectrum obtained from the surface with He^+ ion beam bombardment, current of 3.0×10^{-8} A, (c) Spectrum obtained from the surface with He^+ ion beam bombardment, current of 7.0×10^{-8} A, (d) Spectrum obtained from the surface with He^+ ion beam bombardment, current of 7.3×10^{-8} A.

各試料とも、オージェピーク強度は酸素の標準オージェピークエネルギーの508 eV 近傍、すなわち(c)の状態ではほぼ最大になる。また、オージェピークのエネルギー値は(a)から(d)に行くに従って低エネルギー側にシフトする。

4. 考 察

オージェ分析に寄与するオージェ電子 (E_a) は、試料表面から数原子層以内で励起されたものに限られている⁹⁾。そこで、 E_a に影響を及ぼす正や負の電荷は、全て試料の最表面にのみ存在し、照射 He^+ イオンは全て試料表面に止まると仮定して、 E_a の挙動を、①オージェピーク強度の変化と、②オージェピークエネルギーの変化に分けて、各々の I_{He^+} 依存性からチャージアップ現象を考察する。

4.1 オージェピーク強度の I_{He^+} 依存性

Fig. 5(A) に示したオージェピーク強度の I_{He^+} 依存性を、**Fig. 6** に示すモデルで説明する。

Fig. 6 の(a)-(d)は、試料表面に電子やイオンが蓄積する様子を推定したもので、**Fig. 2** から **Fig. 4** に示すスペクトルの(a)-(d)に各々対応する。**Fig. 6** の(a)は試料に電子線のみを照射した通常の測定結果で、負電荷が試料表面に蓄積しているため E_a は、クーロン力を受け表面から飛び出しにくくなる。(b)は少量の He^+ イオ

Fig. 4 Effect of He^+ ion beam irradiation on the SrTiO_3 surface, (a) Spectrum obtained from the surface without He^+ ion beam bombardment, (b1) Spectrum obtained from the surface with He^+ ion beam bombardment, current of 1.4×10^{-7} A, (b2) Spectrum obtained from the surface with He^+ ion beam bombardment, current of 2.2×10^{-7} A, (c) Spectrum obtained from the surface with He^+ ion beam bombardment, current of 3.7×10^{-7} A, (d) Spectrum obtained from the surface with He^+ ion beam bombardment, current of 4.7×10^{-7} A.

Fig. 5 He^+ ion beam current dependence of (A) Peak to peak (p-p) height of oxygen Auger electron, and (B) Oxygen Auger electron energy.

Fig. 6 Model for charging phenomenon (a) Full charging by primary electron irradiation. Auger electron cannot escape from the sample surface due to coulomb force, (b) A part of negative charges are neutralized by He⁺ ion beam bombardment. Some part of Auger electrons can escape and some part of them are scattered by repulsion, (c) All negative charges are neutralized by optimum amount of He⁺ ion beam bombardment. Auger electrons can easily escape from the surface without repulsion or attraction, (d) Positive charges are accumulated by enhanced He⁺ ion beam bombardment. Some of Auger electrons are neutralized by the positive charges and a part of Auger electrons can escape from the surface.

ン照射により一部の負電荷が中和しているため、(a)にくらべ E_a が表面から飛び出し易くなる。(c)は表面に蓄積する負電荷を、He⁺ イオンではほぼ完全に中和するため、 E_a にクーロン力が作用しなくなり、自由に E_a が飛び出ようになる。この場合は、各々低エネルギー側の Al, Si, Sr のオージェスペクトルも(b), (d)にくらべ明瞭になる。負電荷で覆われていた試料表面を He⁺ イオンで中和し、さらに He⁺ イオン照射量を増加した(d)では、試料表面が正電荷で覆われるため、 E_a はこれらの正電荷に引き寄せられ、飛び出す E_a の数が少なくなる。以上説明したように、(a)から(d)に行くに従って I_{He} を増加させると、試料表面に蓄積する負電荷が少なくなり、(c)の状態オージェピーク強度が最大になるものと思われる。

4.2 オージェピークエネルギーの I_{He} 依存性

電荷が無限に広い平面に様に分布している場合、その面からの距離 d における点 P の電場 E は(1)式で示される¹⁰⁾。ここでは、アースされた試料台面を無限に広い平面とし、その上におかれた試料表面上の点 P に電子線や He⁺ イオンが照射されていると考える。

$$E = 1.6 \times 10^{-19} (n_e - n_{He}) / 2 \epsilon \epsilon_0, \quad (1)$$

ここで、 n_e , n_{He} , ϵ , ϵ_0 は各々

n_e : 負電荷の表面密度,

n_{He} : 正電荷の表面密度,

ϵ : 試料の比誘電率,

ϵ_0 : 真空誘電率 ($8.85 \times 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

である。

各試料表面の点 P に単位面積 (cm^2) あたり $(n_e - n_{He})$ 個の電荷が蓄積したときの電位 (V) は、各試料の厚み (d) と比誘電率を各々用いて(1)式より(2)式から(4)式が導かれ、

$$V(\text{Al}_2\text{O}_3) = (n_e - n_{He}) \times 9.6 \times 10^{-14} \\ (d = 0.1 \text{ m}, \epsilon = 9.4), \quad (2)$$

$$V(\text{SiO}_2) = (n_e - n_{He}) \times 1.3 \times 10^{-12} \\ (d = 0.5 \text{ mm}, \epsilon = 3.6), \quad (3)$$

$$V(\text{SrTiO}_3) = (n_e - n_{He}) \times 1.5 \times 10^{-14} \\ (d = 0.5 \text{ mm}, \epsilon = 300) \quad (4)$$

となる。

電子線を照射したとき⁴⁾に蓄積する n_e は、点 P から反射電子、二次電子、およびオージェ電子を放出した後

に残る電子のうちの最表面に残留するものであるから、直接見積することは困難である。しかし、正電荷の場合の n_{He} は、低い加速電圧 (500 V) の He^+ イオンが、しかも 35° の方向から照射するので、試料最表面に止まると考えられ、 I_{He} より求まり (5) 式であらわされる。

$$n_{He} = I_{He} t / e A, \quad (5)$$

ここで、 I_{He} , t , e , A は各々

I_{He} : 試料照射電流 ($C \cdot S^{-1}$),

t : 照射時間 (S),

e : 電荷 ($1.602 \times 10^{-19} C$),

A : 照射面積 (cm^2) である。

酸素のオージェピークエネルギーがほぼ 508 eV になるような I_{He} の He^+ イオンを照射した場合がチャージアップしていない状態であるから、このとき、負電荷は (5) 式より求めた正電荷と等しく、 $n_e = n_{He}$ となり、(2) 式から (4) 式に示す各 V は、各々 $V=0$ になる。

オージェスペクトルのピークエネルギーは試料表面に蓄積する正または負の電荷量、すなわち、点 P の電位に依存するから、電子線のみを照射する通常の測定では n_e 個の負電荷が蓄積し、(2) 式から (4) 式に示す電位が点 P に生じ、オージェスペクトルは高エネルギー側にシフトする。 He^+ イオンの照射量、すなわち、 I_{He} を増加させて行くと負電荷が I_{He} の大小は応じて中和されるため、点 P の電位が正方向に変化し、ピークエネルギーは低エネルギー側にシフトする。このときは、Fig. 6 の (a) から (d) に示す表面電位は、負の電荷がほぼ完全に中和している (c) の表面電位を基準 ($V_c \doteq 0$) にして、 $V_a < V_b < c < V_d$ のように変化すると考えられる。

表面電位の変化、すなわちオージェピークエネルギーは上述のように He^+ イオンの照射量によって変化する。従って、酸素のオージェピーク値が 508 eV になるスペクトルを示す時の I_{He} を基準にして、各試料の表面電位の変化を求め、その結果を Fig. 5 (B) に実線で示す。これより、強誘電体の $SrTiO_3$ を除き Al_2O_3 と SiO_2 は実測値と良く一致する。 $SrTiO_3$ は、試料表面が分極し、一様な電荷分布をしていないため、実測値と一致しなくなるものと思われる。

4.3 n_{He} , n_e の照射時間依存性

n_{He} は (5) 式に示すように、 He^+ イオンの照射時間とともに増加する、また、 n_e も同様に増加するため、($n_{He} - n_e$) の大小に応じて、オージェピークエネルギーやオージェピーク強度は測定中に変化する筈である。しかし、種々の He^+ イオン照射条件での、測定時間 (15-20 分) 内で、これらの変化は認められなかった。この理由は、電荷が蓄積する一方でその一部が放電し、釣り合いがとれているためであると思われる。例えば、

Fig. 7 Time dependence of energy of oxygen Auger electron from the SiO_2 surface due to the discharging after He^+ ion beam bombardment at $2-3 \times 10^{-5}$ Pa.

Fig. 7 は SiO_2 に He^+ イオンを照射したのち、電子線と He^+ イオンの照射をとめて、 $2-3 \times 10^{-5}$ Pa の真空中に放置し、酸素のオージェピークエネルギーの変化を求めたものである。オージェピークエネルギーは、放置時間の増加とともに高エネルギー側にシフトする。これは、 SiO_2 表面に蓄積した He^+ イオンが減少していることを示し、他の試料でも同様な傾向を示している。

5. 結 論

絶縁性酸化物試料のオージェ電子分光分析時に、電子線と同時に、 He^+ イオンを照射することによるチャージアップ緩和方法についてそのメカニズムを考察した。

5.1 チャージアップ現象は、①オージェスペクトルのピーク強度の大小、と②ピークエネルギー値のシフト量に分けると容易に説明できる。

5.2 試料に含まれる酸素のオージェピークを用いると、チャージアップは絶縁物共通の現象として説明できる。酸素に関する①および②の He^+ イオン電流依存性からチャージアップのメカニズムを考察し、実測値と計算値が比較的良好に一致した。

5.3 最適量の He^+ イオンを照射するとチャージアップがほぼ完全に緩和し、表面電位はアース電位とほぼ同電位になる。従って、オージェ電子に蓄積電荷によるクーロン力の影響がないので、オージェピーク強度が最大になり、とくに、低エネルギー領域のオージェピークが明瞭になる。そのほかに、ピークエネルギー値もシフトしないので、正しい値を示すようになる。

〔文 献〕

- 1) 藤原 純, 吉原一紘, 新居和嘉: 表面科学, **8** (1987) 148.
- 2) R. G. Gossink, H. Vandoveren and J. A. T. Verhoeven: *J. Non-Cryst. Solids* **37** (1980) 111.
- 3) H. W. Werner and N. Warmoltz: *J. Vac. Sci & Technol.* **A2** (1984) 726.
- 4) 志水隆一, 吉原一紘編: ユーザーのための実用オージェ電子分光法 (共立出版, 1989) 93.
- 5) Joseph Fine and R. Gordon, Jr.: *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 1236.
- 6) F. Lefebvre, J. P. Vigouroux and J. Perreau: *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 1683.
- 7) 池辺義紀, 岩木 寛, 問田 博, 田村一二三: 表面科学, **10** (1989) 345.
- 8) S. Ichimura, H. E. Bauer, H. Seiler and S. Hofmann: *Surf. Interface Anal.* **14** (1989) 250.
- 9) H. E. Bishop: *Methods of Surface Analysis*, ed. J. M. Walls (Cambridge University Press, Cambridge, 1989), Chap. 4, p. 87.
- 10) 金原寿郎編 基礎物理学 下巻 (裳華局, 1967) 11.