報 文

ORIGINAL PAPERS

酸素イオン照射時の二次イオン生成過程について

On the Emission of Secondary Ions during Oxygen Ion Bombardment

角山 浩三*, 大橋 善治*, 鈴木 敏子*

Kouzou Tsunoyama, Yoshiharu Ohashi and Toshiko Suzuki

(1977年10月29日受理)

A simple physical model is proposed for the process of positive ion emission during oxygen ion bombardment of a solid sample. The incident ions are assumed to develop the oxygen enhanced layer at the surface of target and give rise to the emission of diatomic molecules. These clusters of atoms tend to dissociate into atoms and/or emit electrons to produce atomic and molecular ions during the process of sputtering. Expressions are given for the relative intensities of ions and are compared successfully with experimental data.

1. 緒 言

固体試料に 10~20 keV のエネルギーをもった酸素イオンを照射すると、加速電圧、入射電流密度、ビーム径などによらない安定した二次イオン強度比が得られ、精度の良い分析をおこなうことができる¹⁾。しかしながら、このような化学的に活性なイオンを照射したときの二次イオンの生成過程については、まだ十分な検討がおこなわれていない。これまでに提案された二次イオン生成機構の大部分は、一次イオンとして Ar⁺ などの希ガスイオンを使用することを前提としており、酸素イオンを照射した場合に適用しうるのは、Andersen²⁾ の仕事関数モ

デルにすぎない。このモデルでは、イオン照射によって形成された正イオンが、試料表面を離脱するときに一定の割合で電子と再結合して中性化されると仮定されており、これをもとに局所熱平衡プラズマモデル (LTE モデル)³⁾ が提案されているが、

- 1) O₂⁺ イオン照射によって仕事関数が減少し、かつ二次イオン放出能が増加する金属が存在する⁴⁾。
 - 2) 二次イオンのエネルギー分布の説明が困難である。
 - 3) プラズマの温度 T 、電子密度 n_e を求める方法に問題がある。⁵⁾
- などの欠点が残されている。

*川崎製鉄(株)技術研究所 (千葉市川崎町 1)

Research Laboratories, Kawasaki Steel, Corp., (1, Kawasaki-cho, Chiba, 280)

著者らは、酸素イオン照射時の二次イオン生成機構を明らかにするには、まだまだ実験事実を積み上げることが必要であると考え、ARL社製IMMAを用いて各種の物質について測定をおこない、経験則を導き出すことをこころみている。ここでは、これまでの研究結果から導き出した二次イオンの生成過程に関する著者の考え方を紹介したい。

2. O_2^+ イオン照射時に認められる経験則

純鉄および低合金鋼に加速電圧 20 kV, 入射電流強度 10~50 nA の O_2^+ を照射したときに得られたデータを検討したところ, Fig. 1 のような比例関係が成立していることに気がついた。すなわち Fe, O, および合金元素 X の二次イオン強度の間に, 次の式が成立する。

$$N_{Fe^+} \propto N_{O^+}, N_{FeO^+} \propto N_{O^+}, N_{O_2^+} \propto N_{O^+} \quad (1)$$

$$N_X^+ \propto N_{O^+} (N_X/N_{Fe}) \quad (2)$$

ここで N_X/N_{Fe} は X と Fe の原子数の比をあらわす。

このような比例関係は、後に述べるように他の物質においても成立しているが、LTE モデルでは説明することができない。たとえば $N_{O_2^+}$ と N_{O^+} の関係は、負イオンの存在を無視すると、

の解離反応を仮定しているのであるから、

$$N_{O_2^+}/(N_{O^+})^2 = f(T, n_{e^-}) \quad (3)$$

となる。一方 Shimizu ら⁹⁾によれば、同様の組成の試料については T と n_{e^-} の値はほぼ一定であるから (3) 式の右辺は一定となり、 $N_{O_2^+} \propto (N_{O^+})^2$ が成立することになるが、これは (1) 式と一致しない。

Fig. 1 Relationships between the intensities of sputtered ions from NBS low alloy steels and pure iron. (a) N_{Fe^+} and N_{O^+} (b) $N_{Mn^+}/(N_{Mn}/N_{Fe})$, $N_{Cu^+}/(N_{Cu}/N_{Fe})$ and N_{FeO^+} .

3. 二次イオンの生成機構

酸素イオンを一次イオンとして使用した場合には、単原子イオンとともに MO^+ などの分子イオンがかなり多量に生成される。その生成過程としては

- 1) 二つの原子が独立に励起され、それが放出される過程で衝突して分子種となる。
- 2) 2原子分子の形態で運動エネルギーを獲得し、それが試料を脱出する過程で一定の割合で解離する。
- 3) 表面層に伝えられる運動エネルギーのうち、高エネルギー成分が分子種の励起を可能にする。

などが一般に考えられる。しかし1)については、イオン衝撃によって誘起される衝突カスケードはパルスの現象であって、しかも O_2^+ イオン照射時のスパッタリング効率率は一般に1以下であって、一回の衝突によって放出される粒子の数が少ないことなどから、その可能性は少ないと思われる。また3)については、以下に示す Nb などの場合のように N_{NbO^+} が N_{Nb^+} よりも多いという現象を説明することが困難である。そこで著者らは2)の考え方をとることとし、以下のような生成機構を考えた。

一般に固体表面に酸素イオンを照射すると、表面層に酸素が多量に注入され、酸素富化層が形成される。そこでいま、純物質Mに酸素イオンを照射した場合を考え、入射イオンによって励起された一連の衝突の結果、表面上の原子MおよびOは、2原子分子MO, M_2 または O_2 として運動エネルギー E を獲得すると仮定する。ここでイオン照射領域の表面上に存在しているM原子の数を N_M 、O原子の数を N_O とし、その中の $A_{\text{MO}}N_M$ がMO分子の、 $(1-A_{\text{MO}})N_M$ が M_2 分子の、また $N_O - A_{\text{MO}}N_M$ が O_2 分子の形態をとると考える。

2原子分子MOに着目し、それが試料表面を離脱する確率を $S_{\text{MO}}(E)$ とし、その際一部が解離して原子M、Oとなり、また一定の確率で電

子を放出し正イオンとなると仮定する。この場合2原子分子の解離する確率は、その結合エネルギーを B_{MO} もちいて $\exp(-B_{\text{MO}}/E)$ とし、またそのイオン化の確率は、イオン化ポテンシャル I_{MO} をもちいて $\exp(-I_{\text{MO}}/E)$ とし与えられるとすると、エネルギー E を獲得したMO分子が解離すると同時に電子を放出することによって生じた M^+ イオンの数は、

$$S_{\text{MO}}(E) A_{\text{MO}} N_M e^{-\frac{B_{\text{MO}}+I_{\text{M}}}{E}} \quad (4)$$

で、また MO^+ イオンの数は

$$S_{\text{MO}}(E) A_{\text{MO}} N_M \left(1 - e^{-\frac{B_{\text{MO}}}{E}}\right) e^{-\frac{I_{\text{MO}}}{E}} \quad (5)$$

であらわされることになる。

同様の解離・イオン化過程を M_2 , O_2 分子にも考えると、単位エネルギー当りの二次イオンの数は

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\text{M}^+}}{dE} = & A_{\text{MO}}N_M S_{\text{MO}}(E) f_{\text{MO}}(E) e^{-\frac{B_{\text{MO}}+I_{\text{M}}}{E}} \\ & + (1-A_{\text{MO}}) N_M S_{\text{MM}}(E) f_{\text{MM}}(E) e^{-\frac{B_{\text{MM}}+I_{\text{M}}}{E}} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\text{MO}^+}}{dE} = & A_{\text{MO}}N_M S_{\text{MO}}(E) f_{\text{MO}}(E) \\ & \left(1 - e^{-\frac{B_{\text{MO}}}{E}}\right) e^{-\frac{I_{\text{MO}}}{E}} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\text{O}^+}}{dE} = & A_{\text{MO}}N_M S_{\text{MO}}(E) f_{\text{MO}}(E) e^{-\frac{B_{\text{MO}}+I_{\text{O}}}{E}} \\ & + (N_O - A_{\text{MO}}N_M) S_{\text{OO}}(E) f_{\text{OO}}(E) e^{-\frac{B_{\text{OO}}+I_{\text{O}}}{E}} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\text{O}_2^+}}{dE} = & \frac{1}{2} (N_O - A_{\text{MO}}N_M) S_{\text{OO}}(E) f_{\text{OO}}(E) \\ & \left(1 - e^{-\frac{B_{\text{OO}}}{E}}\right) e^{-\frac{I_{\text{OO}}}{E}} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\frac{e N_{M_2^+}}{dE} = -\frac{1}{2} (1-A_{MO}) N_M S_{MM}(E) f_{MM}(E) \left(1 - e^{-\frac{B_{MM}}{E}}\right) e^{-\frac{I_{MM}}{E}} \quad (10)$$

となる。ここで $f_{XY}(E)$ は、 XY 分子が $[E, E + dE]$ のエネルギーを獲得する確率をあらわす。

したがってこれらの二次イオンの強度は、引出電極の捕捉効率を η 、検出系に流入した二次イオンの数をスケーラーのカウント数に変換する効率を ξ とすると、

$$N_{M^+} = \xi_{M^+} \eta_{M^+} \{A_{MO} N_M I_{MO,M} + (1-A_{MO}) N_M I_{MM,M}\} \quad (11)$$

$$N_{MO^+} = \xi_{MO^+} \eta_{MO^+} A_{MO} N_M I_{MO} \quad (12)$$

$$N_{O^+} = \xi_{O^+} \eta_{O^+} \{A_{MO} N_M I_{MO,O} + (N_O - A_{MO} N_M) I_{OO,O}\} \quad (13)$$

$$N_{O_2^+} = \xi_{O_2^+} \eta_{O_2^+} \frac{N_O - A_{MO} N_M}{2} I_{OO} \quad (14)$$

$$N_{M_2^+} = \xi_{M_2^+} \eta_{M_2^+} \frac{(1-A_{MO}) N_M}{2} I_{MM} \quad (15)$$

となる。ここで

$$I_{XY,Z} = \int_0^\infty S_{XY}(E) f_{XY}(E) e^{-\frac{B_{XY} + I_Z}{E}} dE$$

$$J_{XY} = \int_0^\infty S_{XY}(E) f_{XY}(E) \left(1 - e^{-\frac{B_{XY}}{E}}\right) e^{-\frac{I_{XY}}{E}} dE$$

ある。

以上の取扱いでは、イオン照射によって放出される分子種として2原子分子のみを考慮したが、実際には M_2O^+ 、 MO_2^+ などのイオンも検出される。ただこれら多原子分子イオンの強度は一般に小さいことから、ここでは一応除外して考えた。これらの分子種を考慮に入れることは、上記の取扱いについて若干の変更を与える

ことによって容易におこなうことができる。

ところで、運動エネルギー E を獲得した2原子分子 XY が試料表面を離脱する確率は、 XY と表面の結合エネルギー T_{XY} をもちいて次のようにあらわされる。すなわち XY が表面の法線方向に対して角度 θ をもって飛び出そうとするとき、運動エネルギーの法線成分 $E \cos^2 \theta$ が T_{XY} より大のときにのみ試料外に脱出するものとする、 $E \geq T_{XY}$ では、

$$S_{XY}(E) = \int_0^{\theta_{XY}} \sin \theta d\theta \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta d\theta$$

となる。ここで θ_{XY} は $E \cos^2 \theta_{XY} = T_{XY}$ によって定義される。したがって

$$S_{XY}(E) = \begin{cases} 0 & \text{for } E < T_{XY} \\ 1 - \left(\frac{T_{XY}}{E}\right)^{1/2} & \text{for } E \geq T_{XY} \end{cases} \quad (16)$$

となる。

一方これらの分子が $[E, E + dE]$ のエネルギーを獲得する確率については、結合エネルギーに比べ十分エネルギーが高いときは、Sigmund⁷⁾ が示したように、

$$f_{XY}(E) dE = -\frac{F_{XY}}{E^2} \quad (17)$$

であらわされ则认为る。ここで F_{XY} は入射粒子と試料原子の質量、阻止能などによって与えられる定数である。(17)式は、本来単原子のスパッタリングを前提に導出されたもので、2原子分子は考慮していない。しかしながら多原子系試料において、原子間の衝突に結合エネルギーの影響があらわれるのは、 E がその値とほぼ同程度のときである⁸⁾ ことから、表面原子にエネルギーを伝える衝突の直前までは、 E^{-2} のエネルギー分布で試料原子は運動しているという仮定が高エネルギー側では成立しているものと考えた。

実際に、純鉄に加速電圧 20kV の O_2^+ イオンを照射したときの Fe^+ 、 O^+ イオンのエネルギー

一分布を、エネルギースリット幅約 20eV として測定したところ、高エネルギー側では Fig. 2 に示すように、

$$\log \left(\frac{dN_{M^+}}{dE} \cdot E^2 \right) \propto -E^{-1}$$

という関係がほぼ成立しており、したがって E^{-2} というエネルギー依存性は正しいものと思われる。($E \gg T_{XY}$ では $S_{XY}(E) \sim 1$ となり、 E による S_{XY} の変化は無視することができる) なおこの場合(6)式で与えられた M^+ イオンのエネルギー分布は

$$\begin{aligned} \frac{dN_{M^+}}{dE} = & A_{MO} N_M S_{MO}(E) \frac{F_{MO}}{E^2} e^{-\frac{B_{MO}+I_M}{E}} \\ & + (1-A_{MO}) N_M S_{MM}(E) \frac{F_{MM}}{E^2} e^{-\frac{B_{MM}+I_M}{E}} \end{aligned}$$

となり、右辺の2項はそれぞれ

$$\begin{aligned} E_{MO} &\simeq \frac{B_{MO}+I_M}{2} \left\{ 1 + 0.90 \frac{T_{MO}}{B_{MO}+I_M} \right\} \\ &\text{for } T_{MO} \leq B_{MO}+I_M \\ E_{MM} &\simeq \frac{B_{MM}+I_M}{2} \left\{ 1 + 0.90 \frac{T_{MM}}{B_{MM}+I_M} \right\} \\ &\text{for } T_{MM} \leq B_{MM}+I_M \end{aligned}$$

で最大値をとることから、厳密に言えば E_{MO} , E_{MM} においてピークをもつ二つの分布の和としてあらわされることになる。このような二つのピークの存在は Fig. 2 には認められていないが、これは E_{MO} , E_{MM} の差が小さく、使用したエネルギースリットでは検出できなかったためと考えられる。

このようにイオン衝撃によって2原子分子が運動エネルギーを獲得し、その一部が解離・イオン化して正イオンが生じるという仮定は、第1近似として成立するものとする、(11)～(15)式で与えられた二次イオン強度間の比は、 η_{X^+} , ξ_{X^+} を X に依らない定数と考えると

$$\frac{N_{M^+}}{N_{O^+}} = \frac{A_{MO} I_{MO,M} + (1-A_{MO}) I_{MM,M}}{A_{MO} I_{MO,O} + \left(\frac{N_O}{N_M} - A_{MO} \right) I_{OO,O}} \quad (18)$$

Fig. 2 The dependence of $(dN_{M^+}/dE)/E^2$ on E for Fe^+ and O^+ ions emitted from pure iron (see text).

$$\frac{N_{MO^+}}{N_{O^+}} = \frac{A_{MO} J_{MO}}{A_{MO} I_{MO,O} + \left(\frac{N_O}{N_M} - A_{MO} \right) I_{OO,O}} \quad (18)$$

$$\frac{N_{O_2^+}}{N_{O^+}} = \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{N_O}{N_M} - A_{MO} \right) J_{OO}}{A_{MO} I_{MO,O} + \left(\frac{N_O}{N_M} - A_{MO} \right) I_{OO,O}} \quad (20)$$

となる。ここで、試料表面の原子 M が MO としてエネルギーを獲得する割合 A_{MO} がターゲット物質、照射イオンの加速電圧などにより一定であるとする、 N_O/N_M は物質 M のスパッタリング効率の逆数に等しい⁹⁾ ことから、(18)～(20)式の右辺の値は物質および実験条件によって定められることになり、(1)式の比例関係が成立することとなる。

一方、物質 M に不純物元素 X が少量含まれている場合には、2原子分子として、 MO , M_2 , O_2 のほかに MX , XO が運動エネルギーを獲得すると考える。このほか X_2 分子の生成も予想されるが、その数は少いものとして無視することにする。これらの分子について上記とまったく同様の解離・イオン化過程を考えると、 X^+ イオンと O^+ イオンの強度比は

$$\frac{N_X^+}{N_O^+} = \frac{A_{MX}N_M I_{MX,X} + (N_X - A_{MX}N_M) I_{XO,X}}{A_{MO}N_M I_{MO,O} + (N_X - A_{MX}N_M) I_{XO,O} + (N_O - A_{MO}N_M - N_X + A_{MX}N_M) I_{OO,O}}$$

であらわされることになる。ここで N_X はイオン照射領域の表面層に存在する X 原子の数、 A_{MX} は M 原子が MX 分子として運動エネルギーを獲得する確率をあらわす。ところで積分項 $I_{XV,Z}$ は B_{XV} , I_Z , I_{XV} などによって与えられるが、これらの物理量の値は原子、分子によってあまり大きく変わらないと考えられる。そこで 2 原子分子の数のみに注目すると、一般に MX^+ イオンは非常に少く、したがって MX の数 $A_{MX}N_M$ は XO 分子の数 $(N_X - A_{MX}N_M)$ に比べて無視しうと思われることから

$$\frac{N_X^+}{N_O^+} = \frac{I_{XO,X}}{A_{MO}I_{MO,O} + \left(\frac{N_O}{N_M} - A_{MX}\right) I_{OO,O}} \cdot \frac{N_X}{N_M} \quad (21)$$

となり、(2) 式が得られる。

また N_M^+/N_O^+ , N_{MO^+}/N_O^+ , $N_{O_2^+}/N_O^+$ の値については、XO, MX 分子の数が MO, O_2 , M_2 分子に比べて十分小さいことに注意すれば、(18)~(20) 式が容易に導出される。したがって不純物元素が少量含まれている場合にも (1) 式は成立することとなり、かつその比例定数は純物質と同一となり、図 1 の実験結果と一致する。

4. 考 察

O_2^+ イオン照射時に検出される酸素の二次イオンについては、従来ほとんど注目されておらず、LTE モデルにおいても、酸素はプラズマを希釈する役割をはたす程度にしか考えられていない。ここに示したモデルでは、 O_2^+ イオン照射によって試料表面に酸素の富化層が生成されることに着目し、一度試料中に注入された酸素がその後のイオン照射によって試料外に放出される過程において酸素イオンが生成されると考えた。なお照射イオンの一部が試料表面で反射され、それが二次イオンとして検出されることも考えられるが、引出電極が反射粒子を直接

取り込み難い構造となっていること、およびさらに反射粒子が二次イオン検出系に流入したとしても、そのような高エネルギーイオンはエネルギースリットによって除去されることなどから、上のモデルでは考慮に入れなかった。

また 2 原子分子の解離、および原子や分子のイオン化の確率については、すべて運動エネルギー E によって与えられるとし、それぞれ $\exp(-B/E)$, $\exp(-I/E)$ であらわされるとしたが、これは E の値が大きいほど解離やイオン化がおこり易いということを定性的にあらわしたのにすぎない。(18)~(20) 式の導出には、これらの確率の具体的な表示が必要のないことなどから、ここでは上記のような取扱いにとどめてある。これらのプロセス、とくにイオン化過程については、これまでに多くの研究者によって検討が加えられており、Castaing ら¹⁰⁾, Blaise-Slodzian¹¹⁾ は励起状態にある原子の auto ionization や Auger de-excitation によって陽イオンが生成されると考えており、また Schroeer¹²⁾, Sroubek¹³⁾, Cini¹⁴⁾ によって量子力学的な取扱いがおこなわれている。しかしながらイオン化過程は多電子過程であって、前者の 1 電子近似では実験結果をすべて説明することはできず、また後者の量子力学的取扱いでは、最終的な結論を得るまでにはかなりの近似が必要であり、いずれのモデルもまだ一般に受け入れられるまでにいたっていない。これらのプロセスの詳細を解明するには、イオン照射によって放出される各種の粒子について、その量および分布を正確に把握することがまず必要であると思われる。

さらにこのモデルでは、M, O などの単原子はすべて 2 原子分子の解離によって生じたものと仮定したが、これは、スパッタリングによって放出される粒子のエネルギーが数 eV ~ 数十 eV と、原子間の衝突を二体問題で近似できるエネルギー範囲 ($E > \text{keV}$) 以下であることが

ら、少くとも2原子分子の放出される最後の衝突では collective effect が重要と考えられたためである。ただこのような低エネルギー領域における原子間衝突については、まだ十分な解析が進んでおらず、ここでの取扱いがどの程度の精度で成立するかは明らかでない。この方面の研究の今後の発展をみまもりたい。

ところで(13)および(15)式によれば、 M_2^+ イオンと O^+ イオンの強度比は

$$\frac{N_{M_2^+}}{N_{O^+}} = \frac{\frac{1}{2} (1 - A_{MO}) J_{MM}}{A_{MO} I_{MOO,0} + \left(\frac{N_O}{N_M} - A_{MO} \right) I_{OO,0}}$$

となり、右辺の値は前節で述べたように物質、イオン照射条件などによって一定となると考えると、(1)、(2)式とともに

$$N_{M_2^+} \propto N_{O^+} \quad (22)$$

が成立することになる。純鉄において $N_{Fe_2^+}$ を N_{O^+} に対してプロットしたところ、(22)式が成立していることが容易に確認された。

以上の(1)、(2)および(22)式は鉄以外の物質で成立している。Fig. 3 および 4 に Johnson Matthey 社製の純 Nb, 純 Ge に加速電圧 20kV

Fig. 3 Relationships between the intensities of sputtered ions from pure niobium.

Fig. 4 Relationships between the intensities of sputtered ions from pure germanium.

の O_2^+ イオンを照射したときの測定結果を示す。同様の結果が Al, Si, Mn, Cu, Zn, W, Mo, Au, Ag など得られている。また, MgO, Al_2O_3 , SiO_2 などの絶縁物についても, O^- イオンを照射した時に同様の関係が成立していることが認められている。

5. 結 言

ここで提案した二次イオン生成機構は、定性的なものであって試案の域を出ていないが、二次イオンのエネルギー分布などがより精密に求められるようになれば、さらに精度の高い取扱いが可能になるものと期待される。一般に L T E モデルに批判的な見解をもっている研究者の間には、酸素イオンのような化学的に活性なイオンを照射した場合には、二次イオンの生成過程は相当複雑であり、正確な定量的取扱いは困難であるとの意見が多い。しかし上記のような解釈も可能であり、この問題について今後さらに多くの研究がおこなわれることを希望したい。

文 献

- 1) 鈴木敏子, 角山浩三, 大橋善治, 学振 141委第 8 回研究会資料, 18 (大阪, 1976. 5. 28).
- 2) C. A. Andersen, *Intern. J. Mass Spectrometry and Ion Phys.*, **2**, 61 (1969); **3**, 413 (1970).
- 3) C. A. Andersen and J. R. Hinthorne, *Anal. Chem.*, **45**, 1421 (1973).
- 4) G. Blaise and G. Slodzian, *Surf. Sci.*, **40**, 708 (1973).
- 5) K. Tsunoyama, T. Suzuki and Y. Ohashi, *Japan. J. Appl. Phys.*, **15**, 513 (1976).
- 6) R. Shimizu and T. Ishitani, *Anal. Chem.*, **47**.
- 7) P. Sigmund, *Rev. Roum. Phys.*, **17**, 823, 969, 1079 (1972).
- 8) N. Andersen and P. Sigmund, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **39**, No. 3 (1974).
- 9) H. Liebl, *J. Vac. Sci. & Tech.*, **12**, 385 (1975).
- 10) R. Castaing and J. F. Heinequin, *Ad. in Mass Spectr.*, **5**, 419, Ed. A. Quayle, Institute of Petroloem, London (1972).
- 11) G. Blaise and G. Slodzian, *J. Phys. (Paris)*, **29**, 93 (1960).
- 12) J. M. Schroeder, *Surf. Sci.*, **34**, 571 (1973).
- 13) Z. Sroubek, *Surf. Sci.*, **44**, 47 (1974).
- 14) M. Cini, *Surf. Sci.*, **54**, 71 (1976).