

Title	表面分析における選択スパッタリングに関する基礎的研究-スパッタされた銅ニッケル合金表面のオージェ電子分光法による解析-
Author(s)	佐伯, 登
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/531">https://hdl.handle.net/11094/531</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 表面分析における選択スパッタリング に関する基礎的研究

—— スパッタされた銅ニッケル合金表面の  
オージェ電子分光法による解析 ——

— 1979 —

佐 伯 登

Basic Study on Preferential Sputtering in Surface Analysis

—— Analysis of Sputtered Cu-Ni Alloy Surface by Means of  
Auger Electron Spectroscopy ——

by

Noboru SAEKI

—— 1979 ——

Dedicated to my parents and my wife |

# 目 次

緒 論 .....	1
第1章 電子散乱(二次電子、オージェ電子)を用いた表面分析の現状 .....	3
§ 1.1 緒 言 .....	3
§ 1.2 二次電子放出に関する研究の現状 .....	4
1.2.1 二次電子放出現象 .....	4
1.2.2 低速二次電子のエネルギー分布とその微細構造 .....	7
1.2.3 まとめ .....	9
§ 1.3 オージェ電子分光法(AES)による表面分析 .....	10
1.3.1 AESの原理 .....	10
1.3.2 装置の構成 .....	13
1.3.3 定量分析 .....	15
1.3.4 まとめ .....	18
§ 1.4 表面分析における選択スパッタリングの実験と解析の現状 .....	18
1.4.1 スパッタリング現象 .....	19
1.4.2 表面分析における選択スパッタリング .....	20
1.4.3 表面組成の変化 .....	21
1.4.4 表面変質層 .....	25
1.4.5 まとめ .....	26
§ 1.5 本論文の研究課題 .....	27
第2章 表面分析用阻止電場型エネルギー分析装置の製作 .....	28
§ 2.1 緒 言 .....	28
§ 2.2 測定原理 .....	29
§ 2.3 装置の構成と製作 .....	32
2.3.1 真空排気系と試料回転機構 .....	32
2.3.2 半球形阻止電場型エネルギー分析器 .....	34
2.3.3 電子銃、イオン銃及び周辺電子回路 .....	35
§ 2.4 性 能 .....	37
§ 2.5 測定精度の向上に対する検討 .....	40
§ 2.6 結 言 .....	46
第3章 低速二次電子のエネルギースペクトルの微細構造 .....	47
§ 3.1 緒 言 .....	47
§ 3.2 実験装置と試料作製 .....	47
§ 3.3 測定結果と考察 .....	48
§ 3.4 結 言 .....	51

第4章 表面分析におけるCu-Ni合金の選択スパッタリング	52
§ 4.1 緒言	52
§ 4.2 実験装置と方法	53
§ 4.3 試料の作製	54
§ 4.4 測定条件	56
§ 4.5 表面組成の算出とスパッタ収率比の測定原理	57
4.5.1 表面組成	57
4.5.2 スパッタ収率比	58
§ 4.6 測定結果と考察	59
§ 4.7 結言	64
第5章 選択スパッタリングによる合金表面の変質層	65
§ 5.1 緒言	65
§ 5.2 実験方法	66
§ 5.3 測定結果と考察	67
5.3.1 変質層の厚さ	67
5.3.2 変質層内深さ方向の組成	69
§ 5.4 結言	73
第6章 低温下でのCu-Ni合金の選択スパッタリング	74
§ 6.1 緒言	74
§ 6.2 実験装置	74
§ 6.3 標準試料の作製	77
§ 6.4 測定結果と考察	77
6.4.1 高エネルギーオージェスペクトルによる観測	77
6.4.2 低エネルギーオージェスペクトルによる変質層の評価	80
§ 6.5 結言	83
第7章 高温下でのCu-Ni合金の表面組成	84
§ 7.1 緒言	84
§ 7.2 実験装置	85
§ 7.3 測定結果と考察	86
§ 7.4 結言	89
総括	90
参考文献	93
謝辞	98

## 緒 論

固体表面や界面ないし表面から数原子層までの構造と性質は、電子放出、触媒、腐蝕、摩擦等の機構を解明する上で極めて重要な位置を占めている。また、近年半導体電子工学や表面工学の分野で、薄膜や超LSIの開発に関する研究が進展するにつれて、固体表面の性質を明らかにし、さらに制御する必要性が生じてきた。そして、これらのことが超高真空技術の発展とともに様々な表面分析技術の発達をもたらした。

試料表面の固有の性質を調べるには、先ずその表面が原子的に清浄であることが必要なのはいうまでもない。しかし、通常の試料作製法では表面の酸化や残留ガス等による汚染物質の吸着を避けることができない。このため試料の加熱や低温ぜい性を利用したへき開等による特別な方法が用いられたりするが、実用的には希ガスイオンによるスパッタエッチング法が広く用いられており、極めて有用な手段となっている。また、このスパッタエッチング法は試料表面の清浄化だけでなく、深さ方向の元素分析にも積極的に活用されており、さらに最近では微細加工技術としても注目され、次第に重要性を増しつつある。

しかしながら、表面分析においてこの方法を二種以上の原子からなる合金等の多成分物質に適用した場合、イオン衝撃によるスパッタリング過程がその表面組成にいかなる影響を与えるかという問題が生じる。これは特にオージェ電子分光法等のように表面に敏感で、かつスパッタされた試料表面を分析する方法を用いた場合に極めて顕著となる。多成分試料の構成元素はそれぞれ異ったスパッタ収率をもつことができるので、スパッタ収率の高い元素は表面では少なくなり、その結果試料表面は本来の組成とは異ったものになってしまう。単一元素から構成された物質のスパッタ収率の値からは、多成分試料のスパッタリングによるこの表面組成の変化を予想することはできず、その試料自身に対するスパッタリングの実験データが必要である。しかし、多成分物質については現在得られているものは極めて少ない。これはイオンのエネルギーや衝突する相手の質量の他に、物質の状態図的構成、結合の方向性、さらには試料の温度を付加的なパラメータとして考慮しなければならぬからである。したがって、このように多成分物質については問題が極めて複雑になってくるため、現在のところでは実験的に確かめねばならない状況である。

本論文はスパッタエッチングが合金の表面組成に及ぼす影響を、表面分析に視点をおいて考察し、これによって得られる情報を解析する際に必要な基礎データを得ることを目的としている。以下本論文の構成についての概要を述べる。

先ず第1章では、表面分析におけるスパッタリングの位置づけを行ない、これに伴って生じる選択スパッタリングの問題点とその解明の重要性を指摘し、さらに表面分析に用いられるオージェ電子分光法の概略とその定量法を述べる。次にこれまでに報告されている選択スパッタリングについ

ての実験と解析の現状を概説する。

第2章では、選択スパッタリングの解明のために試作した表面分析用阻止電場型エネルギー分析器の特色と動作原理及び実験装置の構成について述べ、この装置の実験精度向上に対する方法を提案するとともに実験精度の限界に対する検討を行っている。

第3章では、試作分析器の低エネルギー側における高性能特性を利用してアルミニウムからの低速二次電子のエネルギー分布の測定を試み、そのエネルギー分布に微細構造が存在することを確認する。また、この微細構造が表面状態に敏感に影響されることから表面観察の一方法となることを示す。

第4章では、試作したエネルギー分析器によりCu-Ni合金の表面組成のスパッタエッチングに伴う変化と基板に付着したスパッタ膜の組成をin-situにオージェ分析する方法について述べ、これによって選択スパッタリングの存在を実験的に示す。

第5章では、選択スパッタリングに伴って表面領域に変質層が生じていることを指摘し、その解析を行う。また低エネルギー及び高エネルギーオージェスペクトルの測定により変質層内の組成分布の推定を試みる。

第6章では、Cu-Ni合金試料を液体窒素温度にまで冷却した状態での選択スパッタリングの実験結果を示す。また低温下での同時蒸着法で作製された標準試料から得た検量線により、従来より精度よく表面組成が求められることを示す。

第7章では、Cu-Ni合金の高温下での表面組成を第4章で述べたin-situ測定法によりオージェ分析した結果を示し、CuとNiの蒸発温度に大きな差があることを明らかにする。そして、この実験結果と選択スパッタリングとの定性的な関連づけを行なうと共に、今後の課題について示唆する。

総括においては、本論文によって与えられた結果を列挙する。

本論文で使用する略号についてまとめて紹介しておく。

CMA : Cylindrical Mirror Analyser

IMA : Ion probe Micro Analysis

SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy

AES : Auger Electron Spectroscopy

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

EPMA : Electron Probe Micro Analysis



# 第 1 章

## 電子散乱（二次電子、オージェ電子）を用いた表面分析の現状

### § 1.1 緒 言

固体表面の性質を知るために現在では種々な研究手段が用いられている。Table 1-1 にその分類を示す。信号生成の立場から見ればどのような入力によって出力を得るかということになるが、広く用いられている入力としては、大別すると光子、イオン（原子も含む）および電子ということになるであろう。

ここではまず清浄表面が得られたとして、電子ビームをその表面に照射したときどのような信号が得られ、それが固体表面の性質をどのように反映しているのかという観点に立って議論を進めることにする。勿論、いかにして清浄表面を得るかということ自体が固体表面物性にとって基本的な問題であり、とくに広く用いられているイオンスパッターによる表面清浄法は選択スパッタリングをひき起こし、表面組成の変化を伴うので、人工的に作った清浄表面が固体そのものの表面層であるかどうかという問題が残る。この問題については § 1.4 において本論文の研究目的ともあわせて述べることにする。

Table 1-1. Comparison of compositional analysis methods based on physical phenomena.

分析技術	励起源	信号源	検出感度	最小面積	分析不能元素	分析対象深さ	In-depth analysis	特 徴 な ど
イオンマイクロアナリシス (IMA)	イオン	イオン	~50ppd (B in Si)	1~2 $\mu\text{m}^2$	原則としてない	~ $\text{\AA}$	可	[破壊分析] イオン像による偏析分析、微量の定性定量
X線マイクロアナリシス (EPMA)	電子	X線	~0.05%	~ $\mu\text{m}^2$	H~Be	~ $\mu\text{m}$	否	[非破壊分析] X線像による偏析分析
Auger電子分析 (AES)	電子	電子	10~1000 ppm	~ $\mu\text{m}^2$	H, He	~ $\text{\AA}$	可	軽元素に効果大 Escape depth がきわめて小
X線光電子分析 (XPS)	X線	光電子	~%	~10mm $\phi$	H~B	~50 $\text{\AA}$	可	Chemical effect. による状態分析
イオン励起X線分析 (IXA)	イオン	X線	~10ppm	~mm $\phi$	H~Be	<100 $\text{\AA}$	可	軽元素に効果大 制動放射線が少ない
走査形電子顕微鏡 (SEM)	電子	電子	—	<0.1 $\mu\text{m}^2$	—	0.1 $\mu\text{m}$	—	表面の立体的観察
発光分光分析	電子	紫外可視光線	~1 ppm	~3mm $\phi$	ガス	100 $\mu\text{m}$	否	元素分析
けい光X線分析	X線	X線	~10ppm	~15 mm $\phi$	原則としてNa以下、C、O?	100 $\mu\text{m}$	否	元素分析 特殊な状態分析
スパーク形質量分析	電子	イオン	10~100 ppb	~50 $\mu\text{m}^2$	原則としてない	~10 $\mu\text{m}$	否	微量元素分析

## § 1.2 二次電子放出に関する研究の現状

十分な運動エネルギーをもつ電子が固体表面に衝突すると、固体からは二次電子と呼ばれる新しい電子が放出される。衝突した入射電子を一次電子と呼ぶ。この現象はAustin and Starke (1902) によって発見されて以来、二次電子放出として知られている。固体表面に入射した一次電子線の一部は弾性的に散乱され、残りは非弾性的に散乱される。試料の外に散乱により出た電子のうち、試料を離れるとき弾性散乱された電子は可干渉性であり、入射電子のエネルギーに従って高速電子線回折 (HEED) あるいは低速電子線回折 (LEED) 等の回折現象を生じ、固体の結晶構造や欠陥及び表面構造の研究に用いられている。一方、固体内に侵入した入射電子は原子核に束縛された電子 (内殻電子)、プラズモン (自由電子あるいは価電子) およびフォノン等を励起して非弾性的な散乱を繰返しながらそのエネルギーを失なっていくが、このような電子の一部はその過程の途中で固体表面から離脱する。また、入射電子や非弾性散乱電子によってより高いエネルギー準位に励起された固体内の内殻電子は内部二次電子としてエネルギーロスや吸収を受けながら散乱することにより固体内を拡散し、最終的に固体から離れるのに十分なエネルギーをもっている内部二次電子のみが固体表面から脱出する。他方、励起された原子からはX線 (光子) 又はオージェ電子が放出される。オージェ電子については § 1.3 で詳しく述べる。プラズモンは自由電子あるいは価電子の一種の集団運動であり、その物質の表面状態に敏感に反応することが知られているのであるが、その励起あるいは消滅過程において二次電子と密接な関係があることが最近指摘され注目されている。とくにこの効果は低速二次電子のエネルギー分布に影響を与え、微細構造が生じる原因にもなっている。本論文ではこの問題についても実験と解析を試みたので第3章で詳しく考察することにする。以下、二次電子を中心に説明を進めていく。

### 1.2.1 二次電子放出現象

一般に二次電子という用語は一次電子線の照射によって固体表面から真空中に散乱および放出されて集電極に捕集されるすべての電子に対して用いられるが、固体から放出された二次電子は緒言で述べたことから明らかなように、通常そのエネルギーにより3つのグループに分類され、二次電子のエネルギー分布を調べることによってこれらを示すことができる。二次電子のエネルギー分布の測定に関しては多くの実験結果があるが、固体表面に密接に関係するこのようなデータはより信頼性の高い結果を得るために現在も測定が行なわれており、最近の超高真空 (UHV) 技術の発達がこのような研究を行なう上で大きな役割を果しているといっても過言ではない。

Fig. 1-1 にエネルギー  $E_p$  の一次電子によって放出された二次電子の一般的なエネルギー分布を示した。この図によりかなり低いエネルギーの二次電子が大多数を占めていることがわかる。

固体表面から脱出した内部二次電子は便宜上

50 eV以下の運動エネルギーをもっていると考え、これ以下のエネルギーを有する放出電子の全体、すなわち領域Ⅰの部分を実の二次電子と呼んでいる。ⅡとⅢの領域を合わせて背面散乱電子と呼んでいるが、このうちⅡの領域は入射一次電子線が固体内部でエネルギーロスを受けて再び表面から放出された非弾性散乱電子から成り立っていると考えられる。ⅠとⅡとの境

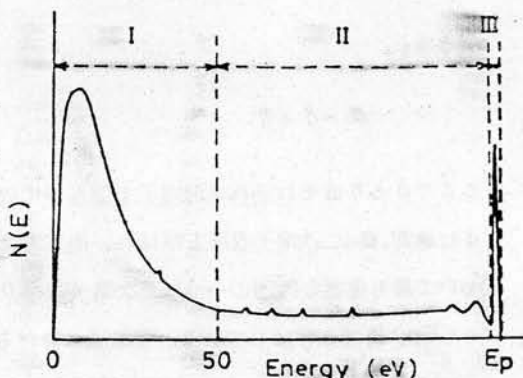


Fig.1.1 Typical shape of secondary electron energy spectrum excited by primary electrons with energy of  $E_p$ .

は従来の習慣に従って一応50 eVということになっているが、これらを厳密に区別することが出来ない。しかし、測定方法によっては固体から励起された真の二次電子と、入射電子線が固体内部でエネルギーロスを受けて放出される電子を区別することも可能である。このような方法による真の二次電子のエネルギー分布の測定結果を第3章で示す。Ⅲの領域は入射電子線が弾性散乱されて固体外に反射されたものである。Ⅰ～Ⅱの領域にかけてなだらかな曲線の上に微細構造や小さなピークが検出される (Lander 1953)。これらは入射電子との相互作用によりエネルギーを得てバンド間遷移した固体内の核外電子によるもの(バンド間遷移ピーク)、価電子の集団的なプラズマ振動を励起させた結果、プラズモンに相当するエネルギーを失って散乱された一次電子によるもの(プラズマロスピーク)及び核外電子をより高いエネルギー準位に励起(イオン化)して、それに相当するエネルギーロスを受けた一次電子によるもの(特性ロスピーク又はイオン化ロスピーク)、さらに§ 1.3で述べるオーージェ遷移によるもの(オーージェピーク)であり、これらのピークが現われるエネルギーは固体を形成している元素固有の値をもつ。バンド間遷移によるピークとオーージェピークは固体の電子レベルに関係した特有のエネルギー位置に出現するので入射一次電子のエネルギーが変化しても移動せず、固体の構成原子にのみ依存する。一方、特性(イオン化)ロスピークやプラズマロスピークの位置は入射電子のエネルギーに対して一定な間隔を保つと考えられるので入射電子のエネルギーを変化させることによりこの領域に現われるピークを生成機構の違いによって区別することができる (Palmerberg 1967)。

二次電子のエネルギー分布の他に重要なものとして、入射電子一個につき放出される電子の総数がある。これは普通、全二次電子放出率と呼ばれ、 $\sigma$  によって表わされる。 $\sigma$  は明らかに入射電子の電流  $i_p$  に対する放出電子の全電流  $i_e$  の比で与えられる。すなわち、

$$\sigma = i_e / i_p \quad (1-1)$$

また、先に述べたことから入射電子のエネルギーが50 eV以上の場合には、次のように書くことも

できる。

$$\sigma = \delta + \eta \quad (1-2)$$

ここで $\delta$ と $\eta$ はそれぞれ入射電子1個当りに放出される真の二次電子数と背面散乱電子数である。 $\delta$ は通常、真の二次電子収率と呼ばれ、他方 $\eta$ は背面散乱係数と名づけられている。二次電子放出において最も重要な特性の一つは二次電子収率 $\sigma$ と入射一次電子のエネルギー $E_p$ との関係であり、 $\sigma(E_p)$ 特性と呼ばれている。多結晶における $\sigma(E_p)$ 特性はBruining(1954)、Kollath(1956)、Dekker(1958)、Hachenberg and Brauer(1959)等により従来までの結果がまとめられており、それらには

Fig. 1-2に示すように、収率の最大値 $\sigma_m$ とそのときの一次電子のエネルギー $E_m$ 及び収率が1になるときのエネルギー $E_I$ 、 $E_{II}$ の値が示されている。一般に $\sigma(E_p)$ 特性は定量的な違いを除くとすべての物質に対して同じような傾向を示す。つまり、低エネルギー一次電子に対して $\sigma$ はほぼ $E_p$ に比例して増加し、 $E_p = E_m$ において $\sigma_m$ の値をとり、更に高エネルギーになると減少する。これは定性的には、入射エネルギーが大きくなるにつれて一次電子は

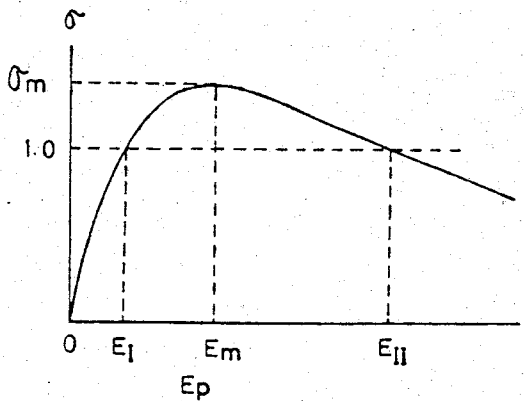


Fig. 1-2  
General shape of the yield curve  
 $\sigma(E_p)$ .

それだけ固体内部により深く侵入し、しかも大部分の二次電子は一次電子の飛程の終りの領域で生成されるため表面に到達するまでに吸収を受け、表面から脱出できる二次電子数が減少することによると説明される。 $\sigma_m$ の値は金属、半導体及び絶縁体によって大体決まっており、金属では $0.5 \leq \sigma_m \leq 1.5$ の比較的せまい範囲にあり、 $E_p$ に対しては $200 \text{ eV} \leq E_m \leq 800 \text{ eV}$ の範囲に殆どの金属がはいる。アルカリ金属、アルカリ土類金属のような軽元素では表面が酸化していないかぎり $0.5 \leq \sigma_m < 1$ であるが、表面が酸化すると一般に大きな値になる。半導体では $1 \leq \sigma_m \leq 3$ 、絶縁体になると非常に大きな範囲をとり、 $2 \leq \sigma_m \leq 23$ である。一般には金属、半導体、絶縁体の順で収率が大きくなるが、金属と半導体の差は少ない。これらのことは定性的にはエネルギー帯構造と表面ポテンシャル障壁 $W$ によって決まる。今、禁止帯エネルギー幅を $E_g$ とすると絶縁体では $E_g$ が大きいので二次電子は殆ど格子振動(フォノン)との相互作用でエネルギーを失うのみで、フォノンによるエネルギーロス为数 $10 \text{ meV}$ 程度であるから電子は十分なエネルギーをもってポテンシャル障壁 $W$ を越えることができる。一方金属においては、二次電子は自由電子との相互作用によりエネルギーを失う。このエネルギーロスは非常に大きく、一回の散乱で半分近くのエネルギー

が失われる。そのため固体表面に達したとき表面のポテンシャル障壁 $W$ を越えるだけのエネルギーを有する電子が少なくなるので収率が小さくなる。半導体に対しては、例えばSiでは $E_g \approx 1.1 \text{ eV}$ 、Geで $E_g \approx 0.7 \text{ eV}$ であり、これらの値以上のエネルギーをもつ二次電子は価電子を $E_g$ だけ高いところの伝導帯へ励起し、エネルギーを失う。このエネルギーロス量はかなり大きいと考えられ、したがって二次電子の収率は大きくならないと予想される。このような定性的な説明に加えて、Fig. 1-2に示す $\sigma(E_p)$ 特性において $\sigma_m$ と $E_m$ で規格化した $\sigma/\sigma_m (E_p/E_m)$ 曲線についてBaroody (1950)、Lye and Dekker (1957)等によって理論的解析が行なわれている。この曲線は放出固体元素に殆ど依存しないことからuniversal yield curveと呼ばれており、Lye and Dekkerの提案した解析結果は実験値とよく一致している。その理論式は、

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = \frac{1}{g_n(Z_m)} \cdot g_n\left(\frac{Z_m \cdot E_p}{E_m}\right) \quad (1-3)$$

$$g_n(Z) = \frac{1 - \exp(-Z^{n+1})}{Z^n}$$

$Z_m$ :  $g_n(z)$ が最大値になるときの $z$ の値

$Z$ : 任意の変数

$n$ : 任意の数 (fitting parameter)

で与えられ、ここで $n = 0.35$ とおくと実験結果をよく説明するuniversal curveが得られる。この曲線は合金においても成立することがThomas and Pattinson (1969)によって確かめられている。二次電子収率の測定は現在でもしばしば行なわれているが、表面状態に敏感であり、特に試料の雰囲気の影響されやすいので注意が必要である。

### 1.2.2 低速二次電子のエネルギー分布とその微細構造

固体表面から放出される二次電子は§ 1.2.1ですでに述べたように、一般にFig. 1-1で示したエネルギー分布をもっている。二次電子のエネルギー分布の測定に関しては多くの実験結果があるが、固体表面に関係の深いこのようなデータはより信頼性のある結果を求めて現在も測定が行なわれている。ここでは、真の二次電子と呼ばれるIの領域を中心に固体内から放出された低速二次電子について述べる。

金属における低速領域の二次電子エネルギー分布の測定については、磁場型の分析器を用いた詳しい結果がKollath (1947)によって報告されている。それによると、金属では低速部分の分布

のピーク位置は $\sim 1.3 - 2.5$  eVの間にあり、半値巾は $\sim 4.6 - 6.1$  eVであることが結論されている。127° 静電偏向型エネルギー分析器を用いて、MoとWについて測定したHarrower (1956)の結果をはじめ多数の人々により測定が行なわれている。特に最近は§ 1.3で述べるように、表面分析法として注目されているオージェ電子分光において阻止電場型の分析器が使用されることが多いが、阻止電極として金属メッシュを使用するため、この金属メッシュより発生する二次電子が測定データの中に入り込む可能性がある(Wei et al 1969, Koshikawa and Shimizu 1973)。メッシュの影響は低速領域で顕著になるにもかかわらずこの影響を考慮に入れて実験結果を得た例は少なく、低速領域の電子分光に対しては信頼性のあるデータが少ないのが現状である。現在までに得られているエネルギー分布に関する知見をまとめると、

- i) 金属からの二次電子のエネルギー分布は入射電子線のエネルギーによって変化しない。
- ii) 半導体及び絶縁体からの二次電子のエネルギー分布は入射電子線のエネルギーによって半値巾とピーク位置が変化する(Palmberg 1967, Whetten and Laponsky 1957)。そして、入射エネルギーが高くなると半値巾が狭くなる。このことは加速エネルギーが高くなると入射電子線の侵入深さが大きくなり、より深いところで二次電子が生成されるため、表面に到達するまでに大きなエネルギーロスを受けて放出される二次電子が多くなるということで説明されている。

低速領域の二次電子のエネルギー分布に真の二次電子のピーク以外に小さなピークが存在することがBeにおいてKallath (1947)により、さらにMoとWにおいてHarrower (1956)によって報告されて以来、最近ではいろいろな物質からこのようなサブ・ピーク等の微細構造が観測される実験結果が数多く報告されている。しかし、先程述べた測定装置の影響等により信頼性の少ないデータもあり、またその解釈についてもまちまちで統一的な取扱いは行なわれていない。二次電子の微細構造はFig. 1-1の領域Iで示したようなuniversal curveと呼ばれる一般的な曲線に重なって現われるものであり、この微細構造が生じる原因についての解釈として、現在のところ次のような3つの励起過程が提案されている。

- i) 固体内電子のバンド間直接遷移(Willis et al 1971, 1972, 1974)
- ii) 固体内電子-プラズモン相互作用(Koch 1970, Jenkins et al 1971, 1973, Henrich 1973, Everhart et al 1976)
- iii) オージェ遷移(Harrower 1956, Scheibner et al 1967, Pattinson et al 1972)

ここではとくに ii) の問題について注目し、その測定例の一つとしてHenrich (1973)の多結晶Alに対する結果をFig. 1-3に示した。図中(a)が低速二次電子のエネルギー分布であり、(b)がその微分曲線 $-dN(E)/dE$ を表わしている。(c)はこの時の弾性、非弾性領域のエネルギー分布を示しており、一連のplasmon loss peakがはっきりと観測される。彼はこのplasmon

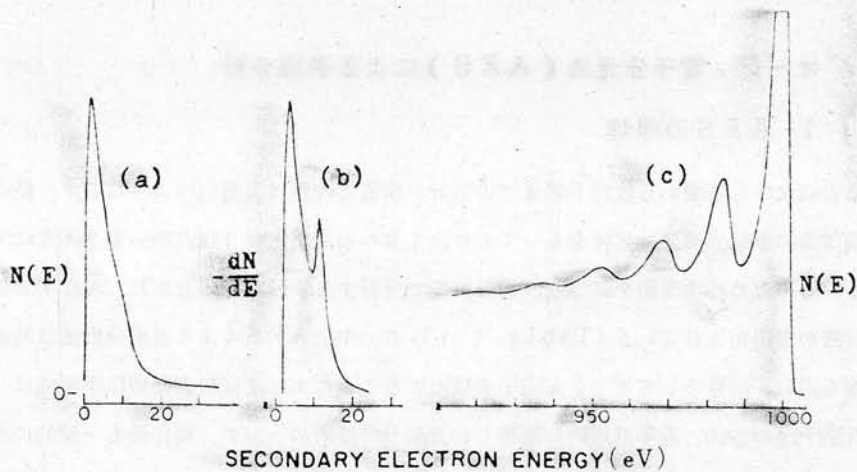


Fig.1-3 Energy spectra of secondary electrons from aluminum  
(from Henrich 1973).

loss energy と低速領域のエネルギー分布に現われる微細構造のエネルギー位置とが仕事関数を考慮するとよく対応すると報告している。このように彼は低速二次電子のエネルギースペクトルを plasmon loss スペクトルと関連させながら測定し、微細構造は Koch や Jenkins が提案している plasmon decay による電子励起に起因するよりも、むしろプラズモン生成によりエネルギーを失った固体内二次電子によって生じているのであると結論している。この測定結果はプラズモンと二次電子との相関関係を見出した最初のものとして注目されたのである。しかし、測定方法として用いられている4枚メッシュを用いた阻止型分析器は後述 (§ 2.1) するように、いわゆるメッシュ効果によってしばしば Fig. 1-3 の結果と類似したエネルギー分布をもたらすことが知られているので、果してプラズモンとの相互作用によるものかどうか疑問視するむきも少なくなかった。メッシュ効果についての説明と検討については第2章で詳しく考察を行なっている。

### 1.2.3 まとめ

二次電子放出の研究について、これまでに報告されている結果をもとに、主として低速領域に重点をおいて概説を行なった。全二次電子放出率 $\sigma$ 及び背面散乱係数 $\eta$ は走査型電子顕微鏡 (SEM) の映像や二次電子増倍管 (EM) の利得に直接関係した物理量であり、またエネルギー分布や放出角度分布等は二次電子の固体内での励起、散乱、脱出過程を反映したものである。したがって、これらの値は二次電子の放出過程を研究する上で物理的に重要であるだけでなく、実用的にも極めて有用であることを述べた。

## § 1.3 オージェ電子分光法 (AES) による表面分析

### 1.3.1 AESの原理

固体の表面ないし表面から数原子層までの部分の構造と性質は表面物性のみならず、特に半導体、薄膜、触媒等の分野で重要な意味をもっており、工業への応用という観点から最近非常に関心を集めている。このために表面層を高感度、高分解能で分析する手段が必要とされ、現在すでに種々の表面分析法が実用化されている (Table 1-1)。この中でAESによる表面分析法は励起源として電子線を用い、信号としてオージェ電子を検出することによって試料表面の化学組成についての元素分析を行うものであり、近年飛躍的に進歩した表面分析技術の一つで、現在最も一般的に用いられており、その応用範囲も急速に広がりつつある。この分析法の特色としては、他の分析方法 (例えばイオンを用いた信号励起であるイオンプローブマイクロアナライザーなど) に比べて、とくに非破壊分析であること、および表面組成についての定量分析が比較的容易であることが挙げられる。従って、本研究の主目的であるスパッターされた合金表面の化学組成を正確に知る上では最も適した分析法であることはいうまでもない。

以下では、AESについて原理、装置および定量分析法等を中心にして説明を行う。

オージェ効果と呼ばれる現象は1925年M. P. Augerによって発見された (Auger 1925, 1975)。彼はウィルソン霧箱を用いてX線による希ガスの電離を研究中に、光電子の軌跡の他に、それと起点を同じくする電子の軌跡が1本ないし3本共存する場面があることを確認し、軌跡の性質からそれが原子から放出された電子によるものであるとして、複合光電効果と名づけ、その機構を明らかにした。現在では粒子線励起により同様な機構で放出される電子をすべてオージェ電子と呼んでいる。

Fig. 1-4は入射電子によって引き起こされる原子の励起とその結果もたらされる2つの異なるde-excitationの過程についての原理図である。入射電子によって原子が励起され、K準位がイオン化されて空孔になったとすると外側の準位のshell電子 (図ではL準位の電子) がこの空孔をうめるわけであるが、この時shell電子の遷移に伴うエネルギーは図の(a)と(b)で示されるように他の電子の励起又は光子の放出のいずれかの形で放出され、エネルギーが保存されることになる。前者の過程を経て放

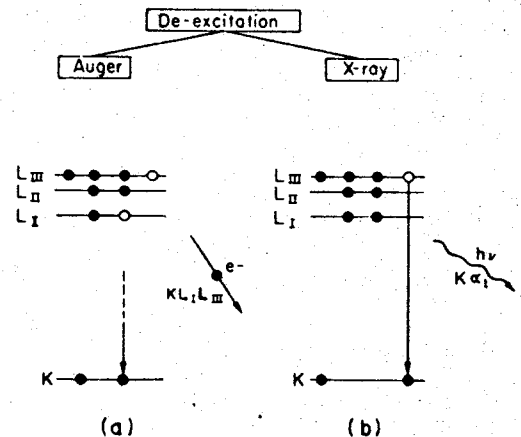


Fig.1-4 Energy level diagram representing deexcitations by (a) Auger electron emission and (b) X-ray fluorescence.



出される電子が、いわゆるオージェ電子であり、後者の場合に放出される光子は特性X線としてX線マイクロアナライザー(XMA又はEPMA)や軟X線出現電圧法(APS)の信号源となっている。

準位Wに空孔をつくる確率、すなわちイオン化断面積 $\sigma$ はMott and Massey (1949)が求めた式にWorthington and Tomlin (1956)の値を用いて得られた次式が広く用いられている。

$$\sigma E_w^2 = 1.3 \times 10^{-13} b (1/U) \ell_n \left\{ 4 U / [1.65 + 2.35 \exp(1-U)] \right\} [cm(eV)^2]$$

$$U = E_p / E_w \quad (1-4)$$

ここで、bはK準位に対して $b=0.35$ 、L準位に対しては $b=0.25$ を用いる。この形をFig.1-5に示す。この図では $U=2\sim3$ で最大値となっているが、実際には励起源として固体内で散乱されて反射した電子も考慮しなければならないので、 $U=2.5\sim6$ で最も効率がよいと考えられている。

内殻に空準位が生じた際、光子が放出される確率、すなわちfluorescent yield  $\omega$ はBurhop (1952)により次式で与えられている。

$$\omega = (1 + \alpha Z^{-4})^{-1} \quad (1-5)$$

ここで、 $\alpha$ はK準位がイオン化された場合は $\alpha = 1.12 \times 10^6$ 、L準位の場合には $\alpha = 6.4 \times 10^7$ を用いる。Zは原子番号である。オージェ電子放出過程と光子放出過程は互いに排反事象なので、Auger yieldをaとすると次式で表される関係が成立する。

$$a = 1 - \omega \quad (1-6)$$

Fig. 1-6 にK準位に対するfluorescent yieldとAuger yieldの関係を示した。オージェ電子が生成される確率と特性X線が放出される確率には相補的な関係があることがわかり、特に軽元素においてオージェ電子の生成確率が高いことが理解できる。

一般に空準位W、この空孔をうめる外側の準位X、オージェ電子が生成される準位Yとして、各

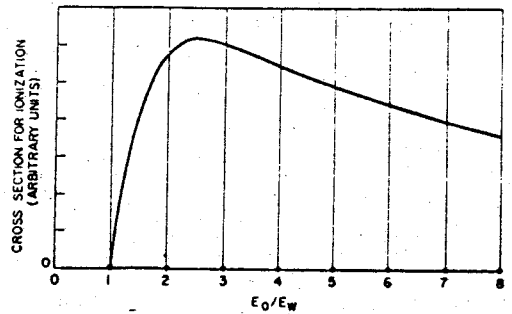


Fig. 1-5 | Variation of the ionization cross section with the ratio of incidence energy  $E_0$  to the level energy  $E_w$  (from Bishop and Riviere 1969).

準位のエネルギーを  $E_w, E_x, E_y$  で示すとオージェ電子のエネルギー  $E_{wxy}$  は次式となる。

$$E_{wxy}(Z) = E_w(Z) - E_x(Z) - E_y(Z - \Delta) - \phi \quad (1-7)$$

ここで、 $Z$  は原子番号、 $\phi$  は試料の仕事関数で、 $\Delta$  はイオン化に伴う正電荷の効果に起因するもので原理的には  $\Delta = 1$  とおかれるが、実験によれば  $\Delta \approx 1/2 \sim 3/4$  の間の値をとるとされている。実際に測定されるエネルギーは、エネルギー分析器の仕事関数を  $\phi_A$  とすれば更に  $-(\phi_A - \phi)$  の項が上式に加わることになり、(1-7)式は一般的には、

$$E_{wxy} = E_w - E_x - E_y - \phi_A \quad (1-8)$$

という形で表わされ、試料の仕事関数  $\phi$  には影響されなくなる。通常  $E_w, E_x, E_y$  の値は X 線の実験結果から各元素について得られており、またオージェ電子のエネルギーも計算値、実測値が豊富に報告されているので、 $E_{wxy}$  を測定することによって元素の同定が可能となる (Palmborg et al 1972)。オージェ電子は実際には、試料内において他の過程で励起された電子や入射電子が、非弾性散乱によりエネルギーを失った背面散乱電子等からなる二次電子のエネルギー分布の大きなバックグラウンド上に小さなピークとして現われるので、これを検出するには二次電子のエネルギー分析が必要となる。このように電子分光法によりオージェ電子を検出し元素分析を行なうのが AES である。

AES で一般的に利用するオージェ電子の運動エネルギーは通常数 10 ~ 2000 eV であり、このようなエネルギー領域の電子は固体内部において非弾性散乱されやすく、励起時のエネルギーを失ってしまう確率が高い。これを表わすものが脱出深さ (escape depth)  $\lambda$  と呼ばれる物理量である。いま、エネルギー  $E$  の電子  $N_0$  個が厚さ  $z$  の固体に入射したとする。  $N(z)$  個の電子がエネルギー  $E$  を保ったままこの固体を通過したとすると、指数減衰側が成立すると仮定して、一般に次のような関係が得られる。

$$N(z) = N_0 \cdot \exp(-z/\lambda) \quad (1-9)$$

Fig. 1-7 は Tracy (1972) がまとめた各エネルギーにおける電子の脱出深さ  $\lambda$  の実測値を示したものである (Palmborg 1973, Chang 1974)。約 70 eV 付近では  $\lambda$  は極小値

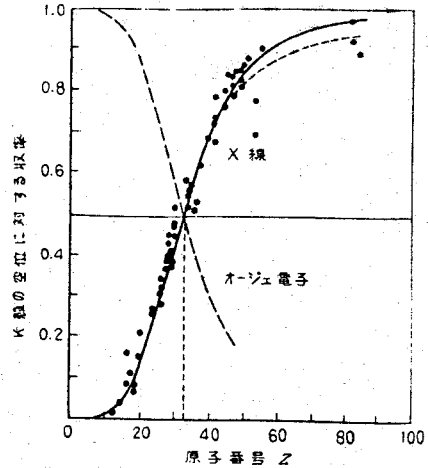


Fig.1-6: X-ray and Auger electron emission probabilities of K-L transition (after Burhop 1952).

となり、これより低速領域でも高速領域でも  $\lambda$  は大きくなり、大体、数  $10 \sim 2000 \text{ eV}$  の範囲内では  $\lambda \approx 4 \sim 20 \text{ \AA}$  程度である。このことが AES をして表面分析を可能ならしめている理由である。 $\lambda$  は図から明らかなように通過する物質に対する依存性を顕著に示さない。この脱出深さは定量分析を行なう上で重要な補正係数の一つでもある。低速領域で  $\lambda$  が大きくなる理由は、低速電子は固体内電子と衝突するが、衝突後電子はフェルミ準位以上のエネルギーを維持していなければならない

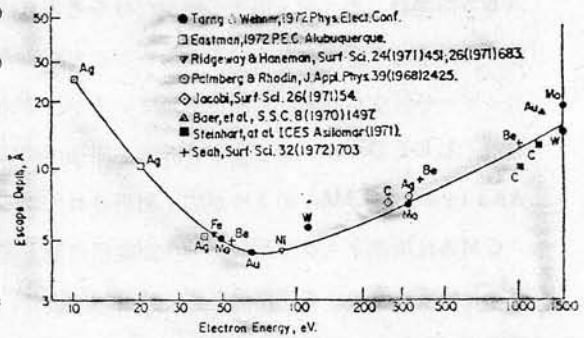


Fig. 1-7 Auger electron escape depths against energy for various materials (from Palmberg 1973).

いので、低速ではその分だけ衝突確率が小さくなっていくからである。このことは低速領域の電子の平均自由行程を精密測定すると、固体のバンド構造についての情報が得られることを示唆しており、これに基づいて低速電子線の薄膜透過の実験により、バンド構造との対応も議論されている (Kanter 1970)。

次に AES の実験的研究の推移について述べる。オージェ電子が表面研究の有力な手段となりうることを実験的に示したのは Lander (1953) の報告が最初であり、オージェ効果が発見されて以後約 30 年ぶりである。彼は二次電子のエネルギー分布の測定によりオージェピークを検出し、これが表面上の不純物元素に敏感であり、とくに軽元素の検出に対しては電子線励起による AES が適していると指摘している。しかし、表面研究への利用が一般化しはじめたのは、Tharp et al (1967) により改造された Germer 型の LEED 装置でも AES が可能であることが示されてからである。さらに Harris (1968) や Weber et al (1967) により、エネルギー分布  $N(E)$  を電氣的に微分するという手法が導入され、エネルギー分布の微分スペクトル  $dN/dE$  を得ることによってオージェピークの検出能力が飛躍的に向上することが明らかにされて、このことが以後の AES の発展の大きな原動力になった。このようないきさつから現在、通常のオージェスペクトルは微分形で示されている。

### 1.3.2 装置の構成

AES 装置は、通常表面汚染や電子線照射による解離吸着等の影響を考慮して、 $10^{-9} \text{ Torr}$  台以下のオイルフリーな超高真空装置内に組み込まれ、基本的にはオージェ電子励起用の加速電圧  $200 \sim 3000 \text{ V}$  程度の電子銃と電子のエネルギースペクトルを得るためのエネルギー分析器によって構成されている。ここでは AES の心臓部であるエネルギー分析器について述べる。

エネルギー分析器としては一般に  $S/N$  比、分解能、感度が高く使いやすいことが要求されるが、AES の場合、オージェ電子の検出だけを考えれば分解能は 1% 以下であればよく、使いやすさ、感度等が重要な要素となる。このようなことから AES においては取扱い、構造の簡単な静電型エネルギー分析法が一般的に用いられているが、その中でも半球型グリッドメッシュを用いた阻止電場型 (LEED-オージェ型) 分析器と同軸円筒鏡型分析器 (Cylindrical Mirror Analyser: CMA) の 2 つが広く利用されている。

CMA は現在オージェスペクトル測定用に最も多く使用されているもので、2 つの同軸円筒型電極より成り立っている静電偏向型の分析器であり、静電場によって粒子の軌跡を偏向させて、ある特定のエネルギーの粒子のみを集束させる。同様なものに、平行平板型、 $127^\circ$  セクター型、球型などがあるが、2 重集束型で検出立体角も比較的大きいので透過率が高く ( $\sim 10\%$ )、構造が簡単であることから CMA がよく用いられている (Palmborg et al 1969)。この分析器はバンドパスフィルターとしての役割を果たすため  $S/N$  比が大きいため高速のエネルギー掃引が可能であり、またオージェ分析用としては十分な分解能 ( $\sim 0.5\%$ ) をもっている。

しかしながら、本研究の主目的に対して、先ず (1) 二次電子エネルギー分布の正確な測定と (2) 選択スパッターを解明するための同時測定を行うことが必要である。CMA は、通常 15 eV 以下の低速二次電子の測定には不適當であって正確な知見を得ることが困難である。更に、(2) ではスパッターされた原子が分析器内に付着するため、CMA はその検出感度が高い反面、このような付着物に対して極めて敏感であり、測定する上で大きな障害となる。一方、阻止電場型分析器はこのような付着物には極めて鈍感であり、元素分析を行なう上では殆ど影響を蒙らない。この長所はとくに第 7 章で述べる高温状態での表面組成を調べる上では重要な役割を果たす。

以上のような観点から、本研究においては阻止電場型分析器を採用することにした。とくに二次電子のエネルギー分布の正確な測定を行なうために一連の考察を行い、改良を施すことによって所期の目的を達することが出来た。これについては第 2 章で詳しく述べることにする。

阻止電場型エネルギー分析器は、AES の初期の頃には LEED 装置と共用してオージェスペクトルを得るための測定装置として広く使用された (Tharp et al 1967, Palmborg 1967, Weber et al 1967)。この型の分析器では LEED パターンも観測できるので、表面構造と表面物質との相関が得やすいこと等の長所があり、現在でも研究用として広く用いられている。しかし、原理的にあるエネルギー以上の電子総てを捕集するハイパスフィルターとして作用するため、どうしても CMA に比べて  $S/N$  比が悪く、検出感度が低いため測定に長時間を要するという欠点がある。Fig. 1-8 にこの基本形の一例を示す。ここで設定エネルギー  $E = eV$  でのコレクター電流  $I_c(E)$  は、

$$I_C(E) = \int_E^{\infty} N(E') dE' \quad (1-10)$$

となる。この場合、雑音はショット雑音で、雑音電流  $I_N$  は、バンド幅  $B = \frac{1}{\tau}$  ( $\tau$ : 時定数)、電子電荷  $e$  として次式が与えられる。

$$I_N = \sqrt{2eI_C B} \quad (1-11)$$

通常、コレクターの内面には蛍光物質が塗付され、蛍光スクリーンになっている。各グリットメッシュの電子透過率は普通80%程度である。動作原理等の詳しいことは第2章で述べる。

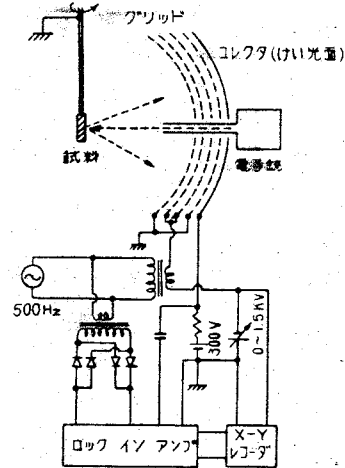


Fig.1-8 Schematic diagram for the LEED-Auger apparatus.

### 1.3.3 定量分析

AESの定量法については多くの考え方が提案されているが(Palmborg et al 1972, Sear 1973, Meyer et al 1974, Chang 1975, Ranke et al 1975)、十分に確立されているとは言い難い。また絶対測定は非常に難しく実用的なものは殆ど得られていないのが現状である。その主な理由は、AESが固体の極めて薄い表面層に敏感であるため標準試料を作製することが難しいことと、定量分析に必要な後述する補正係数が正確に得られていないことによる。ここではPalmborg et al (1972)およびChang (1975)によって与えられている解析結果を中心に、AESの定量分析法に対する基本について述べる。

定量分析を行うには先ず観測されたオージェ電子の信号強度を、試料表面上の対応する元素の濃度に関係づけなければならない。Epのエネギーをもつ一次電子が試料に入射したとする。問題は元素 $\alpha$ におけるXYZオージェ遷移により生成され、試料面より放出されるオージェ電子の数を求めることになる。ここで、オージェ電子も二次電子と同様、入射電子によって直接生成されるものと、背面散乱電子によって生成されるものがあることに注意する必要がある。表面から放出される全オージェ電子数は次式で与えられる(Palmborg et al 1972)。

$$I_{\alpha, XYZ} = \frac{1}{2\pi} \int_{\Omega} \int_{E_x}^{E_p} \int_0^{\infty} I(E, Z) r_{\alpha, XYZ} \sigma_{\alpha, X}(E) \cdot \exp\{-z/\lambda^{\beta}(E_{\alpha, XYZ}) \cos \theta\} n_{\alpha}(z) dz dE d\Omega \quad (1-12)$$

ここで、 $I(E, Z)$  は深さ  $Z$  においてエネルギー  $E$  をもっている入射一次電子数であり、 $\sigma_{\alpha, X}(E)$  は元素  $\alpha$  の単位  $X$  が空孔になる確率、すなわち単位  $X$  のイオン化断面積である。 $r_{\alpha, XYZ}$  は励起された  $\alpha$  原子が  $XYZ$  オージェ遷移によって緩和する確率、すなわち § 1.3.2 の (1-6) 式で与えられた  $(1-\omega)$  に対応する物理量である。 $\lambda^{\beta}(E_{\alpha}, XYZ)$  はこの  $XYZ$  オージェ電子の matrix  $\beta$  における mean free path である。 $n_{\alpha}(Z)$  は元素  $\alpha$  の深さ  $Z$  における原子濃度である。

$$\int_{E_x}^{E_p} I(E, Z) \sigma_{\alpha, X}(E) r_{\alpha, XYZ} dE \quad (1-13)$$

はオージェ電子励起関数を与え、最後の指数項はオージェ電子の固体内での脱出過程における強度の減衰、すなわち吸収補正を表わしている。ここで  $\theta$  は試料表面の垂線に対するオージェ電子の脱出角である。

さらに生成されるオージェ電子には入射電子によるものと、背面散乱電子によるものがあることに注目し、これを考慮するために (1-12) 式中の  $I(E, Z)$  を、

$$I(E, Z) = I_P + I_B(E, 0) \quad (1-14)$$

とにおいて、入射電子  $I_P$  と背面散乱電子  $I_B(E, 0)$  とに分けて考えると、背面散乱係数  $r_{\alpha}^{\beta}(E_p, E_x)$  による補正項を含んだ式がオージェ強度として次のように与えられる。

$$I_{\alpha, XYZ} = T \cos \theta \lambda^{\beta}(E_{\alpha}, XYZ) r_{\alpha, XYZ} n_{\alpha} I_P \sigma_{\alpha, X}(E_p) \{1 + r_{\alpha}^{\beta}(E_p, E_x)\} \quad (1-15)$$

ここで、深さ方向の濃度分布  $n_{\alpha}(Z)$  はオージェ電子の有効分析深さ  $\Delta Z$  の範囲内で一様であると考えられる。すなわち、 $n_{\alpha}(Z) = n_{\alpha} = \text{const.}$  とおいたが、或いは  $n_{\alpha}$  を  $\Delta Z$  の範囲内における平均濃度と考えてもよい。

$$\text{さらに、} \quad r_{\alpha}^{\beta}(E_p, E_x) = \frac{1}{I_P \sigma_{\alpha, X}(E_p)} \int_{E_x}^{E_p} I_B(E, 0) \sigma_{\alpha, X}(E) dE \quad (1-16)$$

$T$  : エネルギー分析器の透過率

である。

次に (1-15) 式をもとにして原子濃度  $n_{\alpha}$  を求めることにする。

まず、試料に存在する特定の元素について、その標準試料 (standard sample) と試料からのオージェ電子強度をそれぞれ同一測定条件下で測定してその比をとると、(1-15) 式により直

ちにその元素の濃度比が次式のように求められる。

$$\frac{n_{\alpha}}{n_{\alpha}^{\text{std}}} = \frac{I_{\alpha, \text{XYZ}}}{I_{\alpha, \text{XYZ}}^{\text{std}}} \cdot \frac{\lambda^{\text{std}}(E_{\alpha, \text{XYZ}}) \{1 + r_{\alpha}^{\text{std}}(E_p, E_x)\}}{\lambda^{\beta}(E_{\alpha, \text{XYZ}}) \{1 + r_{\alpha}^{\beta}(E_p, E_x)\}} \quad (1-17)$$

したがって、それぞれのmatrixに対するmean free pathおよび背面散乱係数が与えられれば、オージェ強度比を測定することにより対応する元素の濃度比が厳密に求められることがわかる。しかし、これらの補正係数を正確に与えることは現在のところ極めて困難であるので、実際にはChang (1975)によって提案された次に述べるような、より実用的で手軽な定量分析法が最もよく利用されている。

この方法は、オージェ信号の相対強度比から原子濃度を求めるものである。すなわち、i原子のオージェ信号強度を $A_i$ とする時、i原子の濃度 $X_i$ は、

$$X_i = \frac{\omega_i A_i}{\sum_j \omega_j A_j} \quad (1-18)$$

として求められる。ここで、 $\omega_i$ はChang (1975)によってinverse Auger sensitivity factorと名付けられている係数であり、同一条件下で純粋な物質を測定した時に得られるオージェ信号強度を $I_i^0$ とし、適当に選んだ基準とする元素の純試料のオージェ強度を $I_s^0$ として次式で定義されるものである。

$$\omega_i^0 = \frac{I_s^0}{I_i^0} \quad (1-19)$$

通常は $\omega_i = \omega_i^0$ と仮定して用いられている。しかし、一般的にはこの仮定はmatrix effectを無視したことになり有効とはいえなくなる。具体的には厳密な(1-17)式に示されているmean free pathや背面散乱係数による補正項を無視してしまったことに相当し、さらにmatrixの違いによるオージェスペクトルの形状やエネルギー位置の変化についても当然考慮していないことになる。Chang (1975)はSiの92 eVオージェピークを基準として、種々の元素に対するこの $\omega_i^0$ についての測定結果を報告しているが、彼によれば(1-18)式を用いたこのような方法による定量分析の精度は±20%程度であるとしている。ところが特別な場合、例えばCu-Ni合金のように原子番号が隣り合った元素どうしで構成されている物質では、背面散乱係数やmean free pathが殆ど等しいために、これらのmatrix依存性が無視でき、さらにオージェ電子のエネルギーも近い値を互いにもっており、chemical effect等も生じないことから、測定結果を補正しなくても(1-18)式を用いて、(1-17)式に相当するような±数%程度という精度の高い測定を行なうことも可能である。このような意味でCu-Ni合金はAESによる定

量分析にとって極めて好都合な物質であるといえる。本研究でCu-Ni合金を取扱った大きな理由はまさにこの利点に注目したことにある。

AESの定量分析がまだ確立したと言えない理由の一つは固体表面の標準試料を作製するのが困難なことであったが、最近同時蒸着法により2種の元素を任意の濃度にした試料を作ることが試みられている(後藤他 1976)。それによると、試料台を液体窒素温度近くに冷却して標準試料を作製すればバルク内部と表面の濃度が等しくなって任意の既知表面組成をもつ固体表面の標準試料が作製できることを示しており、今後このような方法を用いることにより定量分析の精度がより一層向上すると考えられる。

#### 1.3.4 ま と め

オージェ電子は原子の内殻準位にのみ関係した元素固有のエネルギーをもっており、その脱出深さは4~20 Å程度である。このことがAESをして表面分析を可能ならしめている理由である。オージェスペクトルは元素のエネルギーレベルに関係したもので、元素の結合状態の違いがスペクトルに現われ、結合状態についての情報、いわゆる化学効果(Chemical effect)が観測される(Haas et al 1970)。しかし、この化学効果を調べるという点では、AESは本質的に3つの内殻準位が関与しているため化学効果の現われ方も複雑になり、1つのレベルのみが関与するX線光電子分光法(XPS)に一步をゆずる。AESが今日非常に注目を集めているのは、表面分析法としてすぐれているということだけでなく、定量的な知見が得られるということにある。この定量分析を実現する上で重要ないくつかの物理量について述べ、とくに背面散乱電子によるオージェ電子生成についての正確な知見が不可欠であることを指摘した。そして、現在行われている半定量的な分析法についてふれ、その精度が±20%程度であることを述べた。

#### §1.4 表面分析における選択スパッタリングの実験と解析の現状

イオン衝撃による固体表面のスパッタリング現象は薄膜作製や微細加工の分野だけでなく、表面分析においてもスパッタエッチング法として試料表面の清浄化や深さ方向の組成分析を行なうために広く利用されており、現在では不可欠な表面処理技術の一つとなっている。しかし実際には入射イオンの固体表面層での振舞いやスパッタリング現象が試料の表面組成に及ぼす影響等がまだ十分に理解されていないために実験結果が誤って解釈される恐れがしばしば存在する。一方、このようなスパッタリング現象自体を明らかにするために、逆に表面分析法が利用されており、スパッタリング現象の解明と表面分析法の確立とは互いに表裏一体の関係となっているのが現状である。

ここでは表面分析におけるスパッタエッチングの問題点について選択スパッタリングを中心にその実験と解析結果の現状を述べるとともに本論文の目的もあわせて明らかにしていく。



### 1.4.1 スパッタリング現象

固体試料表面に数10eV~数10keV程度に加速されたイオンビームを照射すると、入射イオンは固体内原子との力学的相互作用による弾性散乱と試料内原子に付随する電子との相互作用による非弾性散乱の衝突過程を経て方向変化やエネルギー損失を受けながら試料内部に侵入し、ついには試料内で停止するか、それ以前に背面散乱されて固体表面から出ていく。イオンは電子に比べて質量で $10^3\sim 10^6$ 倍重く、運動量では $10^2\sim 10^4$ 倍も大きいので、イオンビームの固体内での散乱過程は電子ビームの場合と非常に異なり、Fig

1-9に示すように多くの特徴ある現象が観察される。試料原子は入射イオンとの弾性散乱の結果、運動量を貰い受け、その運動エネルギーが結晶格子のあるポテンシャル壁(通常金属では $5\sim 25$ eV)を超えるのに十分な時は、その試料原子は格子点からはじき出され、そしてはじき出された原子はさらに近くの試料原子と順次衝突を重ねることにより、いくつかの衝突鎖ができてカスケード(cascade)をなす。その結果試料内には入射イオンの軌道に沿って多くの変位原子が生じ、格子欠陥(lattice defect)や損傷(damage)が作られる。この衝突カスケードが試料表面に達した時、表面近傍の変位原子の運動エネルギーの試料面に対する垂直方向成分が原子の結合エネルギー(通常金属では $1\sim 10$ eV)を超えていれば、その原子は表面から真空中に放出される。これがスパッタリングと呼ばれる現象であり、また変位原子によって引き起こされる現象を総称してknock-on効果と呼び、このうち試料原子が内部に向かって変位していく現象をknock-in効果と呼んでいる。

入射イオン1個当りの放出原子数で定義されるスパッタ収率(sputtering yield)は $10^{-1}\sim 10$ atoms/ion程度で、その放出原子の運動エネルギーは数10eV以下のものが大部分である。また放出粒子の大部分は中性原子であるが、 $10^{-2}\sim 10\%$ 程度は二次イオンと呼ばれるイオン化した粒子も含まれており、これはIMAやSIMS等の表面分析法に利用されている。一方、入射イオンや試料原子は非弾性衝突により励起されたり結晶内電子がたたき出されたりして、その結果試料表面から光子(可視、赤外、紫外光やX線)や二次電子が放出される。

このスパッタリング現象を表面処理技術として表面分析の分野で積極的に利用するのがスパッタエッチングであり、また加工技術として利用するのがイオンビーム加工である。イオンビームの照

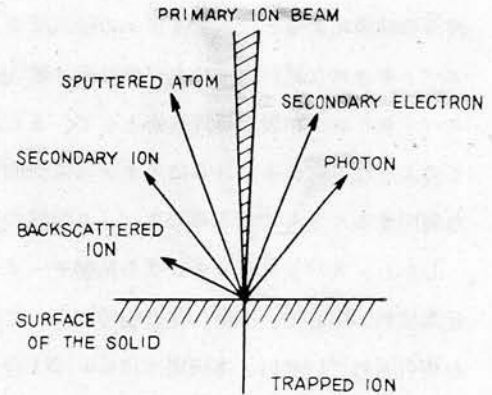


Fig. 1-9 Interaction of ion beam with solid surface.

射により試料表面の原子が順次はぎ取られていくので、一様なビームを試料表面上の一点に固定して時間に対して分析を行なうと、照射時間はイオン電流密度とスパッタリング収率を知ることによってスパッタエッチングされた深さに変換され、結果として深さ方向の分析が可能となるのである。このように数10eV~数10keVのイオンビームを用いて試料表面を削り取る場合、その相互作用の深さ領域すなわち加工変質層は数 $\text{\AA}$ ~数100 $\text{\AA}$ 程度と考えられ、一般の機械加工に比べて極めて浅く、さらにエッチングされた深さの精度も数 $\text{\AA}$ 程度で制御できる可能性を備えている。このことは、例えばIshitani et al (1974)のモンテ・カルロ計算の結果がよく示している。彼らの結果によると、入射イオンの侵入深さは4keVの $\text{Ar}^+$ イオンで数10 $\text{\AA}$ 程度が得られており、スパッタされた試料原子の大部分は深さ数 $\text{\AA}$ 程度の表面層内から発生していることが示されている。スパッタリングが表面処理技術として、また精密加工技術として特に注目されている理由の一つはこのような点にある。さらにイオンは電氣的に任意のエネルギーに加速でき、ビームとして細く絞り偏向することもできるのでスパッタ領域の選択が容易であるという特徴もかねそなえている。

しかし、スパッタエッチングの基礎データとなるスパッタリング収率だけを見ても、一般に単一元素試料が中心で、合金、化合物等についてのスパッタリング収率の測定は極めて不十分な結果しか報告されていない。本研究ではCu-Ni合金のスパッタリング収率の測定を試み、後述する選択スパッタリングとの関連をより明確にするように努めた。一般に、このような合金や化合物のような二種以上の元素から構成されている多成分物質をスパッターした場合、構成元素のスパッタリング収率の違いから選択スパッタリングと呼ばれる現象が生じることが報告されている。例えば、Cu-Ni合金においてはスパッターするに従って、次第に表面組成はNi-richになり、やがてある一定の組成のところで平衡状態を保つ。したがってこの表面組成はbulk組成とは当然異なり、深さ方向の濃度が表面近傍と内部とは大きく異なることが予想されている。このような選択スパッタリングの機構やそれによって生じた表面層(表面変質層-altered layer-としばしば呼ばれる)については未だ十分解明されていなかった。本研究ではこれらについてとくにCu-Ni合金をとり上げ、より正確な測定ならびに解析を試み、その結果を第4章以下に詳しく述べている。

#### 1.4.2 表面分析における選択スパッタリング

スパッタエッチング法は $\text{Ar}^+$ や $\text{Xe}^+$ などの希ガスイオンを試料表面に照射した時に生じるスパッタリング現象を利用して、試料表面から原子をはじき飛ばしながら試料表面を削り取る方法である。これは単一元素からなる単層および多層構造を有する試料の表面分析においては試料表面の清浄化や層構造の分析に対して極めて有効な手法である。しかし、試料の酸化等による化学状態の変化によって例えばTable 1-2に示すようにスパッタリング収率が大きく異なるため、エッチング深さの精度が著しく悪くなり注意しなければならない。このことは他の化合物や合金についても同様で

Table 1-2 (from Wehner 1975).

あるが、さらに次のような大きな問題点がスパッタエッチング法には存在する。例えば、合金や化合物のような二種以上の元素からなる多成分試料にこれを施した場合、そのイオンの侵入深さ程度に相当した表面変質層が形成され、試料の種類によってはこのスパッタされた試料の表面組成がスパッタする前の表面組成と異なってしまふことがある。これは個々の構成元素のスパッタリング収率に違いがあるために生じるもので選択スパッタリングと呼ばれ、特にAESやESCAのように検出深さがイオン衝撃によって生じる表面変質層

Oxide	Y (total atoms/ion) for oxide	Y (atoms/ion) for metal
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	3.2
MgO	1.1	8.1
MoO <sub>3</sub>	9.8	2.8
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.8	1.8
SiO <sub>2</sub>	3.1	2.1
SnO <sub>2</sub>	15.5	6.5
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.6	1.6
TiO <sub>2</sub>	1.1	2.1
UO <sub>2</sub>	3.4	2.4
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12.3	2.3
WO <sub>3</sub>	9.6	2.6
ZrO <sub>2</sub>	2.3	2.3

の深さと同程度、又はそれよりも極めて浅い値をもち、かつスパッタされた後の試料表面を非破壊で測定するような方法で表面組成や深さ方向の組成分析を行なう場合に極めて重要な問題となる。すなわち、スパッタリングによって表面組成が変化するために、真の表面組成や深さ方向の組成分布を得ることができなくなる恐れが生じる。このように選択スパッタリングの問題はAESやESCA等の表面分析法が真の意味での定量分析法として確立されるために是非とも解決されなければならない重要な意味を含んでいる。

試料表面をイオンビームで衝撃しはじめると表面変質層が形成され、スパッタされる表面の組成が次第に最初のものとは異なってきて、やがて表面組成は定常状態に達し、一定の値に落ちつく。この定常状態では、スパッタされて飛び出ていく粒子の個々の元素の割合は、スパッタされる試料の表面組成と等しくはならず、試料内部のバルク組成と同じになる。これは後に述べる解析で明らかにされ、実験でも確かめられている。このような点だけを考慮するとスパッタリングによって放出された粒子を分析するIMA(あるいはSIMS)は試料の内部組成のみを反映しているものといえる。したがって、IMAとAES等他の表面分析法によって得られた結果を相互に比較する場合には特に注意しなければならない。

### 1.4.3 表面組成の変化

イオン衝撃による多成分試料の表面組成の変化、すなわち選択スパッタリングに関する実験は、1970年頃まではあまり報告されておらず、その後Tarnag and Wehner(1971)やShimizu et al(1973)のCu-Ni合金についての実験が報告されて以後急速に活発な議論が行なわれるようになった。

多成分試料のスパッタリングにおいて選択スパッタリングによる表面組成の変化を最初に指摘したのはGilliam(1959)である。彼はCu<sub>3</sub>Au、Ag-Pd合金の薄膜試料を~5keVの希ガスイオンで衝撃し、電子顕微鏡による透過回折パターンの観察を行ない、試料表面から数原子層内の組成比が内部のものとは異なっていることを報告している。イオンビームの照射を行なうと、Cu<sub>3</sub>Auは表面でAuが多くなり、更に照射を続けるとある一定の組成比に達する。表面のAuの濃度はイオンの入射エネルギーが高くなる程低くなり、更に組成比が変化している深さは軽いイオン(He<sup>+</sup>で40~80Å)の方が重イオン(Xe<sup>+</sup>で30~40Å)の場合より深くなっている。またAg-Pd系合

合金では、スパッターリングによってPdの濃度が低下したことも報告している。Patterson et al (1967)はNi-Cr系合金を試料としてスパッタされた表面とスパッタによって生成された薄膜の組成をXMAによって測定し、種々のバルク組成に対してスパッタ薄膜の組成がほぼバルクと等しくなっていることを確かめ、一方スパッタされた試料の表面近傍ではCrの濃度が高くなっていたと報告している。Anderson (1969)は光放出分光法を用いて、CuとAgの微結晶から成る合金のスパッタリングを調べ、放出される原子の組成比Ag/Cuが試料のバルク組成比と等しくなって定常状態に到達するまでに、1μに相当する厚さをスパッタエッチングによって取除かねばならなかったと報告している。Quinto et al (1971)はCu-Ni合金系の組成に対するオージェピーク強度の測定において、イオン衝撃を行なうとCuが選択的に取り除かれ、その深さは8Å以下であると報告している。Henrich et al (1974)はAESを用いて、MgOとAuの微細粒子(<50Å)から成る混合物のイオン照射による組成変化を調べ、Auのオージェピークが最初の $1/20$ にまで減少して定常状態が達成されることを確認し、平衡に達するまでの時間は約50Åの厚さをスパッタしたことに相当すると報告している。Wehner (1975)はスパッタリングに関する総合報告で、これまでの実験結果をまとめて、TiCやMgOのような単純な化合物では選択スパッタリングはあまり生じず(Palmerberg 1973)、一方TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO等のような複雑な物質では表面に金属成分が多くなり、さらに合金に対しては選択スパッタリングによって表面組成が顕著に変化すると述べている。このように選択スパッタリングは試料によって複雑に異なり、統一的に取扱うことの難しさを含んでいる。

表面分析の観点から選択スパッタリングについての定量的な実験を最初に行なったのはTarnag and Wehner (1971)である。彼らはCu-Ni合金(コンスタンタン)表面のイオン衝撃による組成変化を高エネルギー側に現われるCu(920eV)とNi(716eV)のオージェピーク強度の比較によって照射イオンのエネルギーの関数として観察した。その結果をFig. 1-10に引用する。試料表面の組成比Cu/Niは、Arイオンのエネルギーが200eV以上では1.2のバルク組成比から0.75にまで急激に変化している。これはCuのスパッタリング収率がNiより約1.6倍高くなっているためであるとし、この値は純試料の場合の収率比と偶然にも等しくなっていると報告している。またイオンのエネルギーが低くなると、表面はさらにCuが少なくなり、CuとNiのスパ

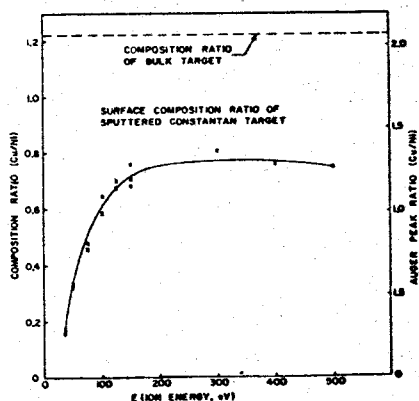


Fig. 1-10 Composition of 55% Cu-45% Ni (Constantan) target surface after Ar-ion bombardment of various energies (from Tarnag and Wehner 1971).

スパッタリング収率比は7以上の値になっている。同様な傾向はMo-AuやMo-Al系試料に対しても確認されており (Tarng and Wehner 1972)、このようなスパッタリング収率比の入射イオンエネルギーに対する依存性は定性的な傾向としては、それぞれの純試料に対するスパッタリング収率の大小関係から説明されている。

Shimizu et al (1973)は、同じようなCu-Ni合金系のAr<sup>+</sup>イオン (E<sub>0</sub> = 500 eV) 照射による表面組成の変化をAESで測定し、Fig. 1-11に示すようにバルク組成と定常状態での表面組成との関係を実験的に求め、簡単な解析を行なっている。彼らはイオン照射によって表面の第一層からのみ試料原子がスパッタされ、その跡にはバルク組成を有する新しい表面が現われるものと仮定して、定常状態での表面組成を推定した。彼らの解析によると表面の原子濃度の変化は次式で与えられる。

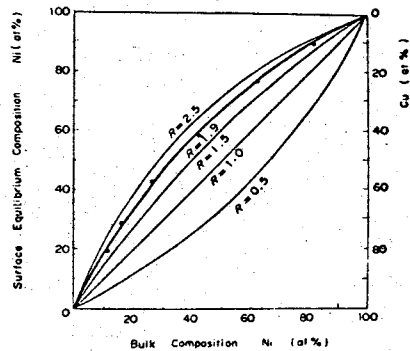


Fig.1-11 Relation between the surface equilibrium composition of Cu-Ni alloys after enough Ar ion bombardment (from Shimizu et al 1973).

$$\frac{dm}{dt} = (-mr + mra + nsa) \frac{dI}{dt} \quad (1-20)$$

ここで、Iは試料表面に単位面積当り入射するイオンの個数である。他のパラメータは、Table 1-3 にまとめた。イオン電流密度が一定な実験条件では  $\frac{dI}{dt}$  = 一定となる。定常状態での表面組成  $m$  (equilibrium) は、 $\frac{dm}{dt} = 0$  とおくことにより  $m + n = 1$  の関係を使って次のように求められる。

$$\frac{n(\text{equilibrium})}{m(\text{equilibrium})} = \frac{rb}{sa} \quad (1-21)$$

ただし、 $R = \frac{r}{s}$  である。Fig. 1-11において  $R = 1.9$  とおくと実験結果とよく一致することがわかる。この値は先程述べた Tarng et al (1971) が求めた値とほぼ一致しており、それぞれの純試料で実験的に得られているスパッタリング収率比とも

Table 1-3 Parameters for eq. (1-20)

Metal	Bulk composition (atomic %)	Surface composition (atomic %)	Sputtering yield (atoms/ion)
Ni	a	m	r
Cu	b	n	s

大体一致していることは興味深い (Wehner 1975)。Shimizu et al (1973) の結果は選択スパッタリングによる表面組成の変化を解析的に初めて取扱った点で大きな意義があるが、しかし、時間に対する過渡的な表面組成の変化に迄は解析が及んでいない。

Braun and Føber (1975) も同じように AES で Ag-Cu 合金系について表面組成がスパッタエッチングによってバルク組成から変化し、Ag に比べてスパッタ収率の低い Cu の表面濃度が高くなると報告している。Shimizu et al や Braun et al はいずれも試料作製において、流水中でのエメリー紙による機械的研磨や超高真空中でのへき開という方法によって、スパッタ前の表面組成はバルク組成を保っているという仮定のもとに議論を進めている。しかしながら、この仮定には Pons et al (1975) が指摘したように疑問の余地があり、仮定が成立しなければ全く逆の結論となってしまう恐れがある。すなわち、スパッタリングによって表面組成が変化を受けるのではなく、スパッタ前の表面組成がすでにバルク組成と異なったものに変化しているのであり、スパッタエッチングを行なうことによって作製時の表面層が取り除かれて初めてバルク組成をもつ新しい表面が現われ、したがって選択スパッタリングは生じていないと解釈することもできるのである。特に Cu-Ni 合金については構成元素の原子番号の差が 1 だけしか違わない完全固溶体であり、原子半径にも殆ど差がない点を考えると実験で観測されるような顕著な選択スパッタリングが生じることを推察することが困難である。また、Cu-Ni 合金はオージェ電子放出の基礎過程について両元素の性質が似かよっているので AES による定量的な解析が容易であり、さらに触媒の方面でも関係が深いこと等の点で極めて興味深い試料である。このようなことに注目して、Shimizu and Saeki (1977) はもっと簡単な手法で選択スパッタリングの存在が証明でき、かつ選択スパッタリングに関係なく、試料作製に対する仮定もせずに表面組成が直接求められる方法を考えだし、この方法を Cu-Ni 合金試料に適用して選択スパッタリングの存在を実験的に証明した。これはイオン衝撃された試料表面だけでなく、スパッタリングで放出された粒子によって基板上に形成された薄膜も *in-situ* に AES で分析できる方法であり、試料表面の代わりにスパッタされた粒子を分析する SIMS と似た機能を AES に兼ね備えさせたものである。もし、それぞれの構成元素のオージェピーク強度比が試料とスパッタ薄膜で等しくなっておれば、選択スパッタリングは生じておらず、反対に異なれば明らかに選択スパッタリングが起きていることになる。スパッタ粒子は表面組成が定常状態に達すれば、バルク組成に等しくなることが (1-21) 式から簡単に推察でき、実験的にも Saeki and Shimizu (1978) によって証明されているので、このバルク組成に対するオージェピーク強度に基づいて表面組成が求められるようになり、これまでに述べた選択スパッタリングの表面分析に与える問題が解決されたのである。

#### 1.4.4 表面変質層

試料表面が加速イオンで十分に衝撃されると § 1.4.1 でも述べたようにイオンの侵入深さ程度に相当したある厚さをもつ変質層 (altered layer) がイオンの atomic mixing 作用によって表面近傍に形成されることが数多くの人達により指摘されている (Gillam 1959, MacDonald and Haneman 1966, Quinto et al 1971)。この変質層内では入射イオンの軌道に沿って格子欠陥や損傷が生じており、特に多成分試料では選択スパッタリングの影響によってバルクと異なった組成となっていると考えられ、この厚さを推定する試みが Ho et al (1976, 1977), Chu et al (1976), Goto et al (1978) らによって行なわれている。ここでは二元合金表面での選択スパッタリングについて Ho et al (1976) が提案している解析的な取扱いを紹介する。彼らは厚さ  $\delta$  をもつ変質層の概念を選択スパッタリング現象に導入することにより、Shimizu et al (1973) が提案した § 1.4.3 の (1-20) 式を拡張し、表面濃度のイオン照射時間に対する変化を記述する式を次のように求めた。

$$\frac{d}{dt} (N\delta m) = J \left[ S_A \frac{N}{N_A} m c + S_B \frac{N}{N_B} (1-m) C - S_A \frac{N}{N_A} m \right] \quad (1-22)$$

ここで、各パラメータは Table 1-4 にまとめられている。変質層内での平均組成  $m(t)$  は適当な初期条件を用いて次のようになる。

$$m(t) = \left[ C_0 - k\tau C(x) \right] e^{-t/\tau} + k\tau C(x) \quad (1-23)$$

$$\frac{1}{\tau} \equiv \frac{J}{\delta} \left[ \frac{S_A}{N_A} - \left( \frac{S_A}{N_A} - \frac{S_B}{N_B} \right) C(x) \right]$$

$$k \equiv \frac{J}{\delta} \frac{S_B}{N_B}$$

Table 1-4

- $N$  : Average atomic density of the alloy
- $N_A$  : Atomic density of pure A, B materials
- $S_A$  : Sputtering yields of A, B atoms
- $S_B$  : Sputtering yields of A, B atoms
- $J$  : Flux of the sputtering ions
- $\delta$  : Thickness of the altered layer
- $c(x)$  : Atomic concentration in the bulk at a depth  $x$

これにより表面組成の時間的変化が説明でき、また定常状態での表面組成比は、

$$\frac{m_\infty}{1-m_\infty} = \frac{S_B}{S_A} \cdot \frac{N_A}{N_B} \cdot \frac{C}{1-C} \quad (1-24)$$

となって Shimizu et al (1973) が得たものと一致する。

$S_A$ ,  $S_B$  を実験的に求め、表面組成の時間的変化に対する測定結果と (1-23) 式との比較から変質層の厚さが求められる。彼らはこのモデルを Cu-Ni 合金系と Ag-Au 合金系に適用し、表面変質層の厚さとしてそれぞれ  $20 \sim 30 \text{ \AA}$ 、 $15 \sim 30 \text{ \AA}$  の値を得ている。

一方 Chu et al (1976) は AES と ISS を併用して Al-Cu 合金系について  $X_{e^+}$  イオンに対して  $300\text{\AA}$  程度の厚さの変質層が生じていることを報告しており、彼らは Ho et al のモデルで無視されているイオン衝撃に起因した構成元素の拡散の影響が無視できない程相当大きく存在しており、選択スパッタリングはこのような二次的な要因によって生じている可能性があることを指摘している。そこで Koshikawa et al (1977) は選択スパッタリングに与える構成元素の拡散の効果を調べるために、Cu-Ni 合金系の試料を液体窒素温度程度に冷却しながらイオン衝撃を行ない、常温の場合と同じ結果になったことを報告している。このことから彼らは、拡散が選択スパッタリングを支配しているとは考えられないと結論し、また変質層の厚さは低温下でも常温と同様に約  $15\text{\AA}$  程度であると推論している。Saeki and Shimizu (1978) も Ho et al (1976) と同じ解析方法に従って変質層の厚さを推定し、 $15\text{\AA}$  程度の値を得ている。これまでは変質層の平均的な組成について述べてきたが、最近ではこの層内での深さ方向の組成分布を推定する試みが数多く報告されている。Helms and Yu (1975) は Cu-Ni 合金について高エネルギー側に現われるオージェ信号から得られる表面組成と低エネルギー側からの表面組成とを比較するとオージェ電子の脱出深さが異なることから両者に違いがあり、脱出深さが浅い低エネルギー側から得られた Ni の濃度が高くなっていると指摘している。さらに、Watanabe et al (1976, 1977) や Saeki and Shimizu (1978) はこのオージェ電子の脱出深さの違いを利用して変質層内での深さ方向組成プロファイルを求める試みを行なっている。また Ling et al (1978) は UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy : 紫外線光電子分光法) を用いて Cu-Ni 合金のアニーリングによる表面組成の変化を調べ、深さ方向の組成が一様に変化しておらず振動しながらバルク組成に近づいているという結果を得ている。

#### 1.4.5 ま と め

イオン衝撃による多成分試料の表面組成の変化はある特定の元素の選択スパッタリングによって生じ、これは表面組成の定量分析に極めて大きな影響を及ぼすことを示した。この選択スパッタリングはイオンのエネルギーが低くなる程顕著に現われる傾向をもつが、まだ選択スパッタリングの性質について予測できる一般的な法則は現在のところ得られておらず、実験的に確めるしか方法がないことを指摘した。様々な試料において生じるこの現象の実験的な説明は表面分析に対する定量的な基盤を与えるものであり、イオン衝撃下の固体表面での複雑な衝突過程を理解する上でも重要な手がかりを与えるものであることを述べた。



## §1.5 本論文の研究課題

以上に述べたことを背景として、本論文が取扱うべき課題について個条書きにすると以下のようになる。

### 1. 二次電子のエネルギー分布における微細構造の確認とその解釈

#### 1-1 現状における問題点と課題

- (1) 半球阻止型エネルギー分析器における擬似信号効果と微細構造との分離
- (2) 半球阻止型エネルギー分析器の試作および測定回路の改良
- (3) Al 清浄表面からの二次電子エネルギー分布の精密測定
- (4) エネルギーロススペクトルの *in-situ* 測定による二次電子エネルギー分布の微細構造の解釈

#### 1-2 上記課題へのアプローチ

- (1) 半球阻止型エネルギー分析器による高精度オージェ分析装置の製作
- (2) 長時間観測における信頼性の向上のための高安定電子ビームおよびイオンビームコントローラーの設計試作
- (3) 新しい試料台移動機構の試作

### 2. Cu-Ni 合金における選択スパッタリングの存在の有無の確認とその解明

#### 2-1 現状における問題点と課題

- (1) イオン衝撃前の試料の表面から内部にわたって濃度分布が均一であるという仮定の確認、あるいはこのような仮定を必要としない新しい測定方法の開発
- (2) イオンビーム照射に伴う内部からの表面への拡散の影響の検討
- (3) 選択スパッタリングに伴う表面組成変化および表面変質層の解釈

#### 2-2 上記課題へのアプローチ

- (1) 二軸回転機構を有する試料台の設計製作
- (2) この回転機構により、スパッタされた試料表面の組成ならびにスパッタ付着膜の *in-situ* オージェ分析を行なう新しい方法による選択スパッタリングの観測
- (3) 低温下での試料の選択スパッタリングの観察
- (4) 従来提案されている *atomic mixing zone* と表面変質層との相関関係についての考察

## 第 2 章

### 表面分析用阻止電場型エネルギー分析装置の製作

#### § 2.1 緒 言

固体表面の現象を調べようとする場合、その物質固有の性質を反映した信号を検出しなければならない。例えば、一次電子線の入射によって生成される二次電子に注目すると、固体表面からは真の二次電子と称せられる低速二次電子、オージェ電子、構成原子の電離およびプラズモン励起に参与した電子、弾性散乱電子等が放出され情報源となる。これらはそれぞれ異なったエネルギーを有しているのでエネルギー分析することにより、それぞれの信号を区別して取り出すことができる。

一般に電子等の荷電粒子のエネルギーを分析する方法には大別して次の2つがある。

- I) あるエネルギー以上をもつ粒子のみが電極に到達できるような阻止電場を用いる方法。
- II) 電場又は磁場による粒子の偏向を利用する方法。

阻止電場法は二次電子放出の研究に使用されており、固体表面研究用に Scheibner et al (1960) によって後段加速型の LEED 装置が開発されて以来、LEED 併用型のオージェ電子分光用として活用され、表面現象の解明に大きな貢献をしてきたが、Sar-el (1967) によって静電場による偏向を利用した円筒型エネルギー分析器 (CMA) に対する理論的・実験的評価が与えられて以来、現在ではこの CMA がオージェ分析機器の主流をなしつつあると言っても過言ではない。オージェ電子分光法による表面分析についてのみ考えると、偏向型の方が阻止電場型に比べて感度、分解能、 $S/N$  比とも高くできるので測定の迅速化という点で有利であるが、その機構上限られた空間内に放出された信号のみを検出することからオージェ強度の絶対測定が難しく、定量測定に難点があるほか製作が難しいことも挙げられる。さらに、静電偏向型の分析器では  $\frac{\Delta E}{E} = \text{一定}$  であることからエネルギー分布やオージェ強度を定量的に求めようとする場合、得られた結果を補正する必要があり、また、低速領域 (0 ~ 約 50 eV) においては感度の低下や、その池の影響によってエネルギー分布に顕著な歪が生じることになる。一方、阻止電場型エネルギー分析器では LEED による表面構造も観察できる以外に、比較的構造及び取り扱いが簡単で製作しやすいわりに高い分解能が得られること、検出立体角を最大  $2\pi$  (ステラジアン) にまですることができることから二次電子放出率やオージェ電子の絶対強度の測定が可能であり定電性の面で有利であることが大きな特色となっている。また構造上 working space を大きくとれるので測定においていろいろな工夫ができることも魅力の一つと言える。しかし、阻止電場型エネルギー分析器は阻止電極として通常 3 ~ 4 枚の金属網を用いるためどうしても金属網から発生する二次電子等の stray 電子の影響によって好ましくない測定結果を生じる。このことは Wei et al (1969) によって指摘されている。

にもかかわらず、通常のオージェ電子分光ではこの効果は無視して測定している。これはオージェスペクトルが生じる数10～数100eVの領域ではこの影響が小さいためであるが、一方、特に低速二次電子の領域ではこの効果は無視することができず、エネルギー分布の歪となって現われる。しかし、このような装置自身の影響を軽減できる方法(sample-bias modulation法)がPalmberg(1967)によって考案されており、この方法を用いて低速領域のエネルギー分布も歪をあまり蒙ることなく測定することができる。

このように阻止電場型エネルギー分析器は今なお固体表面研究用として棄て去り難い利点を有していることから、我々もこのような分析器を製作した。

上に述べたように、電子線を用いて固体表面の性質を調べる場合に背面散乱電子は、その固体に関する重要な情報をもっている。このことから弾性散乱電子も含めたエネルギーロススペクトルは表面研究に広く利用されており、装置の面では阻止電場型エネルギー分析器はこのような研究に簡単に適用できるという利点を有している。しかし、通常の4枚グリッドを用いた阻止型エネルギー分析器による弾性散乱電子のエネルギースペクトルの観測において、そのピークが低エネルギー側にtailをひきstructureまたは擬似ピークが存在することが知られており、この効果によって得られたスペクトルからエネルギーロスその他を調べる際に誤って解釈する恐れが生じる。

Taylor(1969)はこの効果が分析器の阻止電極間の電場の歪によって、試料から第1グリッドを通過する際に電子が角変方向に拡がりを受けるために生じると考えて、第1グリッドと第2グリッドの間隔を広げることによってその歪を実効的に減少させ、歪の少ない弾性散乱ピークが得られ、分解能も改善されると報告している。我々もこのことを実験で確認し、さらに上で述べた阻止電極間の電場の歪のほかに電子銃のdrift tubeによる阻止電場の乱れも弾性散乱電子のエネルギースペクトルに歪を与えていることを明らかにした(Saeki, Shimizu and Hashimoto 1976)。

## § 2.2 測定原理

阻止電場型分析器によるエネルギー測定の原理図をFig. 2-1(a)に示す。今、未知なるエネルギー分布 $N(E)$ を持つ、電子線が矢印のように金属網のグリッド $G_1$ に向かって垂直に入射した場合、阻止グリッド $G_2$ に印加されている阻止電圧 $V$ によるポテンシャル障壁のために電子は減速されて、エネルギー $E \leq eV$ の電子はこの障壁を通過することができず、 $E \geq eV$ の電子のみが通過でき、コレクター $C$ によって捕集されてコレクター電流 $I$ となる。即ち、一種のハイパスフィルターを構成しており、その様子がFig. 2-1(b)に示されている。したがってコレクター電流 $I$ は、

$$I(V) = \int_{E=eV}^{\infty} N(E) dE \quad (2-1)$$

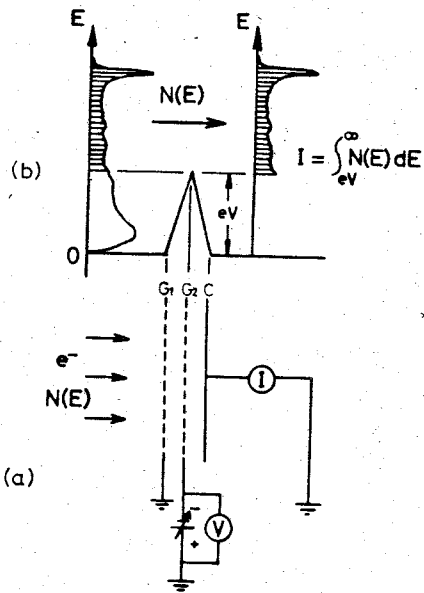


Fig. 2-1 Schematic representation of energy analysis with retarding field.

2-2 に示すような構造になっており、曲率半径の異なる4枚の球形の金属網G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>, G<sub>4</sub> と、

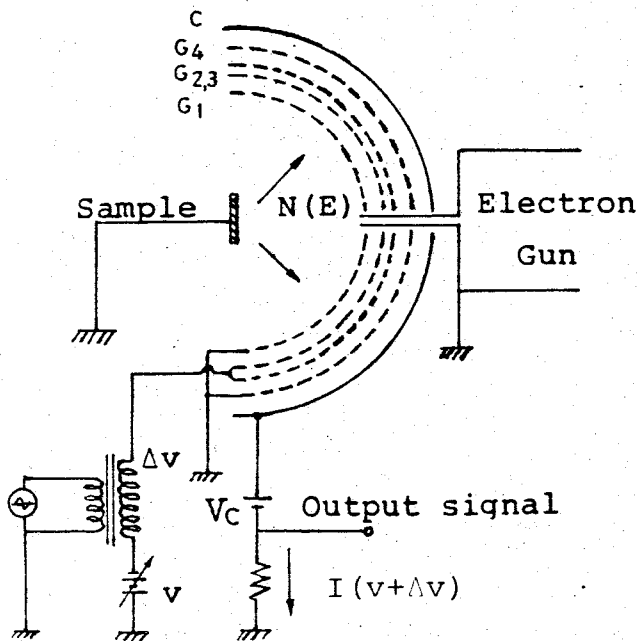


Fig. 2-2 Construction of conventional retarding field type energy analyser.

のように積分型の特性になる。これからエネルギー分布N(E)を求めるためにはI(V)をVで微分すればよいことがわかる。これを行なう方法には次のような方法がある。

- (イ) 図式的に行なう。
- (ロ) 阻止電圧Vに微小交流電圧ΔVを重畳してそれによるIの微小変動分ΔIをlock-in amp.等の位相敏感検波器で検出する。

初期の二次電子の測定においては、(イ)の方法が広く使用されていたが、精度が悪いため、現在では殆ど(ロ)の方法が用いられている。ここでは(ロ)の方法について述べる。

阻止電場型エネルギー分析器の実際の構成は、Fig. 2-1(a)のような形でなく、Fig.

その外側にある金属球Cとから成っている。G<sub>1</sub>は試料近傍を自由空間とするための電極であり通常接地されている。G<sub>2</sub>とG<sub>3</sub>はG<sub>1</sub>との間に放射状阻止電場をつくるための阻止電極であり、これには阻止電圧Vと微小交流変調電圧ΔVが加えられ、この領域で電子の全運動エネルギー  $E = \frac{1}{2} m (V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)$  が分析される。阻止電極に2枚の球面電極が使用されるのはpotentialのしみ出しによる放射状阻止電場の乱れを防ぎ、G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub> 間にdrift空間をつくることによって、より高い分解能を得るためである (Taylor 1969)。金属球Cは阻止電極を通過した電子を捕集するためのコレクターであり、正の電圧V<sub>c</sub>が印加される。G<sub>4</sub>はG<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>とCとの間のもれ容量による静電誘導のためにG<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>に加えた交流変調信号がコレクターCに混入して出力信号に加わることをないようにするための静電シールドとコレクターCの電子捕集効率の向上の働きをしており、普通接地されている。

今、阻止電圧Vに角速度ωなる正弦波の微小交流電圧ΔV = A sin ωtを重畳すると、コレクターに流れる電流I(V+ΔV)はVの近傍でTaylor展開されて、

$$I(V+\Delta V) = I(V) + I'(V)\Delta V + \frac{1}{2!} I''(V)\Delta V^2 + \frac{1}{3!} I'''(V)\Delta V^3 + \dots \quad (2-2)$$

となる。又、I(V) = N(E)なので(2-2)式は次のようになる。

$$I(V+\Delta V) = I(V) + N(E)A \sin \omega t + \left(\frac{dN}{dE}\right) \frac{A^2}{2!} \left(\frac{1 - \cos 2\omega t}{2}\right) + \left(\frac{d^2N}{dE^2}\right) \frac{A^3}{3!} \left(\frac{3 \sin \omega t - \sin 3\omega t}{4}\right) + \dots \quad (2-3)$$

そこで、コレクター電流Iのうち角速度ωの基本波成分と2ωの第2高調波成分を信号として取り出すと、それぞれの振巾K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>は、

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= A \left[ N(E) \right]_{E=eV} + \frac{A^3}{8} \left[ \frac{d^2N}{dE^2} \right]_{E=eV} + \frac{A^5}{192} \left[ \frac{d^4N}{dE^4} \right]_{E=eV} + \dots \\ K_2 &= \frac{A^2}{4} \left[ \frac{dN}{dE} \right]_{E=eV} + \frac{A^4}{48} \left[ \frac{d^3N}{dE^3} \right]_{E=eV} + \frac{A^6}{1536} \left[ \frac{d^5N}{dE^5} \right]_{E=eV} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (2-4)$$

となり、さらにAが十分に小さければ(2-4)式のK<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>で第2項以下を無視することができる。ここで、Aの値は実際には0.1~20Vである。したがって、基本波成分の振巾K<sub>1</sub>からエネルギー分布関数N(E)が第2高調波成分の振巾K<sub>2</sub>からはエネルギー分布の微分形  $\frac{dN}{dE}$  が測定でき、二次電子及びオージェ電子分光に用いることができる。(2-4)式の第2項以下は、測定において誤差として信号の中に混入する。以上から明らかなように、N(E)及び  $\frac{dN}{dE}$  を求めるには、微小交流電圧を変調信号として阻止電圧に重畳しコレクターに流れる電流を抵抗によって電圧に変換し、このうちの基本波及び第2高調波の信号成分を同期増幅器で取り出し、同期検波してその出力を測定すればよ

いことがわかる。これはlock-in amp.によって行なわれる。

## § 2.3 装置の構成と製作

### 2-3-1 真空排気系と試料回転機構

真空容器は日本真空技術社製のものを使用した。材質はすべてステナイト系ステンレスで、継手の部分は主にアルミfoilガスケットで真空封じされている。

排気系はrotary pump, sorption pump, Ti-getter pump on pump (20ℓ/sec) で構成されており、併用又は単独で用いて真空排気する。

測定系を真空容器に入れて全体を約250℃、6時間程度bakingして脱ガスすると、 $2 \times 10^{-9}$  Torr程度の到達真空度が得られ、実験中の真空度は $3 \sim 5 \times 10^{-9}$  Torrである。真空度はBayard-Alpert型のスードイオンゲージを用い全圧測定によった。

試料回転機構及び試料ホルダーの図をFig. 2-3に示す。

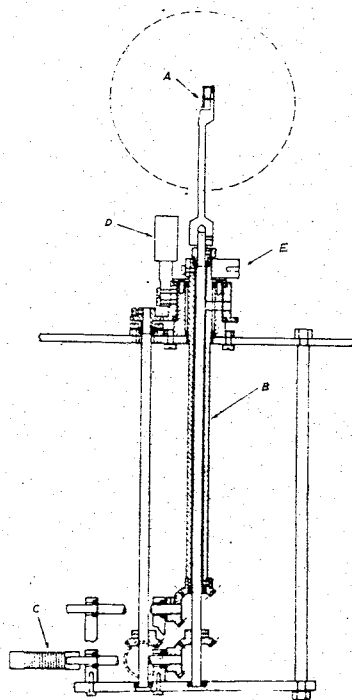


Fig. 2-3 Schematic of the crystal goniometer and manipulator: A, sample; B sample holder axis; C, bellows to connect between manipulator and the rod which introduces rotation to the sample holder; D, a supporter of the Faraday cup; E, other sample holder which is rotated around two axes can be attached at this part.

試料はAの部分に取り付けられ、試料ホルダーは真空外から連続的に360°回転することができる。さらに、試料ホルダーの後にあるタングステンフィラメントによって試料を加熱できるようになっている。又、Eの部分に真空容器外から二軸回転可能な試料ホルダーを取り付けることができる。

このような機構の試料ホルダーについては、第4章で詳しくのべる。Dの部分もA軸のまわりに回転できるようになっており、ここにチャンネル型二次電子増倍管やエネルギー分析器を取り付け、二次電子やオーージェ電子の放出角度分布が測定できるようになっているが、本研究では使用していない。しかしこのような装置を用いて放出角度分布を測定することは、二次電子やオーージェ電子の放出機構の解明とオーージェ電子分光の定量性を検討する上で今後の残された課題である。

Cは真空容器外から回転を導入するときのジョイントで、ベローズを使用している。

真空排気系及び試料回転機構の詳しい報告は越川(1973)が行なっている。

本研究で改善された点は、

1. ion pumpの排気速度が $20\text{ l/sec}$ と小さいため試料を $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度加熱すると試料ホルダー等の加熱による脱ガスのため真空度が $10^{-7}\sim 10^{-6}\text{ Torr}$ にまで悪くなったが、これまで使用していなかったためフラッシュにステンレス製の液体窒素トラップを取り付け、これによって試料を $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱しても $10^{-8}\text{ Torr}$ 程度の真空度で実験できるようになった。
2. リークバルブの部分にArガスボンベとバリアブルリークバルブを取り付けたことにより、chamber内への任意の分圧のArガスの導入が容易になり、試料表面のArイオンスパッタリング処理を迅速化できた。
3. ヴェルジャーを滑車で吊り下げ、上下に動かせるようにして、ヴェルジャーの脱着を容易にした。

以上のような改善によって実験を迅速化することができた。実験装置の外観をFig. 2-4に示す。

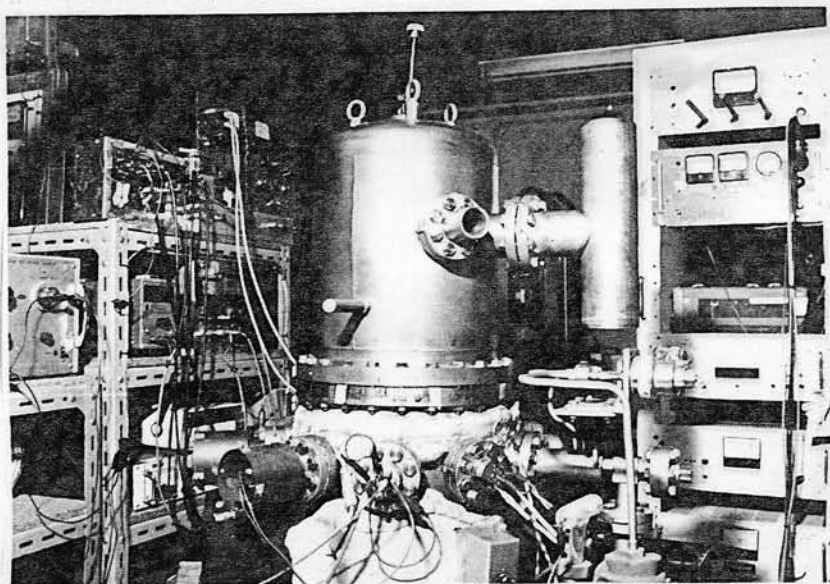


Fig. 2-4 Outside view of the experimental apparatus.



## 2・3・2 半球形阻止電場型エネルギー分析器

阻止電場型分析器の製作において特に注意を要する部分は、阻止電極として用いる同心球の金属網の整形であり、この真円度と組立精度が分析器のエネルギー分解能やエネルギーの測定精度に直接影響を及ぼす。阻止電場型分析器を試作するにあたっては次の点を考慮した。

I) オージェ電子の放出角度分布の違いによる影響を除き、オージェ電子分光による表面分析の定量性に対する信頼性を向上するとともに検出感度を高め、さらに二次電子放出の実験やオージェ電子の絶対強度の測定にも容易に適用できる。

II) 本研究では比較的高エネルギー領域(1keV程度)のオージェ電子も測定するため、このような領域においても充分高いエネルギー分解能を有する。

I)の目的に対しては全立体角( $2\pi$ ステラジアン)にわたって放出されたオージェ電子や二次電子がすべて捕集されるように半球形とした。II)の目的に対しては比較的に細かい金属網を阻止電極として使用した。このため全体の透過率が小さくなり感度を犠牲にしなければならないが、これは変調信号を大きくすることでとりもどすことができる。金属網は福沢金網製作所製で線径 $0.025\text{mm}\phi$ の金メッキされたタングステン線を $2.54\text{cm}$ につき100本の細かさで編んだものを使用した。一枚の光学的透過率は約80%であり、今回製作した4枚グリッド全体では約40%の透過率となる。タングステン線を用いたのは球形に整形後も適当な弾性を保つこと、および高温に耐え得ることからで、金メッキを施したのは化学的に安定なことと、更に重要なことは整形の際 $500\sim 550^\circ\text{C}$ で熱処理を行なうが、この温度領域ではタングステン水蒸気と反応して急激に $\text{WO}_3$ に変じ、弾性を失なう。これを防ぐのが金メッキの目的であり、もう一つの効用は熱処理による整形中、線と線が交差している部分の金メッキが互いに融着し、整形後の球形網の強度が増すことである(上田1973)。まず金メッキされた平たいタングステン網を約 $30\times 30\text{cm}^2$ の大きさに切り、これを半球形に整形する。この整形には半径の異なる4種類の半球形鉄製金型(日本真空技術KKより借用)を用い、これにタングステン金網を注意深くかぶせて金棒で押しつけ、まわりから重りで固定した状態で電気炉に入れる。約 $550^\circ\text{C}$ 約30分間加熱した後徐冷し、そしてそれぞれの中心軸に合わせて、直径約 $5\text{mm}\phi$ の電子銃ドリフト管が通過できるように電気火花で約 $7\text{mm}\phi$ の孔をあける。これをステンレス製の円形棒とステンレス箔ではさんでスポット溶接してグリッドが出来上がる。グリッドの半径は $42, 45, 48, 51\text{mm}$ である。さらに、この4枚のグリッドの外側に銅製で木型を押しつけて整形した半径 $55\text{mm}$ の半球コレクターとこれをシールドするための半径 $60\text{mm}$ の半球形シールドがつけられる。これら6個の半球形電極をつばのところでステンレス製のグリッドコレクター支持棒にセラミックスのスペーサーを介し電氣的に絶縁して固定する。



### 2・3・3 電子銃とイオン銃及び周辺電子回路

電子銃は市販の14インチT.V. ブラウン管のもので、酸化物陰極を使用しているため少ない加熱電力(4.3V×0.5A)で大きな電子ビーム電流(100 $\mu$ A程度)を得ることができ、さらに時間に対して比較的安定なビーム電流が得られるという利点がある。しかし、その反面加熱による脱ガスに長時間を要すること、タングステンフィラメント等と比べて寿命が短く、使用後大気にさらす毎に空気中の水分等で酸化物陰極が侵され、3~4回大気にさらすとビーム電流が時間的に不安定になり6~7回でビームが出にくくなるという欠点がある。そこでビームの安定度を良くし寿命も長くするために Fig. 2-5 に示すようなフィードバック回路を有する電子ビーム安定器を製作

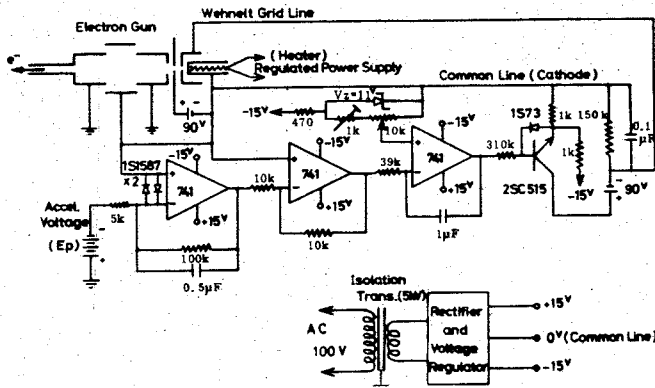


Fig. 2-5 A drawing of electronic circuit of electron beam current regulator.

した。この装置はビーム加速電源の負荷電流とビーム電流設定値との差で電子銃のウェーネルトグリッド電圧を制御し、ビーム電流を安定化している。したがって応答は速く、急激なビーム電流の変動に対しても高い安定度が得られる。この安定器の付加によって電子銃の寿命を格段に長くすることができ、6~7回大気にさらしても約±0.2%のビーム電流安定度が得られた。ヒーター加熱用電源も安定化されている。しかし、このようにしても酸化物陰極を使用しているかぎり性能劣化のために、9回程度大気にさらすと所望のビーム電流が得られなくなるので、今後は酸化物陰極をタングステンフィラメントに取り換えることが望まれる。電子ビームの収束性を調べるために、試料の位置にアルミニウムの半透膜を蒸着し、その上に蛍光塗料を塗付した試料と同程度の大きさのガラス板をおいてビームのスポット径を測定した。加速電圧が2.5kV、ビーム電流が40 $\mu$ A程度で約1mm $\phi$ のシャープなスポットが得られた。電子銃全体は銃から発生した電子がアナライザー系にまわり込まないようにステンレススチールでシールドされており、又この中には電子ビームをX軸、Y軸方向に任意にふらせるための偏向板が装着されている。

イオン銃は不要になった Bayard-Alpert 型イオン・ゲージのグリッド・フィラメント系を流用し、タンタル板で囲み、イオンビーム引き出しのための約10mm $\phi$ の開口に電子銃から取

り外した収束レンズ系を取り付けて作製した。収束レンズの出射開口は約  $8\text{ mm}\phi$  である。イオン銃の外観を Fig. 2-6 に示す。

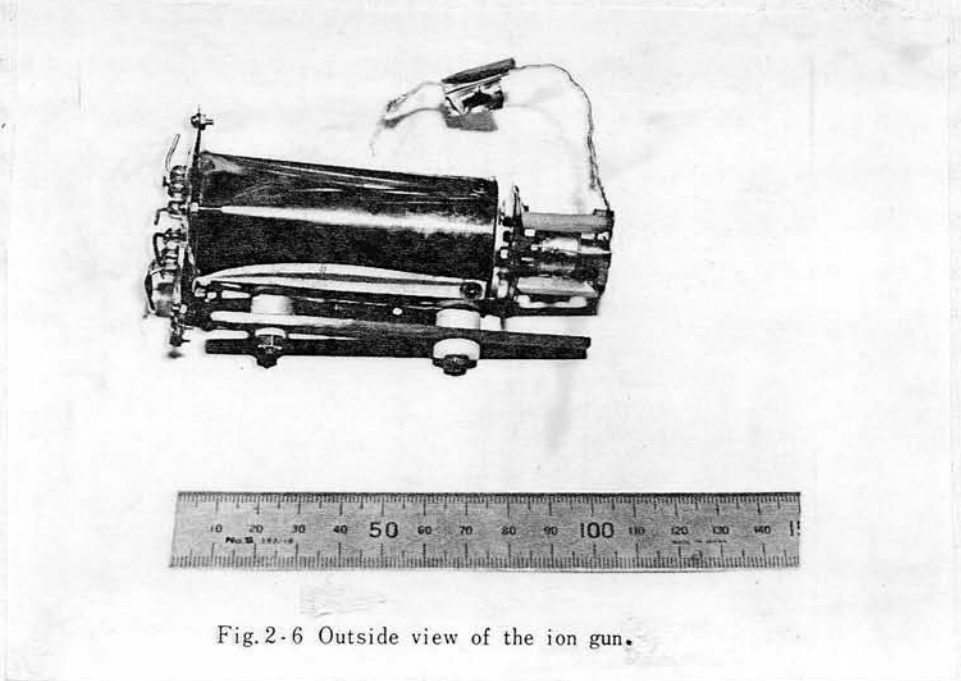


Fig.2-6 Outside view of the ion gun.

フィラメントから出た電子がグリッドによって加速されてドリフトする間に chamber 内の Ar ガスと衝突し、Ar ガスをイオン化させる、いわゆる電子衝突電離型のイオン銃で、イオンは引き出し電極で加速され収束レンズ系を通して試料に入射する。Fig. 2-7 にイオン銃の構造とイ

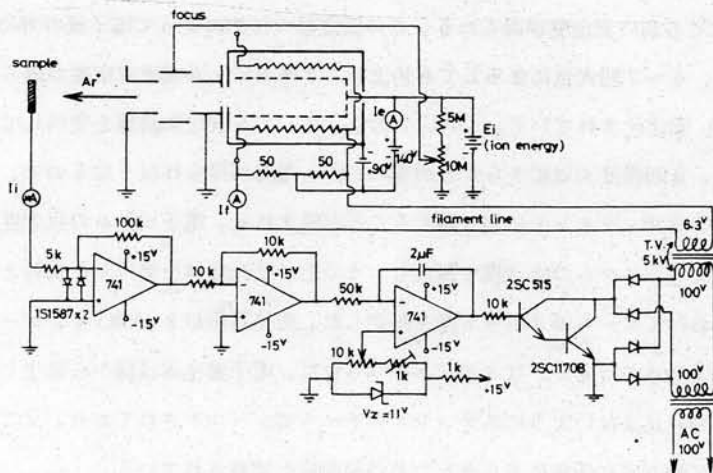


Fig.2-7 A drawing of electronic circuit of ion beam current regulator.

オンビームコントローラーの電子回路を示す。ビームコントローラーの動作原理は、試料に流入するイオン電流と設定値との間の差をイオン銃のフィラメント電流にフィードバックしてビーム電流を制御しているもので、これによってイオン電流は±1%の範囲内に安定化されている。この安定器は特にイオンスパッタリングを長時間行なう際に大きな威力を発揮し不可欠なものである。このイオン銃で取り出せる最大のイオン電流は $\sim 1 \times 10^{-4}$ TorrのAr圧で加速電圧500Vの時、約15 $\mu$ Aであり、試料位置でのスポット径は収束最良状態において約7mm $\phi$ で、収束レンズ作用が小さいが、加速電圧が1.5kV程度以上では約5mm $\phi$ 以下にしぼることができた。

完成した半球形グリッド・コレクターシステム、電子銃およびイオン銃を真空容器にセットした写真をFig. 2-8に示す。

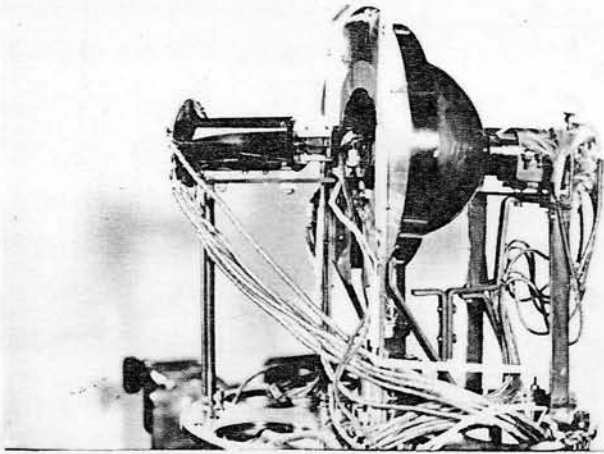


Fig.2-8 Outside view of the experimental arrangement (hemispherical grids-collector system, electron gun and ion gun).

このようにして製作した装置の性能について次節で述べる。

## § 2.4 性能

エネルギー分析器の性能はその分解能によって示される。分解能 $R$ はビームのエネルギー $E$ に対する分析器のエネルギーの広がり $\Delta E$ の比として定義され、 $\Delta E$ は通常最大ピーク強度のエネルギー半値巾( $F \cdot W \cdot H \cdot M$ )が用いられる。すなわち、

$$R = \frac{\Delta E}{E} \times 100 (\%)$$

分解能を測定するには、単色エネルギーに近いと考えられる電子ビームの試料からの弾性散乱ピークを利用すればよい。そこで、Fig. 2-9 に示す測定回路によって試作装置の分解能を実験的に求めた。用いた試料は純Cuである。内側の第1グリッドには試料から生じた低速二次電子による試料

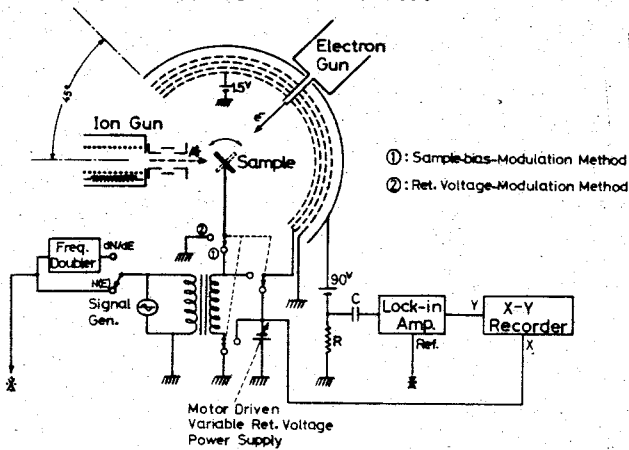


Fig. 2-9 Schematic diagram of the measuring apparatus.

Modulation mode ② was used.

グリッドを接地していても微弱な信号を測定する場合には、コレクターと阻止電極間の微小な漂遊容量を通してコレクター回路に混入するもれ信号分が無視できなくなる。このため、実際には1:1×2の変調トランスからの逆相信号を可変空気コンデンサーを通してコレクター回路に加え、ブリッジ回路を構成してもれ信号分を打消している。また、試作した表面清浄用のスパッタイオン銃も備えている。得られた弾性散乱ピークとその微分スペクトルをFig. 2-10 に示す。

変調電圧が0.4V<sub>p-p</sub>では、入射電子ビームの加速エネルギーを96eVから892eVまで変化させた時、弾性散乱ピークの半値巾は約0.8eVから20eV程度まで増える。したがって分解能にすると電子銃の陰極から発生する熱電子の初速度の拡がり(ΔE≒0.4eV)を無視して、おおよそ0.8%から2%程度が得られた。N(E)カーブの60eV付近に見られる小さなピークはCuからのオージェ電子によるピークであり、加速電圧を変えてもこのピークの位置は変化しない。

近傍の空間電荷の影響を除くために1.5Vの小さな正の電圧をかけている。変調用の微小交流電圧は絶縁トランスを介して阻止電圧に重畳され、2枚の阻止グリッドに加えられている。変調信号の周波数は2kHzで、振巾は0~16V<sub>p-p</sub>まで5段階に連続的に変えることができる。周波数60Hzの商用電源からの誘導信号や1/f雑音を避けるために2kHzという比較的高い周波数で変調している

ので、静電シールド用に外側の第4グリ

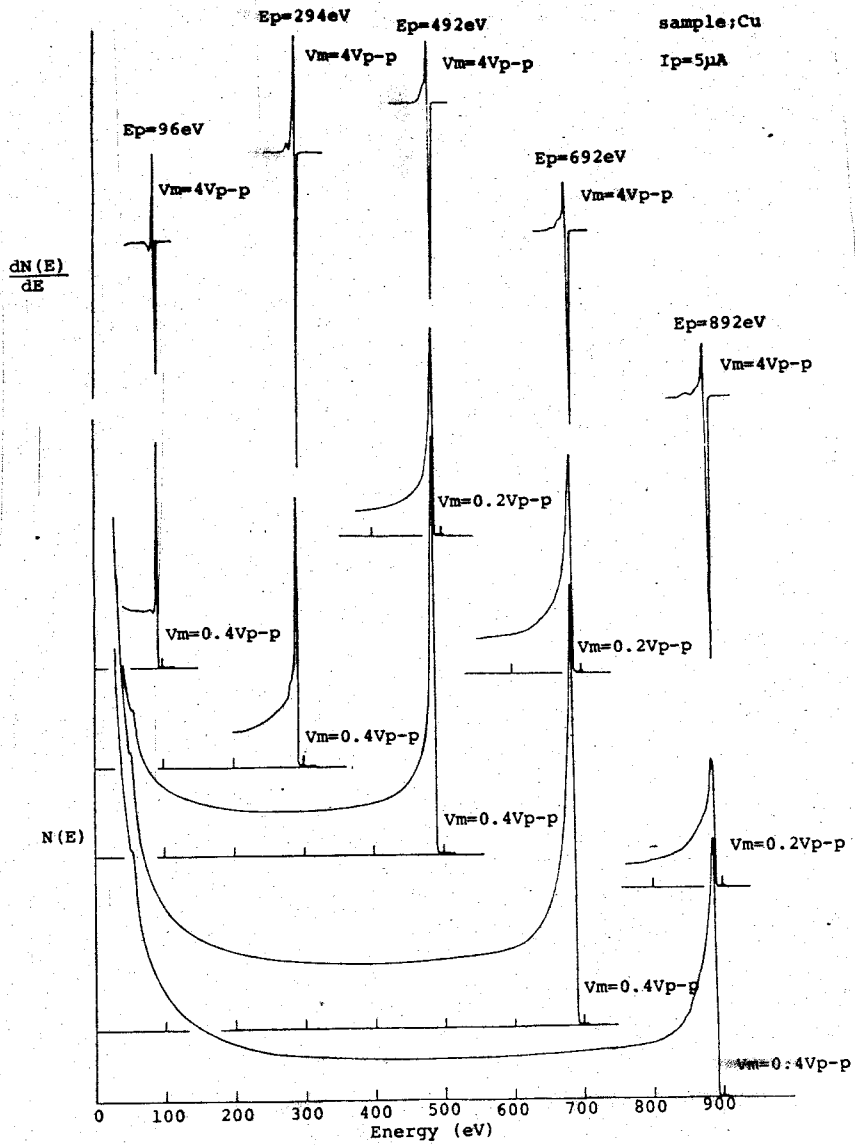


Fig. 2-10 Energy spectra of elastically scattered electrons and its derivative spectra.

変調信号の振巾を  $0.2V_{p-p}$  と半分になると、分解能は変わらずに弾性散乱のピーク強度もほぼ  $\frac{1}{2}$  になっていることから、変調振巾による見かけ上の分解能の劣化は生じておらず、得られた分解能はほぼ試作分析器自身が有する分解能であると考えられる。また、弾性散乱ピークと第2高調波成分から得られたその微分スペクトルとを比較すると、ほぼ正確に対応していることと変調振巾に比例してピーク強度が増えることから、§ 2. 2 の測定原理で述べた (2-4) 式で第2項以下を無視した近似的関係が成立しており、エネルギー分布およびその微分スペクトルが得られていると考えられる。したがって、試作した阻止電場型エネルギー分析器はエネルギー分布の測定およびオージェ電子分光用に充分満足できるものであるといえる。しかし、エネルギーが高くなる程、弾性散乱ピークの低エネルギー側に生じる tail が顕著となり、主にこれによって分解能の劣化が生じていると考えられる。この tail の生じる原因について次節で詳しく考察する。

### § 2. 5 測定精度の向上に対する検討

通常の4枚グリッドを用いた阻止電場型エネルギー分析器による弾性散乱電子のエネルギースペクトルの観測においては、前節の Fig. 2-10に見られるように、そのピークが低エネルギー側に tail をひき structure が現われ、この効果のため得られたスペクトルからエネルギーロス等を調べる際に、弾性散乱ピークの近傍のスペクトルを誤って解釈する恐れが生じる。Taylor(1969)はこの効果を試料から出た電子が第1グリッドを通過する際に、その付近の阻止電場の歪によるレンズ作用によって角度方向に分散を受けるために生じるスプリアスなものと考えて、第1グリッドと第2グリッドの間隔を広げることによって、その歪を実効的に減少させ、より歪の少ない弾性散乱ピークが得られ、分解能も阻止電極が二枚グリッドの場合、0.5%から0.3%以下にまで大きく改善されると報告している。そこで、このように弾性散乱ピークの観測がエネルギーロスの研究において重要であることから、弾性散乱電子のエネルギースペクトルに生じる歪の原因について実験的に調べた。Fig. 2-11に実験装置の概略を示す。

試作した4枚グリッドの半径阻止型分析器に新たにもう一つの小さな付加グリッド  $G_0$  が試料と第1グリッド  $G_1$  との間に導入されている。付加グリッド  $G_0$  の半径 (25 mm) は、第1グリッドの半径 (42 mm) の約  $\frac{1}{2}$  で、 $G_0$  と  $G_1$  の間隔は他の  $G_1, G_2, G_3, G_4$  各々の間隔が 3 mm であるのに対して約 20 mm ときわめて広がっている。したがって、適宜各グリッドの結線と電圧供給の仕方を変えることにより Taylor (1969) が試みた方法と通常の4枚グリッドによる方法の2つの観測方法が適用できるようになっている。一次電子ビームは試料法線から約  $2^\circ$  の角度で試料表面上に入射するようになっており、試料は Si(111) 単結晶である。

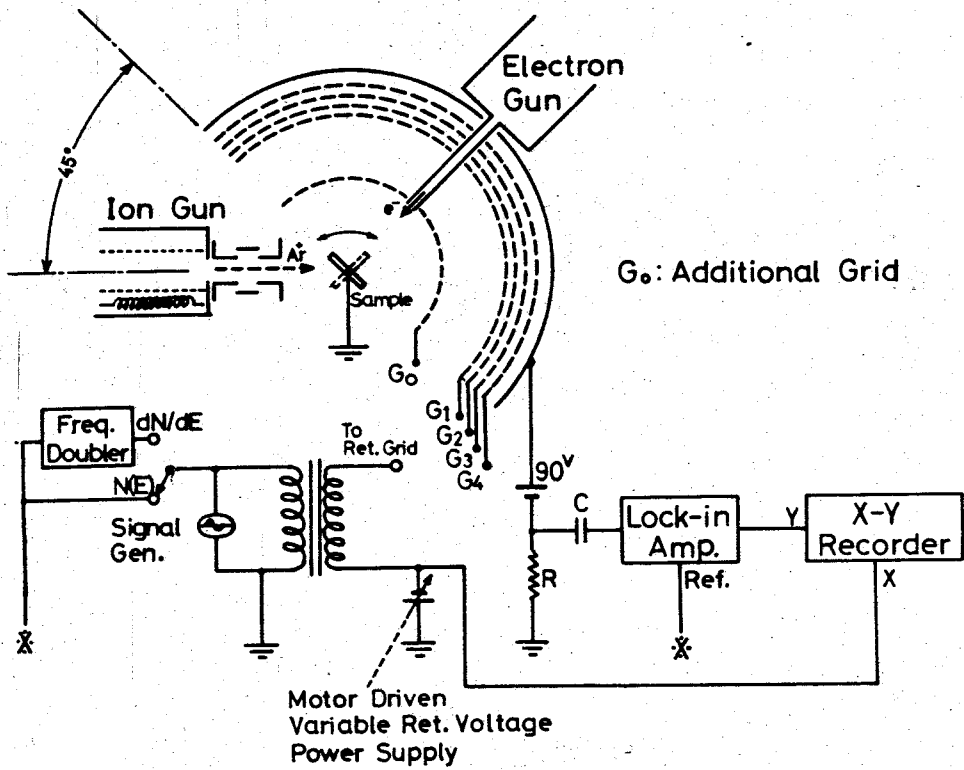


Fig. 2-11 Schematic arrangement to investigate the distortion in the energy spectrum of elastically scattered electrons.

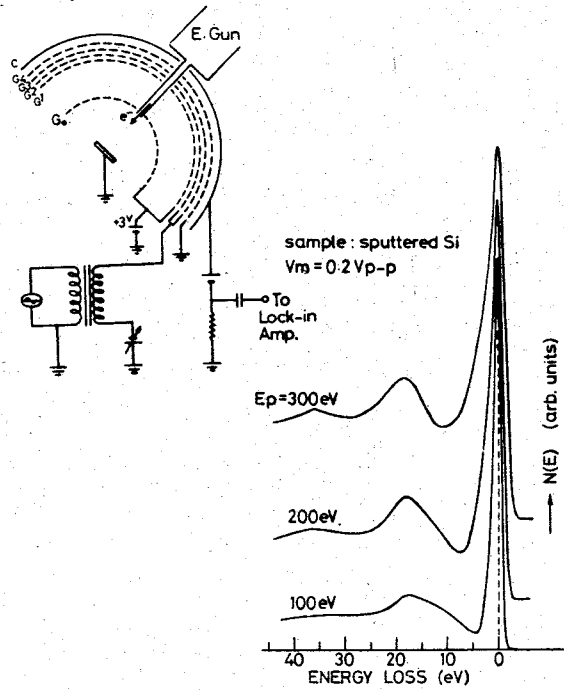


Fig. 2-12 Energy loss spectra from sputter-cleaned si (111) surface measured using conventional grids connections as shown in the upper part.

Fig. 2-12は通常の4枚グリッド法による典型的な弾性散乱電子のエネルギースペクトルであり、この図の上部に示されているように各グリッドを接続し、試料表面をイオン銃によって、 $\text{Ar}^+$  イオンビームで十分にスパッタして表面の不純物を取り除いてから測定した。G<sub>0</sub>とG<sub>1</sub>は共通にして試料近傍をほぼfield freeにするためと空間電荷効果を避けるために約3Vとground potentialに近い値になっており、G<sub>2</sub>、G<sub>3</sub>を阻止グリッドとして使用している。G<sub>4</sub>はコレクターCを阻止グリッドからシールドするために接地されている。この図から明らかなように、弾性散乱ピークの低エネルギー側にSiのプラズモンロスピーク(18eV)に加えてtailが生じており、このtailは加速電圧( $E_p$ )が増加するにつれて(即ち阻止グリッドに加える電圧の増加につれて)顕著になっている。次にグリッドの接続を変えて同じ試料からのエネルギーロススペクトルを測定した。その結果をFig. 2-13に示す。



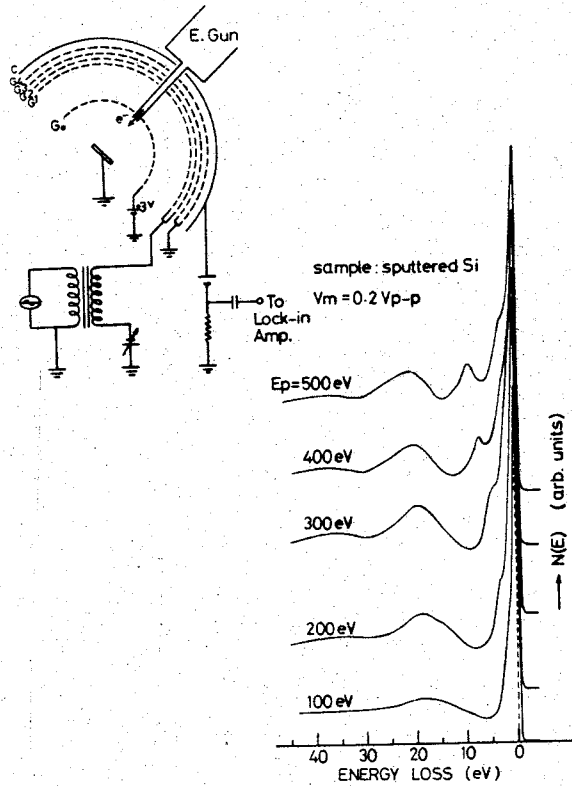


Fig. 2-13 Energy loss spectra from sputter-cleaned Si (111) surface measured by the specific grids connections as shown in the upper part.

この場合は、 $G_0$ のみがground potentialに近い値( $\sim +3V$ )になっており、 $G_1, G_2$ が阻止グリッドの働きをしている。したがってTaylor(1969)が試みたように、 $G_0$ と $G_1$ の間の阻止電場空間はFig. 2-12の場合に比べて極めて広がっているので、放射状阻止電場の歪は実効的に小さくなっているものと考えられる。Fig. 2-12のスペクトルに比して、低エネルギー側に存在したtailははっきりしたピークを有するstructureに変わっており、弾性散乱ピークの形状に大きな変化が見られる。さらに注意深く観察すると、弾性散乱ピークの高エネルギー側はFig. 2-12と比べて極めてすどくcut offされている。このことから、 $G_0$ と $G_1$ との間の電場の歪の減少によって分解能が改善されたものと考えられる。また、一次電子の加速電圧が増加するにつれてstructureは徐々にはっきりしたsub-peakの形になり、弾性散乱ピークから測っ

たその sub-peak の位置は加速電圧に対してほぼ直線的に変化している。一方、 $S_{11}$  のプラズモンロスピーークの位置は殆ど変化していない。

以上のことから、この sub-peak や structure は阻止電場の歪から生じるスプリアスなものであると思われる。このことをさらに詳しく調べるために、試料を去除きこの位置に Fig. 2-14

に示すように、Wehnelt グリッド  $G_W$  を有するタングステンフィラメントを電子源として装着した。グリッド接続は Fig. 2-13 の場合と同じである。

図のように電子源は阻止型分析器の中心のまわりに回転できるようになっており、電子銃のドリフト管は法線から約  $20^\circ$  のところにある。フィラメントから出た電子は Wehnelt グリッド  $G_W$  に約 1.5 V の小さな負電圧を加えることによって細いビームに絞られ、 $G_0$  とフィラメント間の電圧  $V_a$  で加速される。加速された電子は  $V_a$  のエネルギーで  $G_0$  を通り、 $G_0$  と  $G_1$  の間で阻止される。したがって、実験条件は Fig. 2-13 のものと殆ど同じに保たれている。この電子源を各方向に回転させながら種々の加速電圧に対して一連のエネルギースペクトルを測定し、Fig. 2-15 に示すような結果を得た。電子源の回転角は分析器の法線に対して右回りに測った  $\theta$  で表示されている。加速電圧  $V_a$  が 100 V の場合ドリフト管の存在する方向である  $\theta = 20^\circ$  近傍の阻止電場によって得られたスペクトルはそのピークの中が急に広くなり、ピーク位置もエネルギーの低い方にシフトしている。  $\theta = 40^\circ$  と

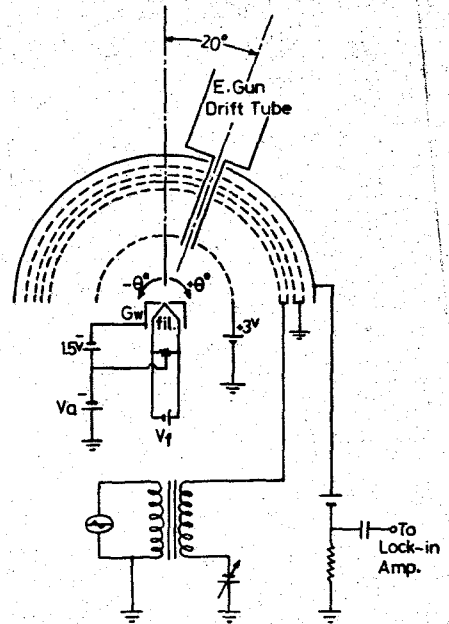


Fig. 2-14 Schematic arrangement of the experiment to examine the angular dependence of the energy analyser.

Fig. 2-13 のものと殆ど同じに保たれている。この電子源を各方向に回転させながら種々の加速電圧に対して一連のエネルギースペクトルを測定し、Fig. 2-15 に示すような結果を得た。電子源の回転角は分析器の法線に対して右回りに測った  $\theta$  で表示されている。加速電圧  $V_a$  が 100 V の場合ドリフト管の存在する方向である  $\theta = 20^\circ$  近傍の阻止電場によって得られたスペクトルはそのピークの中が急に広くなり、ピーク位置もエネルギーの低い方にシフトしている。  $\theta = 40^\circ$  と

With Drift Tube

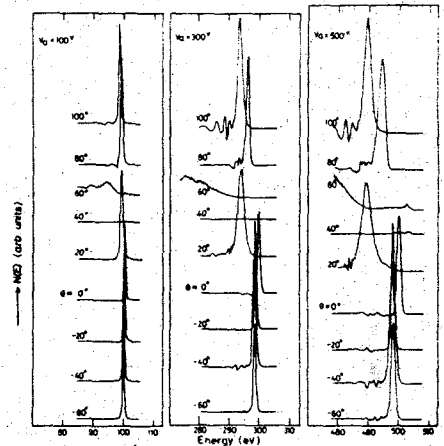


Fig. 2-15 A sequence of the energy spectra of accelerated electrons from a filament at the sample position measured with rotating an electron source around the center of the analyser for the acceleration voltages of  $V_a = 100, 300$  and  $500$  V.  $\theta_n$  represents the angle of rotation of the electron source.  $V_m = 0.2$  V<sub>p-p</sub> was employed.

60°に対するスペクトルは、阻止グリッドがドリフト管のまわりにおいてもほぼ完全な球形に保たれているにもかかわらず、もはやはっきりしたピークの形を示していないが、その他の角度のところではピークの形はシャープでそれ程歪を受けていない ( $\theta = 100^\circ$  のスペクトルは分析器の端部での静電場の cut off により大きく歪を受けている)。加速電圧が増加するにしたがい、ドリフト管近傍の阻止電場の歪はさらに広い範囲でエネルギースペクトルに大きな影響を与えることもわかる。この歪がドリフト管の方向の両側でピーク位置を低エネルギー側にシフトさせるとともに、ピークの中を大きく広げる作用を与えていると考えられる。一方、ドリフト管を取除いて同様な測定を行なうと Fig. 2-16 に示す結果が得

られ、ドリフト管が存在していた角度に対しても Fig. 2-15 の場合のようなスペクトルの顕著な歪は見られない。一般に、LEED-AES type の半球阻止型分析器によって得られたエネルギー分布は、各々の加速電圧に対して基本的に Fig. 2-15 に示されているスペクトルを各方向について重みをかけて重ね合わせることによって構成されているので、加速電圧の増加によって顕著になってくるドリフト管近傍の阻止電場の歪によってスプリアスな sub-peak を生じ、結果として弾性散乱ピークの歪を大きくするものと結論できる。

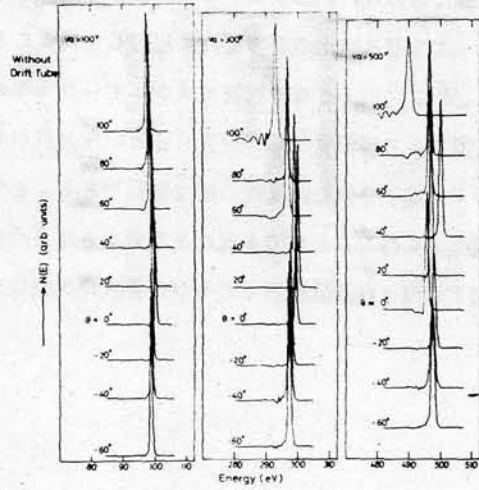


Fig. 2-16 A sequence of the energy spectra of accelerated electrons from a filament at the sample position measured with rotating an electron source around the center of the analyser for the acceleration voltages of  $V_a = 100, 300$  and  $500$  V.  $\theta$  represents the angle of rotation of the electron source.  $V_m = 0.2 V_{p-p}$  was employed.

以上に述べたように、Taylor (1969) によって指摘されたグリッド間の強力な阻止電場による歪の他に、ドリフト管の存在によって生じる近傍の阻止電場の歪が LEED-AES type の分析器を使用する場合に、弾性散乱ピークの低エネルギー側に tail や structure を生じさせ、スペクトルに歪を生じさせる原因となっていることが明らかになった。このような歪を避けるためには、ドリフト管近傍に入った電子を信号として取り出さないようにすることが望ましいと考えられる。

## § 2.6 結 言

阻止電場型エネルギー分析器の特色及び動作原理について述べ、液体窒素トラップの付加、電子銃およびイオン銃等のコントロール装置の安定化等により実験装置の改良を行ない、試作した半球形4枚グリッド阻止電場型エネルギー分析器の性能を調べた。構造が簡単なわりにエネルギー分析器として充分実用に耐える分解能が得られた。しかし、500 eV以上の比較的高速電子に対しては、擬似的な効果によって低エネルギー側にtailやstructureが生じ、分解能が劣化するという事実は否めない。このような劣化はグリッド間の阻止電場の歪の他に、電子銃のドリフト管の存在によって生じる阻止電場の乱れに起因していることを実験的に証明し、これに対する解決策を提案した。特に、このような分析器でエネルギーロス等を調べようとする場合、この効果によって測定結果を誤って解釈する恐れが生じるという欠点がある。オージェ電子の絶対強度が測定できるのでオージェ電子分光の定量性の面で有利であることや、LEEDパターンが観測でき、さらに二次電子放出率も得ることができること等の大きな長所を有しているため、今後も固体表面の研究用として広く利用される分析器であるが、装置の欠点に充分注意して使用しなければならない。

# 第 3 章

## 低速二次電子のエネルギースペクトルの微細構造

### § 3.1 緒 言

最近、固体表面の情報をうる有力な手段として二次電子が注目され、Harrower (1956)、Willis et al (1971, 1975), Jenkins et al (1972), Henrich et al (1973) 等、その他数多くの研究者によって二次電子のエネルギー分布の測定が勢力的に行なわれている。このエネルギー分布において、とくに数 eV から数 10 eV の領域に微細構造が観測され、これらの微細構造は試料表面がわずかに汚染されただけでも消滅することから物質固有のものであることが Willis et al や Henrich et al によって指摘されている。しかしながらこのような微細構造が現われる原因については、§ 1・2・2 で述べたようにいくつかの説明が試みられているが、観測例も少なく充分満足できるものとは言えない。例えば Henrich et al (1973) による多結晶 Al の試料に対する観測例は阻止電極型アナライザーを用いて 5 eV と 10 eV 近傍の 2ヶ所に微細構造を見いだしたものであるが、このような測定方法においては、Wei et al (1969) が指摘しているように、とくにグリッド電極から発生する二次電子の影響により、いわゆる擬似信号 (spurious peak) を検出することが多々あり、実験結果に対する信頼性に疑問が残されている。この章では、このようなグリッド電極から発生する二次電子の影響をかなり抑制することができる sample-bias modulation 法 (Palmborg 1967) を用いて、微細構造の存在を確認するために多結晶 Al 試料についての低速二次電子のエネルギー分布を注意深く測定した結果を示す (Everhart, Saeki, Shimizu and Koshikawa 1976)。

### § 3.2 実験装置と試料作製

測定装置は Fig. 2-9 に示したものと同一 4 枚グリッド半球形阻止型エネルギー分析器を使用した。Fig. 3-1 にこれを再録する。

オージェスペクトル及びエネルギーロススペクトルを測定する場合には阻止電圧に変調信号を重畳させる通常の方法②を用い、

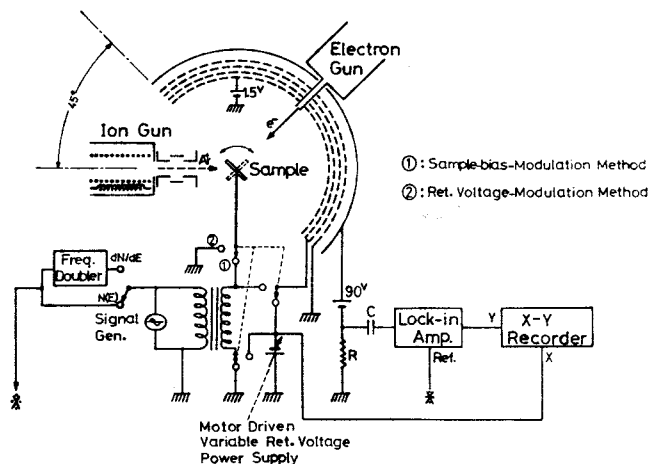


Fig. 3-1 Schematic diagram of the measuring apparatus.

低速二次電子のエネルギー分布及びその微分スペクトルは、擬似信号を抑制するために sample-bias modulation 法①により得た。試料は 99.99% 多結晶 Al を用い、電解研磨により表面を鏡面に仕上げた後、真空槽内の試料ホルダーに取り付けた。電解研磨による試料作製法については § 4・3 で詳しく述べる。試料は回転させて Ar イオン衝撃によってスパッタークリーニングが行なえるようになっている。測定は  $5 \times 10^{-9}$  Torr 程度の真空で行なった。試料ホルダーに試料を取付け、真空槽を  $3 \times 10^{-9}$  Torr 程度の超高真空に排気した後、Ar ガスを  $5 \times 10^{-4}$  Torr 導入することにより試料表面を、加速エネルギー 500 eV、電流密度約  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  の Ar イオンビームで約 2.5 時間スパッターし、試料作製の段階で生じた不純物や酸化膜を去除した。不純物や酸化膜の有無は AES で観察した。低速二次電子のエネルギー分布はグリッドメッシュ電極から発生する二次電子 (tertiary electron) やコレクターからの背面散乱電子による擬似信号を抑制するため sample-bias 変調法によって測定を行なった。

### § 3.3 測定結果と考察

測定結果を Fig. 3-2(a) に示した。これはスパッタークリーニング後の低速二次電子のエネルギー

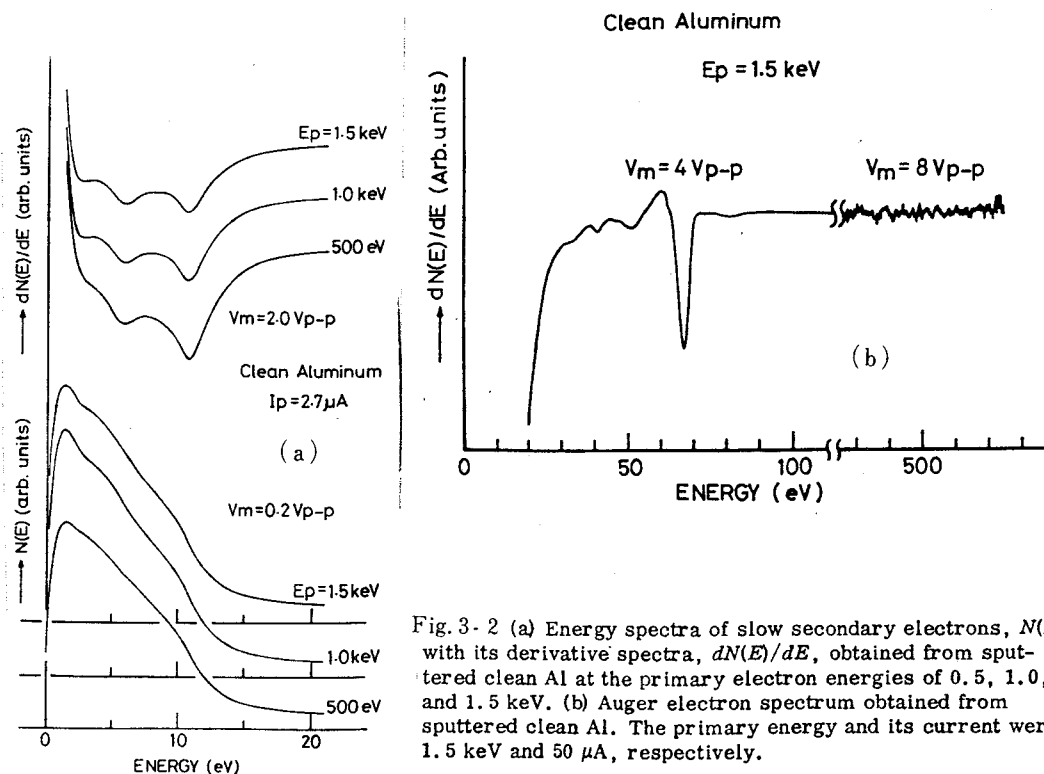


Fig. 3-2 (a) Energy spectra of slow secondary electrons,  $N(E)$ , with its derivative spectra,  $dN(E)/dE$ , obtained from sputtered clean Al at the primary electron energies of 0.5, 1.0, and 1.5 keV. (b) Auger electron spectrum obtained from sputtered clean Al. The primary energy and its current were 1.5 keV and 50  $\mu\text{A}$ , respectively.

一分布 $N(E)$ であり、微細構造の存在を明確にするためにその一次微分スペクトル $dN(E)/dE$ カーブも示されている。このときのオージェスペクトルは Fig. 3-2(b)に示したように pure Al のスペクトルが得られており、他の不純物元素のオージェピークは観測されていないので試料表面はほぼ清浄であると考えられる。Fig. 3-2 (a) から明らかなように、5 eV と 10 eV 近傍に見られる微細構造の位置は一次電子のエネルギー  $E_p$  には依存せず、さらにこのことは第 1 と第 4 グリッドに小さなバイアス電圧を印加することによっても確認した。したがって、この微細構造は試料表面の charge up 効果 (例えば、 $\text{SiO}_2$  等の酸化物ではしばしば観測される) によって生じているのではなく、試料物質固有のものであると結論できる。微細構造が生じる位置とエネルギー分布の形は Henrich et al (1973) の測定結果と極めてよく一致している。また、このときの特性エネルギーロスピークも測定した。Fig. 3-3

は  $E_p = 0.5 \text{ KeV}$  で得られたロススペクトルの一例を示しており、15.5 eV の整数倍の体積プラズモンピークと 11 eV のところに表面プラズモンピークに対応した構造が生じている。これらのピーク位置は、例えば Powell and Swann (1959) の実験結果とよく一致している。

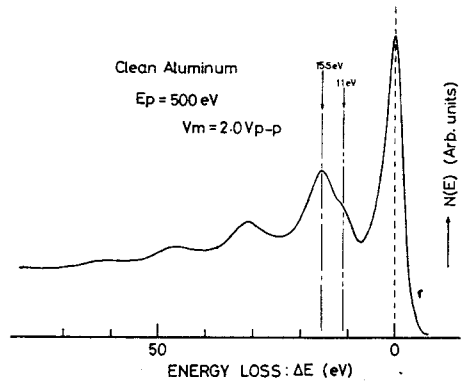


Fig. 3-3 Characteristic energy loss spectrum obtained from sputtered clean Al. A primary beam of 500 eV and 5  $\mu\text{A}$  was used.

次に試料を  $3 \times 10^{-9} \text{ Torr}$  の真空中に 3 週間放置して残留ガス、特に酸素にさらすことによって試料表面を一部酸化させたときの測定結果を Fig. 3-4 に示す。低速二次電子のエネルギー分布は巾が若干狭くなり、5 eV に見られた微細構造はなくなり、さらに 10 eV の微細構造は極端に弱くなっている。Fig. 3-5 のオージェスペクトルには metallic Al と酸化アルミニウムのオージェピークおよび酸素のピークが検出されており、試料表面に酸素が存在していることを示していて、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に近いものになっていると考えられる。この試料表面に対する特性エネルギーロスピークを Fig.

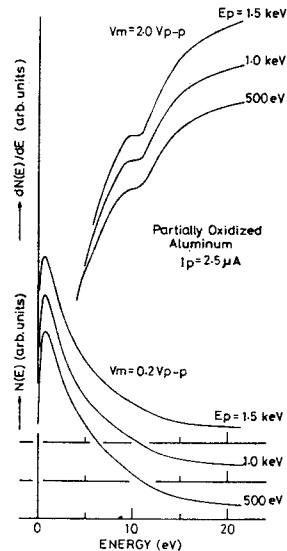


Fig. 3-4 Energy spectra of slow secondary electrons with its derivative spectra from partially oxidized Al sample.

3-6 に示す。この測定結果と Suleman

and Pattinson (1971) の結果との比較により、オーグեսペクトルはほぼ同量の酸素が表面上に存在していることを示しているが、彼らが観測した酸化アルミニウムのはっきりしたプラズモンピークは観察されなかった。これはおそらく本実験における酸化層がアルミニウムの表面プラズモンピークを消滅させ、さらに体積プラズモンピークの形を変形させるには十分な厚さであるが酸化アルミニウムのプラズモンピークが観測される程の厚さでないためであると考えられる。さらに、Powell and Swann (1960) が報告している酸化アルミニウムの体積プラズモンピークも観測されず、また本測定装置は Stern and Ferrell (1960) によって理論的に予言され、Murata and Ohtani (1972) によって実験的に確かめられている表面プラズモンピークのエネルギー位置の酸化に伴うシフトを検出するだけの十分な分解能をもっていない。

低速二次電子のエネルギー分布に生じる微細構造は、Fig. 3-7 に示すように解釈できる。固体内で  $E_F + \hbar\omega_p$  より大きなエネルギーをもつ電子はエネルギー  $\hbar\omega_p$  の体積プラズモンを励起する確率が高く、このためそれ自身のエネルギーと数が少なくなる ( $E_F$  はフェルミエネルギー)。一方  $E_F + \hbar\omega_p$  よりも低いエネルギーの電子は、このような過程によってエネルギーを失なうことができない。したがって電子密度の変化が固体内でエネルギー  $E_F + \hbar\omega_p$  のと

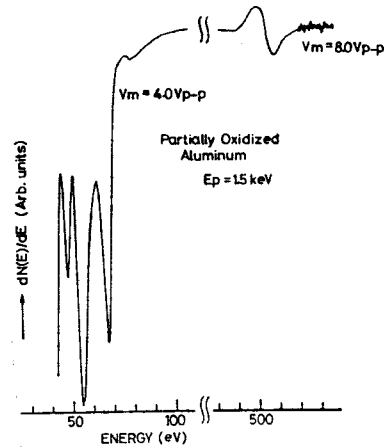


Fig. 3-5 Auger electron spectrum from partially oxidized Al sample.  $E_p = 1.5$  keV,  $I_p = 50 \mu A$ .

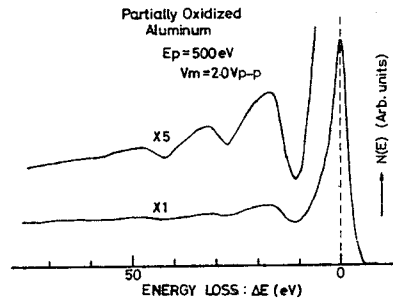


Fig. 3-6 Characteristic energy loss spectrum from partially oxidized Al sample.  $E_p = 500$  eV,  $I_p = 5 \mu A$ .

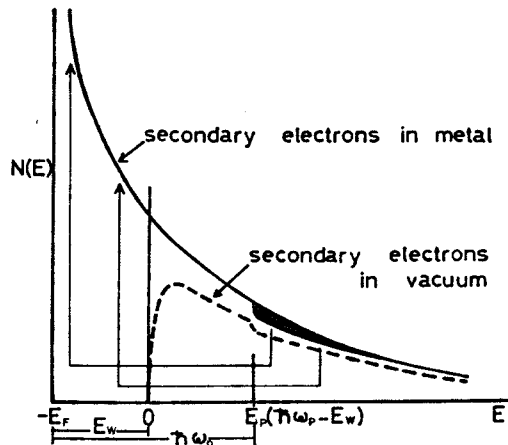


Fig. 3-7 Schematic representation of energy distribution of secondary electrons from metal.



ころに生じることになる。この密度の変化は放出された電子に対しては、本実験で観測されたように、エネルギー $\hbar\omega_p - E_w$ のところでのエネルギー分布の勾配の変化として現われる( $E_w$ は仕事関数)。同じようなことはエネルギー $\hbar\omega_s$ の表面プラズモンに対しても生じる。本実験で用いたAlの仕事関数を $\sim 5\text{eV}$ と考えると、ちょうど微細構造の生じる位置を説明することができる。

### § 3.4 結 言

多結晶Al試料からの低速二次電子のエネルギー分布に対してsample-bias 変調法を用いて正確な測定を行ない、Henrich et al (1973) によって見出された5eVと10eV付近の微細構造を確認した。固体内での内部二次電子のプラズモン励起によるエネルギーロスによってこの微細構造を説明した。また、この微細構造は試料の表面状態に極めて敏感に影響されることから表面状態を観察するための有力なモニターになることを示した。

## 第 4 章

### 表面分析における Cu-Ni 合金の選択スパッタリング

#### § 4.1 緒 言

深さ数 $\times 10^3$ Å程度以内の表面分析における試料表面は、試料作製時の不純物や残留ガス等によって汚染され、試料本来の性質を示さないのが普通である。そこで、清浄な表面を得る為に超高真空中での試料の加熱やへき開等が利用されるが、一般的に用いられるのは希ガスイオンのスパッタ作用による表面清浄方法であり、スパッタエッチング法と呼ばれている。このスパッタエッチング法は試料表面の清浄化のみならず薄膜作製等にも利用されているが、最近では表面分析の分野でオージェ電子分光法(AES)およびIon probe Micro Analysis (IMA)等による深さ方向分析や微細加工技術に広く応用されており極めて有用な手段となっている。しかし、このスパッタエッチング法を合金や化合物といった二種以上の原子からなる多成分系の物質に適用した場合、それぞれの原子のスパッタ収率が物質中で異なると選択スパッタリングが生じて試料の表面組成は内部組成と著しく異なったものになることがGilliam (1959)やTarng et al (1971)によって指摘されている。この問題についてShimizu et al (1973)は選択スパッタリングの代表例としてCu-Ni合金を用い、イオン照射前の試料の表面組成が試料内部と同じであるという仮定のもとに、表面組成がイオン照射時間に対して次第にNi富化の傾向を示し、最終的にNi-richなある一定値で飽和することを報告している。彼らはこの現象を定量的に解析し、Cu原子の方がNi原子よりも平均として約2倍スパッタされやすいというように、個々の構成元素のスパッタ収率の違いにより選択スパッタリングが生じていると解釈しているが、イオン照射前において表面と内部で組成が一樣であるという仮定については検討の余地がある。このように表面分析の立場からスパッタリングという試料処理に伴う表面組成の変化が注目され、選択スパッタリングという現象が現実に存在するのか、また存在するならばどのような機構によるものかという疑問とともに、本来の表面組成が決定できるかどうかという根本的な問題が提起されている。以上のような背景から本研究では、オージェ電子分光法などの表面分析において一般的な表面処理であるイオン衝撃が合金の表面組成におよぼす影響を分析した。§ 2.1で述べた種々の利点を有する試作装置をオージェ電子分光器として使用し、イオン衝撃に伴う合金表面の組成変化だけでなく基板上に付着したスパッタ蒸着膜の組成もin-situに測定するという新しい方法を考案した(Shimizu and Saeki 1976)。そして、この方法によって選択スパッタリングの存在や表面組成を直接観察することを試みた(Saeki and Shimizu 1978)。試料としては完全固溶体であり原子番号差が1の二元合金系であるCu-Ni合金を選んだのは次のような理由に基づいている。

- i) 二元合金系で完全固溶体を形成しているので表面領域でも共融混合物の生成や偏析等による特異な表面形態が生じにくいと考えられる。
- ii) 各々の構成元素の原子番号が隣り合っているので、オージェ電子放出の基礎過程である内殻準位の励起又はイオン化断面積、背面散乱係数、オージェ電子の脱出確率等について両元素の性質が似ている。したがって検出感度や分析深さの組成依存性が少ないことから、測定結果を補正する必要がなく、オージェ電子分光法によって定量分析が行ないやすい。
- iii) 触媒作用等の実質的な方面にも関連が深く、イオン照射等の表面処理と組成との関係においてこれまでに多くの検討が行なわれている。

さらに iii) ) に関して特に興味ある点をあげると次のようになる。

- 1) Cu-Ni 合金のように各々の構成元素の原子半径に殆んど差がないのに何故スパッタリング現象には著しい差異が両者の間に生じ、結果的に単一元素の場合のスパッタ収率比が意味もってくるのか？
- 2) 流水中で機械研磨された試料表面が bulk と同じ濃度をもっていると考えても差支えないか？ (Shimizu et al 1973)
- 3) 機械研磨された表面に存在するキズや欠陥部分がイオン照射によって選択スパッタリングをひき起こし、それが結果的に表面濃度の変化をもたらす可能性。
- 4) 室温下での電子ビームやイオンビームの照射に伴う構成元素の拡散によって表面濃度と bulk 濃度に差異が生じる可能性。

以上のような問題点に注目して選択スパッタリングの存在やその機構を明らかにすることを試みた。この章では特に 2) ) と 3) ) の問題について、2 種類の方法で作製した Cu-Ni 合金表面に対する測定結果を示す。

#### § 4.2 実験装置と方法

Fig. 4-1 に実験装置の概略を示す。

オージェ信号の検出には § 2.3 で述べた 4 枚の半球形グリッドをもつ阻止電場型エネルギー分析器を使用した。第 2、第 3 グリッドを共通にしてエネルギー分析のための阻止グリッドとして用いる。正弦波の変調信号が阻止電圧に重

畳され、この阻止電圧を走査することによりエネルギー分布の微分  $dN(E)/dE$  が電子のエネルギーの関数として記録される。

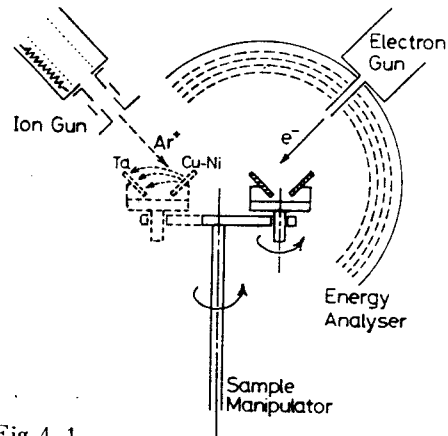


Fig. 4-1

A schematic diagram of the experimental set up for in-situ Auger measurements of sputtered Cu-Ni sample and sputter-deposited Cu-Ni layer on Ta-substrate.

本研究のために図に示すように2つの独立した回転機構により各々の回転軸のまわりに360°回転可能な試料台を作製した。そしてその上にCu-Ni合金試料とスパッタ蒸着用Ta基板が互いに垂直に保持されている。スパッタ蒸着用基板にTaを用いたのは、CuとNiのオーージェピークが現われるエネルギー領域に基板のオーージェピークが存在しないこと、基板がスパッタ付着物質と合金や化合物を形成せず化学的に安定であること等による(後藤他 1976)。

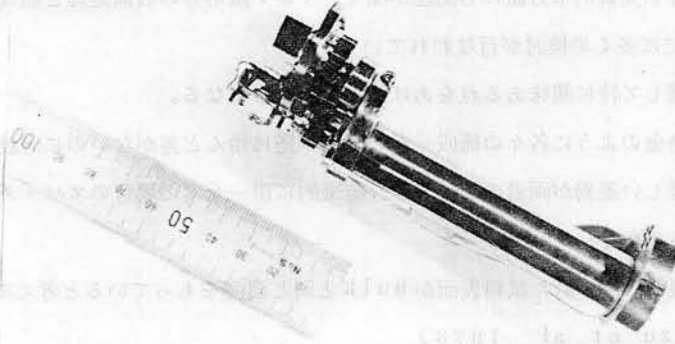


Fig. 4-2 Outside view of the sample holder with a rotatable disc, the axis of the rotation of which can also be rotated around the axis of the central rod supporting the disc.

Fig. 4-2 に作製した2軸回転可能なステンレス製の試料台を示す。この試料保持系によってエネルギー分析器の外側で $Ar^+$ イオンビームにより合金試料の表面をスパッタエッチングすると同時に、スパッタされて飛び出した試料原子をTa基板上に付着させてスパッタ蒸着を行なうことができる。そして一定量のイオン衝撃の後、試料台を分析器の方に移動させ、スパッタされたCu-Ni合金表面だけでなく基板上にスパッタ付着したCu-Ni蒸着膜も、試料台を回転させることによって各分析器の中心にもってきて、それぞれの表面組成を同一条件下でin-situにオーージェ電子分光により同時分析できるようになっている。

### §4.3 試料作製

Cu-Ni合金試料としてはNiの濃度が50wt%(52at%)の組成をもつものを用い、さらに表面組成の決定に必要なオーージェ電子放出に対する感度係数を得るために純Niと純Cuの試料も使用した\*。いずれも厚さ0.5mmの板状のものから糸のこで約10×10mmの大きさに切り出し、アセトンで洗浄してから流水中で表面を#100から始まって、10段階に分けられた粗さの異なる耐水性のエメリー紙により#1500まで徐々に研磨して仕上げ、純水で洗ってさらにアセトンとエチルアルコール中でそれぞれ超音波洗浄を行ない、表面をドライヤーで乾燥させた後、素早く試料台上に立てられた保持器に取付け、真空容器を排気する。このような試料処理を行なうと当然のことながら

\*) 東北大学金属材料研究所より提供して頂いた。

水中の不純物等で表面は汚染され、また鏡面を得ることもできないが、あえてこの表面処理方法を用いたのは Shimizu et al (1973) の測定結果を追試することも念頭に置いているためである。一方、スパッタ蒸着用下地である Ta 基板は大きさが  $10 \times 10 \times 0.1 \text{ mm}$  で、表面は電解研磨により鏡面に仕上げ、試料台に取付けられている。Cu-Ni 合金試料の表面は #1500 という比較的粗いエメリー紙で仕上げられているので数多くのひっかきキズが存在していた。このキズの存在が測定結果に与える影響の有無を調べるために、Takasu et al (1976) の方法に従って表面組成が bulk 組成と等しくなるような条件で電解研磨を行なった Cu-Ni (50wt%) 合金試料についても同様な測定を行なった。次に本研究において電解研磨を行なった Cu, Ni,

Cu-Ni 合金試料及び Ta 基板の電解研磨条件とその前処理について述べる。試料はいずれも 10 段階に分けられた粗さの異なるエメリー紙で徐々に仕上げ、最後に電解研磨を行なって鏡面を得る。Ta 基板の場合はそのままでほぼ鏡面になっているので、エメリー紙による仕上げはせず表面の酸化膜を除去する目的で電解研磨を行なった。電解槽にはビーカーを用い、試料と対陰極 (カソード) を電解液の中で互いに向い合わせて試料に正の電圧をかけた。一般的には電解研磨の電圧-電流特性は Fig. 4-3 のようになる。

普通は電流が最小値を示す A の部分で電解を行なうとききれいな鏡面が得られる場合が多い。

B の領域に入ると試料によっては表面から泡が発生し凸凹になることがある。一度凹凸ができると、再びエメリー紙で磨きなおさねばならない。しかし Ni と Cu-Ni 合金では泡が発生する B の状態で鏡面が得られ、また

bulk 組成とほぼ等しい表面組成も得ることができた。

このようにして鏡面にした試料を鈍水で洗った後アストンとエチルアルコールで超音波洗浄を行ない、ドライヤーで乾燥させて真空容器に入れる。下にそれぞれの試料に対する電解研磨条件を記す (第 3 章で用いた Al 試料に対してもここで示しておく)。

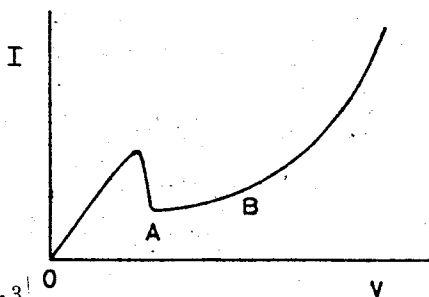


Fig. 4-3

V-I characteristics for electrolytical polishing.

	(i) 純 Cu	(ii) 純 Ni	(iii) Cu-Ni (50wt%)
電解液	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{グリセリン}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{グリセリン}$	同左
	(2:1:15 cc/100cc 溶液)	(5.3 cc:1.7 cc:3.0 cc:1.5 cc)	(同左)
対陰極	銅	銅	銅
電圧	1 V	4 V	~3 V
電流	~30 mA	~700 mA (盛んに気泡が発生)	~350 mA (盛んに気泡が発生)
液温	~20°C	~20°C	~18°C
時間	~10分	~15分	~15分

(iv) 純Ta

電解液  $H_2SO_4 + HF$   
(35 cc : 10 cc)

対陰極 炭素  
電圧 4 ~ 5 V  
電流 ~ 1 A  
液温 ~ 20°C  
時間 ~ 5分

(v) 純Al

過塩素酸 (60%) + エチルアルコール  
(20 cc : 80 cc)

ニッケル  
5 V  
~ 200 mA  
~ 10°C  
~ 20分

#### § 4.4 測定条件

合金試料及びTa基板を真空容器に入れ、先ず油回転ポンプで真空にひく。約300°C約3時間のbakingによる加熱脱ガスの後、約 $2 \times 10^{-9}$  Torrの超高真空(UHV)になる。通常は6時間程度のbakingを行なうが、ここでは加熱によって合金試料の表面組成が変化を受けないようにするためbaking時間をできるだけ短かくした。試料の温度は試料ホルダーにスポット溶接で取付けられたクロメル-アルメル熱電対で測定し、その温度は実験中100°C以上になることはなかった。オージェ分析は§ 2. 3. 3でふれた電子銃とビーム電流コントロール装置を用いて、 $3 \sim 5 \times 10^{-9}$  Torrの真空で行なった。励起用の一次電子は加速電圧  $E_p = 2.5 \text{ keV}$ 、ビーム電流  $I_p = 40 \mu\text{A}$ 、試料位置でのビーム径は約  $1 \text{ mm } \phi$  であり垂直入射とした。ビーム電流は試料と分析器のグリッド-コレクタ系を共通にしてそこに流れ込む電流を測定した。安定度は $\pm 0.2\%$ 以下におさえられている。一連のオージェ分析を行なうには長時間を要するので、精度の高い測定結果を得るためには安定度の良い一次ビーム電流が必要であることはいうまでもない。阻止電極に加える変調電圧は周波数2kHzで、CuとNiのLMM遷移によるオージェピークが現われる700-1000eVのエネルギー領域では  $V_m = 16 V_{p-p}$  を採用し、一方100eV近傍の  $M_{2s}M_{2s}$  遷移のオージェピークに対しては  $V_m = 4 V_{p-p}$  を用いた。第2高調波である4kHzの信号成分をlock-in ampで取出し、微分スペクトル ( $dN(E)/dE$ ) の形で出力をX-Yレコーダーによって記録した。CuとNiから得られるオージェピークをTable 4-1に示す。

Table 4-1 Auger electron energy of Cu and Ni.

transition	Cu	Ni
MNN	60 eV	60 eV
$M_{1s}M_{2s}M_{2s}$	~106	~101
LMM	780	712
	850	780
	920	850

試料表面をイオン衝撃する場合には、イオンポンプの動作を止めた直後に純度99.999%の

Ar ガスをリークバルブによって真空容器内に Ar 分圧が約  $7 \times 10^{-5}$  Torr になるまで導入する。そして § 2.3.3 で述べた電子衝撃型イオン銃とビーム電流コントロール装置を用いて、平行性と安定度の良い Ar<sup>+</sup>イオンビームを発生させ、加速電圧  $E_i = 500$  eV、電流密度  $J_i = 7.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、垂直入射という条件で Cu-Ni 合金表面に照射した。

試料位置でのビームのスポット径は約  $10 \text{ mm } \phi$  である。試料に入射するイオン電流はほぼ  $\pm 1\%$  の精度で安定化されており、照射中は真空容器内の残留ガスを排気して Ar ガスを純粋にするためチタンゲッターポンプを作動させた。ある一定時間の Ar<sup>+</sup>イオン衝撃を Cu-Ni 合金表面に行なった後再びイオンポンプによって Ar ガスを排気し、 $3 \sim 5 \times 10^{-9}$  Torr の超高真空にしてから、イオン衝撃によってスパッタされた試料表面と Ta 基板上に付着したスパッタ蒸着膜の組成を in-situ にオージェ分析した。イオンビームの電流密度は直径  $3.3 \text{ mm } \phi$  の開口をもつ Ta 板でマスクした Farady cup を試料の位置に置き、これに流れ込むイオン電流から求めた。

#### § 4.5 表面組成の算出とスパッタ収率比の測定原理

##### 4.5.1 表面組成

オージェ電子分光法 (AES) によって得られたオージェピーク強度から表面組成を求める方法の基礎として、オージェピーク強度は表面層中の対応する元素の存在量に比例すると仮定する。この仮定が成立するための条件として次の 3 つがあげられる。

- i) AES の分析領域、すなわちオージェ電子の脱出 (検出) 深さの範囲内で組成が一様である。
- ii) オージェピークの形状 ( $N(E)$ ,  $dN(E)/dE$ ) が試料の表面状態や処理によって変化しない。
- iii) 注目しているオージェ電子の平均自由行程が組成の違いによって変わらない。

表面組成の厳密な意味での定量は電子分光的手法では殆ど不可能である。

その根本的な原因は固体表面に特有な性質にある。表面近傍では電子状態等の性質が固体内部と異なり、さらに組成についても原子層ごとに変化していると考えられるが、AES による分析深さはちょうどこの領域に対応している。従ってオージェ電子の平均自由行程が厳密に与えられたとしても、元素の表面層内での分布を仮定しなければ組成を求めることができない。そこで最も単純に i) の条件を仮定することは表面層の組成変化を知るための第 1 次近次として有効であると考えられる。また本研究での測定条件に対して ii) の条件はほぼ満足されており、さらに Cu と Ni の原子番号差が 1 と小さいこと、および両者のオージェピークのエネルギーから考えて iii) も成立していると思わせる。従って上で述べた仮定が正しいとして、通常の AES で用いられている微分スペクトルのオージェピーク強度 ( $dN(E)/dE$  における極大と極小のピーク間の振巾) から表面組成を求めることにした。

Cu-Ni合金試料の被分析領域中に単位体積当たり存在するCuとNiの原子数を $n_{Cu}$ ,  $n_{Ni}$ とし、それぞれのオージェピーク強度を $I_{Cu}$ ,  $I_{Ni}$ とすれば、

$$I_{Ni} = G_{Ni}n_{Ni}, \quad I_{Cu} = G_{Cu}n_{Cu} \quad (4-1)$$

前述の仮定から感度定数 $G_{Ni}$ ,  $G_{Cu}$ は組成によらず一定になるので、感度係数 $\beta = G_{Ni}/G_{Cu}$  = 一定としてNiとCuに対する試料の表面組成 $C_{Ni}$ ,  $C_{Cu}$ は、

$$\left. \begin{aligned} C_{Ni} &= \frac{n_{Ni}}{n_{Ni} + n_{Cu}} = \frac{I_{Ni}}{I_{Ni} + \beta I_{Cu}} \\ C_{Ni} + C_{Cu} &= 1 \end{aligned} \right\} (4-2)$$

として得られる。ゆえに実験的に感度係数 $\beta$ を決定すれば(4-2)式によって表面組成をオージェピーク強度から求めることができる。 $\beta$ を決めるには純Niと純Cuの表面のオージェ測定を同一条件下で行ない、得られたそれぞれのピーク強度を $I_{Ni}^0$ ,  $I_{Cu}^0$ としてその比を求めればよい。すなわち、

$$\beta = \frac{G_{Ni}}{G_{Cu}} = \frac{I_{Ni}^0}{I_{Cu}^0} \quad (4-3)$$

#### 4.5.2 スパッタ収率比

ここではイオン衝撃されたCu-Ni合金の表面と基板に付着したスパッタ蒸着膜の両方を同一条件下でin-situにオージェ分析することにより、合金におけるCuとNiのスパッタ収率比が求められ、選択スパッタリングが生じているかどうかを直接観測できることを示す。

試料の表面組成を $C'_{Ni}$ ,  $C'_{Cu}$ とし、合金状態でのNiとCuのスパッタ収率をそれぞれ $S_{Ni}$ ,  $S_{Cu}$ とすると、入射イオン1個につき表面からスパッタされて飛び出てゆくNiとCuの原子数 $N_{Ni}$ ,  $N_{Cu}$ は次式で与えられる。

$$N_{Ni} = S_{Ni}C'_{Ni}, \quad N_{Cu} = S_{Cu}C'_{Cu} \quad (4-4)$$

イオン照射に対して試料の表面組成は、次節で述べる測定結果から明らかなように徐々に変化してゆき、ある照射量以後一定値におちつく。この平衡状態では、スパッタによって飛び出す物質の組成は合金試料の内部組成 $C_{Ni}$ ,  $C_{Cu}$ と等しくなっていると考えられるので、組成比とスパッタ収率比の間に次の関係が成立する。



$$\frac{N_{Ni}}{N_{Cu}} = \frac{(S_{Ni} C'_{Ni})}{(S_{Cu} C'_{Cu})} = \frac{C_{Ni}}{C_{Cu}} \quad (4-5)$$

スパッタされたCu及びNi原子のTa基板に対する付着確率が等しくかつ偏折や反射イオンによる再スパッタリングの影響が無視できる程小さいと考えると、(4-5)式は基板にスパッタ付着したCu-Ni蒸着膜の組成比を与える。また、スパッタ蒸着膜のNiとCuのオーージェピーク強度比 ( $I_{Ni}/I_{Cu}$ ) は感度係数 $\beta$ を用いて、次式で与えられる。

$$\frac{I_{Ni}}{I_{Cu}} = \beta \cdot \frac{C_{Ni}}{C_{Cu}} \quad (4-6)$$

他方、イオン衝撃された合金表面のオーージェピーク強度比 ( $I'_{Ni}/I'_{Cu}$ ) も同様に、

$$\frac{I'_{Ni}}{I'_{Cu}} = \beta \cdot \frac{C'_{Ni}}{C'_{Cu}} \quad (4-7)$$

で与えられる。したがって、これらの式からスパッタ収率比とオーージェピーク強度比の間に次のような関係が得られる。

$$\frac{I_{Ni}}{I_{Cu}} = \left( \frac{S_{Ni}}{S_{Cu}} \right) \left( \frac{I'_{Ni}}{I'_{Cu}} \right) \quad (4-8)$$

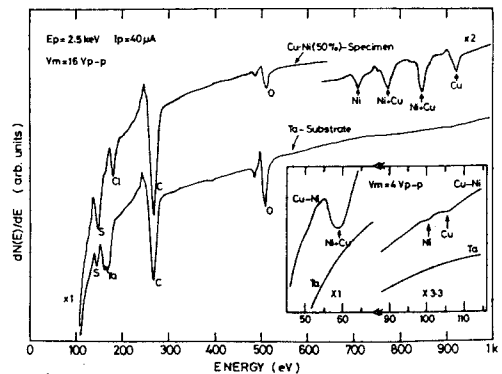
(4-8)式はスパッタされた試料表面のオーージェ強度比  $I'_{Ni}/I'_{Cu}$  と基板上のスパッタ蒸着膜からのオーージェ強度比  $I_{Ni}/I_{Cu}$  を in-situ に同時測定することにより、試料の内部組成が未知であっても合金状態でのスパッタリング収率比  $S_{Cu}/S_{Ni}$  が実験的に求められることを示している。そしてこのことから、イオン衝撃を行なう前に試料表面が内部と同じ組成になっていなくても表面組成に無関係に、選択スパッタリングが生じているかどうかを知ることができる。

#### § 4.6 測定結果と考察

流水中でエメリー仕上げしたCu-Ni (50 wt %) 試料とTa基板からのオーージェスペクトルを in-situ に測定した結果の一例を

Fig. 4-4 に示す。試料に対するスペクトル

には、700~1000 eV のエネルギー領域に構成 In-situ AES spectra obtained from Cu-Ni (50 wt.%) sample and Ta-substrate before ion bombardment.



元素であるNiとCuのLMM遷移によるオージェピークが得られている。図中に囲まれた部分はCuとNiの $M_1M_5M_5$ 遷移のオージェピーク( $\sim 100\text{eV}$ )を含む低エネルギー領域の同様なスペクトルである。試料と基板のどちらのスペクトルも構成元素の他にイオウ、塩素、炭素、酸素といった汚染物質が表面に存在していることを示している。しかし、基板ではスパッタ付着が進むにつれて、CuとNiの $M_1M_5M_5$ およびLMM遷移のオージェ信号が現われてくる50-110eVと700-1000eVの領域にピークが全然生じていない。このことはTaがスパッタ蒸着用の下地物質として適していることを示している。CuとNiには、このように低エネルギーと高エネルギーの2つの領域にオージェピークが存在するが、低エネルギー側の強度が弱い上にバックグラウンドが大きく、さらに互いのピークに若干の重なりが生じているのでスペクトルの解析が困難である。したがってここでは簡単さと精度の点で有利な高エネルギー側のLMM-オージェピーク(700-1000eV)を用いて表面組成の定量分析を行なった。しかし、第1章で述べたようにこのエネルギー領域のオージェ電子の脱出深さは約 $15\text{\AA}$ と推定されているので、ここで得られた組成は厳密な意味での表面組成すなわち最外原子層領域の組成ではなくて表面から深さ $15\text{\AA}$ 程度の範囲内の平均組成であると考えなければならない。もっと厳密な意味に近い表面組成を得るには、 $5\text{\AA}$ 程度の脱出深さをもつ低エネルギー側の $M_1M_5M_5$ -オージェ信号( $\sim 100\text{eV}$ )を利用すればよいが、これについては次章で論じる。

Fig. 4-5は $\text{Ar}^+$ イオンの照射量に対するCu-Ni(50wt%)試料とTa基板の表面をin-situに分析して得た一連のLMM-オージェスペクトルである。イオン照射前の初期段階(No.1)から始まって、最終段階のスペクトル(No.9)は $280\mu\text{A}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$ のイオン照射量でスパッタされた試料表面と、その間に試料から真空中にはじき飛ばされた物質

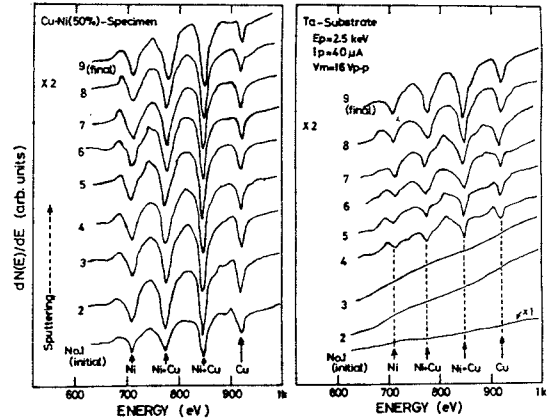


Fig. 4-5

A sequence of the LMM-Auger spectra obtained by in-situ measurements of Cu-Ni (50 wt.%) sample and sputter-deposited Cu-Ni layer on Ta-substrate.

が基板に付着してできたスパッタ蒸着膜から得たものである。そしてNo.1からNo.9までのこれらのスペクトルはイオン衝撃に伴って生じるCu-Ni合金試料の表面組成の変化とTa基板にスパッタ付着したCu-Ni蒸着膜の組成の変化を示している。ここではCuとNiのLMM-オージェピークのエネルギー領域のみが示されているが、No.9の最終段階で測定した全体のオージェスペクトルでは、スパッタ後の試料に対して炭素がわずかに存在するのを除いて殆どすべての表面汚染物質は取り除かれており、他方基板の表面ではイオウとTaのオージェピークは完全に消えてなくなり、スパッタ蒸着膜を構成するCuとNi

のオージェ信号の他に微量の炭素と酸素の存在を示す痕跡が観測されていた。

後でも述べるがCuとNiのLMM-オージェ信号には700-1000 eVの領域にそれぞれ3つのピークが存在し、このうち712 eVのNiピークと920 eVのCuピークは互いに他のピークと重なり合わないのので、この2つのオージェピーク強度から(4-2)式に基づいて合金試料の表面組成を求めることができる。Fig. 4-5の一連のスペクトルから明らかなように、712 eVのNiピークはスパッタが進むにつれて次第に強くなり、逆に920 eVのCuピークは減少している。一方、Ta基板上では、最初CuとNiのオージェピークは観測されず、スパッタ蒸着膜の進行とともに測定装置の検出限界を超えたところでピークが現われ始め、以後徐々に増大してゆき、ある強度で飽和する。同様な傾向はFig. 4-6に示す低エネルギー側の $M_1M_{45}M_{45}$ -オージェスペクトル(100 eV

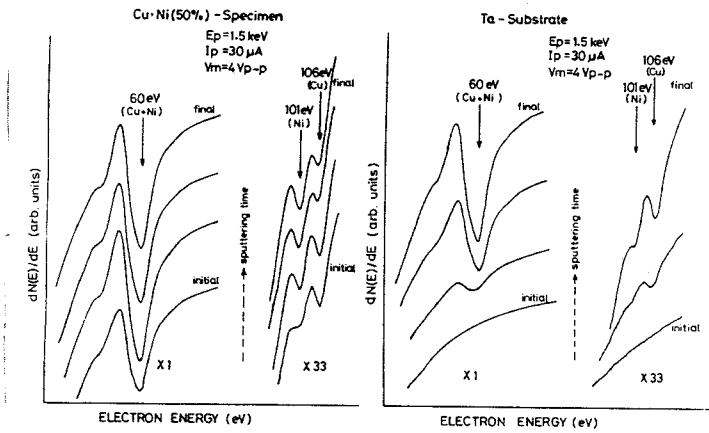


Fig. 4-6 In-situ low energy Auger spectra obtained from Cu-Ni(50wt.%) sample and Ta-substrate at the different dose of ion bombardment.

Niピーク、105 eV Cuピーク)についても確認できるが、信号強度が弱いことと大きなバックグラウンドのために、このスペクトルから定量的な検討を行なうことは難しいので、ここではLMMスペクトルのみを取扱った。 $M_1M_{45}M_{45}$ スペクトルの解析については次章で論じる。

そこでLMM-オージェスペクトルから得られたNiの712 eVオージェピーク強度( $I_{Ni}$ )とCuの920 eVオージェピーク強度( $I_{Cu}$ )を用いて、これらのピークの比( $I_{Ni}/I_{Cu}$ )をイオン衝撃量の関数としてCu-Ni(50wt%)試料とTa基板上のスパッタ蒸着膜についてそれぞれプロットした。Fig. 4-7にその結果を示す。Cu-Ni

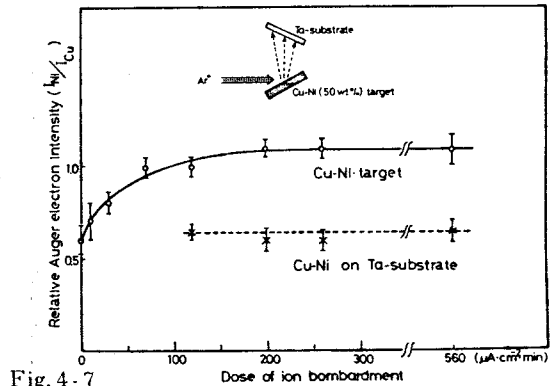


Fig. 4.7 Variation of intensity ratios of Auger signal of Ni to that of Cu against dose of ion bombardment for Cu-Ni(50 wt.%) sample and sputter-deposited Cu-Ni layer on Ta-substrate.

試料に対するカーブは Shimizu et al (1973) によって得られた結果とよく一致している。基板上的 Cu-Ni 蒸着膜に対しては約  $50 \mu\text{A} \text{ cm}^2/\text{min}$  以下のイオン照射量では付着量が少ないので信号強度が弱く測定不可能となっている。この図において注目すべきことは、スパッタされた試料のオージェ強度比が平衡状態において基板上的 Cu-Ni 蒸着膜からのオージェ強度比と測定誤差以上に異なっている点である。

もし試料表面の Cu と Ni がイオン衝撃によって選択的でなく、同じ割合でスパッタされるとすれば、試料表面とスパッタ蒸着膜の組成は等しくなるので、それぞれのオージェ強度比は互いに一致しなければならない。また逆に、選択スパッタリングが生じているならば、例えば Cu が Ni よりもスパッタされやすいとすると、試料の表面は Ni-rich の組成になる。したがって当然それぞれのオージェ強度比も異なってくる。このことはスパッタ収率比を求めるための (4-8) 式からも推論できる。

以上のことから測定結果は明らかに選択スパッタリングが Cu-Ni 試料の表面において生じていることを示している。この測定結果から (4-8) 式を用いて Cu-Ni (50wt%) 試料に対する平衡状態でのスパッタ収率比を求めると

$$S_{\text{Cu}}/S_{\text{Ni}} = (I'_{\text{Ni}}/I'_{\text{Cu}}) (I_{\text{Ni}}/I_{\text{Cu}})^{-1} \approx 1.8$$

となる。これに対して Tarng and Wehner (1971) や Shimizu et al (1973) はそれぞれ 1.6 と 1.9 の値を報告しており、彼らの結果ともよく一致している。

さらに Fig. 4-7 において、Ta 基板のスパッタ蒸着膜から得られたオージェ強度比の値がイオン照射量に対して測定精度の範囲内ではほぼ一定となっていることと、この値が Cu-Ni 試料に対するカーブの初期値すなわちイオン衝撃前のオージェ強度比ときわめてよく一致していることも注目される。しかし、この図からはそれぞれの組成を知ることができない。表面組成を求めるためには § 4.5.1 で述べたように Cu と Ni のオージェ電子放出に対する感度係数  $\beta$  が必要となる。そこでこれを得るために Cu-Ni 試料はそのままにしておき Ta 基板を取除いてこの位置に合金試料の場合と同じ表面処理で仕上げた純 Cu と純 Ni を隣り合わせて 1 組にして取り付け、入射電子ビームを  $2 \text{ mm}$  程度偏向させるだけで他の測定条件を変えずに純 Cu と純 Ni の LMM-オージェスペクトルを in-situ に同時測定した。この結果を Fig. 4-8 に示す。これは表面の汚染物質を取り去るために充分スパッタした時のスペクトルである。さらに相対的な位置の違いによる影響を調べるために、純 Cu と純 Ni を置き換えて同様な測定を行なったが測定誤差の範囲内で同じ結果が得られたので、この場合には位置の影響は無視できると考えられる。Fig. 4-8 で明らかのように、純 Cu と純 Ni のスペクトルに対してそれぞれ 3 つのオージェピークが存在し、このうち Ni の 712

eV ピークとCuの920 eV ピークだけが互いに他のピークと重なり合わないで、この2つのピーク強度の比較によって合金の表面組成が求められることを示している。

(4-3)式に従って両者のスペクトルから感度係数 $\beta$ 、すなわち純Cuの920 eV オージェピーク強度( $I_{Cu}^o$ )に対する純Niの712 eV オージェピーク強度( $I_{Ni}^o$ )の比を求めると次のような値が得られた。

$$\beta = \frac{I_{Ni}^o}{I_{Cu}^o} = 0.52 \pm 0.03$$

この値を使って(4-2)式によりFig. 4-7の相対オージェ強度比を表面組成(at%)に変換した結果をFig. 4-9に示す。この図から、Ta基板にスパッタ付着したCu-Ni蒸着膜は測定誤差の範囲内でスパッタされる試料のbulkと同じ組成をもっていることがわかる。したがってスパッタされて飛び出てゆく物質の組成は試料のbulk組成と等しいと結論できる。また、イオン衝撃前のCu-Ni試料の表面組成(すなわち初期値)もbulk組成と一致している。このことからエメリー紙による流水中の研磨によって仕上げられたCu-Ni試料の表面

はbulkと同じ組成を保っていることが明らかとなり、Shimizu et al (1973)が試料の作製において導入した仮定が正しいことも確認できた。イオン衝撃の進行とともにCu-Ni試料の表面は選択スパッタリングによってbulk組成と異なったNi-richな組成になってゆき、最終的に $100 \mu A \text{ min} / \text{cm}^2$ 程度のイオン照射量で一定値となり、平衡状態が達成されている。

この平衡表面組成の値は約67 at% Niとなっている。

最後に、エメリー紙の機械研磨によって生じた試料表面のキズ等の欠陥が測定結果に及ぼす影響を調べるために、電解研磨で表面がbulkと同じ組成になるようにして鏡面に仕上げられたCu-Ni (50 wt%) 試料についても同様な実験を行なった。しかし、測定結果には機械研磨の試料と比べ

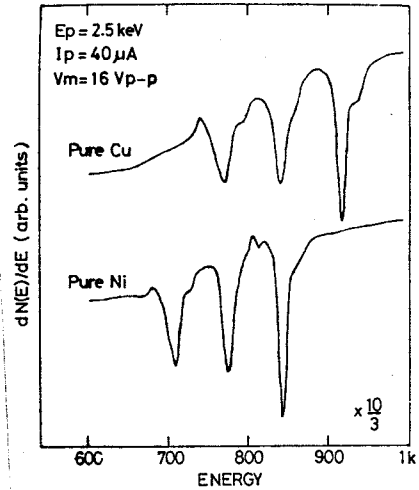


Fig. 4-8 | In-situ LMM-Auger spectra from pure Cu and Ni taken after sufficient 500 eV-Ar ion bombardment.

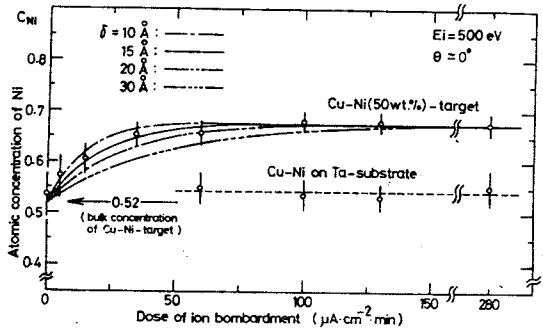


Fig. 4-9 | Variation of surface concentration of Cu-Ni (50 wt.%) sample and sputter-deposited Cu-Ni layer on Ta-substrate against dose of ion bombardment.

て有意な差異は見られなかった。

#### §4.7 結 言

この章では、イオン衝撃されたCu-Ni (50wt%)合金表面と基板上にスパッタ付着してできたCu-Ni蒸着膜のLMM-オージェスペクトル(700-1000eV)をin-situに測定するという新しい方法を用いて、選択スパッタリングが生じていることを直接観察し、さらにスパッタ収率比( $S_{Cu}/S_{Ni}$ )も求めることができた。又、流水中でエメリー紙により研磨仕上げされたCu-Ni試料の表面はbulkと同じ組成を有していることを示した。スパッタされて飛び出てゆく物質の組成は試料の内部と同じ組成をもっていることが証明できたので、既知のbulk組成の試料に対して、基板にスパッタ蒸着された物質からのオージェ強度比とイオン衝撃された試料表面からのオージェ強度比を比較するだけで、試料の表面組成を直接求めることができるという点で、この同時測定法はきわめて有用であり、他の合金試料に対しても簡単に適用できるものである。さらに、スパッタされてbulkの組成で飛び出てゆくことは、IMAを用いた元素分析法が試料のbulk組成を分析しているという仮定が正しいことも指摘することができる。

最後に、機械研磨仕上げした試料表面と電解研磨で鏡面に仕上げた試料では測定結果に本質的な差異がなく、したがって機械研磨によって生じるキズ等は選択スパッタリングに殆ど影響を与えていないことが明らかになった。

## 第 5 章

### 選択スパッタリングにおける合金表面の変質層

#### §5.1 緒 言

前章では、イオン衝撃された表面だけでなく基板に付着したスパッタ蒸着膜も *in-situ* にオージェ分析する新しい方法を用いて選択スパッタリングの存在を実験で証明し、これによってイオン衝撃に伴う表面組成の変化が説明できることを示した。しかしこの組成の変化が表面からどの程度の深さにまで及んでいるかということについては論じておらず、単純にオージェ電子の脱出深さ程度の表面領域内の平均組成の変化として取扱った。一般に合金表面が十分なエネルギーをもつイオンで衝撃された場合、構成元素の配列等が入射イオンの *atomic mixing* 作用によって乱され、表面にある厚さの変質層 (*altered layer*) と呼ばれる領域が生成されることを Gillam (1956) やその他の研究者達が指摘している。そして、この層内では構成元素のスパッタリングの効果によって平均組成が分子量論的に *bulk* 組成と異なっているとされている。Ho et al (1976) は AES で、この変質層の平均厚さ推定を行ない、Cu-Ni の蒸着試料について 500-2000 eV の Ar イオンの垂直入射の場合、約 15-25 Å であると報告しており、また Chu et al (1976) もイオン散乱法を用いて Al-Cu の蒸着試料に対して同様な試みを行っているが両者の間には満足な一致が得られていない。さらに蒸着膜の試料に対する結果がそのまま合金 (*bulk*) 試料にも適用できるかということも疑問点として挙げられる。

一方、変質層自体については、イオンの入射角度に対する変質層の厚さの依存性や変質層内部での組成の変化等の詳細はまだ十分に調べられていない。

前章でも述べたように Cu-Ni 合金では、低エネルギー側と高エネルギー側の 2 つの領域に、脱出深さの異なるオージェ電子が存在するが、この脱出深さの違いから試料表面の深さ方向の組成分布についてある程度の情報が得られると考えられる。Watanabe et al (1977) は、変質層に対してこのような解析を試み、その深さ方向の組成プロファイルを求めているが、彼らは低エネルギー側のオージェスペクトルから表面組成を得る際に単純なピーク強度の比較に基づいて解析を行っている。しかし Cu と Ni の低エネルギー側のオージェピークには、互いに重なりが生じているため、特別な注意を払わなければ、結果に大きな誤差が伴う恐れがある (後藤他 1976)。以上の点を考慮して、この章では Cu-Ni (*bulk*) 合金の選択スパッタリングの振舞いや、それによって生じる変質層について詳しく調べた結果を述べる。

Cu-Ni (*bulk*) 合金の表面に生じた変質層の厚さを Ho et al (1976) のモデルに基づいて高エネルギー側のオージェスペクトルから推定し、さらにピークが重なり合う低エネルギー側の

オーグメントスペクトルについてもCuとNiのオーグメントピークの重ね合わせを行なうことによって表面組成を求めた。これらの結果からオーグメント電子の脱出深さの違いを利用して変質層内での深さ方向の組成変化を推定することを試みた。

イオンの入射角度が斜入射の場合に対しても同様な解析を行ない、選択スパッタリング現象を支配している要素について得られた若干の知見も合わせて述べる (Saeki and Shimizu 1978)。

## §5.2 実験方法

実験装置及び方法等は前の章で詳しく述べたのでここでは省略する。

使用した試料はCu-Ni (50wt%)合金である。表面は電解研磨で鏡面に仕上げられており、第4章で述べたように表面組成をbulk組成と等しくするために研磨条件には特に注意を払った。合金試料のスパッタリングには加速電圧500eV電流密度 $7.4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の $\text{Ar}^+$ イオンビームを用い、垂直入射( $\theta \approx 0^\circ$ )と斜入射( $\theta \approx 60^\circ$ )の2つの場合について行なった。入射イオンの電流密度は、 $3.3\text{mm}\phi$ の穴をあけたTa板で試料をマスクして、試料に流れ込むイオン電流から算出した。穴のあいたTa板でマスクすると合金表面には穴の径に相当する明瞭なスパッタ・クレータが生じる。合金状態での個々の構成元素のスパッタ収率を求めるには、このクレータの深さを測定しなければならないので、マスクを用いる方法は実際上きわめて役立つものである。マスクとして用いているTa板の開口部を通過してCu-Ni合金の表面に入射するイオンビーム電流(二次電子も含む)はスパッタリングを行なっている間モニターされ、また、正味のイオン電流もアース電位のTaマスクに対して試料に約+35Vの電圧を加え、これによって二次電子放出の影響を補正して求めることができた。変質層の厚さを推定するには、後で明らかになるが、合金状態での構成元素のスパッタ収率を知る必要があり、このためには、ある一定量のイオン衝撃量に対して試料表面に生じたスパッタクレータの深さを測定しなければならない。スパッタ深さの測定には先ずTaly-stepを用い、それから干渉顕微鏡で較正を行なった。干渉顕微鏡の光源には波長 $5890\text{\AA}$ のNa-D線を用い、クレータの端のいくつかの領域についてそのステップの大きさを測定した。そして、測定精度を調べるために、Cu-Ni試料に対して測定を行なう前にこのスパッタ深さの測定法をSi(111)試料にも適用した。スパッタされた表面は平坦であるけれども、得られた深さの値は、イオン電流密度の不均一性のためにクレータ端の各領域のステップに対して、バラついていたがほぼ $\pm 2.0\%$ の範囲内におさまっていたので、平均深さを使ってスパッタ収率を求めた。その結果Siのスパッタ収率には500eV Arイオンの垂直入射に対して $0.52 \pm 0.02(\text{atoms/ion})$ の値が得られ、これはWehner (1975)が表にまとめている値とよく一致している。

Fig. 5-1にCu-Ni(50wt%)合金表面のスパッタクレータ端の一部の干渉顕微鏡



写真を示す。スパッタリングは垂直入射の $\text{Ar}^+$ イオンで約24時間行った。

写真左の領域がクレータの凹の部分であり、右側がTa板のマスクのためにスパッタされなかった鏡面仕上げのままの表面である。

境界の部分で縞模様を構成している個々の線がステップ状に折れ曲がっており、このステップの大きさがスパッタ深さを示している。

スパッタ深さの測定値から求めたCu-Ni (50wt%) 試料のスパッタレイトは垂直入射 ( $\theta \approx 0^\circ$ ) に対して約  $4.5 \text{ \AA}/\text{min}$ 、斜入射 ( $\theta \approx 60^\circ$ ) では約  $7 \text{ \AA}/\text{min}$  であった。

## § 5.3 測定結果と考察

### 5.3.1 変質層の厚さ

Fig. 5-2に500 eVのArイオン照射量に対するCu-Ni (50wt%)合金の表面組成の変化をプロットした結果を示す。表面組成は高エネルギー側のLMM-オーグジュ信号 (712 eV Niピーク、920 eV Cuピーク) から第4章で述べた方法で感度係数 $\beta$ を使って算出されているので、ある厚さの表面領域の平均組成を表わしていると考えられる。イオンの入射角が垂直入射 ( $\theta \approx 0^\circ$ ) と斜入射 ( $\theta \approx 60^\circ$ ) の場合について測定した。この図から明らかなように、どちらの場合も試料の表面組成はイオン照射量の増加とともに bulk組成に保たれた初期値から次第にNi富化に向い、最終的にはbulk組成に比してNi-richな一定値で平衡状態に達しており、選択スパッタリングが生じていることがわか

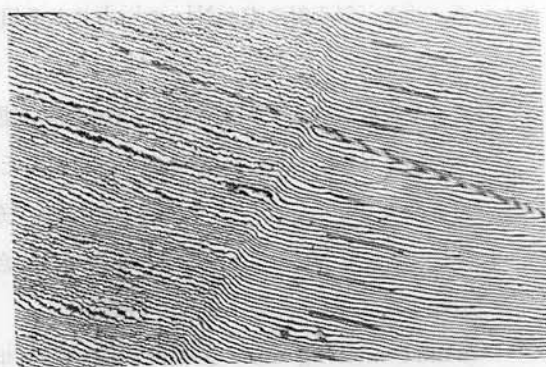


Fig. 5-1

An interferometric micrograph of Cu-Ni (50 wt%) sample surface taken after prolonged sputtering with normally incident 500 eV-Ar ions (using Na-D line).

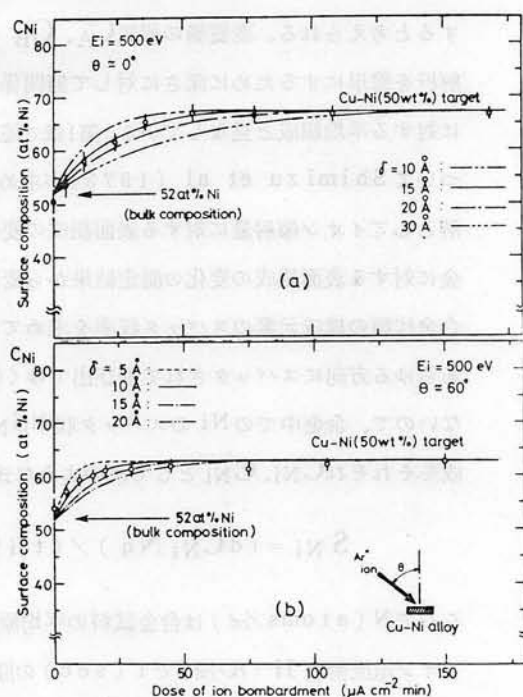


Fig. 5-2

Variation of surface composition of Cu-Ni (50 wt%) samples against dose of ion bombardment at the angles of incidence of the sputtering 500 eV Ar ion beam,  $\theta \approx 0^\circ$  (a) and  $60^\circ$  (b), obtained from the LMM Auger signals in the high energy region (712 and 920 eV for Ni and Cu, respectively). The symbol  $\circ$  indicates the experimental plots.

る。また、斜入射の方がNi-richになる傾向は少なく選択スパッタリングの起こり方は弱くなっている。

ここで選択スパッタリング現象を解析的に取扱うためにFig. 5-3に示すような簡単な二元合金系のモデルを考える。一般に試料表面が十分なエネルギーをもつイオンで衝撃された場合表面領域にある厚さ $\delta$  (数 $10\text{\AA}$ 程度)のatomic mixing zoneと呼ばれる変質層が生成されることが知られている。そして、Cu-Ni合金のような試料ではこの変質層の組成が選択スパッタリングの効果によってbulk組成と異なった値になり結果として表面組成が変化すると考えられる。変質層の組成 $C'_A, C'_B$ は

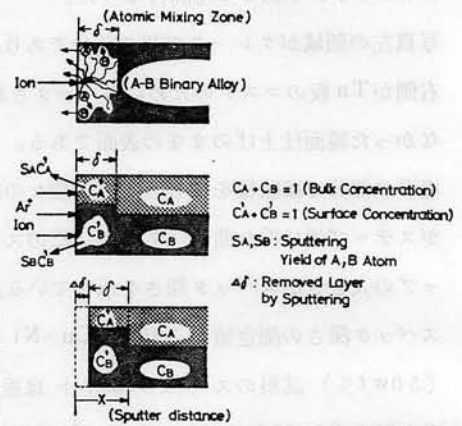


Fig. 5-3 A simple sputtering model for a binary alloy system. The concentrations,  $C'_A$  and  $C'_B$ , denote an average over a number of the lower lying layers constituting the altered layer.

解析を簡単にするために深さに対して無関係に一定として取り扱ひ、ここでは変質層を構成する各層に対する平均組成と見なしている。第1章で述べたようにHo et al (1976)はこのモデルに基づいてShimizu et al (1973)が求めた表面組成の平衡条件を表わす微分方程式を変形し、解としてイオン照射量に対する表面組成の変化を示す式を求めている。この式を使ってCu-Ni合金に対する表面組成の変化の測定結果から変質層の厚さを推定することができるが、このためには、合金状態の構成元素のスパッタ収率を求めておく必要がある。表面組成が平衡状態に達してからは、あらゆる方向にスパッタされて飛び出てゆく物質全体はbulkと同じ組成をもっていなければならないので、合金中でのNiのスパッタ収率 $S_{Ni}$  (atoms/ion)は試料のbulk組成と平衡表面組成をそれぞれ $C_{Ni}, C'_{Ni}$ として次のような式で求められる。

$$S_{Ni} = (d C_{Ni} N q) / (t J_i C'_{Ni}) \quad (5-1)$$

ここで $N$  (atoms/cm)は合金試料の平均原子密度、 $q$ は電子の電荷量である。そして $d$  (cm)はイオン電流密度 $J_i$  (A/cm)で $t$  (sec)の間イオン衝撃を行なった後に生じたスパッタクレータの深さを表わしている。 $C_{Ni} = C'_{Ni} = 1$ とおくと(5-1)式は単一元素からなる物質のスパッタ収率を示す式に帰着することが簡単にわかる。この式にCu-Ni(50wt%)試料に対するスパッタ深さの測定結果を代入して、垂直入射( $\theta \approx 0^\circ$ )に対して $S_{Cu} = 2.0 \pm 0.15$ 、 $S_{Ni} = 1.1 \pm 0.1$ 、斜入射( $\theta \approx 60^\circ$ )では $S_{Cu} = 2.8 \pm 0.2$ 、 $S_{Ni} = 1.85 \pm 0.15$ の値を得た。 $\theta \approx 0^\circ$ の場合の $S_{Cu}$ 、 $S_{Ni}$ の値はWehner (1975)が表にまとめている単一元素の試料のスパッタ収率の値( $S^0_{Cu} = 2.4$ 、 $S^0_{Ni} = 1.45$ )よりも、むしろCu-Ni蒸着試料に対して報告されているもの

とよく一致している (Ho et al 1976)。このことは、単純に純 Ni と純 Cu のスパッタ収率に基づいて Cu-Ni 合金の選択スパッタリングの振舞いを定量的に解析することができないことを示している。しかしながら、スパッタ収率比  $S_{Cu}/S_{Ni}$  の値は単一元素から得られる  $S^0_{Cu}/S^0_{Ni}$  の値と等しくなっている。単一元素で構成された物質のスパッタ収率と蒸発エネルギーの間には、原子番号に対する周期的依存性から判断して何らかの関係が存在していると考えられるので (Rosenberg et al 1962)、合金状態の構成元素の蒸発エネルギーを調べると  $S_{Cu}/S_{Ni}$  と  $S^0_{Cu}/S^0_{Ni}$  の値に理由づけができる余地があるように思えるが、現在のところこれ以上のことは述べることができない。表面組成の変化を示す (1-23) 式 にそれぞれの入射角に対するスパッタ収率  $S_{Cu}$ 、 $S_{Ni}$  の値を代入して得られた結果が Fig. 5-2 に変質層の厚さ  $\delta$  をパラメータとして測定値と比較するために描かれている。これらのカーブから変質層の厚さは垂直入射 ( $\theta \simeq 0^\circ$ ) の場合、大体  $\delta \simeq 15 \text{ \AA}$  と推定できる。Cu-Ni 蒸着試料について報告されている値と同じオーダーであり、スパッタ収率についてもあまり違いがないことを考えると、蒸着膜試料と bulk 合金試料の間にはスパッタリングに関するかぎり本質的な違いはないと言える。斜入射 ( $\theta \simeq 60^\circ$ ) イオン衝撃では  $\delta \simeq 10 \text{ \AA}$  程度となり、垂直入射の場合より幾分か小さくなっている。これはスパッタリング過程における入射イオンの運動量と浸入深さの関係を考えれば容易に説明できることであるので、斜入射イオンでスパッタリングを行えば変質層の厚さは薄くなると結論できる。スパッタ・エッチング法を用いた深さ方向分析における分解能は変質層の厚さで決定されると考えられることから、できるだけ低いエネルギーの斜入射イオンを用いることが深さ分解能を良くする点で望ましいと言える。また、スパッタされた表面を分析する AES や ESCA 等を用いて bulk 内の組成分布を直接観測することは、選択スパッタリングによって組成が変化を受けるので当然不可能であるが、一方スパッタされた元素を二次イオンの形で検出するような IMA ではスパッタリングが平衡状態に達している場合、スパッタされた物質は bulk 組成をもっていることが第 4 章で明らかにされているので深さ方向分析を行なうことができる。しかし、図から明らかのように表面組成が平衡に達するまでには、スパッタレートから考えて  $50 \sim 100 \text{ \AA}$  のオーダーの表面層をスパッタエッチングしなければならないことを考慮すると、IMA においても測定の初期の過渡状態あるいは測定資料が  $50 \text{ \AA}$  未満といった極端に薄い層を含むものやその内部で急激に変化する組成分布を有している場合には、選択スパッタリングの影響のために真の深さ方向分布を得ることはできないと言える。

### 5.3.2 変質層内深さ方向の組成

前節で述べた変質層の厚さの推定においては、その層内での組成が深さに対して一定である、すなわち深さ方向の組成分布が一様であると仮定した。しかし、実際にはこのように一様であると考

えず表面最外層からの深さに対して変化していると思なす方が妥当であると考えられる。そこでこの節では変質層内での組成変化がCu-Ni (50wt%)合金においてどの程度存在するかを調べるために脱出深さが浅い低エネルギー側の $M_1M_{45}M_{45}$ -オージェ信号から比較的浅い表面領域の組成を求め、さらに深さ方向組成プロフィールの推定も試みた。

Fig. 5-4 は、下部に描かれている図のように電子ビームをわずかに偏向することによって *in-situ* に同時測定された純Niと純Cuからの $M_1M_{45}M_{45}$ -オージェスペクトルを示している。500 eVのArイオン衝撃を充分に行ない、表面は清浄化されている。

図の上部に示されたスペクトルは、この測定されたそれぞれのスペクトルからバックグラウンドを差し引いて得られたものである。この図から両方のオージェピークは合金の場合には互いに重なり合うことが明らかである。このような状況はエネルギー分解能や感度がすぐれていると言われる円筒鏡型エネルギー分析器 (CMA)

を使った場合でさえ全く同じである (後藤他 1976)。互に重なり合ったスペクトルの単純なピーク高から直接には組成を求められないことは言うまでもない。このため、本研究では

オージェピークの重ね合わせを行なって組成を求めた。Fig. 5-5 の下方に示されているのは、500 eVのArイオンで垂直方向から ( $\theta = 0^\circ$ ) 充分に衝撃されたCu-Ni (50wt%)合金表面から得られた $M_1M_{45}M_{45}$ -オージェスペクトルであり、同じ条件で測定した数々のスペクトルを平均したものである。図の上部にバックグラウンドを差し引いたスペクトルが実線で描かれている。バックグラウンドが差引かれたFig. 5-4の純Niと純Cuに対するスペクトルに重みをつけて、それぞれを重ね合わせるとFig. 5-5の上部の点線で示されるスペクトルのように試行錯誤によって種々の組成に相当した合成スペクトルが得られる。これと合金試料からのスペクトルを比較して表面組成が求められる。もし、合金の形成によって生じる *chemical effect* がオージェスペクトルの形に影響を与えないと仮定すれば、Cu-Ni (50wt%)合金の変質層の表面組成は図から明らかなように  $70 \pm 4 \text{ Ni} - 30 \pm 4 \text{ Cu (at \%)}$  であると考えられる。斜入射のイオン衝撃に対しても実験誤差の範囲内で同様な値の表面組成が得られ、高エネルギー側

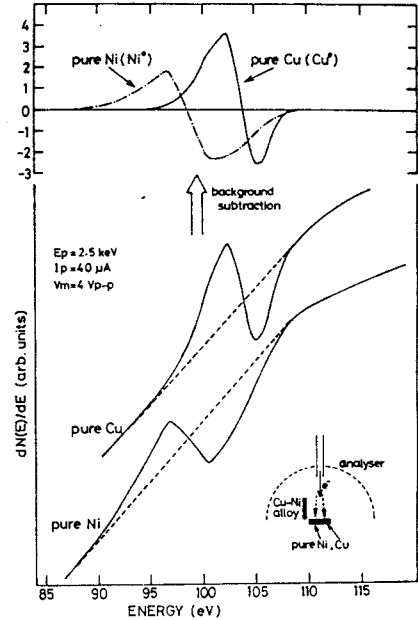


Fig. 5-4 Auger spectra of  $M_1M_{45}M_{45}$  transitions of Cu and Ni in the lower energy region obtained by *in-situ* measurements of pure Cu and Ni samples as illustrated in the lower part of the figure a sufficient dose of 500 eV Ar ion bombardment.

のオージェ信号 (LMM-スペクトル) から求めた平衡表面組成よりも Ni-rich の傾向がやや強くなっている。

次に前節で求めた平衡状態の変質層に対する高エネルギー側のオージェピーク強度とここで求めた低エネルギー側のオージェピーク強度の両方を用いて、両者の脱出深さの違いに注目して、変質層の組成プロファイルを求めることを試みた。組成分布が深さ  $Z$  に対して、試みに次のような指数関数で表わせると仮定する。

$$C_{Ni}(Z) = D \exp(-Z/\alpha) + C_{Ni}^0 \quad (5-2)$$

ここで  $D$  と  $\alpha$  は求めようとしている未知定数である。この式は bulk 組成  $C_{Ni}^0$  のスパッタされた Cu-Ni 合金の表面から深さ  $Z$  における Ni

の原子濃度を示している。Ni 原子に対するオージェ強度を、Palmerberg (1973) によって与えられたオージェ定量分析の物理的概念に従って次のようにして得た。背面散乱電子も含めたオージェ電子の励起に關与する入射電流強度  $I_0$  がそのオージェ電子の脱出深さ  $\lambda$  よりも深い領域で一定であるとすると、オージェ強度は半球阻止型エネルギー分析器による測定条件を考慮して、合金の平均原子密度とオージェ電子励起に対する感度定数をそれぞれ  $N, G_{Ni}$  で表わすと、

$$I_{Ni} \approx G_{Ni} N I_0 \int_0^\infty C_{Ni}(Z) \exp(-Z/\lambda) dZ \quad (5-3)$$

ここで用いたオージェ電子の逃出過程における減衰定数  $\lambda$  は、平均自由行程と考えるよりもむしろ脱出深さとする方が適切であると考えられる。(5-3) 式は簡単に積分できて次式が得られる。

$$I_{Ni} \approx G_{Ni} N I_0 [C_{Ni}^0 \lambda + D \alpha \lambda / (\alpha + \lambda)] \quad (5-4)$$

Cu 原子に対しても  $C'_{Ni} + C'_{Cu} = 1, C_{Ni} + C_{Cu} = 1$  の関係を用いて同様に求められる。

$$I_{Cu} \approx G_{Cu} N I_0 [C'_{Cu} - D \alpha \lambda / (\alpha + \lambda)] \quad (5-4)'$$

一般にそれぞれの元素には、例えば Cu と Ni の場合は  $M_1 M_{45} M_{45}$  とか LMM 遷移というように低エネルギー側と高エネルギー側に脱出深さの異なるいくつかのオージェ信号が存在するので、合金試

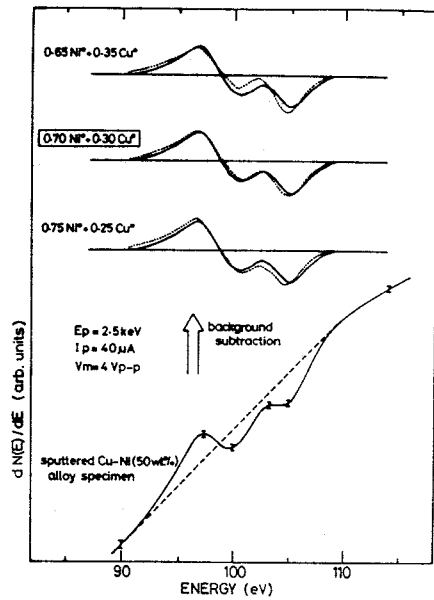


Fig. 5-5 Spectrum of the  $M_1 M_{45} M_{45}$  transitions of Cu-Ni (50 wt.%) alloy after a sufficient dose of bombardment with normally incident 500 eV Ar ions ( $\theta \approx 0^\circ$ ).

料においては低エネルギー側と高エネルギー側のオージェ信号に対して(5-4)式と(5-4)'式を使って、その強度比を表わす式が二個得られる。

すなわちCu-Ni (50wt%) 合金については、低エネルギー側の $M_1 M_4 M_5$  オージェ信号から $(I_{Ni}/I_{Cu})_l$ が、そして高エネルギー側のLMM-オージェ信号からは $(I_{Ni}/I_{Cu})_h$ が得られることになる。このようにして結局、オージェ強度比は添字 $l$ と $h$ でエネルギー領域を区別してそれぞれ次式で表現される。

$$(I_{Ni}/I_{Cu})_l = (G_{Ni}/G_{Cu})_l [C_{Ni}^0 \lambda_{l} + D\alpha \lambda_{l} / (\alpha + \lambda_{l})] \times [C_{Cu}^0 \lambda_{l} - D\alpha \lambda_{l} / (\alpha + \lambda_{l})] \quad (5-5)$$

$$(I_{Ni}/I_{Cu})_h = (G_{Ni}/G_{Cu})_h [C_{Ni}^0 \lambda_{h} + D\alpha \lambda_{h} / (\alpha + \lambda_{h})] \times [C_{Cu}^0 \lambda_{h} - D\alpha \lambda_{h} / (\alpha + \lambda_{h})] \quad (5-6)$$

このことから、オージェ強度が微分スペクトル $dN/dE$ のpeak-to-peak高に比例すると仮定して、オージェ強度比 $(I_{Ni}/I_{Cu})_l$ 、 $(I_{Ni}/I_{Cu})_h$ を測定すれば、(5-5)と(5-6)式で連立方程式が作られる。そして未知定数 $\alpha$ と $D$ がこの式から決定され変質層の深さ方向組成プロファイルが求められることがわかる。

$\alpha$ の値は前節で求められた変質層の平均厚さ $\delta$ に対応している。

純Niと純Cuのオージェスペクトルから求めた感度係数は低エネルギー側と高エネルギー側のオージェ信号に対してそれぞれ $(G_{Ni}/G_{Cu})_l \approx 0.67$ 、 $(G_{Ni}/G_{Cu})_h \approx 0.52$ であった。

500 eVのArイオンの入射角が $\theta \approx 0^\circ$ と $60^\circ$ の場合に対して求められた変質層の組成プロファイルをFig. 5-6に示した。

ここでオージェ電子の脱出深さは低エネルギー側( $M_1 M_4 M_5$ ;  $\sim 100$  eV)に対して、 $\lambda_l = 4 \text{ \AA}$ とし、高エネルギー側(LMM; 700-1000 eV)では、 $\lambda_h = 15 \text{ \AA}$ とおいた(Chang 1975)。しかし、現在のところこのオージェ

電子の脱出深さの値を決める際に、多少の曖昧さが残っており、さらに試料表面の粗さが組成プロファイルに及ぼす影響についてもまだ明らか

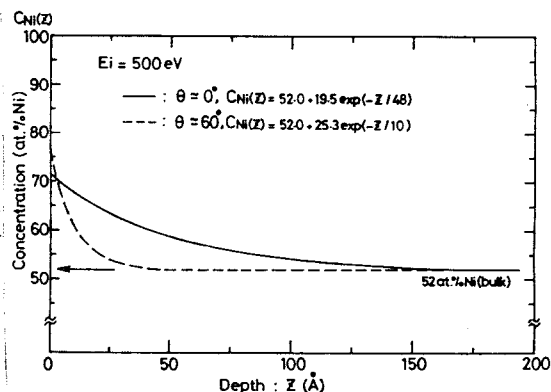


Fig. 5-6 In-depth composition profiles of the present Cu-Ni (50 wt.%) sample sputtered with 500 eV Ar ions for angles of incidence,  $\theta \approx 0^\circ$  and  $60^\circ$ .

かでないが、少なくともこの組成プロフィールは変質層について平均厚さ及び平均組成に関する情報を与えていると考えられる。 $\alpha$ に対して求められた値は、イオンの入射角 $\theta \approx 0^\circ$ と $60^\circ$ の場合それぞれ $48 \text{ \AA}$ と $10 \text{ \AA}$ である。一方前節で求められた $\delta$ の値はそれぞれ $\sim 15 \text{ \AA}$ と $\sim 10 \text{ \AA}$ であるので、これらの $\alpha$ と $\delta$ の間にはおおよそ一致が得られており、さらにIshitani et al (1974)のCu試料に対するMonte Carlo計算の結果から予想されるatomic mixing zoneの大きさともオーダー的によく対応している。

## § 5.4 結 言

Arイオンの衝撃量に対するCu-Ni合金表面の組成変化を高エネルギー側のオーージェ信号で詳しく追跡することにより、選択スパッタリングに付随して試料表面に生じる変質層の厚さを推定し、500 eV 垂直入射のArイオンで約 $15 \text{ \AA}$ の値を得た。そしてこの結果に基づいて、スパッタエッチング法を用いて深さ方向分析を行なう際の分解能と測定上注意すべき点についても述べた。さらにCuとNiのオーージェピークが互いに重なり合う低エネルギー側のスペクトルから両者のピークを分離する方法によって、より浅い表面領域の組成を求めた。これと高エネルギー側の測定結果から、オーージェ電子の脱出深さの違いを利用して変質層の深さ方向組成プロフィールを求め、このプロフィールから得られた変質層の平均厚さとイオン衝撃量に対する表面組成の変化から解析的に求められた変質層の厚さがほぼ一致する結果を得た。

イオンビームを斜入射にすると、入射イオンのatomic mixing作用から推察されるように、変質層は薄くなることも実験的に確かめたが、このことは常温のCu-Ni合金では選択スパッタリングにより生じる変質層が主に入射イオンと試料原子との間のkineticな衝突過程によって生成されていることを暗示しており、他の効果、例えば熱等による構成元素の拡散の影響は小さいことを示している。この点については次章でさらに詳しく論じることとする。

## 第 6 章

### 低温下での Cu-Ni合金の選択スパッタリング

#### §6.1 緒 言

これまでに Cu-Ni 合金について選択スパッタリングの存在を確認し、さらに変質層の厚さや、深さ方向組成プロフィール等の推定を行なってきたが、選択スパッタリング、あるいは変質層自体を支配しているものが何であるか、すなわち人射イオンの散乱過程のみによるものかそれともイオン衝撃によって表面近傍に生じる格子欠陥等で bulk 内の構成元素の熱的拡散が促進されてこれも変質層の生成に大きな影響を及ぼしているのであるか、また及ぼしているとすればどの程度であるかということについては詳しく考察していない。一方、Chu et al (1976) や Watanabe et al (1977) は常温でさえこの拡散の効果が無視できないものとして考慮に入れ、変質層の組成プロフィールの評価を行なっているが、しかし、このような議論を試みるには先づ熱による拡散の影響が実際に存在するかどうかを明らかにしておかねばならない。そこで、この章では試料を液体窒素温度付近にまで冷却しながら熱による拡散を無視できる状態にしてスパッタリングの実験を行ない、さらに低温下で同時蒸着法により作製した標準試料を用いて Cu-Ni 合金系の選択スパッタリングの振舞いを系統的に調べ、また検出深さの異なる低速及び高速オージェスペクトルの測定結果から変質層の厚さや組成プロフィールについての評価も行なった。特に低温下での同時蒸着法による標準試料の作製はオージェ電子分光の定量分析にとって極めて有用であり、意義深いものと考えられる。すなわち、いろいろな組成の標準試料を用いてこれから得られるオージェスペクトルを標準にして組成が未知な表面からのスペクトルと比較することにより未知組成が決定できるからである。このことは、例えば Cu-Ni 合金の低エネルギー側にみられるようにオージェピークが互いに重なり合うような元素の組合せにおいて有力な方法となる。

#### §6.2 実験装置

実験装置は Koshikawa et al (1977) により二次電子放出とオージェ定量分析の研究用に作製されたものである。Fig. 6-1 に測定装置の概略を示した。オージェ分析には前段に 2 枚の阻止グリッドが取付可能な同軸円筒型エネルギー分析器 (CMA) を用いた。阻止グリッドはエネルギー分解能の向上を目的としているが、ここでは使用していない。CMA の中心軸に対して約  $42^\circ$  の角度で試料から放出された電子は CMA の外筒に印加された負電圧  $V$  によって偏向され、 $E = kV$  を満足するエネルギー  $E$  の電子が二次電子増倍管 (E. M) 部に収束し約  $10^{5\sim6}$  倍に増巾される。CMA はバンド・パス型フィルターであるのでこの電流強度の



V に対するスペクトルからエネルギー分布  $(N(E))$  が得られるが、本研究では外筒の負電圧を微小交流電圧 ( $\Delta V$ ) で変調し、その周波数成分を信号として lock-in amp で取出し、同期検波することによって通常の AES と同様に微分スペクトル  $(dN(E)/dE)$  の形でレコーダーに記録した。定数  $k$  の値は CMA の外筒と内筒の径によって決定され、約 1.6 になるように設計されている。

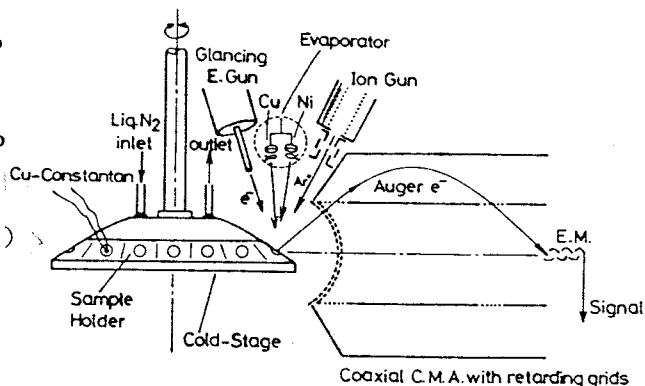


Fig. 6-1 Schematic arrangement of the experimental apparatus.

オージェ電子の励起には低速型ブラウン管オシロスコープ用の酸化物陰極の電子銃を使用

し、X軸、Y軸方向に静電偏向板も備えている。加速エネルギーは 2.5 keV、ビーム電流約 10  $\mu$ A で斜入射 (試料表面から約  $40^\circ$ ) とした。試料位置でのビーム径は約 1 mm  $\phi$  である。変調は周波数 3 kHz の交流電圧で行ない、振巾は高エネルギー側 (LMM-オージェ信号) に対しては 4 V  $p-p$ 、低エネルギー側 ( $M_1 M_5 M_6$ -オージェ信号) では分解能を向上させ、スペクトルの分離をよくするために 2 V  $p-p$  とした。CMA の性能は阻止電場型分析器と比較してごく限られた空間内に放出された電子のみを分析するため試料に入射する一次電子ビームの位置に極めて敏感であり、試料の位置や分析器の中心軸からのズレが 1 mm 未満でもオージェスペクトルには大きな歪となって現われる。そこで電子ビームの位置は弾性散乱ピークの微分スペクトルの形に注目しながら最良の状態に調整して測定を行なった。エネルギー分解能は 0.5 % 程度である。CMA に印加する負の高電圧を自動的に掃引するためのコントロール装置を製作した。その回路構成を Fig. 6-2 に示す。掃引はエネルギーに換算して 50 eV から約 2500 eV 迄の範囲で任意に上限と下限を設定でき、また掃引速度も 0.1 eV/sec から 100 eV/sec の間で適当に選ぶことができる。試料台は、流入を容易にするために特別な工夫を施した二重構造の管を通して容器から液体窒素を送り込むことにより約  $-150^\circ\text{C}$  にまで冷却でき、1 度に 12 枚の試料を保持することができる。標準試料作製の同時蒸発源及びほぼ垂直入射のスパッタイオン銃が取付けられており、蒸着あるいは Ar イオン衝撃を行ないながら試料表面のオージェ分析ができるようになっている。真空容器は超高真空排気系 (ソーptionポンプ、チタンゲッターポンプ、イオンポンプ) で排気され、約  $10^{-10}$  Torr の到達真空度を得られる。イオン衝撃は約  $10^{-5}$  Torr のアルゴン分圧で行ない、オージェ分析のみの場合は約  $2 \times 10^{-9}$  Torr の真空度である。使用した Cu-Ni 合金の bulk 試料は組成が 100、70、50、30 wt% Cu、100 wt% Ni の 5 種類で、どれも表面は電解研磨により鏡面に仕上げられている。試料の温度は銅-コンスタンタン熱電対で測定した。冷却中の低温

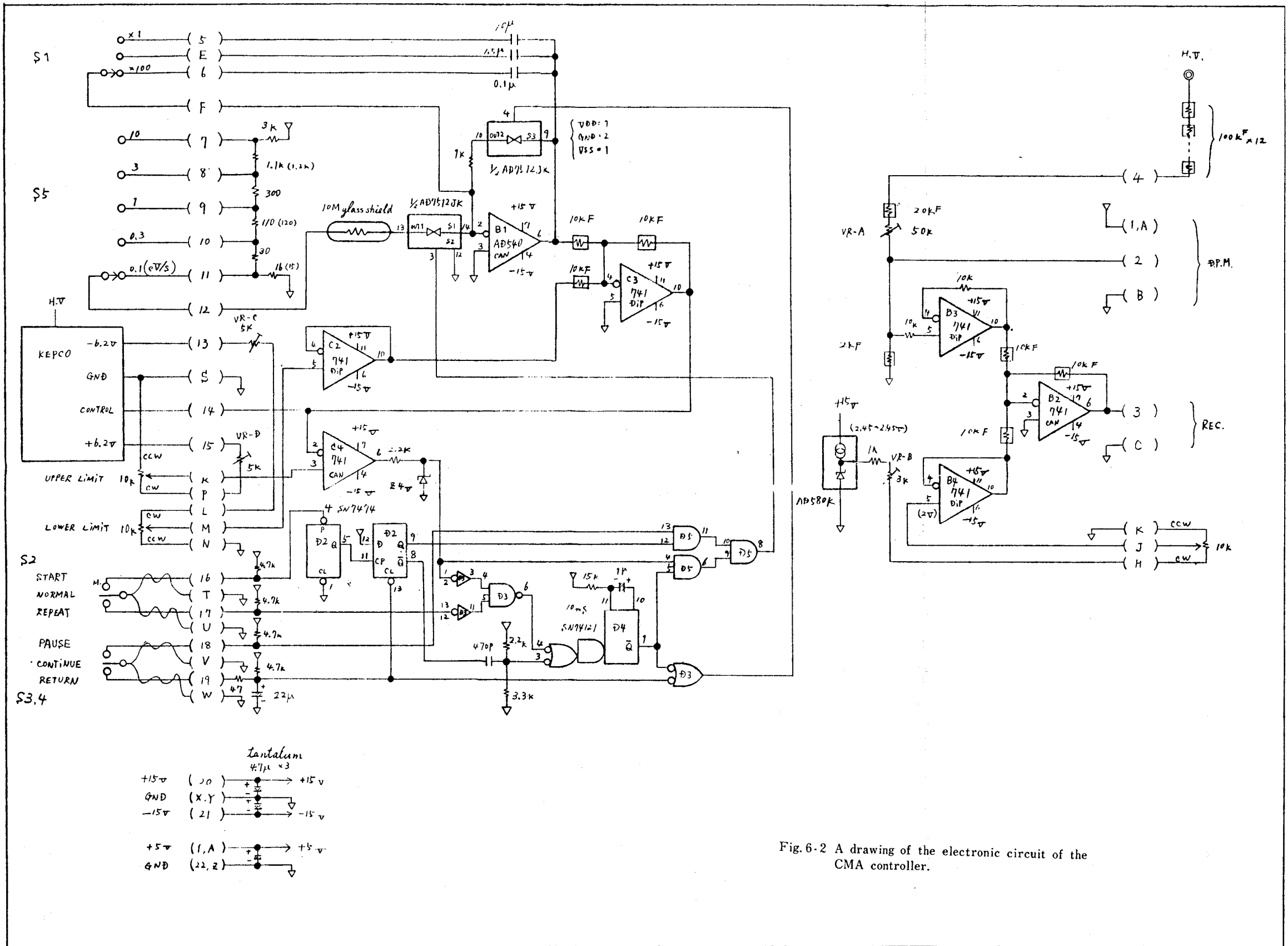


Fig. 6-2 A drawing of the electronic circuit of the CMA controller.

下での実験は約 $-150^{\circ}\text{C}$ で行なったが、冷却しない場合でも $100^{\circ}\text{C}$ を超えることはなかった。

### §6.3 標準試料の作製

標準試料はCuとNiをそれぞれの割合で基板に同時蒸着させる方法によって作製した(後藤他1976)。この実験では市販されている〇社のCMAを使用している。蒸着はFig. 6-1のように直径 $5.0\text{mm}$ 、厚さそれぞれ $1.5$ と $1\text{mm}$ の純Cu(99.96%)と純Ni(99.998%)の円板を蒸発源としてその前方に設けた2つの独立したWリングフィラメントからの電子衝撃加熱で行なった。電子の加速エネルギーは $993\text{eV}$ で電流はCuについては $0.70\sim 1.15\text{mA}$ 、Niでは $3.60\sim 4.00\text{mA}$ であった。Niの方が約4倍ものエネルギーを必要とした主な原因は、Cuの円板は単にW線で保持したのに対し、Niの方はW線をスポット溶接したためと考えられる。それぞれの電子電流は $\pm 0.1\%$ 以内に安定化されているので、蒸着量の変動は数時間にわたり $\pm 5\%$ 以内であった。10分程度の予備加熱で十分なガス出しができた。蒸着速度はCuとNiの両方を合わせて $3\sim 6\text{Å}/\text{min}$ であり、作製された蒸着膜の厚さは約 $10\times 10\text{mm}$ の基板上に $110\text{Å}\sim 210\text{Å}$ であった。蒸着膜の基板には真空中で約 $1400^{\circ}\text{C}$ に加熱された厚さ $0.1\text{mm}$ のTa(oxide)を用いた。蒸着中の真空度は $5\sim 6\times 10^{-9}\text{Torr}$ であり、また基板の温度は液体窒素で試料台を冷却しない場合約 $120^{\circ}\text{C}$ 位に上昇する。蒸着量は実験後とり出して原子吸光法(AAS)により求めた。AASの測定精度は $\pm 2\%$ 以内である。オージェ電子強度の較正は別の蒸着装置でTa(厚さ $0.1\text{mm}$ )上に蒸着したAgのオージェピーク( $356\text{eV}$ )を用いて行なった。

### §6.4 測定結果と考察

#### 6.4.1 高エネルギーオージェスペクトルによる観測

Fig. 6-3(a)はCu-Ni(30wt%)合金試料を液体窒素で約 $-150^{\circ}\text{C}$ に冷却しながら表面を $0.5\sim 2\text{keV}$ のArイオンで十分にスパッタして、表面組成が平衡状態に達してから測定した高エネルギー側( $700\sim 1000\text{eV}$ )のLMM遷移によるオージェピークと低エネルギー側( $\sim 100\text{eV}$ )のオージェピークを含むスペクトルの一例を示している。(b)はCu-Ni(70wt%)試料を冷却せずに室温のままで同様にして得られたものである。(a)図では不純物である $270\text{eV}$ の炭素のオージェピークが(b)図に比べて強く出ているが、これは試料が低温になると不純物が吸着しやすくなるためである。CuとNiのオージェピーク強度から試料の表面組成を求めることができるが、オージェ電子の脱出深さはそのエネルギーによって異なり、高エネルギー側に比べて低エネルギー側の方が小さいので、低エネルギー側のオージェスペクトルの観測によって平均としてより浅い表面領域の組成を知ることができる。その結果、高エネルギー側との比較により試料表面からの深さ方向の組

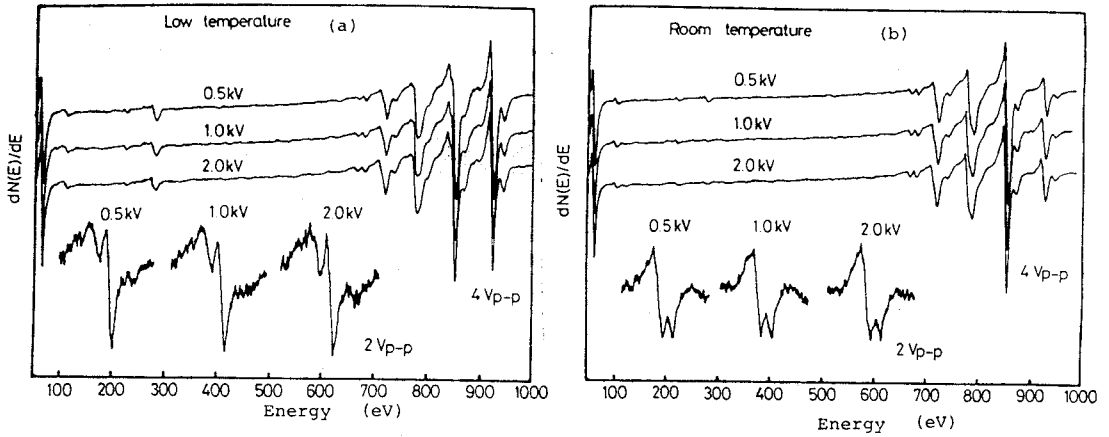


Fig. 6-3 Auger spectra from Ni-70 wt.% Cu alloys sputtered sufficiently by  $\text{Ar}^+$  ions at low ( $\sim -150^\circ\text{C}$ ): (a) and room temperature: (b).

成変化についてある程度の情報を得ることができる。しかし、低エネルギー側のスペクトルでは図のようにCuとNiのオーージェピークが接近して完全に分離できないので単純にピーク強度から直接表面組成を精度よく測定することはできない。一方、高エネルギー側のLMM-オーージェスペクトルには互いに重なり合わない2つのピーク(Ni: 712 eV、Cu: 920 eV)が存在するので、このピーク強度からは直接表面組成を求めるこ

とができる。ここでは高エネルギー側のオーージェスペクトルの観測によって試料温度が選択スパッタリングに与える影響について調べた結果を示し、低エネルギー側については次節で述べる。表面組成はNiとCuのオーージェピーク強度をFig. 6-4のように定義し、§ 4.5.1の(4-2)式を使って712 eVピークの $I_{\text{Ni}}$ と920 eVピークの $I_{\text{Cu}}$ から求めた。感度係数 $\beta$ の値は3.8であった。Fig. 6-5はCu-Ni合金試料を室温および約 $-150^\circ\text{C}$ の低温下で500 eVから2 keVのArイオンによって充分スパッタして定常状態に達したときの平衡表面組成のbulk組成に対する依存性を示している。室温と低温のどちらの場合でも表面組成は常にバルク組成に比べてNi-richに

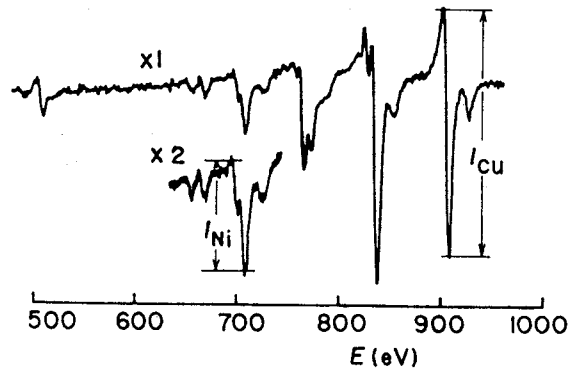


Fig. 6-4 Determination of high energy (LMM) Auger peak heights,  $I_{\text{Cu}}$  and  $I_{\text{Ni}}$ .

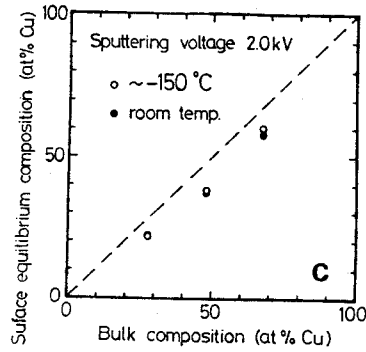
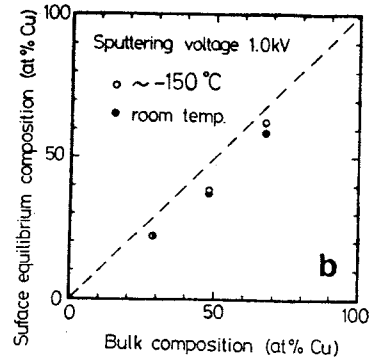
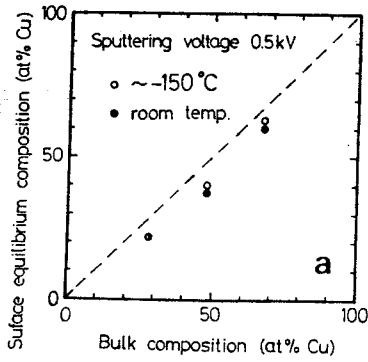


Fig. 6-5 The surface compositions estimated by higher Auger spectra of Cu-Ni alloys sputtered sufficiently at low (~-150°C) and room temperature.

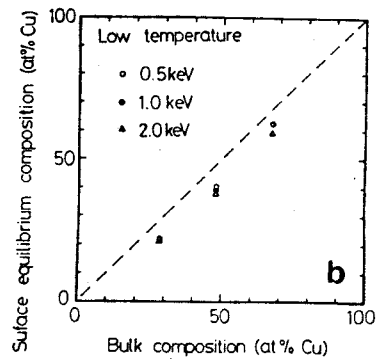
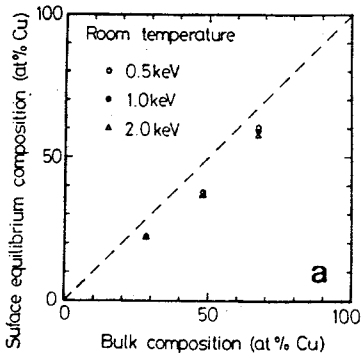


Fig. 6-6 The surface compositions estimated by higher Auger spectra of Cu-Ni alloys sputtered sufficiently against various accelerating voltages at low and room temperature.

なり選択スパッタリングが生じていることがわかる。ただ、Cuのバルク濃度が高くなるにつれて両者に若干の差が見られる。このことから熱によるバルク内部から表面への構成原子の拡散がCuの濃度が高いところではわずかに存在していると考えられるがその効果はきわめて小さく、約-150℃の低温下でも室温とほぼ同程度の選択スパッタリングが生じていることがわかる。したがって熱による拡散が選択スパッタリングに与える影響は小さく、大部分はスパッタリング現象自体のkineticな散乱過程によって支配されていると考えることができる。Fig. 6-6はエネルギー依存性に注目してFig. 6-5を書き直したものである。イオンエネルギーの0.5keVから2keVまでの変化に対して室温及び低温とも表面組成のNi-richの傾向に大きな変化は見られないが、Cuのbulk濃度が大きくなるにつれてエネルギー依存性がわずかに現われ、エネルギーが高くなる程Ni-richになっている。この傾向はGoretzki et al (1977)によっても室温によって0.5-5keVの範囲で報告されており、これはイオンのエネルギーが高くなる程選択スパッタリングの起こり方が強くなることを示している。

#### 6.4.2 低エネルギーオージェスペクトルによる変質層の評価

ここでは標準試料を使って脱出深さの浅い低エネルギー側のエージェ信号から表面組成を求めた結果を示し、さらに変質層についての評価も行なう。Cu-Ni合金の低エネルギー側の $M_1 M_{45} M_{45}$ 遷移によるオージェスペクトルではピークの重なりのために単にピーク高そのものから表面組成を直接求めることができないことはすでに述べたが、敢えてこれを行なうためには§ 5.3.2で試みたようにpureな試料からのスペクトルの重ね合わせを行なうか、あるいは理想的な条件で作製された種々な既知組成の標準試料に基づいて得た検量線が必要となる。しかし一般に既知のバルク組成をもつ標準試料の表面組成は表面の不純物や処理の仕方によって影響されやすく、バルクと同じ組成に保つことは極めて難しい。そこで液体窒素温度付近にまで冷却された基板上に§ 6.3で述べた方法によって任意の割合でCuとNiの同時蒸着を行ない、その蒸着膜を標準試料として用いることによりこの困難を克服した。Fig. 6-7は液体窒素で約-150℃に冷却されたTa基板上にCuとNiを同じ割合になるように同時蒸着しながら測定した蒸着膜からの一連のオージェスペクトルである。蒸着開始後約10分でCuとNiのピーク強度は飽和しており、同じ組成で一緒に蒸着が進んでいることがわかる。このようにしているいろいろな組成の蒸着膜を作製することができた。

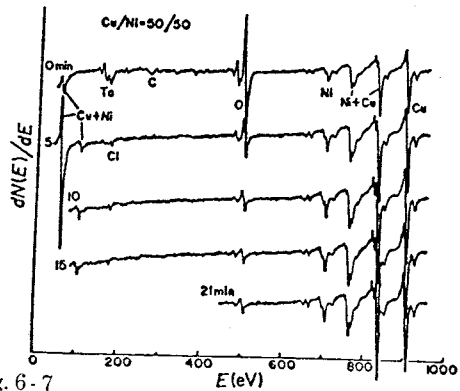


Fig. 6-7 Auger spectra of Cu-Ni standard sample (50 at % Cu) under preparation by coevaporation method.

Fig. 6-8 は原子吸光法で求めた蒸着膜のバルク組成と高エネルギー側のLMM-オージェスペクトルから § 6.4.1 の場合と同様にして求めた表面組成との関係を示している。a の曲線は下地を冷却しないで室温 (Ta 基板は約 120 °C) のままで蒸着した場合であり、基板の温度上昇のために熱的拡散が生じて表面濃度が Cu-rich になっていることを示している。したがってこのような状態では表面分析用の標準試料として使用できない。一方、基板を液体窒素で冷却しながら熱的拡散の殆どない状態で蒸着膜を作製すると b の曲線のようにバルク濃度と表面濃度が 45° の直線にのりようになり、表面組成とバルク組成が等しくなって深さ方向にほぼ均一な組成をもつ理想的な標準試料として使用できることがわかる。Fig. 6-9 に低温冷却で作製した標準試料の蒸着膜からいろいろな組成に対して得られた低エネルギー側の  $M_1M_{45}M_{65}$  オージェスペクトルを示す。この一連のスペクトルから明らかなように、Cu と Ni のスペクトルが重なっているために、単純に peak-to-peak 高をとってもそれがそれぞれのオージェピーク強度に直接対応しないので、これから未知の組成を求めることはできない。そこで有用となるのが標準試料を用いた検量線法である。Fig. 6-10 のように Cu と Ni のピーク高を定義して Fig. 6-11 に示す検量線を得た。規格化したピーク高 ( $H_{Cu}/H_{Cu}+H_{Ni}$ ) を縦軸に、AAS で求めたバルク組成を横軸にとっているが、このバルク組成は液体窒素で冷却しながら作製した蒸着膜なので表面組成でもあると考えられる。濃度が増えるにつ

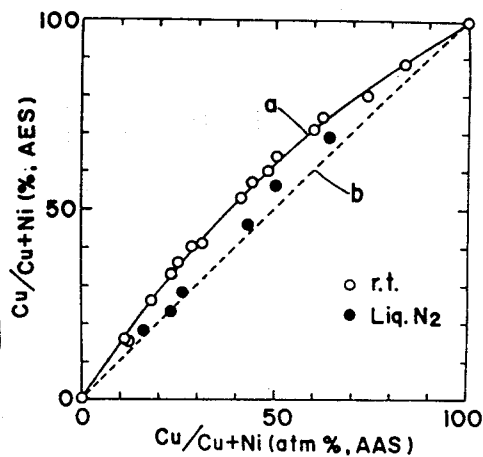


Fig. 6-8 Composition of Cu-Ni samples prepared by coevaporating Cu and Ni under room and low (liq. N<sub>2</sub>) substrate temperatures.

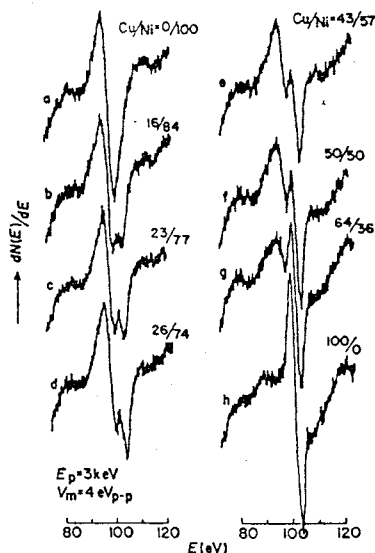


Fig. 6-9 Auger spectra of lower energy side for Cu-Ni standard samples prepared by coevaporation.

れて対応するピーク高も増大するが、互いのピークの重なりのために下に凸と上に凸の部分が生じている。一般にピークの重なりがなく、かつ全組成にわたって感度係数 $\beta$ が一定の場合には検量線は上に凸か又は下に凸かどちらか一方だけになっていなければならない。

Cu-Ni 合金では前節で述べた高エネルギー側のオージェスペクトルがこの場合に相当し、表面組成は(4-2)式に従って求めることができる。しかし、Fig. 6-11の低エネルギー側のスペクトルに対する検量線は主にスペクトルの重なりのために見かけの感度係数 $\beta$ が一定とならず、バルク濃度によって変化していることを示している。例えばバルク濃度が16at%Cuの場合、低エネルギー側に対する感度係数は $\beta = 0.34$ となり、60at%Cuでは $\beta = 3.3$ となって濃度によって $\beta$ の値は大きく異なる。したがって、Watanabe et al (1976, 1977)が報告しているように低エネルギー側のオージェスペクトルに対して $\beta = 1.8 \pm 0.3$ と一定において(4-2)式と同

様な Pons et al (1975)の方法で表面組成を求めた場合とは違った結果が得られ、検量線による方法の方がより妥当で精度の高い測定結果を与えると考えられる。このように低エネルギー側のオージェスペクトルを用いたCu-Ni合金の表面組成の決定において、低温下(約 $-150^\circ\text{C}$ )での同時蒸着によって作製された標準試料による検量線法が非常に有効であることがわかる。最後に、この検量線を使って未知の表面組成を求めた結果を示す。Table 6-1はCu-Ni(50wt%)バルク合金試料を低温および室温下でArイオンにより十分にスパッタした状態での低エネルギー側のオージェスペクトルからFig. 6-11の検量線によって得た表面組成と高エネルギー側のスペクトルから得られた表面組成をまとめたものである。ここで表面組成の測定値の精度は高エネルギー側について約 $\pm 5\%$ 、低エネルギー側では約 $\pm 7\%$ であった。加速エネルギーが $0.5 - 2\text{keV}$ のArイオンに対して室温と低温冷却のどちらかの場合も高エネルギー側と低エネルギー側の表面組成の間に顕著な相違は生じていない。また、室温と低温の結果にも有意な差が見られないが、イオンのエネルギーの増大とともにNi-richの傾向がわずかに強くなっている。これらのことから熱による拡散が無視できるような低温においても選択スパッタリングは生じており、また

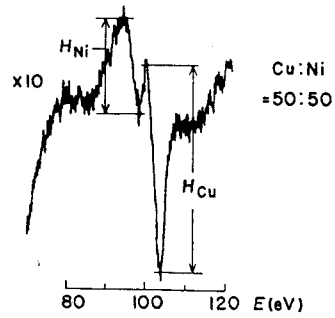


Fig. 6-10 Determination of  $H_{\text{Cu}}$  and  $H_{\text{Ni}}$  for lower energy Auger spectrum.

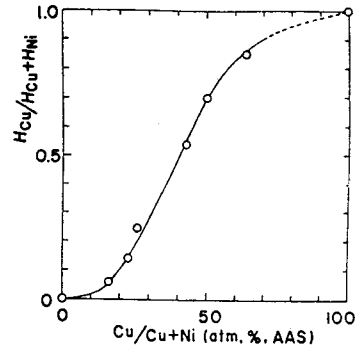


Fig. 6-11 The calibration curves to obtain the topmost layer composition of the unknown samples. This curve was obtained by the co-evaporated standard samples.



構成元素の表面への熱的な拡散は室温下でのイオン衝撃においても殆ど生じていないと考えられる。したがって選択スパッタリングはこのような効果によって促進されているものではなく、入射イオンと構成原子との相互作用による散乱過程が支配的要因になっているといえる。さらに低エネルギー側と高エネルギー側のオージェ信号から求められた表面組成に違いが見られないことは、変質層が高エネルギー側(700-1000eV)のオージェ電子の脱出深さ(約15Å)以上の厚さを持ち、その脱出深さの範囲内で深さ方向の組成変化が殆どないことを示している。

### § 6.5 結 言

以上に述べたように、室温および約-150℃の低温におけるCu-Ni合金の選択スパッタリングを調べ、その両者の振舞いに有意な違いが殆どなく、低温においても選択スパッタリングが生じていることを明らかにした。このことは室温でのイオン衝撃においてバルク内から表面に向かっての構成原子の熱的な拡散は殆ど生じていないことを示している。すなわち、選択スパッタリングは、熱的拡散に影響されておらず、大部分は格子欠陥等の生成による拡散の促進も含めたスパッタリングのkineticな振舞によって生じていることがわかった。また、低エネルギー側のオージェスペクトルの解析には低温下での同時蒸着法で作製した標準試料を使って求めた検量線が有効であることを明らかにし、この検量線に基づいて十分にスパッタされたCu-Ni合金の低エネルギー側のオージェスペクトルから得られた表面組成と高エネルギー側からの表面組成との比較を行ない、両者の間に差がないことを確認した。このことから、選択スパッタリングに伴う変質層の領域の内、表面から約15Åの範囲では組成は深さに対してほぼ一様となっており大きな濃度勾配はないことを示した。

Table 6-1

Surface concentration of Cu-50 wt.% Ni (Cu-52 at% Ni) alloy estimated by higher and lower Auger after sufficient Ar<sup>+</sup> sputtering.

Accelerating Voltage (V)	Sample Temperature	Surface composition	
		Higher energy data (at%Cu)	Lower energy data (at%Cu)
500	LN <sub>2</sub>	39	39
	Room	43	44
1000	LN <sub>2</sub>	41	39
	Room	40	38
2000	LN <sub>2</sub>	36	37
	Room	38	37

LN<sub>2</sub> = liquid nitrogen

## 第 7 章

### 高温下での Cu-Ni 合金の表面組成

#### § 7.1 緒 言

Cu-Ni 合金の選択スパッタリングにおいて、常温では熱による構成元素の拡散は殆ど生じていないことが前章での実験によって明らかにされ、それによって選択スパッタリング現象を支配しているものはスパッタリング自体の kinetics、つまり入射イオンと試料原子の散乱や逃出過程における違いだけであることを指摘することができた。すなわち、この kinetics の違いがそれぞれの元素のスパッタ収率の違いとして現われ、結果として選択スパッタリングを生じさせているのである。スパッタ収率は入射イオンと試料原子との種類の組合わせやイオンのエネルギーに依存する。単一元素で構成された純試料についてはすでに実験的に測定されており Wehner (1975) によって表にまとめられているが、合金状態での元素については殆ど報告されていない。これは合金の場合は表面組成を分析しなければ構成元素のスパッタ収率を求めることができないからである。試料原子が入射イオンによってスパッタされるまでの過程は散乱と逃出の二つの過程に大別され、散乱過程には二次電子放出の場合のような減衰を考慮しなくてもよいと考えられる。これはスパッタされる原子の大部分が表面第一層か第二層程度までという極めて浅い表面領域からのものであることが知られているので (Ishitani et al 1974)、一次的な相互作用のモデルで説明できるからである。散乱過程は散乱断面積と momentum transfer によって記述され、原子の大きさや質量に関係する。一方、逃出過程は試料表面における原子の結合エネルギーに左右されるものと考えられる。Cu と Ni は原子の大きさや質量が殆ど等しく、結晶構造も同じであるにもかかわらず、スパッタ収率では Cu の方が Ni より約 1.6 倍大きくなっている。このことは Cu と Ni のスパッタリングにおいては表面での結合エネルギーの違いが大きな役割を演じていることを示している。さらに全率固溶体を形成する Cu-Ni 合金の状態でもこの値がほぼ保たれスパッタ収率に違いが生じることは、合金となっているにもかかわらず単一元素の場合の結合エネルギーをそれぞれ別々に独立して保存しているか、あるいは周囲を Ni 原子で囲まれた Cu 原子の結合エネルギーが Cu で囲まれた Ni 原子の結合エネルギーより小さくなっていると考えられるのである。Rosenberg et al (1962) はスパッタ収率と蒸発熱の逆数とが互いによく似た傾向の原子番号依存性を示すことを指摘しているが、蒸発熱はとりもなおさず結合エネルギーに相当すると考えられることからスパッタ収率と結合エネルギーとの間に何らかの密接な相関関係が存在していることがうかがわれる。

本章では合金の構成元素それぞれの結合エネルギーに違いが存在するのかどうかを明らかにするた

めに、Cu-Ni 合金について高温加熱下（ $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ）での表面組成の変化を第4章で述べた *in-situ* 測定装置でオージェ電子分光により定量分析した。*in-situ*測定法を用いたのは加熱による蒸発物質の組成も求めることができるからである。また合金の表面組成の変化が拡散によって生じたものかを蒸着基板の表面をオージェ分析することにより知ることができ、さらに合金を構成するそれぞれの元素が蒸発し始める温度も測定できるという利点もある。測定の結果からCuの方がNiより低い温度で蒸発することが明らかになったので、このことから合金状態でのそれぞれの構成元素の蒸発エネルギーの違いを評価することを試みた。そして、これまで現象論的に取扱ってきた選択スパッタリングとの定性的な関連づけを行ない、スパッタリング現象について物理的検討を加える。加熱によるCu-Ni合金の表面組成の変化は選択スパッタリングにおける拡散の影響を知るために、すでに Shimizu et al (1972, 1975) によって調べられているが、加熱温度も  $600^{\circ}\text{C}$  迄と低く、またオージェ分析は室温に戻されてから行なわれているので、加熱中の表面組成とは異なっている可能性も存在する。そこで、これらの点を考慮して高温加熱下でのCu-Ni合金の表面組成の変化を調べた。

## §7.2 実験装置

測定は第4章で述べた *in-situ* オージェ分析装置で行ない、試料の加熱には電子衝撃を用いた。Fig. 7-1に装置の概略図を示す。図のように  $0.3\text{ mm } \phi$  のタングステン線を6~7回コイル状に巻いて試料の後ろに置き、これをフィラメントにして発生する熱電子を加速し、試料に衝撃して加熱を行なうものである。試料が直接電子衝撃で加熱されるようにして加熱効率を良くするために、試料ホルダーであるTa板には約  $5 \times 5\text{ mm}^2$  の穴が開けられており、さらに熱電子ができるだけ分析装置の方に入り込まないようにするために、フィラメントはTa板で囲まれている。熱電子が入り込むとこれが大きなノイズとなってスペクトルに現われ加熱中のオージェ分析ができなくなるからである。電子衝撃用の熱電子の加速電圧も、フィラメントに印加する負の電圧による電界によってスペクトルができるだけ歪を受けないようにするためと、衝撃加熱用の電子によってオージェ電子が発生しないようにするためにCuとNiのLMM-オージェ電子のエネルギーより低い値とし、約  $500\text{ eV}$  に設定

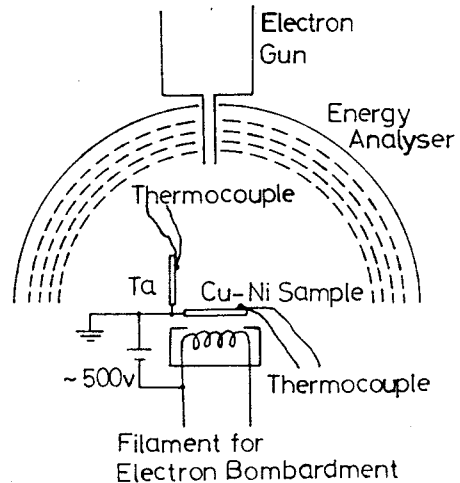


Fig. 7.1

Schematic of AES analyser with a filament to heat the Cu-Ni alloy sample by electron bombardment.

した。700-1000 eV の高エネルギー側のオージェスペクトルを測定するためである。蒸発物質を受ける基板には Ta 板を使用し、二軸回転機構の試料台に取付けて蒸発物質の組成も *in-situ* に表面分析できるようになっている。試料と Ta 基板の温度はそれぞれの表面にスポット溶接した 0.3 mm  $\phi$  Pt-PtRh (13%) 熱電対と 0.3 mm  $\phi$  のクロメルアルメル熱電対で測定した。

試料を加熱できる温度の上限は約 1200 °C 迄であるが、衝撃加熱用の電子等によるノイズが大きくなるため、加熱しながらオージェ分析できる温度は 1000 °C 前後迄であった。試料の加熱に要する電子衝撃電流 (試料に流入する電子電流) は、1000 °C で約 20 mA であり、電子流はフィードバック回路によって試料電流でフィラメント加熱用電流を制御して  $\pm 0.2\%$  以内に安定化されているので分析中の温度変動は  $\pm 5\%$  以内であった。加熱開始後、数分間で所望の温度が得られ、急激に加熱をやめると約 15 分以内で室温程度 (100 °C 以下) にまで戻った。試料からの輻射熱で Ta 基板も加熱され、試料温度を 1000 °C にした場合基板の温度は約 350 °C にまで上昇した。基板の温度が 100 °C 以上になると蒸発物質の Cu が表面に拡散、偏析しやすくなり蒸着膜の表面組成が蒸発物質の組成を示さなくなる恐れがあるが、できるだけこの温度上昇の影響を少なくするために基板のオージェ分析は室温程度 (100 °C 以下) にまで下がってから行なった。試料を加熱すると脱ガスが生じてイオンポンプだけでは真空度が悪くなるので液体窒素トラップを併用して排気した。真空度は加熱しながらオージェ分析する場合  $2 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-7}$  Torr であり、室温では  $\sim 5 \times 10^{-9}$  Torr であった。AES による測定条件は一次電子線の加速エネルギー  $E_p = 2.5$  keV、ビーム電流  $I_p = 40 \mu\text{A}$  変調振幅  $V_m = 16$  Vp-p、周波数 2 kHz とした。表面組成は Cu と Ni の LMM-オージェピーク ( $dN(E)/dE$  スペクトルの 712 eV Ni と 920 eV Cu ピーク) の peak-to-peak 強度から § 4.5.1 の方法で求めた。Cu-Ni 合金試料の表面は § 4.3 で述べた方法により電解研磨を行ない鏡面に仕上げられている。

### §7.3 測定結果と考察

Fig. 7-2 は Cu-Ni (50wt%) 合金と Ta 基板の表面を *in-situ* に測定した一連の加熱温度における Cu と Ni の LMM-オージェスペクトル (700-1000 eV) を示している。合金試料については表面組成が平衡状態になるように、試料を所定の温度に約 20 分以上の間保ちながらその温度下でオージェ分析して、一旦室温にまで戻してからさらに高温での測定を行なった。室温に戻してから測定したが加熱中の結果との間に有意な違いはなかったので、この場合冷却効果による表面組成の変化は生じていないと考えられる。一方、基板の方は試料の加熱をやめてからオージェ分析した。合金試料の 712 eV Ni ピークと 920 eV Cu ピークに注目すると、室温から 780 °C までは Ni ピークがわずかに弱くなり、Cu ピークが強くなって表面領域 ( $\sim 15 \text{ \AA}$ ) の Cu 原子数が徐々に増加してきていることがわかる。さらに高温になると Ni ピークは次第に増え始め Cu

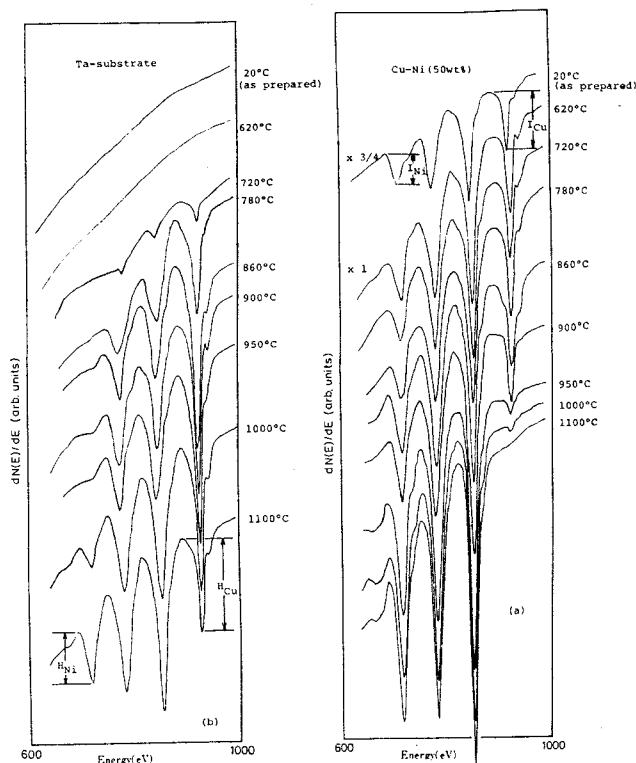


Fig. 7-2 Auger spectra obtained from Cu-Ni (50 wt.%) sample and Ta-substrate under different sample temperatures.

ピークが減ってゆき、1100℃では完全になくなってしまい試料表面はNi原子だけになっていることを示しているが、この表面組成の変化が何によって生じたものかは試料表面の測定結果だけでは明らかにできない。すなわち蒸着基板のオージェ分析も *in-situ* に行ない、蒸発物質の存在を調べた上でこの結果と対応させて初めて試料表面組成の変化が構成元素の拡散と蒸発のどちらによるものかを断定できるようになる。そこでTa基板のスペクトルでは、720℃で初めてCuのオージェピークだけがわずかに現われ始め950℃まで増大してゆくだけでNiピークはまだ見られない。Niピークが現われ始めるのは1000℃であり、1100℃では相当強くなっており、またNiピークが現われるにつれてCuピークは減少している。Fig. 7-3はこのようなオージェピーク強度  $I_{Ni}$ 、 $I_{Cu}$  から(4-2)式を使って求めたCu-Ni (50wt%)合金試料の加熱に伴う表面組成の変化の様子とTa基板に現われるNiとCuのオージェピーク強度  $(I_{Ni})_{Ta}$ 、 $(I_{Cu})_{Ta}$  をまとめてプロットしたものである。この図を見ると試料の表面組成の変化を構成元素の拡散と蒸発との競合関係からはっきりと説明することができ、さらにCuとNiが蒸発し始める温度も知ることができ。蒸発開始温度はTa基板のCuとNiのオージェピーク強度をゼロのところまで外挿して求めると、Cuについては  $T_{Cu} \approx 700^\circ\text{C}$ 、Niでは  $T_{Ni} \approx 950^\circ\text{C}$  であり、完全固溶体の合金を形成しているにもかかわらず、両者の蒸発温度に大きな差が存在していることがわかる。試料の表

面組成の変化を見ると、室温ではほぼ bulk に等しい組成となっており、温度の上昇につれて一旦徐々に Cu-rich になってゆき、780℃において約 40 at% Ni で Cu-rich の極値をとって、その後急激に Ni-rich の傾向に向い、1000℃では約 97 at% Ni と Cu がわずかに存在するだけの極端な Ni-rich となっている。さらに、1100℃になると表面領域には Cu が完全になくなり、Ni のみになっ

てしまって Cu の欠乏層が形成されている。700℃以下でも Cu-rich になっているのは Cu の拡散が生じて表面領域に偏析してくるた

めであり、この効果は温度が高くなるほど強くなっている。これは拡散してきても蒸発できるだけのエネルギーをもたないために表面に Cu が蓄積してその組成で平衡するからである。Cu の蒸発が起きている 800℃近傍でもまだ Cu-rich を保っているのは、Cu の拡散と蒸発との競合関係において表面への拡散速度の方が蒸発速度よりも大きいからである。さらに高温になると今度は反対に蒸発が支配的になるため Ni-rich になってきて、Ni が蒸発し始める温度では Cu の蒸発速度の方がはるかに大きいために表面には Cu が殆どなくなって欠乏層が形成されるのである。Ta 基板で Ni のオージェ信号が出てくると Cu の信号が減少してくるのはすでに蒸着されている Cu の上に Ni も蒸着されるので Cu のオージェ電子が脱出深さの関係から減衰を受けるためである。Ni 原子は試料の表面が Cu の蒸発によって殆ど Ni だけになってから蒸発し始めているので、この時の蒸発物質の組成はほぼ 100% Ni になっていると考えられる。1100℃まで加熱された合金試料を室温で観察すると長時間のアニールのために肉眼で見ることができる大きさの Ni の結晶粒塊が多数生じていた。

以上の測定結果から明らかなように Cu と Ni は合金を構成しているにもかかわらず、それぞれ別々に異なった温度で蒸発し始め、Cu の蒸発開始温度では、合金表面には内部からの拡散と蓄積によって Cu の原子層（厚さ数 Å 程度）が形成されており、一方 Ni は表面層の Cu が蒸発してしまって殆ど Ni だけしか存在しない Cu 欠乏層から蒸発が起きていると考えられる。したがって、試料としては Cu-Ni (50wt%) を使用しているが蒸発の振舞いにおいてはそれぞれ独立に Cu と Ni の特性を調べたことになり、ここで行なった実験方法では表面に Ni も Cu も混在するような固溶体としての合金の構成元素の蒸発エネルギーの差を求めることはできない。すなわち合金状態での蒸発エネルギーの差を知るためには、ある組成で Ni と Cu の両方が試料表面に存在し、蒸発物質がどのよ

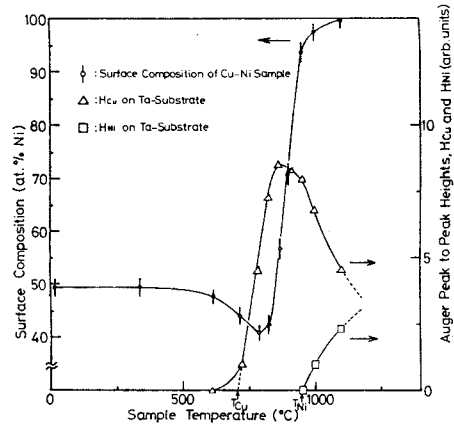


Fig. 7-3 Variations of surface concentration of Cu-Ni (50 wt.%) sample and Auger peak heights of Cu and Ni on the Ta-substrate under different sample temperatures.

うな組成をもっているかを調べなければならないからである。しかし、この実験で少なくとも明らかになったことは合金中でCuの方がNiより拡散しやすいことであり、このことはCuの結合エネルギーの方がNiより小さいことを示している。このCuとNiの結合エネルギーの違いがスパッタ現象にも影響を及ぼしこれまでの章で述べてきた選択スパッタリングが生じる原因の一つとなっていると考えられる。

#### § 7.4 結 言

ここでは、高温加熱下でのCu-Ni合金の表面組成と蒸発物質の組成をin-situにオージェ分析し、合金であるにもかかわらずCuの方がNiより約250℃も低い温度で蒸発し始めることを明らかにした。高温ではCuが拡散しやすいことも確認することができた。これらの結果から合金を構成するCuとNiには結合エネルギー差が存在することを指摘し、選択スパッタリングが生じる原因との定性的な関連づけを行った。今後は高温加熱下での表面組成をさらに詳しく調べて構成元素の拡散係数を定量的に求める必要がある。さらに実験方法に工夫を加え、例えば試料の表面層だけが瞬間的に高温になるような新しい加熱方法を採用することによって、合金状態での構成元素の蒸発エネルギー差を正確に測定し、選択スパッタリングとの関係を解析することが残された課題であろう。

# 総 括

本論文の要旨を章ごとにまとめると、次の様になる。

第1章では、電子線を用いた表面分析の基礎として、

- (1)二次電子放出現象について、主として低速領域を中心に概説を行った。
- (2)表面分析法として現在広く用いられているオージェ電子分光法の概略を紹介した。また、定量分析を行う上で重要ないくつかの物理量について述べ、とくに背面散乱電子によるオージェ電子生成についての正確な知見が不可欠であることを指摘した。そして現在行われている半定量的な分析法についてもふれた。
- (3)表面分析におけるスパッタリングの位置づけを行い、これに伴って生じる選択スパッタリングの問題点とその解明の重要性を指摘した。次に、これまでに行なわれている選択スパッタリングについての実験と解析の現状を紹介した。

第2章では、選択スパッタリングの解明のために製作した半球形阻止電場型エネルギー分析器について、

- (1)その特色、動作原理及び装置の構成について述べた。そして、
- (2)その性能を実験的に調べ、表面分析用として充分実用に耐える分解能をもつことを確認した。
- (3)500 eV以上の比較的高速電子に対してはスプリアスな効果によって分解能の劣化が生じることを観測したが、この劣化はグリッド間の阻止電場の歪の他に、電子銃のドリフト管による阻止電場の乱れに起因していることを実験的に証明し、これに対する解決策を提案した。

第3章では、製作した分析器の低エネルギー側における高性能特性を利用して、

- (1)多結晶Al試料からの低速二次電子のエネルギー分布を、sample-bias 変調法により測定した結果を示した。そして、
- (2)このエネルギー分布に微細構造が5 eVと10 eV付近に存在することを確認し、これを表面及び体積プラズモンによる寄与に基づいて解釈した。さらに、この微細構造が試料の表面状態に極めて敏感であることを示し、表面状態を観察するための有力なモニターになることを指摘した。

第4章では、イオン衝撃されたCu-Ni(50wt%)合金表面と基板にスパッタ付着してできたCu-Ni 蒸着膜のオージェスペクトルをin-situに測定する新しい方法について述べ、

- (1)この方法により選択スパッタリングがCu-Ni合金表面で生じていることを実験的に証明し、合金を構成している元素のスパッタ収率比を求めた。



(2)流水中で研磨仕上げしたCu-Ni合金試料の表面はバルクと同じ組成を保っていることを示した。

(3)スパッタされて飛び出てゆく物質は試料内部と同じ組成をもっていることを確認した。

(4)既知のバルク組成の試料に対して、基板上にスパッタ蒸着された物質からのオージェ強度比とイオン衝撃された試料表面からのオージェ強度比を比較するだけで、試料表面の組成を直接求めることができることから、このin-situ測定法が極めて有用であることを指摘した。

(5)機械的研磨によって生じたキズ等は、選択スパッタリングに殆ど影響を与えていないことを明らかにした。

第5章では、選択スパッタリングに付随して試料表面に生じる変質層について解析を行ない、

(1)500 eV、垂直入射のArイオンに対して変質層の厚さは約15 Åの値を得た。そしてこの結果に基づいて、スパッタエッチング法を用いて深さ方向分析を行なう際の深さ方向分解能と測定上注意すべき点についてもふれた。

(2)CuとNiのオージェピークが互いに重なり合う低エネルギー側のスペクトルから両者のピークを分離する方法によって、より浅い領域の表面組成を求めた。この測定結果から、オージェ電子の脱出深さの違いを利用して、変質層内の組成分布を求めることを試みた。

(3)イオンビームを斜入射にすると、変質層は薄くなることも実験的に確めた。

このことにより、選択スパッタリングにより生じる変質層が主に入射イオンと試料原子との間のkineticな衝突過程に起因していることを指摘した。

第6章では、液体窒素温度にまでCu-Ni合金試料を冷却した状態での選択スパッタリングの観察を行ない、

(1)低温下でも室温と同様に選択スパッタリングが生じていることを確認した。これにより、イオン衝撃に伴う構成元素の拡散がCu-Ni合金系の選択スパッタリングに及ぼす影響は殆どないことを明らかにした。

(2)低温下での同時蒸着法により標準試料を作製し、これに基づいてより精度の高い検量線を求め、低速オージェスペクトルからより正確なCu-Ni合金の表面組成を得た。

第7章では、高温下でのCu-Ni合金の表面組成と蒸発物質の組成を第4章で述べたin-situ測定法によりオージェ分析し、合金を形成しているにもかかわらずCuの方がNiより低い温度で蒸発し始めることを確認した。この結果から合金を構成するCuとNiには結合エネルギー差が存在することを指摘し、選択スパッタリングが生じる原因との定性的な関連づけを行うと共に、今後

の課題について示唆した。

## 参 考 文 献

- Amelio G F (1970) *J. Vac. Sci. Technol.*, 7, 593.
- Anderson G S (1969) *J. Appl. Phys.*, 40, 2884.
- Appelt G (1968) *Phys. Stat. Solidi*, 27, 657.
- Auger P (1925) *J. Phys. Radium*, 6, 205.
- Auger P (1975) *Surf. Sci.*, 48, 1.
- Austin L and Starke H (1902) *Ann. Phys.*, 9, 271.
- Baroody E M (1950) *Phys. Rev.*, 78, 780.
- Bishop H E and Riviere J C (1969) *J. Appl. Phys.*, 40, 1740.
- Braun P and Farber W (1975) *Surf. Sci.*, 47, 57.
- Bruining H (1954) "Physics and Applications of Secondary Electron Emission", McGraw Hill (New York).
- Burhop E H S (1952) "The Auger Effect and Other Radiationless Transitions", University Press (England).
- Chang C C (1971) *Surf. Sci.*, 25, 53.
- Chang C C (1974) "Characterization of Solid Surfaces", Plenum (New York), Ch.20.
- Chang C C (1975) *Surf. Sci.*, 48, 9.
- Chu W K, Howard J K and Lever R F (1976) *J. Appl. Phys.*, 47, 4500.
- Chung M S and Everhart T E (1974) *J. Appl. Phys.*, 45, 707.
- Chung M S (1975) *J. Appl. Phys.*, 46, 465.
- Chung M S (1977) Ph. Dr.-Thesis, University of California, Berkeley.
- Dekker A J (1958) "Solid State Physics", 6, 251.
- Dekker A J and Ziel Avan der (1952) *Phys. Rev.*, 86, 755.
- Everhart T E and Chung M S (1972) *J. Appl. Phys.*, 43, 3707.
- Everhart T E, Saeki N, Shimizu R and Koshikawa T (1976) *J. Appl. Phys.*, 47, 2941.
- Farnsworth H E, Schlier RE, George TH and Burger R M (1958) *J. Appl. Phys.*, 29, 1150, 1195.
- Gallon T E (1972) *J. Phys. D*, 5, 822.
- Gerlach R L and Ducharme A R (1972) *Surf. Sci.*, 32, 329.

- Gillam E (1959) *Chem. Solids*, 11, 55.
- Goretzki H, Muhlratzer A and Nickl J (1977) *Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienna)*.
- 後藤敬典、石川和雄、越川孝範、志水隆一 (1976) 日本學術振興会第141 委員会研究資料 No.80.
- Goto K, Koshikawa T, Ishikawa K and Shimizu R (1977) *Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienna)*.
- Haas T W and Grant J T (1970) *Appl. Phys. Lett.*, 16, 172.
- Hachenberg O and Brauer W (1959) "Advances in Electronics and Electron Physics", 11, 413.
- Harris L A (1968) *J. Appl. Phys.*, 39, 1419.
- Harrower G A (1956) *Phys. Rev.*, 102, 340.
- Helms C R and Yu K Y (1975) *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 276.
- Henrich V E (1973) *Phys. Rev.*, B7, 3512.
- Henrich V E and Fan J C C (1974) *Surf. Sci.*, 42, 139.
- Ho P S, Lewis J E, wildman H S and Howard J K (1976) *Surf. Sci.*, 57, 393.
- Ho P S, Lewis J E and Howard J K (1977) *J. Vac. Sci. Technol.*, 14, 322.
- Ishitani T (1972) *Dr.-Thesis, Osaka University*.
- Ishitani T and Shimizu R (1974) *Phys. Lett.*, 46A, 487.
- Jenkins L H and Chung M F (1971) *Surf. Sci.*, 38, 372.
- Kang S T (1978) *Dr.-Thesis, Osaka University*.
- Kang S T, Okutani T and Shimizu R (1979) *Japan. J. Appl. Phys.*, 18, 1717, 1987.
- Kanter H (1970) *Phys. Rev.*, 1, 522.
- Koch C V von (1970) *Phys. Rev. Lett.*, 25, 792.
- Kollath R (1947) *Ann. Phys.*, 1, 357.
- Kollath R (1956) *Handb. Phys.*, 21, 232.
- 越川孝範 (1973) 博士論文、大阪大学
- Koshikawa T and Shimizu R (1973) *J. Phys. D*, 6, 1369.
- Koshikawa T, Goto K, Saeki N and Shimizu R (1977) *Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienna)*.
- Koshikawa T, Goto K, Saeki N, Shimizu R and Sugata E (1979) *Surf. Sci.*, 79, 461.

- Lander J J (1953) Phys. Rev., 91, 1382.
- Ling D T, Miller J N, Lindau I, Spicer W E and Stefan P M (1978) Surf. Sci., 74, 612.
- Lye R G and Dekker A J (1957) Phys. Rev., 107, 977.
- MacDonald R J and Haneman D (1966) J. Appl. Phys., 37, 3048.
- Meyer F and Vrakking J J (1974) Surf. Sci., 45, 409.
- Morabito J M (1975) Surf. Sci., 49, 318.
- Mott N F and Massey H S W (1949) "The theory of Atomic Collisions", Clarendon Press (Oxford).
- Nakayama K, Ono M and Shimizu H (1972) J. Vac. Sci. Technol., 9, 749.
- Palmberg P W (1967) J. Appl. Phys., 38, 2137.
- Palmberg P W, Bohn G K and Tracy J C (1969) Appl. Phys. Lett., 15, 254.
- Palmberg P W, Riach G E, Webner R E and MacDonald N C (1972) "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", PHI Inc. (USA).
- Palmberg P W (1973) Anal. Chem., 45, 549A.
- Palmberg P W (1976) J. Vac. Sci. Technol., 13, 214.
- Patterson W L and Shirn G A (1967) J. Vac. Sci. Technol., 9, 749.
- Pattinson E B and Harris P R (1972) J. Phys., D5, L59.
- Pons F, Hericy J L (1975) Surf. Sci., 51, 336.
- Pons F, Hericy J L and Langeron J P (1977) Surf. Sci., 69, 547.
- Pons F, Hericy J L and Langeron J P (1977) J. de Microscopie et Spectros. Electron., 2, 49.
- Powell C J (1974) Surf. Sci., 44, 29.
- Quinn J J (1962) Phys. Rev., 126, 1453.
- Quinto D T, Sundaram V S and Robertson W D (1971) Surf. Sci., 28, 504.
- Ranke W and Jacobi K (1975) Surf. Sci., 47, 525.
- Ritchie R H and Marusak (1966) Surf. Sci., 4, 234.
- Rosenberg D and Webner G K (1962) J. Appl. Phys., 33, 1842.
- Rudge M R H and Schwartz S B (1966) Proc. Phys. Soc., 88, 563.

- Saeki N, Shimizu R and Hashimoto H (1976) *Japan. Appl. Phys.*, 15, 1415.
- Saeki N and Shimizu R (1978) *Japan. J. Appl. Phys.*, 17, 59.
- Saeki N and Shimizu R (1978) *Surf. Sci.*, 71, 479.
- Sar-el H Z (1967) *Rev. Sci. Instr.*, 38, 1210.
- Scheibner E J, Germer L H and Hartman C D (1960) *Rev. Sci. Instr.*, 31, 112.
- Scheibner E J and Tharp L N (1967) *Surf. Sci.*, 8, 247.
- Sear M P (1973) *J. Phys.*, F3, 1538.
- Shimizu H, Ono M and Nakayama K (1973) *Surf. Sci.*, 36, 817.
- Shimizu H, Ono M and Nakayama K (1975) *J. Appl. Phys.*, 46, 460.
- 清水 肇 (1977) 博士論文、東京大学
- Shimizu R and Saeki N (1977) *Surf. Sci.*, 62, 751.
- Takasu Y, Shimizu H, Maru S, Tomori M and Matsuda Y (1976) *Corrosion Sci.*, 16, 159.
- Tarng M L and Wehner G K (1971) *J. Appl. Phys.*, 42, 2449.
- Tarng M L and Wehner G K (1972) *J. Appl. Phys.*, 43, 2268.
- Taylor N J (1969) *Rev. Sci. Instr.*, 40, 792.
- Tharp L N and Scheibner E J (1967) *J. Appl. Phys.*, 38, 3320.
- Thomas S and Pattinson E B (1969) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2, 1539.
- Tracy J C (1972) "NATO Summer School Lectures" (Ghent).
- 上田一之 (1973) 博士論文、大阪大学
- Watanabe K, Hashiba M and Yamashina T (1976) *Surf. Sci.*, 61, 483.
- Watanabe K, Hashiba M, Fukuda Y and Yamashina T (1977) *Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University*, 83, 139.
- Weber R E and Peria W T (1967) *J. Appl. Phys.*, 38, 4355.
- Wehner G K (1975) "Methods of Surface Analysis" Elsevier Sci. Pub. Comp. (Amsterdam), Ch. 1.
- Wei P S, Cho A Y and Caldwell C W (1969) *Rev. Sci. Instr.*, 40, 1075.
- Whetten N R and Lapovsky (1957) *Phys. Rev.*, 107, 1521.

Willis R F, Feuerbacher B and Fitton B (1971) Phys. Rev., 4, 2441.

Willis R F and Fitton B (1972) J. Vac. Sci. Technol., 9, 651.

Willis R F, Fitton B and Painter G S (1974) Phys. Rev., B9, 1926.

Worthington C R and Tomlin S G (1956) Proc. Phys. Soc., 69, 401.

山科研究室 — 研究報告 (1976 ~ 78) 北海道大学工学部

## 謝

## 辞

本研究は、大阪大学工学部応用物理学教室において、橋本初次郎教授の御指導の下に行われたものである。研究を遂行するにあたり、終始懇切な御指導をいただきました橋本初次郎先生に心から御礼申し上げます。

また、終始有益な御助言、御討論をいただきました同研究室の志水隆一助教授、上田一之助手、遠藤久満助手の諸先生に深く感謝いたします。実験の一部を手伝っていただいた本学大学院博士前期課程の乾哲也君（現在、シャープ株式会社勤務）をはじめ、終始励ましと援助を賜りました橋本研究室の諸兄、諸先輩ならびに深田英作技官に心から感謝いたします。

本教室教授 鈴木達朗先生には終始励ましと御助言をいただきました。また、同教室教授藤田茂先生、同教室教授三石明善先生には論文作製にあたって御教示をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

本学電子ビーム研究施設教授塙輝雄先生、精密工学教室教授山田朝治先生には論文作製にあたって検討と御助言をいただきました。深く感謝いたします。

大阪電気通信大学応用電子工学科助教授 越川孝範先生ならびに名古屋工業大学計測工学科助手後藤敬典先生には、本論文の第6章の協同研究者として、スパッタリング現象等について検討ならびに議論をしていただきました。また、University of CaliforniaのProf. T. E. Everhartには本論文の第3章の協同研究者として、二次電子放出現象について検討していただき、大阪電気通信大学応用電子工学科助教授 生田孝先生には、電子回路の設計等において御教示をいただきました。ここに心から感謝いたします。

最後に、University of MinnesotaのProf. G. K. Wehnerには論文を検討していただき、スパッタリング現象に関して有益な comments をいただきました。北海道大学教授山科俊郎先生ならびに電子技術総合研究所清水肇博士には、選択スパッタリングに関する問題について御教示いただきました。ここに記して、感謝の意を表わします。また、著者を表面物理の分野に導いていただき常に激励と御指導を賜りました神戸大学教授豊田実先生、同教授松本治弥先生、同助教授金持徹先生、ならびに本論文執筆の機会を与えていただきましたミノルタカメラ株式会社堺工場長小林辰夫氏、技術センター研究部長 田嶋紀雄博士、同次長岡嶋満男氏、同課長土肥寿秀博士の方々に心から感謝いたします。

本研究は以上のように多くの方々のご理解と御支援とによってはじめて完成されたものであります。ここに心から感謝の意を申し上げる次第です。



本研究に関連して著者の発表した論文は次の通りである。

#### List of publications

- (1) N. Saeki, R. Shimizu and H. Hashimoto; Japan. J. Appl. Phys. 15 (1976) 1415.  
“Distortion of elastically scattered electron energy spectrum in a retarding field type spectrometer”
- (2) T. E. Everhart, N. Saeki, R. Shimizu and T. Koshikawa; J. Appl. Phys. 47, (1976) 2941.  
“Measurement of structure in the energy distribution of slow secondary electrons from aluminum”
- (3) R. Shimizu and N. Saeki; Surf. Sci. 62 (1977) 751.  
“Study of preferential sputtering on binary alloy by in-situ Auger measurement of sputtered and sputter-deposited surfaces”
- (4) N. Saeki and R. Shimizu; Japan. J. Appl. Phys. 17 (1978) 59.  
“Auger study of preferential sputtering for Cu-Ni alloy sample”
- (5) N. Saeki and R. Shimizu; Surf. Sci. 71 (1978) 479.  
“Thickness and in-depth composition profile of altered layer caused on Cu-Ni alloy surface due to preferential sputtering”
- (6) T. Koshikawa, K. Goto, N. Saeki and R. Shimizu; Proc. 7th Intern. Vac. Congr. and 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienna 1977) 1489.  
“Formation of altered layer on the sputtered surfaces of Cu-Ni alloy at liquid nitrogen temperature”
- (7) T. Koshikawa, K. Goto, N. Saeki, R. Shimizu and E. Sugata; Surf. Sci. 79 (1979) 461.  
“Preferential sputtering of Cu-Ni alloys low temperature using lower energy Auger electron spectra”