



Title	イオン誘起二次電子放出に関する研究
Author(s)	山内, 泰
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/971
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

イオン誘起二次電子放出に関する研究

— 1984 —

山 内 泰

イオン誘起二次電子放出に関する研究

— 1984 —

山 内 泰

目 次

緒 論	1
第1章 イオン誘起二次電子放出	3
1-1 緒 言	3
1-2 イオン誘起二次電子研究の発展	5
1-3 ポテンシャル放出	6
1-3-1 二次電子収率とポテンシャル放出	6
1-3-2 ポテンシャル放出電子のエネルギー分布	8
1-3-3 表面でのイオン中性化過程	10
1-3-4 エネルギー分布の理論的取り扱い	14
1-3-5 中性化過程の断熱近似による取り扱い	18
1-4 イオン誘起オージェ電子放出	22
1-4-1 二次電子エネルギー分布の試料依存性	22
1-4-2 二次電子エネルギー分布の入射粒子依存性	26
1-4-3 二次電子エネルギー分布の放出角依存性	27
1-4-4 励起機構	29
1-4-5 オージェ電子の組成依存性	34
1-4-6 オージェ電子強度の理論的取り扱い	36
1-5 結 言	39
第2章 低エネルギーイオン銃および超高真空用差動排気イオン銃の開発	
2-1 緒 言	41
2-2 低エネルギーイオン銃	42
2-2-1 構 造	42
2-2-2 性 能	44
2-3 超高真空用差動排気イオン銃	50
2-3-1 構 造	50
2-3-2 永久磁石内蔵電子衝撃型イオン源	53
2-3-3 性 能	55
2-4 結 言	62

第6章 総括	123
参考文献	128
謝辞	133

緒 論

今世紀初頭より積み重ねられてきた、イオン照射下の固体で引き起こされる諸現象の研究は、数多くの有用な表面分析手段を生んだ。MeV の高速イオンを用いるラザフォード後方散乱分光法 (RBS)、イオン誘起X線放出法 (PIXE)、核反応法 (NRA) は高エネルギー大型装置の故に技術的困難があるが、利用する現象は2体衝突による非常に明解なものである。一方、 ~ 100 KeV 以下の比較的低速イオンを用いる低速イオン散乱分光法 (ISS)、二次イオン質量分析法 (SIMS)、イオン又は中性粒子照射による発光分析法 (SCANNIR) の場合はその基礎となる現象が衝突を繰り返したカスケードの結果であったり、化学的效果を受けたり、また低速のために表面に滞在する時間が長く相互作用を受け易いことなどから、表面に対する感度の高さから半導体工業や鉄鋼を始めとする材料開発の分野に広く用いられるようになっても、この機構についてはいまだよく理解されていない。むしろ、実際の分析法としての利用が先行し、その後を追って散乱、中性化、二次イオン放出、光放出各々の機構解明の努力が続けられている状況である。さらに最近、これらの放出現象の研究が進むにつれ、残る一つの放出現象であるイオン誘起二次電子放出との関連が注目されるようになって来た。このイオン誘起二次電子放出自身は、他の放出現象同様古くから研究が続けられ、イオン中性化分光法 (INS) やイオン誘起オージェ電子放出の研究が行なわれていた。例えば、INSはオージェ電子分光法 (AES) とほぼ同時期に同じ研究所で基礎となる成果が得られていたし、またイオン誘起オージェ電子放出が予言、そして発見されたのはSIMSの研究が始まった数年後であるにもかかわらず、今日まで一般的分析法としては広まっていない。INSはその裏返しとしてISSの中性化確率と密接に結びついており、またイオン誘起オージェ電子放出はその放出過程の研究からSIMSの多価イオン生成との関連が注目されている。INSやイオン誘起オージェ電子放出自身もそれぞれ表面最外層の電子状態の知見を与え得る手法としての価値や、今後益々発展の予想されるイオンビーム微細加工における実時間組成分析の可能性を持っている。

本論文は以上の観点より、イオン誘起二次電子の生成過程を調べることを目的とし、研究に必要とされる機能を有するイオン銃ならびにエネルギー分析器を新たに開発すると共に、これを用いて特に低エネルギー域でのポテンシャル放出ならびに高エネルギー域でのイオン誘起オージェ電子放出に関する研究について述べたものであり、6章より成っている。

第1章では、ポテンシャル放出の実験的研究及びオージェ過程をもとにした理論的取り扱い、さらにイオン誘起オージェ電子放出に関する実験事実及びその励起機構の理論的モデルについて述べ、その問題点及び本研究の占める位置を明らかにした。

第2章では、後段減速系を持つ小型の電子衝撃型低エネルギーイオン銃を試作し、ポテンシャル放出の研究に有用な性能を有することを確かめた。さらに、イオン化効率を高めるための永久磁石を内蔵した新しい方式の差動排気型イオン銃を製作し、表面分析用として優れた差動排気性能及びビーム強度と収束特性を持つことを確認し、実用化を可能にした。

第3章では、低エネルギー二次電子のエネルギー分布を後段加速法を用いずに角度分解測定するために行った特殊なエネルギー分析器の開発とその性能評価について述べた。まず構造の単純な小立体角平行阻止電場型分析器を試作し、さらにこれを発展させた高いSN比を得られる非分散型バンドパス分析器を開発し、最適な機能を有することを確かめた。

第4章では、Al試料に Ar^+ イオン、 O_2^+ イオンを照射したときの二次電子収率及びエネルギー分布の測定及び解釈について述べた。すなわち Ar^+ 照射によるポテンシャル放出の寄与を見出し、また O_2^+ 照射による二次電子放出の増大を観測し、これらの結果の考察を行なった。

第5章では、 Ar^+ イオン照射のAlより放出されるオージェ電子スペクトルの角度分解測定により、その生成領域について新しい観点から検討を行なった。さらにこれらの成果をもとにAl-Mg合金から得られた電子スペクトルの解析を行ない、bulk-like shoulder がイオン誘起偏析を示す表面組成を反映し、atomic-like peak が質量平衡則より固体中の組成を反映するという解釈を提案し、イオン誘起オージェ電子分光法の新たな表面評価法としての可能性について言及した。

第6章では、第1章から第5章までの内容を総括すると共に、将来の展望について述べた。

第1章 イオン誘起二次電子放出

1-1 緒 言

電子が質量が小さく内部自由度として磁気モーメントしか持たない単純な粒子であるのに対し、イオンは質量の大きい原子核と核のまわりの強い電場によって束縛された電子より成る、内部自由度の大きい(複雑な)粒子である。そのためイオン照射下の固体表面下で生じる現象は、電子照射の場合と大幅に異なる。すなわち電子照射により物理的に固体中の原子を動かすには、 ~ 100 keV 以上のエネルギーが必要であるのに対し、イオン照射では数10 eV のエネルギーで動かすことができ、さらに固体より外へたたき出すことも可能である。

その反面電子は keV 以下のエネルギーでも点電荷として固体内電子を励起するに十分な速度をもつが、イオンは無理である。しかしその電子も数 eV の低エネルギーになると、固体内電子を励起せず、フォノンや吸着粒子の振動モード励起をひき起こす程度であるのに対し、イオンはそれ自身励起状態であるため、そのエネルギーを表面との相互作用により放出することができるので、固体内電子の励起が可能である。

このようにイオン照射下の現象を電子照射と対比させると、イオン照射の特徴として大きな運動量を持ち、固体電子を動かし、それを励起すること、更に運動エネルギーの他に入射イオン自身の内部エネルギーを与えることが浮かび上がってくる。その典型的な例が最近改めて注目されてきた、イオン照射による二次電子の放出、すなわちイオン誘起二次電子放出 (ion induced secondary electron emission) 現象である。

イオン照射による二次電子放出については、図1-1に示すように、多くの機構が含まれるが、相互作用の仕方の違いから、次の3つのグループに大別できよう。

- (I) 入射イオンや大きなエネルギーをもつ反跳試料原子や二次電子、または誘起された光子との相互作用により、試料中の電子が外部に飛び出すのに十分なエネルギーを受け渡される。
- (II) 入射イオンと表面との相互作用やスパッタされて飛び出す粒子と表面との相互作用により、解放された入射イオンやスパッタ粒子内部のエネルギーを電子が受け取る。
- (III) スパッタされて飛び出す粒子や入射イオンのうち、準安定状態にあるものから、その緩和の際、電子を放出する。

従来、イオン誘起二次電子放出については、その二次電子収率の、入射イオンの運動エネルギー依存性から簡単に次の2つに大別されてきた。すなわち運動エネルギーに陽には依存

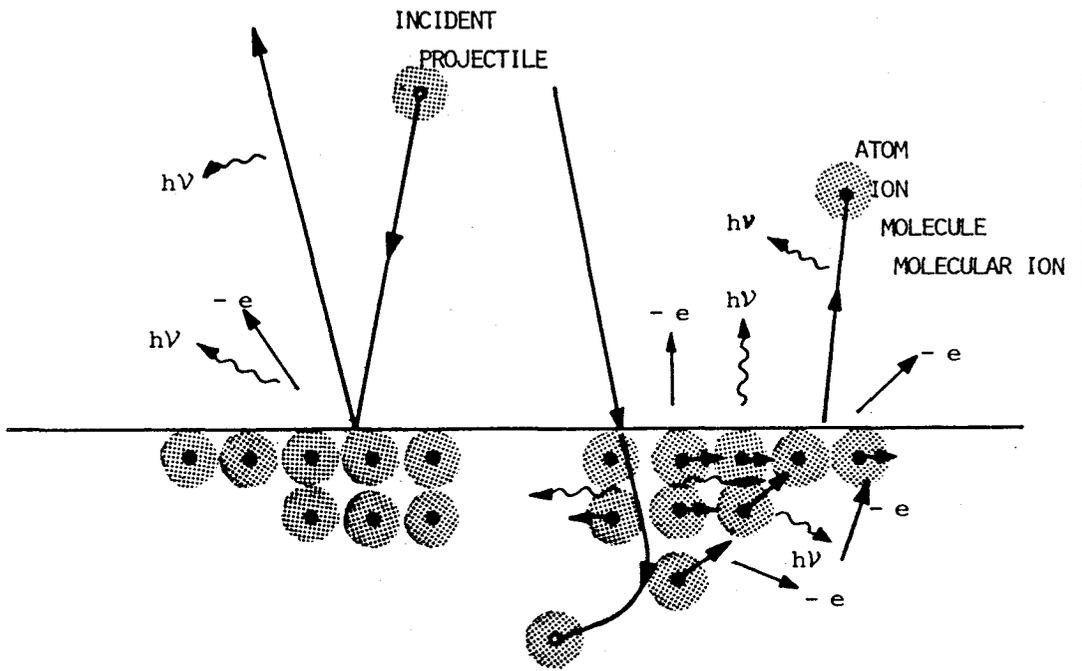


図 1-1 イオン照射により誘起される諸現象の模式図

しない成分 — ポテンシャル放出 — と、運動エネルギーに依存する成分 — カイネティック放出 — である。この分類は現在でも広く行なわれている。これに従うならば、ポテンシャル放出は (II) の一部と (III) の一部、カイネティック放出は (I)、(II) および (III) のすべてを合わせたものと言えよう。

入射エネルギーが充分高い領域では、カイネティック放出によるものが大半を占めるようになり、また系によっては、ポテンシャル放出が非常に小さいものであるので、実際にはカイネティック放出は (I) を指すことが多い。しかし (II) や (III) の過程は、スパッタリングが著しいような場合では当然考慮されるべきであろう。それに対し、ポテンシャル放出については、その実験が充分低いエネルギーで行なわれるため、実質的には (II) の入射イオンと表面との相互作用のみが扱われる。

以下本章では、まずイオン誘起二次電子放出についての研究の歴史的経緯について簡単に触れた後、特にイオンによる励起現象に特有の、ポテンシャル放出についての研究の現状について述べ、さらに近年注目されている、(I) (II) を含むイオン誘起オージェ電子放出を紹介して、これらの研究の問題点を指摘し、本研究の目的ならびに位置づけを試みる。

1-2 イオン誘起二次電子研究の発展

イオン照射下の金属表面より電子が放出されるという、最初の記述は、1899年のVillardによるものとされている。当時、真空放電によって生ずる陰極線が電子であることが示されたばかりで、Villardは、この陰極線が、放電管の壁の部分で生じた、正に帯電したものによって放出されると考えた。さらに直接的に知られるようになったのは、当時盛んであった放射線の研究においてであった。 α 線が電極に飛び込むと、電極より α 線の電荷を上回る多数の低速電子が放出され、実験上の問題となっていた (Rutherford 1905)。このように、いささか副次的あるいは歓迎されざる現象として見出されたイオン誘起二次電子ではあったが、すぐにそれ自身研究の対象となった。イオンビームを試料に照射するという形での本格的な研究が開始されたのが1910年代である。

このように、イオン誘起二次電子放出の研究は、古くから続けられてきたが、そのうち半分以上の期間、すなわち1950年代以前の研究は、その真空条件が 10^{-6} Torr程度の高真空に止まったため、他の表面物性研究と同様、現在ではほとんど顧みられていない。しかしその中で、1928年Penningが数eV～数10eVの低速イオンビーム照射においてポテンシャル放出の徴候を見出し、1953年には、Hagstrumが当時としては画期的ともいえる超高真空技術を用いて、このポテンシャル放出の研究に取り組んだことは特筆に値する。

これと同じ時期に、Hagstrum の同僚であったLander (1953) もこの超高真空技術を用いてオージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy — AES) の実質的創始者となったことも興味深い。

1960年代になると、真空条件が表面に及ぼす影響が決定的であることが広く知られるようになり、それまで得られていたデータの再検討が行なわれるようになった (Kaminsky 1965, Arifov 1968)。そしてこの頃からようやく焼き出し可能な金属製容器と金属ガセットを用いた超高真空装置が使われ始め、二次電子放出の実質的な研究が行なわれるようになった。1965年には、二次電子のエネルギー分布の中に、オージェ電子に対応すると見られるピークが存在することがSnoek (1965) らにより発見された。その後1970年代半ばまでは、Hennequin のグループと Benazeth のグループの二つのグループにより研究が行なわれているのみであったが、近年ようやく研究が活発に行なわれるようになってきた。

Hagstrum によって本格的な研究が始められたポテンシャル放出の研究は、Magnuson (1963) による研究もあったが、主な展開は Hagstrum のグループによって進展を見、イオン中性化分光法 (Ion Neutralization Spectroscopy — INS) を提案するに到った (Hagstrum 1966, 1976, 1979)。現在では、後年発達したペニングイオン化分光法 (Penning Ionization Spectroscopy) の方が、そのスペクトル解析の容易さから主流になっているが、ポテンシャル放出そのものの研究手段としての INS は、現在でも充分その役割を果たしており、Hagstrum のグループの外でも研究が進められている (Hoffer et al. 1983)。

1-3 ポテンシャル放出

1-3-1 二次電子収率とポテンシャル放出

イオン誘起二次電子の収率は、電子線励起の場合と異なり、入射イオンの運動エネルギーが1 keV以下では一定値をとり、そのままエネルギー0 eVへと外挿すると有限の値を示す事がある (Penning 1928, Arifov 1968, Kaminsky 1965)。この放出現象はポテンシャル放出と呼ばれている。図1-2にその1例を示している。すべての場合で二次電子収率は1 keV付近で入射エネルギーに依存しなくなり、その一定値をとる収率は入射イオン種と試料の両方に依存する事や、一定値をとりはじめるエネルギーは入射イオン種に依存する傾向がある事が知られている。

この様にポテンシャル放出はイオン種と試料で決まる事、正確には入射イオンのイオン化

エネルギーと金属試料の仕事関数により決まる事が実験から知られている (図1-3 (a) (b) 参照)。

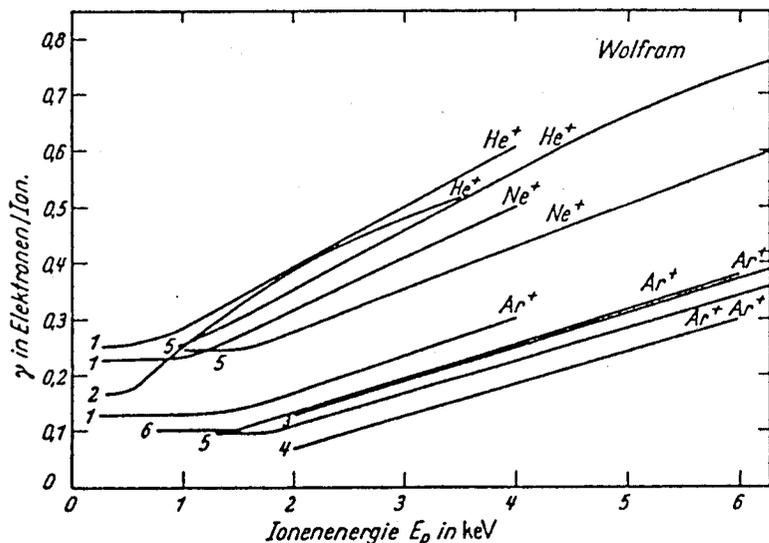


図1-2 二次電子収率の入射イオンエネルギー依存性

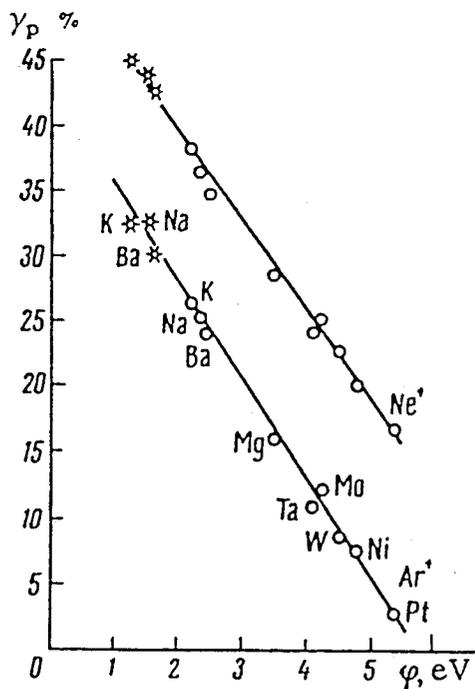


図1-3 (a) 二次電子収率の試料の仕事関数 (ϕ) 依存性 (Arifov 1968)

すなわち、イオン化エネルギー、 E_i が大きい程、又仕事関数 ϕ が小さい程ポテンシャル放出の収率は大きくなる。この事は逆に E_i が小さく、 ϕ が大きい場合にはポテンシャル放出の収率が零となる事が有りうる。すなわち $E_i \leq 2\phi$ の場合にはポテンシャル放出が生じないとされている。これは熱力学的エネルギー保存を考慮すれば容易に推察できる (Kaminsky 1965)。

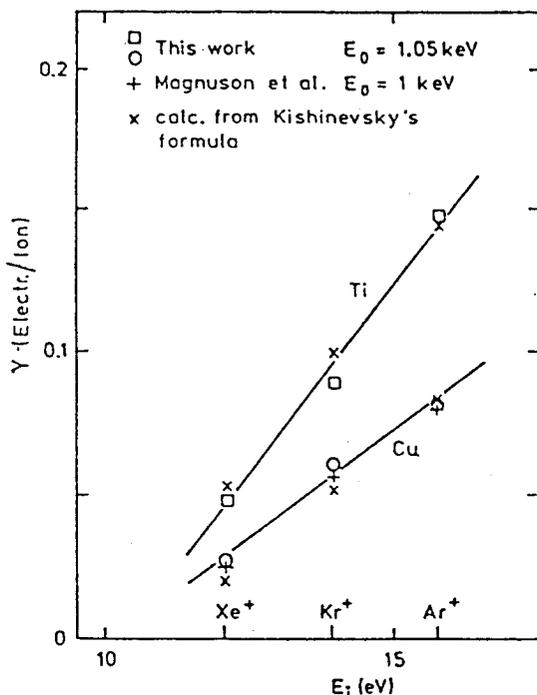


図 1-3 (b) 二次電子収率の入射イオンのイオン化エネルギー (E_i) 依存性 (Oechsner 1978)

1-3-2 ポテンシャル放出電子のエネルギー分布

ポテンシャル放出の研究は、その大部分が二次電子収率を測定したもので、エネルギー分布の測定は、今まで 2, 3 の研究者によって報告されているに過ぎず、更にその大半は Hagstrum 等によるものである。彼等の測定結果を図 1-4 に示す。これは清浄な Mo -表面に 10 eV から 1000 eV までの He^+ を照射した時の二次電子スペクトルである。カINETIC 放出の場合にみられる 2~3 eV 付近に鋭いピークをもつ二次電子スペクトルは僅かに 600 eV と 1000 eV の場合にその一端をみせている程度で低いエネルギーでは全く異った広がった分布を示しているが特徴的である。図中 $E_i - 2\phi$ と記したのは前節に述べた

オージェ中性化過程による放出電子の最大エネルギーを与えている。この結果は1価のイオンであるが、多価イオンの場合は複数のピークが観測される。

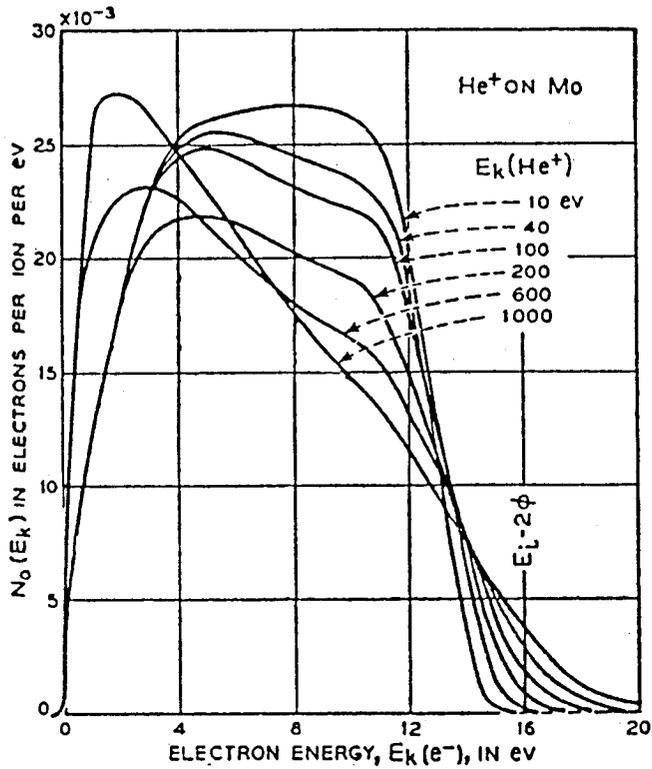


図1-4 Moより放出された二次電子のエネルギー分布 (Hagstrum 1956)

図1-5は10 eVの N^{I} と Ne^{++} をW-表面に入射させて得られたスペクトルである。 Ne^{++} による二次電子スペクトルには Ne^+ のスペクトルにみられるピークIV以外にも3つのピークが見られ、これは Ne^{++} から Ne^+ への中性化に伴うものと考えられ各々のピークに対応する過程に関する解釈が試みられている。なお、図中の矢印は、やはり最も高いエネルギーを与え得る2価から1価の基底状態への中性化過程に対応したものである。

以下ではこの様なポテンシャル放出二次電子のエネルギー分布及び収率についての現象論的定式化について概説する。

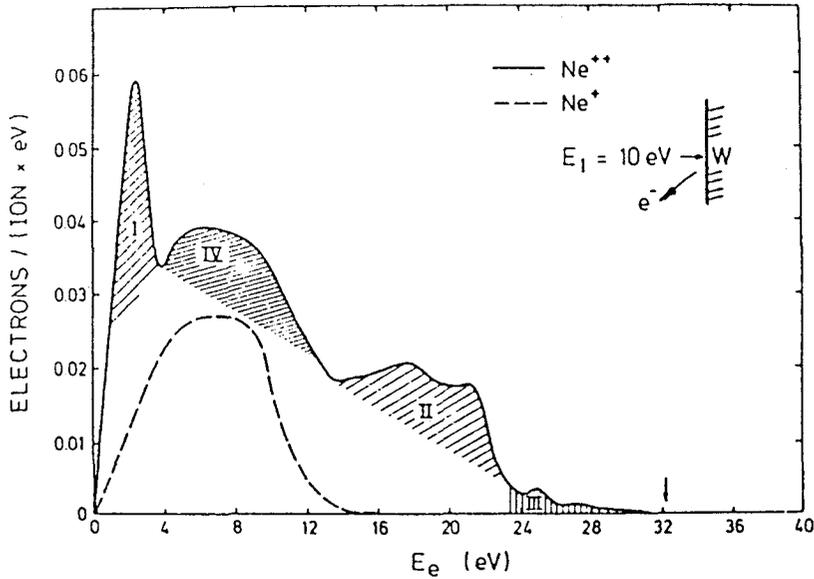


図1-5 入射イオン Ne^+ および Ne^{++} によるWからの二次電子放出 (Varga et al. 1982)

1-3-3 表面でのイオン中性化過程

ポテンシャル放出過程は、イオンを中性化する一種のオージェ過程 (Burhop 1952) として解釈されている。この解釈は Hagstrum によって集大成され、後の発展の基礎となった。Hagstrum (1954) によれば、この中性化には2つの経路がある。1つは、図1-6の(b)に示すように金属表面近傍にイオンがあり、イオンの空準位に金属中の電子(1)が入って中性化し、それによって余ったエネルギーを金属中の電子(2)が受け取って飛び出す、いわゆるオージェ中性化過程である。この結果、飛び出した電子の運動エネルギー、 $E_k(e^-)$ 、は電子(1)と電子(2)のエネルギー準位と真空準位との差をそれぞれ α 、 β とし、イオン化エネルギーを E_i' とすると

$$E_k(e^-) = E_i' - \alpha - \beta \quad (1-1)$$

と表わされる。ここで金属の仕事関数を ϕ 、伝導帯の底と真空準位との差を ϵ_0 とすると、

$$\phi < \alpha, \beta < \epsilon_0 \quad (1-2)$$

であることから、伝導電子のみを考えるならば

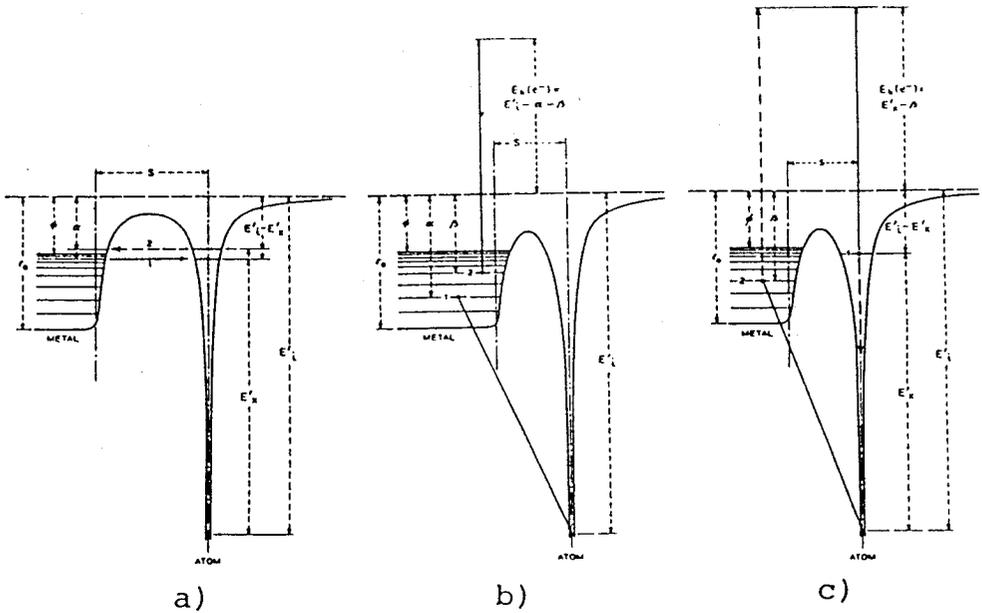


図1-6 表面近傍におけるオージェ緩和ならびにオージェ中性化過程 (Hagstrum 1954)

$$E_i' - 2\varphi > E_k > E_i' - 2\epsilon_0 \quad (1-3)$$

となる。左の不等号は前節でふれた(熱力学的)エネルギー保存である。

さて、もう1つの過程は、イオンから中性励起状態への共鳴中性化過程とオージェ緩和過程(Cobas, Lamb 1944)である。これは、図1-6(a)に示されているように、イオンの中性励起状態の準位がちょうど金属の伝導帯に重なっている場合、伝導帯から共鳴トンネリングによりイオンに移りイオン化エネルギー E_i' のイオンが基底状態より E_x' だけエネルギーが高い中性励起原子となる。

次いで図1-6(c)に示すように、金属の伝導帯中の電子(2)が励起原子の空いている準位へ入り、そのエネルギーを原子の励起準位にある電子(1)が受け取って飛び出す交換過程か又は励起原子の励起準位にある電子(1)が基底状態へ落ち、そのエネルギーが伝導帯の電子(2)に与えられる非交換過程が起る。この両方のオージェ緩和過程では、飛び出す電子の運動エネルギーは、電子(2)のエネルギー準位を β とすると

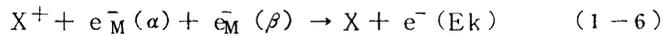
$$E_k = E_x' - \beta \quad (1-4)$$

と表わされ、その範囲は先の場合と同様

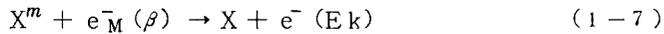
$$E_X' - \varphi > E_k > E_0' - \epsilon_0 \quad (1-5)$$

となる。ここで E_i' , E_X' に「'」が付いているのは、表面近傍で表面との相互作用により孤立イオン、孤立励起原子の場合の値 E_i , E_X と実効的に異なるからである。そこで先ずイオンと金属表面との間に働く相互作用について考えてみることにする。

この相互作用、 $E(i-M)$ として鏡像力と電子同志の重なりによる反発力と小さな van der Waals 力が考えられる。今全系のエネルギー原点を、基底状態の原子 X と 1 個の電子 e^- が金属表面より無限遠にある静止している状態にとると、オージェ中性化過程



やオージェ緩和過程



の始状態と終状態のエネルギーは次のようになる。

$$[\text{オージェ中性化}] E(i-M) + E_i - \alpha - \beta = E(m-M) + E_k \quad (1-8a)$$

$$[\text{オージェ緩和}] E(m-M) + E_X - \beta = E(n-M) + E_k \quad (1-8b)$$

但し、 $E(i-M)$, $E(m-M)$, $E(n-M)$ は勿論表面からの距離、 s , に依存し、それによって E_k も変化することになる。(1-8a) 式において新たに次式で表わされる様に実効イオン化エネルギー E_i' を定義すると (1-1) 式が成立することになる。ここで

$$E_i'(s) = E_i + E(i-M) - E(n-M) \quad (1-9)$$

一方 (1-8b) においても同様に実効励起エネルギー E_X' を次のように定義すると (1-4) 式が成立する。

$$E_X'(s) = E_X + E(m-M) - E(n-M) \quad (1-10)$$

以上、ここでの取り扱いには電子の遷移時間内におけるイオンの運動を無視しており、Frank-Condon の原理を仮定していることになる、上の式に示された E_i' と E_X' の距離依存性は、一般にレベルシフトと呼ばれ中性化がどちらの経路をたどるかを決定する一つの重要な要因である。すなわち先に述べた相互作用を具体的に取り入れて共鳴中和過程が起り得るかを検討することにより、オージェ中性化とオージェ緩和のどちらが起るかを予測できる。

図1-6 (a) からすぐわかるように、(a) の共鳴中性化が起るには、 E_i' と E_x' の差が仕事関数より大きくなければならない。この差は(1-9)と(1-10)式より次のように与えられる。

$$\begin{aligned}
 E_i' - E_x' &= (E_i - E_x) + E(i-M) - E(m-M) \\
 &= (E_i - E_x) - 3.6 \text{ eV} \\
 &\quad + 1.83 \times 10^{23} \alpha m \text{ s}^{-2} \log(2 \text{ s}) \\
 &\quad - Bm \exp(-bm \text{ s}) \qquad (1-11)
 \end{aligned}$$

第2項は、イオンの鏡像ポテンシャル、第3項は準安定原子の van der Waals 力、第4項は準安定原子の足の長い反発作用を導入して表わしたものである。ただし αm は準安定原子の分極率である。(1-11)式にもとづく $(E_i' - E_x')$ の計算結果を図1-7に示す。下向きを正にとってあり He^m の場合1のところで ϕ より小さくなる。これは図1-6 (a) で真空準位から $(E_i' - E_x')$ だけ下の準安定準位が Fermi 準位より上ってしまい共

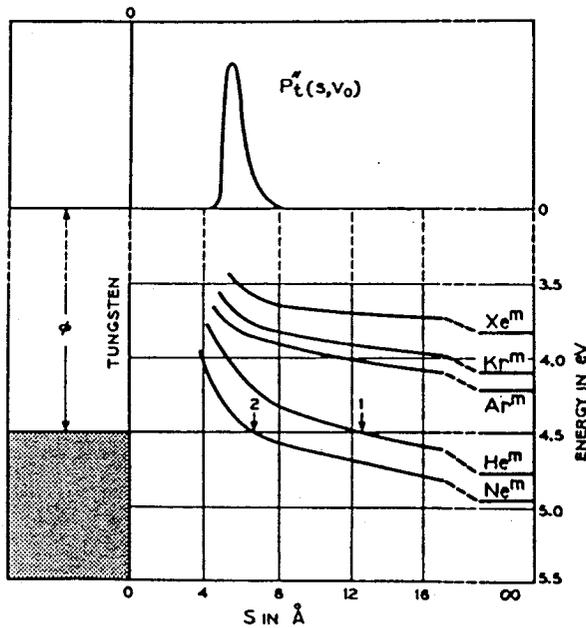


図1-7 W表面での希ガス準安定励起状態レベルの距離依存性 (Hagstrum 1977)

鳴中性化が起きなくなることを意味する。図中上方に示されている P_t'' は後述する共鳴中性化の確率分布関数であり、これを考慮に入れると He^m がW-表面に入射した場合には共鳴中性化は起らないことが結論される。このためポテンシャル放出では主にオージェ中性化の

方が注目されて来たのである。但し、 Ne^m の場合や金属試料の仕事関数が 4.5 eV よりかなり小さい場合には共鳴中性化を考慮しなければならぬことは言うまでもない。

1-3-4 エネルギー分布の理論的取扱い

前節で述べたイオンの中性化過程に伴う二次電子放出機構の基本構造をもとに、ポテンシャル放出電子のエネルギー分布や収率の現象論的定式化について説明する (Hagstrum 1954)。

Frank-Condon の原理が成り立つものとして、イオンが表面から距離 s のところにあるときのオーグメント中性化又はオーグメント緩和の単位時間当りの遷移確率の総和を導き各点での遷移過程は、たがいに独立であるとしてイオンの生き残り確率を導入し、これを通じたのみイオン速度の効果を取り入れる。(また遷移確率は基礎物理量による表式でなしに現象論的に表わしている。)

(1) オーグメント中性化

まず便宜上、電子系のエネルギー原点を金属の伝導帯の底にとり、 ϵ' , ϵ'' , ϵ_k を次のように定義する。

$$\begin{aligned}\epsilon' &= \epsilon_0 - \alpha \\ \epsilon'' &= \epsilon_0 - \beta \\ \epsilon_k &= \epsilon_0 - E_k\end{aligned}\quad (1-12)$$

ここで始状態 i を、イオンが距離 s のところにあり、かつ電子がエネルギー状態 ϵ' , ϵ'' にあるものとし、終状態 f を基底状態原子が同じ距離 s のところにあり、かつ、 ϵ_k の電子が立体角 $d\Omega$ 内の方向に運動しているものとする、その状態間の単位時間当りの遷移確率は、時間を含む摂動論より次式で与えられる。

$$(2\pi/\hbar) |H_{fi}|^2 \rho(E, t) d\Omega \quad (1-13)$$

$\rho(E, t)$ は終状態の状態密度であり、 H_{fi} は次のように表わされる。

$$H_{fi} = \iiint \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_F(1) & u_F(2) \\ u_G(1) & u_G(2) \end{vmatrix}^* \cdot \frac{e^2}{r_{12}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{M'}(1) & u_{M'}(2) \\ u_{M''}(1) & u_{M''}(2) \end{vmatrix} d\tau_1 d\tau_2 \quad (1-14)$$

u_F , u_G はそれぞれ終状態の励起された電子の波動関数および中性化された原子の基底状態の波動関数であり、 $u_{M'}$ と $u_{M''}$ は始状態の伝導帯中の 2 個の電子の波動関数である

(Burhop 1952)。ここで $\rho(E_t)$ を金属内部のエネルギー ϵ_k の励起電子の終状態 $N(\epsilon_k)$ と置き換え、励起電子が $d\Omega$ の立体角の中に速度をもつ確率を $P\Omega(\theta, \epsilon_k)d\Omega$ とし、始状態のエネルギーのみの関数 $F(\epsilon', \epsilon'')$ を導入して (1-13) 式を次の様に表わす。

$$(2\pi/\hbar) |H_{fi}|^2 N(\epsilon_k) d\Omega = F(\epsilon', \epsilon'') N(\epsilon_k) \times P\Omega(\theta, \epsilon_k) d\Omega \quad (1-15)$$

これより伝導帯の占有状態密度を $N_c(\epsilon)$ と表わすと単位時間当りの全遷移確率 $R_t(S)$ は次式で与えられることになる。

$$R_t(s) = \iiint N(\epsilon_k) P\Omega(\theta, \epsilon_k) F(\epsilon', \epsilon'') \times \delta(\epsilon' + \epsilon'' + E_i' - \epsilon_0 - \epsilon_k) N_c(\epsilon') N_c(\epsilon'') \times d\epsilon' d\epsilon'' d\Omega d\epsilon_k \quad (1-16)$$

さらに $F(\epsilon', \epsilon'')$ を定数 C を近似出来るか、又は $N(\epsilon)$ にその効果を取り込んで実効果状態密度を用いることが出来ると仮定し、積分変数を

$$\epsilon' = \epsilon - \Delta, \quad \epsilon'' = \epsilon + \Delta \quad (1-17)$$

に変更すると次式を得る。

$$R_t(s) = C \int_0^\infty \int N(\epsilon_k) T[(\epsilon_k + \epsilon_0 - E_i')/2] P\Omega(\theta, \epsilon_k) d\Omega \cdot d\epsilon_k \quad (1-18)$$

但し T はいわゆるオージェ変換 (Lander 1953) であり、次式で表わされる。

$$T(\epsilon) = \int_0^\epsilon N_c(\epsilon - \Delta) \cdot N_c(\epsilon + \Delta) d\Delta, \quad 0 < \epsilon < \frac{\epsilon_F}{2} \\ = \int_0^{\epsilon_F - \epsilon} N_c(\epsilon - \Delta) N_c(\epsilon + \Delta) d\Delta, \quad \frac{\epsilon_F}{2} < \epsilon < \epsilon_F \\ = 0, \quad \epsilon < 0, \epsilon > \epsilon_F \quad (1-19)$$

ここでイオンが距離 s にあるとき、オージェ中性化過程により電子が ϵ_k に励起される確率を表わす確率分布関数 $P_k(\epsilon_k, s)$ を導入すると、その定義より

$$R_t(s) = \iint P_k(\epsilon_k, S) P_Q(\theta, \epsilon_k) d\Omega d\epsilon_k \quad (1-20)$$

をみたまねばならない。更に、 $P_Q(\theta, \epsilon_k)$ の全立体角での積分が1であることに注意すれば (1-18) および (1-20) 式より

$$\begin{aligned} P_k(\epsilon_k, s) &= \frac{N(\epsilon_k) T[(\epsilon_k + \epsilon_0 - E_i')/2]}{\int_{\epsilon_F}^{\infty} N(\epsilon_k) T[(\epsilon_k + \epsilon_0 - E_i')/2] d\epsilon_k} \\ &= 0, \quad \epsilon_k < \epsilon_F \end{aligned} \quad (1-21)$$

オージェ中性化過程により励起された電子のエネルギー分布 $N_i(\epsilon_k)$ を求めるには、さらにイオンが一定速度 u_0 で近づいて来るときに距離 S で中性化が起る確率を表わす確率分布関数 $P_t(s, u_0)$ を求めねばならない。これは $R_t(s)$ を用いて次のように考えることが出来る。すなわち、入射イオンが中性化を被らずに無限遠から s まで到達し得る確率 $P_0(s)$ は次式を満たす。 s から $s - \delta s$ まで近づく間

$$P_0(s) - P_0(s - \delta s) = P_0(s) R_t(s) \frac{\delta s}{U} \quad (1-22)$$

に遷移する確率は δs に進むのに要する時間を考慮すれば、 R_t を用いて表わすことが出来る。 $P_t(s)$ は、 s まで生き残り (確率 P_0) から δs 近づく間に遷移する確率であるから、(1-22) 式の右辺そのものである。(1-22) 式より P_t が R_t より次式のように求まる。

$$P_t(s, u_0) ds = [R_t(s) ds / u_0] \exp\left[-\int_s^{\infty} R_t(s) ds / u_0\right] \quad (1-23)$$

この P_t 及び P_k, P_Q を用いて $N_i(\epsilon_k)$ は次のように表わせる。

$$\begin{aligned} N_i(\epsilon_k) &= \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} P_t(s, u_0) P_k(\epsilon_k, s) P_Q(\theta, \epsilon_k) \\ &\quad \times \sin\theta d\theta d\varphi ds \end{aligned} \quad (1-24)$$

この $N_i(\epsilon_k)$ は、伝導帯の底を底とするポテンシャル井戸の中での励起電子のエネルギー分布であり、金属の外へ脱出した電子の分布 $N_0(E_k)$ を求めるには、ポテンシャルの深さ ϵ_0 を考慮しなければならない。表面での屈折効果による臨界脱出角 $\theta_c(\epsilon_k)$

$$\theta_c(\epsilon_k) = \cos^{-1} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_k} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-25)$$

を導入すれば、 $N_0(E_k)$ は次のように表わされる。

$$N_0(E_k) = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_0} P_t(s, u_0) P_k(E_k + \epsilon_0, s) \\ \times P_Q(\theta, E_k + \epsilon_0) \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, ds \quad (1-26)$$

従って収率 r_N は、 $N_0(E_k)$ を全エネルギー領域で積分することにより求められる。

$$r_N = \int_0^\infty N_0(E_k) \, dE_k \quad (1-27)$$

(II) オージェ緩和

オージェ緩和過程もオージェ中和過程のときと全く同様に扱うことが出来る。異なるのはただ始状態と終状態の取り方である。

今、始状態 i を準安定励起原子が距離 s のところにあり、かつ電子が ϵ'' にあるものとする。終状態 f は基底状態原子が同じ距離 s のところにおいて ϵ_k の励起電子が立体角 $d\Omega$ 内の方向に運動している状態とする。これにより (1-13) の $\rho(E_i)$ はそのままオージェ緩和の行列要素 H'_{fi} が次式で与えられる。

$$H'_{fi} = \iint \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{F(1)} & u_{F(2)} \\ u_{G(1)} & u_{G(2)} \end{vmatrix}^* \\ \times \frac{e^2}{r_{12}} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{E(1)} & u_{E(2)} \\ u_{M''(1)} & u_{M''(2)} \end{vmatrix} \, d\tau_1 \, d\tau_2 \quad (1-28)$$

ただし、 u_E は原子の準安定励起状態の波動関数である。すでに前節 (1-3-3) で述べたようにオージェ緩和過程には、電子交換過程と非交換過程が考えられるが (1-28) 式には両方とも含まれている。

ここで $\rho(E_t)$ をオージェ中性化と同じく $N(\epsilon_k)$ に置き換え、 F' 、 P'_Q を新たに導入することにより (1-15) 式に相当する次の表式を得る。

$$\frac{2\pi}{h} |H'_{fi}|^2 N(\epsilon_k) \, d\Omega \\ = F'(\epsilon'') N(\epsilon_k) P'_Q(\theta, \epsilon_k) \, d\Omega \quad (1-29)$$

これより単位時間当たり全遷移確率 $R'_t(s)$ は次式で与えられることになる。

$$R_t'(s) = \iiint N(\epsilon_k) P_{\Omega}'(\theta, \epsilon_k) F'(\epsilon'') \delta(\epsilon'' + E_X' - \epsilon_k) \\ \times N_C(\epsilon'') d\epsilon'' d\Omega d\epsilon_k \quad (1-30)$$

$F'(\epsilon'')$ の近似を同様に行うと、定数を C' とおいて

$$R_t'(s) = C' \int_{\epsilon_F}^{\infty} N(\epsilon_k) N_C(\epsilon_k - E_X') d\epsilon_k \quad (1-31)$$

を得る。ここで原子が距離 s にある時オーシェ緩和過程により電子が ϵ_k に励起される確率分布関数 $P_k'(\epsilon_k, s)$ を導入すると、(1-20) と同様な関係式を満足する事から P_k' は次の様に表わせる。

$$P_k'(\epsilon_k, s) = \frac{N(\epsilon_k) N_C(\epsilon_k - E_X')}{\int_{\epsilon_F}^{\infty} N(\epsilon_k) N_C(\epsilon_k - E_X') d\epsilon_k}, \quad \epsilon_k > \epsilon_F \\ = 0, \quad \epsilon_k < \epsilon_F \quad (1-32)$$

従って、オーシェ緩和過程によって励起された電子の金属内でのエネルギー分布関数 $N_i'(\epsilon_k)$ と、金属外でのエネルギー分布 $N_o'(E_k)$ の表式は P_{Ω}' , P_k' 及び (1-23) 式と同様に定義される P_t' を用いてそれぞれ (1-24) と (1-25) 式と同様になる。収率 r_D も $N_o'(E_k)$ の全エネルギー領域での積分として (1-30) と同様の表式で与えられる。以上の取り扱いにおいて Hagstrum (1954, 1965) はさらにエネルギー準位の拡がりをも考慮して取り入れているが、本質的ではないと考えられるのでここでは割愛した。

1-3-5 中性化過程の断熱近似による取り扱い

以上に述べて来た Hagstrum (1954) による入射粒子と表面の相互作用の理論的取り扱いは、偽似静的過程とみなすことを前提とする、いわゆる固定イオン近似と呼ばれるものである。即ち入射イオンを各点で止まっているとして、そこでの単位時間当りの遷移確率を時間に依存しないとして求めておき (1-15), (1-16) 後は互いの位置について相関はないとして確率論的に扱う。(1-22)。しかしこれではイオンが有限の速度で近づいているために生ずる量子力学的な効果は全く無視される。イオンの速度の効果は、(1-23) 及び励起電子のエネルギー分布の拡がりをも後でコンボルーションにより補正する (Hagstrum et al. 1965) 形で行なわれているのみである。近年この点を改善して、より適切なモデルが提案されている。以下 Moyer, Orvek (1982) に従い、イオンの運動を取り入れ

trajectory 近似と断熱近似を用いた理論的取扱いについて述べる。

イオンと金属全体のハミルトニアン $H(t)$ を時間 t がイオンと金属の距離 $R(t)$ を介して陽に含まれているとして次のように表わす。

$$H(t) = H_0 [R(t)] + W \quad (1-33)$$

$$H_0(R) = \sum_c \epsilon_c \eta_c^\dagger \eta_c + \sum_d \epsilon_d \eta_d^\dagger \eta_d \quad (1-34)$$

$$W = \sum_{c/d} (V_{cd} \eta_c^\dagger \eta_d + \text{h. c.}) + \text{two-body interactions} \quad (1-35)$$

但し、 H_0 は中性化に関与する全電子の独立粒子系のハミルトニアンであり、 W は相互作用項である。添字の c, d は各々固体の状態及びイオンの状態を表わす、 ϵ は運動エネルギーを、 V_{cd} は相互作用の行列要素を表わし、 η^\dagger, η は各々電子の生成、消滅演算子である。イオンの核の運動は、古典力学的に定まった軌跡を $R(t)$ で表わされるように運動をするとする。こうしていわゆる trajectory 近似の範囲で電子系に対して時間に依存したハミルトニアンを適用し、イオンの運動を反映させる。

まず、 $H_0 [R(t)]$ には、どの瞬間にも完全直交系をなし、固有エネルギー $\epsilon(R)$ をもつ固有状態 $|\psi(R)\rangle$ が存在すると仮定する。初期状態をイオンが無限遠である $H_0(-\infty)$ の固有状態の1つである $|\psi_1(-\infty)\rangle$ とする。終状態をイオンが R まで近づいた $H_0(R)$ の固有状態の1つである $|\psi_2(R)\rangle$ とすると、1から2への遷移確率 $P_{12}(t)$ は次式で与えられる。

$$P_{12}(t) = |\langle \psi_2(R) | U(t, -\infty) | \psi_1(-\infty) \rangle|^2 \quad (1-36)$$

但し、 U は H の時間推進演算子である。ここで、イオンが充分低速で運動していると断熱近似を適用すると、 $H_0(R_0)$ の t_0 での固有状態 $\psi(R_0)$ の時間 t での状態は、次式のように $H_0(R)$ の固有状態 $\psi(R)$ と位相因子の分異なるだけである。

$$U^0(t, t_0) | \psi(R_0) \rangle = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \epsilon(R') dt' \right) | \psi(R) \rangle \\ R_0 = R(t_0), R = R(t) \quad (1-37)$$

但し、 U^0 は H_0 の時間推進演算子であり、 $\epsilon(R)$ は各 R における $H_0(R)$ の一連の固有値である。さらに相互作用 W を摂動として取り入れ、その1次項までで近似すると次式を得る。

$$U(t, t_0) = U^0(t, t_0) + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' U^0(t, t') W U(t', t_0) \quad (1-38)$$

さて(1-36)で与えられる遷移確率 P_{12} はその時刻には既に遷移してしまっている確率であることから、固定イオン近似で用いた単位時間当りの遷移確率 R_{12} との間に、次式の関係が成り立つ。

$$P_{12}(T) = \int_{-\infty}^T dt R_{12}(t) \quad (1-39)$$

この関係より相互作用 W が R の変化とともに余り変化しないとすると、 R_{12} は近似的に次のように表わされる。

$$R_{12}(t) \doteq \frac{2}{\hbar^2} |W_{12}|^2 \operatorname{Re} \left[\int_{-\infty}^t dt' e^{i\phi_{12}(t, t')} \right] \quad (1-40)$$

但し W_{12} 、 ϕ_{12} は次式で定義される。

$$W_{12}(R) = \langle \psi_1(R) | W | \psi_2(R) \rangle \quad (1-41)$$

$$\phi_{12}(t, t') = \frac{1}{\hbar} \int_t^{t'} (\epsilon_1 - \epsilon_2) dt \quad (1-42)$$

$|W_{12}|^2$ は、固定イオン近似による R で静止している場合の単位時間当りの遷移確率((1-15)及び(1-16))に相当する。 $\operatorname{Re}[\dots]$ の積分項は、イオンのたどった道筋での状態1、状態2の固有値の差が量子力学的位相差となり、その合計が遷移に影響することを表わしている。例えば、 ϵ_1 、 ϵ_2 が R に対して一定で変化しない場合、この積分項は $(\epsilon_1 - \epsilon_2)$ の δ 関数的に振舞い、固定イオン近似同様各々の地点でエネルギーが保存する遷移しか許されないことを示唆する。逆に ϵ_1 、 ϵ_2 が R に対して変化すれば注目した時刻、地点ではエネルギー ϵ_1 、 ϵ_2 が一致していなくても遷移できることを意味する。これは、固定イオン近似では、現われない性質である。モデル計算によって得られたこの振舞の具体例を図1-8(a)、(b)、図1-9(a)、(b)に示す。図のモデル計算は He^+ が、金属表面に入射した場合を取り扱ったもので、エネルギー固有値 ϵ_1 の変化として、(1-3-3)でも述べた鏡像ポテンシャルによるレベルシフトを取り入れている。

図1-8には、表面から 10 \AA のところでの積分項 $\operatorname{Re}[\dots]$ の $(\epsilon_1 - \epsilon_2)$ に対する振舞を示している。(b)のイオンの入射エネルギーが 2 eV の場合は、遷移可能なエネ

ギーレベルの差が小さいが 200 eV まで入射速度が増すと、エネルギー差の中が拡がること
 とわかる。このことは、イオンの速度が増す程遷移するエネルギーレベルに拡がりをもつ
 ことになりオージェ過程による励起電子のエネルギースペクトルの拡がりも、大きくなるこ
 とを示唆している。また、 He^+ の W 表面での共鳴中性化に適用すると、別の側面が明らか
 になる。即ち、図 1-9 に示す、 $\text{Re}[\dots]$ の表面からの距離に対する振舞より(b)の 2 eV

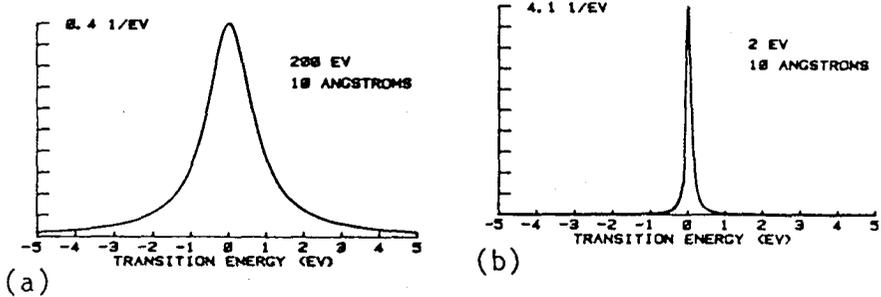


図 1-8 (a), (b) (1-40) 式の $\text{Re}[\dots]$ 項の ϵ_{12} 依存性 ($\text{He}^+ \rightarrow \text{W}$)
 (Moyer, Orvek 1982)

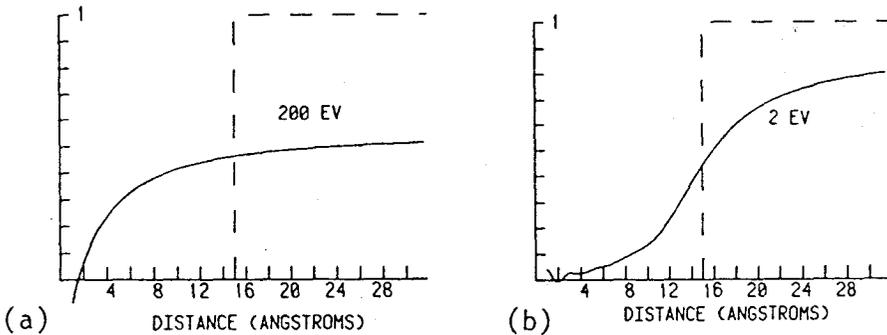


図 1-9 (a), (b) 共鳴中性化チャンネルの透過率の距離依存性
 ($\text{He}^+ \rightarrow \text{W}$ での $\text{Re}[\dots]$ 項の ϵ_{12} での積分)
 (Moyer, Orvek 1982)

の低速で入射する場合は 10 \AA 以上でしか値をもたないのに対し、200 eV で入射する
 (a) の場合は、極表面まで値をもつことがわかる。

単位時間当りの遷移確率 R_{12} を考えると、あと W_{12} の項が掛るが、この項は波動関数の拡
 がりて決まり、大体原子間距離の程度である。従って、(b) の場合は、 R_{12} は小さいのに対し
 (a) の場合は、ある程度の値を持ち得ることになり、共鳴中性化が充分起こり得ることを示唆
 する。これに対し、Hagstrum らの固定イオン近似では、鏡像によるレベルシフトを考慮
 すると図 1-7 のように準安定レベルとイオン化レベルの差がフェルミ面を越えて一致しな
 くなり、それにより近い距離では共鳴中性化が起きないと考えられる。これは、模式的に図

1-9(a), (b)の中の破線で表わすことができる。この破線と実線とを比較すると、入射速度が小さくなれば破線の固定イオン近似に近づくが、速度が大きくなると量子力学的効果により、もはや一致するレベルの無くなった表面に近い所でも遷移が可能になる様子が理解できる。このようにイオンの運動を trajectory 近似及び断熱近似を用いた量子力学的取扱いにより、固定イオン近似で無視されていた共鳴中性化も、イオンの速度が大きければ充分起こり得ることが明らかにされた。これは、ポテンシャル放出を研究する上で新たな課題である。

1-4 イオン誘起オージェ電子放出

1-4-1 二次電子エネルギー分布の試料依存性

カインティック放出領域での二次電子のエネルギー分布には、 ~ 10 eV にみられるプラズモンに関連した構造 (Hasselkamp 1983) 以外にも、数 10 eV 以上の高エネルギー側に小さなピークが見られることがある。このピークは図 1-10 に示す通り、試料元素に依存した、特定のエネルギーのところに見出される。Snoek 等 (1965) は彼等の行なった、 Ar^+ イオンを Au 表面に照射して得られた二次電子スペクトルのピークに対し、初めて衝突によって作られた Ar の L 殻の空孔が、オージェ過程 (Burhop 1952) で満たされる際に放出された、いわゆるオージェ電子であるという解釈を提案した。気相での数 10 keV 以上のエネルギーの原子衝突によって内殻が励起されてオージェ電子が放出され得ることは、Fano と Lichten (1965) により原子衝突の非弾性散乱機構の理論的研究より予言されていた。この重い原子同士の衝突の際の内殻の励起機構については後に詳述する。さて、この解釈に従って図 1-10 のピーク位置を追うと、第 2 周期の Li ~ 50 eV, Be ~ 104 eV にピークがある。同じく第 3 周期の Na から Si までのスペクトルには、それぞれ L 殻の空孔に対応する 26 \sim 86 eV のピークが見られる。これらのピーク強度は、原子番号の増加とともに単調に小さくなる傾向をもつ (Hennequin 1974)。H, He を除く、Ne, Ar 等の重イオン照射の場合、Thomas (1980) によれば、第 3 周期ではさらに P まで観測されており、第 4 周期でも Ti から Cu までの遷移金属に対し M 殻の空孔に相当するオージェ電子が観測されている。また希ガスでは Ne と Ar の L 殻の空孔に対応するオージェ電子も観測されている。このように Ne や Ar の重イオンを数 keV \sim 100 keV 程度のエネルギーで照射した場合に観測されるオージェ電子のエネルギーは、Ar の ~ 210 eV が最高で、ほとんど 100 eV 以下のものが大部分である。同じ試料ならば、試料元素より原子番号の大きいもので衝撃したときに、試料原子の内殻の励起が生じる傾向があること

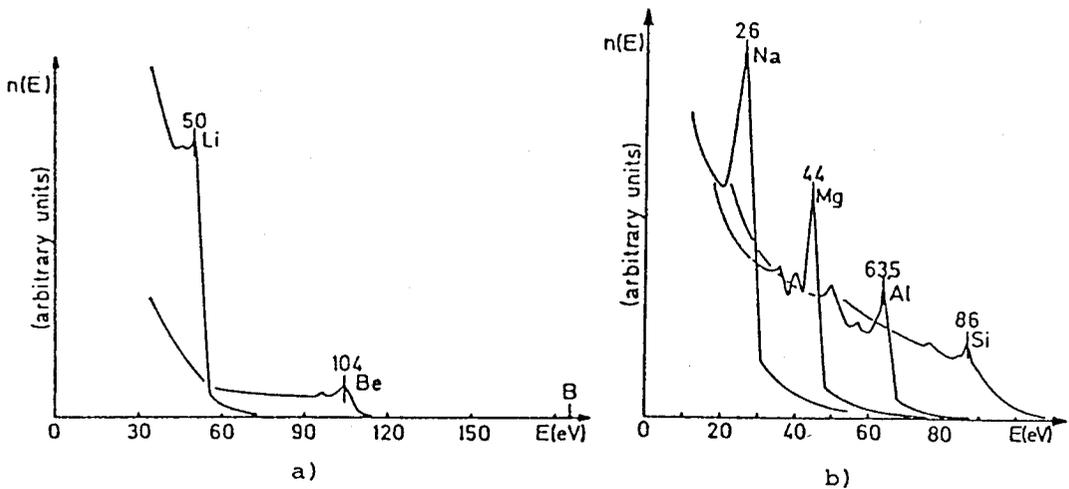


図1-10 金属からのイオン誘起オージェスペクトル (Hennequin 1974)

(a) 第1周期

(b) 第2周期

も知られている (Thomas 1980)。同様のオージェ電子は数 keV の電子線励起によっても生じ、Auger Electron Spectroscopy (AES) として表面分析に広く利用されている。この、数 10 eV から 2 keV にわたる電子励起オージェ電子と比較すると、イオン誘起オージェ電子はその励起エネルギーが低い場合に限られ、また観測されている元素の種類も少ない。そのスペクトルはイオン誘起オージェ電子の場合、鋭い主ピークをもち、かつそのまわりに小さなピークがあり、比較的単純な構造の電子線励起の低エネルギーオージェスペクトル (Sekine et al 1982) とは異なった特徴をもつ。

特にこの主ピークのまわりの低エネルギー側の副ピークは、そのエネルギー間隔がほぼ一定である。図1-11に、Alに 60 keV の Ar^+ を入射させたときの二次電子スペクトルを示す。その中で矢印で示したのが副ピークである。Alの他Mg, Siでも同様の副ピークが見られ、表1-1にそのエネルギー間隔をまとめてある。表には同時に主要なイオン誘起オージェ電子のエネルギーの測定値を計算値、及びオージェ遷移のもとになった空孔の束縛エネルギーも併せて記してあり、比較的よい一致が見られる。副ピークのエネルギー間隔は等間隔でMg 4.2 eV, Al 7 eV, Si 10 eV である。表中にこのエネルギー間隔を "surface plasmon loss" と記してあるが、これは副ピークのエネルギー間隔が等間隔であるため、電子線照射の場合の弾性散乱ピークの下に現われる表面プラズマロスピークとの類推からこのように解釈したものである。ロスエネルギーは電子線の場合の値より

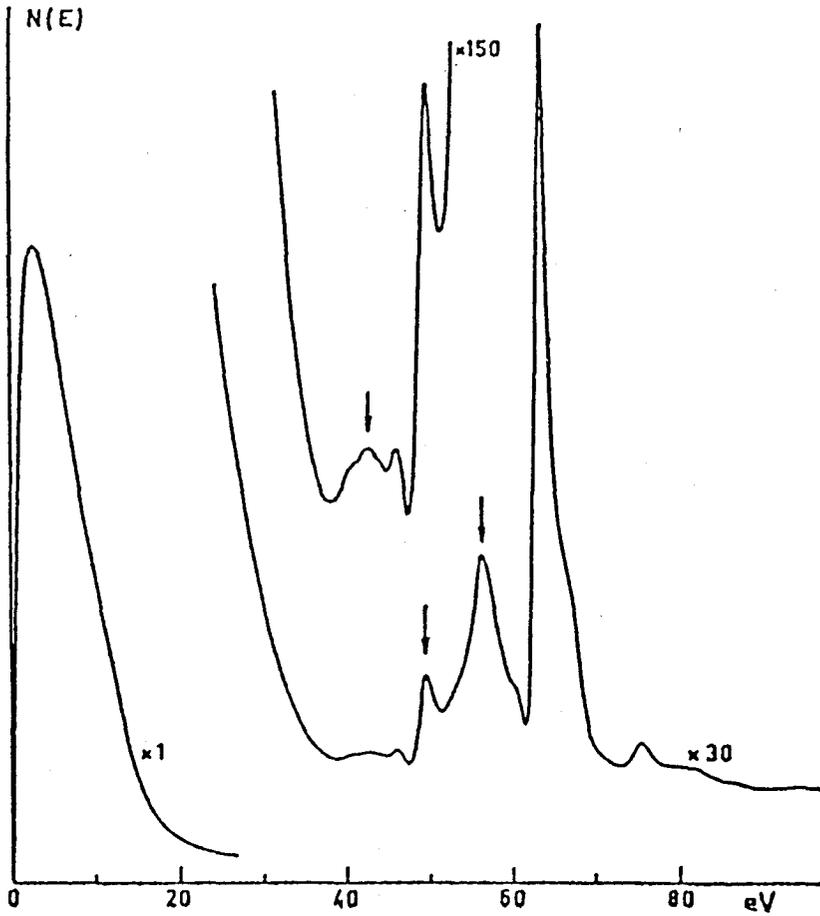


図1-11 60 keV Ar⁺イオン照射によるAlからの二次電子スペクトル
(Louchet 1972)

も小さくなるが、これはイオン照射下の表面では、atomic mixing により、オージェ電子を放出した原子付近の実効的な電子密度の減少によるものであると説明された(Louchet et al 1972)。

さて、この副ピークが表面プラズモンロスによるものかどうかは、プラズモンが集団励起であり、プラズマ振動数が電子密度に依存することを利用して検証することができる。すなわち合金の電子密度は各々の金属単体の中間の値をとることから、プラズマロスは中間の値をとり、また金属のオージェ電子の主ピークに付く副ピークの間隔も同じ値をとるはずである。これに対し、図1-12に示す、Al-Mg合金の場合に得られた結果では、副ピークは単体のMgやAlの場合と同じ間隔で現われている(Viel et al.1976)。このこ

		Be	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Cu
Atomic energy levels (eV)	K	115							
	L ₂₃		54	77	104				
	M ₂₃					38	48	61 (M ₂) 59 (M ₃)	82 (M ₂) 80 (M ₃)
Measured energy of Auger peak maximum (eV)		104	45.5	63.5	85	26	33.5	44	57
Highest calculated Auger energy (eV)	K-2φ	107							
	L ₂₃ -2φ		46.5	69	95 to 97				
	M ₂₃ -2φ					30	39	52	73
Measured surface plasma losses (eV)	1st		4.2	7.0	10.0				
	2nd		8.5	14.0	20.0				
	3rd			21.0					

表 1-1. イオン誘起オージェ電子生成の特性量
(Louchet et al. 1972)

とから Legg ら (1980) はプラズマロスではなく、それぞれ異なるオージェ遷移に対応するものであるとし、Al について次式で表わす五種類の遷移を提案した。

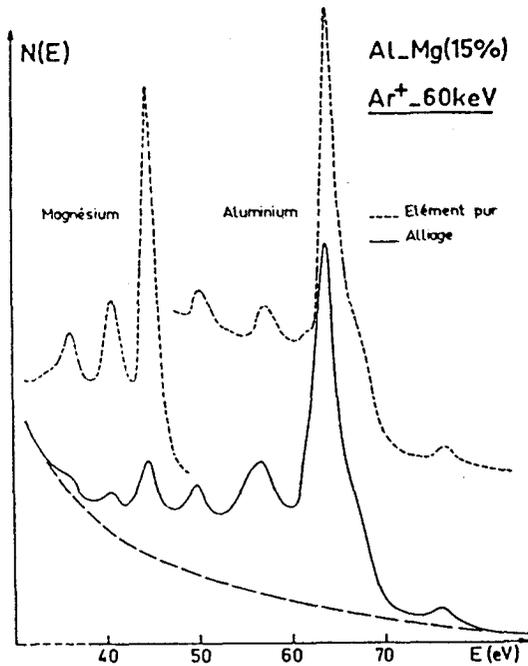
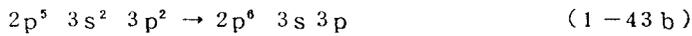


図 1-12 Al-Mg 合金からのイオン誘起オージェスペクトル (Viel et al. 1976)

$$2p^5 3s^2 3p^2 \rightarrow 2p^6 3p^2 \quad (1-43 c)$$

$$2p^5 3s^2 3p \rightarrow 2p^6 3s \quad (1-43 d)$$

$$2p^4 3s^2 3p^3 \rightarrow 2p^5 3s^2 3p \quad (1-43 e)$$

図1-11のスペクトルでは68 eV付近の鋭い主ピークに(b)が対応し、主ピークの高エネルギー側が少し広がったステップの部分に(a)、さらに高エネルギー側の小さなピークに空孔が二つある(e)、主ピークのすぐ下の副ピークに(c)、その下のピークに $A 1^+$ での遷移(d)が対応する。しかしこの説明はすべて孤立電子でのデータをもとにしており、これからがすべてイオン衝撃下の表面または表面近くにある原子に適用できるかどうか問題が残る。

1-4-2 二次電子エネルギー分布の入射粒子依存性

イオン誘起オージェスペクトルは、前節で述べた通り相当する電子励起オージェスペクトルに比べ、かなり鋭いピークや副ピークの存在等、異なった性質をもつ。この特徴は照射イオンのイオン種に強く依存する。その様子を図1-13に示す。これは半球形阻止型エネルギー分析器を用い、Al試料に対して得られたスペクトルである(Benazeth 1978)。 H^+ イオン照射の場合は電子線励起のスペクトル(Sekine et al. 1980)と同じく、ゆるやかなステップ状となっている。 He^+ 以下 Xe^+ まで一次イオンの質量が増加するにつれ、イオン誘起オージェスペクトルに特徴的な鋭いピークと副ピークが現われ、次第に大きくなる。 H^+ の場合、原子衝突の散乱断面積が小さいため、表面層での試料原子衝突が少ない。また、 H^+ の質量が小さいため、速度が大きく、電子と同じように点電荷として、直接のクーロン相互作用により、試料原子を励起できる。このため電子励起のスペクトルに近くなると考えられる。一方、 He^+ 以下、質量が増すにつれて、試料原子に渡される運動量が大きく、試料原子の衝突すなわちスパッタリングが大きくなることから、それらの過程と鋭いピークとの間の関連が示唆される。

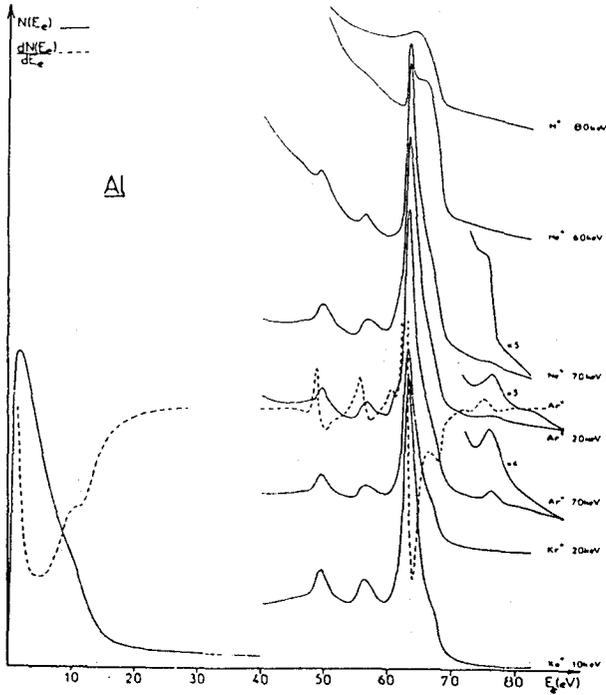


図1-13 種々の入射イオン種によるAlからのオージェスペクトル
(Benzeth 1978)

1-4-3 二次電子エネルギー分布の放出角依存性

イオン誘起オージェ電子の放出角依存性は、非常に特徴的である (Saiki et al. 1982, 1984)。図1-14 にそのスペクトルの例を示す。これは、5 keV の Ar^+ イオンビームを Si に入射させ、その放出二次電子スペクトルを検出立体角の小さい、静電偏向型分析器で角度分解測定したものである。放出角度が試料面の法線方向に近い向きでは、ステップ状のゆるやかな分布の上に小さく鋭いピークがあるだけであるが、放出角度が大きく表面に平行に近づくにつれステップ Pb に対し鋭いピーク Pa が大きくなり、Pa の低エネルギー側に現われる副ピークも明瞭になる。図示したスペクトルはすべて最大値で規格化して表示しており、小さい放出角のスペクトルはもっと大きな値である。その規格化しない値をもとに、ピーク Pa とステップ Pb の高さの放出角依存性を、5 keV Kr^+ イオン照射の場合も併せて表示したのが図1-15 である。

○, □ で表わす鋭いピーク Pa は角度にほとんど依存せず、一定値をとる反面、●, ■ で表

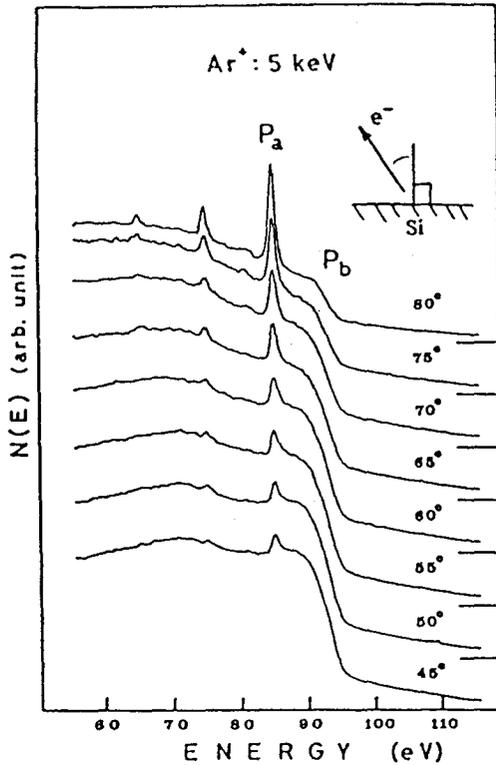


図1-14 Siからのイオン誘起オージェスペクトルの放出角依存性
(Saiki, Tanaka 1982)

わすステップ Pb は急速に減少していく。3 keV の電子線を照射して得られたスペクトルの、ステップ Pb に相当するオージェピークの高さを同様に×で表わしてあるが、ほぼ一致した振舞を示している。このことから Pb の部分は固体内部で生成されたオージェ電子に対応し、Pa は最外層または表面外部で生成されたものに対応すると考えることができる。また、これより固体内部で生成される場合は固体電子のバンド形成の影響を受け、いわゆる LVV 遷移に近い過程によると考えることができ、電子線励起と同じピークエネルギーをもち、また広がった分布になることを裏付けることができる。さらに最外層または表面外部で固体のバンド形成に寄与しない原子で生成される場合は、孤立原子の LMM 遷移に近い過程によると考えることができ、エネルギーレベルの広がりが小さいために鋭いピークとなると解釈できる。気相での ~ 100 keV 程度の原子衝突に伴うオージェ電子のスペクトルは非常に鋭い (Dahl et al. 1976)。

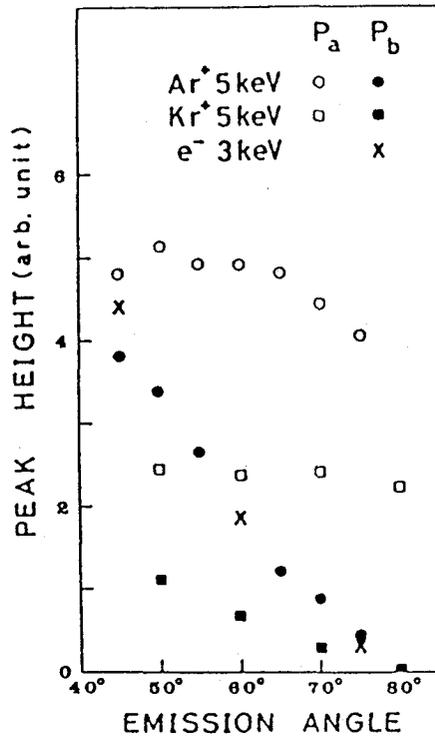


図1-15 atomic-like オージェ電子および bulk-like オージェ電子強度の放出角依存性 (Saiki, Tanaka 1982)

1-4-4 励起機構

イオン誘起オージェ電子の放出は、電子励起オージェ電子放出と同じく、内殻に空孔を生じた励起状態の緩和の際、輻射でなく他の電子にエネルギーを与えることによって生ずる (Burhop 1952)。しかし、この励起状態の生成機構は、電子の場合がそのままあてはまるわけではない。イオン照射による試料原子の内殻励起機構には、二つの機構があるとされている。

第一は試料原子の内殻電子の速度よりも入射イオンの速度が大きい場合で、電子線励起の場合と同じく、二体のクーロン相互作用によるものが主となる。これはちょうど図1-13における H^+ または He^+ の場合に相当し、電子線励起とよく似ていることがわかる。高エネルギーイオン照射時のこの機構による内殻励起を利用したものとしては、Particle Induced X-ray Emission があり、電子線励起のX線マイクロアナリシスより高い検出限界をもっている。

また、オージェ電子の場合にはチャンネルリングに強く影響を受けることが知られ(Schuster Varelas 1983), 最近電子の平均自由行程を求めるのにも利用されている。

第二は内殻電子の速度よりも入射イオンの速度が小さい場合で、Born-Oppenheimer 近似を適用し、衝突する入射イオンと試料原子が一時的に互いに偽似分子を形成し、その分子のエネルギーレベルが、いわゆる "promotion" により核間距離とともに変化し、エネルギーレベルの交差した状態間で電子の飛び移りが生じ、電子が励起されるという機構である。このモデルは Fano, Lichten (1975) により初めて $\text{Ar}^+ - \text{Ar}^+$ の非弾性衝突に対して提案され、その後一般の symmetric (1967), asymmetric (1972) に拡張された。 Ar^+ イオン等、比較的原子番号の大きいものを数 10 keV 以下のエネルギーで照射する場合は、この "promotion" による励起が主要になる。そこでよく実験で用いられる、 Ar^+ を Al 等の金属に入射させた場合を例にとり、promotion model の特徴について述べる。衝突の相互作用をしている間、Ar Al 分子を形成しているとする。この Ar Al 分子は、本質的にその核間距離により、距離無限大で Ar, Al それぞれ孤立した原子の集合であり、距離零では 31 個の陽子をもつ原子核の原子、すなわち Ga 原子であると見ることができる。従って Ar Al 偽似分子のエネルギーレベルは、Ar, Al のレベルと Ga のレベルをつないだものになっているはずである。このレベルのつなぎ方、すなわち "相関図" を作成する上での規則については、Lichten (1967), Barat, Lichten (1972) に詳述されている。この取扱いは、基本的に Hurd, Mulliken にまで遡る、二原子分子の理論的解析に基づいている。図 1-17 に Ar-Al 系のレベル図を示す。この図は核間距離の両極限での状態の "相関" を示しているだけで、その間のレベルのエネルギーの変化の仕方まで考察したものではない。しかしレベル間の交差の可能性を知るには充分である。図中、 $4p\delta$ 等で表記されている偽似二原子分子 Ar-Al の分子軌道のうち、 $4f\delta$, $3d\delta$ や Ga の $2p$, Al の $1s$ とを結ぶ $2p\delta$ は、いわゆる "promotion level" であり、分子軌道論という反結合性の状態である。

この "promotion level" を簡単に説明するため、最も単純で厳密に取り扱うことのできる H_2^+ イオンを例にとると、その核間距離の両極限での対応する状態のエネルギーは表 1-2 のようになる (Morse, Stuechkelley 1929)。R は H の基底状態のエネルギーを表わし、 He^+ は球座標、 H_2^+ は楕円座標、H は放物線座標における量子数で表示されている。表の "state" の項に "promoted" と表示されているものでは、H に対する He の対応するエネルギーレベルの低下が他のものに比べて小さく、 $2p\delta$, $4f\delta$ に至っては変化がない。さらにその波動関数の振舞を、軸上での波動関数の値 a と波動関数の節

United Atom		Molecule		Separated Atom	
Energy	Quantum No. for He ⁺	Quantum No. for H ₂ ⁺	State	Quantum No. for H	Energy
	<i>n n_r n_φ n_ξ</i>	<i>n n_r n_φ n_ξ</i>		<i>n n_r n_φ n_ξ</i>	
4R	1000	1000	1sσ	1000	R
R	2001	2001	2pσ (promoted)	1000	R
R	2010	2010	2pπ	2010	R/4
R	2100	2100	2sσ	2100	R/4
4R/9	3101	3101	3pσ (promoted)	2100	R/4
4R/9	3002	3002	3dσ (promoted)	2001	R/4
4R/9	3011	3011	3dπ (promoted)	2010	R/4
4R/9	3020	3020	3dδ	3020	R/9
4R/9	3110	3110	3pπ	3110	R/9
4R/9	3200	3200	3sσ	3200	R/9
R/4	4003	4003	4fσ (dbly. prom.)	2001	R/4
R/4	4102	4102	4dσ (promoted)	3101	R/9
R/4	4201	4201	4pσ (promoted)	3200	R/9
R/4	4012	4012	4fπ (promoted)	3011	R/9
R/4	4111	4111	4dπ (promoted)	3110	R/9
R/4	4021	4021	4fδ (promoted)	3020	R/9
R/4	4030	4030	4fφ	4030	R/16
R/4	4120	4120	4dδ	4120	R/16
R/4	4210	4210	4pπ	4210	R/16
R/4	4300	4300	4sσ	4300	R/16

表1-2 H₂⁺系における電子状態の両極限 (R = 0, ∞) との対応
(Morse, Stuechkelley 1929)

面nで表わしたものが図1-16であるが、図中の2 pδを見ると核間距離が無限大のとき 1 sδ とは原子核まわりでの波動関数の符号が異なるのみである。しかしこれにより、軸に垂直な節面nが一つ増してしまい、Hのn=1の状態をもととしながら、He⁺の主量子数が一つ大きいレベルn=2への“promotion”が生じる。このように“promoted level”にある電子は、分離した孤立原子のときより結びついた原子のときの方が、主量子数の大きなレベルへ、核間距離の減少とともに“励起”される。

さて、Ar-A1の場合 孤立したA1, ArはそれぞれA1は3pに1個とそれ以下のレベルすべて、Arは3pに6個とそれ以下すべてに電子が入っている。図1-17でA1の2pから伸びる4 fδは、核間距離の減少とともにArにつながる3 sδ, 3 pδと交差するが、満たされているため電子を渡すことはできない。しかし3 dδや4 sδとの交差では、A1の3dやArの4sへの受け渡しが可能である。このようにしてA1の2pレベルに空孔が生成され得る。また逆に試料がArより原子番号より大きい場合、例えばCuのときは図1-18に示すように逆に4 fδにつながるArの2pの電子が、4 sδ, 4 pδとの交差によりCuの4pへ移ることができ、Arの内殻に空孔を作ることになる。Ar-A1の相関図

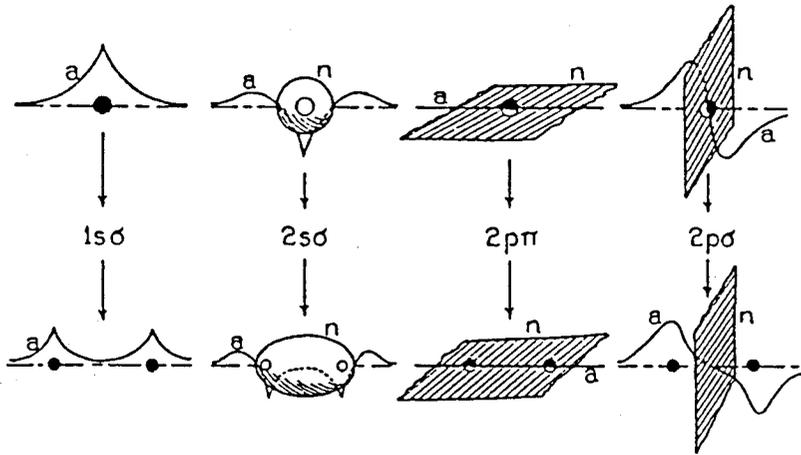


図1-16. 孤立原子と分子の対応する各準位電子の波動関数(a)及びその節面(n)
(Morse, S tuechkellery 1929)

は原子番号がArより小さい試料元素に対しても定性的に適用でき、Ar-Cuの相関図はArより大きい元素に対して定性的に適用できる。このことから“promotion”による励起では、衝突する原子のうち、原子番号の小さいものの方が励起されることがわかる。これは実験により経験的に知られていた、イオン誘起オージェ電子の強度が試料原子の原子番号より大きいイオンで照射したとき大きくなるという特徴と一致する(Thomas 1980)。同種の原子同士の衝突の場合、例えばAr-Arの場合は、図1-19に示すように、やはり $4f\delta$ により2pに空孔が作られる。

固体にイオンを照射した場合のオージェ電子には気相の場合と異なり、二次過程に起因するものも含まれ得ることに注意しなければならない。すなわち、重い入射粒子により試料原子にもかなりの運動エネルギーが与えられることから、試料原子同士の対称衝突によってもオージェ電子が生成される。このためTi, FeやCuを Ar^+ で衝撃した場合にも、試料原子のオージェ電子が観測される(Viel et al. 1976, Viaris de Lesegno, Hennequin 1981, Hennequin et al. 1984)。また入射粒子が試料内に止まることから、Mg, AlやSiに Ar^+ を照射した場合でも、打ち込まれたArと入射した Ar^+ との対称衝突により、Arのオージェ電子が観測される(Viaris de Lesegno, Hennequin 1981)ことが知られている。

また、この励起機構は低速イオン散乱分光法の精密な測定により見出された、非弾性衝突

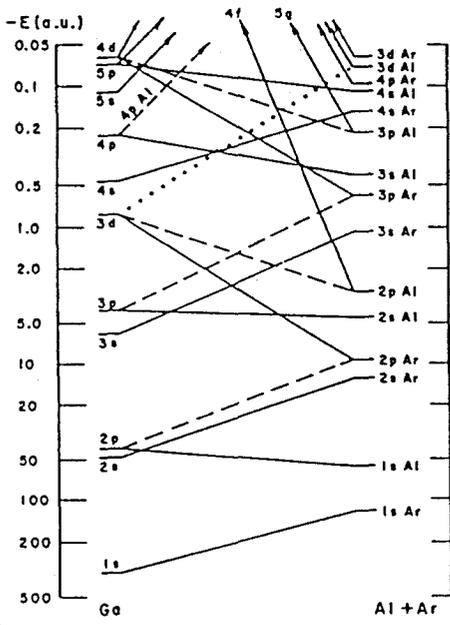


図1-17 Ar-Al 衝突における相関図 (Barat, Lichten 1972)

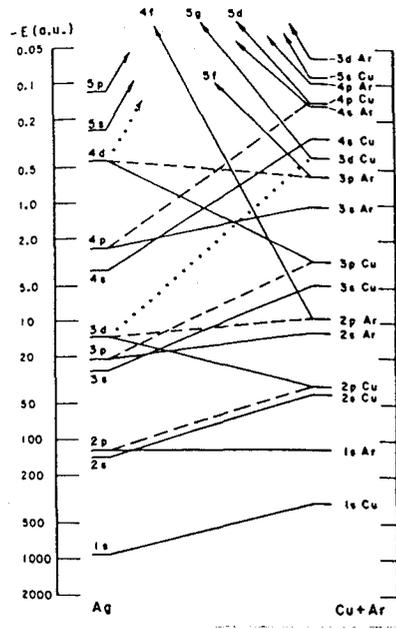


図1-18 Cu-Ar 衝突における相関図 (Barat, Lichten 1972)

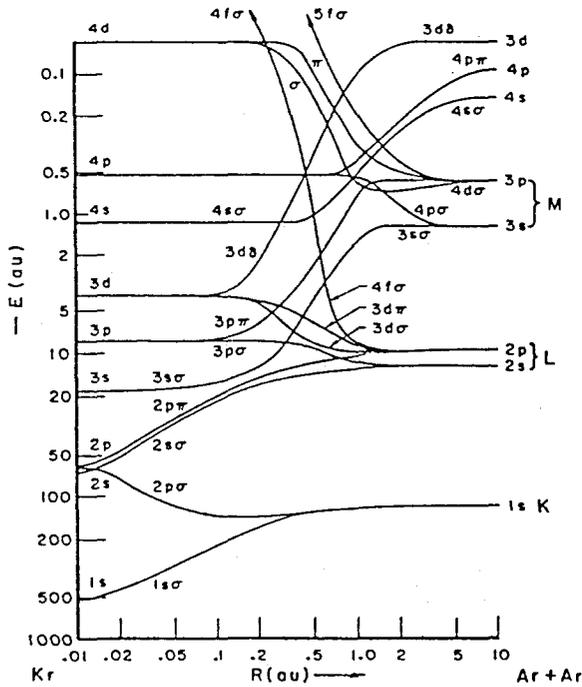


図1-19 Ar-Ar 衝突における相関図 (Fano, Lichten 1965)

によるエネルギー損失の主な機構として注目されている (Souda et al. 1984)。

1-4-5 オージェ電子の組成依存性

イオン誘起オージェスペクトルの応用として、表面の組成分析が考えられる。この応用は、スパッタエッチングを行ないながら、実時間で組成を知ることができ、深さ方向分析やイオンビームによる微細加工のモニタリングに有用であると考えられる。しかしそのためには、組成とオージェスペクトルの形、及びオージェピーク強度の関係を明らかにする必要がある。

化合物のスペクトルの変化は、Si 化合物に Ar^+ イオンを照射して調べられ、Si のオージェスペクトルに明らかな差を生ずることが報告されている (Hiraki et al 1979)。但しその変化にはピークのずれが見られないため、atomic-like peak と bulk-like shoulder の寄与の差である可能性もあり、化学的变化による新しい構造とは確認されておらず、今後の課題となっている (Thomas 1980)。

合金に関する研究は、Hennequin のグループにより系統的に進められている (Viariis de Lesegno 1980 ; Viariis de Lesegno, Hennequin 1981 ; Hennequin et al. 1984)。図 1-20 (a), (b) にその一例を示す。これは濃度の異なる Fe-Al 合金に Ar^+ を照射し、Al のオージェピーク強度と試料合金の Al の濃度との関係を測定した結果である。図 1-20 (a) に単体 Al、Fe-Al 合金及び単体 Fe のエネルギースペクトル及び微分スペクトルを示す。Fe-Al 合金のスペクトルは、ほぼ単体のスペクトルの重ね合わせになっている。図 1-20 (b) に、この Al の atomic-like peak 強度の変化を、Al の濃度に対して表わす。5 keV Ar^+ 照射の場合、ほぼ濃度 c の 2 乗にオージェ強度が比例し、また他の入射エネルギーでも濃度に比例するのではなく、 c^2 に近い依存性を示している。この振舞に対し Hennequin ら (1984) は、低エネルギーピークは試料中の Al と Al の対称衝突が、また高エネルギーは Ar と Al の非対称衝突が、オージェ電子放出に寄与するためであるとした。しかし一般にイオン照射下の合金表面では、選択スパッタリングによる表面偏析が生じていることが知られており、表面での Al の濃度は、固体内部と異なっていると考えられる。また、表面分析の方法によっても、検出深さの差により検知されるか否かが異なる場合があり (Betz, Wehner 1983)、Hennequin らも行なっている AES のみでは不十分である。従って図 1-20 の横軸が系統的にずれているおそれや、表面層で濃度分布の微視的变化が生じているおそれがあり (Okutani 1980)、固体濃度との単純な比較は危険である。このように化合物や合金のイオン誘起オージェスペクトルは、組成と単純な関係にあるのではなく、分析に用いるにはまだ問題が多い。

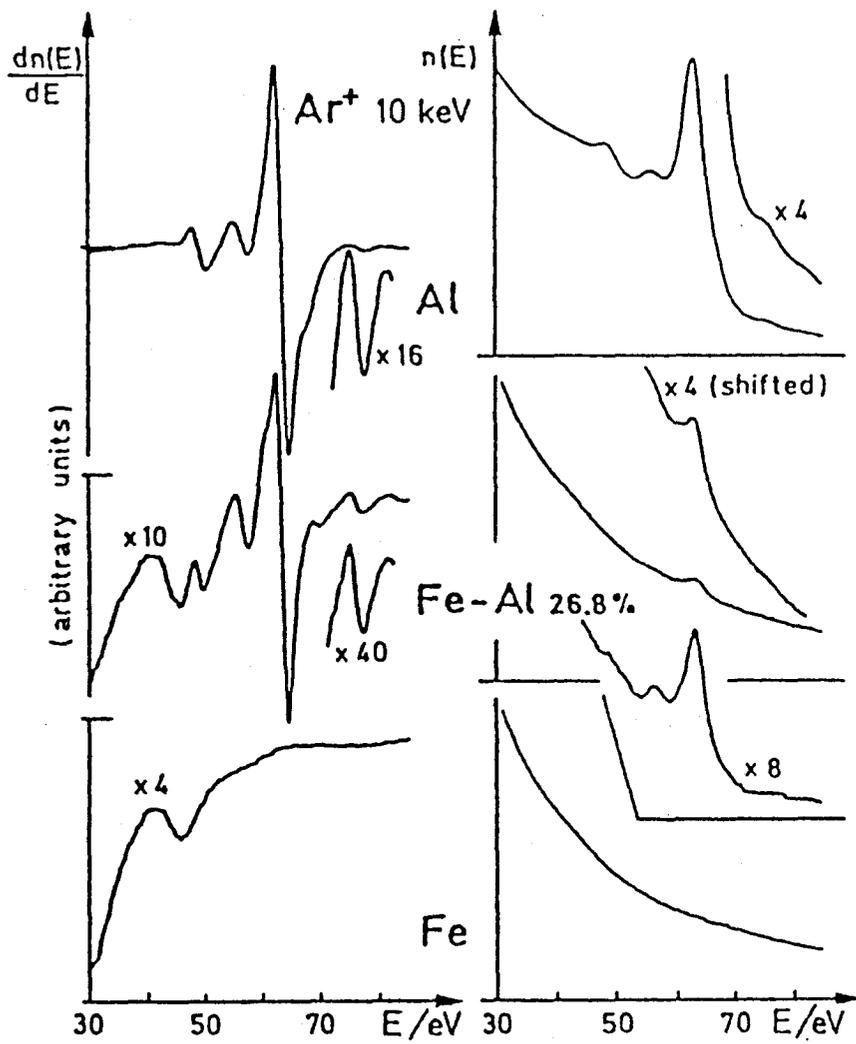


図1-20(a) Fe, Fe-Al 26.8 at%, Alからのイオン誘起オージェスペクトル (Hennequin et al. 1984)

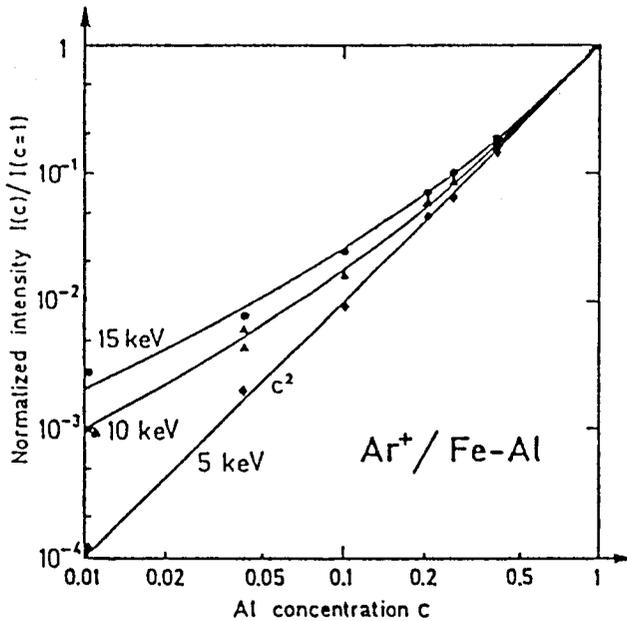


図1-20 (b) Fe-Al合金からの規格化されたAlオージェ強度の合金組成に対する依存性 (Hennequin et al. 1984)

1-4-6 オージェ電子強度の理論的取り扱い

オージェ電子強度の見積りは、電子線励起オージェ電子の場合と同じく、オージェ電子の生成過程とその脱出過程とに分けて考えることができる。しかし電子線励起の場合と異なり、原子衝突によって励起された空孔に起因するオージェ電子の生成の空間分布が試料内部での衝突分布で決まるため一様でなく、また励起された原子がかなりの速度で運動していること等から解析的な取り扱いは簡単ではない。そこでAndreadisら(1983)は、彼らの行ったオージェ電子強度の入射角依存性を、AlのLMM遷移の比較的長い寿命(5.3×10^{-14} sec)より説明するために、試料内部での衝突カスケードの計算機シミュレーションを利用することを試みた。図1-21に示すオージェスペクトルは、イオンビームの入射角を試料の法線方向から 25° 、 40° 、 55° 傾けて得られた実験結果である。照射イオンは3keVの Ar^+ イオンで、試料はAlである。入射角が大きくなるほど信号が大きくなり、またatomic-likeが顕著となる。これは衝突カスケードの拡がり方を考えると、入射角が大きいほど表面付近でのカスケードが増え、その結果オージェ電子強度が大きくなることがわかる。図1-22は、計算機シミュレーションコード“EVOLVE”を用いて得られた衝突

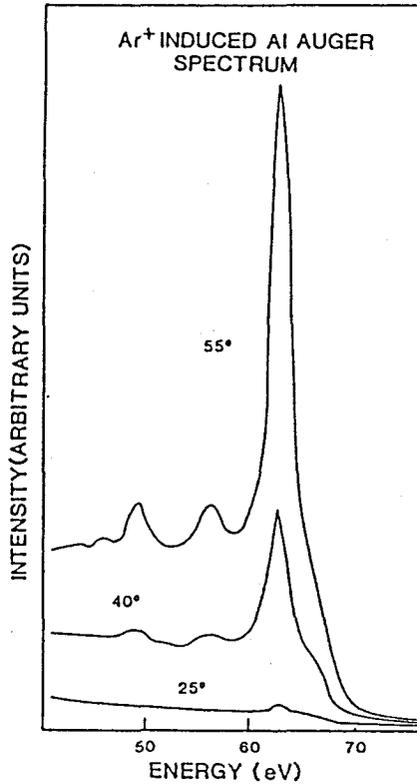


図 1-21 3 keV Ar⁺イオンにより得られた各入射角でのイオン誘起
オージェスペクトル (Andreadis et al. 1983)

カスケードの振舞である。●が、内殻励起に関する衝突の分布を表わしている。これにオージェ遷移の寿命と試料の移動を考慮した、固体内でオージェ遷移を生じた位置の分布を■で示す。+が、固体内で発生した後、最終的にオージェ電子として飛び出すことのできた遷移の分布である。また●で深さ零の所に示すのは、試料外へ飛び出した励起原子の数であり、atomic-like peak の強度を与える。このデータをもとに入射角とオージェ電子収率との関係を表わしたのが図 1-23 である。実線で示した計算値と、●で示した実験値の傾向は一致している。

同様なシミュレーションは Vrakking, Kroes (1979) により "MARLOWE 10" を用いて行なわれ、オージェ強度の入射エネルギー依存性をよく説明している。しかし数 10 Å の深さで発生したオージェ電子も取り込まねばならない点が問題である。

また、解析的に取り扱う試みが、Kitov, Parilis (1984) によって行なわれ、単結晶試料に対するオージェ電子強度の入射角依存性を説明するのに成功している。

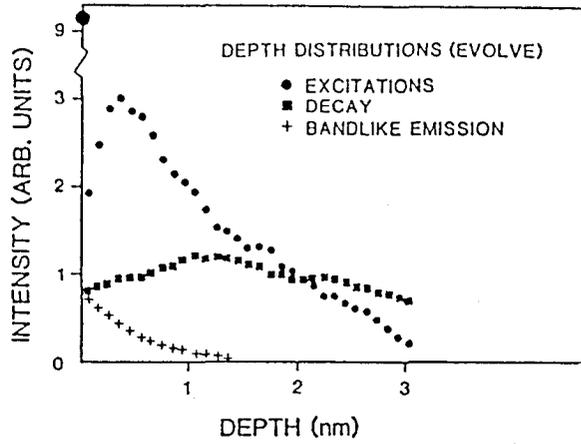


図1-22 イオン照射により誘起される内殻励起の深さ分布のコンピュータシミュレーション (Andreadis et al. 1983)

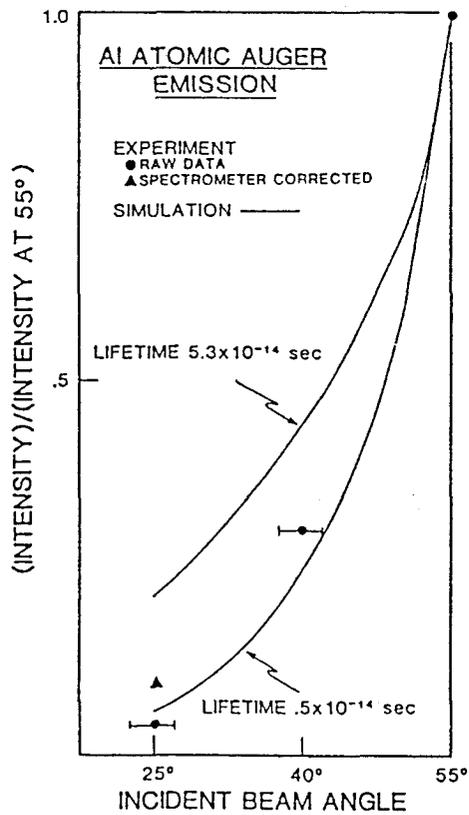


図1-23 Alからのイオン誘起オージェ電子の入射角依存性に対する実験とシミュレーション結果の比較 (Andreadis et al. 1983)

1-5 結 言

以上、イオンを固体に照射したときに引き起こされる二次電子のポテンシャル放出及びオージェ電子放出、さらにその解釈及び応用について述べた。冒頭でも触れたようにイオンが原子核に大きな運動量を、まわりに自身の電子系をもち、その両方が同時に作用するため、興味ある特徴的な現象を引き起こすことが明らかである。反面このために種々の電子放出過程が同時に生じ、現象を複雑にし、理解を困難にしていることも確かである。本章では、従来の分類に従って、入射エネルギーによりカイネティック放出、ポテンシャル放出に分け、さらにエネルギー分布からオージェ電子放出を分けて扱ったが、それらを放出過程によって整理して見直すと、大体図1-24に示すような系統樹で表わすことができ、前の三つの区分が互いに排反な現象を扱うのではないことがわかる。

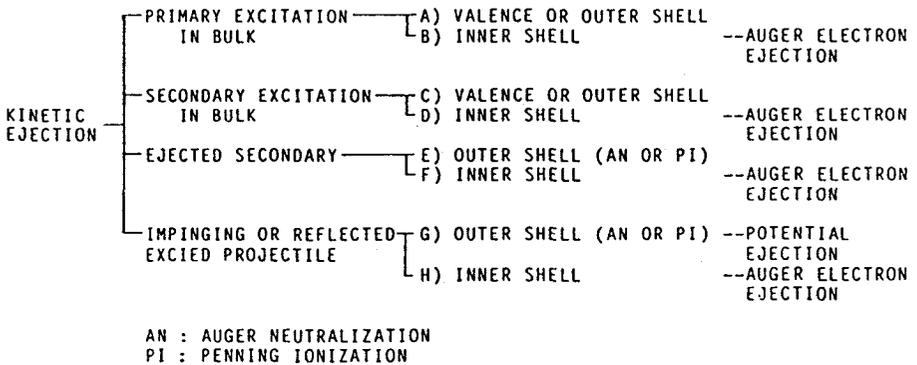


図1-24 イオン誘起二次電子生成過程の簡単な模式図

カイネティック放出にはa)からh)までの過程が含まれ、オージェ電子放出やポテンシャル放出が含まれるために、 He^+ 等、ポテンシャル放出の収率が大きいものは、その影響を考慮しなければカイネティック放出の他の機構に対する寄与の評価ができないほどである (Baragiola 1979 b)。

このように複雑な現象の個々の機構を解明するには、現象を支配する条件の何らかの特殊化が必要である。例えば入射エネルギーを特殊化する。すなわち、10 eV程度まで小さくすることでg)の過程以外はほとんど生じなくなり、ポテンシャル放出のみを抽出することができた (Hagstrum 1953)。放出電子の検出エネルギーを制限してエネルギー分布を得ることにより、オージェ電子放出の存在が知られ、さらに検出立体角をも制限し角度分解測定することにより、a), d) と f) のオージェ電子を区別し得る可能性が明らかとなった (Saiji 1982)。この角度分解エネルギー分析をポテンシャル放出に適用すれば、現在状態密度のみの議論を行なっているINSから分散関

係に関する情報を得る可能性も生ずる (Nishigaki 1983)。

さらに機構説明のために重要なことは、現象を支配する条件の正確な把握である。例えば金属表面に酸素が吸着した場合のカイネティック放出領域での二次電子の振舞が表面の仕事関数とよく対応することが明らかになった (Ferron et al. 1982)。この方法を仕事関数でなく、すでに表面分析法として完成しているAESで行なえば、表面の吸着被覆率に対する依存性を得ることができる。また合金試料に適用して、その表面数層の組成を正確に測定しながらイオン誘起オージェ電子等の研究を行なえば、組成の影響をより適確に議論でき、応用への可能性も議論できる (Hennequin 1984)。他にISSやSIMS等との組合せも有効であると考えられる。

これらの研究を遂行するには、高エネルギーだけでなく、低エネルギーのイオンビームも供給できるイオン銃や、低エネルギー電子の角度分解測定を行なえるエネルギー分析器が必要となる。また他の表面分析法の併用が可能なシステムも必要となろう。

本研究は、これらのことを踏まえて、すべての放出過程を含むカイネティック放出の中に占めるポテンシャル放出の位置を、ポテンシャル放出領域からカイネティック放出領域にまたがった角度分解エネルギー分析を行なうことにより明らかにすること (第4章)、及び正確な表面分析に裏付けられた合金でのイオン誘起オージェ電子の測定より、その応用の可能性を探ること (第5章)、さらにこれらの実現に不可欠な新しい低速イオン銃と、超高真空差動排気型イオン銃の試作 (第2章)、低エネルギー角度分解型エネルギー分析器の研究開発 (第3章) をも行なうことを目的としたものである。

第2章 低エネルギーイオン銃および超高真空差動排気イオン銃の開発

2-1 緒 言

イオン誘起二次電子の観測、特にポテンシャル放出の観測には低速のイオンビームが必要である。しかし、広く用いられているスパッタリング用のイオン銃は、keVのエネルギーのビームを得ることを主目的にしており、 ~ 100 eVのエネルギー領域まで十分な性能を期待出来ない。このような用途に対しHagstrum(1953 b)は、かなり大掛りな低エネルギーイオン銃を開発した。イオン源は磁界を併用した熱陰極電子衝撃型で、セクター磁界型質量分析器を通した後減速し、 ~ 10 eV、 10^{-10} Aの低エネルギー希ガスイオンを試料に照射することが出来る。しかしこのイオン銃では表面清浄化を行うためのスパッタリングに十分なイオン強度をとるのが困難で、試料はフラッシングの出来る高融点金属等に限られる。

Oechsner(1978)はhfプラズマイオン源を用いて収率の測定を行なった。このイオン源は ~ 1 keV $200 \mu\text{A}$ の強力なビームを供給出来るがエネルギースペクトルを得るため微弱信号を検出するには不向きである。又、1 keV以下の動作特性については触れていない。

いずれにせよ小型のイオン銃で超高真空容器内に収まるものがあれば角度分解等の測定システムを考える上で非常に有用であるが未だそのようなイオン銃の報告は無いようである。実際、ポテンシャル放出の実験に用いるものとしては、ビームを余り細く絞る必要がなく、又高純度の希ガスを用いることなどの工夫により質量分析なしでも十分に使用に耐えるという妥協点が見出される。この点に着目して比較的単純な光学系や組み立て法を工夫すれば、このような目的にかなった小型の低エネルギーイオン銃の製作が可能になると思われる。

一方、オージェマイクロプローブのような超高真空表面分析機器を利用してイオン誘起二次電子の研究を行おうとする場合、従来用いられて来た簡単な光学系しか持たないスパッタリング用のイオン銃では、ビームを数mm程度にしか収束出来ず cylindrical mirror analyzer(CMA)などのエネルギー分析器を十分に機能させることは困難である。このためには、イオンビームを数 $100 \mu\text{m}$ 程度には収束しておくことが必要である。更に、最近の測定感度の向上により、イオンビーム照射時においても分析試料室は超高真空に保たれることが要求されるようになって来た。このためには、差動排気型のイオン銃が必要となる。このような目的には通常使われているようなデュオプラズマトロン型のイオン源を用いることなく出来るだけ小型で、かつ差動排気型のイオン銃が望ましいことは言うまでもない。この場合、要求されるイオンビームは数 $100 \mu\text{m}$ 程度に収束出来れば良いので、熱陰極電子衝撃型イオン源の改良および性能向上によって、小型で差動排気能力が

小さくて済むようなイオン銃の実現の可能性がある。

以上のことから本章ではまずポテンシャル放出の研究用の ~ 100 eVの低速希ガスイオンビームを供給できる小型電子衝撃型イオン銃の開発について述べ、ついで超高真空分析装置用差動排気型イオン銃として開発した、新しい磁石内蔵電子衝撃型差動排気イオン銃の性能について述べる。

2-2 低エネルギーイオン銃

2-2-1 構造

基本構成は、まずイオン源にはその比較的単純な構造と確実な動作を示すことから広く用いられている熱陰極電子衝撃型を採用し、低エネルギー領域での引き出し特性改善のため後段減速法を取り入れた。

図2-1に試作したイオン銃の断面を示す。

イオン源は、リペラー、グリッド、電子衝撃用フィラメントから成っている。とくにフィラメントは通常のタイプと異なりリング状になっており図で分るように引き出し用アパーチャ近傍でのイオン化を効率よく行えるように工夫している。

このイオン源では、フィラメントより放出された熱電子がフィラメントとグリッド間の電界によって加速されてグリッド内に飛び込み、イオン化室に導入されたガスをイオン化してイオンを作る。このようにしてグリッド内で生成されたイオンを引き出し電極 (extractor) からのにじみ込み電界によって引き出し、後段のアインツェルレンズによって収束

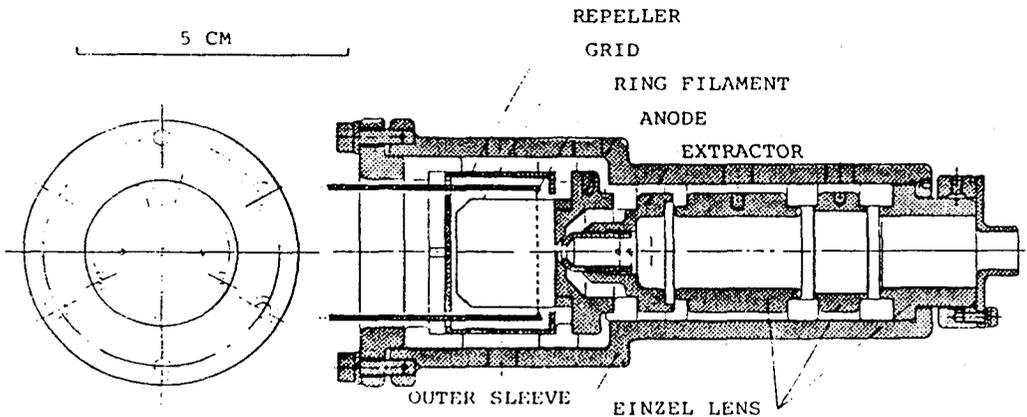


図2-1 試作した低エネルギーイオン銃の断面図

させイオンビームとして取り出されることになる。

ここでは、working distance を 50 mm に設定して静電レンズを考え、円筒型レンズシステムを製作した。

本研究では、低速のイオンビームを必要としているので、イオン化室と引き出し電極間の印加電圧をそのまま低くすると、イオンの取り出し効率が低下して、十分なイオンビーム強度が得られなくなる。そこで低速イオンビームを取り出すときには、十分高い引き出し電圧を印加しておいて、引き出された後、引き出し電極と静電レンズ系との間で減速する方式、すなわち後段減速方式を採用している (Simposon 1963)。このような場合にはしばしばこの減速電界によるレンズ作用が強くなり、大きい減速比になると、イオンビームの発散を招くことになる。このことによって折角効率よく引き出したイオンビームの一部がレンズ系電極の内壁に当たってしまうので、これを避けるために引き出し電極の後方部分を拡げてレンズ作用を弱めるように工夫している (Harting, Read 1976, Ura 1979)。

更にイオン引き出しを出来るだけ効率よく行うため、この引き出し電極は図にみられるように先端円筒部がネジ込み式になっており、イオン化室との距離を適当に選べるようになっている。

支持に用いられている絶縁物は、全てマコールを採用して製作加工精度を出来るだけ高くしている。(唯、このマコールの欠点は、機械的強度が弱いので、周囲の温度上昇による熱膨張などで引き起される機械的歪みや応力によって、しばしば簡単に破損することである。したがって設計に当ってはこの点に留意する必要がある。)

このようにして設計されたイオン銃は、本研究で意図している角度分解測定の場合などには、イオン銃は出来るだけ小型でかつ細身であることが望まれる。そのため、このように電極はすべて外円筒にはめ込む方式をとり、機械的精度を確保すると同時に小型化することを考えている。このイオン銃の全体の大きさは、大体長さ 104 mm、最大直径が 49 mm ϕ 、細いところで 32 mm ϕ に抑えることが出来ている。又、イオン銃先端部には、偏向板を取り付けることが出来るようにしてある。

試作したイオン銃の外観写真を図 2-2 に示している。図にみられる 4 個の外側へはり出した小円筒は、電極への接続部を遮蔽するために取り付けられたものである。又、イオン化室にみられるメッシュをかぶせた円型の窓は、イオン化室へのガス導入を容易にするためにあけられたもので、メッシュは電気的なシールドを受けもっている。

又 イオン銃の電極には、すべて焼鈍したステンレス SUS-304 を用いている。又フィラメントには 0.15 mm 径、長さ 50 mm のタングステン線をリング状に成型して用い、その

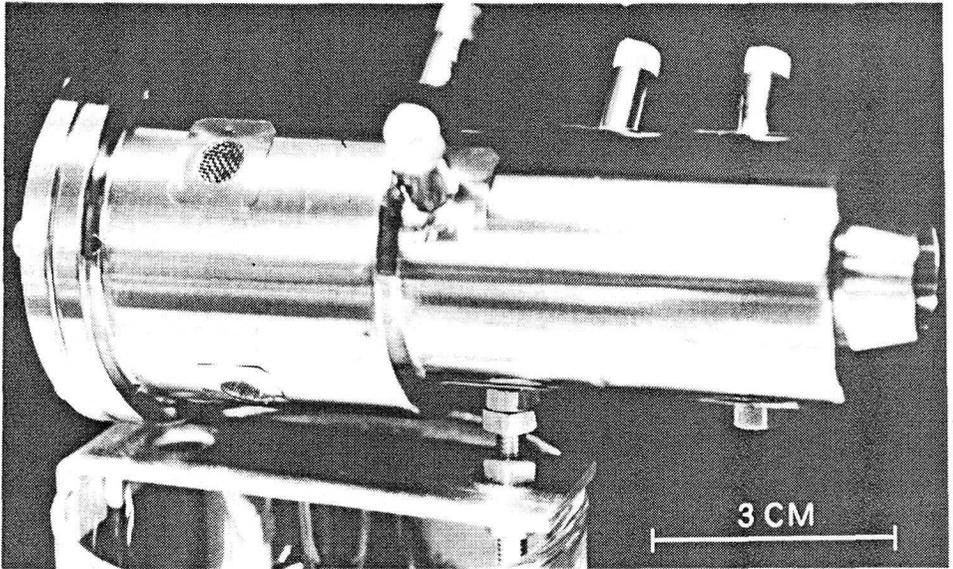


図2-2 試作した低エネルギーイオン銃の外観写真

支持はタンタル棒 ($1\text{ mm } \phi$) を介して行っている。イオン化室のグリッドはB-Aゲージ型のグリッドに似た形であり、 0.127 mm 径のタンタル線を直径 20 mm でスパイラルにまいたもので、グリッドの間隔は 3 mm である。このグリッドはリング状基板の上に固定されており、この基板ごと陽極部より取りはずして交換出来るようになっている。これは、後で述べるイオンビームのエネルギーピーク値の低下の要因を調べる上でとくに重要な役割を果すことになる。

2-2-2 性 能

(i) イオン電流とビーム径の加速電圧依存性

イオンビームの電流強度の加速電圧への依存性を調べた測定結果を図2-3に示している。イオン銃は電子衝撃電圧 $V_b = 150\text{ V}$ 、電子衝撃電流 40 mA 、 10^{-4} Torr の雰囲気中で動作させた。図に示されている×印は引き出し電極を接地した条件での基本特性を示しており、その他の3つのデータは、引き出し電圧をそれぞれ 1 kV 、 1.5 kV および 2.0 kV に設定した条件下での特性を示している。この場合、低速になると ($V_a < V_e$) 後段減速方式に移行することになるわけであるが、×印で示された基本特性に比べて低速側でも十分強度が得られているのがよくわかる。

このように後段減速方式の採用によって、低エネルギー領域でも十分なイオン電流をとれ

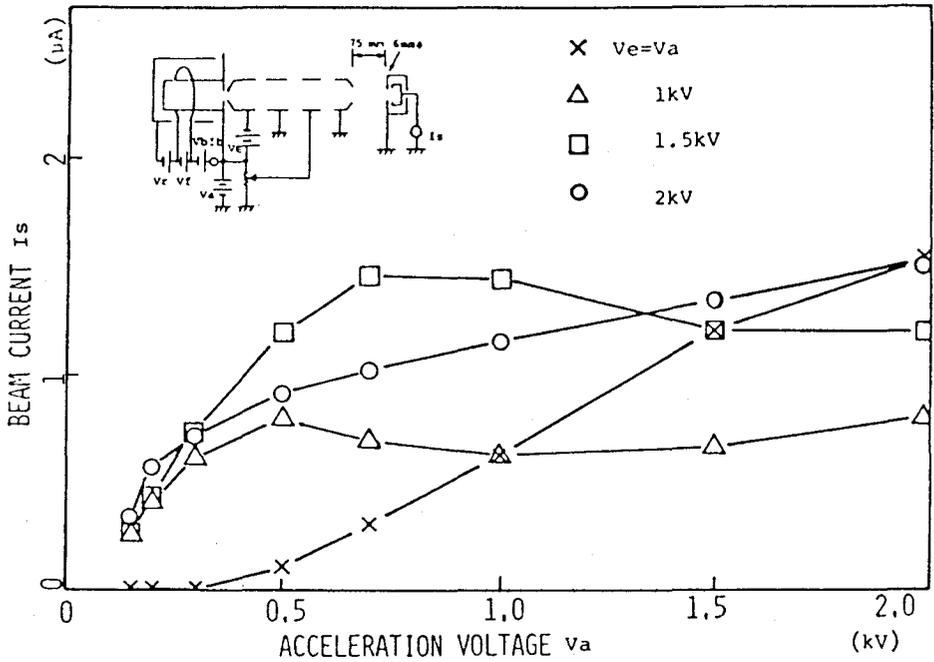


図2-3 低エネルギーイオン銃の動作特性 — 加速電圧とイオンビーム強度
 \triangle , \square , \circ は後段減速方式による結果

ることが確かめられた。そこで次に、このようなイオンビームを収束させたときのビーム径の測定を作った。

図2-4は、加速電圧を変化させたときの収束イオンビームの試料面上におけるビームの直径を測定した結果である。ここで試料はイオン銃前面より75 mmのところ設定されている。ビーム径の測定はナイフエッジ法を用いており、挿入図に示されているようにイオンビーム電流強度の立ち上りにおける最大値の20%と80%を与える位置の差によって評価している。図に示されている \times 印がその値である。

この結果より加速電圧1 kV以上ではビーム径1 mm ϕ あるいはそれ以下、500 V以下では2~3 mm ϕ になることがわかる。なお、実験は引き出し電圧が1 kVに設定されている以外は、図2-3で示されている測定と同じ条件で行った。

(ii) イオンビームのエネルギー分布

図2-5はビームのエネルギー分布の測定結果を示したものである。動作条件は、加速電

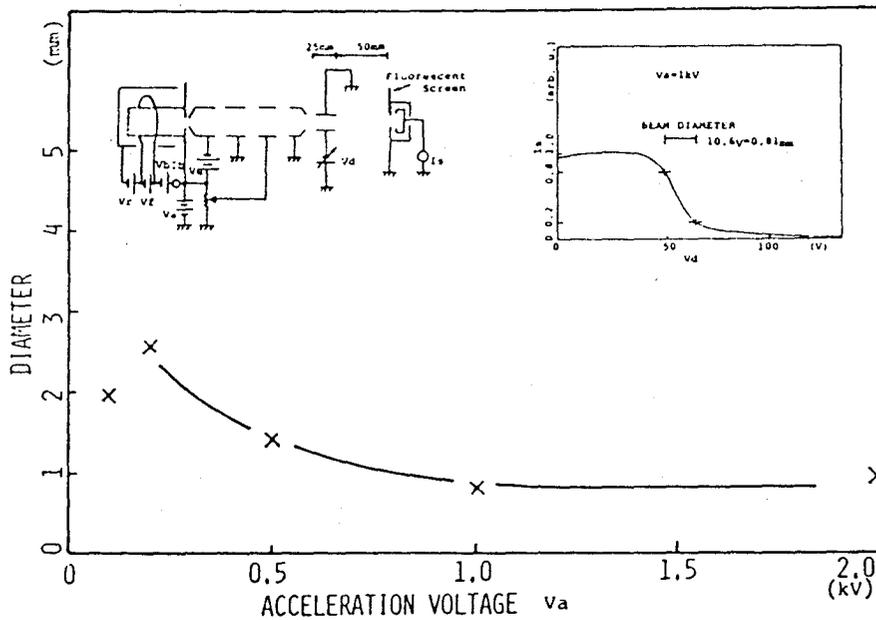


図2-4 低エネルギーイオン銃の動作特性 — イオンビーム径の加速電圧依存性

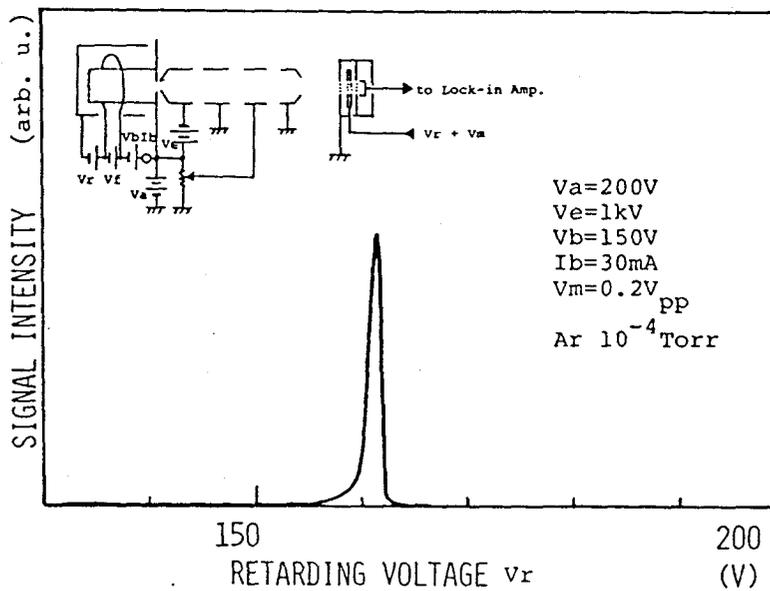


図2-5 低エネルギーイオン銃の動作特性 — イオンビームのエネルギー分布

圧200 V, 引き出し電圧1 kV, 電子衝撃電圧150 V, 衝撃電流30 mA, Ar 10^{-4} Torrである。又、用いたエネルギーアナライザーは、図に示されているように4枚グリッドによる平行阻止電場型エネルギーアナライザーを自作したもので、0.4%のエネルギー分解能を持っている。

測定は図に概略を示してあるように、試料位置にエネルギーアナライザーを設定し、イオンビームを入射させてロックインアンプ法によりエネルギー分布を観測した。この測定結果にみられるようにピークの半値巾は1.5 eVとかなり鋭い分布を示しているのに対し、そのピーク位置は加速電圧200 Vに対して160 eVと低い値を示していることがわかる。この点については後で詳しく考察する。

次にこのようなビームエネルギーを別の方法で確かめるため、簡単なtime of flight (TOF) 測定を行った。これは又、イオン種(多価イオンの存在など)を調べる上でも有用な検証方法でもある(Mahoney et al 1969)。

その実験原理を図2-6の挿入図に示している。すなわちイオン銃の偏向電極間に立ち上り100 ns程度の矩形波パルスを加し、ビームを断続的に切って、そのビーム電流の遅延時間および立ち上り波形をオシロスコープで観測するものである。観測における立ち上り波形の一例をやはり図2-6の挿入写真で示している。この写真で左側にみえる小さい振動

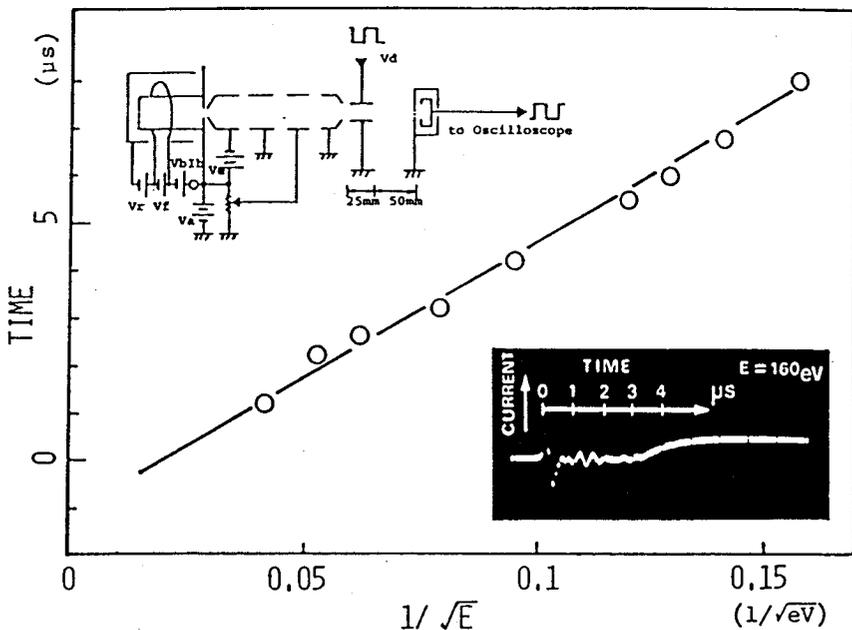


図2-6 time of flight 法により得られたイオンビームエネルギーの簡単な評価

波形は断続用矩形波パルスによる雑音で、その右に現われるゆるやかな立ち上がりをみせているのが応答信号で、イオンビームによるものである。この立ち上がりはかなりなまっているが、これは用いた前置増巾器の性能によるものである。

又、この結果より入射イオンビームの大部分は、1 価の Ar^+ イオンよりなっていることが確認出来る。一方遅延時間をピークエネルギーの $1/\sqrt{E}$ に対してプロットすると図の○一印に示されるように直線によくのっており、電子回路系の整備によって、特別なエネルギーアナライザーを用いなくても入射イオンビームのエネルギーの粗い評価やイオン種の確認に有用な方法となるであろうことを示唆している。

さて、図2-5の測定結果において見出されたピークエネルギー値の低下についての検討を試みたので以下に述べる。

このようなピークエネルギー値の低下は、イオン化室内の電位分布により引き起されるものと考えて先ずグリッドメッシュをより間隔のつまった50メッシュのタングステングリッドにかえることにした(Pittaway 1974)。

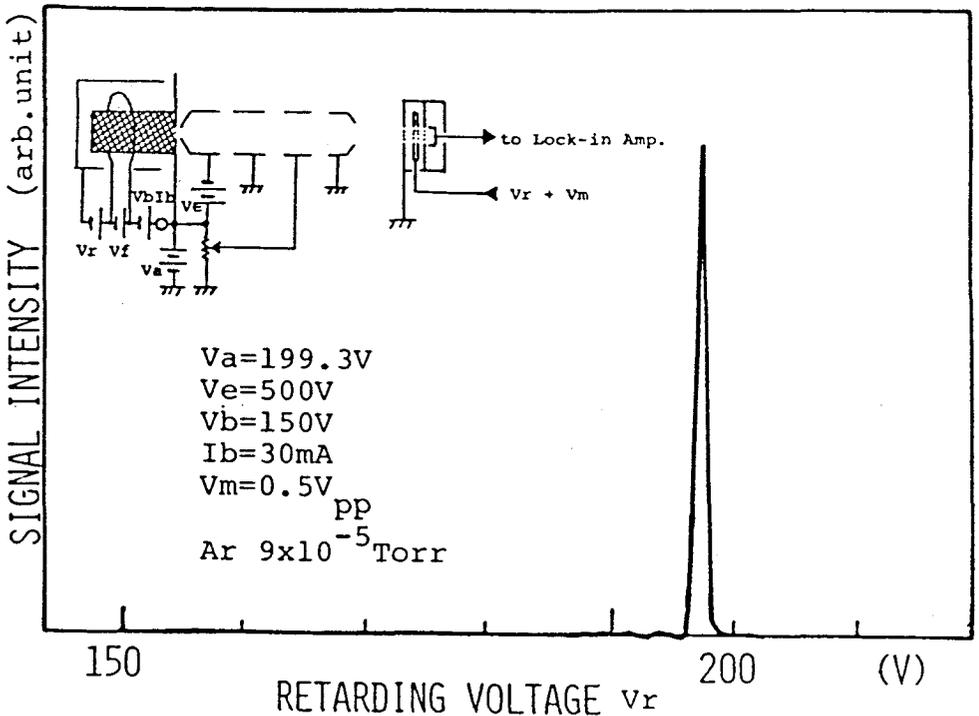


図2-7 改良されたイオン銃によるイオンビームのエネルギー分布（ピークエネルギー低下が図2-5と比べて著しく改善された）

得られた結果を図2-7に示した。イオン銃の動作条件は、加速電圧 199.3 V、引き出し電圧 500V、電子衝撃電圧 150 V、同衝撃電流 30 mAおよび Ar ガス 9×10^{-5} Torr、と図2-5の測定条件と殆んど同じである。得られたエネルギー分布から、エネルギー巾は図2-5の結果と殆んど同じであることがわかる。しかし、そのピークエネルギー値の低下は著しく改善されて、僅かに数 eV になっていることが確かめられた。

したがって、このピークエネルギー値の低下をもたらす原因の主たる要因の一つとしてイオン化室のグリッドの目の細かさを挙げられることが明らかとなった。もう一つの要因としてイオン化室内のガス圧が挙げられる。これについての検討結果を次に示す。

図2-8は、イオン銃を動作条件、加速電圧 199.3 V、引き出し電圧 500 V、電子衝撃電圧 150 V、同衝撃電流 30 mA、で使用しながら、イオン化室のガス圧を変えて、そのピークエネルギー値の低下の様子を観測したものである。×印は、ピークエネルギー値の低下の値、○印はエネルギー分布の半値巾を示している。この結果からガス圧が下がる程ピークエネルギー値の低下が生じる傾向があることが明らかになった。これに反し、半値巾の方は

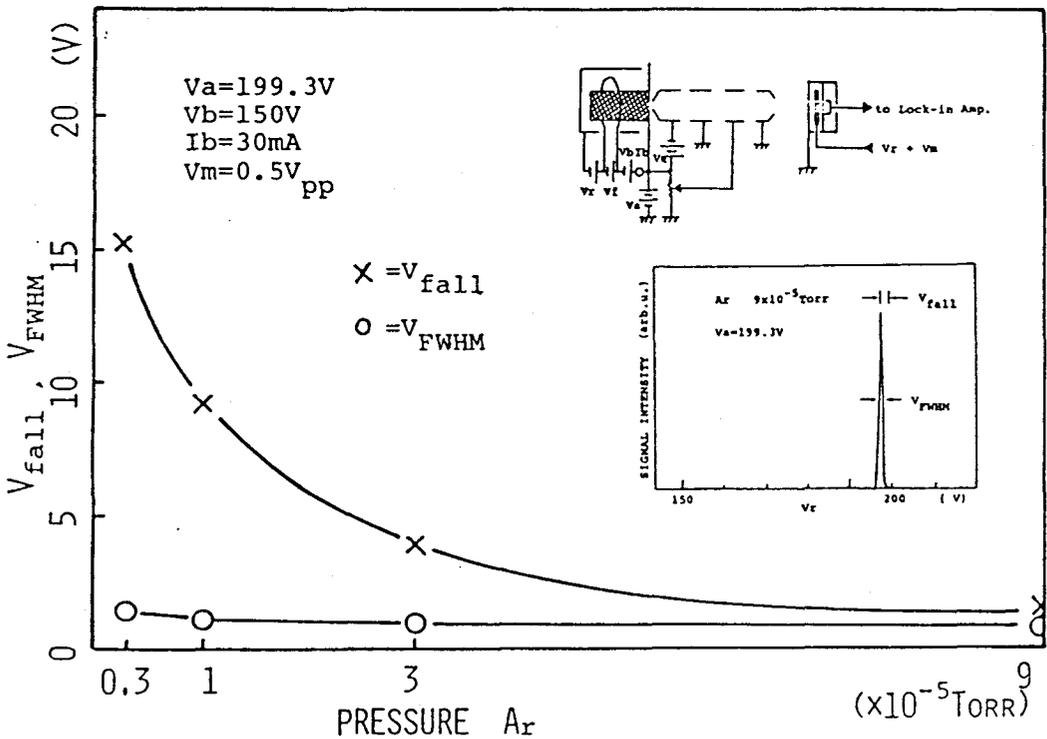


図2-8 イオンビームのピークエネルギーと半値巾のガス圧依存性

ガス圧の変化に対して、殆んど変化をみせていない。

いずれにせよ、電子衝撃型イオン銃においては実際に得られるイオンビームのピークエネルギー値と加速電圧との差異が生じることは避けられず、このことは、イオン散乱分光法 (ISS) のようなピークエネルギーの絶対値が議論される場合にはとくに注意を要すると思われる。

2-3 超高真空用差動排気イオン銃

2-3-1 構造

試作した超高真空用差動排気イオン銃の概略図を図2-9に示す。イオン銃は大別してイオン源、コンデンサーレンズ系、対物レンズ系の3つの部分より成っている。

イオン源の陽極アパーチャーより放出されたイオンは、引き出し電極に向かって加速され、コンデンサーレンズとアラインメントデフレクターによって、コンデンサーレンズ系と対物レンズ系とを分けているアパーチャー上に収束される。このアパーチャーを通り抜けたイオンビームは、対物レンズによって試料面上に再び収束される。イオンビームの走査をアパーチャーと対物レンズの間に設定された二重偏向デフレクターによって行なうことにより、試料面上の比較的大きな領域をより小さな収差で掃引出来るよう設計されている。さらに、このような構造をもたせることにより、通常の対物レンズの前面にデフレクターを取り付けられたタイプのイオン銃に比べて同じworking distanceでも対物レンズの縮少率を大きくすることが出来るので、イオンビームをより小さく絞ることが出来るという利点ももっている (Wilson 1973)。

さて超高真空中でイオンビーム照射を実現するための差動排気は、イオン源の陽極アパーチャーと対物レンズ系入口のアパーチャーを差動オリフィスとして行い、コンデンサーレンズ系をターボ分子ポンプによって排気することで、イオン化室のガス圧 $\sim 10^{-4}$ Torrと分析試料室の超高真空 $\sim 10^{-9}$ Torrとの差圧を保とうとするものである。又、イオン化室とコンデンサーレンズ系とを連結しているバイパスは、大気圧からの初期排気やベキング及びガスの置換を行うにあたっての時間を短縮するために設けられたものである。

図2-10に試作したイオン銃の外観写真を示している。全長は約33cmで70mmφのコンフラットフランジに取り付けることが出来るようになっている。他のフランジ部もすべて70mmφのコンフラットフランジで統一しており、写真で手前に見えるフランジが電極導入端子になっており、その反対側のフランジは差動排気のためにターボ分子ポンプ

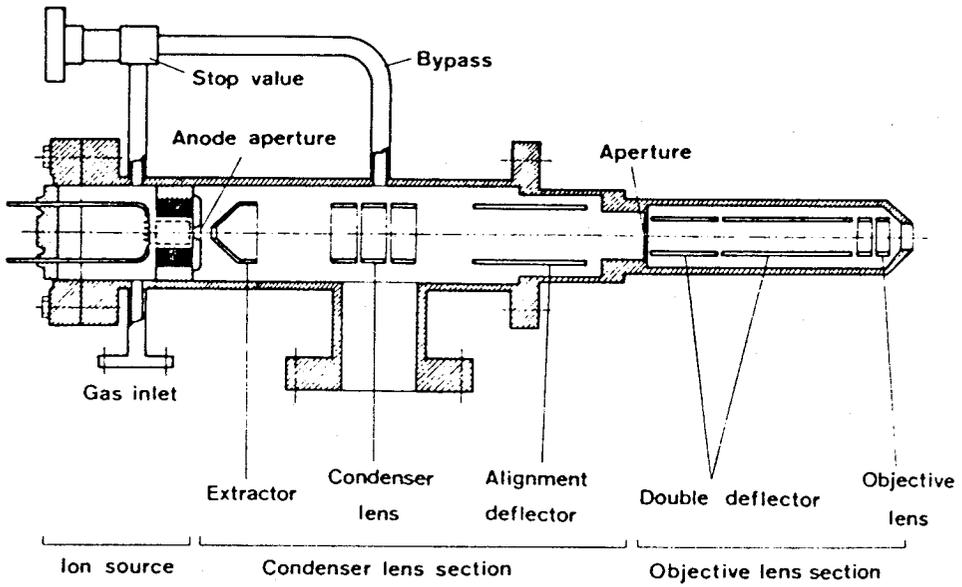


図 2-9 試作した新しい永久磁石内蔵型差動排気イオン銃の断面図
 (全長約 33 cm、主要フランジはすべて 70 mm φ コンフラットフランジ)

に接続するためのポートである。電極導入端子用ポートにはセラミックを用いており耐圧5 kVである。又、イオン銃の各電極の支持用絶縁物には、機械加工が容易であること、さらに製作日程がセラミックに比べて大巾に短縮出来るという理由でポリイミド樹脂であるベスペル (Vespel SP-1) を用いた。このベスペルは未だ超高真空用絶縁材料として十分その実用性について認知されているとはいえないが超高真空用ゲートバルブのガスケットとして使用された報告も出ているのであえて上記の理由もあり使用することにした。

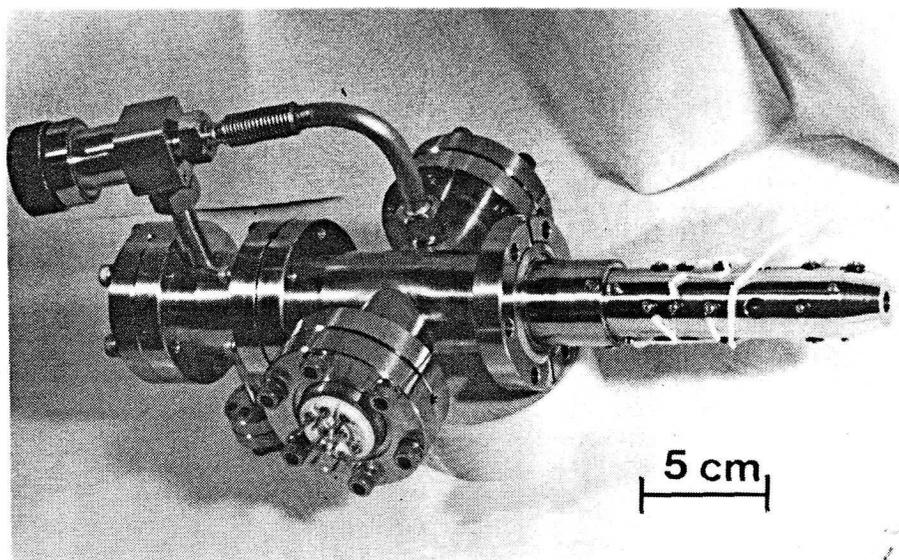


図2-10 試作された超高真空用差動排気イオン銃の外観写真
(手前に見えているフランジは耐圧5 kVの電流導入端子ポート)

さて、イオンビームの電流を出来るだけ大きく取りたいとすると、ここで用いられている2つのアパーチャーは大きい方が望ましいことは言うまでもない。しかし、差動排気の面からは、アパーチャー径が大きくなると差圧が小さくなり、逆に不利になる。このイオン銃では両方とも直径1 mmのアパーチャーを採用している。このように限られた大きさの陽極アパーチャーを用いて出来るだけ大きいイオンビーム電流を取り出そうとすると、どうしてもイオン化室におけるイオンの生成効率、とくに陽極アパーチャー近傍での生成を多くすることが必要になってくる。

本研究では、このような要請にこたえる新しい試みとして、永久磁石を用いた電子衝撃型

イオン源を開発した。

2-3-2 永久磁石内蔵電子衝撃型イオン源

試作されたイオン源は図2-11(a)に示すように、基本的にはフィラメント、グリッドおよびリペラーより成る電子衝撃型 (Lafferty Jr. 1969) であるが、グリッドのまわりに同軸円筒形の小型の永久磁石が設定されている点が通常のタイプと異っている (Lafferty 1961)。この磁石の設定にともない、フィラメントは軸上に設定されることになる。b) に示されているようにフィラメントからグリッドに向かって引き出された衝撃電子は、この磁石の磁界によってトラップされ、イオン化室内のガス分子を効率よくイオン化することになる。又、この永久磁石の磁界はフィラメント側の端面で大きく発散するので、フィラメントをその発散磁界が最も弱くなる零点付近におくことによって、電子を磁力線に沿って中心軸付近に集める作用もあり、中心軸付近でのイオン化効率を高めることが出来ると考えられる。

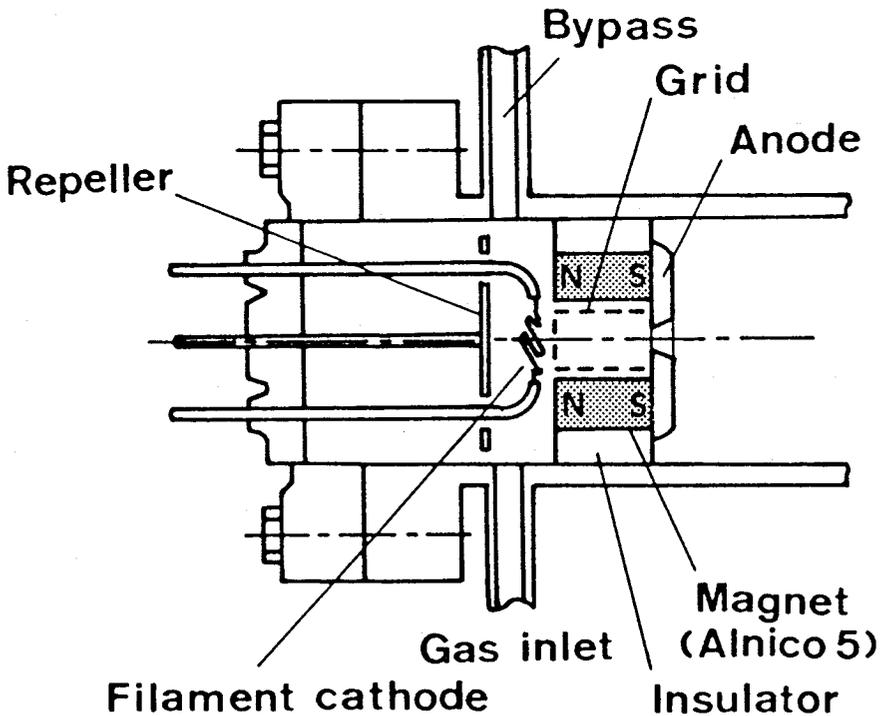


図2-11(a) 永久磁石 (Alnico-5) を組み込んだ電子衝撃型イオン化室

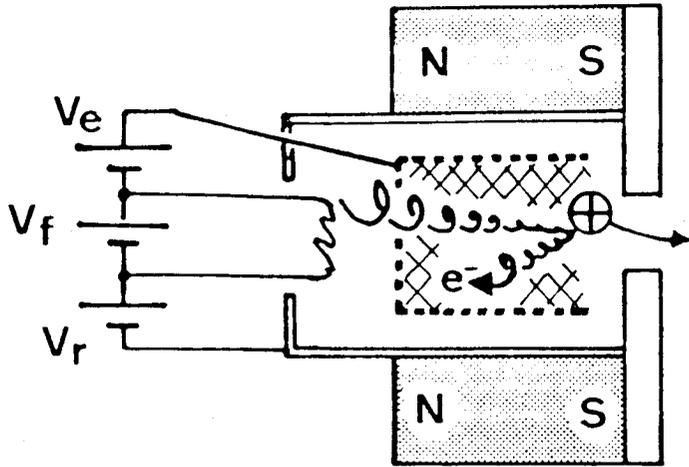


図2-11 (b) 永久磁石を組み込んだイオン化室における電子衝撃によるイオン化の模式図
(フィラメントは磁束密度の零点近傍に設定されている)

このような電子の振舞を考察する上で磁束分布についての知見が必要になる。本研究ではとくに陽極の形状などを検討するのに有限要素を用いたコンピューターシミュレーションにもとづいて考察を行ったことを記すにとどめておく (R. Shimizu et al. 1984, Takabayashi 1982)。

さらに、このグリッドと陽極の間の電界は図にみられるように、いわゆる界浸型電界を形成するので、軸付近で生成したイオンは陽極アパーチャーの方に収束しながら効率よく引き出されることになる。

ここで用いた磁石は、外径 20 mm、内径 12 mm、高さ 15 mm の Alnico-5 で、中心軸上で最大 280 Gauss の磁束密度をもっている。この Alnico-5 を採用した理由は、合金系磁石であるためガス放出が少なく高真空中で使用出来、又キュリー点が 800 °C と高いので、温度上昇が避けられないイオン化室でも十分使用に耐えるという点からである。

グリッドについて前節で述べた低エネルギーイオン銃の開発より得られた知見をもとに透過率 90 % タングステンメッシュ (50 本/インチ) を用いており、タングステンとタンタル線で保持している。又フィラメント側にもメッシュをはってあり、フィラメントからの熱電子の引き出しの効率を高めるようにしている。又、フィラメントには 0.15 mm φ のトリウムタングステン線を用いており低い加熱電力で十分な熱電子放出が得られるようにした。この

フィラメントは電子放出面積を稼ぐためジグザグ状に成型している。リペラーはこのフィラメントのすぐ背後に設定されており、ステンレス製である。このリペラーはフィラメントからの熱電子の背後への流れ込みを防いでグリッド側へ押し戻す働きをもっていることから、その名前がつけられたものであるが、本研究では、このリペラーに流れ込むイオン電流を測定することによってイオン化室内の真空度のモニターを行ない、充分使用に耐えることが分かった。従来このような真空度のモニターのために、真空ゲージが余分に用いられることが多く、このためイオン源部の小型化を困難にしていたことを考えると実用上非常に有用な手法である。

2-3-3 性能

製作されたイオン銃は橋本研究室で稼動中の走査型オージェマイクロプローブ — JAMP-3 にとりつけて以下に述べるような一連の性能評価実験を行った。イオン銃の中間差動排気は 46 l/s のターボ分子ポンプによって行い、分析試料室の方は 60 l/s のイオンポンプで排気した。必要に応じて試料室の方は 1500 l/s のチタンゲッターポンプを動作させて排気を行った。

イオン銃がとり付けられた JAMP-3 の外観写真とその概略図を図 2-12 の(a)と(b)にそれぞれ示している。イオン銃の光軸は試料面と 39.2° の角をなしており working distance は 50 mm である。実験を行うにあたってイオン銃の動作条件は次のように設定した。すなわち、フィラメント加熱電流 (I_f) 2.8 A 、電子衝撃電圧 (V_e) $200-250 \text{ V}$ 、電子衝撃電流 (I_e) 20 mA 、リペラー電圧 (V_r) 10 V 、イオン化室ガス圧 $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 、ただしガス圧はリペラー電流により動作時にモニターしている。

(i) イオン電流の加速電圧依存性

加速電圧を変えてイオン電流を測定した結果を図 2-13 (a)に示した。イオン電流は、JAMP-3 の試料台にファラデーカップを設置して測定した。実験原理図を(b)に示している。(a)の実線で示された結果よりイオンビーム電流は加速電圧と共に増加していき、 2 kV 以上ではほぼ一定値に近づいていく傾向を示している。ここで効率を負荷イオン電流 I_L とファラデーカップで測定されたイオンビーム電流 I_i との比、 I_i/I_L で定義し、その値をプロットすると(a)の破線で示された結果となる。

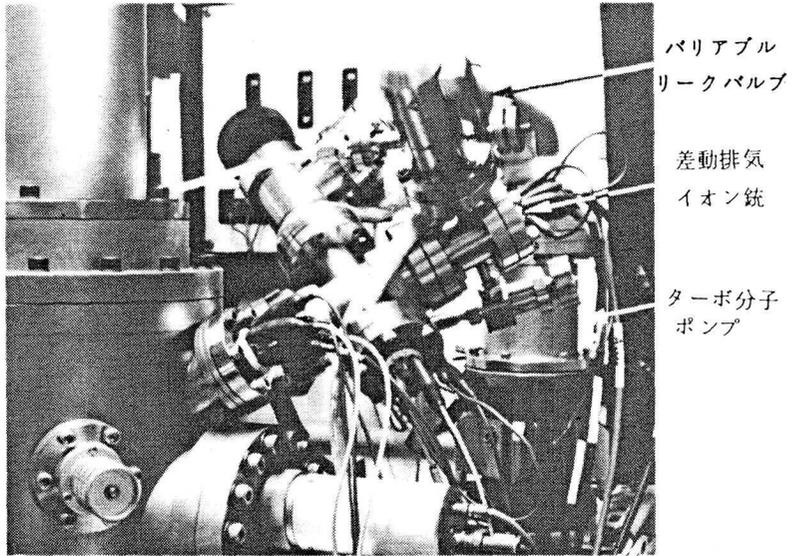


図2-12 (a) オージェマイクプローブ (JAMP-3) に取り付けられたイオン銃の外観写真

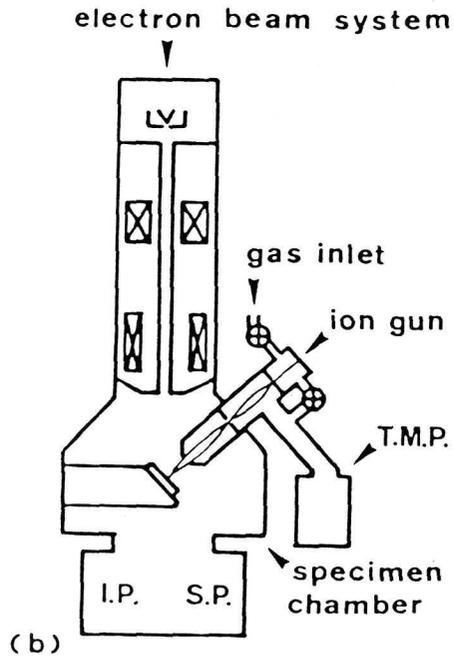


図2-12 (b) オージェマイクプローブ (JAMP-3) に取り付けられたイオン銃の配置の模式図

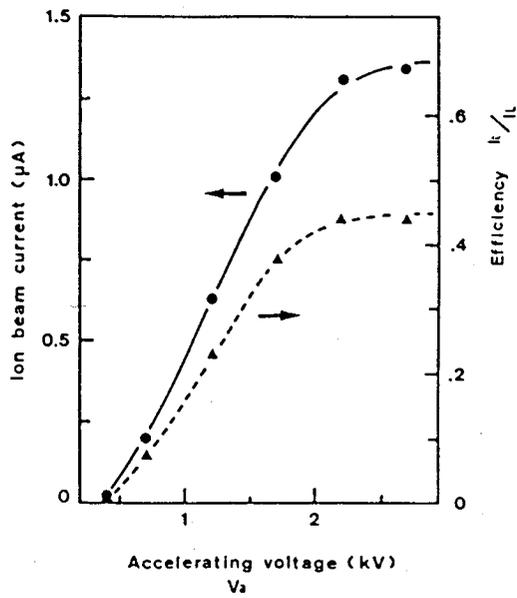


図 2 - 13 (a) 試作したイオン銃の動作特性 — イオンビーム強度および効率の加速電圧依存性

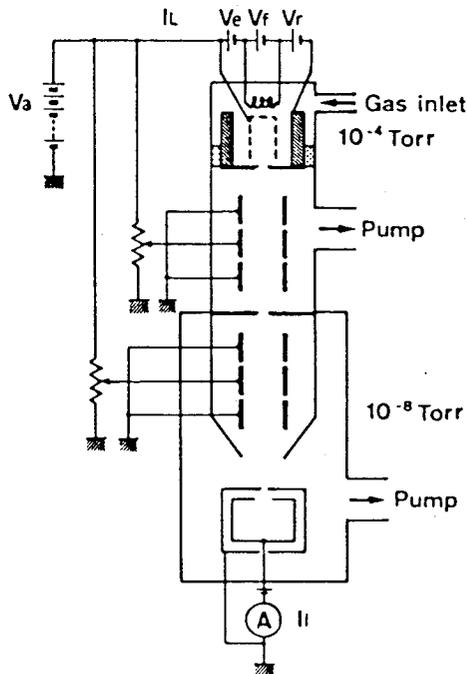


図 2 - 13 (b) 試作したイオン銃の特性評価実験の原理図

この2つの曲線を較べてみると、両者は同じ傾向を示していることが明かである。この結果は、加速電圧が2 kV 以上になると、イオン源より引き出された殆どのイオンが試料面上に導かれていることを示している。ここで注意しておきたいことは、効率の方が50%弱となっていることである。これは勿論、対物レンズ系入口のアーチャーによってカットされるものがあることにもよるが、それよりむしろイオン化室で生成されたイオンで、リペラーと磁石の間隙が大きいために、そこから抜け出してアース側に流出するものが少ないことによるものと思われる。したがって、イオン源部の構造の手直しによって、この効率の値はかなり高くなるものと考えられる。

(ii) イオン電流 — ビーム径特性

収束イオンビーム径は前節の低エネルギーイオン銃の場合と同様ナイフエッジ法で測定した。ここでは立ち上り曲線の15%と85%の位置の差を読みとり、ビーム電流強度とビーム径についての測定結果を図2-14に示した。又、電流強度とビーム径より求めたビーム

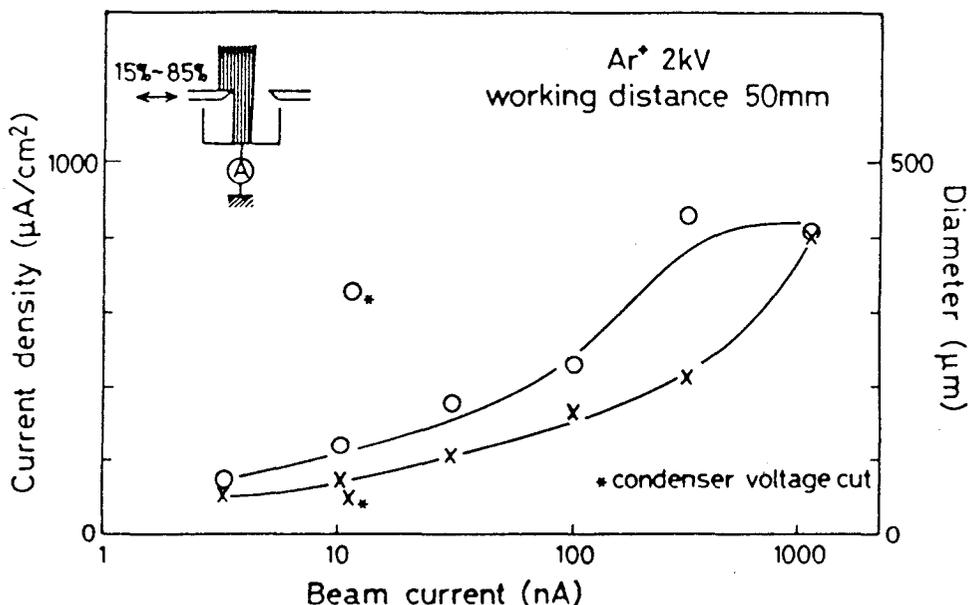


図2-14 試作したイオン銃の動作特性 —イオンビームの電流密度とビーム径のイオン電流依存性

電流密度もあわせて示している。

ビーム電流密度は最大 $\sim 800 \mu A/cm^2$ が得られた。

コンデンサーレンズを効かせてイオンビームを絞り込んで静電レンズ系の縮少率を増してやると、ビーム径は次第に小さくなり、 $60 \mu m \phi$ まで達する。そのときのイオンビーム電

流強度は3 nAである。更に、イオン電流を減少させてビーム径を小さくしようとしても効果はみられない。これは静電レンズ系の収差によるものと考えられる。このことは例えば、コンデンサーレンズ電圧を零にし、放物レンズだけを働かせて収束させたとき、より小さいスポット径50 μm が得られていることからも推測出来る。

iii) イオンビーム強度 — 真空度特性

図2-15に、イオン源のArのガス圧を変化させてイオンビーム強度を変化させたときの試料分析室内の真空度の変化の様子を示している。すなわち、イオン化室のArガスの圧力をそれぞれ 1×10^{-4} Torr, 4×10^{-5} Torr, 2×10^{-5} Torr にしたときに、試料面上に到達するイオンビーム電流強度をコンデンサーレンズによってコントロールしながら差動排気能力を調べたものである。

イオンビーム強度が増すにつれて試料室内の圧力は同様に高くなり、両者の間には一定の比例関係が存在することが見出された。そしてビーム電流が零の場合の試料室の真空度は、イオン化室のガス圧の増加に伴って、 3.2×10^{-9} Torr から 5×10^{-9} Torr まで低下する。これらの結果は、試料室の真空度の低下の主たる要因がイオンビーム自体の試料室への流れ込みによるものであることを示しており、中間差動排気によってイオン源と試料室

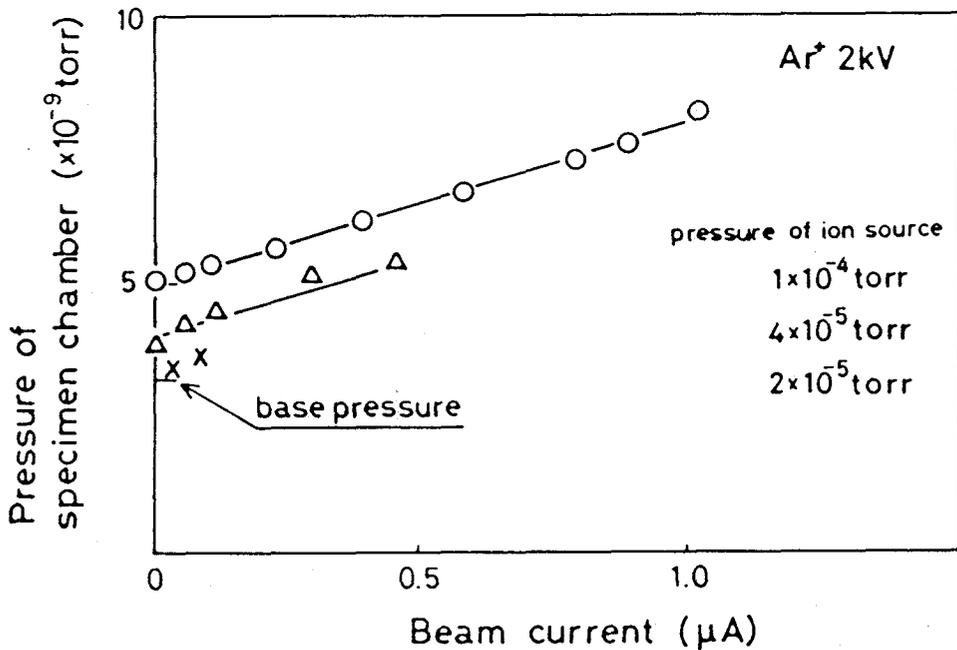


図2-15 試作したイオン銃の動作特性 — イオンビーム電流強度と試料室の真空度

の間の真空度の比は 5×10^4 に達していることを示している。更に試料室の排気能力を高めることによって、この差の値はもっと高く出来るものと期待される。

(iv) 走査像観察

イオンビームを用いた局所表面分析においては、何よりも先ずイオンビームの照射位置の正確な位置決めが主要である。このためイオンビームによる走査像観察が実用上非常に有用な手段として使われる。幸い JAMP-3 は走査電子顕微鏡の機能を有しているので、イオンビーム照射によって生成された二次電子を信号として検出することでイオン誘起二次電子走査像観察が可能である。ここでは、二次電子の代りに試料吸収電流を信号として走査像観察を行った。

図 2-16 にその結果の一例を示す。(a)ではファラデーカップ上の 2mm ϕ のアパーチャーを中心に低倍率で撮ったものである。広い範囲を走査しているため偏向収差が現われているのがわかる。(b)には間隔 $500\ \mu\text{m}$ のメッシュの走査像で倍率を上げて観察したものである。縦方向に縮んで観察されているのは入射角が 39.2° であるためである。この縮少の補正は技術的に容易であり、走査像の評価としては問題にならない。いずれにせよこの走査像から $50\ \mu\text{m}$ ϕ 程度のビーム径に絞られていることが推定される。但し、この場合はすでに上でふれたようにコンデンサーレンズ電圧を零にし、対物レンズのみを働かせてイオンビームを絞り込んでいる。

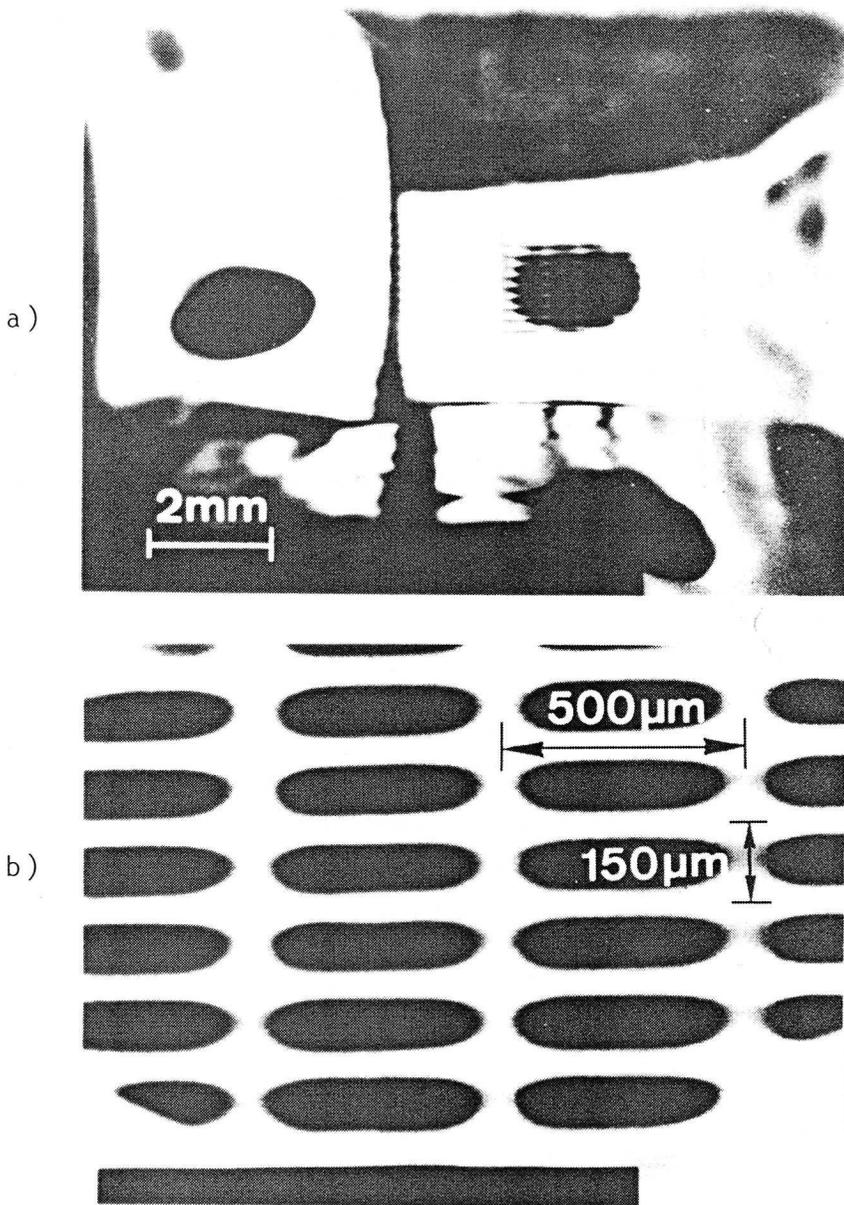


図 2 - 16 試作したイオン銃を用いて得られた低倍(a)と高倍(b)での走査像。
試料はステンレスグリッドである。
(b)より分解能は約 $50 \mu\text{m}$ と推定される。

2-4 結 言

本章では、イオン誘起二次電子放出のうち、特にポテンシャル放出の研究に不可欠な $\sim 100\text{ eV}$ のビームを供給する低エネルギーイオン銃の開発、及び、イオン誘起オージェ電子等を既存のオージェマイクロプローブ等の表面分析装置を利用して研究するのに必要とされる、 $\sim 100\ \mu\text{m}\phi$ 程度の収束性能と、分析装置を動作中に超高真空を保ち得る差動排気イオン銃の開発について述べた。

まず、低エネルギーイオン銃に関して、従来広く用いられている電子衝撃型イオン源を基にして後段減速機能をもつ光学系を小さな円筒内に組み上げることにより、コンパクト（全長 $104\ \text{mm}$ ）で $100\ \text{eV}$ 以下の Ar^+ ビームを得ることが出来、ポテンシャル放出の研究に十分な性能をもつことが確かめられた。その過程で電子衝撃型イオン源をもつイオン銃のビームエネルギーは、加速電圧よりも若干低くなることが見い出され、これはイオン源のグリッドを目の細かいものにして電界の侵入を防ぐことにより小さく出来ることが分かった。また低速イオンビームの簡単なTOF測定により、ビームエネルギーの校正やイオン種成分の確認が出来ることを示した。

次に差動排気イオン銃に関し、デュオプラズマトロンのような大型のイオン源を用いなくても、通常の電子衝撃型のイオン源に永久磁石を内蔵させてイオン化の効率を上げることにより、二段排気型でイオン誘起二次電子の測定だけでなく、広く表面分析装置に応用し得る性能を引き出すことが出来た。すなわち、小容量の差動排気ポンプ($46\ \text{L/s}$)で、動作中に試料室を $10^{-9}\ \text{Torr}$ 台の超高真空に保つことが出来た。イオン化ガスの漏れ量は、イオンビーム電流と同程度に抑えられている。また、イオンビーム強度は $2\ \text{kV}$ 、 $1\ \mu\text{A}$ 電流密度 $\sim 800\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ が得られた。さらにビームの収束性能は $2\ \text{kV}$ 、 $10\ \mu\text{A}$ で $\sim 50\ \mu\text{m}\phi$ と優れており、試料の吸収電流像を撮ることが出来た。なお、絶縁性能は $5\ \text{kV}$ で設計されており、さらに高エネルギーでの動作により収束性能は向上するものと考えられる。

第3章 低エネルギー角度分解測定のための非分散型 分析器の開発

3-1 緒 言

イオン誘起二次電子放出現象は、入射イオンの種類と速度、試料の種類と状態及び放出電子自身のエネルギー角度分布によって特徴付けられる。それ故、適当な測定法についての検討が必要となる。

一般に、電子のエネルギー角度分布を測定することにより種々の情報を得る方法は、電子分光法と呼ばれ、イオン誘起二次電子を対象とする以外にも光電子 (XPS, UPS)、電子線励起オージェ電子 (AES)、非弾性散乱電子 (EELS) 等を対象とし、大きな分野に発展している。これらの電子分光法に用いられるエネルギー分析器は、動作原理より磁界偏向型、静電偏向型、阻止電場型 (非分散型) に大別される。磁場偏向型は、磁界の超高真空容器内への導入や遮蔽のコントロールに難しさがあるため、分析装置全体を磁場に入れる方法 (Siegbahn et al. 1967) や比較的高エネルギーの電子の分析を目的とした磁界の漏洩も考慮に入れて設計した比較的大型で高分解能の装置に限られており、角度分解を行なうために簡単に真空容器内を移動できる構造にはなりにくい。これに対し静電偏向型は、電場のコントロールが容易であり、小型の分析器が数多く作られている。その中でよく用いられるのは、円筒セクター分析器 (Septier 1967) と円筒鏡分析器 (CMA) (Sarrel 1967) である。両方とも円筒まわりの軸対称電場を利用するが、分析荷電粒子を前者は軸に垂直な面内を運動させ、後者は軸を含む面内を運動させるところが異なる。セクター型は、比較的高い分解能や大きいダイナミックレンジを得ることが出来、エネルギー分布の微細構造を調べるのに向く。また、検出立体角が小さいことから、角度分解測定も行なえる。しかし、逆に検出立体角が小さいことと一方向収束のため暗く、高感度測定には適さない。高感度測定に適するのはCMAで、二次収束性と二方向収束性を合わせもつために高分解能ではないが、検出立体角を極めて大きく取ることができ、XPSやAES用の分析器の主流となっている (Palmberg 1975)。ただし、この大きな検出立体角のため角度分解測定には向かないが、可動式入射制限スリットにより角度分解も可能にしたものもある。この他、円筒セクターに二方向収束を持たせて明るくした球形セクターがXPSや角度分解型UPSに利用され (Simpson 1964)、また最も構造の簡単な平板鏡分析器 (PMA) (Stoffel, Margaritondo 1982) も角度分解UPS等に用いられている。構造の簡単さでは、半球形阻止電場型分析器 (Taylor 1967, Simpson 1961) も引けを取ら

ない。この型の分析器は収率を測定できること、検出立体角がほぼ 2π で非常に明るいことや、LEED光学系を兼ね得ることから、今日まで最もよく用いられて来たものの一つである。ただし、高分解能ではなく、また基本的にハイパスフィルターであるため、 S/N は静電偏向型等より劣る。この点を改善するため、同じく阻止電場を用いた非分散型、あるいは分散型ローパスフィルターとの組み合わせによるバンドパス化を行なったものが提案され、いくつかはXPSや、角度分解UPSに用いられている (Lee 1972, 1973, Eastman et al. 1980, van der Veen et al. 1980, Staib 1972, Huchital, Rigden 1972)。

イオン誘起二次電子のエネルギー領域は $1\text{ eV} \sim 100\text{ eV}$ の比較的低エネルギーでありこのような低エネルギー電子の分析を行なうのに適した分析器について検討してみよう。静電偏向型は、原理的にバンドパスフィルターとしてのエネルギー巾が検出エネルギーに比例する。これは、反射型EELSのように数 100 eV を中心に数 10 eV を掃引する場合には問題なく、またAESにおけるCMAのように、その高エネルギー域での信号強度低下を補なうように積極的に利用される場合もある。しかし、 1 eV から 100 eV まで分析エネルギーの桁が変化する領域での測定には適当とは言えない。またスリットにより精密に通過電子の軌道を制限しているため、低速電子では、磁場や電極表面状態の差による電場の歪の影響を受けやすくなる。従って低速電子を静電偏向型で分析する場合は、分析器の前にレンズ系を設けて、測定に都合のよいエネルギーに加速、あるいは減速し、一定の通過エネルギーで用いられることが多い。しかし、加速、減速レンズはズーム作用を必ず伴うため、実効検出立体角が変化し、感度が低エネルギー程低下することを考慮しなければならない。これに対し、阻止電場を用いる場合は、低エネルギー領域において、その限界分解エネルギー幅よりも充分大きいエネルギー幅で、後述する同期増幅器を用いた変調法等により動作させることにより、感度を検出エネルギーに依らず、一定に保つことが出来る。また試料位置のずれや磁場に対し、静電偏向型に較べ鈍感であると考えられる。ただし阻止電場型の宿命として、グリット等からの二次電子の影響を考慮する必要がある。これは電子線励起の二次電子を測定する場合には、高エネルギーの背面散乱電子も入るため大きな問題であるが、イオン誘起二次電子の場合はほとんどが数 10 eV 以下のエネルギーのものであるため、その点有利である。さらに角度分解測定の面からは、従来の半球状のものでは (Mischler et al. 1984) のようにコレクターの一部にスリットを設ける方法がある。しかし、多機能化を図るための他の検出器の併設や、ビーム等のためには開口部や電極を設けねばならず、これは偽ピークの発生を招くことが知られている (Saeki et al. 1976)。

これらの問題を解決する方法として、検出する立体角を開口板で小さく制限し、分析器全体を開口部の電場を乱さない程度に小さくすることが考えられ、オージェ分析 (Koch 1974) や二次電子分析 (Goto, Ishikawa 1972) に用いられている。特に、Goto と Ishikawa (1972) のものはエネルギー分解能 $\Delta E/E = 0.09\%$ をもち、検出立体角が小さいことから、分析器の移動による角度分解測定の可能性がある。ところでこの方法は、これ程の高分解能でない場合、立体角を充分小さくすれば、阻止電場を必ずしも球対称にする必要がないと考えられ、この検出立体角が小さいことは角度分解測定に都合がよい。また、電子の検出をファラデーカップと高速微小電流増幅器を用いるのではなくても、チャンネル型二次電子増倍管を用いることにより、容易に高い増幅率を得ることができると考えられる。

本研究では、この考え方に沿って、チャンネル型二次電子増倍管を用いた小立体角平行阻止電場型ハイパスエネルギー分析器の製作を試みた (3-2 節)。またその結果、先にも述べたようにハイパスフィルターであるために AES を行なう場合等、 S/N が不十分な場合があることが明らかとなり、さらに発展させたバンドパス化した非分散型分析器の開発を行なった (3-3 節)。

3-2 平行阻止電場型ハイパスエネルギー分析器

3-2-1 動作原理及び設計上の留意点

阻止電場エネルギー分析の作動原理は図 3-1 に示すとおり、極めて単純なものである。最も簡単な分析器は、グラウンド電位のグリッド G と阻止電位のコレクターから成る。グラウンド電位に対する運動エネルギー分布が $N(E)$ である電子束を G から C に向けて入射させると、C には運動エネルギーが V 以上である電子が到達し、到達電子の数は $N(E)$ の V から ∞ までの積分値に比例する。従って、コレクター電圧 V を掃引しながらコレクター電流 I を測定すれば、エネルギー分布の積分曲線に相当するものが得られる。エネルギー分布 $N(E)$ やその微分曲線 dN/dE は、 $I-V$ 曲線を 1 回又は 2 回微分することによって得られる。 $I-V$ 曲線の微分法は、デジタル処理による数値差分法や演算増幅器を用いた微分回路によるアナログ処理等があるが、本研究では S/N が大きく高感度検出が可能で 2 回微分も比較的簡単に得られることから AES に広く用いられている同期増幅器を用いた方法を採用した。これは阻止電位に小さな変調電圧を加え、同期増幅器によりその変調に対応するコレクター電流 I の変調振幅を検出する方法である。変調振幅が $I-V$ 曲線の構造に比べ充分小さければ

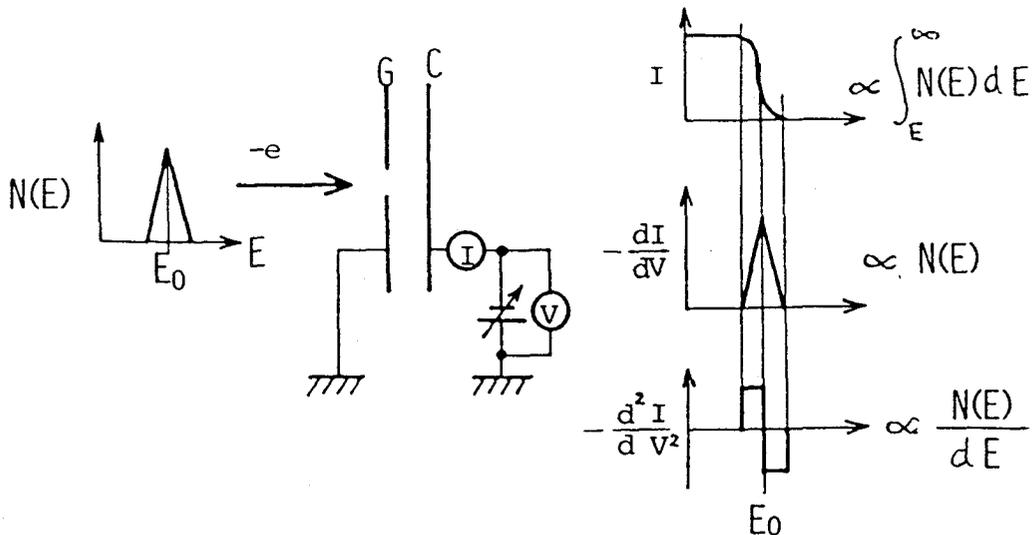


図3-1 阻止電場法によるエネルギー分析の原理図

ば、変調の基本周波数成分を検出することにより I の1回微分、つまり $N(E)$ が得られ、2倍高調波成分より dN/dE が得られる。

本研究で採用した平行阻止電場型分析器は、その電場が平行であるために、球状阻止電場型分析器にはない制約が2点考えられる。まず、二次電子のように点源から拡がる電子束に対し分解能が検出立体角により制限される。図3-2に示すように、グリッドGの法線に対し θ の角をなした運動エネルギー E の電子は、 G_2 のポテンシャルエネルギーが $E \cos^2 \theta$ より大きい場合 G_2 を越えることができない。電子源からの見込み角が $\pm \theta$ となる開口を G_1 に設けた場合、エネルギー分解能は $1 - \cos^2 \theta$ の程度になると考えられる。しかし角度分

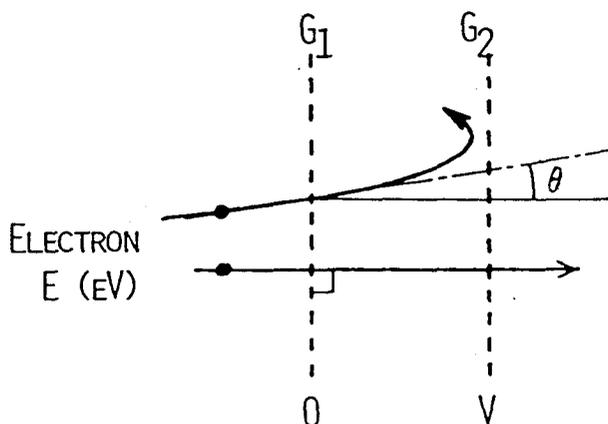


図3-2 阻止電界による入射電子の偏向

解から大体適当と考えられる $\theta = 2.5^\circ$ において、この効果による分解能の限界は0.2%程度であり、低速2次電子の測定に充分である。さらに $1 - \cos^2 \theta$ の振舞は、 θ の小さいところで θ^2 であることから、多少入射角が全体的にずれたとしても、そのずれに対し鈍感で大きな分解能の低下を招かず、試料の位置のずれやスポット径の大きさに影響されにくいはずである。

もう1点は、阻止電位を印加するグリッドに設ける開口の径に関する注意である。図3-3に示すように、 G_2 の開口径を G_1 の開口径より d だけ大きくしたとする。エネルギー E_0 の電子が、点源から放射状に拡がりながら分析器に入射する場合を考える。軸と有限の角をなして入射した電子は、放物線軌道を通る。もし d が充分に大きくなければ、 G_2 の開口に入る事が出来ずケラレを生ずる。そのためコレクタ電流 I は、図3-3に示す $I-V$ 曲線のように、このケラレが始まる阻止電圧 V_c から減少し始め E_0 で零になる。従って、入射電子のエネルギー分布が δ 関数であっても、分析器で測定されるエネルギー分布 $\frac{dI}{dV}$ は

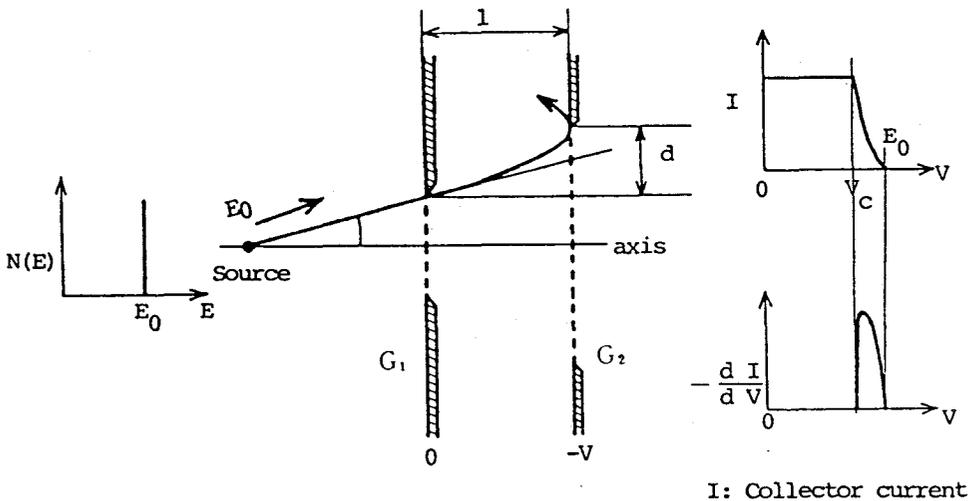


図3-3 阻止電界による偏向とケラレにより生じるエネルギー分析における分解能低下の模式図

V_c から E_0 に渡って分布し、これも分解能の限界を与える。 V_c は簡単に次式で与えられる。

$$V_c = 4E_0 \cdot \frac{l \sin \theta}{d} \left(\cos \theta - \frac{l \sin \theta}{d} \right) \quad (5-1)$$

ただし、 $l \tan \theta \leq d \leq 2l \tan \theta$.

$d = l \tan \theta$ すなわち、 G_2 の開口を G_1 の開口が点源を見込む角と同じにした場合は、 $V_c = 0$ となり、装置関数が低エネルギーまで広がってしまうことを意味する。これはまた $d < l \tan \theta$ の場合も同じである。 $d = 2l \tan \theta$ とした場合は、 $V_c = E_0 \cos^2 \theta$ となる。これは、先に述べた平行阻止電場型分析器の理想値である。またこれは、 $d > 2l \tan \theta$ の場合にも成り立つ。従って阻止電位グリッド G_2 の開口は、半径を G_1 の開口よりも $2l \tan \theta$ 以上大きくする必要がある。

この分析器は検出立体角が小さく、検出される電子が少ないため、小型で増幅率が大きく ($10^3 \sim 10^6$) 暗電流が少なく (0.1 pulse/sec) かつ応答の速い ($\sim \text{ns}$) チャンネル型二次電子増倍管を用いて増幅している。この増倍管に要求される性能については、ハイパスフィルターであるという本器の特質やチャンネル型増倍管の性質から十分に注意を払わねばならない。増倍管の出力はすでに述べたように、本研究で採用した測定法では、同期増幅器で変調成分のみ増幅される。増幅器の入力電圧は $\sim \mu\text{V}$ は必要であり、実用上は $100 \mu\text{V}$ 以上が望ましい。図 3-6 の回路構成の場合、増倍管の最大出力電流が $1 \mu\text{A}$ 取れるとすると、 $1 \text{ M}\Omega$ の負荷で 1 V 発生し、阻止電位の変調振幅を 0.1 V p-p 程度にし、二次電子が $0 \text{ V} \sim 100 \text{ V}$ に亙って分布しているとして、少なく見積っても 1 mV 程度の出力が得られる。増幅率は分析器に入る二次電子の総量が通常 1 nA 程度見込めるので、 10^3 程度でよく、問題にならない。ところがここでチャンネル型二次電子増倍管の特質が問題となる。すなわち、チャンネル型増倍管はマルチダイノード型増倍管と異なり外付けのブリーダー抵抗をもたず、本体自身が高抵抗値をもつ抵抗体で出来ており、ブリーダー抵抗の役割も兼ねている。そのブリーダー電流 (通常 $1 \mu\text{A} \sim 10 \mu\text{A}$) は印加電圧とともに非線形に変化し、標準の設定増幅率、例えばパルスカウント用の場合 $10^6 \sim 10^8$ で、ブリーダー電流が数 μA となるように設計されている。従って増幅率を下げて用いる場合はブリーダー電流が減るため、最大出力電流 $1 \mu\text{A}$ を維持出来ない場合がある。これを避けるため、必要以上に増巾率が大きくなく、且つ使用する増巾率の動作電圧で最大出力電流が充分大きいものを用いなければならない。この点マルチダイノード型の増倍管は、ブリーダー抵抗を自由に変更出来るため有利であるが、本研究のように小型化を目指している場合には適さない。この問題はチャンネル型増倍管の増巾率が最大出力電流とともに変化すること、及び分析器がハイパスフィルターであるため、増倍管に大きなダイナミックレンジが要求されることが重なっているためであり、特に後者は二次電子の測定よりも信号量の少ないオージェ電子のスペクトルを得る場合等、さらに厳しくなると予想される。

3-2-2 構造

分析器の模式図を図3-4に、内部構造を図3-5に示す。1.5 mm厚のAl製L型シャーシの一边の中央に開口を設け、この上に3枚グリッド式の平行阻止電場型分析器を組み、シャーシ内にチャンネル型二次電子増倍管を設置した。分析部のグリッドは G_1, G_2, G_3 の3枚であり、 G_1 はグラウンド電位で G_2 と G_3 に阻止電位を印加する。全てのグリッドに $30\ \mu\text{m}\ \phi$ 金メッキW線100 mesh/inchの網を用い、これを開口を設けた0.3 mm厚ステンレス板に溶接し、さらにその上から0.05 mm厚ステンレス板で被って溶接し、網の毛羽立ちを防いだ。グリッド電極の固定は G_1, G_2 間に長さ8 mmのセラミクススペーサー、 G_2, G_3 間に0.5 mmのステンレススペーサー、 G_3 とシャーシ間に0.8 mmのセラミクススペーサーを狭み、全体を貫いてM2 × 20 mmの銅製ネジを通して各電極の4隅で締め付けて行なった。絶縁のため貫通ネジにはセラミクスパイプを被せた。グリッド電極の開口径は前節で述べた理由から分析器と試料との間隔を40 mm以上とることを前提として、 $G_1: 4\ \text{mm}\ \phi$ 、

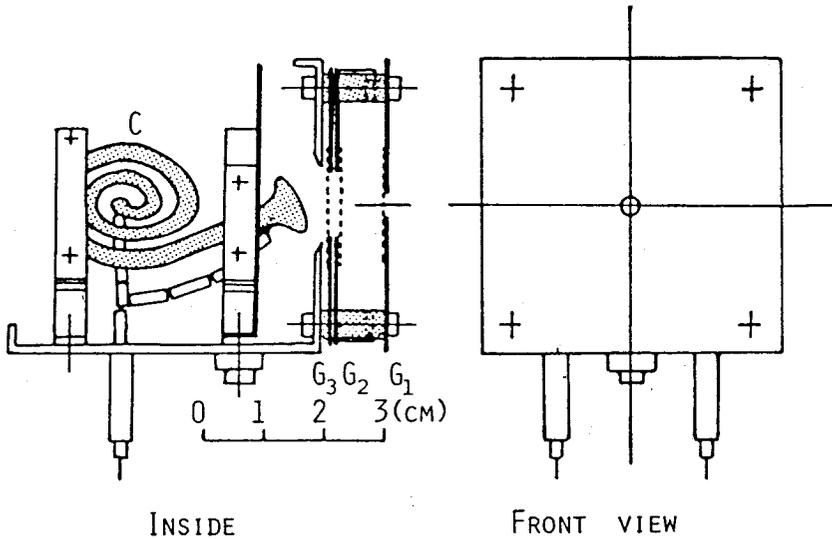


図3-4 試作した小立方角平行阻止電場型エネルギー分析器の概略図

$G_2, G_3: 10\ \text{mm}\ \phi$, シャーシ: $12\ \text{mm}\ \phi$ とした。試料との間隔を40 mmとした場合の分解能は、見込み角 $\pm 2.9^\circ$ で0.25%となる。また、 G_2, G_3 の開口を充分大きく取ったため、前節の議論によれば、 G_1 への入射角が垂直から 10° 近くずれていても、図3-3のように装置関数が広がることはない。従って試料位置が40 mm離れているときで、中心位置から7 mm以下のずれならば、大幅な性能低下を起こさないと考えられる。

前節で議論しなかった分解能に影響する要因に、グリッドの網目付近の阻止電場の乱れが

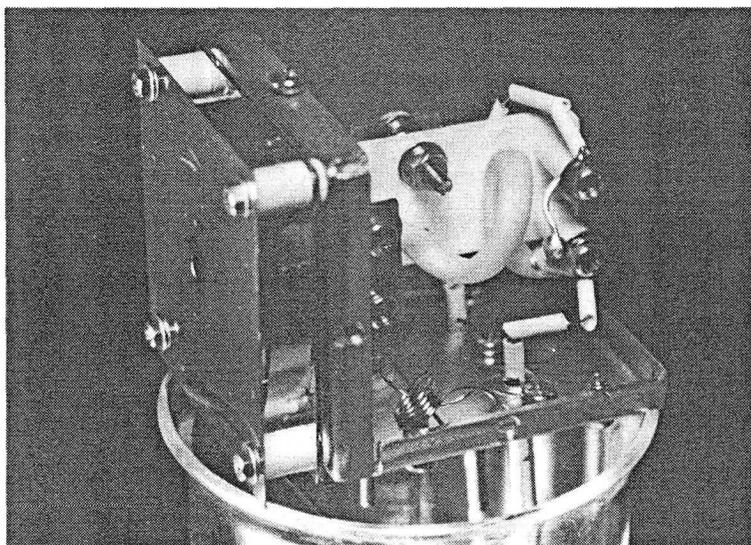


図 3-5 試作した小立体角平行阻止電場型エネルギー分析器の内部
(カバーは除かれている。)

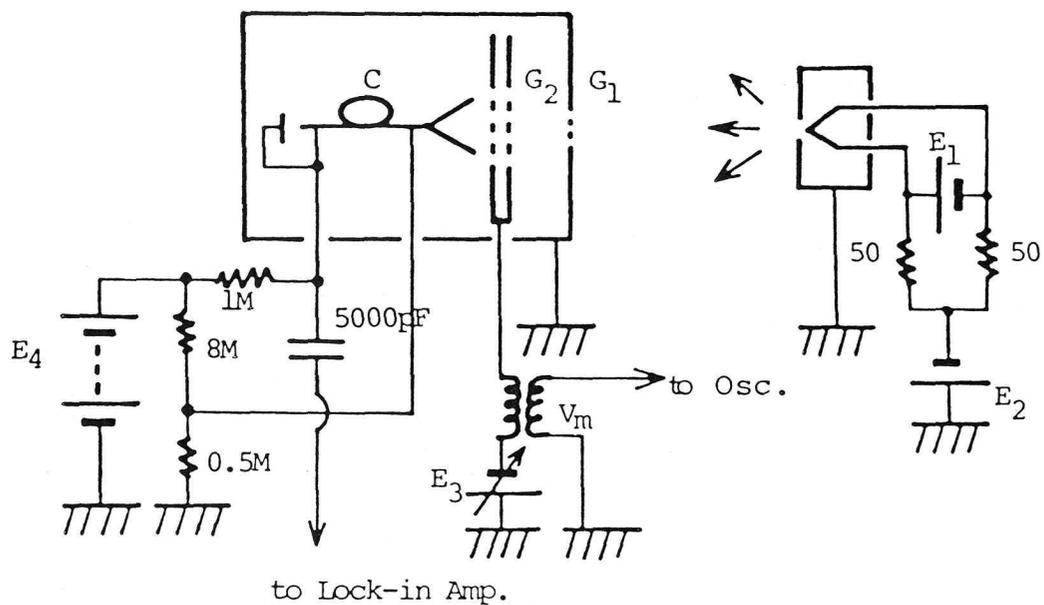


図 3-6 小立体角平行阻止電場型エネルギー分析器の回路構成と特性評価実験の模式図

ある。これは、 G_1 と G_2 の間隔が大きい程、グリッド近くの乱れる範囲がグリッドから離れた様な電場のできる範囲に較べて小さくなるため、分解能に及ぼす影響が小さくなる (Taylor 1969)。しかし分析器の大きさに制約があるため ($\sim 50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$)、この間隔を大きくすると端の効果が大きくなり、平行な阻止電場を作りにくくなる。この2つを考慮して間隔を決定する必要がある。

G_2 、 G_3 と2枚のグリッドを阻止電位としたのは、阻止電位に近い電位での電場の乱れが分解能に強く影響するからである。電子は、その運動エネルギーに較べて小さな電位差しかない空間を運動するとき電場の影響をあまり受けませんが、同程度の電位差のある場合は影響を受ける (Huchital 1972)。この分解能の低下を抑えるため、阻止電位グリッドを2枚にすることがよく行なわれる (Taylor 1969)。しかし G_2 、 G_3 の間隔を大きく取りすぎると低速の電子がそれだけの距離を運動しなければならず、残留磁場等の影響を受け易くなると考えられる。そのためグリッドの網目の大きさを目安に、阻止電位の窪みが充分小さいと思われる程度にした。

通常の球形阻止型分析器では、 G_3 の後にも1枚接地したグリッドを設け、コレクターと G_3 との遮蔽を行い、 G_3 からコレクターへのコンデンサー結合による変調信号の漏れを小さくしている (Taylor 1969)。本研究で製作した分析器は、コレクターの代わりにチャンネル型二次電子増倍管を設けて電子の増幅を行っており、その出力部は図3-4よりわかるように入力部から離れており、1 kHz, 20 V_{p-p} 以下の変調信号ならば、大きな漏れはないと考えられ、遮蔽のグリッドは特に設けなかった。実際の測定において出力部に1 M Ω の負荷低抗を入れ5000 pFのコンデンサーで結合して入力インピーダンス1 M Ω の同期増幅器に入力させた場合1 kHz, 20 V_{p-p} の変調信号で、漏れは0.5 μ V以下であった。

この分析器で分析する電子の全電流は1 nA程度以下であり、また増倍管には引き込み電圧を加えているため、外部からの迷走電子による偽ピークの発生やバックグラウンドの増加のおそれと考えられ、確実な遮蔽の出来る構造を工夫した。さらに分析器の性能の経時変化を抑え、また接触電位差による電場の乱れを小さくするため、電子の行路を直接見込む部分に金の蒸着を行った。また低速の電子は磁場の影響を受けやすく、特に分析器内部の磁化による局所的な磁場の乱れには注意が必要であり、分析器及びその周辺の消磁は不可欠である。

3-2-3 性能

分析器の特性は図3-6に示すように加速した熱電子のエネルギー分布を測定して調べた。

タングステンヘアピンフィラメントから出た電子を約 1 mm の開口のあるアノードとの間で E_2 に加速し放射状に発散する電子源とし、この電子を約 40 mm 離れて設置された分析器に入射させた。 G_2, G_3 には直流電圧 E_3 に絶縁変圧器により変調電圧 V_m を重畳した阻止電圧を印加した。チャンネル型二次電子増倍管には E_4 ($\sim 3\text{ kV}$) の高圧を供給し、抵抗分割により増倍管の入口に引き込み電圧を加えている。増倍管の出力は、コレクタ電流とバイアス電流を合わせて、その交流成分を $1\text{ M}\Omega$ の負荷抵抗と 5000 pF の結合コンデンサーで取り出し、変調信号の位相に同期した同期増巾を行ない、 E_3 を掃引しながら、その出力を記録した。

この方法で測定したエネルギー分布を図3-7(a)(b)に示す。変調周波数は 1.4 kHz 変調振幅は 0.2 V p-p である。数 eV の低エネルギー域では図3-7(a)のように半値巾が 0.7 eV であり、大きな hump がない。半値巾には熱電子の分布巾も含んでおり、また変調振幅も含まれていることから、低エネルギー域での装置巾は 0.7 eV 以下である。 300 eV 付近で測定した図3-7(b)の結果より、熱電子の分布巾をも含んだエネルギー分解能は 0.35% であった。この値は先に述べた原理的な限界分解能 0.25% からみて、よい結果が得られていると言える。またエネルギー分布の半値巾の加速電圧依存性を図3-8に示す。

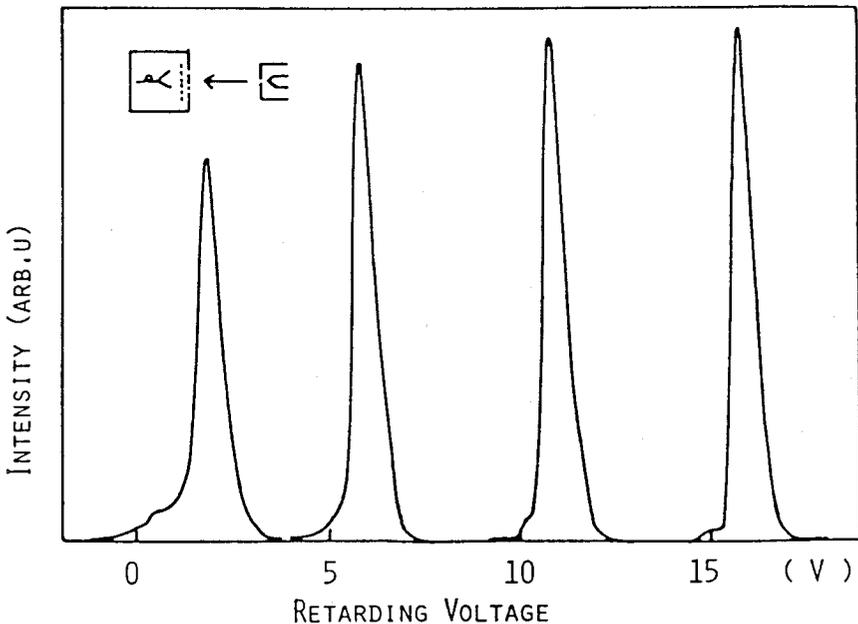


図3-7(a) 小立体角平行阻止電場型分析器で得られた入射電子線のエネルギー分布
(入射ビームのエネルギーを変えて測定している。)

分析器の分解能が阻止電場が平行であることや電場の乱れで決まるのならプロットは原点を通るはずであるが、実際には0.7 eVの切片をもつ。これは、フィラメントからの熱電子によくみられる分布の広がりとはわづかではあるが、変調振巾の影響によるものと考えられる。

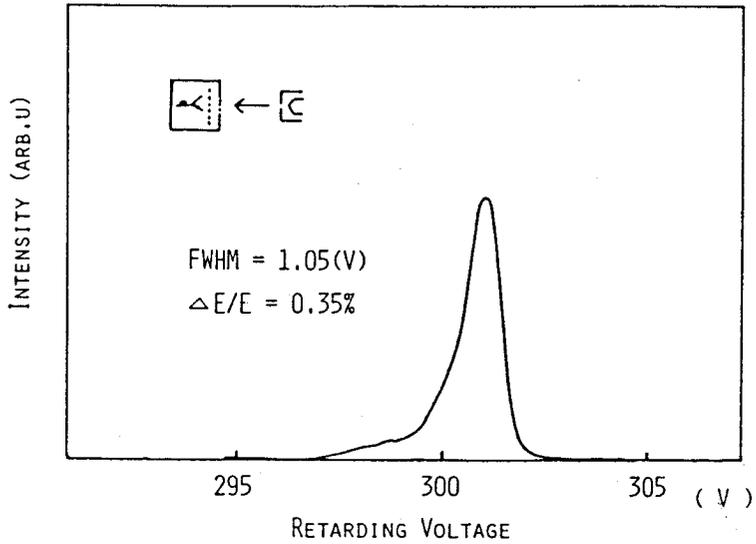


図3-7(b) 小立体角平行阻止電場型エネルギー分析器の分解能評価
 $\Delta E/E = 0.35\%$ が得られている

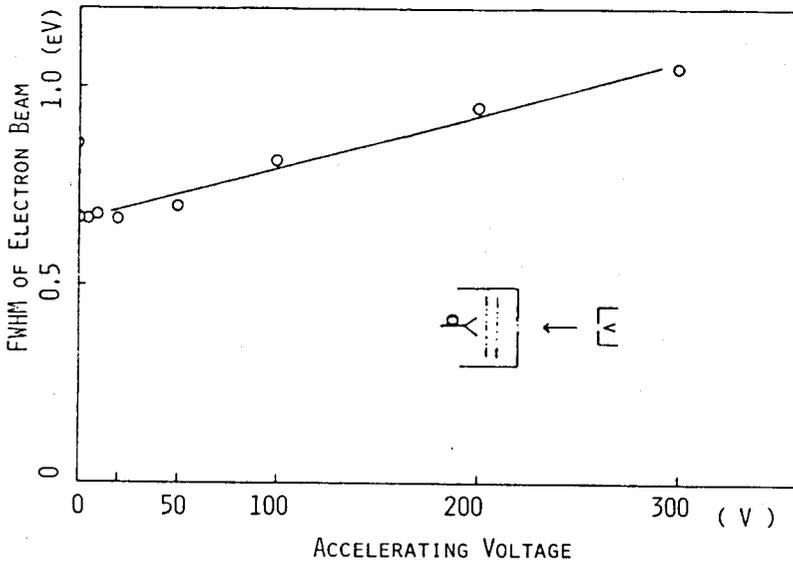


図3-8 入射電子ビームの加速電圧と得られたエネルギー分布の半値巾

そこで第1近似として、この変調振巾も考慮した熱電子の分布と分析器の装置関数をともにガウス分布を仮定し、その標準偏差をピーク巾として扱うことにすると、測定されたエネルギーEでの分布の巾 σ は次式で表わされる。

$$\sigma = \sqrt{\sigma_s^2 + (\alpha E)^2} \quad (5-2)$$

但し σ_s は変調の効果も取り入れた熱電子分布の巾、 αE はエネルギーEでの分析器の装置巾である。これに図3-7(a)より $\sigma_s \sim 0.7 \text{ eV}$ 及び $E \sim 300 \text{ eV}$ $\sigma \sim 1.05 \text{ eV}$ を代入すると、この分析器自身のエネルギー分解能として原理的限界値に近い値 $\alpha \sim 0.0026$ が得られる。

また図3-9に示すように、エネルギー分布のピークエネルギー(阻止電圧)と電子源の加速電圧が一致せず0.6~1.0 V阻止電圧のほうが大きくなった。電圧の測定には両方に同じ

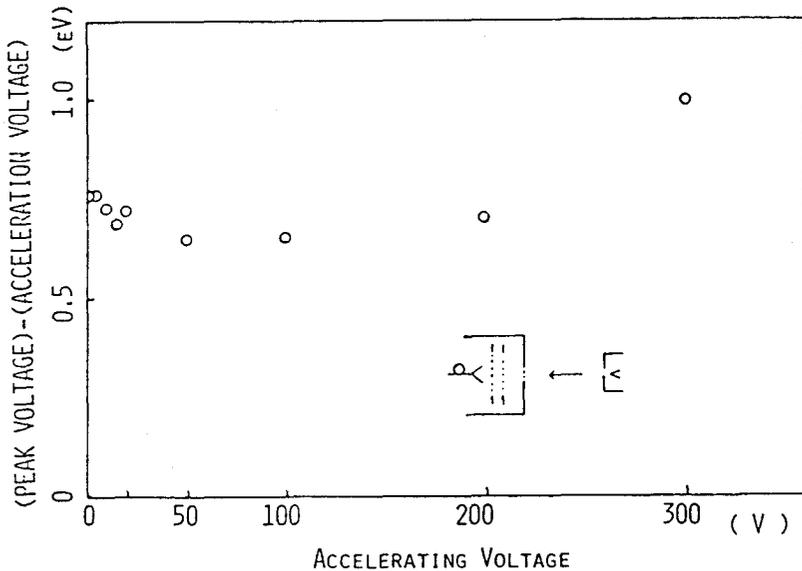


図3-9 入射電子ビームの加速電圧と得られたスペクトルのピーク位置の加速電圧からのずれ

電圧計(YHP 3465 B)を使用した。原因としてまず仕事関数の差が考えられるが、 $Au \sim 4.3 \text{ eV}$ と $W \sim 4.5 \text{ eV}$ との差は大きくない。またフィラメントからの熱電子の運動方向の偏りも考えられるが、温度 $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ としても最大限 0.2 eV より小さく、またこれはかなりの過大評価である。阻止電位グリッドの網目部分での阻止電位の凹部も原因に上げられるが、これはエネルギーに比例するはずで図3-9の振舞と一致しない。このようにずれの原

因が分析器にあるのか、電子源にあるのか明確ではないが、このずれは200 eV以下で顕著な変化をせず、一定した小さな値(0.65 eV~0.75 eV)であるので、少なくとも0.1 eV程度の精度での相対値測定には影響はないと考えられる。

以上の性能評価により、この分析器はイオン誘起二次電子のような低エネルギーの測定に使用できることがわかった。

3-3 非分散型バンドパスエネルギー分析器

前節で述べた平行阻止電場型エネルギー分析器は、イオン誘起二次電子のエネルギー分析に十分な性能を有し、後述する(第4章)実験に使用し成果を得ることが出来た。その際表面の状態、特に清浄度を調べるために通常の電子線励起によるAESに應用したところ100 eV以下の低エネルギーオージェピークを検出することが出来たが、それ以上のピーク、例えばスパッタクリーニングに用いた Ar^+ イオンが試料に打ち込まれて、わずかではあろうが残留していると予想されるにもかかわらず、Arピークが検出されなかった。これは前節で触れたように、オージェ信号の比率が非常に小さいため、他のバックグラウンドのショット雑音に埋ってしまったためであると考えられる。低エネルギーに比べ高エネルギーほど信号量が減るためこの傾向は強くなるが、実用上汚染物としてしばしばみつかるC(270 eV)やO(505 eV)の検出が出来ることが望ましい。このための改善方法は、検出するオージェ電子の数を増加させる以外に無い。従って前節の分析器を用いる場合には、バックグラウンドも含めかなり多量の電子を分析器に入射させる必要があり、チャンネル型増倍管には、さらに低い増幅率と大きい最大出力電流(数10 μA)のものが要求される。これは増倍管本来の高増幅率の用途に反するため、適当なものの入手が困難である。しかし、もしこれが可能となる増倍管を用いることが出来たとしても、今度は二次電子の測定の場合に増幅率が足りなくなる恐れが生ずる。すなわちチャンネル型増倍管の増幅率と最大出力電流が同時に変化する性質と、ハイパスフィルター型分析器の S/N に劣る性質が、AESとイオン誘起二次電子検出の両方の能力を兼ね備えることを困難にしている。残る方法は、(3-1節)でも触れたバンドパスフィルター化により、増倍管に要求されるダイナミックレンジを大幅に減らすことである。阻止電位法を用いた分析器のバンドパス化の方法には、ハイパスフィルターの後段に一種の分散型の集束系を付けた方法(Huchtal 1972, Staib 1972)、ハイパスフィルターと一種のローパスフィルターの組合せ(Lee 1972)、ローパスフィルターとハイパスフィルターとを組み合わせた方法(Lee 1973, Eastman et al. 1980)が知られている。このうちEastman et al. 以外のものは、角度分解測定に向かない。

Eastman et al. のものは試料上 2π str. 全体を被ってしまう一斉角度分解を行うもので、元来角度分解 UPS, XPS を目指しており、その用途には非常に優れたものであるが、入射ビーム角の自由な設定等は困難で、本研究の方針である、他の機器との併設可能な小型のエネルギー分析器を移動させる方法とは全く異っている。本研究では、ハイパスフィルターとローパスフィルター (3-3-1) 及びローパスフィルターとハイパスフィルター (3-3-2) の両方の組み合わせについて小検出立体角非分散型分析器のバンドパス化の可能性を調べ、さらに後者を発展させて低速電子の測定 ($< 10 \text{ eV}$) 及び AES ($< 1000 \text{ eV}$) に実用的な非分散型バンドパス分析器を開発した。(3-3-3, 3-3-4)。

3-3-1 ハイパスフィルターとローパスフィルター

バンドパス化の試みのうち、まず最初に行ったハイパスフィルターとローパスフィルターを組み合わせた非分散型分析器の構造を図 3-10 に示す。基本的には平行阻止電場型分析

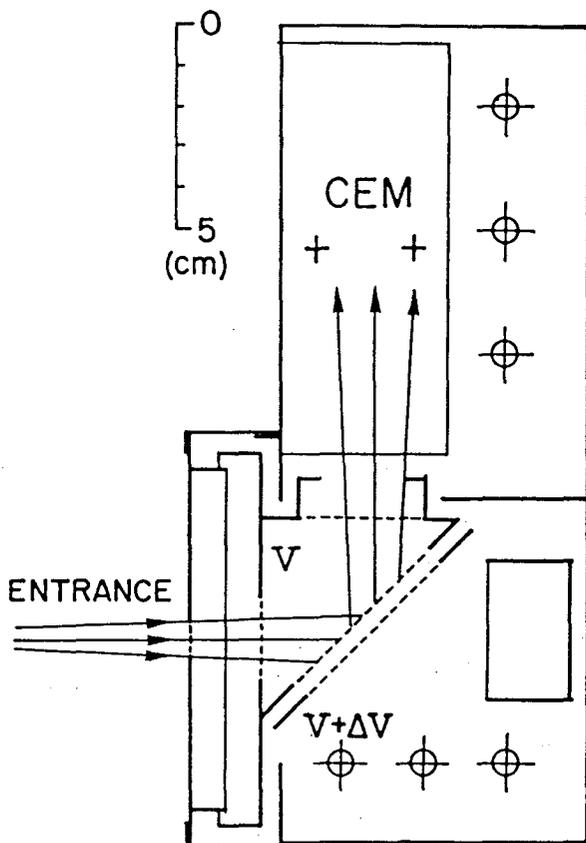


図 3-10 試作した (ハイパス + ローパス) 型エネルギーアナライザーの模式図

器をもとにし、その阻止電位グリッド後方に、さらに 45° 傾けた平行阻止電場分析器を乗せた構成になっている。動作は、まず左方から入射した電子に対し初段の平行阻止電場型分析器が通常のハイパスフィルターとして働く。この阻止電位 V を超えるエネルギーをもつ電子は、さらに阻止電位のプリズム状の空間を進み、傾いた二段目の平行阻止電場型分析器に入る。この二段目の分析器の阻止電位を1段目の電位よりも ΔV だけ高くしておけば、傾きが 45° であるため、プリズム内で運動エネルギーが $\sim 2\Delta V$ 以下である電子が2段目の阻止電位グリッドで反射され、 90° 向きを変えて上方に進み、プリズムの残りの一辺のグリッドを抜けて、チャンネル型二次電子増倍管に入り検出される。一方プリズム内で運動エネルギーが $\sim 2\Delta V$ 以上の電子は、2段目の阻止電位グリッドを通り抜けてゆく。またこれを右方のファラデーカップでモニターすることも出来る。従って基本的には、2段目の平行阻止電場型分析器が反射式のローパスフィルターとして機能することになる。このハイパスフィルターとローパスフィルターの組み合わせで、エネルギー検出幅が $2\Delta V$ のバンドパスフィルター型の分析器が構成され、1段目の阻止電位 V を掃引することにより、エネルギー分布を得ることが出来ると考えられる。もちろん $\Delta V = 0$ として右方のファラデーカップで信号検出を行えば、通常のハイパスフィルター型の分析器として動作させることも出来る。グリッド電極の作成法等具体的な構成方法は、前節で述べたものを踏襲した。ただし2つのフィルターを通すため、増倍管に入るまでに計5回グリッドを通過することになり、網は比較的目の荒い50 mesh/inchで線径 $30\ \mu\text{m}\phi$ のものを使用した。それでも光学的透過率は約40%である。この分析器を増倍管を動作させて機能させるには、増倍管の出力が高圧($\sim +3\ \text{kV}$)に浮いている問題を克服しなければならない。これは、パルスカウント法を用い、コンデンサー結合や光学結合素子(photo-coupler)による伝達を行う方法や、アナログ法を用い絶縁増幅器(トランス結合、光学結合)や前節のようなコンデンサー結合による変調法が考えられる。本研究では、同期増幅器を用いたコンデンサー結合によるアナログ変調法を採用した。具体的には ΔV に $\Delta V_\alpha + \Delta V_\beta \cdot \sin \omega t$ なる変調を施し、増倍管の出力を $\sin \omega t$ の位相に同期した同期増幅で増幅すれば、エネルギー分布 $N(E)$ が得られる。また ΔV を小さい一定の値にしておき、 V に ΔV よりも大きい変調を加えて同様の同期増幅を行えば、微分スペクトル dN/dE が得られる。このように変調法は $N(E)$ スペクトルと dN/dE スペクトル両方の測定を変調を掛ける電極を変更するだけで簡単に行なえる特徴をもつ。

特性は前節で用いたのと同じフィラメントを用いた電子源からの電子を入射させ、その $N(E)$ スペクトルを測定して行なった。結果を図3-11に示す。これは先に述べた変調法に

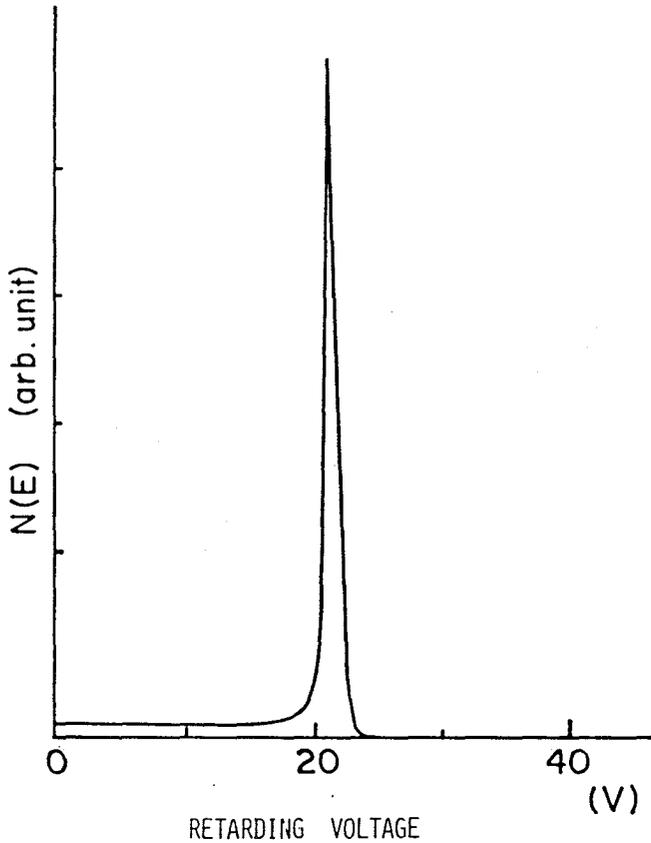


図3-11 電子線を用いたハイパス+ローパス型エネルギー分析器の
性能評価実験
(ローパスフィルターの変調による。)

よって得られた $N(E)$ スペクトルである。図3-7と同じ鋭いエネルギー分布が得られている。しかし低エネルギー側に小さな hump が多数みられ、またピークの高エネルギー側の零レベルよりも若干レベルの上昇がみられる。この原因を調べるために増倍管の出力電流を変調法ではなく、浮せた電流計により直接測定した。その結果を図3-12に示す。これから分かるように変調法によって測定されたところに入射電子のエネルギー分布に相当する鋭いピークが存在するが、それよりも低エネルギー側に平坦ではあるが、かなり高いレベルのバックグラウンドがみられる。これが変調法でも低エネルギー側の小さな hump とレベルの上昇となって現われていたのである。従ってこの分析器は、artifact が大きすぎ実用に適さないと考えられる。このバックグラウンドの原因として考えられるのは、阻止電位グリッドやローパスフィルター部で入射電子がグリッドに衝突した際生じた二次電子、及び散乱電

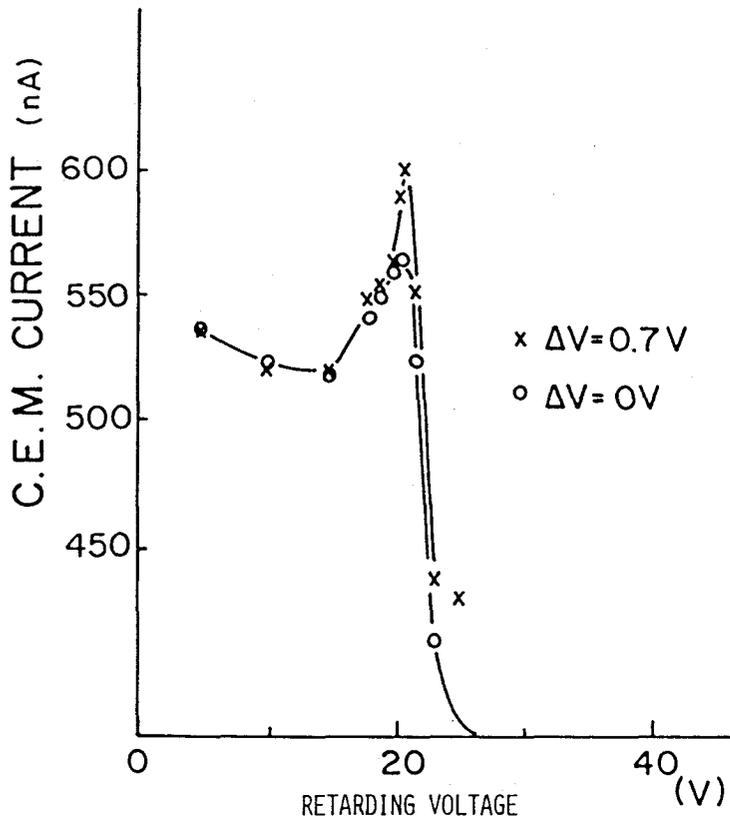


図3-12 ハイパス + ローパス型エネルギー分析器の増倍管の出力
 (図3-11.と同じ条件でのバンドパス特性)

子であると考えられる。主ピークとバックグラウンドの比や散乱係数から主に寄与しているのは二次電子であると考えられる。阻止電位グリッドやローパスフィルター部で生成した二次電子は低エネルギーではあっても、生成場所からプリズム部を通り増倍管の入口までずっとポテンシャルが単調減少になっているために、容易に到達することが出来る。これはハイパスフィルターの次にローパスフィルターを設けるという構成上、原理的に避けられないものである。この効果を、このままの構成で軽減する方法として考えられるのは、ローパスフィルターに収束作用をもたせ小さなスリットを通すことにより二次電子を除く方法 (Lee 1973, Eastman 1980) であるが、幾可学的に小型化が困難である。そこでこの問題を解決する一つの方法として次節に述べるローパスフィルターとハイパスフィルターを組み合わせる方法を試みた。

3-3-2 ローパスフィルターとハイパスフィルター

製作したローパスフィルターとハイパスフィルターとを組み合わせた非分散型分析器の構造を図3-13に示す。まず、平行阻止電場型分析器を入射方向に 45° 傾けて設置し、もう一つの平行阻止電場型分析器を左方に平行に置いた構成になっている。下方から入射した電子はまずローパスフィルターとして働く傾いた平行阻止電場分析器に入り、この阻止電位 V の2倍に満たないものが反射され、 90° 向きを変えて左方へ進み、ハイパスフィルターとして働く平行阻止電場分析器で、その阻止電位 $2V + \Delta V$ を超えたものが通過して増倍管に入り検出される。このように、それぞれの阻止電位グリッドに V 及び $2V + \Delta V$ の電圧を印加することによって、エネルギー検出幅 ΔV のバンドパスフィルター型の分析器として機能するはずである。また、もちろん、ローパスフィルターで反射されず通過した電子をフェラデーカップで検出すれば、ハイパスフィルターとして機能させることが出来、動作のチェックや非常に信号強度が大きい場合のモニタリングに使用することが出来る。

特性は前節と同じ方法で測定した。ただし、増倍管を使用した変調法によるのでは

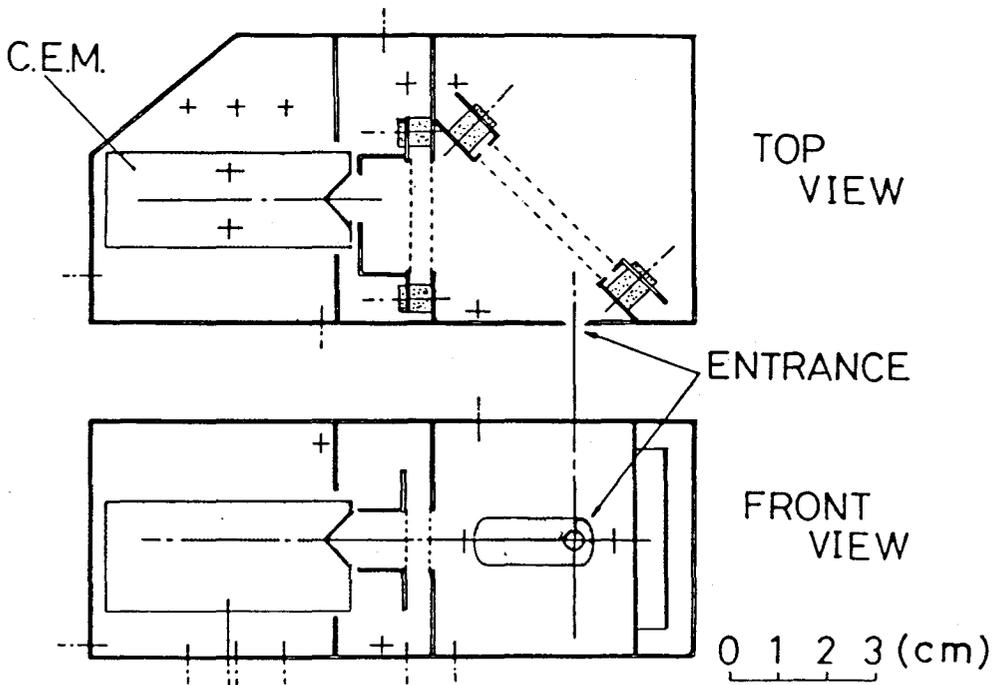


図3-13 試作したローパス+ハイパス型エネルギー分析器の構成図

なく、増倍管の代わりにフェラデーカップを入れ、これに通常利得を安定させるため増倍管に掛ける引き込み電圧に相当する電圧を印加した状態で電流計で直接行なった。その結果を図3-14に示す。図3-12でみられたような低エネルギー側でのバックグラウンドの上昇はほとんどみられない。ほぼ零点付近にわずかに上昇がみられる程度である。このようにバックグラウンドが改善された原因は、ローパスフィルターとハイパスフィルターという組み合わせにより、ローパスフィルター部で生成された二次電子がハイパスフィルターを通過しにくくなったためであると考えられる。すなわち、グラウンド電位のグリッドで発生したものは、

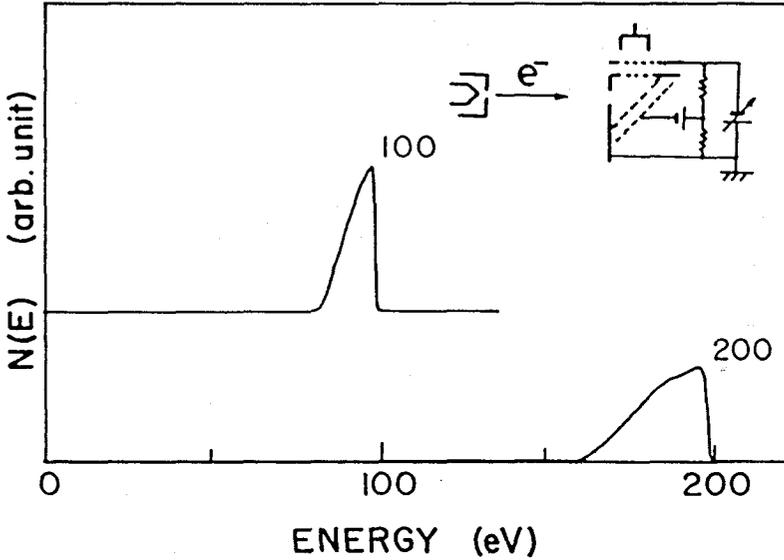


図3-14 ローパス + ハイパス型エネルギー分析器の性能評価実験
(バンドパス特性)

低エネルギーのものが殆んどであるため、ハイパスフィルター部の阻止電位が上がれば簡単に阻止できる。問題はローパスフィルター部の阻止電位グリッドで発生したものであるが、先に述べたようにローパスフィルターの電位がVのときハイパスフィルターが2倍以上の $2V + \Delta V$ の電圧であるため、その差の電位で抑えられる。また 45° 傾いているため、阻止電位グリッドで発生した低速の二次電子は 45° 左上方向に加速され、ハイパスフィルター部に入りにくい効果もあると考えられる。しかし何れの場合も、ハイパスフィルターの電位が低いときには阻止出来ないため、図3-14のようにわずかに零エネルギー部にhumpを生じる。これはローパスフィルター部の電圧を零にした状態でハイパスフィルターを動作させることにより、何時でもチェックすることが出来る。従って、低エネルギー領域の測定でもこのようにローパスフィルターで生成した二次電子の影響を見積り、より精密な測定を

行うことが出来る。ただし、このように二次電子の影響を除くことは出来ても、弾性散乱した電子の影響はエネルギーが大きすぎて除けないが、図3-14をみる限り大きな影響はみられない。またその影響があったとしても、掃引エネルギーに対してゆるやかな変化しかせず、なからかなバックグラウンドのような効き方をすると予想され、偽似ピークを生ずる等の重大な問題は起こさないと考えられる。

従って、この分析器は ΔV に適当な変調を加え、同期増幅を行うことにより、 $N(E)$ 分布等を得ることが出来、実用に耐えると考えられる。ところで、図3-14より低エネルギー側への分布の広がり が 10% 以上に及んでいる。すなわちこのローパスフィルターは、チャンネル型二次電子増倍管に要求されるダイナミックレンジを小さくするための簡易バンドパス化に用いられるだけであり、実質的エネルギー分析はハイパスフィルター部で行なうのである。このローパスフィルターの分解能をより向上させることが出来れば、微分スペクトルを変調の高調波から取り出すのでなく、バンドパスフィルターの中心通過エネルギーを変調することによって得ることが出来、高調波法で問題となる同期増幅器の入力飽和の問題を除ける。さらに最も高感度なパルスカウント法を行なえる可能性も出て来る。そこでローパスフィルターの分解能を向上させるため、次節に述べる改良を試みた。

3-3-3 Rowland 円の導入

前節の入射方向に対して 45° 傾斜した平板型ローパスフィルターの低い分解能は、阻止電場に対する入射角が 45° を中心として入射開き角 ($2^\circ \sim 3^\circ$) に互って拡まっていることが原因である。平行阻止電場型分析器は、先の垂直入射の場合の分解能の振舞いが $\propto \theta^2$ と開き角に鈍感であったが、 45° 入射では $\propto \theta$ と開き角の1次で効いて来るようになる。そこでローパスフィルターのグリッドを適当に曲げて、阻止電場に対する入射角が出来るだけ一定になるようにすることが、考えられる。最も簡単に作る事の出来る曲面は円筒である。また円筒形阻止電場内の軌道は、円筒に対する入射角が同じであれば、同じになるはずであり、分解能は入射角のバラツキのみを考慮すればよく、解析が簡単になる利点も持つ。以上の理由により、グリッドを円筒形に曲げることを採用した。最もよい分解能を与えるものを探すには基本的には軌道解析により通過エネルギーを求めることから始めなければならないであろうが、主に効く項は入射角のバラツキであり、これを最小にする条件を求めたので充分であろう。図3-15に円筒型ローパスフィルターの内側グリッド円筒の軸に垂直な断面を示す。円筒の半径を r とし、電子が点源 S から円筒面 A の法線から ψ の入射角を中心として入射する場合を考える。点源の位置 S は、円筒 A 上の入射中心点 C から距離 l の所であ

る。この入射中心方向から θ の角をなしてAに入射したときの入射角 ϕ の ψ からのずれを調べればよい。 ϕ は簡単な幾何により次式で与えられる。

$$\phi = \sin^{-1} \left[\frac{\sqrt{\ell^2 - 2\ell \cos \psi + 1}}{\ell} \sin \left\{ \tan^{-1} \frac{\ell - \cos \psi}{\sin \psi} + \frac{\pi}{2} - \psi - \theta \right\} \right] \quad (3-3)$$

但し $\ell \geq \cos \psi$

ϕ を θ についてテイラー展開したときの1次項の係数は次式で与えられる。

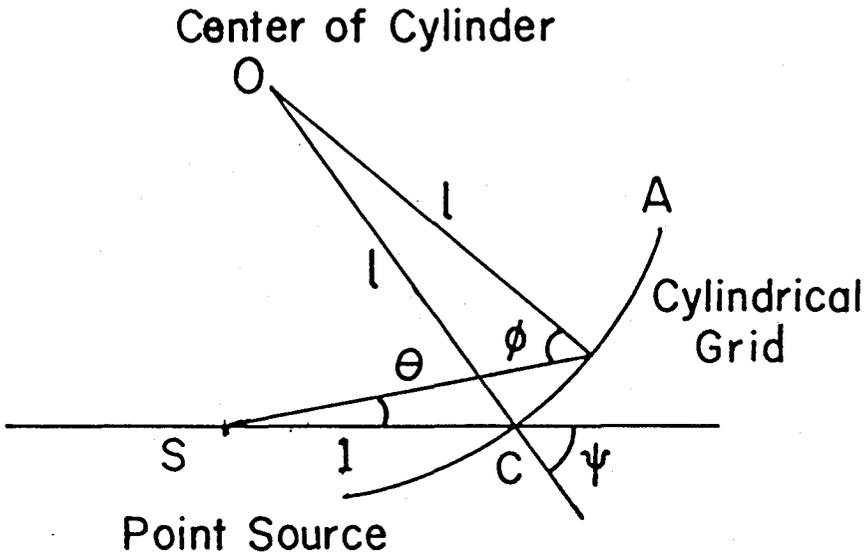


図3-15 円筒型グリッドによるローパスフィルターの入射条件の模式図

$$\frac{d\phi}{d\theta} \Big|_0 = - \frac{\frac{\sqrt{\ell^2 - 2\ell \cos \psi + 1}}{\ell} \cos \left\{ \tan^{-1} \frac{\ell - \cos \psi}{\sin \psi} + \frac{\pi}{2} - \psi \right\}}{\sqrt{1 - \left[\frac{\sqrt{\ell^2 - 2\ell \cos \psi + 1}}{\ell} \sin \left\{ \tan^{-1} \frac{\ell - \cos \psi}{\sin \psi} + \frac{\pi}{2} - \psi \right\} \right]^2}} \quad (3-4)$$

この項が零の場合 $|\psi - \phi| \propto \theta^2$ と開き角に対し鈍感になり、よい分解能を与えるはずである。その解は次式になる。

$$\ell \cdot \cos \psi = 1 \quad (3-5)$$

これはSがOCを直径とする円、即ち円弧Aに対するRowland円上にあることを意味する。点源SをRowland円上に置いた場合 ϕ は次式で与えられる。

$$\phi = \sin^{-1} [\sin \psi \cos \theta] \quad (3-6)$$

これから ψ が小さい程、 ϕ のずれが小さいことがわかる。 $\psi = 0$ のときは、円筒の中心にあることに相当し、収差がなくなる。

以上の解析をもとに、図3-16に示す外円筒半径115mm内円筒半径110mm入射角 50° の円筒状非分散型ローパスフィルターを製作した。入射角を 50° としたのは、円筒電場内の軌道を楕円に近似して、簡略に求めた電場内での回転角 5.93° をもとにしたもので、この場合約 92° で反射されることになるが、前節でも述べた通り垂直入射の平行阻止電場型ハイパスフィルターでは、 2° 程度のずれは余り効いてこないと考えられる。また、針金を編んだ網特にW線の場合は一様な円筒にするのが困難であるため、外円筒はグリッドにせず、ステンレス板(0.1mm厚)をたわませたものを用い、電界の乱れによる分解能の低下を防いでいる。さらに二次電子や背面散乱電子を抑えるため煤を付けた。このローパスフィルターを図3-13の平行平板ローパスフィルターの代りに取り付けて特性を調べた。まず変調法を用いずに調べたバンドパス特性を図3-17に示す。低エネルギー、高エネルギーとも鋭い分布を示しており、ローパス、ハイパス合せて1.6%の分解能を示しており充分実

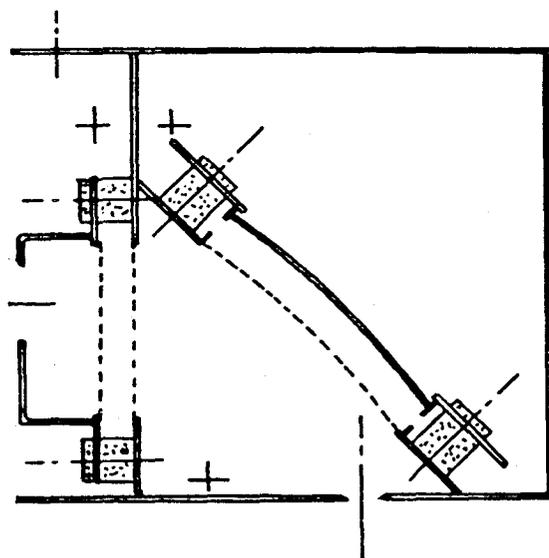


図3-16 試作した、円筒型ローパスフィルターの断面図

用し得ることがわかる。この分解能は、ハイパスフィルターの分解能の高さからみて、大部分ローパスフィルターの分解能が影響しているものと考えられる。図3-18にAに電子線を照射した際の弾性散乱ピーク付近のスペクトルを、ハイパスフィルターの変調により得

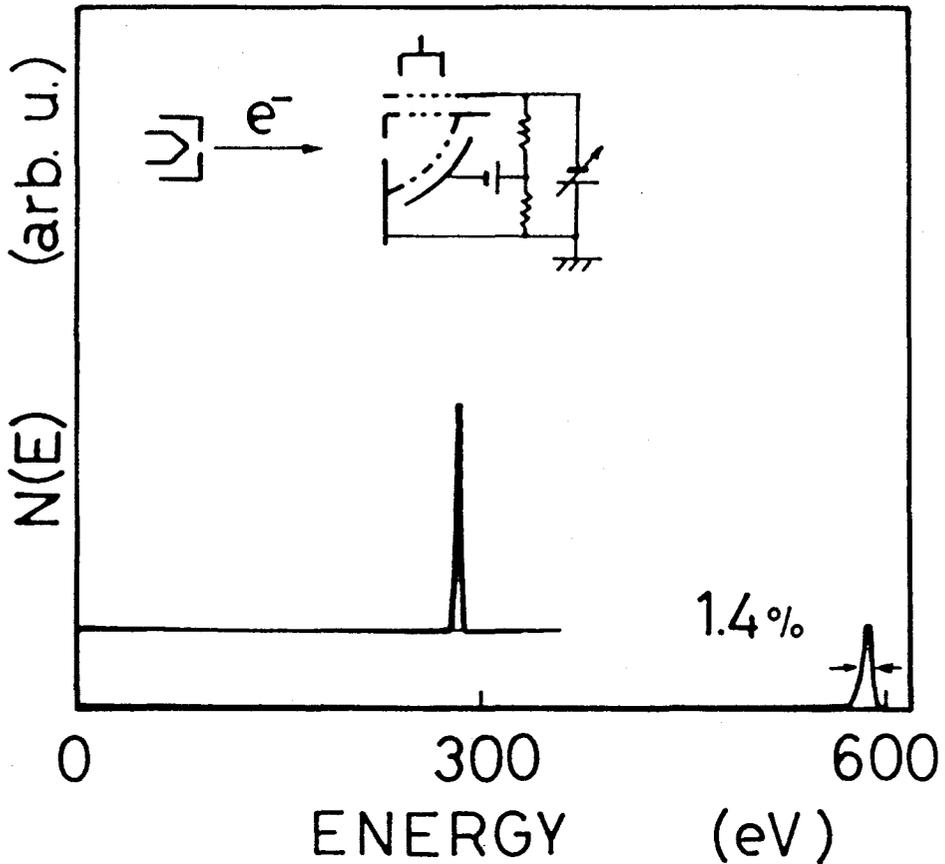


図3-17 円筒型ローパスフィルター（図3-16）を用いた非分散型
バンドパスエネルギー分析器（図3-13）のバンドパス特性

た結果を示す。このように、体積プラズモン及び表面プラズモンのピークを識別できる性能をもっていることがわかる。さらに図3-19 (a), (b) にこの分析器の中心通過エネルギーを変調する、即ちハイパスもローパスも同時に変調することによって得たAESの例を示す。(a) はスパッタクリーニングを行う前のAl試料であり、CやOのピークがみられる。(b) はスパッタクリーニング途中の状態、外側を被っていたと思われるCのピークは見えなくなり、下地のAlと結びついていると思われるOのピークが大きくなり、打ち込まれたものと思われるArのピークが新に表われている。さらにクリーニングした面のスペクトルは5章に示してある。

このようにAESにより表面の清浄さの確認に使用出来る性能をもっていることが分かる。

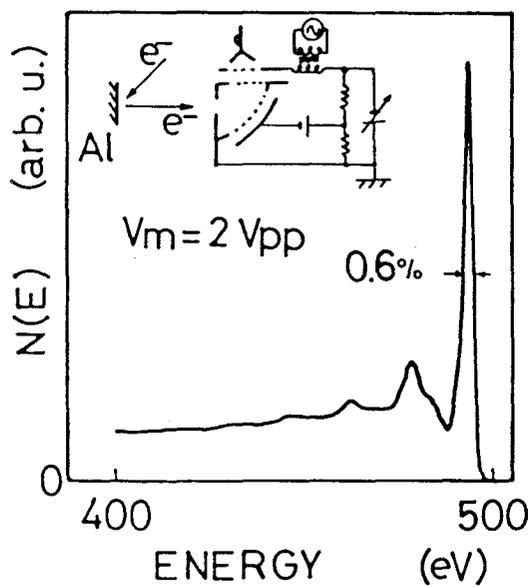


図3-18 円筒型ローパスフィルターを用いた非分散バンドパスエネルギー分析器により得られたエネルギー損失スペクトル
(ハイパスフィルターの変調による)

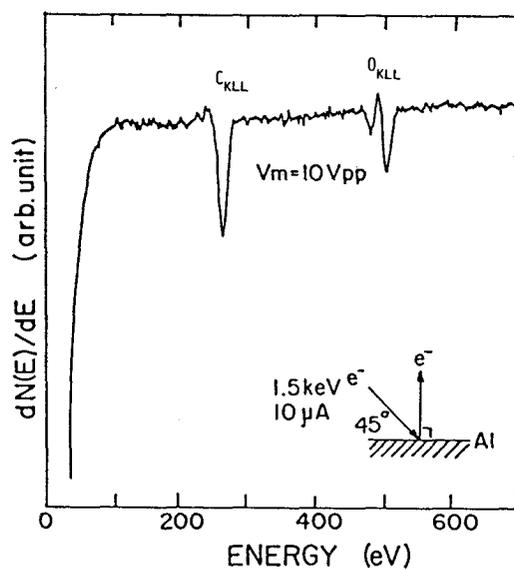


図3-19(a) 非分散型バンドパスエネルギー分析器により得られたオーグエスペクトル。
試料はAlでスパッタリングされていない。

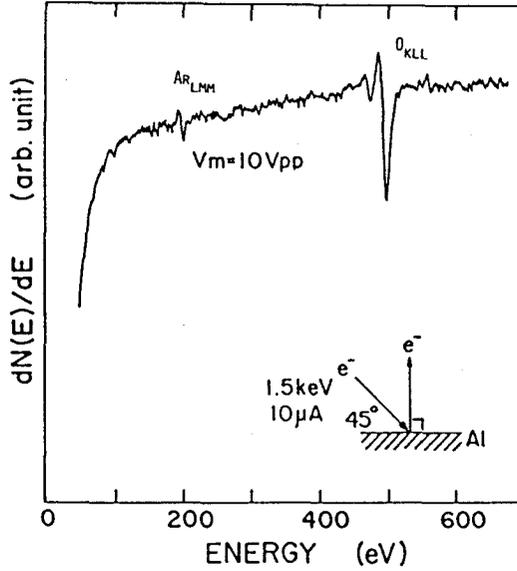


図3-19 (b) スパッタリングされたAl 表面のオージェスペクトル。Cのオージェピークが消失してArのオージェピークが現われている。
Oの強度が増加していることに注意

3-3-4 高性能化の試み

前節で、円筒型ローパスフィルターを用いた非分散型バンドパス分析器の有用性が確かめられたが、その設計では軌道を楕円に近似して扱い、製作方法も円筒はステンレスの薄板を単にたわませる方法をとっていた。そこでこれらの点を改めて正確に設計し、また精密に機械加工し、さらに外円筒には凹凸の少ないフォトエッチングパターングリッドを使用し、グリッド電極を用いた場合の性能の限界を確かめた。

まず円筒電場内の電子の軌道を計算し、回り込み角を求めて基礎定数を決めよう。図3-20に示すように内円筒の半径をR、外円筒と内円筒の間隔をDとし、入射角を ψ 、回り込み角の半分を ϕ とする。電子の座標はO Tとなす角 θ 、及びOからの距離rで表わす。ポテンシャルは内円筒で0、外円筒で V_1 とする。入射エネルギーをE。とし電子の電荷をq、質量をmとする。

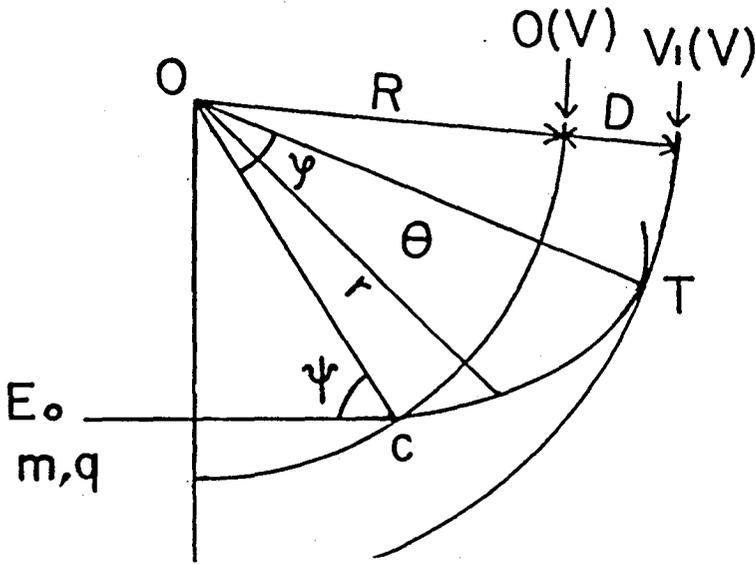


図3-20 円筒型ローパスフィルター内での電子の軌跡

まず円筒電極間のポテンシャルは次式で表わされる。

$$V(r) = V_1 \frac{\log (r/R)}{\log (1+D/R)} \quad (3-7)$$

これを用い電子の軌道は古典力学より次式で与えられる。

$$\theta = \frac{\sqrt{E_0} \cdot R \cdot \sin \psi \cdot dr}{r^2 \sqrt{E_0 - q V_1 \frac{\log (r/R)}{\log (1+D/R)} - \frac{E_0 R^2 \sin^2 \psi}{r^2}}} \quad (3-8)$$

さらに E_0 が通過し得る最大エネルギーのとき、即ち外円筒に軌道が接した時の運動エネルギーとポテンシャルエネルギー $-qV_1$ が、角運動量保存則及びエネルギー保存則を満たしていることから、次式が成り立つ。

$$E_0 = qV_1 + E_0 \frac{\sin^2 \psi}{(1+D/R)^2} \quad (3-9)$$

従って ϕ は(3-8)を $R \sim R+D$ で積分すれば与えられ、次式を得る。

$$\phi = \int_1^{1+\eta} \frac{d\rho}{\rho^2 \sqrt{\frac{1}{\sin^2 \psi} - \frac{1}{\rho^2} - \left(\frac{1}{\sin^2 \psi} - \frac{1}{(1+\eta)^2} \right) \frac{\log \rho}{\log (1+\eta)}}} \quad (3-10)$$

但し、 $r/R \equiv \rho$, $D/R \equiv \eta$

また (3-9) より逆に阻止電圧 V_r を印加したときの臨界通過エネルギー E_c が次式で与えられる。

$$E_c = \frac{qV_r}{1 - \frac{\sin^2 \psi \cos^2 \theta}{(1 + \eta)^2}} \quad (3-11)$$

以上の考察をもとに $\eta = 5/105$ $\psi = 51.47^\circ$ $\theta = 6.47^\circ$, 入射開き角 $\pm 2.602^\circ$ $\Delta E/E = 0.259\%$ working distance 55.4 mm のローパスフィルターを設計した。その光学系の概略を図3-21に示す。Sから出た電子のうち臨界エネルギー付近のものはほぼ 90° 曲げられて再び収束する。しかし入射開き角の二次以上の収差が残っているためこの場合でも収束位置で 0.127 mm 回転角で 0.112° の収差を生ずるが、このずれも含め

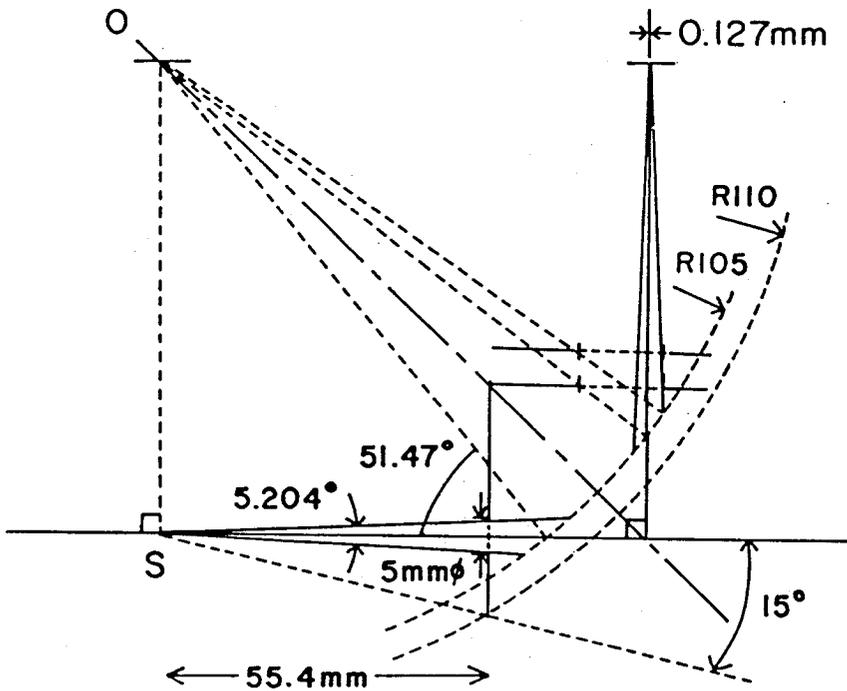


図3-21 改良した円筒型ローパスフィルターの基本設計原理図

た平板型ハイパスフィルターの分解能は 0.224% である。図3-22に模式図を、図3-

23 に製作した分析器の写真を示す。分析器のグリッドには全て縦間隔 $250\mu\text{m}$ 、横間隔 $500\mu\text{m}$ 、線巾 $35\mu\text{m}$ 、厚さ $30\mu\text{m}$ のステンレス 304 製 フォトエッチングパターンを使用した。ローパスフィルター後方には、ファラデーカップを設け透過電子のモニターも行える構造になっている。図 3-24 にフィラメントからの電子線を入射させてそのエネルギー分布を変調を用いずに測定したバンドパス特性を示す。十分に鋭い分布が得られておりローパスフィルターの阻止電位円筒にグリッドを用いた場合でも平坦なグリッドを撰択し、精密な設計を行ない精度よく加工することにより充分性能の得られることが示された。

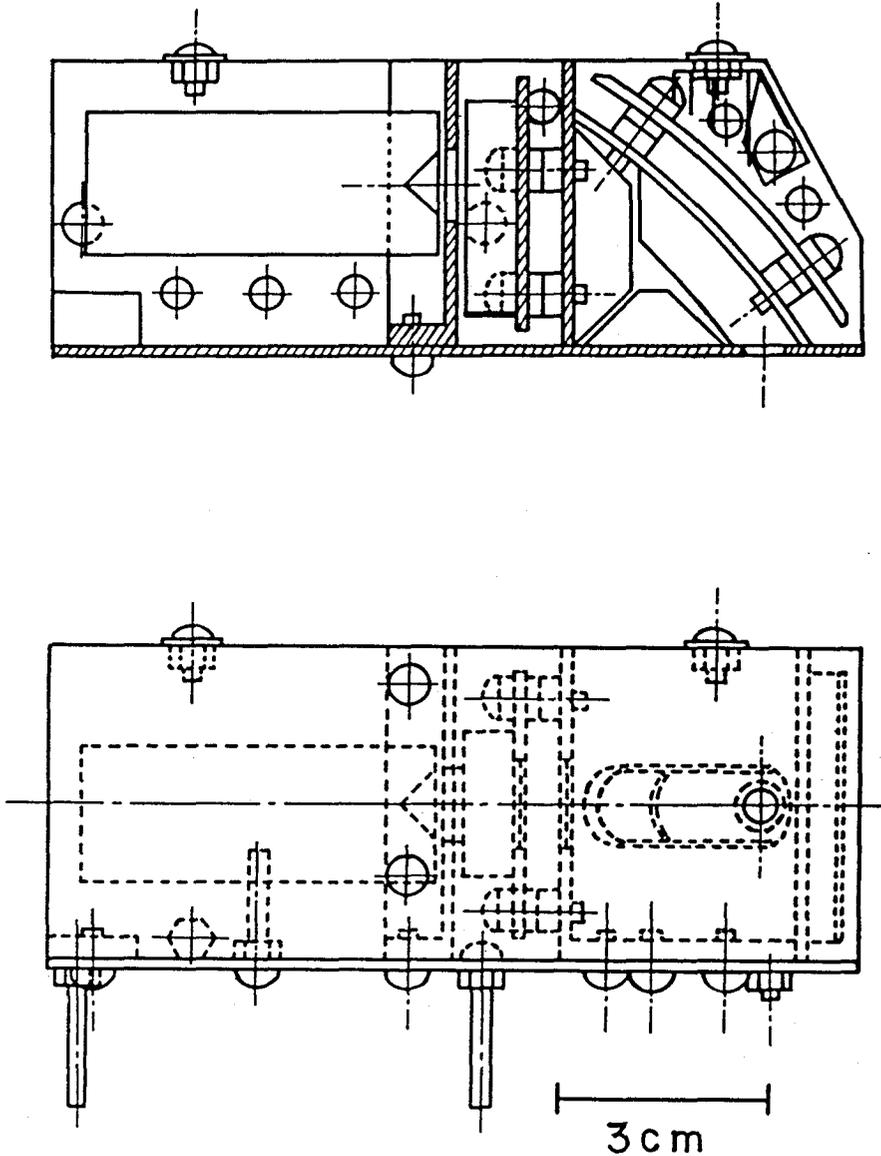


図 3-22 改良した非分散型バンドパスエネルギー分析器の構成図

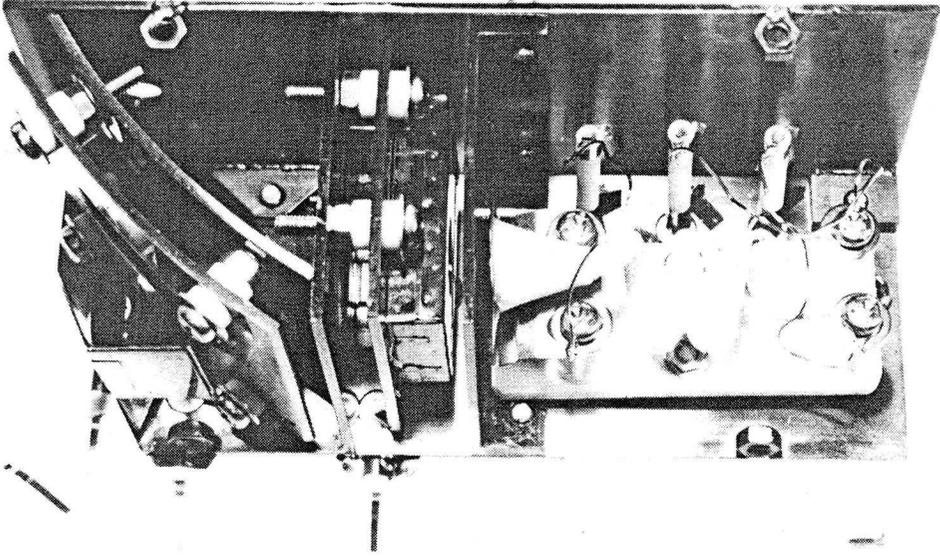


図3-23 改良した非分散型バンドパスエネルギー分析器の内部
(カバーは除かれている)

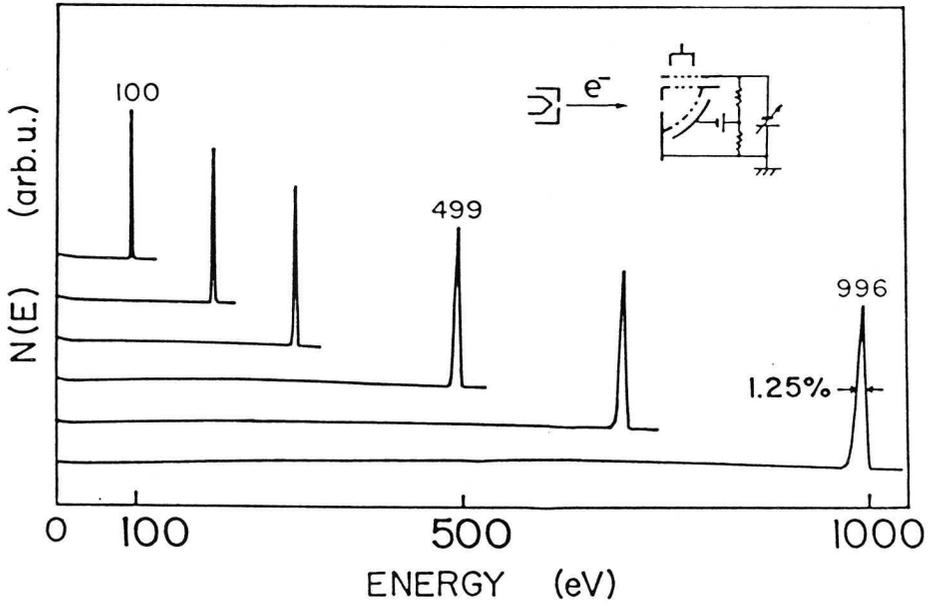


図3-24 改良した非分散型バンドパスエネルギー分析器のバンドパス特性

3-4 結 言

以上、イオン誘起二次電子の研究に不可欠な、低エネルギー角度分解測定を試料のまわりを回転移動することによって行なうための、コンパクトな非分散型分析器の開発について述べた。分析器は、小検出立体角 ($\pm 2^\circ \sim \pm 3^\circ$) の平行阻止電場型のフィルターを用いることと、微弱信号をチャンネル型二次電子増倍管で増巾することを基本方針とした。まず最初にグリッドの開口径に注意し、また増倍管に出力電流の大きいものを用いれば、ハイパスフィルター型の平行阻止電場分析器で、200 eV以下 ~ 1 eVまでの低速電子を0.1 eV以下の相対精度で測定し得ることが示された。

さらに、これを表面状態の確認のためAESにも用いるとき100 eVを越えるピークの検出が困難となった。これは、ハイパスフィルター特有の S/N の問題及びチャンネル型二次電子増倍管の特質に起因することが考えられる。

そこで低エネルギー電子の測定、及び数100 eV程度までのAES測定も行なえる実用上より望ましい性能をもつ分析器を、先の分析器のバンドパス化により開発することを試みた。その過程で、ローパスフィルターの次にハイパスフィルターを置くほうが、その逆より優れていることが分かった。さらにローパスフィルターを円筒状にし、そのRowland 円に試料を置くことにより、分解能を向上させて、実用的な非分散型のバンドパスエネルギー分析器を完成した。この分析器は、高分解能でも高感度でもないが、後段加速を行わずに低速のエネルギー角度分布を測定し、尚且つ、AESにも使用できるという低速二次電子の研究に適した性能を兼ね備えている。

第4章 Ar^+ および O_2^+ イオンビーム照射による Al からの二次電子放出

4-1 緒 言

イオンビーム照射によって放出される二次電子は、次章で詳しく述べられるように、それ自身のエネルギー角度分布によって特徴づけられる。とくにここで問題とするポテンシャル放出による二次電子の生成機構を調べるにはエネルギー分布の正確な知見が不可欠となる。ところがこの二次電子のエネルギー分布については、Hagstrum (1954) の先駆的研究を除いては殆んど報告されていない。

一方、ポテンシャル放出については、イオン中性化分光法 (INS) との関連で最近関心が高まって来ており、二次電子のエネルギー角度分布について詳細な知見が強く望まれている。このような測定は単にポテンシャル放出における二次電子の生成構造の解明のみにとどまらず、第1章で述べたオージェ中性化過程、オージェ緩和過程、共鳴イオン化過程などの基礎過程を理解する上で重要な役割を果たすものと期待される。

そこで本研究では、特定の放出角に対する二次電子のエネルギー分布を測定することを計画し、 Al 試料について先ず 0.7 から 3 keV のエネルギーの Ar^+ イオンビームを用いて二次電子の収率ならびにエネルギー分布を測定した。さらに活性ガスによる二次電子放出に対する enhancement を調べる目的で O_2^+ イオンビーム照射に対する同様の測定を行った。実験を遂行する上で最も重要な役割を果たすと考えられる平行平板阻止型の小型エネルギー分析器については、第3章で詳しく述べたので本章では割愛する。

4-2 実 験

測定系の概略図及び外観写真を図4-1の(a)と(b)に示している。イオン銃、エネルギーアナライザー、電子銃は同一平面上で試料回転軸を中心として互いに約 73° の角度をなして配置されている。また、二次電子収率を測定するため図のように半径 50 mm の半球形銅製コレクターを設けた。試料台は図において紙面に垂直な軸のまわりに 360° 回転できる。但し、マニピュレーターの目盛を合わせたときバックラッシュにより $2 \sim 3^\circ$ の誤差をもつ。

イオン銃の動作にあたっては、 5×10^{-5} Torr 程度のガス導入を行ない、数 μA のビーム強度が得られ、電流安定度は試料電流のモニターより 2% 以内の変動に抑えられていることが確かめられた。電子銃は CRT 用のものを陰極を W フィラメントに改造し、負荷電流をモニターして安定化を行ったものを用いた。

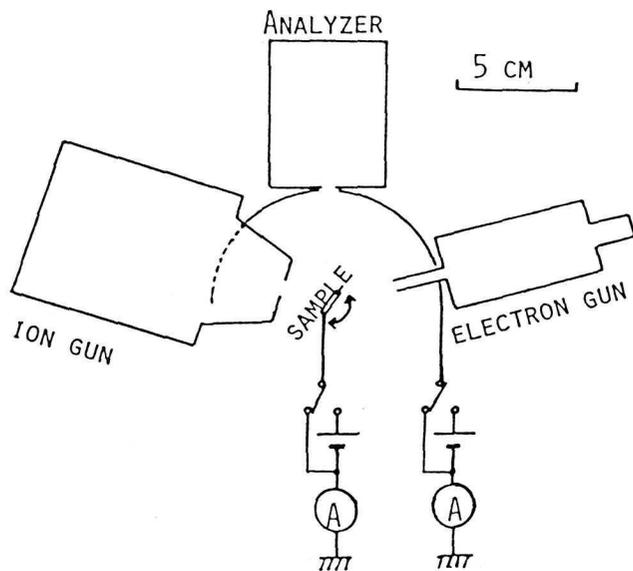
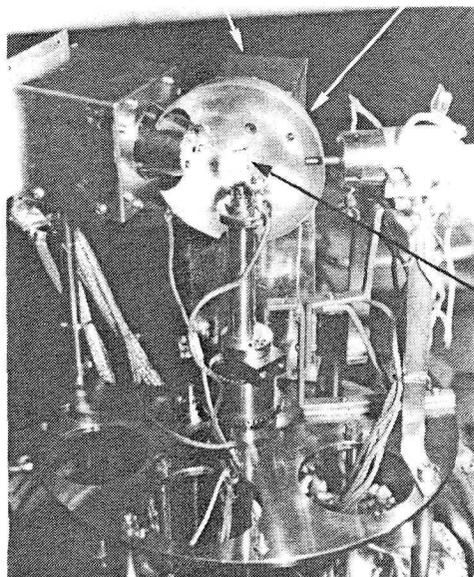


図4-1(a) 実験原理図、イオン銃、アナライザーおよび電子銃は紙面と同一面上に設定されており、試料は紙面に垂直な軸のまわりに 360° 回転する。

エネルギー分析器

コレクター

イオン銃



電子銃

試料

図4-1(b) 装置外観写真

真空排気は図4-2に示されている系統図に従って行っている。荒引きをソーブションポンプを経由してロータリーポンプでおこない、その後ソーブションポンプ、イオンポンプ、チタンサブリメーションポンプによって排気およびベーキングを行い、 10^{-9} Torrの真空

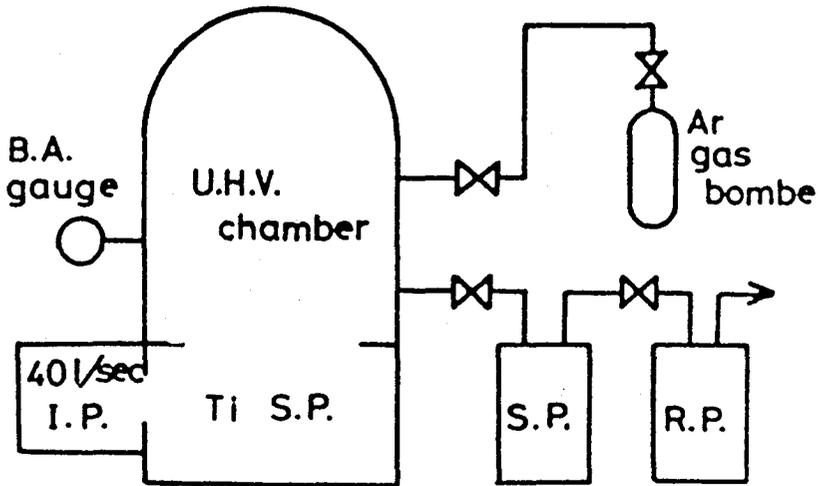


図4-2 真空排気系の構成

を得ている。又、Arガスは純度99.999%のものを用い可変リークバルブを通して導入した。

二次電子収率の測定は、図4-1において、先ずコレクターに+2.25Vを印加してコレクターに到達した電子をすべて捕えることにしておき、試料に+4.5V印加したときとアース電位にしたときのコレクターに流れる電流の差でもって二次電子の全電流とした。又、入射ビーム強度は試料に+4.5Vを印加したときに試料に流れ込む電流を入射ビーム電流とし、これをもとに収率を求めた。

エネルギー分布の測定は、コレクターをアース電位にし、変調周波数は1kHzにして行った。又、オージェスペクトルの測定は図3-6で示した同期増巾器の検出周波数を変調周波数の2倍にして行い、変調周波数は500Hzにした。この測定に用いた機器を図3-6に従って下に記しておく。

E₃ ; +5~-300Vスキャナー

(osc.+counter+DAC+shunt type op. power supply)

E₄ ; FLUKE 415B

発振器: KIKUSUI ORC-44

同期増巾器：NF回路ブロック LI572A

絶縁変圧器：タムラ TKS-10

検知器：MURATA EMS-6081B

4-3 結果及び考察

実験は試料に化学研磨(リン酸3：硝酸1：水1、90°C)した99.99%多結晶Alを用い、Ar、O₂の2種の雰囲気中(4×10⁻⁵Torr)で行なった。ただしガス導入系が1系統であるため、Arにこの導入系を用い、O₂は大気圧まで導入してから排気する方法を用いた。従ってO₂の場合はベーキングを行なわなかった。

図4-3～図4-6にAr、O₂雰囲気各々について、入射イオンエネルギーE_pを変化させたときの、イオン誘起二次電子のエネルギー分布と収率の変化を示す。特にエネルギー分布の変化を明確にするため、図4-8、図4-9にエネルギーに対する変化を示す。

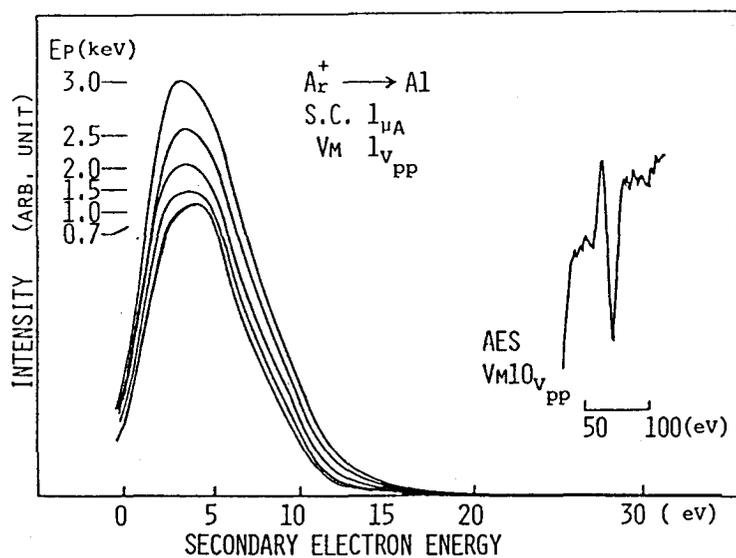


図4-3 Alより得られたイオン誘起二次電子スペクトル、図中のオージェスペクトルから清浄な表面が得られていることがわかる。

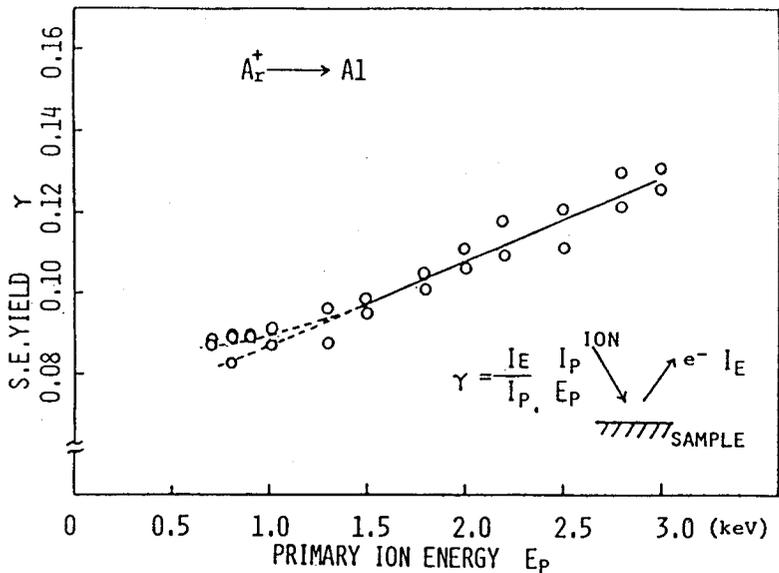


図4-4 Alの二次電子収率の入射イオンエネルギー依存性

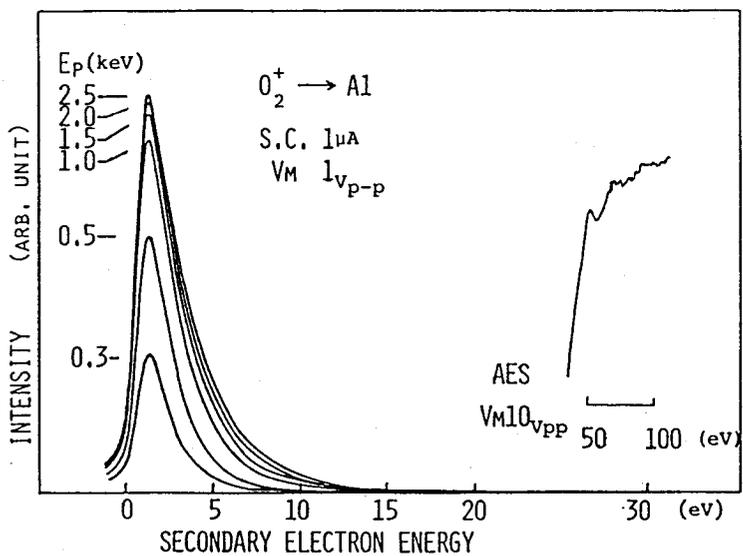


図4-5 酸素イオンビーム照射による二次電子スペクトル、図中のオージェスペクトルより表面が酸化されていることがわかる。

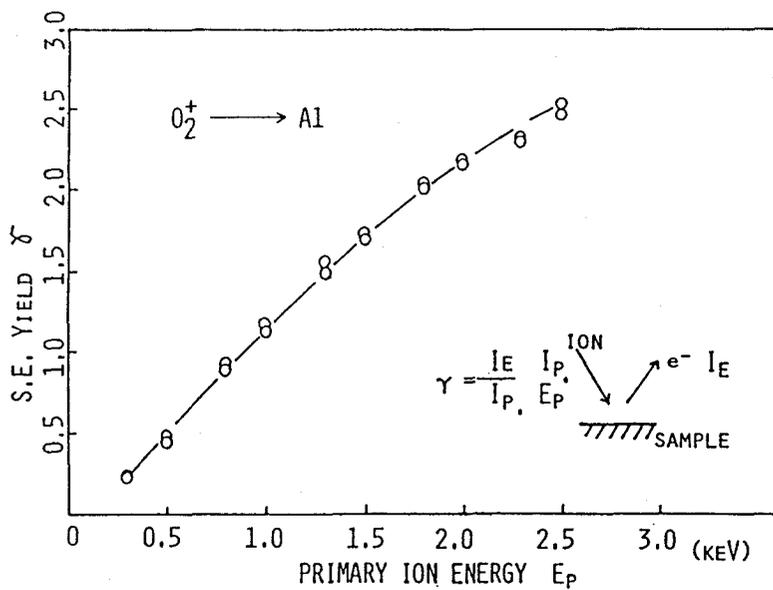


図4-6 酸素イオンビームによる二次電子収率の入射イオンのエネルギー依存性

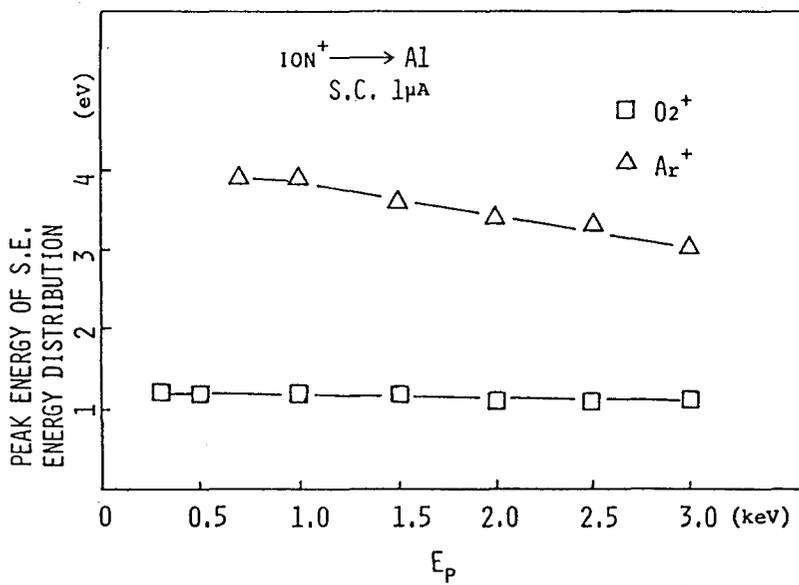


図4-7 二次電子のエネルギー分布のピーク位置の入射イオン (O_2^+ 、 Ar^+) エネルギー依存性

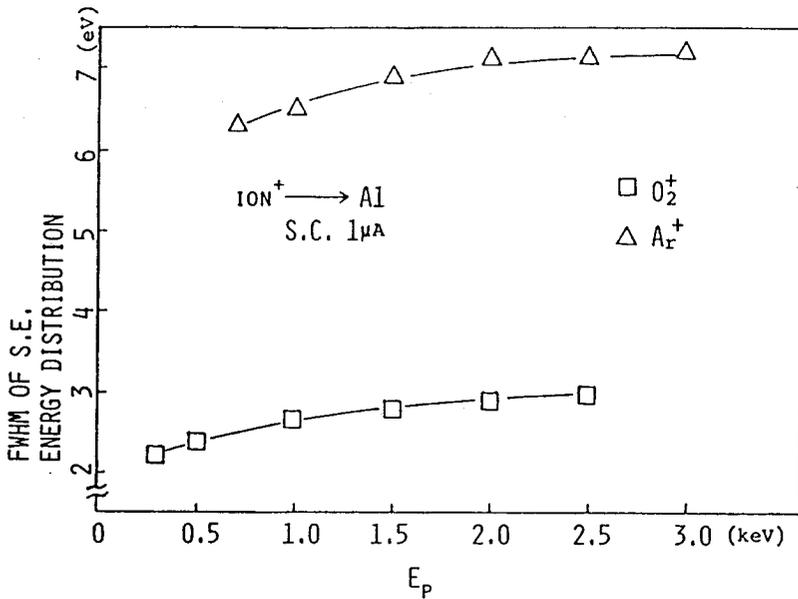


図4-8 二次電子のエネルギー分布の半値巾の入射イオン (O_2^+ 、 Ar^+) エネルギー依存性

オージェスペクトルより O_2^+ の場合は表面に酸化アルミニウムがあり (ピークエネルギー 50 eV)、 Ar^+ の場合は金属アルミニウム (ピーク 70 eV) が表面に現われていることがわかる。(図4-5、図4-3)

各雰囲気エネルギー分布、収率の振舞を比較すると、 O_2^+ の二次電子エネルギー分布は入射エネルギーによってあまり変化していないのに対し、 Ar^+ の場合は形が変化し、ピーク位置の変化がみられる(図4-7)。図4-8より半値巾は入射エネルギーが小さくなると総じて小さくなる傾向をもつ程度で大きな変化はない。

二次電子収率に関しても、 Ar^+ は O_2^+ の場合と異なっている。 Ar^+ に比べ O_2^+ のほうが絶対値が1桁ほど大きい。(Ferron et al. 1982)。また入射エネルギーの変化による収率の変化は、 O_2^+ のほうが Ar^+ より大きい。最も異なる点は、 Ar^+ の場合 1 keV 付近以下のエネルギーで収率が一定になろうとする傾向があることである。これは、高エネルギー側の曲線の傾きからも明らかである。 O_2^+ の場合は、低エネルギー域までは原点を通る直線上にあるのに対し、 Ar^+ の場合は明らかに原点をはずれエネルギー 0 でも有限の値 (0.06 ~ 0.07) をとる直線上にある。

この Ar^+ の収率の性質は第1章で述べたイオン誘起二次電子特有のポテンシャル放出によ

るものと理解できる (Arifov 1969, Klein 1965)。

また、Kishinevsky (1973) のポテンシャル放出の定式

$$r = 0.2 (0.8 E_i - 2 \phi) / E_f \quad (4-1)$$

E_i : 入射イオンのイオン化エネルギー

ϕ : 金属の仕事関数

E_f : 金属のフェルミエネルギー

によれば、 $E_i = 15.76 \text{ eV}$ 、 $E_f = 11.6 \text{ eV}$ 、 $\phi = 4.0 \text{ eV}$ として $r = 0.079$ を得る。

Baragiola (1979a) の提案した経験式

$$r = 0.032 (0.78 E_i - 2 \phi) \quad (4-2)$$

によれば、 $r = 0.137$ となる。図 4-9 に高エネルギー中心の測定ではあるが、Baragiola (1979a) の測定結果を示す。また、Arifov (1968) によるポテンシャル放出の収率 r_p の仕事関数依存性のデータ (図 1-2 参照) も、図 4-7 の結果を支持していると言える。

図 4-3 と図 4-5 とを比較すると $A r^+$ での二次電子エネルギー分布のピークエネルギーの変化は、ポテンシャル放出の領域からカイネティック放出が大きくなる領域への移り変りと関連しているものと思われる。

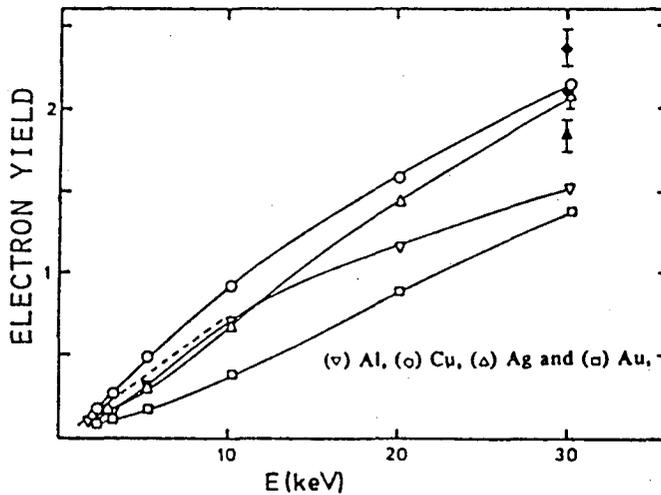


図 4-9 種々の金属試料における二次電子収率の入射イオンエネルギー依存性 (Baragiola 1979a)

表面状態の影響を調べるため、ベーキングを行って 10^{-8} Torrの真空にしてからAr 雰 囲気を導入し(4×10^{-5} Torr)、 Ar^+ イオンを照射開始とともにドーズ量を増加させながらエネルギー分布とオージェスペクトルの測定を行なった。その結果を図4-10 から図4-14に示す。ドーズ量の増加に伴うエネルギー分布の半値巾、ピークエネルギー、収率の変化を図4-15に示す。 O_2^+ に近いエネルギー分布から Ar^+ の場合の分布へとドーズ量とともに単調に変化している。それとともに、オージェスペクトルも50 eVの Al_2O_3 ピークから70 eVの金属Alのピークへと変化している。オージェスペクトルは1.5 keVの電子線を照射して行なったが、試料回転の位置のずれ(4-2節)により別の場所にずれる可能性があり、図4-13のピークはこのために生じた恐れがある。

図4-15で $30 \mu A \cdot min$ の収率が O_2^+ のデータ図4-6よりかなり小さくなっている。これはベーキングによるもの、つまり加熱によって表面の酸素がある程度減ったためではないかと考えられる。このように表面の吸着物の影響などの定量的研究が必要で、オージェ分析などによる詳しい測定を行なうことが望まれる。

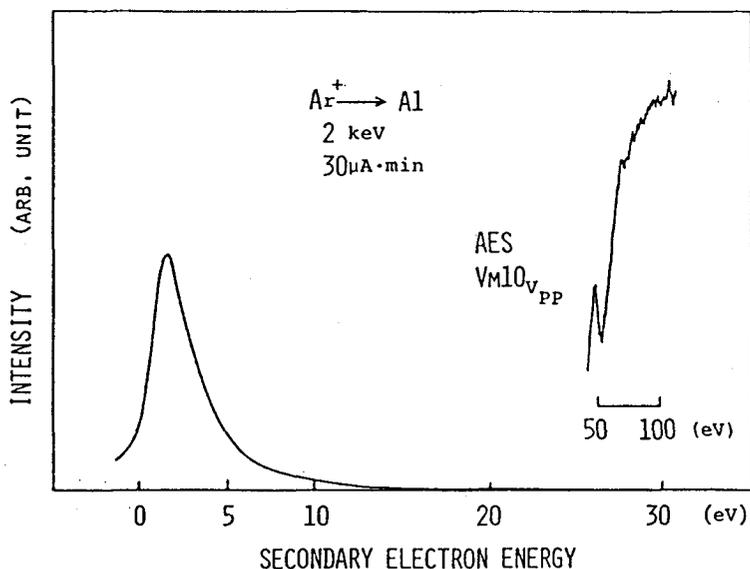


図4-10 Ar^+ イオン照射によるAlからの二次電子のエネルギー分布。
図中のオージェスペクトル(50 eV)より表面が酸化されていることがわかる。

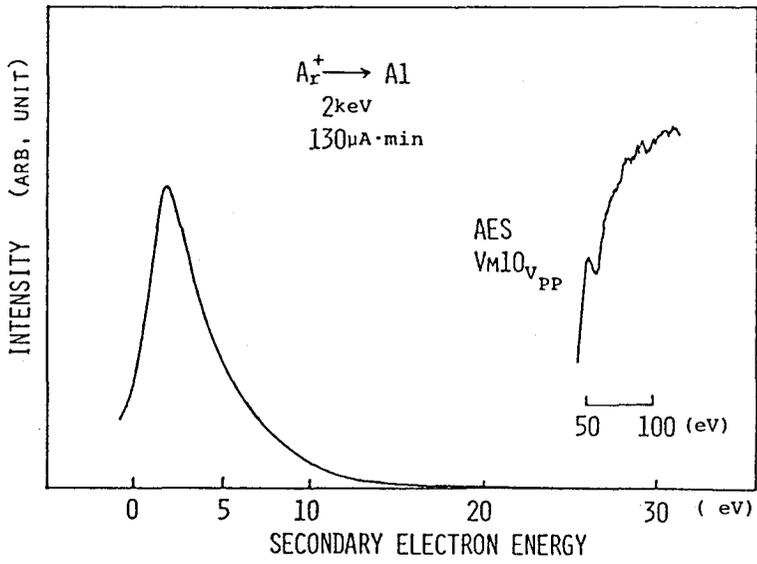


図4-11 Ar^+ イオン照射によるAlからの二次電子のエネルギー分布

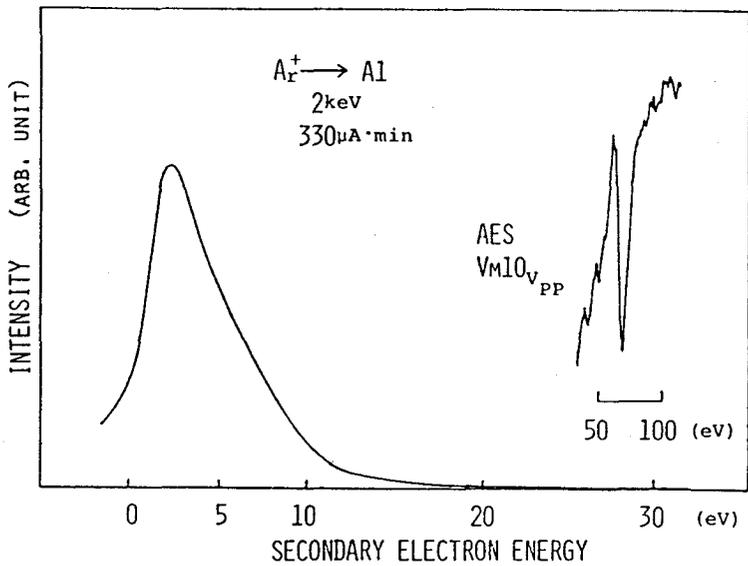


図4-12 Ar^+ イオン照射によるAlからの二次電子のエネルギー分布
 (スパッタリングより清浄面が得られつつある)

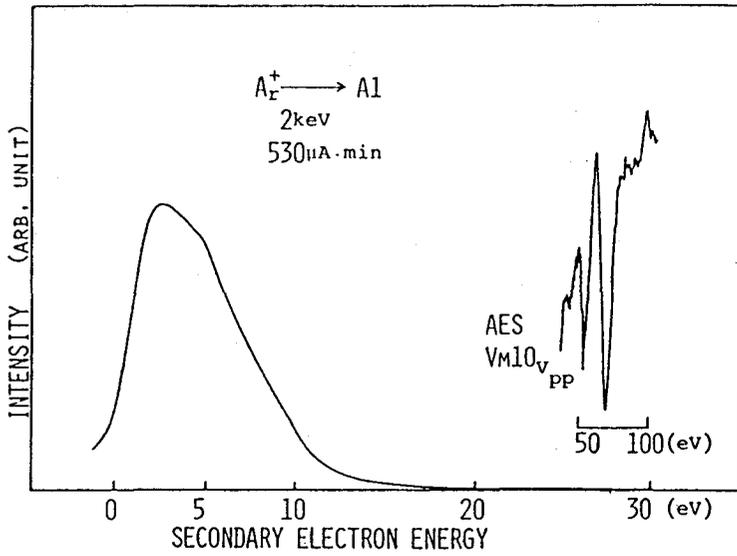


図4-13 Al表面からの二次電子のエネルギー分布、ポテンシャル放出を示す分布へ移りつつあることがわかる。

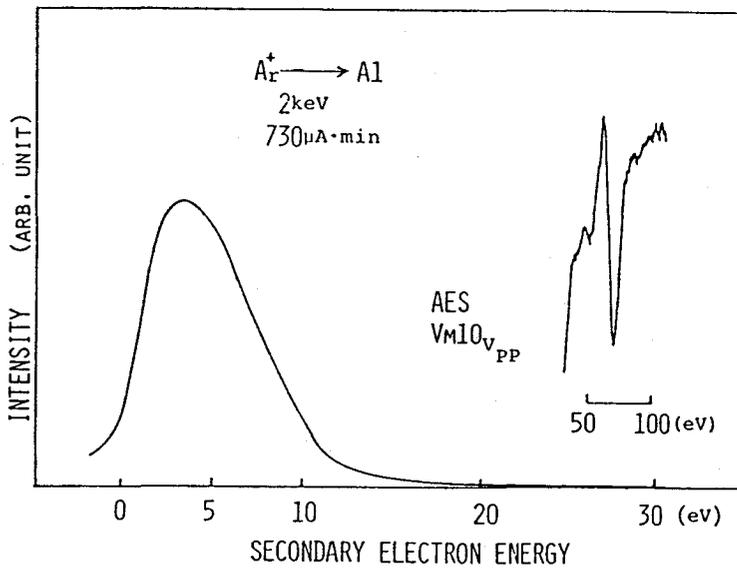


図4-14 清浄なAl表面からの二次電子のエネルギー分布

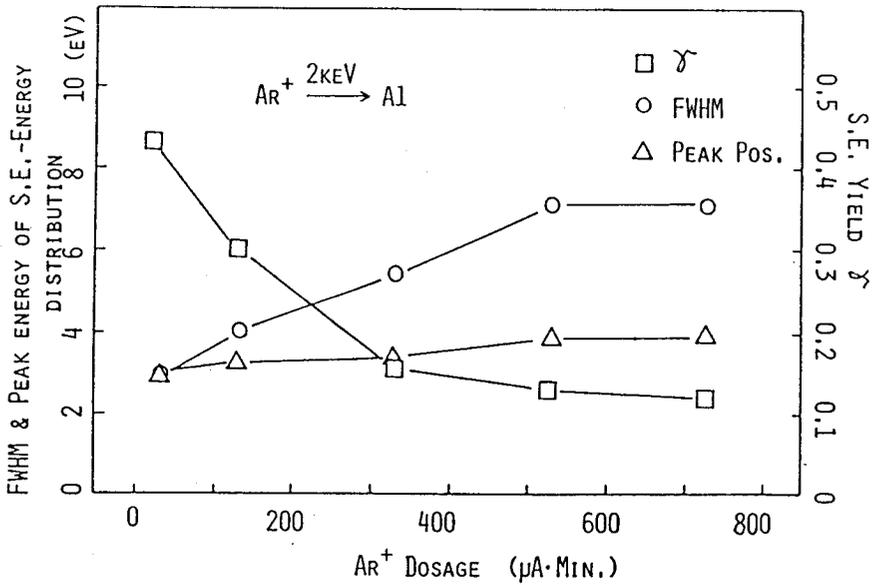


図4-15 二次電子のエネルギー分布のピーク位置と半値中および収率の Ar^+ イオンのドーズ量に対する依存性

Ar^+ での測定は真空度を 4×10^{-5} Torrにして行なった。この真空度での Ar の Al に対する付着の速さは、1個の Al 原子当り 3×10^{-2} 個/秒である。ただし初期付着率は Ti に対する 5×10^{-4} を用いた。他の残留ガス 10^{-8} Torrに対して初期付着率1として同様に求めると 1.5×10^{-2} 個/秒である。一方 Ar^+ ビームの電流密度がほぼ $1 \mu A/cm^2$ であり、 Al に対するスパッタリング収率が $1 keV$ で1程度であるから、 Al 原子1個当りのスパッタ速度は 1×10^{-2} 個/秒となり大体同じオーダーである。付着率は過大評価していると思われるので、金属 Al の表面が作られ得ると考えられる。オージェ スペクトルの結果からは金属 Al の面が表われていると考えられる。しかし表面の清浄さについて検討の余地が残っており、今後差動排気型のイオン銃を用いて超高真空での研究が望まれる。

なお、本研究で用いた試料と同様な準備を行なった Al 試料を Ar^+ スパッタを繰り返し行なった後も、オージェ分析により酸素が検出され、融点近くまで加熱した後にはじめて検出されなくなることも見い出されており、今後 Al 清浄面で実験を行なうには不純物分析、フラッシングを行なうことや、試料を選択することが必要であると思われる。

4-4 結 言

以上、 Ar^+ イオン衝撃下の Al からのポテンシャル放出及び酸素イオン衝撃による二次電子放出の増加に関する知見を得るため、二次電子収率と特定角でのエネルギー分布を 0.7 ~ 3 keV の入射エネルギーに対して第 3 章で述べた小立体角平行阻止電場型分析器を用いて測定した。その結果、 Ar^+ イオン照射下での二次電子収率に対するポテンシャル放出の寄与が 0.07 ~ 0.08 であることが分かった。この結果は、報告されている他の実験結果と一致し、また、Kishinevsky (1973) の現象論的理論式による値とよく一致した。また、同時に測定したエネルギー分布にも、入射エネルギーが低くなるにつれ、ポテンシャル放出特有の低エネルギー側のピークの減少に伴うピークの高エネルギー側へのシフトが見られた。一方、酸素イオン衝撃下では対照的に 1 keV 以下の低入射エネルギー域においてもまだエネルギーに比例した依存性を示し、入射イオンの運動エネルギーに強く依存するという意味でカイネティック放出的であり、且つその絶対値は Ar^+ イオン照射の場合より 1 桁大きい (Ferron et al. 1982)。また、エネルギー分布の入射エネルギー依存性も、 Ar^+ イオン照射量を増して清浄表面に移って行く際、Al の LVV オージェピークで見る限りまだ清浄化が進んでいないうちに収率が急に変化し、遅れてエネルギー分布が変化することが見い出され、表面の酸素濃度の制御により新たな知見が得られる可能性が示唆される。今後、酸素オージェスペクトルの検出も可能な分析器を用いてより正確な実験条件の設定が望まれる。

第5章 イオン誘起オージェ電子の放出角依存性 および表面組成変化の影響

5-1 緒 言

Ar^+ イオン等、比較的重いイオンをMg、Al、Si等に照射した場合に放出されるイオン誘起オージェ電子がどこで生成されるかという基本的な問題については、多くの研究が行なわれているにもかかわらず、未だ定説が確立されたとは言えない現状であることは第1章で述べた。オージェ電子の生成場所は大きく分けて二つ考えられている。即ち一つは、固体表面層内でイオン入射によってひき起こされた試料原子の衝突カスケードの拡がる範囲(Mischler et al. 1984, Vrakking, Kroes 1979)、もう一つは固体表面層外でスパッタされ飛び出した原子から(Andreadis 1983, Saiki 1982)である。しかし、Benazeth のデータ(図1-10)でも明らかなように、オージェスペクトルは二つの部分、即ちatomic-like peakとbulk-like shoulderに分けて考えるのが妥当であり、前者はその鋭い分布から、固体のバンド形成に寄与しない孤立原子に近い状態の原子から放出され、後者はその分布が電子線励起のものに近い広い分布であることから、バンド形成に寄与する原子から放出されたと考えられる(Thomas, 1980)。この考え方を推し進めた研究には、入射角依存性を調べたもの(Andreadis et al. 1983)と、放出角依存性を調べたもの(Saiki, Tanaka 1984)があるが、前者はその実験においてイオン銃とCMAを固定したまま用いながら後者の報告した顕著な放出角依存性を考慮していないため、若干説得力に欠ける。それに対し、後者は現在までのところ最も明確な情報をもたらしている。即ち、bulk-like shoulderは、cosine 則に近い振舞を示すことから、固体内部で生成したものと考えられ、atomic-like peakは、ほぼ球状分布をしていることから固体外部へ飛び出した原子から生成されたものと考えられる。しかしMischlerら(1984)は独自のエネルギー分解型角度分布測定により、atomic-like peakもまた、球状分布よりcosine分布に近いと報告しており、混沌とした状況であり、詳細な実験を積み重ねる必要がある。

また、イオン誘起オージェ電子放出の大きな課題に、化合物や合金での化学的効果や組成の影響が挙げられることについて、第1章で触れた。Hirakiら(1979)によって得られたSi化合物に対するSiの微分オージェスペクトルには確かに変化がみられるが、ピークのシフトはみられず、atomic-like peakとbulk-like shoulderに対して考えるなら、それぞれの寄与が変化しているとも解釈できる。また、Hennequinら(1

984)による合金の研究においては、このatomic-like peakとbulk-like shoulderの区別を明確に行なっておらず、また選択スパッタリングがあるという報告のある試料を用いながら、選択スパッタリングによる表面組成の固体内部とのずれに対する考慮も不足している。このような現状から、化合物や合金における表面組成の固体内部組成からのずれが、atomic-like peakとbulk-like shoulderにどのように影響するかを調べるのが求められると言えよう。

本研究では、以下二つの観点から研究を進めた。即ち、atomic-like peakとbulk-like shoulderに対するオージェ電子が、どこで発生したものかを確認するための角度分解測定をAlにArイオンを照射した場合と、電子線を照射した場合について行なった(5-2節)。さらに同じくatomic-like peakとbulk-like shoulderに対する、合金表面組成の固体内部組成からのずれの影響を、選択スパッタリングの報告されている(Betz, Wehner 1983) Al-Mg合金、単体Al及び単体Mgに照射し、その場測定を行なうことによって調べた(5-3節)。

5-2 Al 試料におけるイオン誘起オージェ電子放出角度依存性

5-2-1 実 験

実験装置は、第4章で用いた超高真空装置内に角度分解測定が可能なシステムを新たに組み込んで行なった。イオン銃は、第2章で述べた新しく開発した低速イオン銃を用い、エネルギー分析器は、第3章で述べたバンドパス化した小立体角非分散型分析器を用いた。全体の模式図を図5-1に示す。上が平面図、下が正面図である。

試料は、中心軸上にある鉛直の回転軸をもつ台の上に置かれ 360° 回転できる。イオン銃は水平面に対し上から 45° の角をなして設置されている。また、電子銃はモノクロームブラウン管用のものを流用し、二組の偏向板付加し、ステンレス製パイプ状のハウジングに入れたものを用いた。陰極はタングステンフィラメントに交換してある。

この電子銃は、イオン銃とは逆に水平面に対し下から 45° の角度で設置されている。エネルギー分析器は、試料台と同じ鉛直軸を回転軸とするアームに固定され、水平面内を矢印に示すように試料を中心として 90° 回転し、角度分解測定を行なうことができる。また試料台のまわりには、図中でシェードを施した部分として示されている半径50mmの銅製の半球形コレクターが設けられており、二次電子収率の測定を行なうことができ、また試料まわりの電界の遮蔽も兼ねている。コレクターは実際には収集効率や遮蔽効果を上げるため、図5-1にも明らかなように、半球より幾分か大きく被っている。コ

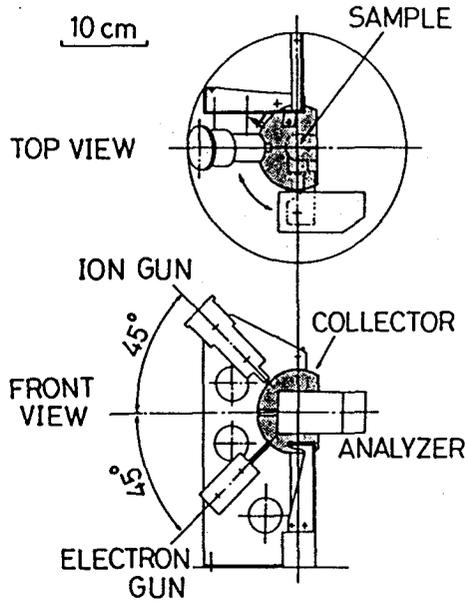


図5-1 実験配置図

レクターは鉛直に立てられた基板の上に取り付けられ、前後の位置調整等が行ない易い構造となっている。

図5-2に装置の主要部の写真を示す。上部に第2章の図2-2に示した電子衝撃型の低エネルギー用イオン銃が見え、エネルギー分析器をはさんで下部に電子銃が分析器のアームの一部隠れて見える。そのアームが中心の試料台の軸と同一軸になっていることがわかる。中央の半球型コレクターの中に白く見えるのが、試料の反対側に取りつけたビーム位置確認用の蛍光板である。コレクターに設けられたスリット越しにエネルギー分析器の入射開口が見えている。写真から分かるように、エネルギー分析器の検出系は、微小信号を検出するため十分に遮蔽を施してある。また、イオン銃に長いベローズが伸びているが、これはこのイオン銃の引き出し開口径が2.5 mm ϕ であること及びイオン化室を容易に密閉できることに着目し、イオン化室に直接ガスを導入し、引き出し開口を差動オリフィスとして一段の差動排気を行なえるよう改造を行なったものであるが、ここでは用いられておらず、通常雰囲気導入により動作させた。

実験に用いたA1試料は、多結晶の純度99.995%のものをエメリー紙やバフによる機械研磨、化学研磨及び電解研磨を組み合わせ、平坦かつ鏡面となるように仕上げ

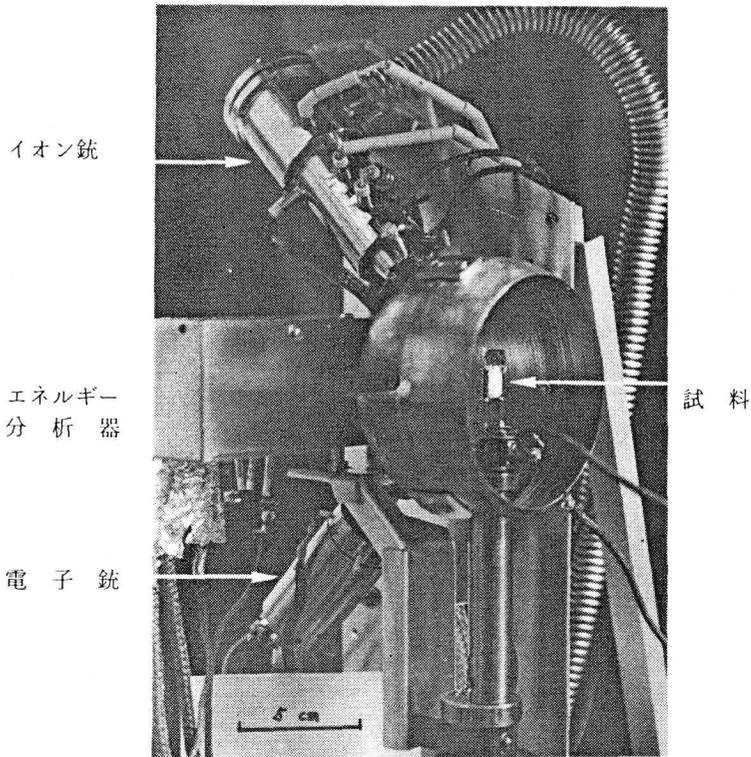


図5-2 実験装置の外観写真

たものである。すなわち Al は軟いため、機械研磨によって平坦化を行なうと研磨剤粒子が埋め込まれてしまう。このため以下のように化学研磨を併用して、研磨剤粒子を残さないようにした。以下に研磨条件を示す。

流水中でエメリー紙により # 1 2 0 0 まで研磨

↓

化学研磨^{*})

↓

流水中でエメリー紙により # 2 0 0 0 で研磨

↓

アルミナ粉末 0.3 μm (# 4 0 0 0) で光沢が出るまで研磨

↓

化学研磨^{*}) (粒界が明瞭になる程度)

↓
アルミナ粉末 0.3 μm で軽く研磨

↓
電解研磨^{+) (電流が減り、薄膜がはがれて完成)}

但し、

*) 化学研磨:

$H_2SO_4 : HNO_3 : H_2O = 10 : 1 : 1$ 90°C

+) 電解研磨:

$C_2H_5OH : HClO_4 = 4 : 1$ 5°C以下

電圧 10~20V 電流密度 ~0.5 A/cm²

陰極: Al

測定前に 10⁻⁹ Torr 台までベーキングにより排気した後、5 × 10⁻⁵ Torr まで Ar ガスを導入し、イオンポンプを止め、チタンサブリーメーションポンプを充分活性化した状態でイオン銃を動作させた。

更に充分な Ar⁺ イオンの照射によりスパッタクリーニングを行なった。その表面の通常のオージェ電子スペクトルを図 5-3 に示す。金属 Al の LVV のピークが強く出ており、8 倍のレンジでスパッタクリーニングの際打ち込まれた Ar や C, O がわずかに残っているのがわかる程度の清浄さである。測定は、2 keV Ar⁺ イオンビーム照射と 0.5 keV 電子線照射の場合について行なった。

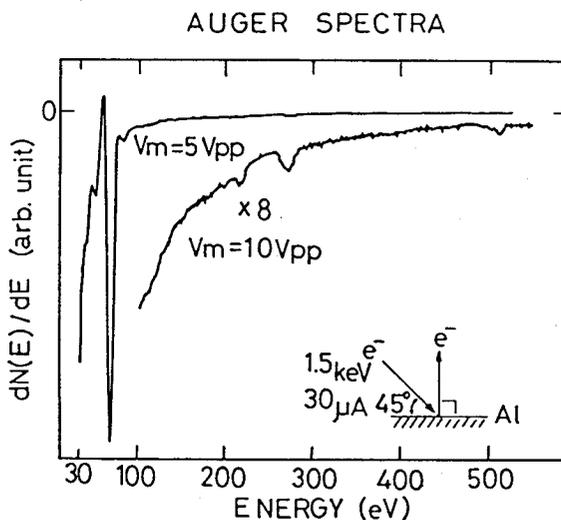


図 5-3 スパッタクリーニングを行なった Al 試料の通常 AES

5-2-2 結果及び考察

Ar⁺ イオン照射の結果を図5-4に示す。2 keV、0.6 μAのビームを試料面法線方向から45°で入射させた時に、入射方向と試料とに垂直な平面内で法線方向から0°、60°、80°の角度方向に放出された二次電子のエネルギー分布である。数eVにピークをもつ二次電子は、2 keVの比較的エネルギーの高いイオン衝撃のために生じたものではほとんど零になるが、二桁感度を上げて測定すると、60 eV付近にイオン誘起オージェ電子特有の鋭いatomic-like peakと、その低エネルギー側に二つの小さなatomic-like peakが付随しているのが認められる。また70 eVにかけてbulk-like shoulderがあることが、atomic-like peakとの間のわずかな段の存在からわかる。これらのオージェスペクトルの特徴は、全て既に報告されているものと一致している(Hennequin 1984, Benazeth 1978, Vrakking|1979, Andreadis 1983, Saiki 1984)。各角度のスペクトルを比較検討すると、明らかにbulk-like shoulderがcosine則に近い依存性を示しており、その依存性は20 eV以下の二次電子の振舞にも見られる。一方、atomic-like peakの方は、多少の変化は見られるが、ほぼ一定値のまま残っており、球状分布に近い依存性を示す。この高放出角でのatomic-like peakのわずかな減少は、試料表面の粗さによるものと考えることができる。すなわち、表面すれすれの方向に放出された電子が表面の凸

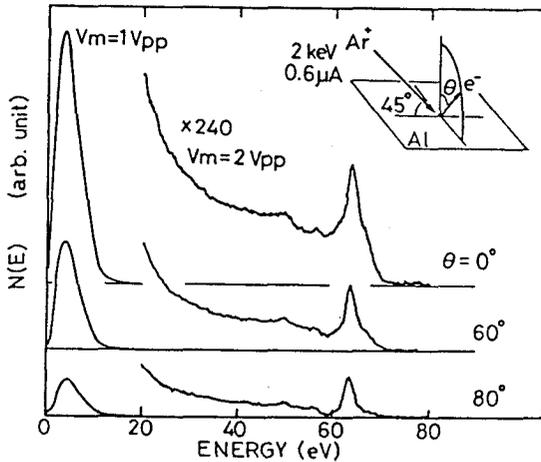


図5-4 イオン誘起オージェスペクトルの放出角依存性

部によって遮られ、エネルギー分析器に到達できないおそれがある。またこれは atomic-like peak に限らず、bulk-like shoulder に対しても同様に影響を及ぼす筈である。従って atomic-like peak と bulk-like shoulder との比をとることによって確かめることができる。Saiki, Tanaka (1983) のデータを見ても、bulk-like shoulder の測定値そのものよりも atomic-like peak との比をとったものの方が cosine 則によく合っている。

また比較のために行なった、同じ試料に対する電子線照射の結果を図 5-5 に示す。500 eV 10 μ A のビームを試料法線方向から 45° で入射させた時に、入射方向と試料に垂直な平面内で法線方向から 0°、50°、70° の方向に放出された二次電子のエネルギー分布である。二次電子はイオン照射の場合と同じく数 eV にピークをもつ比較的鋭い分布をしているが、30 eV 付近のエネルギーでもまた、ある程度の強度をもち多少広がっている点や、10 eV 付近にプラズモンに関連すると考えられている hump が見られる点が前の結果と異なっている。30 eV 以上の部分の感度を 20 倍に上げると、60~70 eV にかけて電子励起オージェ電子に通常みられるなだらかに広がったステップ状のオージェ電子のピークがある。そのエネルギー位置は、イオン誘起の場合 bulk-like shoulder と同じである。ステップの強度は、放出角が大きくなるにつ

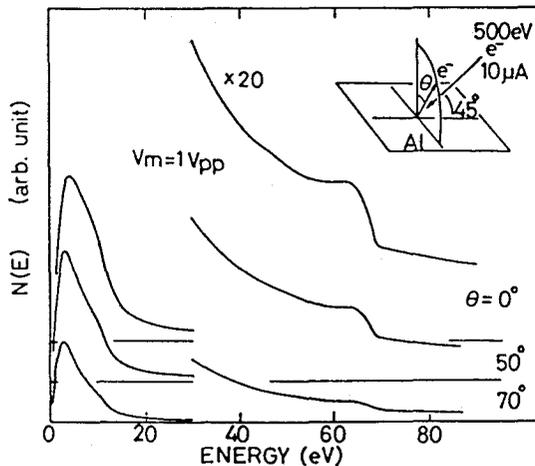


図 5-5 電子励起オージェスペクトルの放出角依存性

れ急速かつ単調に零に近くなる。図には示されていないが、 80° 付近では殆んど平坦であり、ステップは線幅以下で認められなかった。

以上の結果からイオン誘起オージェスペクトルの bulk-like shoulder は、電子励起の場合と同じく固体内部で生成されたオージェ電子に対応し、放出角が大きくなるほど同じ深さからの脱出距離が $1/\cos\theta$ に比例して長くなるため途中での散乱が起こりやすく、強度が cosine 則に近い振舞をすると考えられる。一方 atomic-like peak と bulk-like shoulder の強度成分の目安に関して、後述する Si の場合 (図 5-7) は明瞭にエネルギー位置が異なることから区別できるが、Al や Mg では区別が難しく、高分解能測定 (Saiki, 1984) を行なうか、或いはバックグラウンドの外挿と bulk-like shoulder の分布の仮定をして実験値に一致させるという煩雑な方法 (Mischler 1982) がとられている。しかしこの測定から図 5-4 を見ると 80° のスペクトルでは、atomic-like peak の主ピークのすぐ低エネルギー側の 59 eV 付近に存在するスペクトルの極小値がほぼ零に近くなっており、電子励起オージェ電子の場合、 70° でわずかに残っているだけで 80° では線幅以下でステップが見られなかったことから、より簡単にこの極小点の値を bulk-like shoulder の相対変化の目安とすることができると考えられる。

勿論、放出角の大きいオージェスペクトルを atomic-like 成分の基準とする定量解析もコンピュータを用いる処理により行なうことが可能であるが、表面の粗さの影響を十分に把握できなければ、まだそこまでの定量評価には耐えないと考えられる。

5-3 Al-Mg 試料におけるイオン誘起オージェ電子への表面組成変化の影響

5-3-1 実験

この実験においては、Al-Mg 合金、単体 Al、単体 Mg の三種類の試料を同じ条件でその場測定する必要から、試料移動機構の完備した前述の (第 2 章) 超高真空オージェマイクロプローブ JAMP-3 を用いることにした。イオン銃は、第 2 章で述べた新たに開発した超高真空差動排気型イオン銃を取り付けて用いた。このイオン銃は、イオンビームを試料面上で $\sim 400\ \mu\text{m}$ に絞ることができる。このビーム径は、JAMP-3 に内蔵されている分析用 CMA を用いるのに充分小さなものである。イオンビームは、試料法線に対しほぼ 51° の角で入射する。試料から放出された二次電子は、CMA に試料法線方向から見ると 30° から 80° 付近までの放出角の範囲で入り、分析・検出される。従ってイオン誘起オージェ電子のようにそのスペクトルが放出角に強く

依存する(図5-4)信号をCMAで分析する場合、その測定されるスペクトルは、各々の放出角での電子のスペクトルが広い検出角にわたって積分されたものになっていることに注意しなければならない。例えばAndreadis(1983)が行なったように、CMAとイオン銃を固定しておいて、試料のみを回転させてイオンビームの入射角を変えた測定がこれにあてはまり、CMAの入射口への有効検出の補正を行なっても放出角依存性を取り除くことはできず、依存性を議論したことはない。

CMAは、AES等では通常、微分法により $d(E \cdot N(E))/dE$ スペクトルを得ることが多いが、 $E \cdot N(E)$ スペクトルを得る場合、JAMP-3ではいわゆる Beam Brightness Modulation(BBM)法を行なうことができる構成になっている。即ち、入射電子線をblanking coilにより数kHz~数10kHzで断続し、CMAからの出力を、同期増幅器を用いて断続位相と同位相で位相敏感検波することにより、高S/Nの $E \cdot N(E)$ スペクトルを得るアナログ電子回路システムを採用している。そこでこのことに注目し、イオン誘起オージェ電子の $E \cdot N(E)$ スペクトルを検出電子回路系に全く変更を加えずに得るため、BBM法を用いることにした。用いた差動排気イオン銃は、第2章で述べたようにコンデンサーレンズ系にアラインメント偏向電極をもっており、これを利用してビームブランキングができる。(図2-9)。例えば、2kVの加速電圧でイオンビーム電流が最大となるようにコンデンサーレンズを効かせて対物レンズ系との間の開口上にビームを絞った状態で、アラインメント偏向電極に電圧を余分に50V加えると、94%のビームを除くことができた。そこで図5-6に示すように、アラインメント偏向電極に3kHz、50V、立ち上がり時間4 μ secの矩形波電圧を重畳することによりイオンビームを断続し、それと同期してJAMP-3の検出系を動作させて、BBM法をイオンビーム照射に対しても行なうことができる。但し、ビーム電流は完全には切れず6%残っているが、これは検出信号強度を理想値から12%減少させるだけで他に大きな問題は生じないと考えられ、また、相対値比較には影響しない。このBBM法をAl-Mg試料に対して用いる前にまず動作確認のためSi試料を用いてテストし、従来多くの報告がある微分法による $d(E \cdot N(E))/dE$ スペクトルとの比較を行なった。その結果を図5-7及び図5-8に示す。図5-7は2keVのAr⁺イオンビームによるオージェ電子の $E \cdot N(E)$ スペクトルをBBM法によって得たもので、図5-8は同じく従来の微分法によって得られた $d(E \cdot N(E))/dE$ スペクトルである。ともに既に報告されているものとよく対応している(Powell 1978, Wittmack 1980, Saiki, Tanaka 1982)。両方を比較すると、

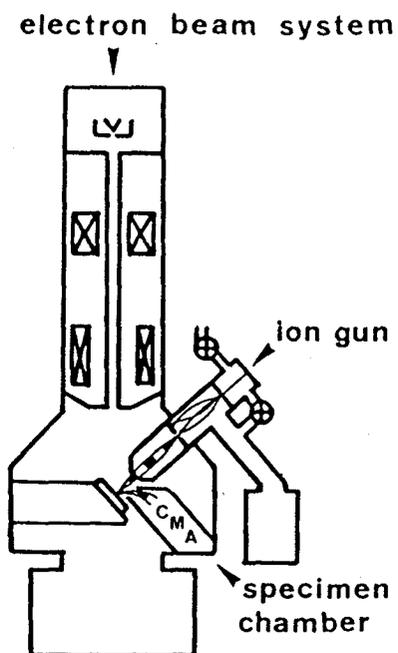


図5-6 JAMP-3を用いたイオン誘起オージェ電子放出の実験配置図
(イオンビームのBBM法)

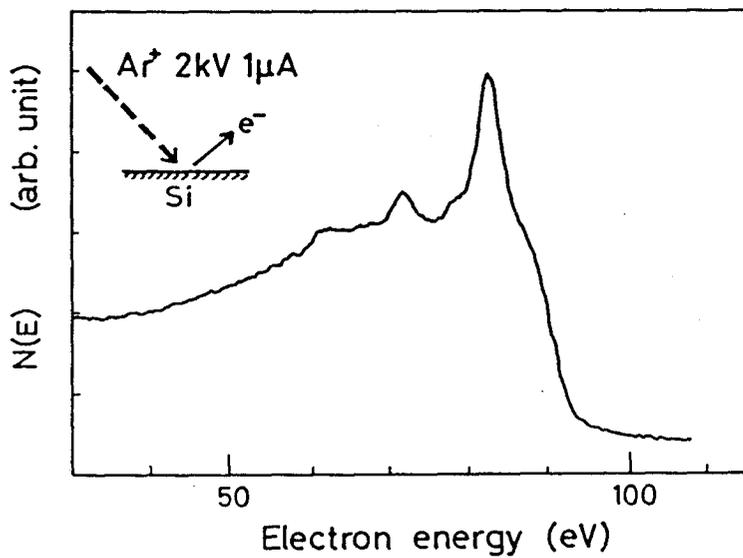


図5-7 Siからのイオン誘起オージェスペクトル(BBM法)

互いによく対応していることがわかるが、 $E \cdot N(E)$ スペクトルの方がより多くの情報をもたらす。例えば、微分スペクトルの方がより多くの情報をもたらす。例えば、微分スペクトルの90 eV付近のピークが、 $E \cdot N(E)$ スペクトルの肩に対応する bulk-like shoulder であり、その上に鋭い atomic-like peak がのっているか

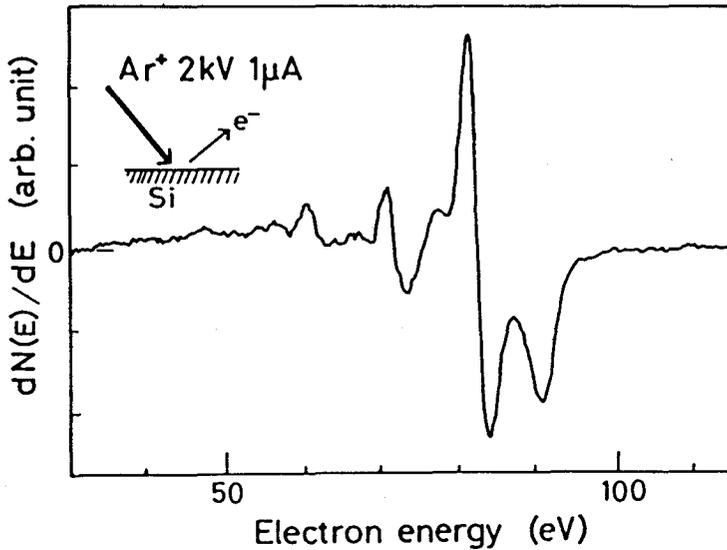


図5-8 イオン誘起オーグジュスペクトルの微分スペクトル(通常の微分法)

は、この微分スペクトルのみからは同定し難い。これがAlやMgのように atomic-like peak と bulk-like shoulder のエネルギー差が更に小さい場合には、微分スペクトルでは高分解能測定でなければ分離が困難であり、 $E \cdot N(E)$ スペクトル上で atomic-like peak と bulk-like shoulder の重ね合わせであることを確認するしかない。

測定に用いたAl-Mg合金は50 wt %の組成多結晶、単一相のもので、比較のため単体Al、単体Mgにも多結晶のものを用いた。また、表面の処理は合金の均一な化学研磨、電解研磨が困難なためAl-Mg、Al、Mgのすべて機械研磨のみとし、パフ仕上げを行なった。測定前に十分なスパッタクリーニングを行ない、測定中の真空度は 10^{-9} Torr台を保った。三種類の試料とも一つの試料台上に取り付けられ、それぞれ試料台を移動することにより、同じ条件で Ar^+ イオンビーム及び電子ビームを照射してその場測定を行なった。

5-3-2 結果及び考察

Ar^+ イオン照射の結果を図5-9に示す。1.5 keV、0.8 μA のビームを試料面法線方向から約 51° で入射させて同じ条件で測定したAl-Mg合金(50 wt%)、単体Al、単体Mgからのイオン誘起オージェスペクトルである。Mgのスケールは、強度が大きいので $1/3$ にしてある。Al、Mgのスペクトルは、既に報告されているものとよく一致している(Hennequin 1984, Vrakking 1979)。またAl-Mg合金は、ピークエネルギーで比較する限り、単体Al、単体Mgのスペクトルの重ね合わせになっている(Viel et al., 1976)。

さて、前節での考察をもとにスペクトルの形からそのatomic-like peak 強度と bulk-like shoulder 強度に注目して検討を試みる。まず、40 eV付近のMgオージェスペクトルのatomic-like peakと bulk-like shoulder、すなわち主ピークのすぐ低エネルギー側の極小点のAlのバックグラウンドからの高さとの比を単

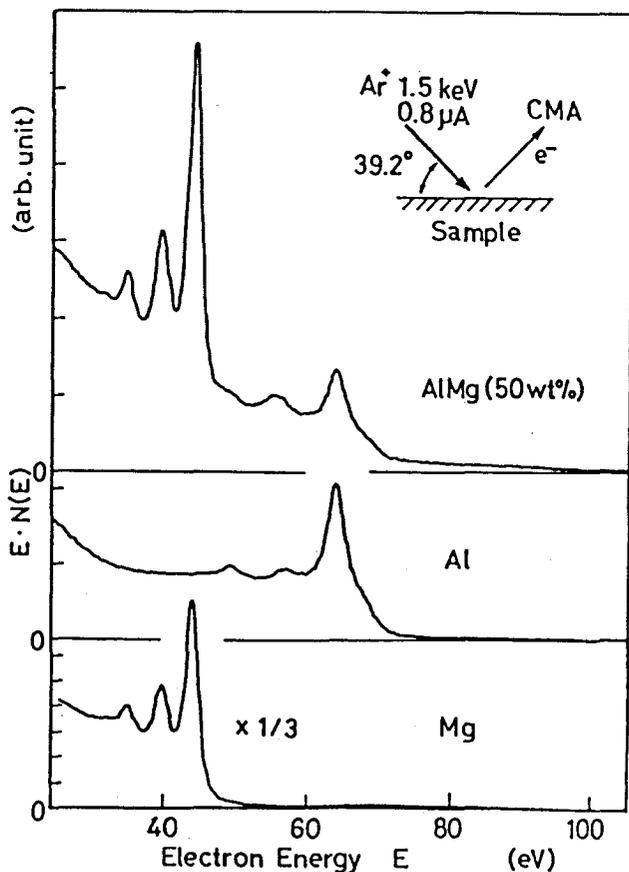


図5-9 Al、MgとAl-Mg合金試料からのイオン誘起オージェスペクトル

体MgとAl-Mg合金で比較すると、Al-Mg合金の方でatomic-like peakの比率が明らかに大きくなっている。一方60 eV付近のAlオージェスペクトルのatomic-like peakとbulk-like shoulderでは、逆にAl-Mg合金の方で単体Alよりもatomic-like peakの比率が小さくなっているのがわかる。

また比較のために行なった、同じ試料での電子線照射の結果を図5-10に示す。同じ三種類の試料で、10 keV 1 μ Aの電子線を試料面に45°で入射させてその場測定した。

Al及びMgのスペクトルは、よく知られている電子線励起オージェ電子の $E \cdot N(E)$ スペクトル(Sekine et al, 1982)とそのエネルギー及び比較的ゆるやかなステップ状の形状とも一致している。Al-Mg合金のスペクトルは、Alのスペクトルの上に小さくMgのスペクトルがのった構造となっている。単体Alのオージェピーク強度とAl-Mg合金の強度を比較すると、明らかに合金のピーク強度は単体の $1/2$ よりかなり大きいことがわかる。一方Mgオージェピークで同様に単体MgとAl-Mg合金とで比較すると、逆に合金でのピーク強度の方が単体の $1/2$ より相当小さくなっている。

このことはAl-Mg合金の組成が47 at %であることから、表面層の組成がかなりAlに偏っているといえる。但しこのようにAESにより化合物や合金の組成を議論する場合は、その組成効果、特に背面散乱電子の効果을考慮せずに単純な比較はできない(Shimizu 1981)がAl-Mgのように原子番号が非常に近い場合この効果は小さく、測定値をそのまま用いても大きなずれはないと考えられる。Al-Mg合金における Ar^+ イオン照射下で表面層にAlが増すことは既に報告されており(Betz, Wehner 1983)、得られた結果と一致する。

Al-Mg合金からのイオン誘起オージェスペクトルの各ピークの成り立ちを図5-11に示す。選択スパッタリング及びそれに伴う表面層でのAlの増加に着目して説明を試みる。まず、図5-9及び図5-10のMgオージェスペクトルのbulk-like shoulderと電子励起のスペクトルとを較べると、両方とも同じように単体のスペクトルに合金内部の濃度を掛けたものより小さくなっている。またAlオージェスペクトルを同様に較べてみると、逆に両方とも同じように合金内部の濃度から期待されるものより大きくなっている。このようにAl及びMgのbulk-like shoulderが電子励起スペクトルと同じような振舞を示していることは、電子励起スペクトルが前に述べたように表面層の組成を表わしていることを考慮すると、イオン照射の場合の表面層でオージェ遷移を起こす確率が、電子線励起の場合のように単体と合金とではほぼ同

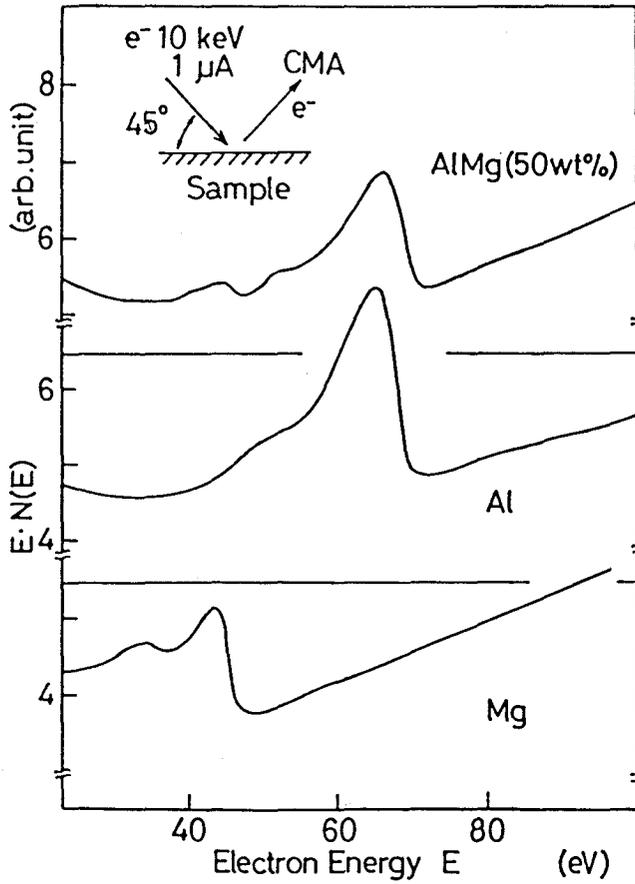


図5-10 Al、MgとAl-Mg合金試料からの電子励起オージェスペクトル

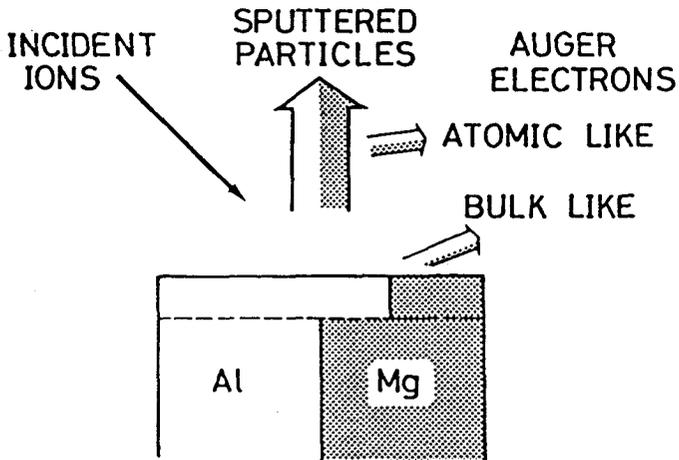


図5-11 イオン照射によって誘起されるAl-Mg表面におけるAl enrichmentとオージェ電子放出

じであることに対応している。このことからさらに、atomic-like peak 強度をスパッタ原子と関連づけて解釈できる。Andreadisら(1983)がコンピュータシミュレーションの結果から報告しているように、Al等の2p空孔の寿命がかなり長く、そのため原子衝突で励起された原子のうち表面外へ飛び出してからオージェ遷移を起こすものが多い。

そこで第1近似として、スパッタ原子の中でもオージェ遷移を起こす確率が等しく保たれていると考えることができるであろう。従ってatomic-like peak の強度が、近似的にスパッタされて外へ飛び出す粒子束の強度に対応するものと期待される。但し、勿論この等励起確率の仮定は、オージェ電子が脱出し得る表面層全体での巨視的平均値であり、これはまた、衝突カスケード、衝突による2p電子“promotion”やその後オージェ遷移を起こすまでの微視的な素過程の結果である。従って等確率励起自身、合金や化合物のスパッタリングの解析に開発されたコンピュータシミュレーション等、微視的な観点から研究することによりさらに深い理解を得られるはずであるが、ここではそれについてはこれ以上触れない。図5-9でMg、Alオージェスペクトルそれぞれのatomic-like peak の高さを、単体と合金とで比較すると、合金のMg、Alの高さは、各々の単体試料のほぼ半分になっており、スパッタされて飛び出すMgとAlの量が50%であることに対応する。このことはスパッタリングの定常状態においては、スパッタされて飛び出す粒子束の組成が表面層組成ではなく、固体内部の組成に等しいという、いわゆる質量平衡則とよく一致している(Shimizu 1977)。すなわち、スパッタされて飛び出すAl、Mgの組成は、Alに偏った表面組成でなく、固体内部の組成、約47at%になっているはずである(図5-11)。

5-4 結 言

本章では、低速重イオン照射によるイオン誘起オージェ電子の生成場所についての知見を得ること及び、その生成場所から導かれるオージェスペクトルの振舞を明らかにするため、それぞれAlからのAr⁺イオン誘起オージェ電子放出の角度分解測定(5-2)、及びAl-Mg合金からのオージェスペクトルの単体Al、Mgとの、その場測定(5-3)を行なった。

まず前者の結果はSaiki, Tanaka(1983)の報告とよく一致し、重イオン照射によるオージェスペクトルがatomic-like peak とbulk-like shoulder より成り、それぞれ発生場所の異なるオージェ電子に対応することがわかる。すなわち、ato-

mic-like peak は試料表面の外で発生したものに对应し、ほとんど球状の角度分布をし、bulk-like shoulder は試料内部で発生したものに对应し、cosine分布を示す。この角度依存性の差から逆に、高放出角のスペクトルをatomic-like peak の近似的標準として、atomic-like peak と bulk-like shoulder とに分けられる可能性があり、また大体の目安として主ピークの低エネルギー側に隣接する極小点を bulk-like shoulder の強度の定性的相対評価に用いることを提案した。

さらに、この二成分から成っていることに着目し、後者の測定で得られたスペクトルの変化を詳しく検討することにより、bulk-like shoulder の強度が選択スパッタリングのためA1に偏った表面組成を反映しているという結論を得た。

これらの結果は、大きな運動量をもつイオンが入射したために可能となったイオン誘起オージェ電子の二つの生成場所、固体内部と外部の差がスペクトルのそれぞれの成分の角度依存性の差となって現われるだけでなく、化合物や合金の場合、その生成場所の組成等を反映したスペクトルの変化となって現われ得ることを示すものである。

また、以上の議論は巨視的、定性的な考察に基づいており、今後さらに各素過程を微視的に取り扱った研究による裏付けが待たれる。このような解析、特に化合物や合金に対する解析には、スパッタリングの研究のために開発されたコンピュータシミュレーションが多分最も有力な手段となるであろう (Vrakking et al. 1979, Andreadis 1983)。

第6章 総 括

本論文は、イオン照射により生成される二次電子の振舞を調べることを目的とし、イオン誘起二次電子の研究に特に必要とされる性能をもつイオン銃や最適の機能を備えたエネルギー分析器の開発を行なうとともに、特にポテンシャル放出領域からカイネティック放出領域にわたる測定によりポテンシャル放出、カイネティック放出各々の性質を明らかにすること、またカイネティック領域で見出されているオージェ電子の生成についての知見を得ること、さらにその応用の可能性について述べたものである。

以下第1章から第5章までの内容を総括するとともに今後の展望について述べる。

第1章 イオン誘起二次電子放出の研究の現状と課題について述べた。

- (1) イオン照射による二次電子放出現象を、その中に含まれている基礎的な三つの放出機構から考えることにより、電子照射とは異なったイオン照射がもつ特徴が、それ自身内部に電子系をもち内部にエネルギーをもつことと、原子核に大きな運動量をもつことに起因することについて述べた。
- (2) 従来広く用いられてきたカイネティック放出、ポテンシャル放出の分類を放出機構から見直し、カイネティック放出にすべての機構が含まれていることについて述べた。
- (3) イオン誘起二次電子の研究の歴史を簡単に紹介し、現在までの主な研究の発展の経緯及びそれを支えた技術の発達との関連について述べた。
- (4) イオン誘起二次電子放出特有のポテンシャル放出について概説し、それがイオンの内部エネルギーに起因する表面でのオージェ過程によるものと考えられること、さらにHagstrum (1954)によって集大成されたオージェ中性化、オージェ緩和過程についての現象論的取り扱いについて述べた。
- (5) イオン照射によって生成されるオージェ電子の振舞について概説し、その励起機構が電子の場合と異なり、原子同士の衝突の際のいわゆる“promotion”により、電子が上のレベルへ励起されるというFano, Lichten (1965)のモデルについて述べた。

第2章 ポテンシャル放出及びイオン誘起オージェ電子放出等の研究に必要な、低速イオン銃及び差動排気型イオン銃の開発について述べた。

- (1) コンパクトな後段減速型のイオン銃を電子衝撃型イオン源を用いて製作し、ポテンシャル放出の研究に必要な $\sim 100\text{ eV}$ 、 $\sim 100\text{ nA}$ の Ar^+ イオンビームを得た。

- (2) 電子衝撃型イオン源から引き出されたビームのエネルギーは加速電圧よりも若干小さく、それが真空度に依存すること、また目の細かい網を用いることにより軽減されることを見出した。
- (3) 低速重イオンビーム (Ar^+ 等) に TOF 法を適用することにより、そのエネルギーの校正やイオン種の粗い組成分析が行なえることを示した。
- (4) 永久磁石内蔵の電子衝撃型イオン源を基本とした、二段差動排気型のイオン銃を製作し、十分な強度 $2 keV, 1 \mu A, \sim 800 \mu A/cm^2$ のビームを得るとともに、試料室を 10^{-9} Torr 台の超高真空に保持できた。
- (5) このイオン銃の優れた収束性能 ($50 \mu m \phi, WD 50mm, 2 keV, 10 nA$) を生かして試料の吸収電流像を低倍率ではあるが撮影でき、さらに改良を加えることにより局所分析にも応用できる可能性のあることが明らかとなった。

第3章 ポテンシャル放出等、 $1 \sim 100 eV$ の低エネルギー電子のエネルギー分布を後段加速の手段を用いずに角度分解測定し得る、小検出立体角の非分散型分析器の開発について述べた。

- (1) 他の分野も含め一般の電子分光法に用いられている種々のエネルギー分析器について概説し、その中で特にイオン誘起二次電子等、 $\sim 1 eV$ の低エネルギーの角度分解測定を行なうのに適した測定方法について考察し、非分散型分析器が有力な方式の一つであるという結論を得た。
- (2) チャンネル型二次電子増倍管を内蔵した、小立体角平行阻止電場型分析器 (ハイパスフィルター) を製作し、 $\sim 1 eV$ の低速電子を $0.1 eV$ の相対精度で測定し得る性能を有することがわかった。
- (3) ハイパスフィルター型の分析器にチャンネル型二次電子増倍管を用いる場合、前者が SN 比の点で劣りまた増幅管に大きなダイナミックレンジを必要とするのに対し、後者の増幅率と最大出力電流が同時に変化することから、両者を適合させる注意を払わなければならないことを注意するとともに、上記の分析器で AES の高エネルギーピークを検出しにくい原因を明らかにした。
- (4) $\sim 1000 eV$ 程度までの AES ピークの測定をも行なえる、実用上望ましい低エネルギー分析器の実現を上記の分析器をバンドパス化することにより試み、ハイパスフィルターとローパスフィルターの組み合わせでは、グリッドによる二次電子の妨害により十分な性能が得られないことが明らかとなった。

- (5) ローパスフィルターとハイパスフィルターの組み合わせにより、非分散型分析器のバンドパス化が図れることがわかった。
- (6) ローパスフィルターの性能を円筒状グリッド及びRowland円の採用により向上させ、AESも行なえる実用的な低エネルギー分析用非分散型バンドパス分析器を実現した。
- (7) さらにグリッドの平坦化や精密加工により、コンパクトで十分な性能を有した小立体角非分散型バンドパス分析器を完成した。

第4章 第3章で述べた平行阻止電場型分析器を用いて、AlにAr⁺イオン、O₂⁺イオンを照射したときの二次電子の測定を行ない、その中に占めるポテンシャル放出の割合について検討した。

- (1) Ar⁺イオン照射によるポテンシャル放出の寄与は収率で0.07~0.08であり、理論値や他の実験値と一致する。またエネルギー分布にも、低エネルギー照射の場合分布の変化となって現われることがわかった。
- (2) O₂⁺イオン照射下では、収率は1keV以下でも直線的に変化し、収率も一桁大きく、またエネルギー分布にも変化が見られることがわかった。
- (3) Alの酸化された表面にAr⁺イオンを徐々に照射するとAlの低エネルギーオージェピークの変化よりも速くその収率が変化し、また二次電子のエネルギー分布の変化はそれより遅いことが見出された。

第5章 第2章で述べた低速イオン銃からのAr⁺イオン照射下のAlより放出されるオージェ電子を、第3章で述べた非分散型バンドパス分析器により角度分解測定することにより、その生成場所に関する知見を得た。さらにこの知見をもとに第2章で述べた差動排気イオン銃を用いて、Al-Mg合金から得たオージェ電子スペクトルの解釈を試みた。

- (1) Alからの二次電子を角度分解測定することにより、電子線励起オージェスペクトルには見られないイオン誘起オージェスペクトル特有の鋭いatomic-like peakが、放出角に依存せず一定値をとる傾向を見せ、これとは対照的にゆるやかなbulk-like shoulderはcosine則に近い振舞を示すことが明らかになり、Saiki, Tanaka(1983)の結果とよい一致をみた。
- (2) 上記の結果より、bulk-like shoulderが固体内で生成したオージェ電子、atomic-like peakが固体外即ちスパッタされた原子から放出された電子であると解釈した。
- (3) 選択スパッタリングにより表面でAlの組成が増加するAl-Mg合金からのオージェス

ペクトルを測定し、同時測定した単体 Al, Mg のスペクトルとの比較を行ない、明らかに合金の方で Al オージェスペクトルの atomic-like peak の比率が大きく、また Mg オージェスペクトルからは逆の結果が得られた。

- (4) 上記の結果の解釈として、電子線励起によるオージェスペクトルとの比較から、Al, Mg のオージェ電子の放出確率がこの場合単体と合金ではほぼ一致し、このために bulk-like shoulder が表面組成の Al の増加を示し、一方 atomic-like peak が、いわゆる質量平衡則より固体中の組成を示すことを見出した。

将来の展望として考えられることはまず、低エネルギーイオン銃に関して、その差動排気化が望まれる。雰囲気導入型ではどうしてもゲッターポンプ以外は止めねばならず、真空条件の劣化が懸念される。これについては試作したイオン銃に若干の改良を施すことにより、1桁半程の差圧の得ることの出来る1段の簡易作動排気運転に成功しており、さらに2章で述べた差動排気イオン銃で培った技術により2段の差動排気を行ない動作状態で超高真空を得ることも可能であると考えられる。また、差動排気イオン銃に関しては用いた永久磁石、Alnico5 の磁界が 280 Gauss 程度であったが、さらに強力な 1k Gauss 程度の磁界が Alnico8 で得られる。そこでこれを用いてイオン源の性能を向上させるとともに、陽極孔を小さくしたコンデンサーレンズ系の改造や working distance を短く取ることにより $\sim 10 \mu\text{m}$ ϕ 程度にまで収束性能を向上させることが出来れば、4重極分析器と組み合わせて簡略なイオンマイクロアナライザー (IMA) の機能をオージェマイクロプローブ等の表面分析装置に持たせることが可能となる等、局所複合分析に有用であると思われる。

さて、イオン誘起二次電子放出に関しては二次電子の角度分解測定の有効性がオージェ電子に対して確められたことから、これを He^+ イオンを用いたポテンシャル放出に適用することが考えられる。これにより今まで深さ方向一次元でしか考えていなかったオージェ中性化及びオージェ緩和過程の電子の三次元的分布に関連させた理解、あるいは角度分解 UPS からの類推により電子の運動量保存を仮定すれば表面最外層の電子の占有状態密度だけでなく分散関係を知ることが出来る事が出来る (Nishigaki 1983) であろう。

第1章で述べたように、中性化過程に対しイオンの運動を Born-Oppenheimer 近似の範囲で、いわゆる trajectory 近似により取り入れた時間に依存したハミルトニアンによる取り扱いが近年展開されている (Moyer, Orvek 1982)。この議論によると、従来の Hagstrum (1954) の固定イオン近似では不可能なレベルが合っていない状態間でも遷移が可能となり、特に今まで無視できるとされて来た共鳴イオン化過程の役割が注目されるようになった。これは入射イオンビームの速度を変化させて共鳴中性化の割合を制御し、この中性化に続くオージェ緩和による放出電子

のエネルギー分布の高エネルギー側への拡がり (Hagstrum 1979) を検出することによって確かめ得る可能性がある。さらにイオンの代りに準安定励起状態の原子を用いるペニングイオン分光法においても、系によっては上記の過程と逆の共鳴中性化とそれに続くオージェ中性化の過程が観測されており (Sesselmann 1984)、イオン及び準安定原子の両方を用いた研究が望まれる。また放出電子から取り出し得る情報として、角度エネルギー以外にもスピン偏極が存在するかも知れない。可能性の検討が待たれる。一方オージェ電子に関しては、第5章で提案した atomic-like peak と bulk-like shoulder との分離法を角度分解測定とその場測定とを組み合わせより精密に行なうことや、スパッタリング用のシミュレーションコードを用いたり、また Kitov, Parilis (1984) の解析的な手法によるさらに詳細な検討が必要とされるであろう。今現在、重イオン照射での “promotion” によって励起されたオージェ電子を分析に用いることが可能かどうかについては混沌とした状態であるが、重イオンでなく高速の H^+ 等による AES (MacDonald et al. 1983) は PIXE の成果もあり、有望かも知れない。

参 考 文 献

- Anderadis, T.D. Fine, J. and Matthew, J.A.D. (1983)
Nucl. Instr. Methods 209 495.
- Arifov, U.A. (1969) "Interaction of Atomic Particles
with a Solid Surface", Consultants Bureau, New York.
- Baragiola, R.A. Alonso, E.V. Ferron, J. and Olivia-Florio, A.
(1979a) Surface Science 90 240.
- Baragiola, R.A. Alonso, E.V. Ferron, J. and Olivia-Florio, A.
(1979b) Phys. Rev. B 19 121.
- Baragiola, R.A. (1981) "Inelastic Particle-Surface Collisions",
eds. E. Taglauer and W. Heiland, Springer, Berlin, p.38.
- Barat, M. and Lichten, W. Phys. Rev. A 6 211.
- Benazeth, C. Benazeth, N. and Viel, L. (1978) Surf. Sci. 78 625.
- Betz, G. Betz, G. and Wehner, G.K. (1983) "Sputtering by Particle
Bombardment II", ed. R. Behrisch Springer, Berlin, P.11.
- Boiziau, C., in "Inelastic Particle-Surface Collisions",
eds. E. Tagular and W. Heiland, Springer, Berlin (1981) p.48.
- Burhop, E.H.S. (1952) "The Auger Effect and Other Radiation-less
Transitions", Cambridge Univ. Press, London.
- Cobas, A. and Lamb, W.E. (1944) Phys. Rev. 65 327.
- Dahl, P. Rodbro, M. Hermann, G. Fastrup, B. and Rudd, M.E. (1976)
J. Phys. B 9 1581.
- Eastman, D.E. Donelon, J.J. Hien, N.C. and Himpfel, F.J. (1980)
Nucl. Instrum. Methods 172 327.
- Everhart, T.E. Saeki, N. Shimizu, R. and Koshikawa, T. (1976)
J. Appl. Phys. 47 2941.
- Fano, U. and Lichten, W. (1965) Phys. Rev. 14 627.
- Ferron, J. Alonso, E.V. Baragiola, R.A. and Olivia-Florio, A. (1982)
Surf. Sci. 120 427.
- Goto, K. and Ishikawa, K. (1972) Rev. Sci. Instrum. 43 427.
- Hagstrum, H.D. (1953a) Phys. Rev. 89 244.

- Hagstrum, H.D. (1953b) *Rev.Sci.Instrum.* 24 1122.
- Hagstrum, H.D. (1954) *Phys.Rev.* 96 336.
- Hagstrum, H.D. (1956) *Phys.Rev.* 104 672.
- Hagstrum, H.D. and Takeishi, Y (1965) *Phys.Rev.* 139 A526.
- Hagstrum, H.D. (1966) *Phys.Rev.* 150 495.
- Hagstrum, H.D. (1971) in "Inelastic Ion-Surface Collisions", eds. N.H.Tolk, J.C.Tully, W.Heiland and C.W.White, Academic Press, New York, p.1.
- Hagstrum, H.D. and Sakurai, T. (1976) *Phys.Rev.* 37 615.
- Hagstrum, H.D. (1979) *Phys.Rev.* 43 1050.
- Harting, E. and Read, F.H. (1976) "Electrostatic Lens.", Elsevier Scientific Pub., Amsterdam.
- Hasselkamp, D. and Scharmann, N. (1982) *Surf.Sci.* 119 L388.
- Hennequin, J.F. and Viaris de Lesegno, P. (1974) *Surf.Sci.* 42 50.
- Hennequin, J.F. Inglehert, R.L. and Viaris de Lesegno, P. (1984) *Surf.Sci.* 140 197.
- Hiraki, A. Kim, S.C. Imura, T. and Iwami, M. (1979) *Jpn.J.Appl.Phys.* 18 1767.
- Hoffer, W. Vanek, W. Varga, P. and Winter, H. (1983) *Surf.Sci.* 126 605.
- Huchital, D.A. and Rigden, J.D. (1972) *J.Appl.Phys.* 43 2291.
- Kaminsky, M. (1965) "Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces", Springer, Berlin.
- Kishinevsky, L.M. (1973) *Radiation Effects* 19 23.
- Kitov, V.U. and Parilis, E.S. (1984) *Surf.Sci.* 138 203.
- Klein, H.J. (1965) *Zeit.Phys.* 188 78.
- Koch, j. (1974) *Rev.Sci.Instrum.* 45 1212.
- Lafferty, J.M. (1961) *J.Appl.Phys.* 32 424.
- Lander, J.J. (1953) *Phys.Rev.* 91 1382.
- Lee, J.D. (1972) *Rev.Sci.Instrum.* 43 1291.
- Lee, J.D. (1973) *Rev.Sci.Instrum.* 44 893.
- Leffel, C.S.Jr. (1969) *Rev.Sci.Instrum.* 40 285.

- Legg, K.O. Metz, W.A. and Thomas, E.W. (1980) Nucl. Instrum. Methods 170 561.
- Lichten, W. (1967) Phys. Rev. 164 131.
- Louchet, E. Viel, L. Benezeth, C. Fagot, B. and Colombie, N. (1972)
Rad. Effect 14 123.
- MacDonald, J.R. et al. (1983) Nucl. Instrum. Methods 218 765.
- Magnuson, G.D. and Carlstin, C.E. (1963) Phys. Rev. 129 2043.
- Mahoney, J.F. Yahiku, Y. Daley, H.L. Moore, R.D. and Perel, J (1969)
J. Appl. Phys. 40 5101.
- Matthew, J.A. (1983) Phisica Scripta. T6 79.
- Mischler, J. Benazeth, N. Negre, M. and Benazeth, C. (1984)
Surf. Sci. 136 532.
- Mischler, J. Negre, M. Benazeth, M. Spanjaard, D. Gaubert, C.
and Aberdam, D. (1979) Surf. Sci. 82 453.
- Mischler, J. Negre, M. and Benazeth, M. (1982) Surf. Sci. 118 193.
- Morse, M. and Stueckelberg, E.C.G. (1929) Phys. Rev. 33 932.
- Moyer, C.A. and Orvek, K (1982) Surf. Sci. 114 295.
- Nishigaki (1983) 第30回応用物理学会講演会予稿集 (春期) 6p-ZB-15.
- Oechsner, H. (1978) Phys. Rev. 17 1052.
- Okutani, T. (1980) Ph.D. Thesis, Osaka Univ.
- Palmberg, P.W. (1975) J. Vac. Sci. Technol. 12 379.
- Penning, F.M. (1928) Phisica 8 13.
- Pittaway, L.G. (1974) Philips Res. Repts. 29 261.
- Powell, P.A. (1978) J. Vac. Sci. Technol. 15 1797.
- Rutherford, E. (1905) Phil. Mag. 10 193.
- Saeki, N. Shimizu, R. and Hashimoto, H. (1976) Jpn. J. Appl. Phys. 15 1415.
- Saiki, K. and Tanaka, S. (1982) Jpn. J. Appl. Phys. 21 L529.
- Saiki, K. and Tanaka, S. (1984) Nucl. Instrum. Methods B2 512
- Sar-el, H.Z. (1967) Rev. Sci. Instrum. 38 1210.
- Schuster, M. and Varelas, C. (1983) Surf. Sci. 134 195.
- Sekine, T. et al. (1982) "Handbook of Auger Electron Spectroscopy",
JEOL LTD., Tokyo.

- Septier, A. (1967) "Focusing of Charged Particles", Academic Press, New York.
- Sesselmann, W. et al. (1984) Surf.Sci. 146 17.
- Shimizu, R. and Saeki, N. (1977) Surf.Sci. 62 751.
- Shimizu, R. (1981) "Quantitative Analysis by Auger Electron Spectroscopy", Toyota Foundation Research Report, Rep.No.I-006, No.76-0175.
- Shimizu, R. Yamauchi, Y. Nishihara, S. Hasimoto, H. and Kato, I. (1984) Technol. Repts. Osaka Univ. 34 No.2 (in press).
- Siegbahn, K. et al. (1967) Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis 20 1.
- Simpson, J.A. (1961) Rev.Sci.Istrum. 32 1283.
- Simpson, J.A. and Kuyatt, C.E. (1963) Rev.Sci.Istrum. 34 265.
- Snoek, C. Geballe, R. v.d.Weg, W.F. Roland, P.K. and Bierman, D.J. (1965) Phisica. 31 1553.
- Souda, R. Aono, M. Oshima, C. Otani, S. and Ishizawa, Y. (1984) Proc. 8th Symp. ISIAT'84, Tokyo, 455.
- Staib, P. (1972) J.Physics E5 484.
- Takabayashi, H. (1982) Technical Repts. Sumitomo Special Metals. 6 83.
- Thomas, E.W. (1980) Prog.Surf.Sci. 10 383.
- Ura, K. (1976) "Denshikogaku", Kyoritsu, Tokyo (in Japanese).
- Varga, P. Hofer, W. and Winter, H. (1982) Surf.Sci. 117 142.
- v.d.Veen, J.F. Himpsel, F.J. Eastman, D.E. and Heimann, P. (1980) Solid State Communication 36 99.
- Viaris de Lesegno, P. and Hennequin, J.F. (1981) Surf.Sci. 103 257.
- Viaris de Lesegno, P. (1980) Proc. 4th ICSS and 3rd ECSS, Cannes, France, 1213.
- Viel, L. Benazeth, C. and Benazeth, N. (1976) Surf.Sci. 54 635.
- Villard, M.P. (1899) J.Physique 8 5.
- Vrakking, J.J. and Kroes, A. (1979) Surf.Sci. 84 153.
- Wilson, R.G. (1973) "Ion Beams", John Wiley and Sons, New York 472.

- Wittmack, k. (1980) Nucl.Instrum.Methods 170 565.
- Yamauchi, Y. and Shimizu, R. (1983) Jpn.J.Appl.Phys. 22 L227.
- Yamauchi, Y. and Shimizu, R. (1983) Technol.Rept.Osaka Univ. 33 327.
- Yamauchi, Y. Nishihara, S. Shimizu, R. Hasimoto, H. and Kato, I. (1984)
Proc. 8th Symp. ISIAT '84, Tokyo 447.

謝 辞

本論文は、大阪大学工学部応用物理学教室第3講座において行なった研究をまとめたものであり、本研究の遂行ならびに学位論文作成にあたって数々の御指導、御助力をいただきました方々に厚くお礼申し上げます。

本講座教授橋本初次郎先生には指導教授として終始懇切な御指導を賜りました。深く謝意を表します。本教室教授 南 茂夫先生には終始励ましと御助言を賜り、同教室教授三石明善ならびに興地斐男の両先生には本論文作成にあたって御教示を賜りました。厚くお礼申し上げます。橋本研究室の助教授 志水隆一先生には細部に亘って御助言、御討論をいただき、助手上田一之ならびに遠藤久満の両先生には終始有益な御助言をいただきました。心から感謝致します。本学名誉教授庄司一郎先生をはじめ興地斐男先生、一柳正和先生、宮島佐介先生には著者が本教室応用力学第1講座在籍中、基礎物理学に関して数々の御教示をいただきました。厚くお礼申し上げます。大阪電気通信大学教授越川孝範先生、同助教授生田孝先生、ミノルタカメラ(株)佐伯登博士、豊橋技術科学大学奥谷剛先生、電子技術総合研究所一村信吾博士の諸先輩方には励ましと御助言をいただきました。深く感謝致します。三菱電機(株)生産技術研究所(現大阪産業大学教授)飯田昌二博士には低エネルギーイオン銃製作にあたり多くの御便宜、御教示をいただきました。深く感謝致します。大阪大学電子ビーム工学研究施設生地文也先生には電子衝撃型イオン銃に関する有益な御討論をしていただきました。厚くお礼申し上げます。(株)島津製作所加藤 勲氏には差動排気イオン銃の開発にあたり製作に御尽力いただき、また住友特殊金属(株)の高林博文氏と遠藤正治氏には永久磁石の計算機シミュレーションの実行等御助力をいただきました。深く感謝致します。名古屋工業大学助教授後藤敬典先生には阻止電場型分析器等に関する御教示をいただきました。心から感謝致します。

Kernforschungsanlage Julich GmbHのJ.Kirschner博士にはイオン誘起オージェ電子に関し有益な御討論をしていただきました。厚くお礼申し上げます。橋本研究室の学生河藤栄三氏(現名古屋大学)、西原 聡氏、小河育夫氏には設計や実験の遂行に御協力いただきました。心から感謝致します。姜 熙載博士をはじめとする橋本研究室の諸先輩、諸兄には数々の有益な御討論、御助力ならびに温かい励ましをいただきました。心からお礼申し上げます。著者が庄司研究室在籍中には諸先輩、諸兄より多くの御討論、励ましをいただきました。厚くお礼申し上げます。

ここに記して心から感謝の意を表します。

許してくれた父、与えてくれた母に感謝する。

List of publications

- (1) Yamauchi, Y. and Shimizu, R. (1983). Jpn.J.Appl.Phys. 22, 4. "Secondary Electron Emission from Aluminium by Argon and Oxygen Ion Bombardment below 3keV".
- (2) Yamauchi, Y., Kawato, E., Shimizu, R. and Hashimoto, H. (1983). Technology Reports of the OSAKA University, 33, 327. "A Low Energy Ion Gun for Surface Study".
- (3) Yamauchi, Y., Nishihara, S. Shimizu, R., Hashimoto, H. and Kato, I. (1984). Proc. 8th Symp. on ISIAT'84 (Tokyo), 447. "An Internal Permanent Magnet Aided Ion Gun System".
- (4) Shimizu, R., Yamauchi, Y., Nishihara, S. and Hashimoto, H. (1984). Technology Reports of the OSAKA University, 34, 175. "A New Ion Gun of Electron Impact Type with Compact Permanent Magnet Mounted".
- (5) Yamauchi, Y., Ogoh, I., Shimizu, R. and Hashimoto, H. (1984). Jpn.J.Appl.Phys. (to be published). "Ion Induced Auger Electron Emission from Al-Mg Alloy under Low Energy Argon Ion Bombardment".