

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

984 1

山 内 泰

イオン誘起二次電子放出に関する研究

— 1984

山 内 泰

次	

緒	論		1
第1	章 イオン誘	起二次電子放出	3
1	-1 緒	É ·····	3
1	-2 イオン	∕誘起二次電子研究の発展 ───────────────────────	5
1	ー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	ーイ 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扱い	36
]	-5 結	품 	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	いギーイオ:	ン銃		42
2 - 2	2 1	構	造		42
2 - 2	2 - 2	性	能		44
2 - 3	超高真	空用差動排作	気イオ	・ン銃	50
2 — 3	3 — 1	構	造		50
$2 - \frac{1}{2}$	3 - 2	永久磁石内前	氢電子	衝撃型イオン源	53
2 - 3	3 - 3	性	能		55
2 -	4 結	ti			62

3-1 緒 言 63 3-2 平行阻止電場型ハイパスエネルギー分析器 65 3-2-1 動作原理及び設計上の留意点 65 3-2-2 構 造 3-2-3 性 能 71 3-3-3 非分散型バンドパスエネルギー分析器 75 75 3-3-1 ハイパスフィルターとローパスフィルター 76 3-3-2 ローパスフィルターとハイパスフィルター 80 3-3-3 Rowland円の導入 82 3-3-4 高性能化の試み 87 3-4 言 92
3-2 平行阻止電場型ハイパスエネルギー分析器 65 3-2-1 動作原理及び設計上の留意点 65 3-2-2 構 造 69 3-2-3 性 能 71 3-3 ホ分散型バンドパスエネルギー分析器 75 75 3-3-1 ハイパスフィルターとローパスフィルター 76 3-3-2 ローパスフィルターとハイパスフィルター 80 3-3-3 Rowland円の導入 82 3-3-4 高性能化の試み 87 3-4 言 92
3-2-1 動作原理及び設計上の留意点 65 3-2-2 構 造 69 3-2-3 性 能 71 3-3 非分散型バンドパスエネルギー分析器 75 3-3-1 ハイパスフィルターとローパスフィルター 76 3-3-2 ローパスフィルターとハイパスフィルター 80 3-3-3 Rowland円の導入 82 3-3-4 高性能化の試み 87 3-4 言 92
3-2-2 構造 造
3-2-3 性能 能 71 3-3 非分散型バンドパスエネルギー分析器 75 3-3-1 ハイパスフィルターとローパスフィルター 76 3-3-2 ローパスフィルターとハイパスフィルター 80 3-3-3 Rowland円の導入 82 3-3-4 高性能化の試み 87 3-4 話 92
3-3 非分散型バンドパスエネルギー分析器 75 3-3-1 ハイパスフィルターとローパスフィルター 76 3-3-2 ローパスフィルターとハイパスフィルター 80 3-3-3 Rowland円の導入 82 3-3-4 高性能化の試み 87 3-4 富 92
3-3-1 ハイパスフィルターとローパスフィルター 76 3-3-2 ローパスフィルターとハイパスフィルター 80 3-3-3 Rowland円の導入 82 3-3-4 高性能化の試み 87 3-4 富 92
3-3-2 ローパスフィルターとハイパスフィルター 80 3-3-3 Rowland円の導入 82 3-3-4 高性能化の試み 87 3-4 富 92
3-3-3 Rowland円の導入 82 3-3-4 高性能化の試み 87 3-4 結 言 92
3-3-4 高性能化の試み 87 3-4 結 言 92
3-4 結 言
第4章 Ar + 及び O ₂ + イオンビーム照射による A1からの二次電子放出
4-1 緒 言
4-2 実 験
4-3 結果及び考察
4-4 結 言
第5章 イオン誘起オージェ電子の放出角依存性及び表面組成変化の影響
5-1 緒 言
5-2 Al試料におけるイオン誘起オージェ電子の
放出角度依存性
5-2-1 実 験
5-2-2 結果及び考察 112
5-3 A1-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
5-3-2 結果及び考察
5-4 結 言

.

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(SCANIIR)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、化学的効果を受けたり、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、後段滅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、A1 試料にAr + (1 + 2 + 2)、O₂ + (1 + 2 + 2)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 い出し、またO₂ + 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充分な 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 な運動量をもち、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充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





- 4 -

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 ついて述べ、さらに近年注目されている、(I)(I)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によるものだとされている。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10e V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。

- 5 - -

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 スケ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1keV以下では一定値をとり、そのままエネルギー0eV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

- 6 -

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)。





⊠ 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、Ei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さくなる。この事は逆にEi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 Ei $\leq 2 \varphi$ 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(Kamin-sky 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(Ei)依存性 (Oech sner 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 M_0 -表面に 10 e Vから 1000 eV までの H e⁺を照射した時の二次電子スペクトルである。カイ ネティク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 Ei - 2 e 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10eVのNさとNe⁺⁺をWー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 ークに対応ま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。

- 9 -



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、 Ek(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 Eⁱとすると

$$Ek(e^{-}) = E_{i} - \alpha - \beta \qquad (1-1)$$

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。とすると、

$$\varphi < \alpha$$
 , $\beta < \varepsilon_0$ $(1-2)$

であることから、伝導電子のみを考えるならば





 $E'_{i} - 2\varphi > E_{k} > E'_{i} - 2\varepsilon_{0} \qquad (1-3)$

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

$$E_{k} = E_{X}' - \beta \qquad (1-4)$$

-11 -

と表わされ、その範囲は先の場合と同様

$$E'_{X} - \varphi > E_{k} > E'_{0} - \varepsilon_{0} \qquad (1 - 5)$$

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

$$X^{+} + e_{M}^{-}(\alpha) + e_{M}^{-}(\beta) \rightarrow X + e^{-}(Ek) \qquad (1-6)$$

やオージェ緩和過程

$$X^{m} + e_{M}^{-}(\beta) \rightarrow X + e^{-}(E_{k}) \qquad (1-7)$$

の始状態と終状態のエネルギーは次のようになる。 [オージェ中性化]E(i-M) + Ei - $\alpha - \beta = E(m - M) + Ek$ (1 - 8a)

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Ekも変化することになる。(1-8a)式において新らたに次式で表わされる様に実効イオン化エネルギーEjを定義すると(1-1)式が成立することになる。ここで

$$E_{i}(s) = E_{i} + E_{i}(i - M) - E(n - M)$$
 (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。

$$E_{X}(s) = E_{X} + E(m - M) - E(n - M)$$
 (1-10)

以上、ここでの取り扱い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EiとEi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、EiとEx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。

$$E'_{i} - E'_{x} = (E_{i} - E_{x}) + E_{i} (i - M) - E_{m} (m - M)$$

$$= (E_{i} - E_{x}) - 3.6 \text{ s}^{-1}$$

$$+ 1.83 \times 10^{23} \text{ am s}^{-2} \log (2 \text{ s})$$

$$-B_{m} \exp (-b_{m} \text{ s}) \qquad (1 - 11)$$

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 α_{m} は準安定原 子の分極率である。(1-11)式にもとづく(Ei-Ex)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(Ei-Ex)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 Pt'' 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ー表面に入射した場合では共鳴 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の場合や金属試料の比事関数が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な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 あるときのオージェ中性化又はオージェ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、これを通じての 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) オージェ中性化

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 , ε k を次のように定義する。

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 - \alpha$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_0 - \beta$$

$$\varepsilon_k = \varepsilon_0 - E_k$$

(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 2 内の方向に運動しているものとすると、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 ρ (Et) dQ (1-13)

ρ(Et)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。

$$H_{fi} = \iint \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \begin{array}{c} u_{F(1)} & u_{F(2)} \\ u_{G(1)} & u_{G(2)} \end{array} \right|^{*} \frac{e^{2}}{r_{12}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \begin{array}{c} u_{M} & (1) & u_{M} & (2) \\ u_{M} & (1) & u_{M} & (2) \end{array} \right| d\tau, d\tau_{2}$$

$$(1-14)$$

 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 ρ (Et)を金属内部のエネルギー ε_k の励起電子の終状態N (ε_k)と置き換え、励起電子がd2の立体角の中に速度をもつ確率をPg (θ , ε_k)d2 とし、始状態のエネルギーのみの関数F (ε' , ε'')を導入して (1-13)式を次の様に 表わす。

$$(2 \pi / \hbar) |H_{fi}|^2 N(\varepsilon_k) d\vartheta = F(\varepsilon', \varepsilon'') N(\varepsilon_k)$$
$$\times P\vartheta(\theta, \varepsilon_k) d\vartheta \qquad (1-15)$$

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

$$Rt(s) = \iiint N(\varepsilon_k) P g(\theta, \varepsilon_k) F(\varepsilon', \varepsilon'')$$

$$\times \delta(\varepsilon' + \varepsilon'' + E'_1 - \varepsilon_0 - \varepsilon_k) N_C(\varepsilon') N_C(\varepsilon'')$$

$$\times d\varepsilon' d\varepsilon'' d\varphi d\varepsilon_k \qquad (1-16)$$

さらにF($\varepsilon', \varepsilon''$) を定数Cを近似出来るか、又はN(ε)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

$$\varepsilon' = \varepsilon - \Delta, \qquad \varepsilon'' = \varepsilon + \Delta \qquad (1 - 17)$$

に変更すると次式を得る。

$$R t (s) = C \int f N (\varepsilon_k) T [(\varepsilon_k + \varepsilon_0 - E_1') / 2]$$

$$P g (\theta, \varepsilon_k) d 2 \cdot d \varepsilon_k \qquad (1 - 18)$$

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。

$$T(\varepsilon) = \int_{0}^{\varepsilon} Nc(\varepsilon - \Delta) \cdot Nc(\varepsilon + \Delta) d\Delta, \quad 0 < \varepsilon < \frac{\varepsilon_{F}}{2}$$
$$= \int_{0}^{\varepsilon_{F} - \varepsilon} Nc(\varepsilon - \Delta) Nc(\varepsilon + \Delta) d\Delta, \quad \frac{\varepsilon_{F}}{2} < \varepsilon < \varepsilon_{F}$$
$$= 0, \qquad \varepsilon < 0, \varepsilon > \varepsilon_{F}$$

$$(1 - 19)$$

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 (ε_k , s) を導入すると、その定義より

-15-

 $Rt(s) = \iint Rt(s)Pk(\varepsilon k, S)Pg(\theta, \varepsilon k) dg d\varepsilon k \qquad (1-20)$

をみたさねばならない。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) ねよび(1-20) 式より

$$Pk(\varepsilon_{k,s}) = \frac{N(\varepsilon_{k})T((\varepsilon_{k}+\varepsilon_{0}-E_{1}^{\prime})/2)}{\int_{\varepsilon_{F}}^{\infty}N(\varepsilon_{k})T((\varepsilon_{k}+\varepsilon_{0}-E_{1}^{\prime})/2)d\varepsilon_{k}}$$
$$= 0, \quad \varepsilon_{k} < \varepsilon_{F} \qquad (1-21)$$

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 Ni (ε k) を求めるには、さらにイオンが一定速度 u。 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 Pt(s,u) を求めねばならない。これは Rt(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。(s) は次式を満たす。sから s ー δ s まで近づく間

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

に遷移する確率は δ_{s} に進むのに要する時間を考慮すれば、 Rtを用いて表わすことが出来 る。Pt (s)は、s まで生き残り(確率 Po) から δ_{s} 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Pt がRt より次式のように求 まる。

Pt (s,
$$u_0$$
) ds = [Rt(s) ds $\not u_0$] exp[$-\int_{s}^{\infty} Rt(s) ds \not u_0$]
(1-23)

この Pt 及び Pk, Pgを用いて Ni (εk)は次のように表わせる。

$$Ni (\varepsilon_k) = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Pt (s, v_0) Pk (\varepsilon_k, s) Pg(\theta, \varepsilon_k)$$
$$\times \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, ds \qquad (1-24)$$

このNi (ε 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。(Ek)を求めるには、ポテンシャルの 深さ ε 。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 θ c (ε k)

$$\theta c (\varepsilon_k) = \cos^{-1} (\varepsilon_0 / \varepsilon_k) \frac{1}{2}$$
 (1-25)

を導入すれば、No(Ek)は次のように表わされる。

No (Ek) =
$$\int_{0}^{\infty} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\theta} O$$
 Pt (s, \mathbf{u}_{0}) Pk (Ek + ε_{0} , s)

 $\times P g(\theta, Ek + \varepsilon_0) \sin \theta d\theta d\varphi ds$ (1 - 26)

従って収率 rNは、No(Ek)を全エネルギー領域で積分することにより求められる。

$$r_{\rm N} = \int_{0}^{\infty} \rm No(Ek) dEk \qquad (1-27)$$

(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 のところにあって ε k の励起電子が立体角 d Ω 内の方向に運動している状態とする。これにより (1-13)の ρ (Ei) はそのまま でオージェ緩和の行列要素 H'fi が次式で与えられる。

$$H_{fi} = \int \int \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{u_{F}(1) u_{F}(2)}{u_{G}(1) u_{G}(2)} \right|^{*} \times \frac{e^{2}}{\tau_{12}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{u_{E}(1) u_{G}(2)}{u_{M}''(1) u_{M}} \frac{e}{W_{12}} \frac{(2)}{(2)} \right| d\tau_{1} d\tau_{2} \qquad (1 - 28)$$

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 ρ (Et)をオージェ中性化と同じくN(ε 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。

> $\frac{2\pi}{\hbar} |H_{fi}|^2 N(\varepsilon_k) d\varrho$ =F'(\varepsilon'') N(\varepsilon_k) P\varepsilon(\varepsilon,\varepsilon_k) d\varepsilon (1-29)

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

$$-17 -$$

$$R'_{t}(s) = \int \int \int N(\varepsilon_{k}) P'_{\mathcal{Q}}(\theta, \varepsilon_{k}) F'(\varepsilon'') \delta(\varepsilon'' + E'_{x} - \varepsilon_{k})$$
$$\times N_{c}(\varepsilon'') d\varepsilon'' d\mathcal{Q} d\varepsilon_{k} \qquad (1 - 30)$$

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

$$R_{t}(s) = C' \int_{\varepsilon_{F}}^{\infty} N(\varepsilon_{k}) N_{c}(\varepsilon_{k} - E'_{x}) d\varepsilon_{k}$$
 (1-31)

を得る。ここで原子が距離sにある時オージ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 (ε_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。

$$P'_{k}(\varepsilon_{k}, s) = \frac{N(\varepsilon_{k}) N_{c}(\varepsilon_{k} - E'_{x})}{\int_{\varepsilon_{F}}^{\infty} N(\varepsilon_{k}) N_{c}(\varepsilon_{k} - E'_{x}) d\varepsilon_{k}}, \varepsilon_{k} > \varepsilon_{F}$$

$$= 0 \quad ch(cE) \quad (1 - 32)$$

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Ni (ε k) と、金属外でのエネルギー分布 No (Ek)の表式は P2, Pk及び (1-23) 式と同様に定義される Ptを用いてそれぞれ (1-24) と (1-25) 式 と同様になる。収 率 $r_{\rm D}$ も No (Ek)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後でコンボルージ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

-18-

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日(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。

$$H(t) = H_0 (R(t)) + W$$
 (1-33)

$$H_{0} (R) = \sum_{c} \varepsilon_{c} \eta_{c}^{+} \eta_{c} + \sum_{d} \varepsilon_{d} \eta_{d}^{+} \eta_{d}$$
(1-34)

$$W = \sum_{c \neq d} (V_{cd} \eta_{c}^{\dagger} \eta_{d} + h. c.) + two - body interactions$$
(1-35)

但し、 H_o 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^+ , 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 ε (R)をも つ固有状態 | Ψ (R) 〉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。 | Ψ_1 ($-\infty$) 〉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 | Ψ_2 (R) >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。

 $P_{12}(t) = \left| \langle \Psi_2 (R) | U(t, -\infty) | \Psi_1 (-\infty) \rangle \right|^2 \qquad (1-36)$

但し、UはHの時間推進液算子である。ここで、イオンが充分低速で運動しているとし断 熱近似を適用すると、Ho(Ro)のtoでの固有状態 Ψ (Ro)の時間tでの状態は、次式 のように Ho(R)の固有状態 Ψ (R)と位相因子の分異なるだけである。

$$U^{0}(t, t_{0}) | \Psi(R_{0}) \rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{t_{0}}^{t}\varepsilon(R')dt'\right) | \Psi(R) \rangle$$

$$R_{0} = R(t_{0}), R = R(t) \qquad (1 - 37)$$

但し、U^o はH_o の時間推進演算子であり、(ε(R) は各Rにおける H_o(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。

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

さて(1-36)で与えられる遷移確率 P₁₂ 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 R₁₂ との間に、次式 の関係が成り立つ。

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

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、R₁₂ は 近似的に 次のように表わされる。

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

但しW12, Ø12は次式で定義される。

 $W_{12}(R) = \langle \Psi_1(R) | \Psi | \Psi_2(R) \rangle \qquad (1 - 41)$

$$\phi_{12}(t,t') = \frac{1}{\hbar} \int_{t}^{t'} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) dt \qquad (1-42)$$

 $|W_{12}|^2$ 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。Re[…]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(ε_1 - ε_2)のる関数的に振舞い、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 Å のところでの積分項 R e […]の($\varepsilon_1 - \varepsilon_2$) 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、遷移可能なエネル

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 とがわかる。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が、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、Re[…]の表面からの距離に対する振舞より(b)の2 eV



(Moyer,Orvek 1982)

の低速で入射する場合は 10 Å 以遠でしか値をもたないのに対し、200 e V 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 R₁₂を考えると、あとW₁₂の項が掛るが、この項は波動関数の拡 がりで決まり、大体原子間距離の程度である。従って、(b)の場合は、R₁₂ 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、Hags trum 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

-21 -

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 t rajectory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

カイネ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~50eV,Be ~ 104 e V 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 ~ 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 ke V~100 ke V 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、AFの~210 eVが最高で、ほとんど100eV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

-22 -



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2keV 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ー 定である。図1-11に、A1に 60 ke V 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。A1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 2e V, A1 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

-23-



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、A1-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A1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 L.	115	54	77	104				
	Mm		•••			38	48	61 (M.) 59 (M.)	82 (M.) 80 (M.)
Measured energy of Auger peak maximum (eV)		104	45.5	63.5	85	26	33.5	44	57
Highest calculated Auger energy (eV)	K-2Ф L ₁₁ -2Ф М ₁₃ -2Ф	107	46.5	69	95 to 97	30	39	52	73
Measured surface plasma losses (eV)	lst 2nd 3rd		4.2 8.5	7.0 14.0 21.0	10.0 20.0				

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、A1 について次式で表わす五種類の遷移を提案した。

2 p⁵	3 s ²	$3 p^2 \rightarrow 2 p^6$	3 s ²	(1 - 43 a)
2p ⁵	3 s ²	$3 p^2 \rightarrow 2 p^6$	3s 3p	(1-43b)



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)

- 25 -

$2\mathrm{p}^5$	3 s ²	3 p²		2 p ⁶	3 p ²	(1 - 43 c)
2 p ⁵	3 s ²	3 p	•	2 p ⁶	3 s	(1 - 43 d)
2 p4	3 s ²	3 p ³		2 p⁵	3 s² 3 p	(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、主ビークの高エネ ルギー側が少し拡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AI⁺ 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 ベ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、A1試料に対して得られたスペクトルである(Benaze th 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A1からのオージェスペクトル (Benazeth 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 してあり、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 Раは角度にほとんど依存せず、一定値をとる反面、●,■で表

-27-



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 ke V 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、 Pb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 L VV 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、また拡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拡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 ke V 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 Ar⁺ - 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 ke V 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A1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 A1分子を形成しているとする。こ のAr A1分子は、本質的にその核間距離により、距離無限大でAr, A1 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 A1偽似分子のエネルギーレベルは、Ar, A1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 Hund, 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、4 pô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、 4 fô,3 dôやGaの2p, Alの1sとを結ぶ2 pôは、いわゆる"promotion level" であり、分子軌道論で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, Stuechkellery 1929)。RはHの基底状態のエネル ギーを表わし、He⁺ は球座標、H₂⁺ 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、2 p δ , 4 $f\delta$ 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

-30 -
United Atom		Molecule		Separated Atom	
Energy	Quantum No. for He ⁺	n Quantum e ⁺ No. for H ₂ +	State	Quantum No. for H	Energy
	$n n_r n_{\phi} n_{\theta}$	$n n_y n_{\phi} n_x$	Jiatt	$n \pi_{\eta} n_{\phi} n_{\xi}$	
4R R R 4R/9 4R/9 4R/9 4R/9 4R/9 4R/9 4R/	1000 2001 2010 2100 3101 3002 3011 3020 3110 3200 4003 4102 4201 4012 4111 4021 4030 4120 4210 4210	1000 2001 2010 3101 3002 3011 3020 3110 3200 4003 4102 4201 4012 4111 4021 4030 4120 4210 4210	15 σ 2 $p\sigma$ (promoted) 2 $p\pi$ 2 $s\sigma$ 3 $p\sigma$ (promoted) 3 $d\sigma$ (promoted) 3 $d\pi$ (promoted) 3 $d\pi$ (promoted) 4 $f\sigma$ (dbly.prom.) 4 $d\sigma$ (promoted) 4 $f\sigma$ (promoted) 4 $f\pi$ (promoted) 4 $f\pi$ (promoted) 4 $f\pi$ (promoted) 4 $f\sigma$	1000 1000 2010 2100 2001 2001 3020 3110 3200 2001 3101 31	R R/4 R/4 R/4 R/4 R/9 R/9 R/9 R/9 R/9 R/9 R/9 R/9 R/9 R/16 R/16 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, Stuechkellery 1929)

面nで表わしたものが図1-16 であるが、図中の2 p δ を見ると核間距離が無限大のとき 1 s δ 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 f δ は、核間距離の減少とともにAr につながる 3s δ , 3p δ 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3d δ や4s δ 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 f δ につながる Ar の 2p の電子が、4s δ , 4p δ 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, Stuechkellery 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4fð 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1-19 Ar-Ar 衝突における相関図 (Fano, Lichten 1965)

- 33 -

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始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、化学的変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

(Viaris de Lesegno 1980; Viaris 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 @)に単体A1、Fe-A1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-A1 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A1のatomic-like peak 強度の変化を、A1の濃度に対して表わす。5 ke V 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A1とA1の対称衝突が、また高エネルギーはArとA1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AI 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異なる場合があり(Betz, Wehner 1983)、Henne~ quin らも行なっているAESのみでは不充分である。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変化が生じているおそれがあり(Oku tani 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。

-34-



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)

— 35 —



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 なったオージェ電子強度の入射角依存性を、A1のLMM遷移の比較的長い寿命(5.3× 10^{-4} 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 A1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、内殻励起に関与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 A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穀励起の深さ分布のコンピューター 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)

- 38 -

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 系統協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、10eV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(Saiki 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)。

さらに機構解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た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充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 μA 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 µm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 胞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顔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 µm程度に収束出来 れば良いので、熱陰極電子衝撃型イオン顔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、新ら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 いられている熱院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 ø、細 いところで32 mm ø 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 mm ø)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、グリットの間隔は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

(1) 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Vb=150V、電子衝撃電流40mA,10⁻⁴ Torr の雰囲気 で動作させた。図に示されている×一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1kV,1.5kV 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(Va \leq Ve)後段 減速方式に移行することになるわけであるが、×一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 :△,□,○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 m のところに設定されてい る。ビーム径の測定はナイフェ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×印がその値である。

この結果より加速電圧1kV以上ではビーム径1 $mm \phi$ あるいはそれ以下、500V以下では 2~3 $mm \phi$ になることがわかる。なお、実験は引き出し電圧が1kV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。

(1) 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

-45-



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

E 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 もっている。

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中は 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印加し、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ッ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

- 47 -

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A r⁺ 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/√ 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ェ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 500 V、電子衝撃電圧 150 V、同衝撃電流 30mA あよび 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199.3V、引き出し電圧500V、電子衝撃電 E 150 V、同衝撃電流30mA、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。×一印は、ピークエネルギー値の低下の 値、〇一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

-49-

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 顔の陽極アパ 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~10⁻⁺ Torr と分析 試料室の 超高真空~10⁻⁻ 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 ー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 70 mm φ 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 70 mm φ のコンフラットフランジで統一しており、写真で手前に見えている 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㎝、主要フランジはすべて 70㎜ φ コンフラットフランジ) に接続するためのボートである。電極導入端子用ボ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ボ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・ト)

さて、イオンビームの電流を出来るだけ大きくとりたいとすると、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とり出そうとすると、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(Leffel 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

-53-



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

(フィラメントは磁東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 もとづいで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 の磁東密度をもっている。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く高真空中で使用出来、又キューリー点が 800 ℃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おり、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 km ø 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 — JA MP-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461/sのターボ分子ポンプによって行い、分析試料室の方は601/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15001/sのチタンゲッターポンプを作動 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(If) 2.8 A、電子衝撃電圧(Ve) 200-250 V、電子衝撃電流(Ie) 20 mA、リペラー電圧(Vr) 10 V、イオン化室ガス圧~1× 10⁻⁴ 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。

(1) 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の試料台にフェ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、2kV 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 フェ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 C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。

-55-



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

- 56 - .



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

-57-

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2kV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パ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くないこ 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。

(11) 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~800 µA/cm² 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 μm Ø 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も推測出来る。

(前) イオンビーム強度 ── 真空度特性

図2-15に、イオン顔の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、 3.2×10⁻⁰ Torr から5×10⁻⁰ 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 × 10⁴ 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。

(₩) 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2째 ø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 µm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。いづれにせよこの走査像から 50 µm ø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 μm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~100eV のビームを供給する低エネルギーイオン銃の開発、及び、イオン誘記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、~100 µm Ø 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 mm)で 100 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充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較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(46ℓ/s)で、動作中に試料室を 10⁻⁰ 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 kV, 1 μA電流密度 ~ 800 μA/cm² が得られた。さら にビームの収束性能は 2 kV, 10 μA で ~ 50 μm ϕ 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 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 (C M A)(Sar ~el 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СМА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出き、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, East man 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 eV ~ 100 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A ESにおけるC MA 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、1eVから100eV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なうため、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、これは偽似ピー 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, I shi kawa 1972)に用いられている。特に、Goto と I shi kawa (1972) のものはエネルギー分解能 dE/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用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、 $S/_N$ が不充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ト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連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



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、G₂のポテンシャルエネルギーがEcos² θ より大きい場合G₂を越えることが出きない。電子源からの見込み角が± θ となる開口をG₁ に設けた場合、エネルギー分解能は1-cos² θ 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 $\theta = 2.5$ °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、G₂の開口径をG₁の開口径よりdだけ大きくしたとする。エネルギーE₀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、G₂の開口に入ることが出来ずケラレを生ずる。そのためコレクタ電流1は、図3-3に示す1-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 E₀ 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 $dI/_{dV}$ 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 低下の検式図

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

$$Vc = 4E_0 \cdot \frac{1\sin\theta}{d} \quad (\cos\theta - \frac{1\sin\theta}{d}) \quad (5-1)$$

 $t t t d = 1 \tan \theta \leq d \leq 2 1 \tan \theta$.

d = 1 tan θ すなわち、G₂の開口をG₁の開口が点顔を見込む角と同じにした場合は、 Vc = 0 となり、装置関数が低エネルギーまで拡がってしまうことを意味する。これはまた d < 1 tan θ の場合も同じである。d = 2 1 tan θ とした場合は、Vc = E₀ cos² θ 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 > 2 1 tan θ の場合にも成り立つ。従って阻止電位グリッドG₂の開口は、半径をG₁の開口よりも 2 1 tan θ 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 (10³~10⁸) 暗電流が少なく(0.1 pulse/sec) かつ応答の速い(~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充分に注意を払わね 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 ~μV は必要であり、実用上は 100 μV 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1μΑ取れるとする と、1 M Q 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 0V~100Vに亙って分布しているとして、少なく見積っても1mV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1nA程度見込めるので、103 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1µA~10µA)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°~10°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 μA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。

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 A1 製L型シャーシ ーの一辺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 ャーシー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G₁,G₂,G₃の 3枚であり、G₄ はグラウンド電位でG₂ とG₃ に阻止電位を印加する。全てのグリッドに 30 μ m ϕ 金メッキW線 100 m esh / 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 彼って溶接し、網の毛羽立 ちを防いだ。グリッド電極の固定はG₁,G₂間に長さ8 mmのセラミクススペーサー、G₂, G₃ 間に 0.5 mmのステンレススペーサー、G₃ とシャーシー間に 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、G₁: 4 mm ϕ 、





図3-4 試作した小立体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 mm ϕ , $\psi + \psi - i$: 12 mm ϕ 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± 2.9° 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、 $G_1 \sim on$ 入射角が垂直から10°近くずれていても、図3-3のように 装置関数が拡がることはない。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。)



to Lock-in Amp.

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、 $G_1 \ge G_2$ 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一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(~50×50×50 m³)、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ないが、 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、G₃の後にも1枚接地したグリッドを設け、コレクターと G₃との遮蔽を行い、G₃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届れを小 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 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、1kHz,20Vp-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1M Qの負荷低抗を入れ5000pFのコンデンサーで結合して入カインピーダンス1MQの同期 増幅器に入力させた場合1KHz,20Vp-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似ピークの発生やバックグラウンドの 増加のおそれが考えられ、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 ϕ 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 Vm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 (~3 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 M2の負荷抵抗と 5000p F 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 振巾は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 巾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拡がりとわずかではあるが、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 ▲ 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

-73 -

そこで第1 近似として、この変調振中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中として扱うことにすると、測定されたエネル ギーEでの分布の中σは次式で表わされる。

$$\sigma = \sqrt{\sigma_s^2 + (\alpha_E)^2} \qquad (5-2)$$

但し σ s は変調の効果も取り入れた熱電子分布の巾、 α E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 σ s ~ 0.7 eV及び E ~ 300 eV σ ~ 1.05 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 α ~ 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 ~4.3 eVとW~4.5 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 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 e V 以下で顕著 な変化をせず、一定した小さな値(0.65 e V ~ 0.75 eV)であるので、少なくとも0.1 e V 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 に充分な性能を有し、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に応用したところ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。低エネルギーに較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(270eV) や〇(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、バックグラン ドも含めかなり多量の電子を分析器に入財させる必要があり、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 滅らすことである。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2 π 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 1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 eV)及びAES (<1000eV)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





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⊿V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~24V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位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~2 ⊿ 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24V 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⊿∨=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50mesh/inchで線径30 μm ø のものを使用した。こ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(~+3 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 ΔV $_{m lpha}$ + ΔV $_{m eta}$ ・sin ω t なる変調を施し、増増管の出 力をsinωt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▲Vを小さい一定の値にしておき、Vに▲V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担ではあるが、かなり高いレベルの バックグランドがみられる。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すっとポ 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+*d*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 + *d*V の電圧を 印加することによって、エネルギー検出幅*d*V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ァ 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、増倍管の代りにファ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 (バンドパス特件)

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2 V+ *d* 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圧 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成生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 **d**V 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°~3°)に互って拡っていること 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がなθ²と開 き角に鈍感であったが、45°入射ではαθ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。最も簡単に作ること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。円内筒の半径をととし、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1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。

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

但し ℓ≥cosΨ

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

 $\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\theta}\Big|_{0} = -\frac{\sqrt{\ell^{2} - 2\ell\cos\psi + 1}}{\sqrt{1 - \left(\frac{\sqrt{\ell^{2} - 2\ell\cos\psi + 1}}{\ell}\sin\left\{\frac{1}{\sin\psi} + \frac{\pi}{2} - \psi\right\}}}{\sqrt{1 - \left(\frac{\sqrt{\ell^{2} - 2\ell\cos\psi + 1}}{\ell}\sin\left\{\frac{1}{\tan^{-1}\frac{\ell - \cos\psi}{\sin\psi} + \frac{\pi}{2} - \psi\right\}}\right)^{2}}$ (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。

$$\ell \cdot \cos \Psi = 1 \tag{3-5}$$

これはSがOCを直径とする円、即ち円孤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
øは次式で与えられる。 $\phi = \sin^{-1} (\sin \psi \cos \theta)$

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 115 mm 内円筒半径 110 mm 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 (0.1 mm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A1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で、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ジェスペクトル。 試料はA1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のグリッドを使用し、 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OT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V₁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。

$$V(r) = V_1 \frac{\log (r/R)}{\log (1 + D/R)}$$
 (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。

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

さらにE。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 q V₁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。

$$E_{0} = q V_{1} + E_{0} \frac{\sin^{2} \Psi}{(1 + D/R)^{2}}$$
(3-9)

従ってφは(3-8)をR~R+Dで積分すれば与えられ、次式を得る。

$$\varphi = \int_{-1}^{1+\eta} \frac{d\rho}{\sqrt{\sin^2 \psi - \frac{1}{\rho^2} - (\frac{1}{\sin^2 \psi} - \frac{1}{(1+\eta)^2}) \frac{\log \rho}{\log (1+\eta)}}}$$
(3-10)

-88-

但し、 $r / R \equiv \rho$, $D / R \equiv \eta$ また(3-9)より逆に阻止電圧Vrを印加したときの臨界通過エネルギーEcが次式で与 えられる。

$$Ec = \frac{q \, V r}{1 - \frac{\sin^2 \Psi \cos^2 \theta}{(1 + \eta)^2}}$$
(3-11)

以上の考察をもとに $\eta = 5 / 105 \quad \Psi = 51.47^{\circ} \quad \Psi = 6.47^{\circ}$,入射開き角± 2.60 2° A 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 250µm, 横間隔 500µm,線巾 35µm,厚さ 30µm 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。充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

- 90 -



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(±2°~±3°)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AE S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 Row land 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、後段加速を行な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O¹ 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、A1試料について先ず0.7から3keV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。イオン銑、エネルギーア ナライザー、電子銑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50mm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2~3[°]の誤差をもつ。

イオン銃の動作にあたっては、5×10⁻⁵Torr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、イオン銑、アナライザーおよび電子銑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

イオン銃

■ 電子銃

コレクター

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。荒引きをソープションポ ンプを経由してロータリーポンプでおこない、その後ソープションポンプ、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プを通して導入した。

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+22.5 V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+45 V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+45 V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

-95-

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%の結晶A1を 用い、Ar,O₂の2種の雰囲気中(4×10⁻⁵ Torr)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Ep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 A1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(0_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70eV)が表面に現われてい ることがわかる。(図4-5、図4-3)

各雰囲気のエネルギー分布、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O₂⁺ の場合と異なっている。Ar⁺ に較べO₂⁺ 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、O₂⁺ 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。O₂⁺ の場合は、低エネルギー域までほ ぼ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

 $\gamma = 0.2$ (0.8 E i - 2 ϕ) \angle E f

$$(4-1)$$

Ei:入射イオンのイオン化エネルギー

♦ :金属の仕事関数

Ef:金属のフェルミエネルギー

によれば、Ei = 1 5.7 6 e V、Ef = 11.6 e V、 φ = 4.0 e V として r = 0.0 7 9 を得る。 Baragiola (1979a)の提案した経験式

 $r = 0.032(0.78Ei - 2\phi)$ (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Ar⁺ 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 開気を導入し(4×10⁻⁵Torr)、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な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。O₂⁺ 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 e VのA1₂O₃ ピークから70 e Vの金属A1のピークへと変化している。オージェス ペクトルは1.5 k e V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 μ A・min の収率がO₂⁺ 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 A1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A1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巾および収率の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A1 に対する付着の速さは、1個のA1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 μ A/cm² であり、A1に対するスパッタリング収率が1keVで1程度であるから、A1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A1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A1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A1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、融点近くに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A1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。

-104 -

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 ~3keV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 k e V 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--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弧立原子に近い 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 19 83)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 るかを調べること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 A1 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50 mm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、半球より幾分大きく被っている。コ



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 のアームに一部隠れて見える。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充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 mgを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、通常の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99955の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て、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 A 1 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#1200まで研磨

流水中でエメリー紙により#2000で研磨

化学研磨*)(粒界が明瞭になる程度)

-110 -

Ţ

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、

Ţ

*) 化学研磨:

 $H_2 SO_4 : HNO_3 : H_2 O = 10 : 1 : 1 90 °C$

+) 電解研磨:

C₂ H₅ OH: HClO₄ = 4:1 5°C以下

電圧10~20V 電流密度 ~ 0.5 A / cm

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、2keVAr+イオンビーム照 射と0.5keV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A1試料の通常AES

-111 -

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。2keV、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重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、2keVの比較的エネルギーの高いイオン衝撃のために生 じたものでほとんど零になるが、二桁感度を上げて測定すると、60eV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70eV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

部によって連られ、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 e V 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 e V にピークをもつ比較 的鋭い分布をしているが、30 e V 付近のエネルギーでもまた、ある程度の強度をもち 多少拡がっている点や、10 e V 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 e V 以上の部分の感度を20倍に上げる と、60~70 e V 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拡がった 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-1ike 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

— 113 — 👘 🖓

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 S i 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、A 1 やM g 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 e V 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 を充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 A1-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、A1-Mg合金、単体A1、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~400μm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てほぼ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にはならない。

CMAは、AES等では通常、微分法によりd(E・N(E))/dE スペクトルを得 ることが多いが、E・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・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・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、2k Ⅴ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・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2ke VのAr^十 イオンビームによるオージェ電子のE・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・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)

-116-

互いによく対応していることがわかるが、E・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90eV付近のピークが、E・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 イオン誘起オージェ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atomiclike 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・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A1-Mg合金は50wt %の組成多結晶、単一相のもので、比較のため単体A1、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A1-Mg、A1、Mgのすべて機械研磨のみとし、バフ仕上げを行なった。測定前に充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。

- 117 -

Ar⁺ イオン照射の結果を図5-9に示す。 1.5 k e V、0.8 μ Aのビームを試料面 法線方向から約5 1° で入射させて同じ条件で測定した A 1 - M g 合金(50 w t %)、 単体A1、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、 強度が大きいため¹ / 3 にしてある。A1、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A1、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 e V 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A1のバックグラウンドからの高さとの比を単



図5-9 A1、MgとA1-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 e V 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A l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、10keV1µAの電子線を試料面に45°で入射させてその場測 定した。

A1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・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 プ状の形状ともに一致している。A1 ~ Mg合金のスペクトルは、A1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A1のオージェピーク強 度と A1-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A1 - 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 a t % であることから、表面層の組成がかなり A1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を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。

A1-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A1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A1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A1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ほぼ同

-119 -



図 5-1 1 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

۰.

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 パック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、A1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流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A1 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AI、Mgの組成は、AIに偏った表面組成でなく、固体内部の 組成、約47at匆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、atomic-like peak は試料表面の外で発生したものに対応し、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対応し、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Alに偏った表面組成を反映しているという結論を得てた。

これらの結果は、大きな運動量をもつイオンが人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~100 e V,~100 n AのA r⁺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、そのエネルギーの較 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、 充分な強度 2 keV,1 μ A、~800 μ A / cn^2 のビームを得るとともに、試料室を10-% T orr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 μ m φ、WD 50 mm, 2 k e V、10 n A)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、1~100eV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、~1 e V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、~1 e V の低速電子を 0.1 e V 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) ~1000 e V程度までのAESピークの測定をも行なえる、実用土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充分な性能が 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、A ESも行なえる実用的な低エネルギー分析用非分散型パ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、コンパクトで充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、A1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) O_2^+ イオン照射下では、収率は1 k e V 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) A I の酸化された表面にA r⁺ イオンを徐々に照射するとA I 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) A1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

지수는 가지 않았다.

ペクトルを測定し、同時測定した単体 A 1、Mgのスペクトルとの比較を行ない、明らかに 合金の方でA1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、A1,Mg のオージェ電子の放出確率がこの場合単体と合金でほぼ一致し、このためにbulk-like shoulder が表面組成のA1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銑に関して、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280Gauss程度であったが、さらに強力な1kGauss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~10 μ m ø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プ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こ とが出来る(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化分 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 せて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。 Anderadis, T.D. Fine, J. and Matthew, J.A.D. (1983) Nucl.Instr.Methods <u>209</u> 495.

Arifov,U.A. (1969) "Interaction of Atomic Particles

with a Solid Surface", Consulants Bureau, New York. Baragiola,R.A. Alonso,E.V. Ferron,J. and Olivia-Florio,A.

(1979a) Surface Science <u>90</u> 240.

Baragiola,R.A. Alonso,E.V. Ferron,J. and Olivia-Florio,A. (1979b) Phys.Rev. B19 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. A6 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 Ohter Radiation-less

Transitions", Cambridge.Univ.Press, London.

Cobas, A. and Lamb, W.E. (1944) Phys. Rev. <u>65</u> 327.

Dah1,P. Rodbro,M.Hermann,G. Fastrup,B. and Rudd,M.E. (1976)
J.Phys. B9 1581.

Eastman, D.E. Donelon, J.J. Hien, N.C. and Himpsel, F.J. (1980) Nucl.Instrum.Methods 172 327.

Everhart, T.E. Saeki, N. Shimizu, R. and Koshikawa, T. (1976) J.Appl.Phys. <u>47</u> 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. <u>120</u> 427.

Goto.k. and Ishikawa,K.(1972) Rev.Sci.Instrum. <u>43</u> 427. Hagstrum,H.D. (1953a) Phys.Rev. 89 244. Hagstrum, H.D. (1953b) Rev.Sci.Instrum. 24 1122.

Hagstrum, H.D. (1954) Phys. Rev. <u>96</u> 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. <u>150</u> 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. <u>43</u> 1050.

Harting, E. and Read, F.H. (1976) "Electrostatic Lens.",

Elsevier Scientific Pub., Amsterdam.

Hasselkamp, D. and Scharmann, N. (1982) Surf.Sci. <u>119</u> L388.

Hennequin, J.F. and Viaris de Lesegno, P. (1974) Surf.Sci. <u>42</u>50.

Hennequin, J.F. Inglehert, R.L. and Viaris de Lesegno, P. (1984) Surf.Sci. <u>140</u> 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. <u>126</u> 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. <u>138</u> 203.

Klein, H.J. (1965) Zeit Phys. 188 78.

Koch, j. (1974) Rev.Sci.Instrum. 45 1212.

Lafferty, J.M. (1961) J.Appl.Phys. <u>32</u> 424.

Lander, J.J. (1953) Phys.Rev. <u>91</u> 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.

-129 -

- Legg,K.O. Metz,W.A. and Thomas,E.W. (1980) Nucl.Instrum.Methods <u>170</u> 561. Lichten,W. (1967) Phys.Rev. <u>164</u> 131.
- Louchet, E. Viel, L. Benezeth, C. Fagot, B. and Colombie, N. (1972) Rad.Effect <u>14</u> 123.
- MacDonald, J.R. et al. (1983) Nucl.Instrum.Methods <u>218</u> 765.
- Magnuson, G.D. and Carlstin, C.E. (1963) Phys.Rev. <u>129</u> 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. <u>136</u> 532.
- Mischler, J. Negre, M. Benazeth, M. Spanjaard, D. Gaubert, C.
 - and Aberdam,D. (1979) Surf. Sci. <u>82</u> 453.
- Mischler, J. Negre, M. and Benazeth, M. (1982) Surf.Sci. <u>118</u> 193.
- Morse, M. and Stuechkelherg, E.C.G. (1929) Phys. Rev. 33 932.
- Moyer, C.A. and Orvek, K (1982) Surf.Sci. <u>114</u> 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. <u>17</u> 1052.
- Okutani.T. (1980) Ph.D.Thesis, Osaka Univ.
- Palmberg, P.W. (1975) J.Vac.Sci.Technol. 12 379.
- Penning, F.M. (1928) Phisica <u>8</u> 13.
- Pittaway, L.G. (1974) Philips Res. Repts. 29 261.
- Powell, P.A. (1978) J.Vac.Sci.Technol. <u>15</u> 1797.
- Rutherford, E. (1905) Phil.Mag. <u>10</u> 193.
- Saeki, N. Shimizu, R. and Hashimoto, H. (1976) Jpn.J.Appl.Phys. <u>15</u> 1415.
- Saiki, K. and Tanaka, S. (1982) Jpn. J. Appl. Phys. <u>21</u> L529.
- Saiki, K. and Tanaka, S. (1984) Nucl.Instrum.Methods B2 512
- Sar-el,H.Z. (1967) Rev.Sci.Instrum. <u>38</u> 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. <u>62</u> 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 <u>20</u> 1.
- Simpson, J.A. (1961) Rev. Sci. Istrum. 32 1283.
- Simpson, J.A. and Kuyatt, C.E. (1963) Rev. Sci. Istrum. <u>34</u> 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. <u>6</u> 83. Thomas,E.W. (1980) Prog.Surf.Sci <u>10</u> 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 <u>8</u> 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.

-131 -

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.

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㈱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㈱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。(㈱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㈱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。名古屋工業大学动教授後藤敬 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 Gmb H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

- Yamauchi,Y. and Shimizu,R. (1983). Jpn.J.Appl.Phys. <u>22</u>,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., Hasimoto, 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,
 <u>34</u>, 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".