

定量オージェ電子分光法のための VAMAS タイプ 標準チャンネル型電子増倍管の開発とその特性[†]

藤田 大介・吉原 一紘・塩川 善郎*

金属材料技術研究所 ㊟305 つくば市千現 1-2-1
* 日電アネルバ(株) ㊟183 東京都府中市四谷 5-8-1

(1994 年 1 月 19 日受付, 1994 年 2 月 18 日掲載決定)

Development of a VAMAS Type Standard Channel Electron Multiplier for Quantitative Auger Electron Spectroscopy

Daisuke FUJITA, Kazuhiro YOSHIHARA and Yoshiro SHIOKAWA*

National Research Institute for Metals
1-2-1, Sengen, Tsukuba 305

* ANELVA Corp. 5-8-1, Yotsuya, Fuchu, Tokyo 183

(Received January 19, 1994: Accepted February 18, 1994)

A new type of standard channel electron multiplier (CEM) for quantitative Auger electron spectroscopy has been developed by members of Hardware Subcommittee, VAMAS-SCA-JAPAN. This was designed to provide a function of selfcalibration with dualoperating mode of CEM and Faraday-cup. In preliminary AES measurements of a polycrystalline Au sheet by use of the so-called VAMAS-type standard CEM, it was demonstrated that the instrument could be operated well in both CEM and Faraday-cup modes. The good agreement of both spectra except in the low kinetic energy region suggested that the energy dependency of the standard CEM was almost flat in the energy range from about 100eV to 2500eV. From these results it could be said that the use of the VAMAS-type standard CEM will make the calibration of the intensity scale of AES easier and more practicable.

1. はじめに

今日の先端電子産業の技術革新を支える意味で基盤技術のひとつである表面解析方法の高度化は非常に重要である。表面分析法の定量化と高度化を目指す目的で 1986 年に VAMAS-SCA-JAPAN 委員会(当時志水隆一委員長, 現吉原一紘委員長)が設立されたが¹⁾, この委員会が第一に着手した表面分析手法がオージェ電子分光法(AES)であった^{2,3)}。定量化を行ううえで最初の要件として, まず, エネルギー軸と強度軸の正確化が必要であり, 前者についてはすでに実用的な手法の提案を著者らは行っている⁴⁾。後者については, 分光器によって計測

されるオージェスペクトル $I(E)$ と真のオージェスペクトル $n(E)$ との関係を認識しなければならない。その関係は M. P. Seah らにより, 以下のように表現されている⁵⁾。

$$I(E) = H(E)T(E)D(E)F(E)n(E) \quad (1)$$

ここで, $H(E)$ は残留磁場や分光器内部で発生した電子のスペクトルに及ぼす擾乱の効果, $T(E)$ は理想的な分光器の有する透過関数, $D(E)$ は検出器である 2 次電子増倍管の入射電子エネルギーに依存した効率, $F(E)$ は信号検出回路の伝達効率を表現している。この式は, どのような要因がスペクトルに影響を及ぼしているかをわかりやすく近似的に表現したものである。実際にはこれらの要因の畳み込み演算(convolution)になっている。上記のおおのの要因は分光器の詳細なハードウェアに

[†] 第 13 回表面科学講演大会(1993 年 11 月 30 日~12 月 2 日)にて発表

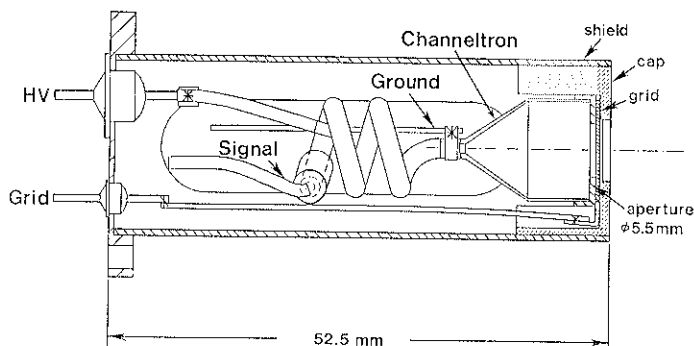


Fig. 1 Schematic representation of the VAMAS-type standard channel electron multiplier (CEM).

大いに関係しており⁶⁾, VAMAS 委員会では分光器に関する専門家によって重点的に検討するハードウェア検討小委員会(当時塩川善郎小委員長, 現藤田大介委員長代行)を1989年に内部設置した⁷⁾。この小委員会では, 特に検出器のエネルギー依存性 $D(E)$ に着目し, 強度軸校正のための機能を付与した特殊なチャンネル型電子増倍管(CEM)を開発することに決め(1990年), これをVAMAS タイプ標準 CEM と呼ぶことにした。これは通常の CEM としても動作する上にファラデーカップとしても作動し, 分光器を透過して検出器に入射する電流の絶対値測定ができるようにしたものである。本論文では, 開発した CEM の仕様の詳細および試作 AES 計測システムによって得られた特性の予測的な結果について報告する。

2. VAMAS タイプ標準 CEM

ハードウェア検討小委員会で決定した標準 CEM の満たすべき仕様は以下のようである。

① ファラデーカップ機能の付与; 定量分析を行ううえで現状の CEM が有する最も大きな問題点は, 増幅率が入射電子のエネルギーに依存して変化すること, およびその増幅率特性が経時変化してしまうことである^{8,9)}。この問題は, CEM に入射する電流を正確に測定できる機能を CEM 自体に付与することにより解決できる。このようなファラデーカップ機能を標準 CEM のもつべき最も重要な機能とした。これにより, 検出器のエネルギー依存性 $D(E)$ を任意の時間に測定することができる。つぎに, さまざまな実験条件で測定された $D(E)$ を計算機にデータベース化して保存する。同一の条件で測定されたオーグスペクトルを $D(E)$ で除することにより, 縦軸(強度軸)を校正し, 任意値から CEM 入射電流値へ変換できる。

② 電子増幅機能; 通常 AES に用いられる CEM と同等の増倍率(最大 $10^6 \sim 10^7$)を有することを要する。

③ バイアス抵抗の付与; CEM の入口コーン部分に薄膜状の抵抗を成膜することにより, バイアス抵抗機能を付与する。このことにより, 高圧印加時に CEM 入口部のオーグ電子衝突面の電位が, およそ +230 V (1 kV 印加時) ~ +700 V (3 kV 印加時) になるようにした。これによりオーグ電子の入射エネルギーがバイアス分だけ加算されることになり, 入射エネルギー依存性¹⁰⁾が低減されることが期待される。

④ 互換性; 標準 CEM の全体形状は, 何らかのアダプターを用いることによって, 既存の市販 AES 装置のすべてに装着可能である程度に十分に小さいことを要する。

この VAMAS 仕様に基づき, 米国ガリレオ (Galileo Electro-Optic Corp.) 社によって試作された標準 CEM の模式図を Fig. 1 に, 外観の写真を Fig. 2 に示す。Fig. 2 では比較のために市販 AES 装置である日電アネルバ社製 EMAS-II に用いられているガリレオ社製

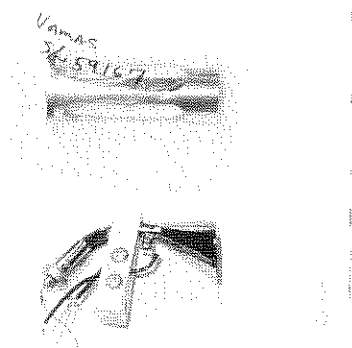


Fig. 2 Photographs of the VAMAS-type standard CEM and the conventional CEM (Galileo, 4716) used for a commercial AES spectrometer (ANELVA, EMAS-II).

4716 型 CEM を並べて示してある。標準 CEM は、アダプターの設計を容易にするために電極と増倍管がステンレス鋼製のハウジング（アース電位）によって一体化されたモジュールとなっている。用いた増倍管は通常の AES に用いられるガリレオ社の 4860 型をベースとして特注されたものであり、その増倍率は印加電圧 3kV のときで最大 $\sim 10^7$ が設計値である。微小電流測定機能をもたせるために、CEM の入り口に直径 5.5mm のアパーチャーを設け、2 次電子の外部への放出を極力小さくするようにしてある。すなわち、アパーチャー部と CEM とでファラデーカップを形成している。また、入口部にはグリッドが設けられており、Fig. 1 中の Grid 電極によってバイアス電圧を加えることも可能である。これはファラデーカップモードでの測定に際し、グリッド部分がサプレース電位と呼ばれる電位になるように負電圧を印加することによって CEM 外へ漏洩する 2 次電子を押し戻す効果を狙って設置したものである⁷⁾。今回の測定ではグリッドはアース電位になっている。

直接電流測定モード（ファラデーカップモード）の場合には、Fig. 1 中の Ground 電極とアース電位との間に微小電流計（エレクトロメーター）を接続して測定する。

この場合、HV 電極と Signal 電極はフロートさせている。CEM モードで測定する場合には、Ground 電極は接地され、HV 電極と Signal 電極には高圧が印加される。増幅された電流は Signal 電極を通して外部へ取り出され、アイソレーションアンプやパルス計測システムなどを用いて計測される。

3. AES 測定実験方法

試作された標準 CEM の特性を調べるためにオージェ電子分光器に取付け、スペクトルの測定を行った。取り付けた装置は、円筒鏡型電子分光器 (CMA) を有する市販の走査型 AES 装置 (日電アネルバ社, EMAS-II) を改造したものである。オリジナルの電源としては電子銃の制御系のみを使用し、エネルギー掃引とスペクトル検出にかかわる部分は、試作したより高精度な計算機制御システムを用いて行った。

Fig. 3 の写真に示すように、試作したアルミニウム合金製のアダプター (Fig. 3a) を用いて、CMA へ標準 CEM を取付けた (Fig. 3b)。微弱電流測定に用いる Ground 電極へはシールド線により配線し、N 型同軸コネクター付き真空フィードスルーにより系外へ取り出した。他の電極は銅線で配線し、多ピンコネクター付き真空フィードスルーから系外へ取り出した。

試作した AES 計測制御システムの全景を Fig. 4 に示す。チャンバー上方に設置した電子銃 EG は磁場収束型であり、その発生する電子線は試料に対して 45° に入射する。システム全体は GP-IB インターフェースバスにより接続され、電子計算機 (Hewlett Packard 社; HP 9826 型) により制御される。CMA のエネルギー掃引

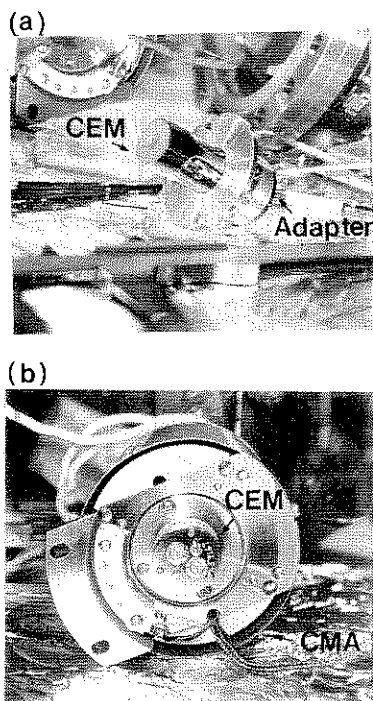


Fig. 3 (a): Photograph of the VAMAS-type standard CEM fitted with a special adapter made of aluminum alloy. (b): Photograph of the above CEM set into the CMA.

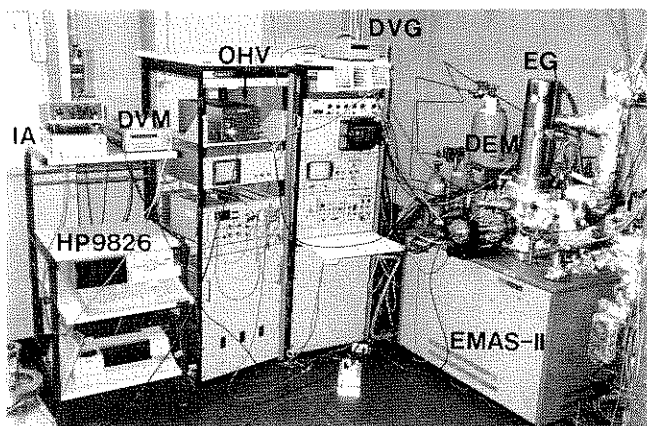


Fig. 4 Photograph of the modified Auger data acquisition system based on the commercial AES spectrometer (ANELVA, EMAS-II) for the demonstration of the usefulness of the VAMAS-type standard CEM.

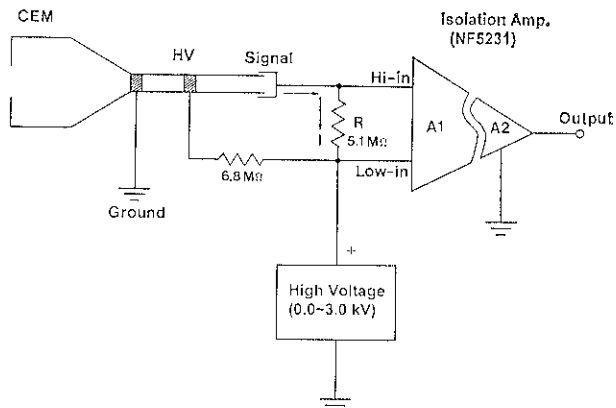


Fig. 5 Schematic representation of the setup of the isolation amplifier (NF 5231) with the VAMAS-type standard CEM.

は、デジタル電圧発生器 DVG (アドバンテスト社; TR 6142) とオペレーショナル高圧電源 OHV (日本電子製; 30-HV-OPE-PS) により行った。ファラデーカップモードでの微弱電流測定は、デジタルエレクトロメーター DEM (Keithley 社; 617 型) により行った。接続の同軸ケーブルはノイズを少なくするために可能な限り短くした。CEM モードでの測定の場合には、アイソレーションアンプ IA (NF 回路設計ブロック社; NF 5231 型) によるアナログ電流測定を行った。CEM のシグナル出力端子は高電圧 (1~3 kV) に浮いた状態にあり、容易には利用できない。このような浮いた高電位にある情報 (電流, 電圧) を増幅し、グラウンドレベルで出力する目的で開発されたのがアイソレーションアンプであり、近年 AES 測定にも応用されている¹³⁾。実際の結線では Fig. 5 に示すように抵抗 R を介しており、今回用いたアイソレーションアンプで測定するのは電圧 V である。オームの法則 ($V=IR$) により電流値 I へ変換する。アイソレーションアンプで 100 倍に増幅した後、そのアナログ出力をデジタルボルトメーター DVM (Hewlett Packard 社; 3478 A) によって検出する。アイソレーションアンプは測定前に設定増幅率 ($\times 100$) の実測を行っている。

測定対象は多結晶 Au 板状試料を用いた。まず、弾性散乱ピークが最大になるように CMA の位置合せを行った。測定前に 2 kV のアルゴンイオンによるスパッターを施して清浄化を行った。測定条件としては、入射電子エネルギー=5 kV, 入射電子電流=18 μ A, 測定範囲=0~2500 eV, 測定ステップ=0.5 eV であった。この条件は、通常のオージェサバースペクトルの測定の際によく用いる条件である。ただし、入射電流は、ファラデーカップモード測定をより容易に行えるように通常よりも高めに設定した。CEM モードでの印加電圧=1.0

kV とした。これは、この実験が予備的な実証実験であり、測定可能な範囲で CEM に対する負荷をできる限り小さくし、その後の自他の機関での詳細な測定に支障を来さないよう配慮したためである。

4. AES 実験結果

Fig. 6 にファラデーカップモードで測定した Au のオージェスペクトルを示す。表面から放出される電子のエネルギー分布 $N(E)$ にエネルギー係数 E のかかった、直接型、積分型もしくは $EN(E)$ 型と呼ばれるタイプのスペクトルが得られている。また、酸素や炭素などの表面汚染層に関連したオージェピークは見られていない。こ

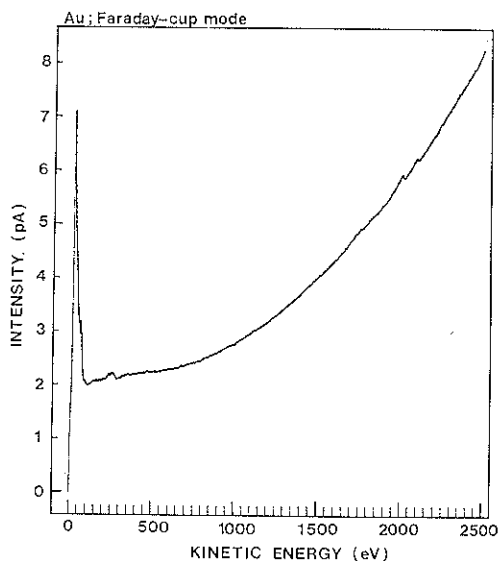


Fig. 6 Direct AES spectrum obtained for polycrystalline Au with the VAMAS-type standard CEM at Faraday-cup mode.

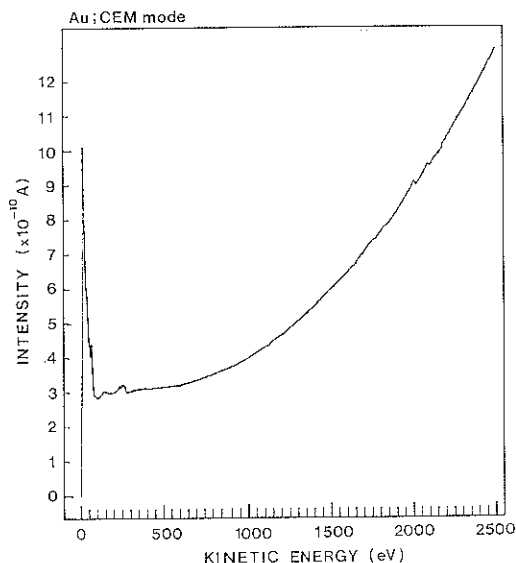


Fig. 7 Electron-multiplied AES spectrum obtained for polycrystalline Au with the VAMAS-type standard CEM in CEM mode. The applied high voltage to the CEM was 1.0 kV.

れを後藤らによって報告された絶対オーグメント測定用の分析器 (VAMAS タイプ CMA) による Au の $EN(E)$ 型スペクトル¹²⁾と比較すると、全体の形状の傾向はよく似ているが、150 eV 程度より下の低エネルギー側に違いが認められた。すなわち、低エネルギー領域に見られる真の2次電子に起因したピークが今回の測定のほうが比較的小さかった。今回の測定に用いた市販 AES 装置の電子銃は磁場収束型であり、その対物レンズから発生する漏洩磁場の影響が無視できない⁹⁾。このような漏洩磁場は、運動エネルギーの比較的小さな電子の軌道に歪みを生じさせる。その結果として低速電子の場合、CMA の透過率の低下が生じやすくなる。このことが、上記の低エネルギー領域の感度の違いの原因であると考えられる。

Fig. 7 に CEM モードで測定した Au のオーグメントスペクトルを示す。全体的な形状は Fig. 6 のファラデーカップモードで得られた $EN(E)$ 型スペクトルとよく一致している。しかし、両者のスペクトルを注意深く観察すると、およそ 100 eV 以下の低エネルギー側に違いが見られた。このことをよりわかりやすくするために CEM モードでのスペクトルをファラデーカップモードでのスペクトルで除したものが Fig. 8 の図である。これは、“ファラデーカップモードでの測定が厳密に入射する全電子電流を測定していると仮定”すれば、CEM の増幅率の入射エネルギー依存性 $D(E)$ を表現していることに

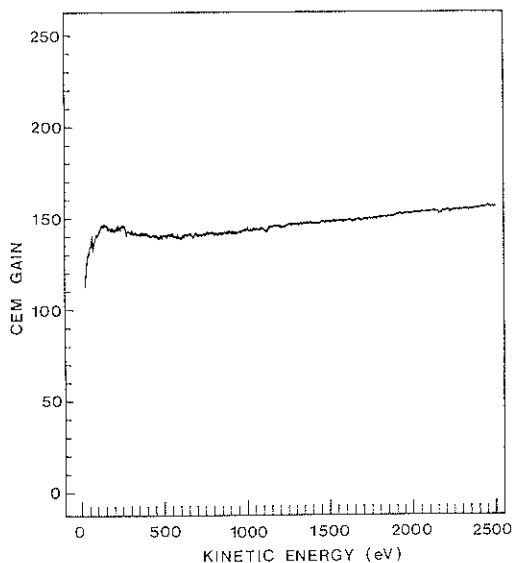


Fig. 8 Observed Kinetic-energy-dependency $D(E)$ of the VAMAS-type standard CMA operated in CEM mode, which was obtained by dividing the CEM-mode spectrum (Fig. 7) by the Faraday-cup-mode spectrum (Fig. 6).

なる。この $D(E)$ 曲線を M. P. Seah によるアナログモードでの測定結果⁹⁾と比較すると、VAMAS タイプ標準 CEM のゲイン特性としては、入射エネルギーが 100 eV 以下ではエネルギーが小さくなるにつれてゲインの低下が起こるが、100 eV 以上では比較的フラットな特性であるといえる。なお、今回は CEM に印加した電圧が 1 kV のみであったので、コーンのバイアス依存性については考察できなかった。このバイアス依存性について考察するためには、今後さまざまな電圧を印加した場合について測定する必要がある。

5. 結 論

試作した VAMAS タイプ標準チャンネル型2次電子増倍管は、多結晶 Au を用いた予備的な AES 測定の結果からファラデーカップモードおよび CEM モードで動作可能であることが実証された。両モードで得られたスペクトルは 100 eV 以下の低エネルギー領域を除き、ほぼ同一の形状を示した。ファラデーカップモードでの測定値が、全入射電子電流値と同等であると仮定すると、CEM モードでのゲインの入射エネルギー依存性は 100 eV 以上では比較的小さいと考えられる。今後の課題としては上記の仮定の証明が必要となる。実際にこれを行うには、新たに理想的に設計されたファラデーカップを用意し、これと標準 CEM を同時にもしくは別個に同一分光器にセットし、同一条件での AES 測定を行うこと

が必要になる。両者のスペクトル強度を比較することにより、標準 CEM のファラデーカップモードの校正すなわち漏洩電子電流の比率を求めることができる。この校正作業は今後、ハードウェア検討小委員会のメンバーにより行われる予定である¹²⁾。校正がすんだ VAMAS タイプ標準 CMA を装着することにより、測定 AES スペクトルの縦軸すなわち電流値が絶対値として得られ、定量化における検出器に依存した不確定要因 $D(E)$ の問題は解決されることになる。

なお、標準スペクトルの収集の面では、 $T(E)$ や $H(E)$ 以外では、より本質的なオージェ電子の放出角度分布が今後は大きな問題となるであろう。そのためには、入射電子線や分光器の取込角度に関する記述は絶対に必要である。また、さまざまな試料に対して正確なオージェ電子の放出角度分布測定が求められると考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、VAMAS-SCA-JAPAN ハードウェア検討小委員会の後藤敬典教授（名古屋工業大学）、岩井秀夫氏（アルバックファイ（株））、黒河明氏（電子技術総合研究所）の諸氏、VAMAS-SCA 委員会の本間禎一教授（千葉工業大学）、一村信吾氏（電子技術総合研究所）の両氏、ならびにガリレオ社およびエヴィック（株）社の方々には多大なご協力と助言を賜った。ここに記して、深く謝意を表する。

文 献

- 1) 志水隆一：真空 **30**, 666 (1987).
- 2) 大村卓一, 黒河 明, 本間禎一, 藤田大介, 後藤敬典, 上村政雄, 徳高平蔵, 吉原一紘, 倉橋正保, 一村信吾, 大島忠平, 添田房美, 福田安生, 橋口栄弘, 田中浩三, 工藤正博, 林 孝好, 田中彰博, 塩川善郎, 関根 哲, 志水隆一：真空 **31**, 745 (1988).
- 3) 藤田大介, 本間禎一：日本金属学会会報 **30**, 587 (1991).
- 4) 藤田大介, 吉原一紘：表面科学 **14**, 429 (1993).
- 5) G. C. Smith and M. P. Seah: Surf. Interface Anal. **12**, 105 (1988).
- 6) 塩川善郎：“科学技術庁振興調整費「新材料の試験評価技術に関する国際共同研究」表面化学作業部会報告、オージェ電子分光法の定量化”(1989) p. 23.
- 7) 塩川善郎：“科学技術庁振興調整費「新材料の試験評価技術に関する国際共同研究」表面化学作業部会報告、電子分光法の高精度化”(1991) p. 60.
- 8) M. P. Seah: J. Vac. Sci. Technol. **A 3**, 1330 (1985).
- 9) M. P. Seah: J. Electron Spectrosc. **50**, 137 (1990).
- 10) M. P. Seah and M. W. Holbourn: J. Electron Spectrosc. **42**, 255 (1987).
- 11) 沈 国華, 後藤敬典, 石川和雄：真空 **26**, 246 (1983).
- 12) 後藤敬典, 榊原伸義, 水野 幹, 立川慶一, 磯兼雄一郎, 境 悠治：真空 **36**, 498 (1993).