

標準 CMA 分光器で得た絶対オージェスペクトル[†]

後藤 敬典・竹市 嘉紀

名古屋工業大学生産システム工学科 ㊟ 466 名古屋市昭和区御器所町

(1996年3月4日受付, 1996年4月25日掲載決定)

Absolute Auger Electron Spectra Obtained by
a Novel Cylindrical Mirror Analyzer

Keisuke GOTO and Yoshinori TAKEICHI

Department of Systems Engineering, Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466

(Received March 14, 1996: Accepted April 25, 1996)

A novel cylindrical mirror analyzer (CMA) has been developed to obtain standard spectra in Auger electron spectroscopy. We obtained Auger electron spectra of gold, nickel, and soot (carbon). For gold, the details of the spectra are shown and the possible Auger transitions are identified for the whole range of energy by subtracting a background of assumed simple polynomial function. The total range spectra of nickel and soot are reported for the primary accelerating voltages ranging 1-5000 V. In other words, the spectra of true secondary electron, Auger electron, loss electrons which excited shell electron and plasmon, and elastically backscattered primary electron are shown. It is found that the carbon (soot) as evacuated always presents clean surface without any ion sputtering treatment and the surface is quite stable.

1. 序 論

オージェ電子分光において定量的な議論をするためには絶対計測され、SIにトレーサブルな(度量衡的)スペクトルが必須である。我々は標準CMA分光器によりオージェスペクトルの絶対的な計測を行っており、既に幾つかの真のスペクトルを提供している¹⁻³⁾。ここでは、金、ニッケル及び煤(炭素)に関して得られたスペクトルを報告する。これらの試料はそれぞれ代表的な原子番号(重, 中, 軽)の位置にあり典型値を示しているので絶対値(または絶対スペクトルを比較)してみる価値がある。我々の先駆者として Seah⁴⁻⁶⁾ も類似の研究を行っている。なおここでは紙面の都合により、詳細な討論はほかに譲り、スペクトルを可能な限り多く載せることにした。

2. 実 験

標準CMA分光器¹⁾の模式図をFig. 1に示す。同軸型電

子銃は一般的なタングステンフィラメントを熱電子源とし(1次電子)、試料に入射した1次電子はそこで2次電子を生成し、この一部はCMAに入射し分光され、最終的にファラデーカップ(捕集効率>99%)により検出される。本CMAのエネルギー分解能は0.24%, 透過率は電子の放出角度分布をcos則で仮定して6.2%(0.26 str)である(光学的透過率の実験により文献1の5.6%を修正)。すべてのエレクトロニクスは事前に校正されている。また、以降に示すスペクトルはすべて1次電子流に対して規格化してある。金とニッケル(表面分析研究会金属分科会のラウンドロビン標準試料)はアルゴンイオンによるスパッタリングを行い、また煤は念のため加熱処理により吸着した汚染の焼出しを行い清浄表面を得ている。

3. 金のオージェスペクトル

Fig. 2に加速電圧5000 Vの金の全域スペクトルを示す。真の2次電子ピーク, *NVV*, *MVN* オージェピーク, 内殻電子を励起してエネルギーを失ったロス電子, プラズモンロス, 弾性散乱ピークが観測される。Fig. 3~12には

[†] 第15回表面科学講演大会(1995年11月28日~11月30日)にて発表

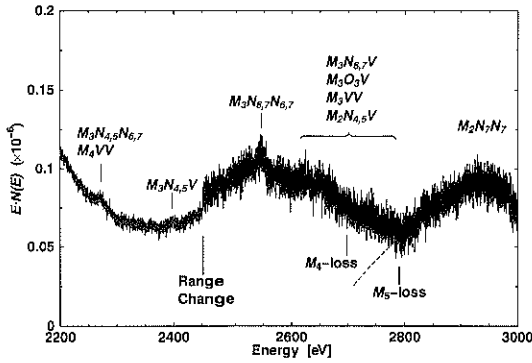


Fig. 7 Energy distribution of gold for the energy 2200 eV through 3000 eV.

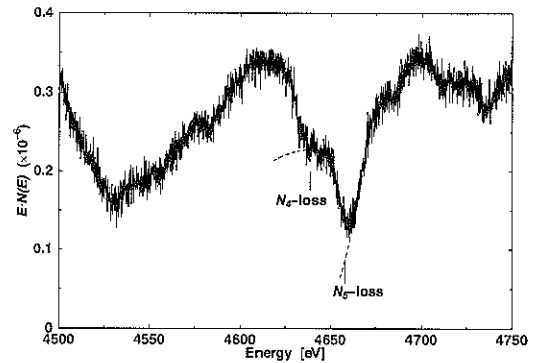


Fig. 10 Energy distribution of gold for the energy 4500 eV through 4750 eV.

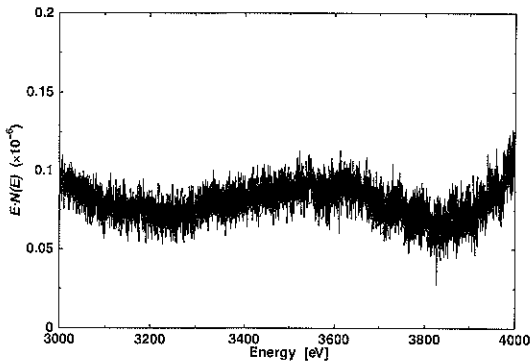


Fig. 8 Energy distribution of gold for the energy 3000 eV through 4000 eV.

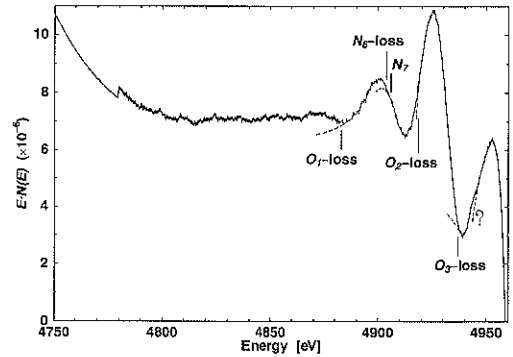


Fig. 11 Energy distribution of gold for the energy 4750 eV through 4960 eV.

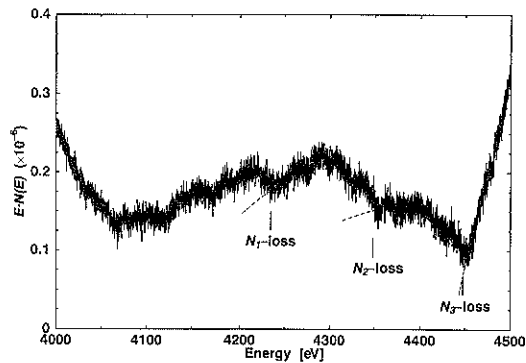


Fig. 9 Energy distribution of gold for the energy 4000 eV through 4500 eV.

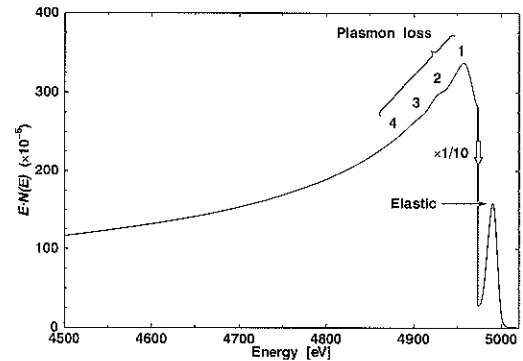


Fig. 12 Energy distribution of gold for the energy 4500 eV through 5020 eV.

れたが、いずれも Seah らの値より約 0.1 eV 高い。Fig. 4 の $N_3N_{6.7}V$ のピークは 236.14 eV に観測された。Fig. 6 の、同定によく使われる $M_3N_{6.7}N_{6.7}$ と $M_4N_{6.7}N_{6.7}$ の 2 つのピークはそれぞれ 2011.5 eV と 2096.8 eV と観測された。前者は

Seah⁹⁾ の値より約 0.4 eV 高いが、これは彼の指摘の如くエネルギー分解能が Seah の 0.15 % より低いことが要因であろう。Fig. 5 ~ 7, 9 ~ 11 には M_1 から O_3 までの内殻電子を励起してエネルギーを失ったロス電子によるバック

グラウンドの折れ曲がりが見られる(点線)。これらの電子は1次電子エネルギーより各エネルギー分だけ低い位置から現れるため、加速電圧の異なったスペクトルにおいても、これらのエネルギー位置と1次電子エネルギー

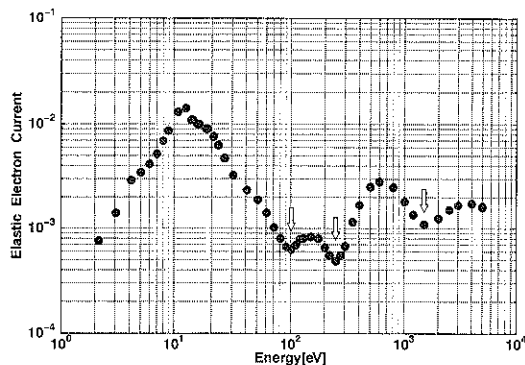


Fig. 13 Elastically backscattered primary electron current from gold, as a function of primary energy.

との差は常に一定である。また、これらの電子は内殻励起後の後方非弾性散乱において更にエネルギーを失うため、裾を引いたバックグラウンドとして観測される¹⁰⁾。Fig. 13に弾性散乱電子流のエネルギー依存性を示す。特性は滑らかに変化せず、特定の1次電子エネルギー(100 eV, 250 eV, 1500 eV)において特に大きいエネルギー損失があることを示している。

4. ニッケルのオージェスペクトル

1次電子加速電圧1~5000 Vのニッケルの全域スペクトルをFig. 14~17に示す。Fig. 17を除いて弾性散乱ピークは1/10に縮小して示した。我々の取得したスペクトルのうち加速電圧2000 V以上及び2.5 V以下の全域スペクトル、また弾性散乱電子流のエネルギー依存性、オージェイオン化断面積等に関しては既に報告している⁵⁾。55 eV, 99 eV, 600~900 eVにそれぞれ $M_{2,3}VV$, M_1VV , LMM オージェピークが見られる。 LMM の3つのピーク位置は相対論補正^{12, 13)}を行い、低エネルギー側から

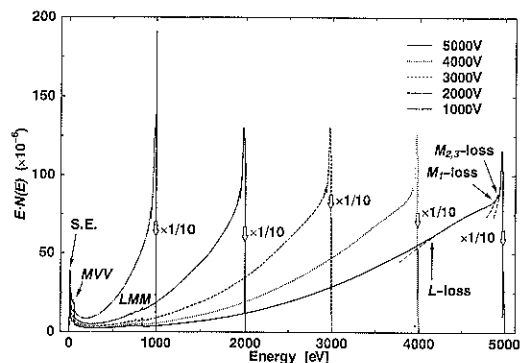


Fig. 14 Total energy distribution of nickel for primary accelerating voltages 1000 V through 5000 V.

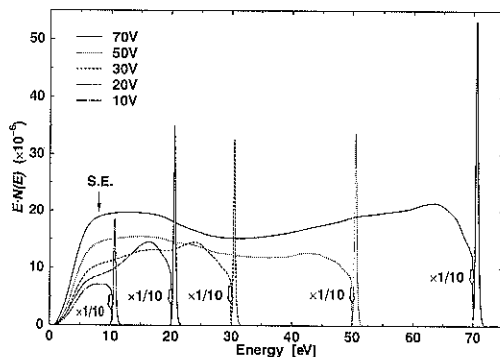


Fig. 16 Total energy distribution of nickel for primary accelerating voltages 10 V through 70 V.

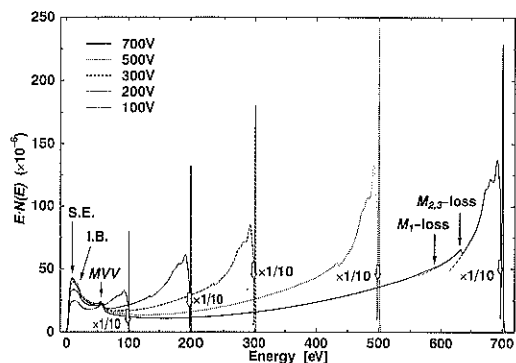


Fig. 15 Total energy distribution of nickel for primary accelerating voltages 100 V through 700 V.

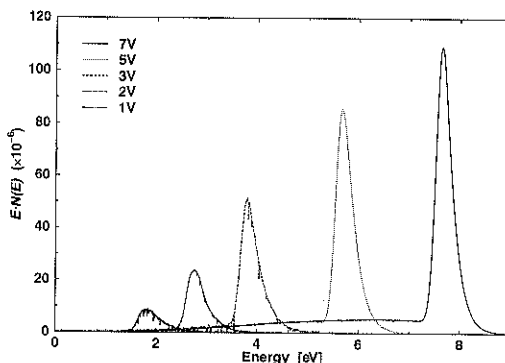


Fig. 17 Total energy distribution of nickel for primary accelerating voltages 1 V through 7 V.

704.5 eV, 776.7 eV, 841.8 eVであった。また25回の積算平均によりLMMの約0.5%のピーク高さの $L_{2,3}V(923 \text{ eV})$, $L_{2,3}V(994 \text{ eV})$ オーージェピークを観測した。1次電子エネルギーより約68 eV, 112 eV低エネルギーあたりにそれぞれ $M_{2,3}$, M_{1s} ロス電子による構造が見られ、これら2つのロスはピークとして観測されるが、他のロス同様非弾性散乱してなだらかな裾を引いているはずであるが、立上りが急峻なため独立したピークに見える。これに対し約855 eV低エネルギー付近からの L ロス電子によるものはバックグラウンドの折れ曲りとして見られる。ニッケルのロススペクトルは他の文献^{14~16)}にも報告されている。真の2次電子領域の18.5 eVに見られる構造(Fig. 15)はバンド間遷移によるものと思われる。Fig. 17のような低エネルギー領域ではスペクトルのほとんどは弾性散乱1次電子であることがわかる。

5. 煤のオーゼスペクトル

取得した煤のスペクトルのうち、1次電子の加速電圧

5000 Vのものについてはグラファイトのスペクトルと比較を行い、既に発表⁹⁾してあるので、ここでは加速電圧1 Vまでの一連のスペクトルを示す。煤は都市ガス(メタン88%, エタン6%, プロパン4%, ブタン2%)及びびろうそく(パラフィン)を燃焼させて得た。1次電子加速電圧1~5000 Vの煤の全域スペクトルをFig. 18~21に示す。加速電圧10~2000 Vのスペクトルは弾性散乱ピークを1/10に縮小した。KLLオーージェピーク, K ロス, π ロスが観測される。1次電子エネルギーの約284 eV低エネルギーあたりからバックグラウンドが折れ曲っているように見えるが、これは K ロス電子によるものである。1次電子エネルギーより約6.5 eV低い位置には π 電子を励起してエネルギーを失った1次電子(π ロス電子)による構造が観測される。20 Vのスペクトルには弾性散乱ピークの下、約3 eVの所に小さな構造が見られ(Fig. 20: 矢印)、加速電圧を低くするにしたがって π ロスと重なり判別できなくなる。これは表面に局在した状態かバンド構造によるロスと思われる。煤の構造が完全にア

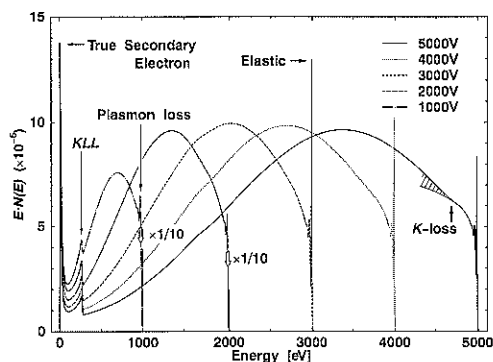


Fig. 18 Total energy distribution of soot for primary accelerating voltages 1000 V through 5000 V.

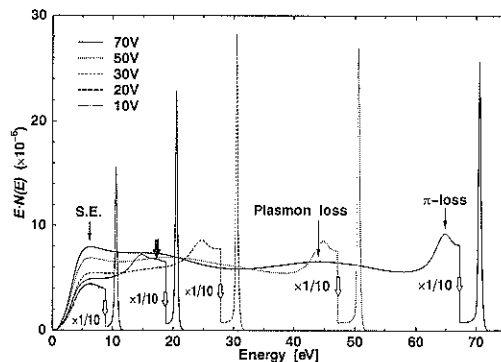


Fig. 20 Total energy distribution of soot for primary accelerating voltages 10 V through 70 V.

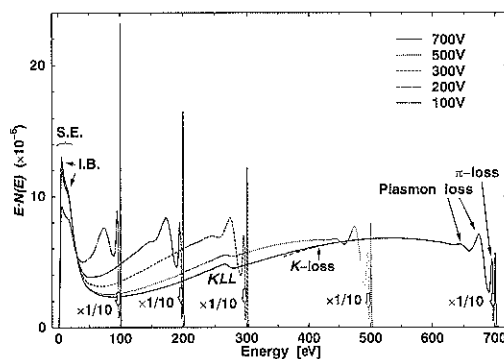


Fig. 19 Total energy distribution of soot for primary accelerating voltages 100 V through 700 V.

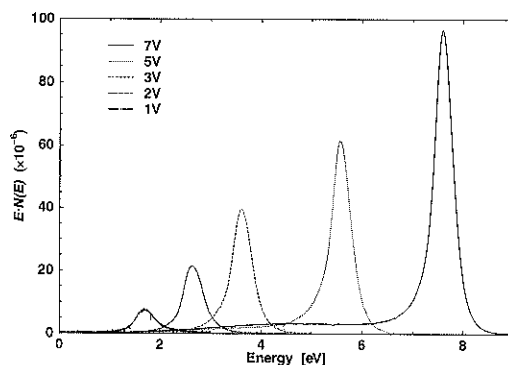


Fig. 21 Total energy distribution of soot for primary accelerating voltages 1 V through 7 V.

モルファスであれば π ロス電子は観測されないはずであるが、我々が用いた試料あるいは他の文献¹⁷⁾による煤、またポリマー¹⁸⁾でもエネルギーに多少の差はあるが π ロスは観測されている。煤は大へん安定であり、イオンスパッタリングを行わなくても清浄表面が観測できる。また入手も容易でしかも試料の準備も簡単にできることから、標準試料として有力であることがわかった。

6. 終 わ り に

この研究を行うにあたり激励・助言を頂いた阪大・工・志水隆一先生、NISTのC.J. Powell氏、NPLの M.P. Seah氏に、また金材研・吉原一紘氏を委員長とする表面分析研究会の各位に謝意を表す。なおこの研究は科学技術庁の科学技術振興調整費の援助を受けて行われている。

文 献

- 1) K. Goto, N. Sakakibara and Y. Sakai: Microbeam Anal. **2**, 123 (1993).
- 2) K. Goto, N. Sakakibara, Y. Takeichi, Y. Numata and Y. Sakai: Surf. Interface Anal. **22**, 75 (1994).
- 3) K. Goto and Y. Takeichi: Surf. Interface Anal. (to be published).
- 4) K. Goto and Y. Takeichi: J. Vac. Sci. Technol. (to be published).
- 5) Y. Takeichi, K. Goto and V. Gaidarova: Appl. Surf. Sci. (to be published).
- 6) M.P. Seah, G.C. Smith and M.T. Anthony: Surf. Interface Anal. **15**, 293 (1990).
- 7) M.P. Seah: J. Elec. Spec. **71**, 191 (1995).
- 8) M.P. Seah and G.C. Smith: Surf. Interface Anal. **15**, 751 (1990).
- 9) M.P. Seah and G.C. Smith: Surf. Interface Anal. **17**, 855 (1991).
- 10) C.C. Chang: Analytical Auger Electron Spectroscopy, (Plenum, New York, 1974) Chp.20, p. 522.
- 11) W.A. Coghlan and R.E. Clausing: Atomic Data, **5**, 317 (1973).
- 12) O. Keski-Rahkonen: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **13**, 113 (1978).
- 13) H.Z. Sar-El: Rev. Sci. Instrum. **39**, 533 (1968).
- 14) A.G. Nassiopoulou and J. Cazaux: Surf. Sci. **149**, 313 (1985).
- 15) N.E. Erickson and C.J. Powell: J. Vac. Sci. Technol. **A1**(2), 1165 (1983).
- 16) N.E. Erickson and C.J. Powell: J. Vac. Sci. Technol. **A2**(2), 840 (1984).
- 17) L.B. Leder and J.A. Suddeth: J. Appl. Phys. **31**, 1422 (1960).
- 18) B. Vincent Crist (private communication).