

# 研究論文 Gd 表面での初期酸化状態の研究を基にした UHV 装置内の残留ガスの評価

阿部 芳巳

シーエーシーズ(株) 横浜分析センター 〒227-0033 横浜市青葉区鴨志田町 1000  
yosimi@rc.m-kagaku.co.jp

(2000年4月25日 受付 ; 2000年5月16日 掲載決定)

Gd 表面での酸素吸着実験を通して、初期酸化に伴う Gd-NVV, O-KLL の AES スペクトル変化を研究した。Gd 酸化物に由来する新たなピークが Gd-NVV に観測され、その強度比を Gd の酸化指標として提案した。Gd 酸化指標の変化に呼応して、O-KLL ピークには、直線的に増加した後プラトーに達する強度傾向と、低速側への 2eV のエネルギーシフトがみられた。得られた結果を基に、スパッタ清浄化した Gd 表面を市販 AES 装置内の  $1.3 \times 10^{-7}$  Pa の UHV に放置したときの残留ガス吸着挙動を評価し、Gd の酸化に関与するガスの分圧は  $O_2$  換算で  $8 \times 10^{-9}$  Pa と推定した。

## Estimation of Residual Gas in UHV Chamber Based on Initial Oxidation Study of Gd

Yoshimi ABE

Yokohama Laboratory, Center for Analytical Chemistry and Science, Inc.  
1000, Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama 227-0033

(Received April 25, 2000 ; accepted May 16, 2000)

Through the oxygen exposure experiments on Gd, we studied the changes of Auger line shapes in Gd-NVV and O-KLL according to the initial oxidation. An additional peak originated from Gd oxide was observed among the NVV line, and the ratio in intensity as an index of oxidation was proposed. In agreement with the changes in the oxidation index of Gd-NVV, O-KLL peak increased in intensity linearly in the beginning, followed by a plateau, and shifted by 2eV toward lower kinetic energy. Based on the results obtained, we studied the residual gas adsorption on sputter-cleaned Gd with increasing times in the UHV chamber of commercial AES apparatus, whose base pressure was achieved less than  $1.3 \times 10^{-7}$  Pa, and the residual gas related to Gd oxidation was estimated at the partial pressure of  $8 \times 10^{-9}$  Pa.

### 1. 緒言

遷移金属(TM)と希土類(RE)の合金薄膜(RE-TM膜)は、光磁気ディスクの記録層などに用いられており[1]、工業的に有用である。以前我々は、REの一つであるTb表面の初期酸化状態を酸素吸着実験を通して研究し、Tb-NVVのAESスペクトルに現れる波形変化を基に“酸化指標”を抽出するとともに、光磁気ディスクの深さ分析に適用し、RE-TM膜の界面酸化挙動を解明した[2]。

今回、Gd表面でも同様の酸素吸着実験を行い、AESスペクトル変化から得られた“酸化指標”

を用いて、市販装置内の超高真空(Ultra High Vacuum, UHV)環境にGd清浄表面を放置したときの残留ガスの吸着挙動を追跡し、UHV中のGd酸化に関与するガスの分圧を推定した。

### 2. 実験

#### 2.1. 試料

Siウェハー上にGd薄膜を185nmスパッタ成膜した後、表面保護のためにSiN薄膜を40nm積層成膜した試料を用意し、AES装置内に導入後、イオンスパッタによりSiN保護膜を除去して、測定に供した。

## 2.2. 測定

測定は VG 社製 FE-AES 装置 (モデル MICROLAB 310-F) で行い、分析室のベース圧力は B-A イオンゲージ (未校正) の示度で  $1.3 \times 10^{-7}$  Pa 以下であった。本装置では、 $0.12 \text{ m}^3/\text{s}$  のスパッタイオンポンプ (SIP) を分析室の主排気に用い、チタンサブリメーションポンプ (TSP) を補助的に常用 (6 h 毎に 1 min 作動) している。ただし、UHV 放置実験中は TSP の作動を停止した。

AES スペクトルは、電子ビームを 10 keV, 9 nA, 入射角  $30^\circ$  (表面垂線より)、走査領域  $100 \mu\text{m}^2$  の条件で照射し、半球型エネルギー分析器 (CHA) を用いて  $\Delta E / E = 0.5 \%$  または  $0.1 \%$  の分光条件でダイレクトモードで収集した。

AES スペクトルのエネルギー軸は Seah らの提唱する Au, Ag, Cu のエネルギー値 [3] を基準に校正した [4] が、強度軸は校正していない。

SiN 保護膜のスパッタ除去のために用いた Ar イオンビームは 2 keV, 200 nA, 入射角  $48^\circ$  の条件で照射し、Gd 表面にディンプル状の荒れが SEM 観察されたため、スパッタ時に試料面内回転を実施した。

酸素吸着実験は、イオンスパッタにより清浄化した Gd 表面を室温で高純度酸素ガスに暴露して行い、暴露量はラングミュア単位 ( $1 \text{ L} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) で記述した。暴露にはガスドーズラーを用い、 $1.3 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  で導入した酸素に試料表面を暴露した。

## 2.3. エネルギー分解能の設定

本実験に用いた AES 装置は CHA 搭載機種であるため、高エネルギー分解能条件でのスペクトル収集が容易である。Gd の清浄表面と酸素暴露表面で、エネルギー分解能を変えて測定した Gd-NVV の AES スペクトルを図 1(a),(b) に示す。図から明らかのように、 $\Delta E / E = 0.5 \%$  条件から  $\Delta E / E = 0.1 \%$  の高分解能条件に変えても、スペクトル波形に違いはほとんどみられないことから、以下の実験では  $\Delta E / E = 0.5 \%$  条件で Gd-NVV スペクトルを測定することとした。一方、O-KLL スペクトルについては、そのピークのエネルギーシフトを追跡する目的から、 $\Delta E / E = 0.1 \%$  の高分解能条件で測定することとした。

決定したナローズキャンスペクトルの測定条件を表 1 にまとめる。ちなみに、この条件では、Gd-NVV と O-KLL の測定に併せて 15 min を要した。

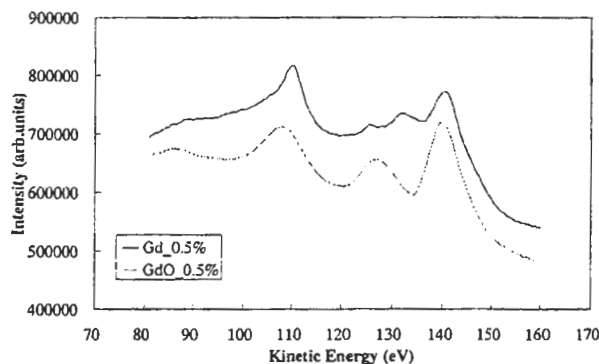


Figure 1(a) Narrow-scan AES Spectra of Gd-NVV with energy resolution of 0.5% from Gd: (upper) sputter-cleaned and (lower) oxygen-exposed.

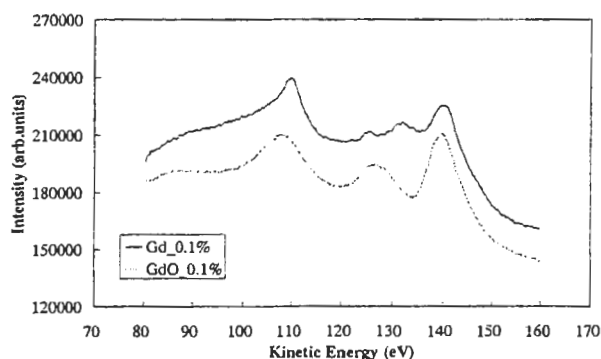


Figure 1(b) Narrow-scan AES Spectra of Gd-NVV with energy resolution of 0.1% from Gd: (upper) sputter-cleaned and (lower) oxygen-exposed.

## 3. 結果と考察

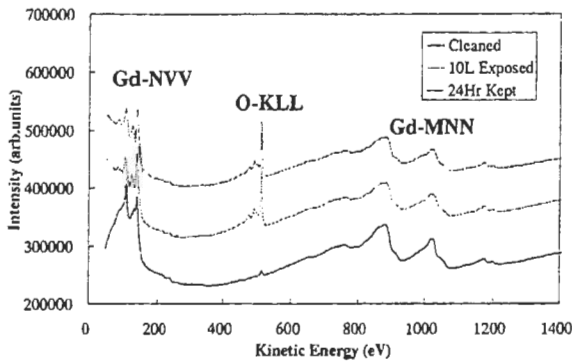
### 3.1. ワイドスキャンスペクトル

Gd 表面の吸着活性の高さを例示する目的で、酸素 10 L に暴露したときの Gd と Cu の AES ワイドスキャンスペクトルの変化を図 2(a),(b) に対比して示す。酸素暴露後の Cu 表面には僅かな量の酸素ピークが観測されるに過ぎない (図 2(b)) のに対して、Gd 表面では、ピーク面積強度にして Cu 表面の約 10 倍の酸素ピークが検出される (図 2(a))。このように吸着活性の高い Gd 表面は、UHV 中に残留する酸化性ガスを検出するのに好適である。

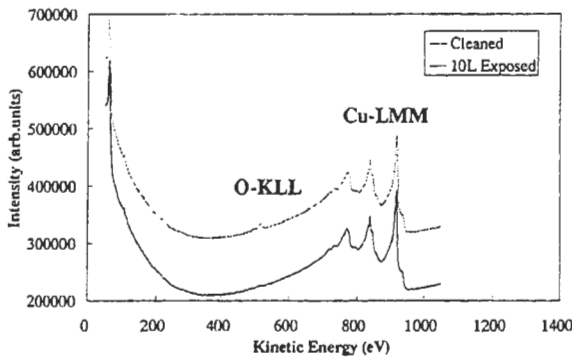
また、図 2(a) には Gd 清浄表面を UHV 中に 24 h そのまま放置したときのスペクトルも併示する。炭素や硫黄、塩素など他の汚染元素は検出されず、酸素暴露時と同様に、酸素ピークにのみ急増する様子がみられる。

**Table 1** AES measurement conditions.

Region	Start	Stop	Step	$\Delta E / E$	Dwell time	Scan
Gd-NVV	60eV	160eV	0.2eV	0.5%	100msec	10 times
O-KLL	450eV	530eV	0.2eV	0.1%	100msec	10 times



**Figure 2(a)** Wide-scan AES Spectra from Gd: (bottom) sputter-cleaned, (middle) oxygen-exposed, (top) 24h-kept in UHV, respectively.



**Figure 2(b)** Wide-scan AES Spectra from Cu: (lower) sputter-cleaned and (upper) oxygen-exposed.

**3.2. 酸素吸着実験**

Gdの清浄表面を0-10 Lの酸素に暴露したときのGd-NVVとO-KLLのAESスペクトル変化を図3(a),(b)に示す。

Gd-NVVでは、暴露量の増加に伴って110 eVと140 eV付近の2つの主ピークの間125 eV付近に新たなピークが現れている(図3(a))。また、110eVのピークには低速側へのエネルギーシフトが観察される。こうした波形変化は、Tb-NVVで観測された変化[2]と類似しており、他にも報告例[5-9]が多数ある。

Gd-NVVの波形変化を数値化して、酸化の度合いを表現する指標とするために、本稿では、積分形のAESスペクトル上で、[A:125 eV付近のピ

ークと135 eV付近の極小値との強度差]、[B:140 eV付近のピークと160 eVのテールとの強度差]、を定義し、A/BをGdの“酸化指標”と呼ぶ。

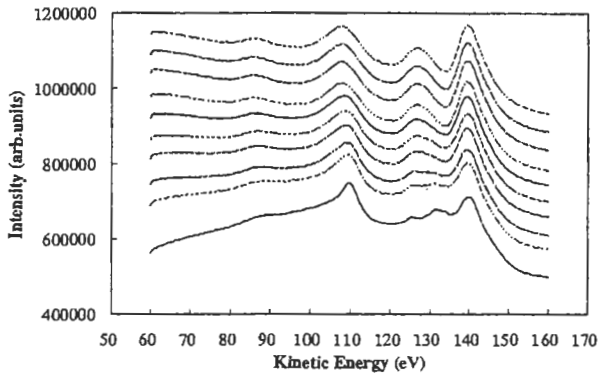
酸素暴露量に対するGd-NVV酸化指標、O-KLLピーク強度、の関係を図4(a),(b)に示す。ここで、O-KLLピーク強度としては、適切なエネルギー範囲(代表的には504-521 eV)を設定してShirley法に基づいたバックグラウンド差引処理を行った後のピーク面積強度を用いている。酸化指標とO-KLL強度の変化は共に、ほぼ直線的に鋭く立ち上がった後、1 L付近で飽和に達する傾向を示し、酸化指標は表面に吸着した酸素の増加挙動と良く対応している。ただし、立ち上がり部分には、0.3 L付近を境に傾斜が緩む挙動がみられる(図8参照)。変化が単調でないことは、Gd表面に解離吸着した酸素が中間的な酸化物(GdO)を経てGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を形成するというモデル[10]から説明され、0-0.3 LはGdO、0.3-1 LはGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の形成過程にそれぞれ対応すると考えられる。

さらにO-KLLには、暴露量が増加するとピークエネルギーが約2eV低速側へシフトしていく様子が観察できる(図4(c))。

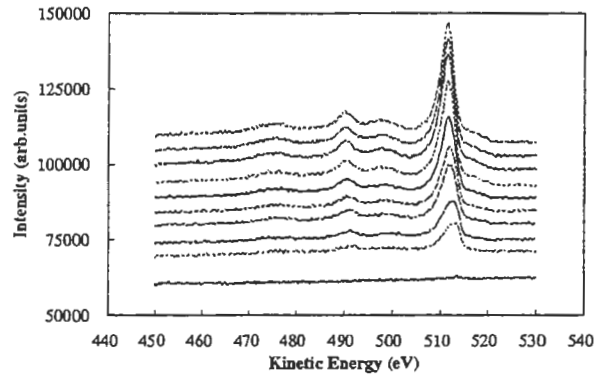
**3.3. UHV 放置実験**

Gdの清浄表面を1.3×10<sup>-7</sup> PaのUHV中に0-24 h放置したときのGd-NVVとO-KLLのAESスペクトル変化を図5(a),(b)に示す。放置時間が長くなるほど、O-KLLピークが大きくなると同時に、Gd-NVVに酸素暴露時と同様の酸化物由来のピークが現れる。尚、24 h放置後も、図2(a)に示した通り、酸素以外の表面吸着元素は検出されない。

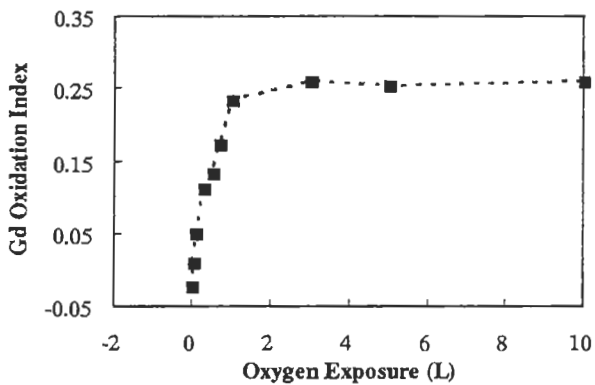
放置時間に対する酸化指標、O-KLLピーク強度、O-KLLピークエネルギー、の関係を図6(a),(b),(c)に示す。前二者は、ほぼ直線的に単調増加した後、6 h付近で飽和に達する傾向を示し、酸素暴露時と同様に、両者には類似性が認められる(図6(a),(b))。O-KLLには、約2eV低速側へのピークエネルギーのシフトも観察できる(図6(c))。



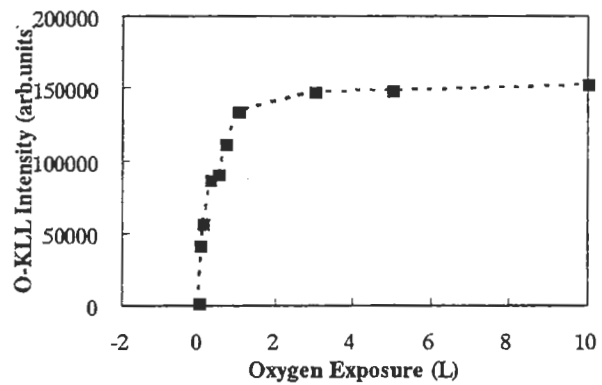
**Figure 3(a)** Changes of narrow-scan AES Spectra of Gd-NVW with increasing oxygen exposures. Oxygen exposures are 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5, 10L, respectively, from the bottom spectrum to the top one.



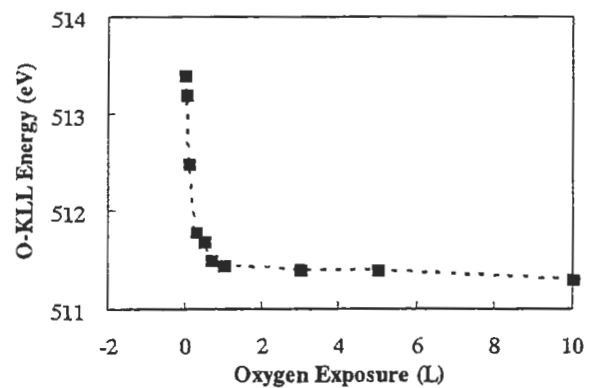
**Figure 3(b)** Changes of narrow-scan AES Spectra of O-KLL with increasing oxygen exposures. Oxygen exposures are 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5, 10L, respectively, from the bottom spectrum to the top one.



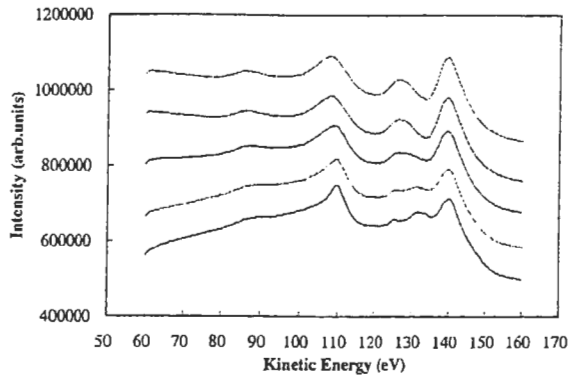
**Figure 4(a)** Changes in the oxidation index of Gd-NVW as a function of oxygen exposures.



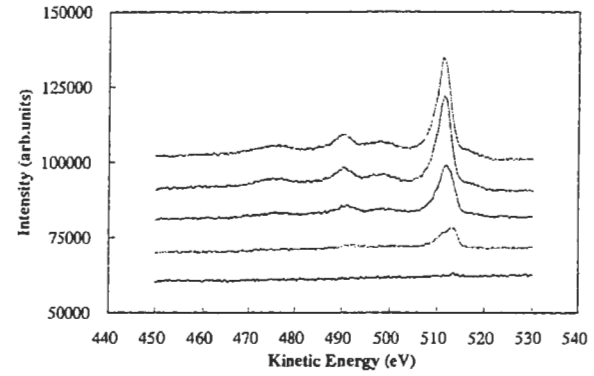
**Figure 4(b)** Changes in the peak area intensity of O-KLL as a function of oxygen exposures.



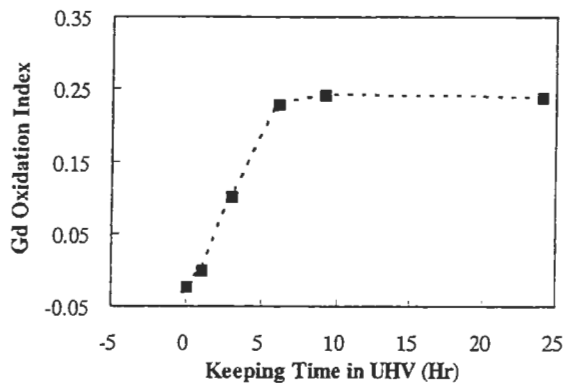
**Figure 4(c)** Changes in the peak energy of O-KLL as a function of oxygen exposures.



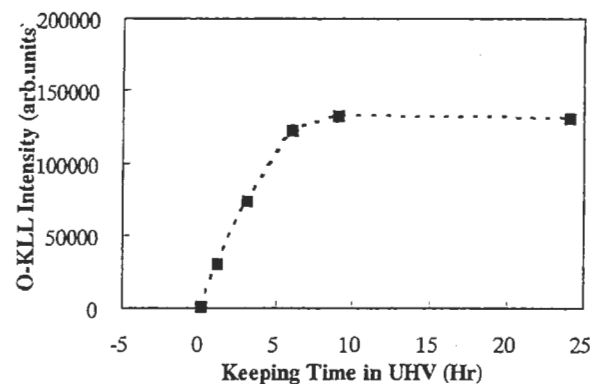
**Figure 5(a)** Changes of narrow-scan AES Spectra of Gd-NVV with increasing times in UHV after the sputter-cleaning. Keeping times are 0, 1, 3, 6, 9 h, respectively, from the bottom spectrum to the top one.



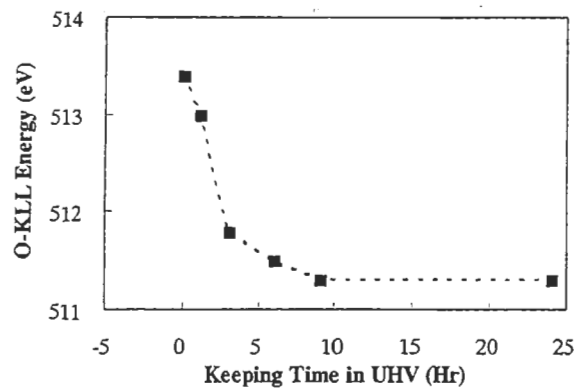
**Figure 5(b)** Changes of narrow-scan AES Spectra of O-KLL with increasing times in UHV after the sputter-cleaning. Keeping times are 0, 1, 3, 6, 9 h, respectively, from the bottom spectrum to the top one.



**Figure 6(a)** Changes in the oxidation index of Gd-NVV as a function of keeping times in UHV.



**Figure 6(b)** Changes in the peak area intensity of O-KLL as a function of keeping times in UHV.



**Figure 6(c)** Changes in the peak energy of O-KLL as a function of keeping times in UHV.

3.4. UHV 環境の推定

清浄表面を酸素暴露した場合と UHV 環境に放置した場合をまとめて、O-KLL ピーク強度に対する Gd-NVV 酸化指標、O-KLL ピークエネルギー、の関係を図 7(a),(b)に示す。酸素暴露と UHV 放置の間に傾向の差異は認められないことから、類似した酸化物成長過程を経ていることが推察される。

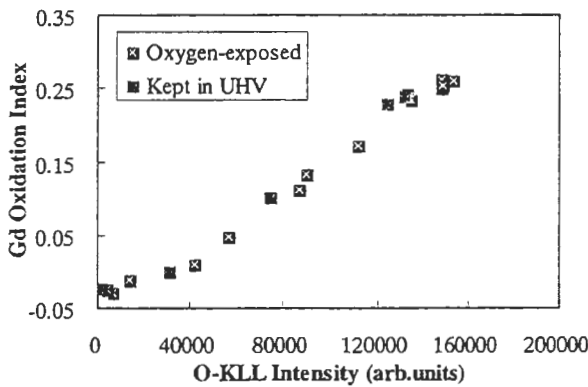


Figure 7(a) Relationship between O-KLL peak area intensity and oxidation index of Gd-NVV in both the cases of exposing to oxygen and keeping in UHV.

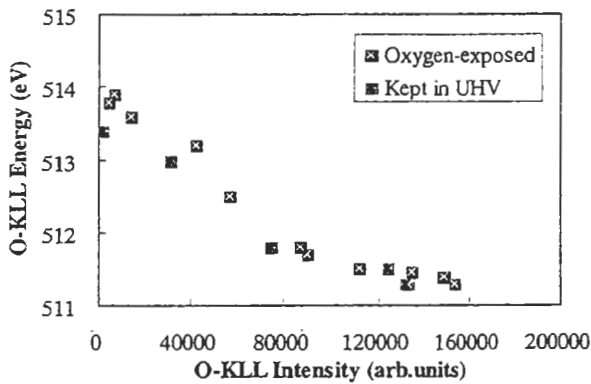


Figure 7(b) Relationship between O-KLL peak area intensity and O-KLL peak energy in both the cases of exposing to oxygen and keeping in UHV.

一般に、UHV 環境中の残留ガス成分には水素、水、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素などが含まれ、水素以外は表面吸着酸素の供給源になる可能性がある。その中で、水はベーキングによって十分除去されていると考えられ[11]、また、一酸化炭素や二酸化炭素は水や酸素に比べて付着確率が低く、炭素の吸着も認められていない(図 2(a)参照)が、本実験における主要な酸素供給源

を O<sub>2</sub> に特定することはできない。

そこで、UHV 中で Gd の酸化に関与するガスの分圧を O<sub>2</sub> 換算値として試算する。図 4, 6 の立ち上がり部分(図 4 は 0.5-1 L; 図 6 は 1-6 h)を直線近似して傾きを求めると(図 8 に例示)、表 2 に示した値が得られる。ここで、図 4 の傾きは 1 L (= 1.3 × 10<sup>-4</sup> Pa·s) 当たりの変化量、図 6 の傾きは 1 h (= 3600s) 当たりの変化量を表す。傾きの比から、図 6 における酸素暴露量を見積もると、Gd 酸化指標、酸素ピーク強度のいずれからでも 0.21 L / h と算出される。したがって、本実験に用いた AES 装置の UHV 中で Gd の酸化に関与するガスの分圧は、O<sub>2</sub> 換算値としておよそ 8 × 10<sup>-9</sup> Pa であると推定される。

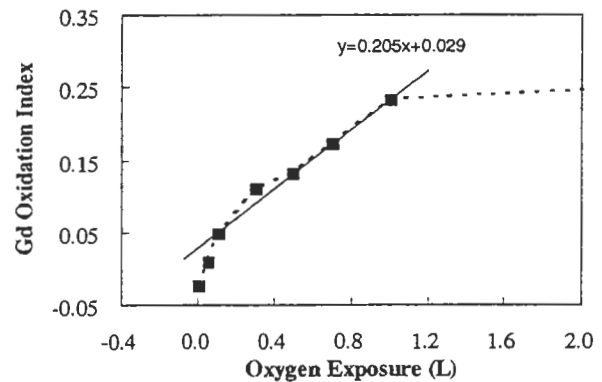


Figure 8 Expansion of fig. 4(a), shown changes in the oxidation index of Gd-NVV as a function of oxygen exposures.

Table 2 The inclination at the second linear part in the beginning, followed by a plateau, estimated from fig. 4 and 6.

	(a)	(b)
Fig. 4	2.1E(-1)	8.7E(4)
Fig. 6	4.5E(-2)	1.8E(4)

謝 辞

Gd 薄膜をスパッタ成膜して頂いた三菱化学(株)横浜総合研究所(現所属:バーペイタム(株)サニーベル)の内野健一氏に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 今村修武, 金属表面技術, 38, 408 (1987).
- [2] Y. Abe, A. Kato and T. Nakamura, Surf. Interface Anal., 22, 14 (1994).

- [3] M. P. Seah, G. C. Smith and M. T. Anthony, *Surf. Interface Anal.*, **15**, 293 (1990).
- [4] 鈴木峰晴, 丸山達哉, 大塚芳郎, 小泉光生, 名越正泰, 関根哲, *J. Surf. Anal.*, **3**, 589 (1997).
- [5] W. Faerber and P. Braun, *Surf. Sci.*, **41**, 195 (1974).
- [6] D. Weller and D. D. Sarma, *Surf. Sci.*, **171**, L425 (1986).
- [7] M. Ushio, S. Higuchi, M. Asano, H. Misaki and Y. Nakanishi, *Vacuum*, **41**, 25 (1990).
- [8] G. L. P. Berning, H. C. Swart and B. de Witt, *Appl. Surf. Sci.*, **64**, 1 (1993).
- [9] M. Hirasaka, M. Sekiya and T. Miki, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A11**, 503 (1993).
- [10] K. Wandelt and C. R. Brundle, *Surf. Sci.*, **157**, 162 (1985).
- [11] 小宮宗治, 超高真空がひらく世界 (講談社 BLUE BACKS), 頁 153

#### 査読者との質疑応答

##### 査読者:

大塚 芳郎氏 (日本真空技術(株) 筑波超材料研究所)

尾高 憲二氏 ((株)日立製作所 機械研究所)

##### 大塚氏:

コメント(1): 最後の部分で、残留酸素分圧を試算するところがあまりにも簡単に書いてあるような気がします。担当している方にとっては、自明のことなのかもしれませんが、もう少し、計算方法を詳細に記述していただくと助かります。それに関連して、図 4 は立ち上がり部分が重要だと思いますので飽和している部分はカットして横軸のスケールを拡大 (例えば 2L まで) した方がわかりやすい気がします。いかがでしょうか。

著者: ご指摘を考慮し、残留ガス分圧の試算方法に関して本文に追加記述するとともに、具体的な傾きの値を表 2 に記載しました。また、図 4(a) の拡大図を図 8 として本文に例示しました。

コメント(2): もうひとつ気になる点は、Gd-NVV の酸化指標として強度 A と強度 B を定義していますが、強度 B を出すのにピークテールを 160eV にした根拠は何かありますでしょうか。

うか。いったん決めてしまえば、相対比較ですから問題はないのでしょうか、気になりましたのでお聞きする次第です。

著者: 微分形のスペクトルで Gd-NVV 領域の上端、すなわちマトリクスバックグラウンドの始点が 160eV 付近であったことから (図 2(a) 参照)、本稿では、160eV をテールと定義しました。波形変化を議論する際、微分形の場合には、通常、peak-to-peak 強度を利用する[2]こととなりますが、積分形の場合には、エネルギー範囲の設定やバックグラウンドの差引方が問題となり得るために、本稿では、面積強度ではなく強度差を採って議論を進めました。

##### 尾高氏:

コメント(1): (3.2節の強度 B の定義に対して) スペクトルが高エネルギー側へ単調に減少しているところで、定義が曖昧です。ピークとのエネルギー差のような数量的に明確な基準を示して下さい。実際の計算に当たってはそのようにされたと思います。

著者: 投稿原稿では「160eV 付近」と記述していましたが、実際には、160eV に固定していましたので、「付近」を削除しました。160eV に定めた意図は大塚氏のコメント(2)に回答した通りです。

コメント(2): (3.2節の O-KLL 強度算出時のエネルギー範囲に対して) 定義が曖昧です。定量的に、明確に書いて下さい。O ピークを挟んでマイナス側 - eV, プラス側 ++ eV と設定されたものではありませんか。

著者: 実際には、スペクトル毎にエネルギー範囲の上端、下端を適宜設定して、バックグラウンド差引処理を実施しました。本文には、代表的な設定値のみを記載しました。エネルギー範囲は、バックグラウンドが適切に差し引かれるよう設定できれば良いと考えます。厳格に固定する必要はないのではないのでしょうか。

コメント(3): (3.2節 Gd 酸化過程に関する[10]の引用に対して) どの特徴が参考文献 [10] のモデルから説明されるのですか。簡単に説明を加えて下さい。

著者：Gd 酸化指標及び酸素強度の立ち上がりが単調ではなく、0.3 L 付近を境に傾斜が変化することは、中間酸化物 (GdO) を経ていることと対応すると考えられます。この旨、本文に追加記述をしました。

コメント(4): 通常の UHV 環境では酸素は殆ど検出されません。水素が最も多く他に水、一酸化炭素、二酸化炭素がほぼ同じレベルで検出されます。Gd を酸化する酸素は気相の  $O_2$  では無く、 $H_2O$  から供給されるのではありませんか。また、炭素は検出されていませんが  $CO$  や  $CO_2$  の寄与が 0 と言い切れるのでしょうか。あるいは、使用された実験装置では  $O_2$  が水、一酸化炭素等と同等あるいはそれ以上のレベルで検出されているのでしょうか。若し  $O_2$  の量が確認されていなければ、結論で酸素分圧の語を用いるのは不適當です。「Gd の酸化に関与するガスの分圧の  $O_2$  換算値」が適切では無いでしょうか。

(3.4 節の 2 番目の段落に対して) この部分は例えば、文節を 1 つに纏めて、「→一般に、…水素、水、一酸化炭素、二酸化炭素などが含まれ、酸素は僅かである [11]。水素以外は表面吸着酸素の供給源になる可能性があり、本実験で主要な酸素供給源は特定できない。そこで UHV 環境下で…、Gd の酸化に関与するガスの分圧の  $O_2$  換算値を試算する。」としてはどうでしょうか。

著者：残留ガスを、例えば質量分析計で分析して成分を確認した訳ではないので、ご指摘に従って、「残留酸素」→「残留ガス中の Gd 酸化に関与するガス」という表記に改めました。これに伴い、論文タイトルも変更しました。また、修正案を参考にして、当該箇所 (3.4 節の 2 番目の段落) の記述を改訂しました。

著者：その他、コメントに従って以下の修正を加えました。

- ・単位系を SI 単位系に変更 (Torr→Pa,  $l \rightarrow m^3$ , Hr→h, sec→s 等)
- ・3 章の各節の題名を変更 (酸素吸着に伴うスペクトル変化→酸素吸着実験, UHV 下放置に伴うスペクトル変化→UHV 放置実験, 等)
- ・章構成を変更 (「エネルギー分解能の設定」節を 3 章から 2 章へ)
- ・語句を変更 (双頭ピーク→2 つのピーク, ピークトップ→ピーク, ピークボトム→極小値, ピークテール→テール, 等)

微に入り細に入る丁寧な査読コメントを頂戴しましたことに感謝申し上げます。