大気中紫外線励起低速光電子計数法を用いた表面分析

水 野 薫*

* 新日本製鐵株式会社第一技術研究所

Surface Analysis with Atmospheric low-energy Ultraviolet Photoelectron Counter

Kaoru Mizuno*

* R & D Lab.-I, Nippon Steel Co., Ltd.

Atmospheric low-energy ultraviolet photoelectron counter is a method of measuring the intensity of low-energy electron emission in the atmosphere. It was made possible to count low-energy electrons in the atmosphere by using unsealed discharge tube with quenching circuit. The behavior of photoelectric emission was studied, and applications of this method to several kinds of materials were investigated. If some problems are solved, it is expected that this method can be applied to *in-situ* analysis or on-line analysis.

Key words: electron emission, electrone spectroscopy, surface analysis, ultraviolet irradiation.

1. はじめに

固体に光、イオン、機械的処理、化学反応などの刺激を与えると、その表面から熱電子、光電子、二次電子、エキソ電子などの低エネルギーの電子が放出されることがある。これらの電子放射は固体表面の構造や状態に敏感で表面の観察手段として有効であると考えられる¹⁾。

固体の表面分析手段としては ESCA, AES など、超高真空中で測定されるものが一般的であるが、ここで紹介する大気中紫外線励起低速光電子計数法 (atmospheric low-energy Ultraviolet Photoelectron Counter; a-UPC) は常温常圧下の大気中でエキソ電子や紫外線励起による光電子などの低エネルギーの電子を計数するもので、試料の光電の仕事関数や、酸化膜などの膜厚を測定することができる。大気中で“その場”測定ができるということは、現実的な固体表面の研究や実際の応用という観点から興味深い情報をもたらす手段として期待される。

2. 低速電子測定装置

1949 年から始まった Kramer の一連の研究^{2)~4)}によ

り機械的処理や吸着などに関係したエキソ電子放射を表面の観察に応用することが注目されるようになった。

エキソ電子などの放射量を測定するには、その電流量が 10^{-18} A 以上の時には市販のピコアンメーターが使用できる。しかし、多くの場合、とくに大気中で起こる電子放出はその強度が極めて弱いと考えられる。このような場合は増幅作用を利用して、電子を一個一個数えるパルス計数法が適している。増幅方法としては 2 通りあり、気体増幅作用を利用する GM 管方式と真空中で電子増倍装置 (チャンネルトロン、マイクロチャンネルプレート等) を使用する方式である。

(1) GM 管を用いた測定装置

図 1 に Kramer の用いた点計数管の概略図を示す^{2)~4)}。試料と陽極との間には高電圧が印加されている。(a) は密閉式の GM 管で 1949 年のこの装置によって、金属の研磨や凝固に伴うエキソ電子放射が観測された。(b) は開放型であり、非金属の粉砕に伴うエキソ電子放射が大気中で測定された。(c) は熱刺激エキソ電子放射 (TSEE) と光刺激エキソ電子放射 (OSEE) が測定可能な装置である。

これら GM 管方式の検出器の原理は以下の通りである。試料から放出された一個の低速電子は、陽極に引き

* 〒211 川崎市中原区井田 1618, (1618, Ida, Nakahara-ku, Kawasaki, 211 Japan)

図1 Kramer の装置^{2)~4)}。

寄せられ、陽極の先端近くで空気を電離し放電を引き起こす。この結果生じた電子が陽極に集められ、陽極の電位は低下する。同時にこの気体放電により、正イオン、光、準安定原子・分子が多数発生し、これらが計数管の陰極から二次電子を発生させる。この二次電子がさらに次の放電を引き起こす。放電の消滅は陽極の電位の低下により、陽極と陰極との電位差が放電に必要な値以下になったときに起こる。この方式の問題点は多量の正イオンが発生するため、消滅が不安定になること、発生した正イオンが陽極とは反対の方向に走り、試料表面に衝突するので、試料がダメージを受けることである。

(2) 電子増倍管を用いた測定装置

この型の装置には二次電子増倍管を組み込んで真空中での測定を可能にした Seeger の装置などがある⁵⁾。Gobrecht⁶⁾ や Pepperhoff⁷⁾ は写真法によるエキソ電子像を示した。Veerman は走査型エキソ電子顕微鏡について報告した⁸⁾。また、マイクロチャンネルプレートを使って、エキソ電子像を蛍光面に直接結像する方法が Braunlich⁹⁾ や Baxter¹⁰⁾ によって報告されている。

3. 大気中紫外線励起低速度光電子計数装置の原理

3.1 検出器の原理

本装置の検出器(図2)は桐畑・宇田によって開発された¹¹⁾空気カウンターである。

大気中で低エネルギーの電子を計数することは Kramer によって試みられたが前節で述べたように Kramer の検出器は放電の消滅が不安定なこと、発生した正イオンが試料表面に照射されることなどの問題点があった。宇田らは試料と検出器の入口との間に格子を設け、図2(b)に示すような外部消滅回路を利用することによって、これらの問題点を解決した。図3に陽極と格

図2 (a) 空気カウンターの断面図

1: アノード 2: 消滅格子 3: プリアンプ 4: 遮蔽格子 5: 試料 6: カウンター容器 7: キャップ 8: ハンドル 9: ガス導入口 10: 三脚

図2 (b) 空気カウンターの外部消滅回路 (許諾を得て転載)¹¹⁾

図3 検出器の電圧変化 (許諾を得て転載)¹¹⁾

子の電圧変化を示す。試料表面から放出された低速電子は大気中の酸素分子に吸着して O_2^- として格子に印加された電圧 (80~100 V) のために検出器に向かう。この負イオンは陽極に印加されている高圧 (~3 kV) によってさらに加速されて陽極付近で気体を電離する。気体増幅作用によって発生した電子は陽極に流れ込み、陽極の電位は低下する。この電位低下と同時に図 2 (b) に示したパルス発生器によって格子 G_1 の電位が急激に上昇し、陽極と格子との電位差が小さくなるので放電は瞬間的に停止する。このようにして一個の電子が一個のパルスを発生させる。電子放射量はパルスの数として計数され、表示される。

一方、電離によって発生した正イオンはゆっくりと格子の方向に向かい、ここで捕獲されて中性化する。このとき格子から発生する二次電子が再放電を引き起こさないように、中性化に要する時間だけ格子 G_1 と陽極との電位差は小さいままになっている。また、この間 G_2 は負の電位に保たれ、 G_1 をすり抜けた正イオンから試料表面を完全に保護する。

3.2 装置の構成

図 4 に示すように、この装置 (理研計器 (株) 製 AC-1) は励起光源 (Xe ランプ)、分光器、検出器、制御装置、演算装置および X-Y ステージからなっている。光源か

図4 装置の概要

図5 基本特性

らでた白色光を分光器で単色化することにより、200~360 nm (エネルギー値で 6.2~3.4 eV) の範囲の任意の波長の光を試料に照射することができる。励起光をエネルギーの低い方から高い方に向かって走査していくと、あるエネルギーから光電子の放出が始まる。このエネルギーのしきい値が光電の仕事関数と言われる値である。励起光のエネルギーに対して光電子強度の n 乗をプロットしていくと図 5 のような直線関係が得られる。 n の値は金属の場合 0.5、半導体の場合は 0.4~1 となる¹²⁾。

3.3 本装置で得られる情報

前節で述べたように、励起光のエネルギーを走査したとき、光電子放出が始まるエネルギー値から試料の仕事関数を求めることができる。この測定は試料自体の仕事関数の測定をする場合と、試料表面の状態による仕事関数の変化を見る場合とがある。すなわち、簡便に仕事関数を計るための装置として利用することもできるし、大気中で物質の表面に起こる現象の研究にも用いることができる。

また、試料表面が酸化膜、金属薄膜などの膜や付着物に覆われている場合、膜とバルクの光電の仕事関数が違

図6 膜厚の変化 (膜の仕事関数が 6.2 V 以上の時)

図7 膜厚の変化(膜の仕事関数が6.2 V以下の時)(許諾を得て転載)¹³⁾

えば、膜中における光電子の減衰量から膜の厚さを推定することもできる^{13)~15)}。

膜の厚さを d 、膜中の電子の平均自由行程を λ とすると、膜を通してバルクから放出される光電子強度 I は次式で表すことができる。

$$I = I_0 \exp(-d/\lambda) \quad (1)$$

ただし、 I_0 は膜がない場合の光電子強度である。

したがって、励起エネルギーと放出電子量の関係直線の傾きは膜厚が厚くなるにしたがって小さくなる。実際の試料では膜の付着によるバルクの仕事関数の変化も伴うので図6に示したような特性となる。また、膜自体の仕事関数が6.2 eV以下である場合、膜からの光電子放出も起こるため、図7のような放出特性が得られる¹³⁾。

以上のような電子の放出挙動から、表面での吸着や酸化、表面汚染、傷の観察が行える。たとえば、試料表面に薄い膜状の汚れがあれば、下地の仕事関数の変化や電子放出量の減少が観測される。傷についても同様である。傷によって酸化膜が破れたり薄くなった部分からは多くの光電子またはエキシマ電子が放出される。さらに新生面に水分子やガス分子が吸着し、水酸化物あるいは酸化物へと変化していく過程で仕事関数に変化することがある。これらの変化を追えば、傷の進行状況や古さの診断ができる。

4. 真空中での電子分光による裏付け

著者らは本装置の励起光と同じ波長範囲の紫外線を真空容器内で試料に照射し、半球型の ESCA 用電子エネルギー分析器とチャンネルトロンを利用して、放出される光電子のエネルギー分布を測定した¹⁶⁾。

(1) 装置: 図8に実験に用いた装置の概要を示す。励起光源および分光器は大気中低速電子計数装置のものをそのまま利用した。真空容器と電子エネルギー分析器には VG 社製 ESCA 3 Lab. Mark II を使用した。励起光を真空中に導入するために図中に示されるようなフランジを作製した。これは窓自体が石英の凸レンズになっ

図8 光電子分光装置の概要

図9 光電子スペクトル

ており、光ファイバーを出て窓を通った光は試料上に集光される。

(2) 試料: Au 多結晶

(3) 結果: 図9に光電子のエネルギー分布の一例として 248 nm (5.0 eV) の光を照射したときの Au の光電子スペクトルを示す。励起光のエネルギーを $h\nu$ 、電子エネルギー分析器で測定された値を E_s エネルギー分析器の仕事関数を ϕ_s 、電子の運動エネルギーを E_K 、真空準位を基準とした結合エネルギーを E_B とすると、 E_K 、 E_B はそれぞれ次式で与えられる。

$$E_K = E_s - \phi_s \quad (2)$$

$$E_B = h\nu - E_K = h\nu - E_s + \phi_s \quad (3)$$

横軸は E_K で表してある。この結果から運動エネルギー

図 10 光電子スペクトル強度の入射光エネルギー依存性

が 0~1 eV の光電子が放出されていることがわかる。次に、入射光のエネルギーを変化させて同様の測定を繰り返した。それぞれの波長で得られたスペクトルの面積強度を入射光のエネルギーに対してプロットしたのが図 10 である。やはり仕事関数に若干の差があるものの、大気中で測定したものと同様の特性が得られた。

5. 応用例

(1) Si ウエハ

白橋らは単結晶 Si ウエハの酸化膜厚の測定¹⁸⁾、HF 処理に伴う表面の酸化や吸着による仕事関数および光電

図 11 Si ウエハの酸化膜厚と光電子強度

図 12 Si ウエハの表面処理と光電子放出挙動 (許諾を得て転載)¹⁸⁾

図 13 光電子挙動の経時変化

子放出量の変化の観察を行った¹⁸⁾。図 11 は励起光のエネルギーを固定して何枚かの酸化膜厚の違った Si ウエハからの光電子放出量を測定し、膜厚に対してプロットしたものである。これを検量線として未知のウエハの酸化膜厚を測定することができる。図 12 に①: HF 処理, ②: HF 処理+純水洗浄, ③: HF 処理+純水洗浄+乾燥空気吹き付けの各処理を行ったウエハからの光電子放出の様子を示す。①は未処理のウエハに比べて酸化膜や付着した水分が除去されて直線の傾きが大きくなり、仕事関数が上がる。HF 処理後、純水洗浄、乾燥空気の吹き付けを行うと、大気中から吸着した Hydrocarbon が除去されると同時に酸化膜が形成されて仕事関数は処理前の値に近づく。

図 14 Si ウェハ表面汚れと光電子強度

図 15 銅板表面デプスプロファイル

図 16 酸化膜の厚さと光電子放出挙動

図 13 には HF 処理後の経時変化を示した。放置時間とともに仕事関数、傾きが共に減少しており、酸化膜が成長していることを表している。

さらに著者らは Si ウェハ表面の有機物の汚れをグロー放電発光分光分析装置 (GDS) で測定し、光電子の放

図 17 LB 膜の厚さと光電子放出挙動

図 18 LB 膜の厚さと光電子強度

出量との関係を示した¹⁴⁾ (図 14)。明らかに有機物の汚れが多いほど光電子の放出量が小さいことがわかる。

(2) 銅板

酸化膜厚の異なる試料①～④の光電子放出挙動を比較した^{14), 17)}。試料①は冷延銅板で、表面からの深さ方向元素分布をグロー放電発光分光法 (GDS) で測定した (図 15)。試料②～④は試料①の酸化膜をグロー放電によって剥離し、図 15 中に示す②～④の深さまで掘り下げたものである。図 16 に各試料の表面からの光電子放出の様子を示す。図から明らかなように酸化膜が厚いほど光電子放出量が少ないことがわかる。

(3) 有機材料

有機薄膜の厚さ測定への適用性を調べるためにラングミューアープロジェクト膜 (LB 膜) を通して下地の金属から放出される光電子強度を測定した¹⁸⁾。試料には Si ウェハの基板に蒸着した Au の上にアラキン酸カド

ミウム ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOCd}$, 一層当り $27 \text{ \AA}$) を 1, 3, 5 層累積したものを作製した。図 17 はこれらの試料からの光電子放出挙動を大気中で測定した結果である。累積した膜の厚さに応じて光電子強度が減衰していることがわかる。これをもう少し定量的に評価するために、励起光エネルギー 5.1 eV における光電子強度の対数を膜厚に対してプロットしたのが図 18 である。この直線の傾きから (1) 式における光電子の平均自由行程 λ について次のようなことがいえる。すでに著者らは光電子のエネルギーが $\sim 1 \text{ eV}$ であることを確かめたが、この程度の運動エネルギーを持つ電子の LB 膜中における平均自由行程はおよそ $15 \text{ \AA}$ と見積ることができる。

このほか有機材料への応用例としてはトナー表面に露出した顔料のカーボンブラックの定量に用いられた例もある²⁰⁾。

6. おわりに

本装置のいちばん大きな特徴は大気中で測定が行えることであるが、これが逆に様々な測定上の条件を制約している。たとえば、試料から放出された低速電子は大気中の酸素分子に吸着して検出器に引き込まれることを述べたが、このことにより測定雰囲気は制約される。このままでは不活性雰囲気や還元雰囲気の中での測定はできない。

また、パルスカウント方式は信号強度が弱い場合には有利であるが、逆に電子の放射量が多い場合はすぐに検出器の飽和が起こる。検出器の計数率の上限を上げるためには、検出器の構造や雰囲気を検討して、図 3 における検出器の Dead Time τ , すなわち気体の電離によって発生した正イオンの消滅時間を短くする必要がある。

測定雰囲気の制限の緩和や検出器の応答速度の改良が実現すれば、たとえば酸化膜形成過程の観察などの *in-situ* 分析への応用や、オンライン管理分析への適用など

応用範囲が広がるであろう。

(1988 年 12 月 24 日受理)

文 献

- 1) 水原和行: 日本金属学会誌, **45**, 691 (1981).
- 2) J. Kramer: *Z. Physik*, **125**, 739 (1949).
- 3) J. Kramer: *Z. Physik*, **128**, 538 (1950).
- 4) J. Kramer: *Z. Physik*, **129**, 34 (1951).
- 5) K. Seeger: *Z. Physik*, **141**, 221 (1955).
- 6) H. Gobrecht & G. Barsch: *Z. Physik*, **132**, 129 (1952).
- 7) W. Pepperhoff: *Z. Metallk.*, **43**, 402 (1952).
- 8) C. Chr. Veerman: *Mater. Sci. Eng.*, **4**, 329 (1969).
- 9) P. Braunlich, B. Rosenblum, J. P. Carrico, L. Himmel & R. K. Roi: *Appl. Phys. Lett.*, **22**, 61 (1973).
- 10) W. J. Baxter & S. R. Rouze: *Rev. Sci. Instrum.*, **44**, 1628 (1973); *J. Appl. Phys.*, **44**, 4400 (1973).
- 11) H. Kirihata, M. Uda, *Rev. Sci. Instrum.*, **52**, 68 (1981).
- 12) E. O. Kane: *Phys. Rev.*, **127**, 131 (1962).
- 13) 白橋典範, 磯部満夫, 宇田応之: 電子材料 [11] 123 (1985).
- 14) 水野 薫, 大坪孝至: 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 50 回研究会資料 No. 552 (1986).
- 15) 水野 薫, 大坪孝至: 日本金属学会昭和 62 年春期大会講演概要, p. 380 (1987).
- 16) 水野 薫, 大坪孝至: 表面科学, **10** [1] (1989) 掲載予定
- 17) 水野 薫, 橋口栄弘, 大坪孝至: 第 49 回応用物理学会学術講演会講演予稿集
- 18) 水野 薫, 大坪孝至: 第 47 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, p. 254 (1988).
- 19) 白橋典範, 磯部満夫, 宇田応之: 第 7 回表面科学会講演大会講演要旨集, 7 (1987).
- 20) 松井乃里恵, 金 石, 岡 孝造, 夫 龍 淳: 表面科学, **9**, 608 (1988).