イオン衝撃による絶縁物からの二次電子放出*

内池平樹**・篠田 傳**・福島美文**・相島亜洲雄**

(昭和48年2月1日受理)

Secondary Electron Emission from Insulators by Ion Bombardment
Heiju UCHIIKE, Tsutae SHINODA, Yoshifumi FUKUSHIMA
and Asuo AISHIMA

(Department of Electronics, Faculty of Engineering,
Hiroshima University, Hiroshima-shi)

(Received Feb. 1, 1973)

The characteristics of secondary electron emission from glass surface by Ar^+ ions were investigated experimentally. The yields of glass and quartz microsheets were larger than that of stainless steel. It was first observed that Field Enhanced Emission and Self Sustained Emission were caused by the surface charge. Because increasing of the yield is technological demand, HF etching and sandblast were attempted as one of the means of increasing yield. Then the yields of etched and sandblasted samples were about two times larger than that of non-etched or non-sandblasted sample. Field Enhanced Emission and Self Sustained Emission can not be interpreted only with kinetic ejection or potential emission theory. We proposed a simple model that the work function decreases by the band bending with the accumulation of positive charge near the surface.

1. ま え が き

イオン衝撃による固体からの二次電子放出は放電現象における重要な過程の1つであることから古くから研究されているが、その放出機構としては大別すると、Kinetic ejection と Potential emission がある。Kinetic ejection は低いイオン化エネルギーをもつイオンを高エネルギーで衝撃させる時の二次電子放出に適用される。Stern-glass¹⁾ と、Ghosh と Khare²⁾ は MeV 程度のエネルギーで衝撃させる時の理論を、また、Parilis と Kishinevskii³⁾ は数 KeV の場合についての理論をそれぞれ提案し、実験値とかなりよく一致した二次電子放出比を計算している。potential emission による二次電子放出はイオン化エネルギーの高いイオンを低エネルギーで衝撃する時に適用される。Shekhter⁴⁾ は Auger 中和の理論を提案した。Hagstrum⁵⁾ は希ガスイオンを用いて清浄な金属から放出される二次電子の実験を行ないこの理論を実証し、さらに表面研究の一手段として発展させた。イオン衝撃による二次電子放出は放電現象の γ 作用と同一であり、この研究にも有益な情報を与えてくれる。

筆者等はアルゴンイオンをガラス材料に衝撃させた時

に放出される二次電子の測定を行なった。ガラス材料についての測定は Batanov⁶⁾ によって行なわれているが、彼は熱を加えることにより表面電荷を消却して行っている。筆者等は表面電荷を残したまま測定を行なったが、その結果表面電荷の存在により二次電子放出に現われる非常に興味のある現象が認められた。すなわち表面電荷により二次電子放出比が増大する Field Enhanced Emission (F.E.E.)、イオン衝撃時の二次電子放出の不安定性およびイオン衝撃停止後も電子放出が持続する Self Sustained Emission (S.S.E.) などの現象を測定した。これらの現象は kinetic ejection, potential emission の理論だけでは理解できない現象であり、実験結果を説明できる放出機構についての簡単な考察を行なった。

一方、現在パネル表示装置として plasma display panel が注目されているが、これはガラス板を電極として放電現象を利用したものであり γ の大きな材料が望まれている。したがってイオン衝撃による二次電子放出の測定は応用面においても非常に重要なものとなっている。

2. 実験方法

2.1 測定方法

測定装置を Fig. 1 に示す。イオン源は電子衝撃型を用いた。カソードは BaO を用い、熱電子を放出させ加速

* 昭和47年9月30日 第33回応用物理学術講演会で講演

** 広島大学工学部電子工学科 (広島市千田町)

a) electrode arrangement. b) lens electrode potential arrangement.

Fig. 1 Schematic views of experimental apparatus.

C: collector, T: target, I_p : ion current, I_s : secondary electron current, I_t : target current = $I_p + I_s$.

Fig. 2 Schematic views of measurement circuit.

し外部から導入したアルゴンガスに衝撃させイオンを作り、二段のレンズを用いてターゲットに収束させる。このようにして 10^{-7} A/cm² 程度のイオン電流を取り出すことができた。放出される二次電子はターゲットを囲ったコレクタに捕える。ターゲットは試料を導電性塗料でステンレス基板上にはりつけたものを用いた。イオンのエネルギーはアノード、アース間電圧 (V_u) により制御した。コレクタとターゲットの間には電池を用いて電圧 (V_c) をかけた。測定回路は Fig. 2 に示した。衝撃されたイオンによりターゲットから放出された二次電子はコレクタに捕えられる。したがって、ターゲット、アース間にはイオン電流 (I_p) と二次電子電流 (I_s) の和が流れる。二次電子放出比 (γ) は次式で定義する。

$$\gamma = \frac{\text{二次電子電流}}{\text{イオン電流}} = \frac{I_s}{I_t - I_s}$$

S.S.E. 発生時は厳密には γ とはいえないがこれも同式で γ として換算した。

排気装置はロータリーポンプと油拡散ポンプを用いた。アルゴンガスを導入していない状態での到達真空度は 8×10^{-6} Torr である。アルゴンを導入して測定を行っている時は 7×10^{-6} Torr であった。

2.2 試料の作成方法

試料は石英マイクロシートとガラスマイクロシートを用いたが、(1)中性洗剤で十分に洗浄した後、純水で十分に洗浄しリグロインでふいたもの、(2)表面電荷の作用を調べるために 50% HF でエッチングした後純水で十分に洗浄したもの、(3)サンドブラストした後純水で十分に洗浄したもの、の3種類を用いた。

石英マイクロシート、ガラスマイクロシート共に、幅 15×15 mm、厚さ 0.15 mm のものを用いた。

3. 実験結果

3.1 イオンビームの質

実験を進めるためにはターゲット表面を衝撃するイオンは、そのイオン価数が一定であること、また、前段からの電子の混りがあってはならないことがはじめに要求される。このためターゲットにステンレスをおき熱電子加速電位 (V_k) を制御して、この時の I_p と γ の変化を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。図のように I_p は V_k に対して最大値を持つがこの付近で γ が一定値を示す。

Fig. 3 I_p - V_k and γ - V_k characteristics of stainless steel.

このことはこの付近ではイオンビーム中に電子が混っていないこと、および、アルゴンイオンのイオン価数も一定であることを示していると考えられる。この結果から、イオンビーム流を最大にするように調節して測定を行なった。

3.2 V_c - γ 特性

ステンレス、石英マイクロシート、ガラスマイクロシートについて V_u をパラメータにして V_c - γ 特性を測定した。Fig. 4 に石英、ガラスマイクロシートについての結果を示す。 V_u に依存して γ の飽和値が増大していることが分る。また、 V_u に依存して γ が零となるコレクタ電位（以下 V_{c0} とする）が変化する。比較するためにステンレスについて同様な実験を行なった結果を Fig. 5 に示す。 γ はガラスの場合と同様に、 V_u に依存するが V_{c0} はほぼ 0V の付近となる。絶縁物の場合イオン衝撃により二次電子が放出され正電荷が残る表面付近に蓄積する。また、表面にイオンの吸着も起る²⁾。これらが表面電位を形成し、この電位に対してコレクタの電位が低くなると、電子が捕えられなくなり V_{c0} はある値を有するようになる。したがって、曲線はほぼ表面電位に等しい値だけ正の方に移動する。

測定中表面電位は常に一定値を示してはいない。 V_u によりある一定の表面電位が保持されるが、ある電位以上になると放電する。放電した直後表面電位は急激に減少するが漸次増加し飽和する。この時二次電子放出も表面電位が失われると共に急激に減少し、再び表面電位が上昇すると、これに伴って増加する。このように γ は表面電位に依存するが、この現象を Field Enhanced Emission (F.E.E.) と呼ぶ。この測定例を Fig. 6 に示す。 I_t が急に大きくなって減少している所が放電を示す。この時 I_s は急激に減少したのち増加して漸次飽和する。筆者等は γ の代表値としてこの飽和値を採用した。

3.3 Self Sustained Emission

イオン衝撃中 F.E.E. 領域に入った後二次電子放出が、非常に不安定となり換算した γ が増大する。この時、イオン衝撃を停止しても電子放出は持続する。ガラスマイクロシートについてこの現象を Fig. 7 に示す。図に示すように I_p cut の点でイオン衝撃を停止しても電子放出は持続し時間とともに漸次減少し、持続時間は数分に及ぶこともある。この現象は筆者等によりはじめて観測された。 I_p 停止後電子放出が減少し再び急激に大きくなる場合がある。また、このように急激に大きくなって再び減少する場合もあるが急激に停止する場合もある。石英マイクロシートではガラスほど激しくはないが同様な現象がみられる。この現象を Self sustained emission と呼ぶ。（以下 S.S.E. と記す。）

○ quartz microsheet, × glass microsheet, ● etched glass microsheet.

Fig. 4 Comparison of V_c - γ characteristics.

Fig. 5 V_c - γ characteristics of stainless steel.

Fig. 6 An example of I_t and I_s during ion bombardment.

Ion bombardment is stopped at the " I_p cut" point, but electron emission continues and decreases gradually.

Fig. 7 An example of observation of S.S.E.

S.S.E. はイオン衝撃停止後における現象だけではなく衝撃中にも発生する。この現象を Fig. 6 に示す。S.S.E. が発生しない時は、 I_e , I_s ともに安定であるが、発生した時は非常に不安定となる。この時 γ に換算すると数十以上になることがある。このように S.S.E. が発生すると γ が増大する。

3.4 衝撃中の電流の流れる方向

イオン衝撃中電流が試料の内部をどのように流れるかを知ることは S.S.E., F.E.E. の機構を知る上で重要である。これを測定するために試料の裏面に Fig. 8 のように二重の電極をおき表面横方向に流れる電流 (I_v) と表面垂直方向すなわち固体の内部を流れる電流 (I_n) を分離した。その結果を Fig. 9 に示す。S.S.E. や放電が生じていない時はイオン電流の多くは固体内部を流れていることが分る。 I_v が大きくなっている所は S.S.E. が発生しているがこれは I_n にはほとんど現われない。

3.5 γ の分布

3.3 に述べたように S.S.E. が発生すると電子放出は不安定となり γ は増大する。筆者等は同一条件における γ の分布を調べ S.S.E. の発生の比較を行なった。Fig. 10 にその結果を示す。これはガラスマイクロシートについて同一条件のもとでそれぞれ 100 個のデータを取り γ の分布を書いたものである。 V_c が増加すると γ の分布が広がっていることが分る。広がりの程度が不安定を示すことを考え合わせると分散を調べることにより S.S.E. の発生を比較できる。すなわち S.S.E. はコレクタ電位 V_c に関係して増加していることが分る。 V_s についても同様な結果が得られる。

3.6 エッチングによる γ および S.S.E. の変化

3.2 に述べたように表面電位の存在により γ が増大す

Fig. 8 Circuit for measuring I_v and I_n .

S.S.E. is observed only in I_v .

Fig. 9 An example of I_v and I_n .

Fig. 10 Frequency distribution of γ at several collector voltages. f : frequency.

るがこれを積極的に利用すればより γ を増大させることができるのではないかと考え、筆者等は表面を HF を用いてエッチングした試料の γ の変化を測定した。Fig. 4 にエッチングした試料の結果を合せて書いて比較した。エ

エッチングをした試料ではしていない試料に比べて S.S.E. の発生は非常にはげしく γ は 1.5~2 倍にも増加するが、 γ の飽和特性は非常に悪くなる。この試料を電子顕微鏡で表面観察を行なった。その結果、幅 2μ 、長さ 10μ 、深さ 4μ 程度の谷が 100 万個/cm² 程度の密度で一様に分布していた。この谷のふちに電荷の集中化が起り、局部的に強電界を形成するために γ が増大すると考えられる。

3.7 サンドブラストした時

エッチングと同様に表面をサンドブラストして荒した時の γ および、S.S.E. の変化について測定を行なった。その結果を Fig. 11 に示す。吹きつける距離は試料 1 が一番近く、2, 3 と遠くなっている。 γ の大きさと S.S.E. の発生は 2, 3, 1 の順に激しい。これらの試料を表面観察した結果、表面の荒さも 2, 3, 1 の順に荒い。試料 1 は一番近くから吹きつけたが一様にけずりかえって荒さがなくなったと考えられる。このようにして表面の荒さが S.S.E. および、 γ に影響することが分った。

3.8 γ の経時変化

γ 及び S.S.E. はイオン衝撃時間とともに減少する。 γ の経時変化を Fig. 12 に示す。図のように γ は減少しある一定値を示すようになる。S.S.E. は発生頻度が減り安定度が増してくる。この原因はイオン衝撃による表面の吸着状態の変化や試料の表面付近の変質などが考えられるが明らかではない。

4. 検 討

ガラス表面に Ar⁺ を衝撃した際の二次電子放出比 γ は金属に比べて大きいことが分ったが、Batanov も同様な結果を得ている。筆者等は Batanov の結果に加えて表面電位の存在による γ の増大、および、S.S.E. の発生を示した。これらの現象に対して簡単な考察を行なう。ガラスは非晶質であり、結晶と同一に考えることはできないが、バンドモデルの概念は適用できると仮定する。この時のバンドモデルを Fig. 13 に示す。

測定中に表面電荷が放電する際の γ の変化の理由は次のように考えられる。電子放出により表面付近に正電荷が残存し強電界が発生するためにバンドがベンドする。このため表面付近のフェルミ準位と真空準位の差が小さくなり、仕事関数が低下し、 γ は大きくなる。電子放出が持続されるとなお正電荷は蓄積し、ある値以上の表面電位はささえきれなくなり放電する。このようにして表面の電荷が失われると、バンドのベンドは消え仕事関数が増大し γ は小さくなる。イオン衝撃が続くと再び電荷が蓄積されてそれに伴って γ も増大し飽和する。このようにして F.E.E. は発生すると考えられる。この現象は

Fig. 11 V_u - γ characteristics of sand-blasted quartz.

Fig. 12 An example of time decay of γ .

C.B.: conduction band, V.B.: valence band, F.L.: Fermi level, ϕ : work function, P.R.: positive charge accumulated region.

Fig. 13 Field enhanced emission mechanism.

S.S.E.とは異なった現象でありバンドした状態でイオンが衝撃されるために電子放出が増大する。したがって、イオン衝撃を停止すると同時に電子放出は止る。

一方、S.S.E.はイオン衝撃中に発生しイオン衝撃を止めても電子放出が持続する現象である。これと同様な現象は多孔質な冷陰極 MgO に電子照射する際にも観測されている⁹⁾が、この場合は、電子—正孔再結合により発生する光子による正帰還ループが形成されること、および、表面電位により空隙において電子が十分に加速され MgO のかたまりから二次電子を放出させ増倍することができるの二点が必要である。この理論をガラスの場合に適用すると、実験結果から表面電位を数百 V、試料の厚さを 0.15 mm とすると、試料全体には 10^4 V/cm 程度の電界がかかることになる。この電界では平均自由行程を 10^{-7} cm と考えてもこの間に電子の得るエネルギーは 10^{-3} eV 程度であり、衝突により他の電子を真空準位まで励起することは難しい。真空準位まで励起するためには数 eV 必要であると仮定すると、電界が表面から 1500 Å 程度に集中することが必要である。すなわち正電荷が 1500 Å 程度までに分布することが必要である。エッチングやサンドブラストにより、S.S.E., F.E.E. の発生が影響されるということはこれを裏付けている。しかしながら 1500 Å 程度の間に電子が十分に増倍されるかという点は疑問が残る。また、光は確認していない。

エッチング、サンドブラストによって S.S.E. が増大する理由は、上述の考察により表面のキズの所に局部的に正電荷が捕えられやすくなり高密度に集中化を起すために平坦な表面に比べて局部的に高電界を発生させることができるためである。このために平坦な試料に比べて、 γ が大きくなる。

5. 結 論

イオン衝撃による絶縁物からの二次電子放出では、表面電位の存在のために金属、半導体で提案されている放出機構だけでは説明できない現象が起る。すなわち、F.E.E. や、S.S.E. 現象はガラス絶縁性を持ち、移動度が低いために、二次電子放出により固体内に残る正電荷が

表面付近に分布し、強電界を発生させるために起る現象である。F.E.E. はバンドがバントすることにより仕事関数が低下し、その状態でイオン衝撃するために二次電子が増大する現象であり、イオン衝撃を停止すると同時に電子放出は停止する。S.S.E. は直接にはイオン衝撃による放出ではなく、表面電荷のみによる現象である。イオン衝撃停止後も絶縁性により電荷が保存され、強電界が存在するために持続放出される現象である。これらの現象は、導電性のある金属、半導体では強電界を発生しえないために起らない。したがって、正電荷の分布を人為的に変えることにより、S.S.E., F.E.E. の発生を促進させ γ を増大させることができる。具体的方法としては、エッチング、サンドブラストがある。筆者等はこの方法を用いて、1.5~2 倍程度の γ を得た。

6. 謝 辞

本研究を進めるにあたり富士通研究所から御援助頂いた。有益な教示を頂いた東北大学の吉田重知教授、小野昭一教授、広島大学の太坂之雄教授、また、実用的見地から御検討頂いた富士通研究所の中山典彦氏、大沢光興氏に深く感謝の意を表します。また当研究室の卒論生、河村信秀君および学生諸氏に協力頂いた。

文 献

- 1) E. J. Sternglass: Phys. Rev., **108** (1957) 1.
- 2) S. N. Ghosh and S. P. Khare: Phys. Rev., **125** (1962) 1254.
- 3) E. S. Parilis and L. M. Kishinevskii: Soviet Phys. Solid State, **3** (1960) 885.
- 4) S. S. Shekhter: Zh. eksperim. i Teor. Fiz., **7** (1937) 750.
- 5) H. D. Hagstrum: Phys. Rev., **96** (1954) 336.
- 6) G. M. Batanov: Soviet Phys. Solid State, **2** (1961) 1839.
- 7) W. A. Grant and G. Cater: Vacuum, **15** (1965) 477.
- 8) D. Debischek, H. Jacobs and J. Freely: Phys. Rev., **91** (1954) 804.