

高分解電子エネルギー分析器のスリット電極の表面ポテンシャル分布

和田正行 大島忠平

早稲田大学各務記念材料技術研究所
〒169-0051 東京都新宿区西新宿 2-8-26

(1999年6月10日受付、1999年9月22日掲載決定)

電子エネルギー分析器内部のスリット電極は電子軌道が最も接近する電極であるため、その表面ポテンシャルの乱れは電子軌道を大きく変える。本研究では高分解電子エネルギー分析器で使われているスリット電極の表面ポテンシャルの空間分布を走査型オージェ顕微鏡により測定した。2次電子スペクトルの立ち上がり位置より表面ポテンシャルを求めた結果、次の3点がわかった。

- (1) 表面ポテンシャルのパッチ領域と、ビーム径との大小関係によって、表面ポテンシャルの空間分布は大きく変化した。
- (2) 高分解電子エネルギー損失分光装置で実際に使用しているスリット電極の表面ポテンシャルの空間分布の変化幅は 0.1eV 以下である。
- (3) 炭素コーティングを施していないスリットでは汚れた部分が多々見受けられ表面ポテンシャル空間分布の変化幅は 0.1~0.2eV であった。

Surface potential distribution measurements of the real slits for high-resolution electron energy analyzer

M.Wada and C.Oshima

Kagami Memorial Laboratory for Material Science and Technology, Waseda University
2-8-26, Nishi-Waseda, Shinjyuku-ku, Tokyo 169-0051, Japan

(Received June 10 1999; accepted September 22 1999)

The spatial distributions of surface potentials of real slits have been measured from secondary electron spectra in Scanning Auger Microscope. The clarified points are following;

- (1) The observed potentials changed very largely depending on the beam diameter.
- (2) The slits covered with aquadag and soot have shown the uniform potential distribution; the change in surface potential are less than 0.1eV.
- (3) The Cu and Mo slits without carbon coating have shown the potential difference at the different surface points. The changes are 0.1-0.2eV.

1.はじめに

低速電子分光は、現在、固体表面の研究で幅広く

利用されている。今まで、その分析器の性能向上のため、フリッジングフィールドや空間電荷などを考慮した解析や設計が行われた結果[1],[2]、高分解電

子エネルギー損失分光(HREELS)では、1meV 以下の分解能が実現している[3]。本論文では、さらなる性能向上を目指して、現在使用されているスリット電極の表面ポテンシャルの空間分布を調べたので、その結果について報告する。

まず、簡単な考察によって、スリット電極の表面ポテンシャルの空間分布の変化幅の、エネルギー分解能に与える影響について考えて見よう。典型的なHREELS用分析器の分解指数($\Delta E/E$)は1/100程度であるため、1meV(半値幅)の高い分解能を実現させるためには、静電円筒型分光器の内外電極の電位差を0.1~0.3Vにして、パスエネルギーを0.1eV以下にしなければならない。したがって、0.1eV程度の電場の乱れが電子軌道を大きく影響することがわかる。特に、偏向電極などに比べ、スリット電極に、電子は最も近づくため、スリット電極の表面ポテンシャルの乱れは直接電子軌道に大きな影響を及ぼす。

一方、どの程度の領域の表面ポテンシャルの乱れが電子軌道に影響するかは、ラプラス方程式により簡単に見積もることができる。実際のスリットの寸法(0.2mm×3mm)と通過エネルギー(~0.3eV)を考慮すると、領域として300 μ m、表面ポテンシャルとして0.1eV以上の乱れが分解能に効くと考えられる。本測定ではこれらの値を、評価の目安とした。過去に、HREELS用分析器と同じ電極材料の表面ポテンシャルの測定例もあるが、空間分解能の点で不十分であった[4] [5] [6]。

表面ポテンシャルを測定する方法は電子放出、阻止電位、静電容量法など数多く知られているが、本研究では2次電子放出から表面ポテンシャルの空間分布を測定できる走査型オージェ顕微法を用いた。この方法では、同時に2次電子像観察やオージェ

分析が可能となるため、表面構造や組成等の情報が同時に得られる利点がある。

2.実験方法

2-1.表面ポテンシャルの測定法

表面ポテンシャルの相対値は試料表面からの2次電子スペクトルの立ち上がり位置より決めた[7]。立ち上がり位置は試料と分析器との仕事関数の差で決まるため、表面ポテンシャルの絶対値を求めることはできない。本実験での空間分解能は入射電子ビーム径で決まり、1 μ m程度の分解能をもつ計測はそれほど困難ではない。後で述べるが、ポテンシャルを決める精度は他の方法に比べてやや劣っている。また、電子照射による試料表面のダメージ、磁気レンズの洩れ磁束の影響等が挙げられ、測定結果は実験条件に影響されやすく、注意深い条件設定が必要であった。

2-2.試料

今回測定した5種類の試料を表1に示す。試料(a)は我々の研究室で実際にHREELS用分析器で使用したスリット電極である。1meVの分解能を実現した分析器のスリット電極である。表中で記述されているアクアダック[8]とはグラファイトがコロイド状にアルコール中に分散しているグラファイトである。アクアダックコーティングは一樣な表面ポテンシャルの伝導膜を得るためにためにしばしば用いられている。UHVでのスリット電極のベーキング操作(摂氏300度)は最高分解能を向上させることが、経験上良く知られているので[2]、ベーキング無しの試料(b)も準備し、試料(a)と比較した。煤は電極からの電子の反射率を減少させるために用いられている[9]。し

Table. 1. Samples prepared to measure surface potential distributions.

Symbol	Material	Surface Cleaning	Coating	Baking
(a)	Mo	—	Aquadag ¹⁾	repeated 300°C baking
(b)	Mo	—	Aquadag	—
(c)	Mo	—	Soot ²⁾	—
(d)	Mo	Ultrasonic	—	—
(e)	Cu	Ultrasonic	—	—

¹⁾ ref. [8].

²⁾ produced by butane gas.

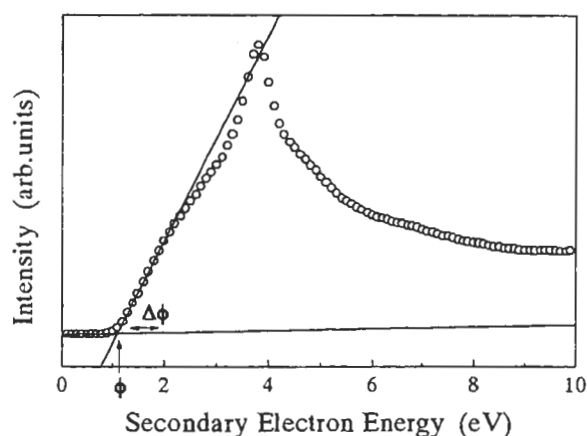


Fig.1. A typical secondary electron spectrum of the sample (a). The symbol ϕ indicates the onset of the secondary electron emission and $\Delta\phi$ shows the surface potential deviations.

しかし、表面ポテンシャルの空間分布については測定された報告例はない。このため表面ポテンシャルを測定するため、ブタンガスの煤でコートした試料(c)も用意した。カーボンコーティングの有無による相違を調べるため、光電子分光等の分析器で使用されているモリブデンのスリット電極(d)も準備した。表面清浄は、超音波洗浄処理のみを施した。試料(e)は銅板で、モリブデンスリット電極との比較のため用意した。以下、これらの試料を番号(a)~(e)を使用して、呼ぶ。

3.結果と考察

3-1.2 次電子スペクトル

使用した走査型オージェ顕微鏡は JEOLJAMP 7100 である。図 1 は試料(a)からの 2 次電子スペクトルであり、入射エネルギー 5keV でプローブ電流 1.6nA の条件で測定した。試料の仕事関数を正確に反映させるために、試料に -1V のバイアスをかけた。このため、2 次電子の立ち上がりの位置が 1eV 程度ずれている。立ち上がり位置は図 1 に示すように 2 直線の交点から決めた。この交点位置 ϕ (eV) とその変化量を $\Delta\phi$ (eV) とする。こ使用した分析器の分解指数は 0.5% なので、本実験の条件 $E \sim 1\text{eV}$ では、 $\Delta E \sim 5\text{meV}$ となる。そのため、本測定全体の誤差は立ち上がり位置の決定精度で決まり、 $\pm 0.02\text{eV}$ 以下である。

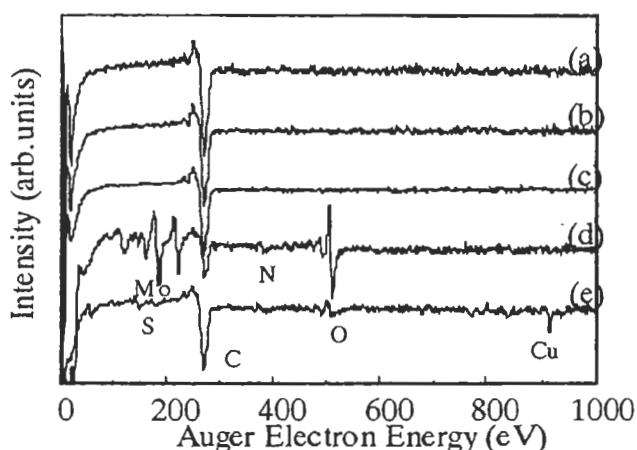


Fig.2. Auger electron spectra of the five samples. (a)-(e) indicate the sample symbols shown in table I.

3-2.オージェ電子分析

図 2 はオージェ分析の結果である。測定点は 2 次電子像内の特に特徴のない部分である。特徴がみられる個所のオージェ分析例は 3-3-2 で示す。アクアダックを塗った表面(a),(b)では炭素のみが検出された。これらのスペクトルには、スリットの加熱処理の有無による差は見られなかった。煤をつけた表面(c)も炭素のみが検出された。モリブデン電極(d)ではモリブデン、酸素、窒素、炭素、硫黄が検出され、表面は酸化している。銅の試料(e)では銅、酸素、炭素、硫黄が検出された。特に炭素のピークが大きいことから表面はかなり油分子等で覆われていると考えられる。オージェ分析のビーム電流密度が高い場合、測定中に組成の変化が見られた。おそらく電子照射により、吸着分子の脱離や分解が起こっていると考えられる。これらの影響を抑えるため、表面ポテンシャルの測定は電流密度を下げ($\sim 0.8 \times 10^{-12} \text{ A}/\mu\text{m}^2$)、また、測定中は 2 次電子像観察をやめた。

3-3.表面ポテンシャル

3-3-1.表面ポテンシャルの電子ビームプローブ存在

本装置では電子ビームのプローブ径は比較的自由に選択できる。図 3(i),(ii)は、電子ビームのプローブ径を変えたときに、試料(a),(c)のまったく同じ位置のポテンシャルを 0.5mm の領域にわたって調べた結果である。径の大きさは 50, 25, 10, 5, 3 μm

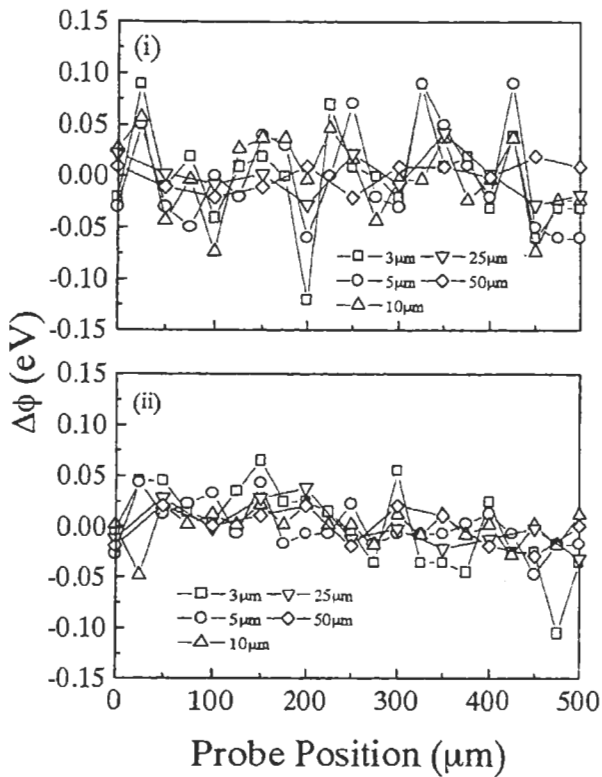


Fig.3.(i),(ii). Spatial resolution dependence of surface potential distributions when probe diameter was changed from 3 to 50 micron. (i) Sample (a). (ii) Sample (c).

である。測定間隔は径が 25, 50 μm のときは 50 μm 、それ以外は 25 μm である。プローブ電流は約 1.3nA である。

図 3(i)で、径が大きくなるほど分布の変化幅は、小さくなる傾向があることがわかる。原因としてはアクアダックのグラファイト粒径である。グラファイトは層状物質であり、c 軸方向(層に垂直)とそれ以外の方向とでは仕事関数が異なっている[6],[10]。よって表面のグラファイト粒子の c 軸がどの方向を向いているかによって表面ポテンシャルが異なる。アクアダックの粒径は 1 μm 以下なので、この不均一領域は 1 μm 以下と予想されたが、実測したパッチサイズは 10 μm 程度である。このパッチサイズよりプローブ径が小さい場合、分布の乱れは大きい、径を大きくするパッチの幾つかが平均化されるため分布の乱れは小さくなる。

図 3(ii)ではプローブ径が小さいときでも、比較的

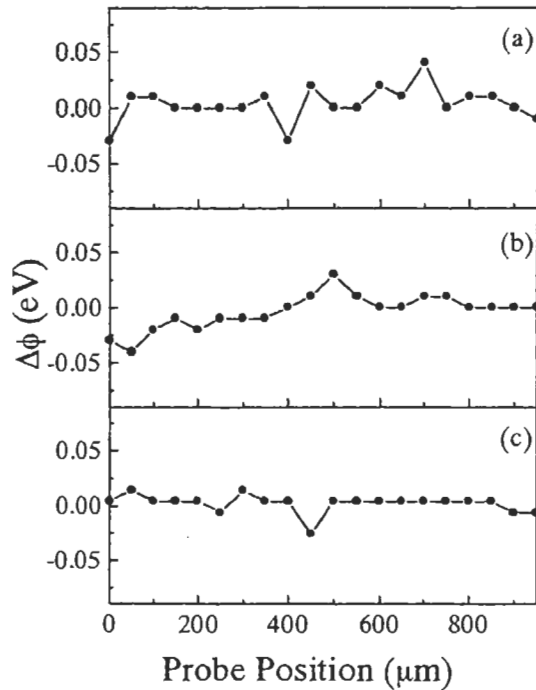


Fig.4. Surface potential distributions of the sample (a), (b), (c). Measured points of the sample (a) is shown in Fig.5.

分布の乱れが小さい。これは、煤の構造が非常に微細で、かつアモルファスであるため、仕事関数の異方性がないことに起因すると考えられる。局所的に大きく変化している部分は汚れに原因する。

多結晶であるモリブデンや銅電極は結晶方位の異なった粒子の集合体である。通常この粒子サイズは 1 μm 以下である。結晶方位が異なると仕事関数も異なるため表面ポテンシャルにも影響する。更に、実際の表面は酸化していたり、硫黄等で汚染しており、これらも表面ポテンシャルを変える。しかし、実際にスリット穴付近の電子軌道に影響する電場の乱れのサイズは、これらパッチサイズ程度より 1 桁大きい。そこで、本研究ではプローブ径を $\sim 50 \mu\text{m}$ に固定して表面ポテンシャルの空間分布を測定した。

3-3-2.各試料における表面ポテンシャルの分布

測定場所は 2 次電子像 (SEM 像) 観察により決め、特徴のある個所があれば、その部分を中心に 1mm 程度の領域を測定した。以下に典型的な測定結果を示す。

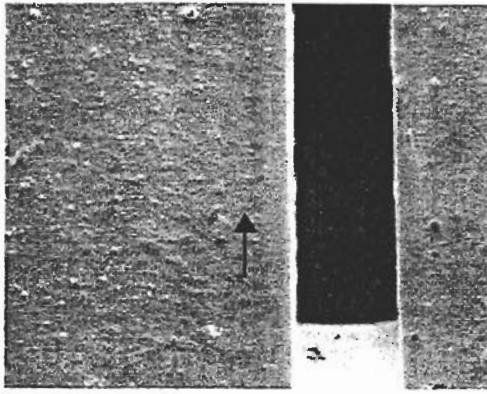


Fig.5. SEM image of the sample (a) where surface potential distribution was measured. Dark part is slit aperture. Slightly dark line is measured points.

コーティングを施した試料(a),(b),(c)

図4はコーティングを施した試料(a),(b),(c)についての結果である。これらの試料のSEM像は一様な表面を示し、特別に他の部分と異なる箇所はなかった。図5のSEM像に示すように、試料(a)のスリット穴の縁から100 μ m程度離れたところをスリットに沿って矢印の方向に測定した。図中わずかに暗くなっている部分が測定跡である。各試料表面の組成は一樣であり顕著に組成の異なる部分はみつからなかった。そして、表面ポテンシャルの変化は、局所的に乱れているところも見受けられるが、どれも0.1eV以下であった。また、このデータでは試料(a),(b)には明瞭な相違はみられなかったため、経験的には良く知られているベーキングによる効果の原因はわからなかった。

コーティングを施していない試料(d),(e)

試料(d),(e)に関しては、超音波で何回も洗浄したにもかかわらず汚れが残っていた。汚れより離れた場所では表面ポテンシャルの乱れは0.1eV以下であったが、汚れの近くでは表面ポテンシャルは変化した。図6(i),(ii)に試料(d),(e)の表面ポテンシャル分布を示す。図6中のオージェスペクトルは汚れた部分を測定した結果であり、矢印で示した部分を表面ポテンシャル測定後のオージェスペクトルである。図2のスペクトルと比較すると、汚れた部分の組成は他の部分と異なり、試料(d)ではナトリウム・塩素のピークが現れ、試料(e)では酸素のピークが非常に大きくなっていた。このことに対応して、0.1~0.2eV程度の表面ポテンシャルの変化が観測され、乱れてい

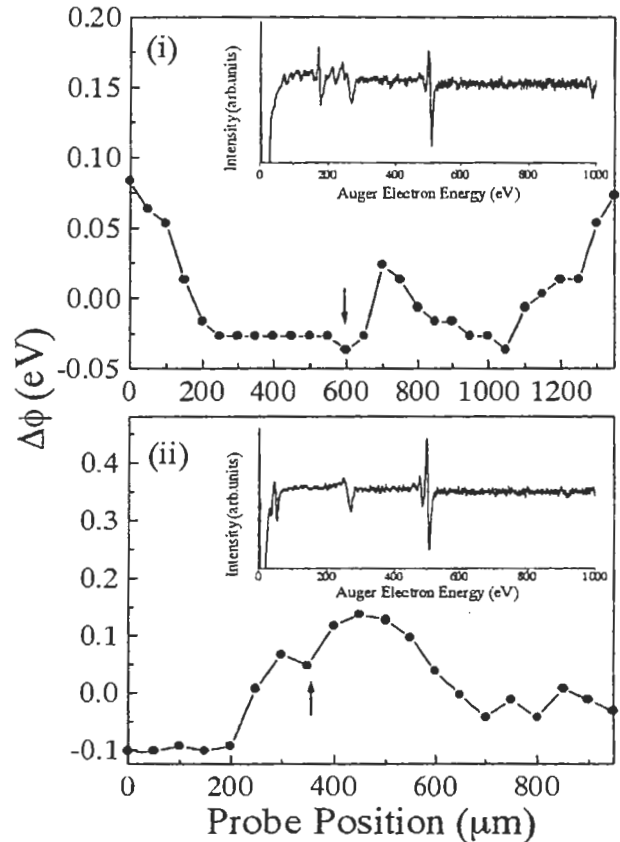


Fig.6.(i),(ii). Surface potential distributions;(i) sample (d), (ii) sample (e). The insets show auger electron spectra measured at the point directed by arrows in these figures.

る領域も300 μ mを超えることがわかる。よって、汚れがスリット穴近くに存在する場合、当然分解能に影響を及ぼすと考えられる。

4.おわりに

電子分光器のスリット電極の表面ポテンシャル分布を走査型オージェ顕微鏡を用い測定した結果、以下のことがわかった。

- (1) アクアダックのパッチ径は \sim 10 μ mであり、煤をつけた表面のパッチ径は3 μ m以下であった。表面ポテンシャルの空間分布の変化幅は、パッチ径との関係でビームのプロブ径を変えると、く変化する。
- (2) 超音波洗浄処理のみの銅やモリブデン表面には、汚れた部分が見受けられ、その組成が他の場所と異なり、また表面ポテンシャルも0.1~0.2eVほど変化していた。

(3) アクアダックを塗布した表面と煤をつけた表面は同様であり、特別異なる個所も存在せず、表面ポテンシャルの変化も 0.1eV 以下と小さい。

(4) HREELS での高分解能実現には、スリット電極のベーキングが不可欠であるが、本実験でその原因は解明されなかった。

以上の結果、高いエネルギー分解能を実現するためにはアクアダックや煤のコーティングが有効であることが示されたが、ベーキングの有無の差は解明されなかった。偏向電極や上下電極を含む分析器全体の表面電位の変化の検討は今後の問題である。

謝辞

おわりに、本研究の遂行にあたり貴重なご指導・ご支援を賜った名古屋工業大学教授 後藤敬典先生、早稲田大学理工学部講師 井藤浩志博士(現 電子技術総合研究所)および早稲田大学材料技術研究所助手 西澤正泰氏(現 アトムテクノロジー研究体)に深く感謝致します。本研究は文部省科学研究費”特定領域研究カーボンアロイ”と科学技術庁振興調整費”材料と物質の自己組織化機構の解明と制御に関する研究”の支援で行われました。

参考文献

- [1] C.Oshima, R.Franchy, H.Ibach: Rev. Sci. Instrum. 54(8),1042,(1983).
- [2] H.Ibach,"Electron Energy Loss Spectrometers; The Technology of High Performance", Springer Series in Optical Sciences Vol.63,(1991).
- [3] H.Ibach: J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 64/65, 819, (1993).
- [4] Jay Burns and Edward Yelke: Rev. Sci. Instrum. Vol.40, no.9, 1236,(1969).
- [5] J.H.Parker, Jr., and R.W.Warren: Rev. Sci. Instrum. Vol.33, no.9, 948,(1962).
- [6] B.J.Camp, T.W.Darling, and R.E.Brown, J. Appl. Phys. Vol.69, No.10, 7126, (1991).
- [7] A.J.Janssen, P.Akhter, C.J.Harland and J.A.Venables, Surf.Sci.93,453,(1980).
- [8] Dag dispersion No.154 from Acheson Colloids Co., Port Huron, Michigan
- [9] N L S Martin and A von Engel: J. Phys. D: Appl. Phys. Vol.10, 863, (1977).
- [10] B.J.Camp, T.W.Darling, and R.E.Brown, J.Appl.Phys.Vol.71, No.2, 783,(1992).

一村信吾氏(電総研)のコメントと解答

1) 二次電子の立ち上がり位置には、サンプルに対するバイアス電圧と共に、サンプルの仕事関数とオージェ分析器(具体的には入り口スリット)の仕事関数の値(両者の差)が関与してくるはずで、立ち上がり位置を理解する上で、ここで使われた試料の仕事関数と、分光器(入り口スリット)の仕事関数が、目安程度でも記述してあれば助かります。

調べておりません。今回データは仕事関数の差が小さいことを示しており、また、試料に印加するバイアスを変えると、変化量に対応して立ち上がり位置も動くことは確認しております。

2) Fig.4 を見ると、(a), (b)に較べ(c)の方が、電位の乱れが少なく見えます。(c)の方法は、後藤先生(名工大)が標準オージェ分光器に使われている方法と同じです。この報告における結果を踏まえて、アクアダックと煤を使う場合の得失に関して、簡単にまとめて頂けると非常に有益だと思います。

煤コーティングとアクアダックコーティングの利点と欠点

煤の利点: 大きな粒塊がなく均一な表面が得られる。電子反射率が小さいデータがある。煤の欠点: 煤を分析器全体につけるのは難しい。傷がつきやすく扱いにくい。アクアダックの利点: 塗りむらは比較的できやすいが表面ポテンシャルに大きな乱れは出ない。扱いやすい。

つまり、細かい部分の表面ポテンシャルを揃え

るには煤が良いが、大面積の分析器内部のコートは、アクアダックの方が実用的のようです。

境 悠治氏 (日本電子) のコメントと解答

1) 表面ポテンシャルの分布は使用する電子ビーム径に依存する。と報告されていますが、実験からは、アクアダック、煤をコートした面の表面ポテンシャルの分布は使用する電子ビーム径に依存することになると考えられます。

モリブデン・銅の場合には調べていないので、その通りです。

2) Fig.3、Fig.4 では500 μ mおよび1000 μ mの範囲を電子ビームを移動させたと思いますが、CMAの集光範囲は500 μ m程度のため1000 μ m移動の場合には、CMAの集光特性により $\Delta\Phi$ も影響されないのでしょうか。

ご指摘のように 集光特性が変化して影響があるのではないかと、本実験では主に試料ステージの移動をしました。逆に、ステージ移動では移動の精度と電場の変化が問題になると思いますが、変化は連続的であると判断し、今回は無視いたしました。

3) Fig5 のSEM像によると粒子の一部分がチャージしているように見えますが、これは粒子のエッジ効果にてこのように見えると判断してよいのでしょうか。また、アクアダック表面と煤表面のSEM像を比較したとき煤表面のコントラストは低くなり、アクアダック表面はベーキングの有無により、粒子の一部分がチャージしているように見える部分が減少することはないのでしょうか。もし、測定されていたら紹介してください。

SEM 像で光っている部分はアクアダックの塊でのエッジ効果によるものです。ベーキングとの関連は調べていません。また、指摘のあるように、煤の場合は比較的コントラストが低くなりました。

4) 炭素コーティングを施していないスリットは汚れた部分が見受けられるとありますが、これは汚れた試料を準備したのではありませんか。一般にスリットは特別に作られており、何らかの表面処理をほどこしていると思います。

レーザーで加工したスリット電極を超音波清浄したものです。炭素コート以外に実際の表面処理は知りません。原子・分子の物理実験では上記のようなスリットが光電子分光器、電子エネルギー分光器に使用されていました。但し、それらは、それほど高い分解能を必要としておりませんでした。