

AES 分析装置を用いた二次電子放出係数測定

荒木 祥和
株式会社日産アーク 〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町1番地
araki@nissan-arc.co.jp

(2004年2月27日受理; 2004年4月26日掲載決定)

二次電子放出現象は、表面付近で起こるため、二次電子放出係数 δ (二次電子の数/一次電子の数) は表面組成に大きく依存する。本報告では、この測定のために製作した特製ファラデーカップ付きサンプルホルダーと既存の AES 分析装置を用いて、組成を把握した上で δ を測定する手法を検討した。このサンプルホルダーの特長は、試料近傍に試料と絶縁が保たれた状態で正バイアスを印加できる構造である。一次電流値は 25pA に設定した。このバイアス機構と微弱な一次電流によって、導電性の悪い試料で起こる、二次電子の表面への引き戻し現象を抑止する効果があると考えられる。

本手法により様々な試料における δ の一次電子エネルギー依存性を測定した。 δ の最大値: δ_m とその時の一次電子エネルギー: E_m について文献値との比較を行った結果、本測定で得られた値は、文献値と比較的よい一致を示した。

Secondary Electron Emission Coefficient Measurement Technique with Scanning Auger Microprobe

Sawa ARAKI
NISSAN ARC, LTD. I, Natsushima, Yokosuka 237-0061
araki@nissan-arc.co.jp

(Received: February 27, 2004; Accepted: April 26, 2004)

The behavior of secondary electron emission on various surfaces has been studied in detail using a conventional scanning Auger microscope (SAM). In order to understand the possible effect of surface composition on secondary emission, we have examined both the surface composition and the behavior of secondary emission coefficient δ using a SAM and a specially designed sample holder with a Faraday-cup attachment. It is shown that secondary electron emission coefficient δ , defined as the number of secondary electrons divided by number of primary electrons, is significantly dependent upon the surface composition. The special design of the sample holder allows us to apply positive voltages to the surrounding sample, keeping it insulated from the sample. The primary electric current was 25pA. This bias application and the very weak primary electric current value might suppress the secondary electrons to return to the surface, which is often experienced in non-conductive materials.

We have measured δ of various samples as a function of the primary electron energy. The observed values, the maximum secondary emission coefficients δ_m and the primary electron energies E_m for maximum emission, have been compared with the reference data, and it was found a fairly good agreement.

1. はじめに

固体表面に電子線を照射すると、固体内では電子の散乱が起き、その一部が固体の外に飛び出す。これを二次電子放出とよび、放出二次電子の数を入射一次電子の数で割ったものを、二次電子放出係数 δ で表す[1]。

多くの物質の場合、横軸に一次電子のエネルギー E_p 、縦軸に δ をプロットすると、Fig.1 に示すように、ある一定の一次電子エネルギー E_m において極大値 δ_m をもつような曲線を描く[2]。Fig.1 において、一次電子のエネルギーを高めていくと δ が増加する（領域①）。これは、一次電子のエネルギーの増大に伴って二次電子の発生が増すためである。 E_m 以上のエネルギーでは、二次電子の発生領域が深くなるため、生成した二次電子が表面まで到達できず、結果として δ は減少する（領域②）。

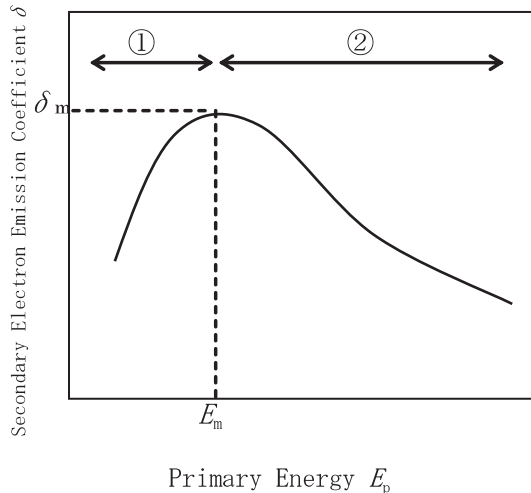


Fig.1 Typical secondary electron emission coefficient as a function of the primary electron energy.

二次電子放出は表面付近で起こる現象であるため、 δ は表面組成に大きく依存することが予想される。

そこで、二次電子励起源として電子線を装備し、表面組成の把握が可能である、オージェ電子分光分析装置を用いた δ の測定法の確立を試みた。

2. 実験方法

本測定のために製作した特製ファラデーカップ付きサンプルホルダーを用いて測定を行った。サンプルホルダーの材質は SUS304、一部に用いられている絶縁碍子は Al_2O_3 である。装置は、熱電子放出型 (LaB₆ フィラメント) の電子銃をもつ PHI 製

Scanning Auger Microprobe Model4300 である。電流計は、KEITHLEY 製 485 AUTORANGING PICOAMMETER を用いた。また、一次電流値は 25pA とし、 $0.5 \times 0.4mm^2$ の面積を走査した。

実験法の概略図を Fig.2 に示す。まず、電子線をファラデーカップ内に照射し、一次電流値 I_p を計測する。次に電子線を試料表面に照射し、試料と GND 間に流れる電流値 I_a を計測する。このとき、試料と絶縁が保たれた状態で試料近傍に正バイアスを印加し、試料表面から放出された二次電子が、再び表面に引き戻されるのを防ぐ。放出二次電子の電流値 I_s は、一次電流値 I_p と試料-GND 間の電流値 I_a から、

$$I_s = |I_p - I_a| \quad (1)$$

の式により与えられ、これより δ を以下の式を用いて求めた。

$$\delta = |I_p - I_a| / |I_p| \quad (2)$$

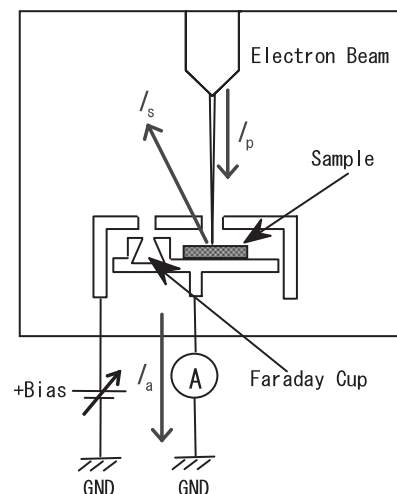


Fig.2 Schematic diagram of secondary electron emission coefficient measurement.

3. 結果

3-1 バイアス印加の効果

Fig.3 は、自然酸化膜を有するアルミニウムを試料とし、二次電子放出係数 δ の一次電子エネルギー依存性を測定した結果である。バイアス電圧を印加した場合 (○) としない場合 (×) を示す。バイアス印加によって全エネルギー領域で δ が増加した。

また、Fig.4 に $E_p = 300eV$ と $3000eV$ における δ のバイアス電圧依存性を示す。バイアス電圧 100V 付近で δ が定常状態に達したことから、この試料において 100V は、二次電子を効率良く捕捉するた

めの必要かつ十分な印加電圧であると考えられる。

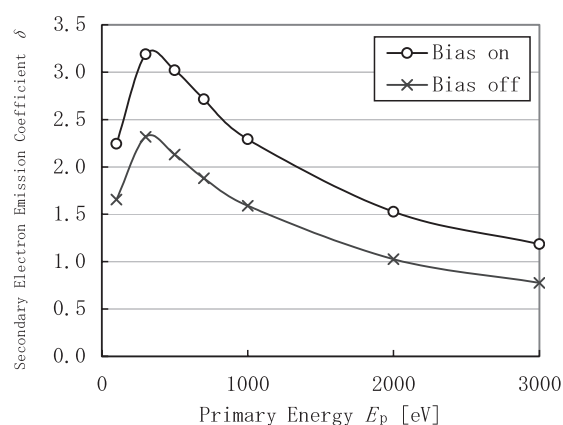


Fig.3 Secondary electron emission coefficients of the Al-oxide as a function of the primary electron energy, measured with and without application of bias voltage to the sample.

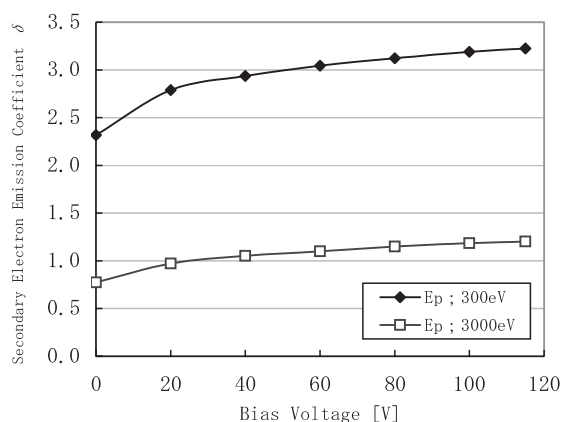
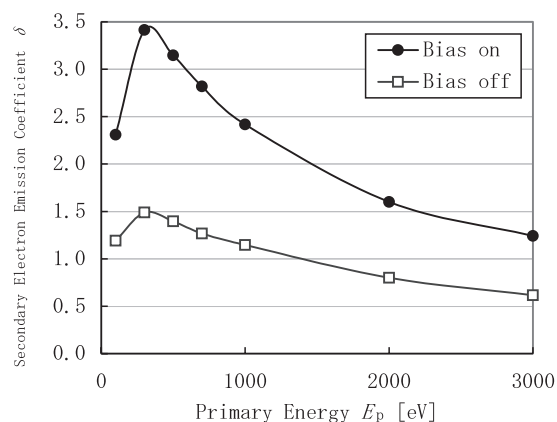
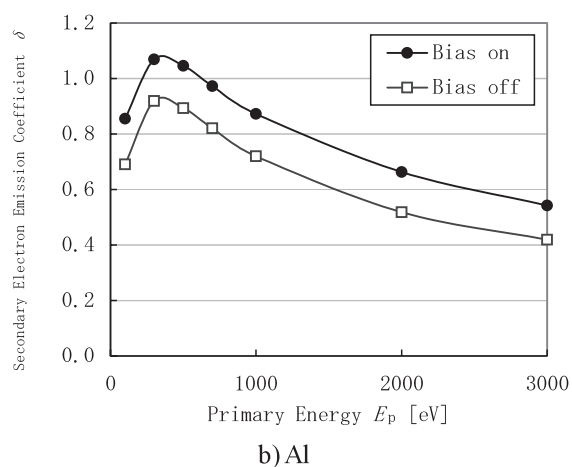


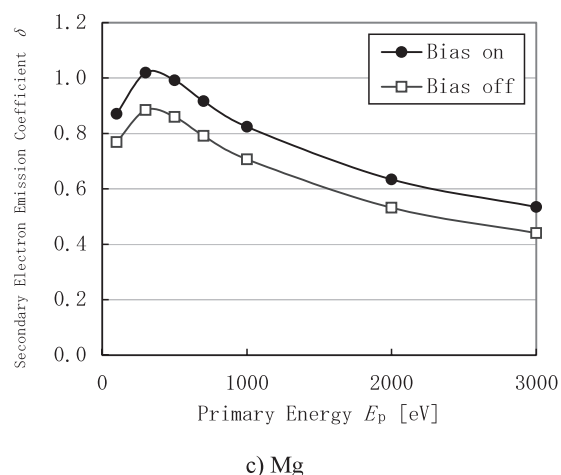
Fig.4 Secondary electron emission coefficients of the Al-oxide as a function of the bias voltage, measured with different primary electron energies of 300eV and 3000eV.



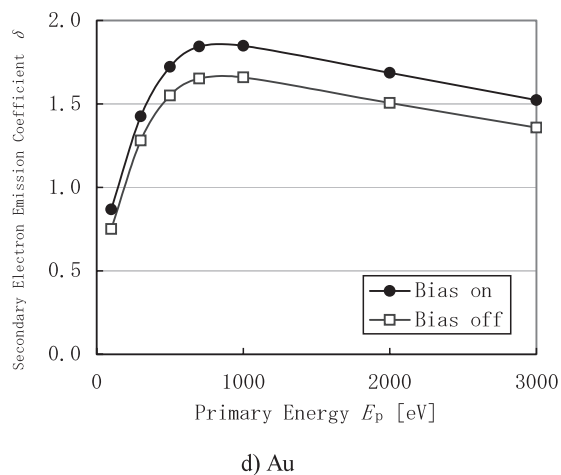
a) Mg oxid



b) Al



c) Mg



d) Au

Fig.5 Secondary electron emission coefficients of various samples (Mg oxide, Al, Mg and Au) as a function of the primary electron energy, measured with and without application of bias voltage to the sample.

同様に、バイアス電圧を印加した場合 (●) としない場合 (□) における、マグネシウム酸化物、アルミニウム、マグネシウムおよび金の二次電子放出係数 δ の一次電子エネルギー依存性について測定した結果を Fig. 5 に示す。バイアス印加電圧は、いずれも 100V である。

以上の 5 試料について、横軸に一次電子エネルギー、縦軸にバイアス印加前後の δ 差をプロットした結果を Fig. 6 に示す。金属の 3 試料に比べ、酸化物の 2 試料は、バイアス印加によって δ が大きく変化した。

δ の値が 1 を越えるとき、二次電子放出により、試料の表面では電子が不足して一時的に正帯電が起こる。サンプルが導電性の場合、グラウンドからバルクを伝って瞬時に電荷が補われるが、酸化物のように絶縁性が高い場合、グラウンドから補うよりも速く、真空中に放出された二次電子が再び試料表面に引き戻され帯電中和が起こると予想される。その結果、見かけ上は電流値 I_a が 0 に近くなり、(2) 式から δ が 1 に近づく。

二次電子放出によって観測される表面電位 V_s の変化は、オームの法則 $V = I \cdot R$ から、

$$V_s = I_a \cdot \rho l / s \quad (3)$$

ここで、 ρ は体積抵抗率、 l は抵抗体の厚さ (ここでは酸化膜厚)、 s は一次電流の照射面積である。例として、Al 表面に Al_2O_3 が 10nm 存在している材料について、表面電位 V_s を見積もる。二次電子放出係数 $\delta = 3$ のとき、 $I_a = 50\text{pA}$ 、 Al_2O_3 の $\rho = 10^{14} \Omega \text{ cm}$ 、 $l = 10\text{nm}$ 、 $s = 2 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ より、 $V_s = 2.5\text{V}$ となる。この値はバイアス印加電圧よりも十分小さいため、バイアス印加による二次電子の引き戻し効果が現れたと考えられる。

3 - 2 表面組成の影響

Fig. 7 は、自然酸化膜を有するマグネシウムを試料とし、二次電子放出係数 δ の一次電子エネルギー依存性を測定した結果である。Fig. 8 に示す AES デプスプロファイルの測定前 (○) と測定後 (□) を示す。

デプスプロファイルの結果から、表面には数十 nm (SiO_2 による換算値) の酸化膜の存在が確認された。この酸化膜がある場合 (○) と、スパッタにより除去した場合 (□) で、 δ の値が大きく変化した。

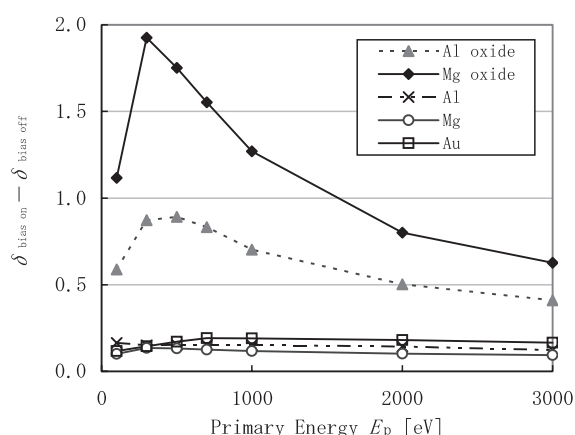


Fig. 6 $\delta_{\text{bias-on}} - \delta_{\text{bias-off}}$ of various samples as a function of the primary electron energy.

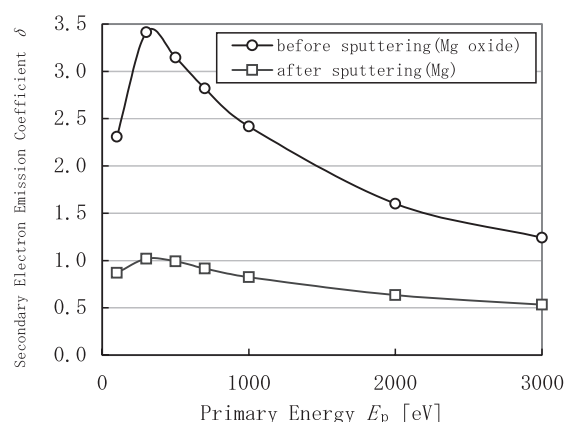


Fig. 7 Secondary electron emission coefficients of Mg as a function of the primary electron energy, measured before and after sputtering.

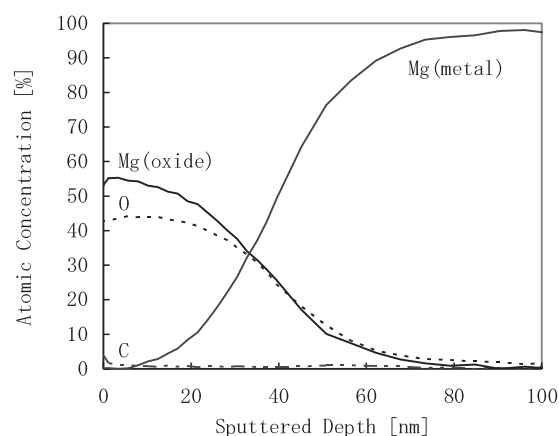


Fig. 8 AES depth profile of Mg.

Fig. 9 は Au を試料とし、二次電子放出係数 δ の一次電子エネルギー依存性を測定した結果である。表面に付着した不純物のイオンスパッタ除去前 (●) と除去後 (□) を示す。また、Fig. 10 にイオンスパッタ前後のオージェスペクトルを示す。スパッタ前、Au 表面に、炭素を主成分とし、S, Cl, O, Cu 等を含む不純物の付着が観測された。この不純物の存在により、各入射エネルギー値の δ は大きく変化し、全く異なるエネルギー依存性を示した。

このように、表面の元素組成は δ に大きな影響を与えることから、組成を把握した上で δ を測定することが重要であることがわかった。

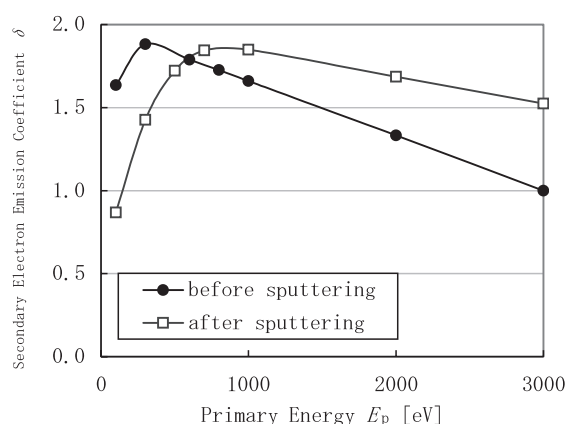


Fig.9 Secondary electron emission coefficients of Au as a function of the primary electron energy, measured before and after sputtering.

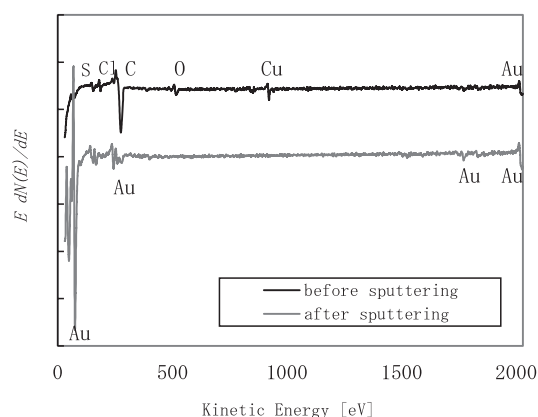


Fig.10 AES spectrum of Au.

3 - 3 入射角依存性

Fig. 11 に、Au を試料としたときの、二次電子放出係数 δ の入射角依存性を示す。

電子線入射角 θ を試料法線からの角度と定義すると、 θ が大きくなるほど、つまり浅く入射するほど δ の値が増加した。浅い角度で入射すると、より表面近くで電子の散乱が起こる。表面への距離が短ければ、固体内で運動エネルギーを失って飛び出せなくなる電子が減り、結果として放出二次電子の数が増加するためと考えられる。

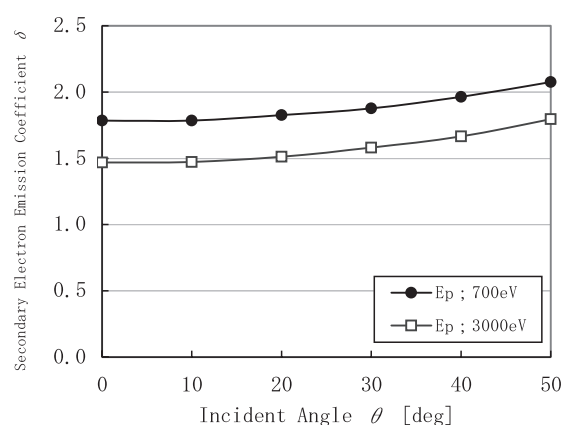


Fig.11 Secondary electron emission coefficients of Au as a function of the incident angle, measured with different primary electron energies of 700eV and 3000eV.

3 - 4 文献値との比較

様々な材料を試料としたときの二次電子放出係数 δ の一次電子エネルギー依存性を Fig. 12 に示す。また、 δ_m および E_m について、本測定で得られた値と文献値[2]を Table1 に示す。

値を比較すると、 E_m は良い一致を示した。一方、 δ_m は一致したもの (Al, Mg)、2 割程度大きい値のもの (Ag, Au, C)、1 割程度小さい値のもの (MgO, Al₂O₃) が存在した。MgO, Al₂O₃ で 1 割程度小さくなった要因として以下のことが考えられる。本測定で用いたものはバルク材ではなく、それぞれ Mg, Al 表面の自然酸化膜を測定したため、下の金属の影響を受けて δ の値が小さくなったと推測される。

Ag, Au, C において 2 割程度大きくなった要因については現在検討中であるが、表面組成の差異（特に不純物の有無）が影響している可能性がある。

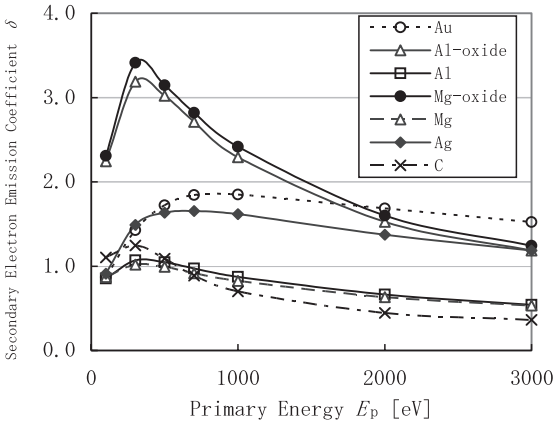


Fig.12 Secondary electron emission coefficients of various materials as a function of the primary electron energy.

Table1 δ_m and E_m of Various Materials

Materials	reference data		experimental data	
	δ_m	E_m	δ_m	E_m
Al	1.0	300	1.0	300
Mg	1.0	300	1.0	300
Ag	1.5	800	1.7	700
Au	1.5	800	1.8	800
C	1.0	300	1.2	300
MgO	4.0	400	3.5	300
Al ₂ O ₃	3.5	—	3.3	300

4. まとめ

特製ファラデーカップ付きサンプルホルダーを用いて、既存の AES 装置により二次電子放出係数測定が可能となった。本測定法は、表面組成に大きく依存する二次電子放出特性を、AES により組成を把握した上で測定できる。また、導電性の悪い試料で二次電子放出係数が 1 よりも大きい場合、表面電位が上がり、放出二次電子は表面へ引き戻されると考えられるが、バイアス印加はこれを抑止し、より本来の二次電子放出係数に近い値を得ることができると考えられる。

5. 謝辞

本研究を行うにあたり、多くのご助言を頂きましたアルバック・ファイ株式会社の田中彰博様に深く感謝申し上げます。

参考文献

[1] E.M.Barooddy, Phys.Rev. **78**, 780 (1950).
[2] 日本表面科学会編, 表面科学の基礎と応用, 第 2 節, pp. 834~837, エヌ・ティー・エス (1991).
[3] R Shimizu and T Iyasu, J. Surf. Anal. **9**, 213 (2002).