

電子衝撃により析出する炭素の観察

Observation of the Accumulation of Carbon Induced by Electron Bombardment

三浦 忠男*・浅尾 薫*・辻 泰*

Tadao MIURA, Kaoru ASAO and Yutaka TUZI

炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素などの吸着している固体表面を電子で衝撃すると、吸着質 (adsorbate) の分解によって表面に炭素が析出する。この現象は、質量分析計イオン源、電離真空計電極などにおいて永続性汚染を発生する原因であり、また、低速電子線回折 (LEED) オージェ電子分析 (Auger electron spectroscopy, AES) などのように電子線を利用して表面の研究を行なう場合には、本質的に避けることのできない現象である。

筆者らは、LEED-AES 装置を調整する過程で、吸着に対して比較的不活性な二硫化モリブデン (MoS_2) 表面においても、電子衝撃による炭素の析出を観測したので、その大要について報告する。

1. 試料と電子線プローブの配置

試料と電子線プローブの LEED 光学系に対する相対位置の模式図を図 1(a) に示す。この系はスパッターイオンポンプとチタンゲッターポンプを主ポンプとする、超高真空排気装置の金属ベルジャー内に入っている。到達圧力の最低値は 3×10^{-10} Torr 程度である。

試料は天然の二硫化モリブデン結晶で、大気中で劈開

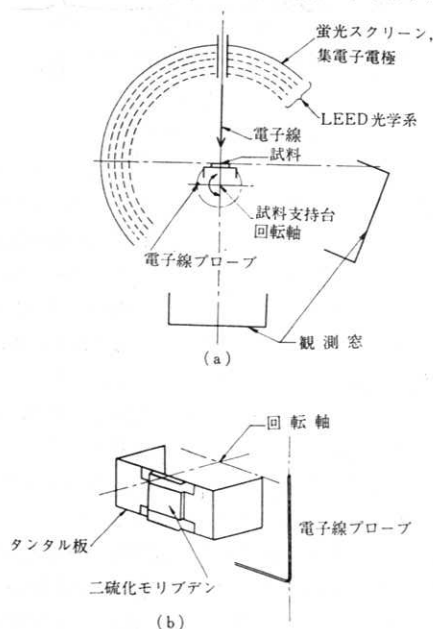


図 1 LEED-AES 装置内の試料と電子線プローブ配置図

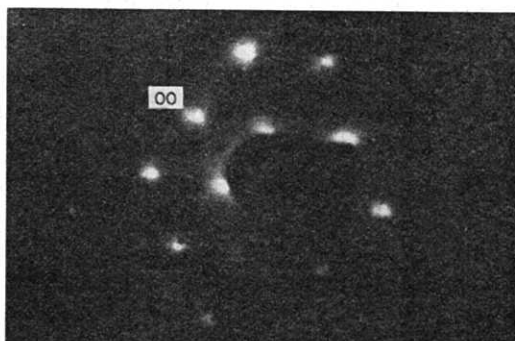
したもの、図 1(b) に示すようにタンタル板 (厚さ 0.2 mm) に止めてある。タンタル板と試料の間には白金-白金ロジウム熱電対 (0.2 mmφ) が挿入してあり、以下、試料温度というのは、この熱電対による測定値である。試料の加熱はタンタル板に通電しておこなった。

電子線プローブは直径 0.25 mm のタングステン線で、図 1 に示すように試料と直角方向に、試料支持台の回転軸から等距離のところに立っている。支持台を図 1(a) の位置から 90° 右に回したところでプローブが電子線に正対するので、その前後でプローブに流れる電子電流を測定し、電子線内の電流分布を推定した。ただし、測定値は電子電流密度の分布ではなくプローブに流れる電流値であるから、電子線の拡がりの影響も入っている。また、プローブから放射される 2 次電子に関する補正は行なわなかった。

2. 炭素析出の観察

二硫化モリブデンは六方晶系に属し、硫黄-硫黄結合のところで容易に劈開する。劈開面は比較的不活性で、大気中で劈開してもすばやく真空装置内に収容し、装置の加熱脱ガス過程において圧力が 10^{-5} Torr 以下にたまたたれているように注意すれば、超高真空中で劈開した場合と同様な LEED 像を得ることができる¹⁾。図 2 は大気中で劈開した試料の LEED 像で、劈開面の構造に対応する回折像を示している。表面の清浄度を、この結果のみから断定することはできないが、少なくとも構造的には正常な面が表われていると思ってよいであろう。

図 2 のような LEED 像を示す表面を $2 \sim 5 \times 10^{-8}$ Torr

図 2 二硫化モリブデン劈開面の LEED 像
大気中劈開、電子加速電圧: 150 V

* 東京大学生産技術研究所 第 1 部

研 究 速 報

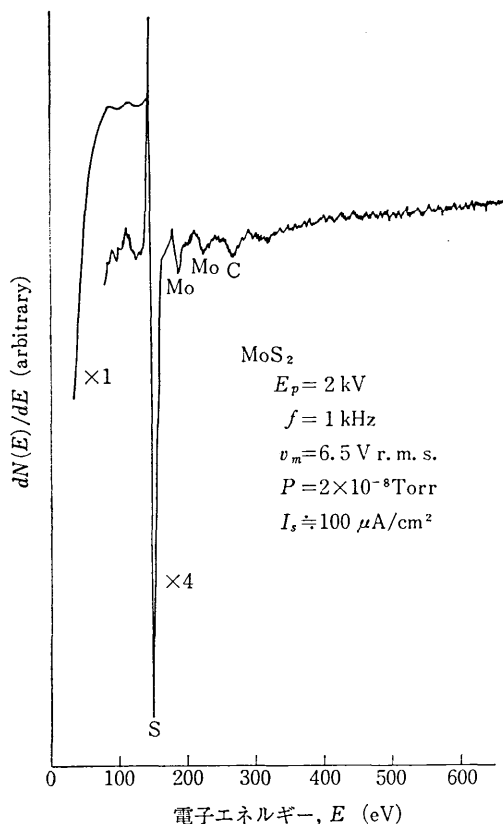


図 3 二硫化モリブデン表面のオージェ電子スペクトル
 一次電子加速電圧 (E_p): 2 kV
 グリッド変調周波数 (f): 1 kHz
 グリッド変調電圧 (v_m): 6.5 V r. m. s.
 圧力 (p): 2×10^{-8} Torr
 一次電子電流密度 (I_s): 約 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

の圧力 (装置内の残留気体の圧力) において、2 keV のエネルギーを持ち電流密度約 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電子線で衝撃すると、まず各スポットの形が長方形にくずれ、ついでバックグラウンドが明るくなってコントラストが低下する。この過程の途中で測定したオージェ電子スペクトル (オージェ電子のエネルギー分布関数 $N(E)$ の微分、 $dN(E)/dE$ をとっている^{2,3)}) は図3のようになり、硫黄 (LMM), モリブデン (MNN), 炭素 (KLL) に対応するピークが表われている。これらのピークの p - p 値は、オージェ電子のエネルギー分布がガウス分布に従っていると仮定すれば、オージェ電子の量に比例する値となる⁴⁾。

LEED 像のコントラスト低下に対応して、これらのピークの変化を観測すると、炭素のピークが大きくなり、硫黄、モリブデンのピークが小さくなることからわかる (図5参照)。すなわち、電子衝撃によって表面に炭素が不規則な配列で析出し、硫黄やモリブデンの原子を覆

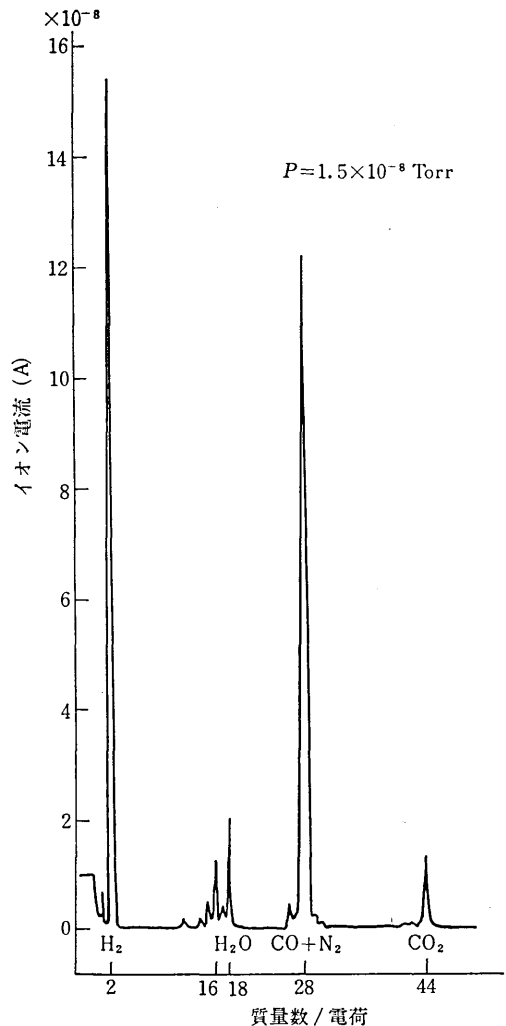


図 4 残留気体の質量スペクトル
 全圧 (p): 1.5×10^{-8} Torr

て LEED 像のコントラストを低下させていると考えることができる。ここで使用している装置で、残留気体圧力が $2 \sim 5 \times 10^{-8}$ Torr の場合には、一般に図4に示すようなマススペクトルが得られるから、残留気体の主成分は水素と一酸化炭素で、副成分としてメタン、水、窒素、二酸化炭素が存在することがわかる。したがって、電子衝撃による炭素の析出は、第一近似としては、吸着一酸化炭素の分解によっておこるものと考えてよいであろう。このような現象は、シリコン⁵⁾、ステンレス鋼⁶⁾の表面についても AES によって観測されている。

もし、電子衝撃による炭素の析出速度が一酸化炭素の吸着量に比例し、吸着量が圧力に比例すると仮定すれば、炭素の析出量は (一酸化炭素分圧, p_{CO}) \times (電子衝撃時間, t_e) に比例することになる。オージェ電子スペクトルの硫黄、モリブデン、炭素のピークの p - p 値と、

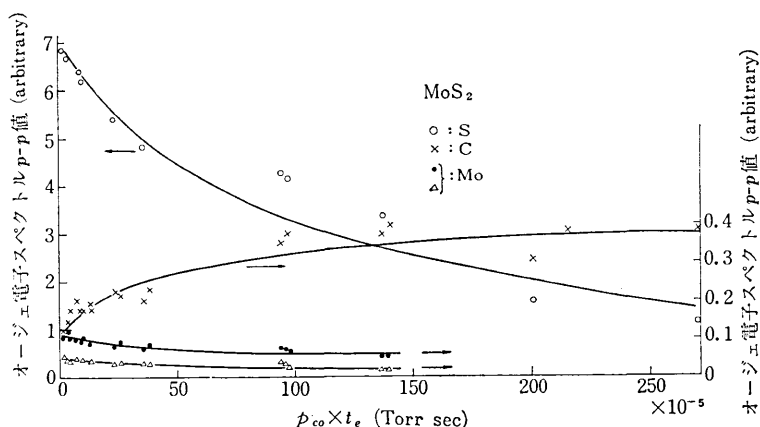


図 5 二硫化モリブデン表面における硫黄，モリブデン，炭素のオージェ電子スペクトル p - p 値の連続電子衝撃による変化
一次電子加速電圧：2 kV 一次電子電流密度：約 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

$p_{co} \times t_e$ の関係は図 5 のようになり，炭素の p - p 値の増加にともなって他の元素の p - p 値が減少して行くことがわかる。この現象は，一応，表面が析出炭素によって覆われるため，他の元素からのオージェ電子の放出量が減少するということに説明しようが，表面における炭素の分布と集合状態，オージェ電子の脱出深さなどが不明なので，定量的説明をすることはむずかしい。同様の理由によって，炭素の析出速度が $p_{co} \times t_e$ の増大とともに減少する原因も定量的には明確でない。しかし，LEED 像のコントラストの低下が，炭素の析出によって起こるということは，ほぼ確実であろう。

試料支持台を回転して，電子線プローブに流れ込む電流の場所的变化と，試料上の場所による硫黄と炭素の p - p 値の変化を測定すると，それぞれ図 6 (a) および図 6 (b) の実線のようになる。電子線プローブによる測定結果が，電子線の密度分布と幾何学的広がりとを同時に含んでおり，図 6 (b) では電子線の幾何学的広がりの影響を補正していないことを考慮するならば，これらの図から，電子線で衝撃している場所に局所的に炭素が析出しているという結論を出しても良いであろう。

シリコン表面でおこなわれた同様な実験では⁵⁾，酸素の p - p 値の局所的増大が認められているが，炭素の p - p 値の増大はより広範囲にわたって起こるので，炭素は表面拡散しやすいのではないかと想像されている。二硫化モリブデン表面では析出炭素の局在性は明らかであるが，図 6 (b) で実線の結果を与えた表面を 600°C で 30 分間加熱してみても，その後の結果は図 6 (b) の点線のようになり，顕著な変化は認められなかった。すなわち，析出炭素は表面に局在し，表面拡散しにくいと考えてよい。

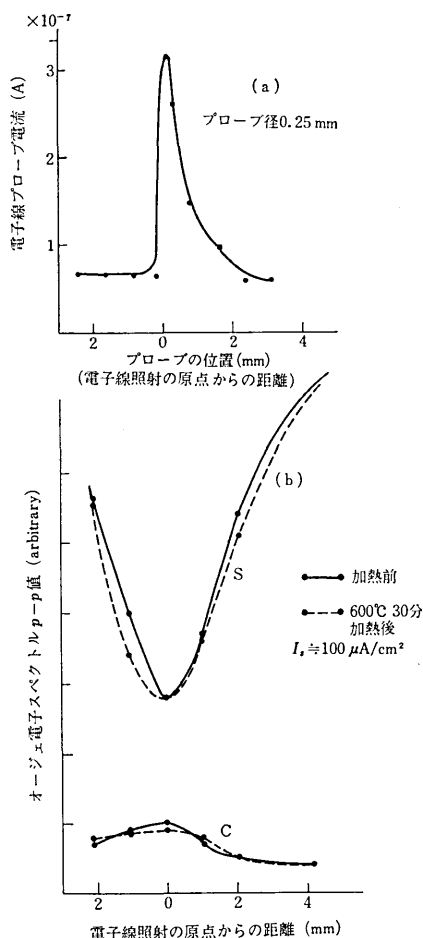


図 6 二硫化モリブデン表面におけるオージェ電子スペクトル p - p 値の電子線照射原点からの距離による変化
(a) 電子線プローブ電流
(b) 硫黄，炭素の p - p 値

研 究 速 報

3. 二硫化モリブデン表面の安定性

二硫化モリブデン表面は、大気中劈開でも良い LEED 像を示すように、吸着に関しては比較的安定である。たとえば、一酸化炭素に対しては約 10 Torr の圧力下で 600°C、30 分間の加熱をおこなっても、LEED 像に顕著な変化は表われず、また AES によってもわずかな炭素ピークの増大のほかは特に変化は見られなかった。水に対しては、結晶を室温に保つかぎり、 10^{-4} Torr の圧力下で 1 時間以上放置しても LEED 像に変化は表われなかった。しかし、結晶の温度を 400°C 以上にすると、LEED 像のコントラストは急速に低下した。その過程においては、スポット間にストリークが発生し、ついで消滅することが見出されたが、水の導入は電子銃の寿命を極度に縮めるため、まだ現象を細かく追跡するにはいたっていない。

なお、この研究において使用した二硫化モリブデン結晶は、第 2 部松永教授より御恵与されたものである。ここに同教授の御好意に対し深く感謝の意を表する。また、本研究の一部は昭和 44 年度選定研究費により行なわれた。

(1971 年 2 月 24 日受理)

文 献

- 1) S. Ino, S. Ogawa, M. Uchiyama and Z. Oda: Japan. J. appl. Phys. **7** (1968) 308.
- 2) P. W. Palmberg and T. N. Rhodin: J. appl. Phys. **39** (1968) 2425.
- 3) L. A. Harris: J. appl. Phys. **39** (1968) 1419.
- 4) N. J. Taylor: Rev. Sci. Instrum. **40** (1969) 792.
- 5) J. P. Coad, H. E. Bishop and J. C. Riviere: Surface Science **21** (1970) 253.
- 6) 小宮宗治, 成沢忠: 第 11 回真空に関する連合講演会予稿 (1970) p. 53.

次 号 予 告 (7 月号)

研 究 解 説

交流電解による Al の Ni 着色について.....

野本半小 崎多谷林 弘一子
健尚光

研 究 速 報

超音波による高分子の解重合.....

桜井 三紀夫
島根 安勝 雄高温背面反射 X 線回折法によるひずみ測定.....
—試料加熱炉の試作—本間 植一子
細井 梓

旋盤ベッドの固有振動解析.....

高大 橋野 伸一
晃一

Step Annealing 法による Cu-0.3% Cr 合金の析出および復元過程に関する研究.....

長西 田川 和男
精一

集合住宅における給湯消費量に関する研究(I).....

勝村吉 田上野 高周 司三博

集合住宅における給湯消費量に関する研究(II).....
—風呂給湯パターンの解析—

勝村吉 田上野 高周 司三博

風洞気流に対する模型の Blocking-Effect に関する実験的研究.....

勝村 高周 司三博
鏑池 用上田 康一
田 裕

曲率一次分布の平面曲げ有限要素マトリックス.....

吉 田 裕

研 究 室 紹 介

石 原 研 究 室.....

石 原 智 男