

## 電子衝撃により表面に生成される炭素の観察

Observation of Carbon Contamination Produced by Electron Bombardment

—多結晶モリブデンと一酸化炭素の系—

—Polycrystalline Molybdenum-Carbon Monoxide System—

三浦忠男\* 辻 泰\*

Tadao MIURA and Yutaka TUZI

最近、固体表面の研究手法として低速電子線回折 (LEED), オージェ電子分析 (AES) のごとく, 電子衝撃を伴う方法が多用されている。この場合, 試料表面を連続的に電子衝撃しながらオージェ電子スペクトルを観察すると, 炭素あるいは酸素のスペクトルのピーク対ピーク値 ( $p-p$  値) が増大し, 試料物質の  $p-p$  値が減少することがシリコン, 二硫化モリブデン, ステンレス鋼の表面で観測されている<sup>1-3)</sup>。ここで  $p-p$  値とは, 図2に示すようなオージェスペクトルにおけるピークの極大値と極小値の高さの差である ( $N(E)$  をオージェ電子電流のエネルギー分布とした場合, オージェ電子スペクトルは  $dN(E)/dE$  の値を  $E$  に対して表わすことが多い)。電子衝撃の影響は試料によって異なり, 二硫化モリブデン表面では酸素の  $p-p$  値の増大は見られず, またステンレス鋼表面では試料物質の  $p-p$  値の他, 加熱処理中に表面に析出したと思われる, 硫黄の  $p-p$  値の減少が見られる。この現象は第一近似としては, 残留ガスの主要成分である一酸化炭素が吸着し, 電子衝撃によって分解するためと考えられている。筆者らはモリブデン表面でこの現象を観測したので, その結果を報告する。

## 1. 試料の形状および配置

装置としては LEED-AES 併用の4枚グリッド阻止電位型分析器を用いた<sup>2)</sup>。試料と LEED 光学系の相対位置を図1に示す。試料を回転した時, 電子銃と試料の間の距離が変化しないように, 矢印で示した回転軸を中心とする, 半径約 11 mm の円周に沿って試料を曲げて

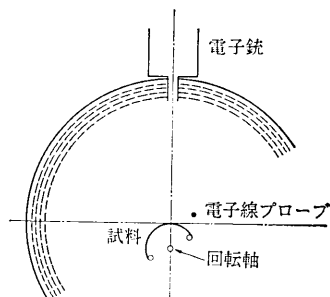


図1 LEED 光学系と試料の相対位置

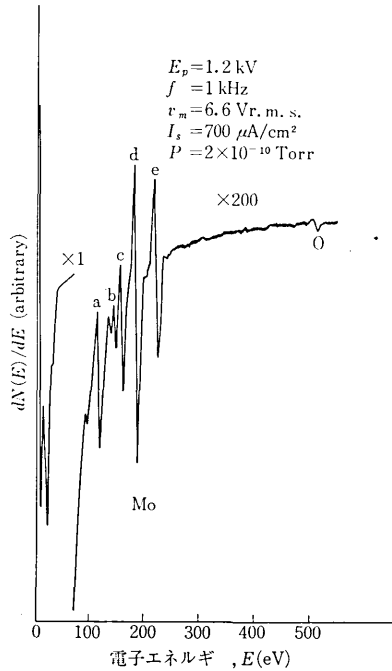
ある。試料は厚さ 25  $\mu$ , 幅 3 mm, 長さ 20 mm の多結晶モリブデン箔で, 2本のモリブデン支持棒にタンタル板を点溶接し, これに試料を渡す形に点溶接してある。また, 試料の温度上昇は抵抗加熱により行ない, 温度測定は試料裏面に取付けた白金・白金ロジウム熱電対により行なった。ただし, 1000°C 以上では光高温計を併用した。また, 電子線の拡がりを知るため, 試料の前面に 0.25 mm  $\phi$  の針をたて (図1, 電子線プローブ) この針に流入する電子電流を測定した<sup>2)</sup>。

## 2. 実験結果

図2に示すのがモリブデンのオージェ電子スペクトルで, 下記の処理をほどこした後の結果である。(1) アセトンによる超音波洗浄。(2) 希硫酸による電解研磨。(3) 水洗。(4)  $10^{-8}$  Torr の真空中で約 1100°C, 3時間, および約 1400°C, 1時間の加熱。(5)  $4 \times 10^{-7}$  Torr  $\sim 1 \times 10^{-6}$  Torr の酸素雰囲気中で, 1000°C, 1時間の加熱による脱炭<sup>4)</sup>。これらの処理の結果, 炭素のピークは雑音と同程度の大きさにまで減少したが, 酸素のピークは残存している。測定条件は, 一次電子加速電圧 1.2 kV, 阻止電位電極の変調電圧 6.6 Vr. m. s., 変調周波数 1 kHz, 電子線の照射面積約 0.8 mm<sup>2</sup>, 電流密度約 700  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> である。モリブデンのピークとして, 5 周期の遷移金属に固有な五つの MNN 遷移のピークがみられる。これらをエネルギーの低い方から順に a, b, c, d, e と名付け, エネルギー値としてピークの谷のところの値を採用すれば, a は 123 V, b は 151 V, c は 163 V, d は 190 V, e は 224 V である。Haas<sup>5)</sup> によれば, a は  $M_5N_1N_3$ , b は  $M_5N_3N_3$ , c は  $M_5N_1N_5$ , d は  $M_5N_3N_5$ , e は  $M_5N_5N_5$  の各遷移ピークである。

図2に示したスペクトルが得られた試料を回転し, 各ピークの  $p-p$  値を場所を変えて測定した結果が図3である。この時の電子線束の拡がりを, 針に流れ込む電子電流を測定することにより求めた結果が図4(a)で, その拡がりは 1 mm 強であった。図3, 4共に横軸には試料のほぼ中央を電子照射の原点 0 として, 0 からの距離を目盛っており, 縦軸には各ピークの  $p-p$  値を目盛っ

\* 東京大学生産技術研究所 第1部



一次電子加速電圧 ( $E_p$ ): 1.2 kV  
 グリッド変調周波数 ( $f$ ): 1 kHz  
 グリッド変調電圧 ( $v_m$ ): 6.6 V r. m. s.  
 圧力 ( $p$ ):  $2 \times 10^{-10}$  Torr  
 一次電子電流密度 ( $I_s$ ):  $700 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

図 2 モリブデン表面のオージェ電子スペクトル

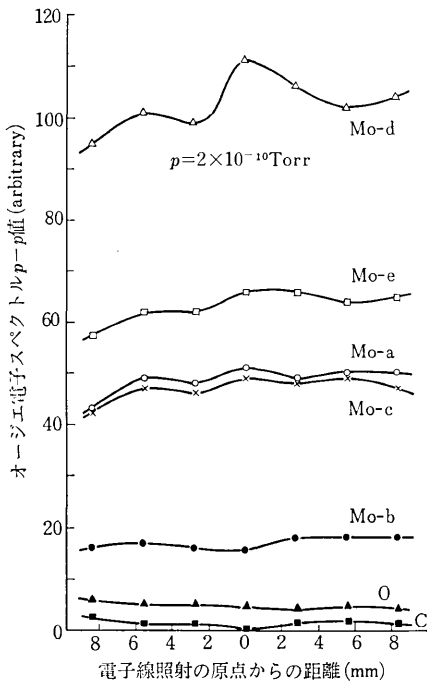


図 3 モリブデン表面におけるオージェ電子スペクトル  $p-p$  値の場所による変化

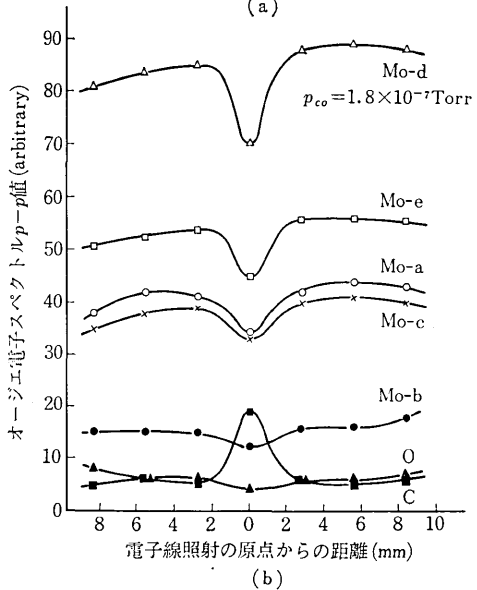
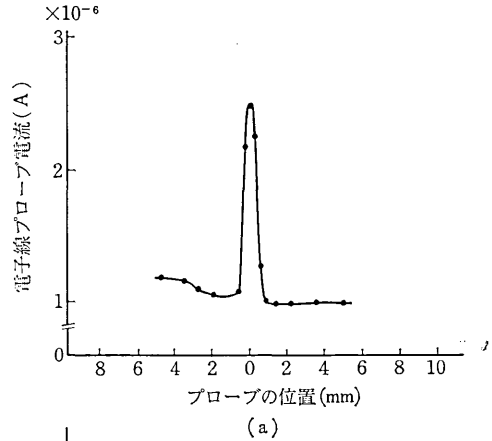


図 4 (a) 電子線プローブ電流  
 (b) 電子衝撃後のモリブデン、炭素、酸素ピークの  $p-p$  値

である。試料を加熱する際、中央部分と端の部分とでは  $100^\circ\text{C}$  以上の温度差が生じたため、場所的に様な表面処理が行なわれたとは断定できない。その結果、原点 0 では炭素ピークの  $p-p$  値は零に近いが、他の場所では雑音から区別できる程度に存在する。モリブデンの各ピークの  $p-p$  値は、炭素のピークと反対に、原点 0 の付近で大きく周辺で小さくなる傾向を持っているが、場所的にやや不均一である。図 2 に示すスペクトルを得た時の系内の圧力は  $2 \times 10^{-10}$  Torr であった。

気体が吸着している場合の電子衝撃の影響を調べる目的で、系内に一酸化炭素を導入して圧力を  $1.8 \times 10^{-7}$  Torr に維持し、約 3 時間試料上の原点 0 を電子衝撃した後、各ピークの場所的变化を測定した。その結果を図 4 (b) に示す。炭素の生成は原点付近に限られ、その付

研 究 速 報

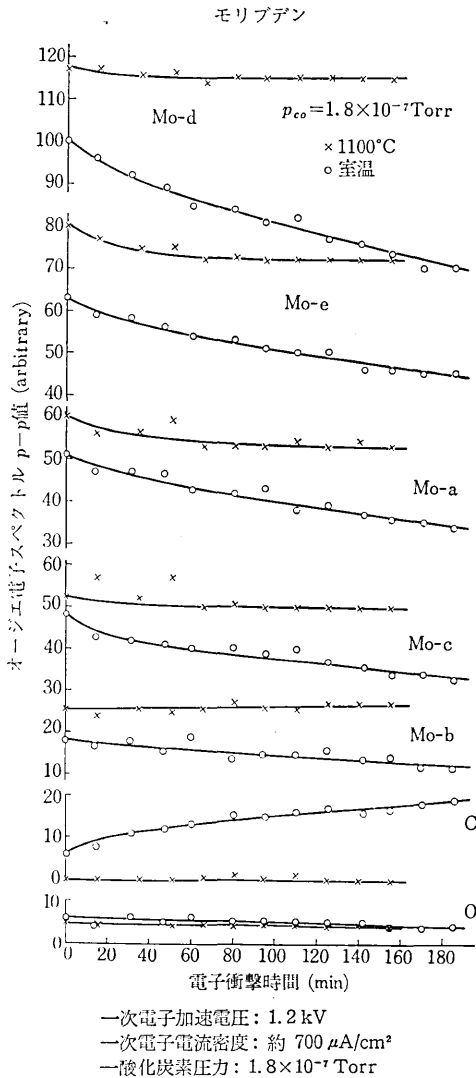


図 5 電子線連続衝撃によるモリブデン、炭素、酸素ピーク  $p-p$  値の時間変化

近でモリブデンの各ピークは小さくなっている。これは表面が炭素で覆われたためと思われる。この後、一酸化炭素を排気して約 12 時間放置したが、局所的な炭素の分布状態は保たれていた。そこで、1000°C で 10 分、1300°C で 30 秒加熱した後に同様の測定を行なった。その結果、図 4 にみられた炭素の局所的な分布は取除かれ、モリブデンの各ピークの場所的変化も大体の傾向としては図 3 の状態に回復した。

一酸化炭素の圧力を  $1.8 \times 10^{-7}$  Torr に維持して電子衝撃を続けた過程において、各ピークの  $p-p$  値の時間的変化を測定した結果を図 5 に示す。試料温度は室温および 1100°C である。室温においては、炭素ピークの  $p-p$  値は一酸化炭素導入前には零であるが、導入と同時に吸着に起因すると思われる増大が観測され、ついで、時間と共に成長する。一方、モリブデンの各ピークは時間と共に減少する。1100°C においては、炭素ピークは一酸化炭素を導入しても表われず、また電子衝撃しても成長しない。酸素ピークはどちらの温度においても、ほとんど変化がみられなかった。この点はステンレス鋼<sup>9)</sup>、シリコン<sup>11)</sup>の場合と異なっている。

到達圧力として  $2 \times 10^{-10}$  Torr を得た後、一酸化炭素を導入しているの、系内の有機物は一酸化炭素に比して十分無視できるほど少ないと考えられる。したがって室温における炭素ピークの成長は、吸着した一酸化炭素が電子衝撃により分解して、炭素が表面に残ったためと考えられる。一方、Farnsworth<sup>6)</sup>、Matthews<sup>7)</sup>によれば、500°C 以上では、モリブデン単結晶には一酸化炭素は吸着しないとされているから、1100°C で炭素ピークの成長がみられなかったのは、一酸化炭素が吸着せず、したがって分解が起こらなかったためと考えてよいであろう。

3. 結 論

モリブデンを  $1 \times 10^{-6}$  Torr の酸素圧力下で 1 時間、1300°C の加熱処理を行なった結果、表面から一応炭素を除くことができた。また、清浄化された表面に一酸化炭素を吸着させ、電子衝撃を行なうと、分解生成物と思われる炭素が表わることが観測された。生成した炭素は電子衝撃を受けた部分に局在し、室温では局在性が保たれるが、高温加熱をすると局在した炭素は表面から除去された。

表 1 にシリコン、ステンレス鋼、モリブデン、二硫化モリブデン表面を電子衝撃した場合の炭素と酸素ピークの成長についてまとめた結果を示してあるが、シリコンの場合には室温において酸素ピークの成長の方が著し

表 1 電子衝撃した場合の炭素および酸素ピークの成長結果

試料	温度	雰囲気	結果	文献
Si	室温	残留ガス $p=3 \times 10^{-10}$ Torr	C < 0	J. P. COAD et al
SUS-27	室温	CO $p=1.5 \times 10^{-7}$ Torr	C < 0	三浦 忠男 辻 泰 浅尾 薫
SUS-27	~100°C	CO $p=1.5 \times 10^{-7}$ Torr	C ~ 0	"
SUS-27	≥190°C	CO $p=1.5 \times 10^{-7}$ Torr	C > 0	"
Mo	室温	CO $p=1.8 \times 10^{-7}$ Torr	C > 0	"
Mo	~1100°C	CO $p=1.8 \times 10^{-7}$ Torr	C < 0	"
Mos <sub>2</sub>	室温	残留ガス $p=5 \times 10^{-8}$ Torr	C > 0	"

研 究 速 報

く、ステンレス鋼表面では既報<sup>8)</sup>のように、室温と高温で炭素と酸素ピークの成長の関係が逆転する。また、二硫化モリブデンの場合、室温では炭素ピークの成長が著しかった。このように、同じ酸化炭素の吸着した表面でも、電子衝撃により生成する物質が下地によって異なるということは、注目に値するであろう。

(1971 年 2 月 24 日受理)

文 献

1) J. P. Coad, H. E. Bishop and J. C. Rivière: Surface

Science 21 (1970) 253  
 2) 三浦忠男, 浅尾薫, 辻泰: 生産研究 23 (1971) 226  
 3) 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  
 4) T. W. Haas and A. G. Jackson: J. chem. Phys. 44 (1966) 2921  
 5) T. W. Haas, J. T. Grant and G. J. Dooley: Phys. Rev. B 1 (1970) 1449  
 6) K. Hayek, H. E. Farnsworth and R. L. Park: Surface Science 10 (1968) 429  
 7) L. D. Matthews: Surface Science 24 (1971) 248  
 8) 三浦忠男, 辻泰, 浅尾薫: 生産研究 23 (1971) 230

正 誤 表 (4 月 号)

ページ	段	行	種 別	正	誤
24	左	14	本 文	$std(n_q) = 1/2\sqrt{3} fr$	$std(n_q) = 1/12fr^2$

