

技術報告

炭素材料の二次電子放出特性

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

(2007年5月31日受理; 2007年9月27日掲載決定)

様々な炭素材料の二次電子放出特性について、オージェ電子分光分析装置 (SAM) と特製ファラデーカップ付きサンプルホルダーを用いて検討した。本手法を用いた過去の検討によって、二次電子放出係数 δ は表面組成に大きく依存することが確かめられている[J. Surf. Anal. 11, 71 (2004)]. 本報告では、組成は同一であり、かつ異なる表面構造をとることができる炭素材料を用いて二次電子放出特性を検討した。その結果、(1)いずれの炭素材料とも δ 値は小さく、二次電子放出を抑える効果が期待される。(2)表面粗さの増大に伴う δ 変化は、一次電子エネルギーの低い領域と高い領域で異なった。(3) δ の値は200 nm下の基板の影響を受けない、等の知見が得られた。 δ を評価するにあたり、表面組成だけではなく構造、配向性、粗さなどの要因によって値が影響を受けることを心得ておく必要があると考えられる。

The Secondary Electron Emission Characteristics of Carbon Materials

Sawa ARAKI*

NISSAN ARC, LTD.,

1, Natsushima, Yokosuka, 237-0061, Japan

*araki@nissan-arc.co.jp

(Received: May 31, 2007; Accepted: September 27, 2007)

The secondary electron emission characteristics of various carbon materials have been studied using a conventional scanning Auger microscope (SAM) and a specially designed sample holder with a Faraday-cup attachment. In previous investigations using this technique, we confirmed that the secondary electron emission coefficient δ was largely dependent on the surface composition [J. Surf. Anal. 11, 71 (2004)]. The present study examined the secondary electron emission characteristics of carbon materials having various surface structures, with the same surface composition. The results clarified the following points. (1) δ of all the carbon materials examined was small in comparison with other materials, suggesting that they have an effect of restraining secondary electron emissions. (2) The change in δ due to an increase in surface roughness varied between the low and high regions of primary electron energy. (3) δ was not dependent on the substrate at a depth below 200 nm. In evaluating δ , it should be kept in mind that δ is affected by not only the surface composition but also the surface structure, orientation, and surface roughness of the material.

1. はじめに

電子を固体に照射すると、入射一次電子は固体内電子によって散乱され、散乱された電子の一部が固体外に飛び出す。これを二次電子放出とよび、二次電子の数を一次電子の数で割ったものを二次電子放出係数 (Secondary Electron Emission Coefficient; SEEC, 以下記号 δ と記す) で表す。二次電子放出は極表面で起こるため、表面の組成に対して極めて敏感である。この δ の値の一次電子エネルギーに対する依存性の調査は、二次電子放出を制御する必要がある材料特性を把握する上で、非常に重要な指標となる。

2. 試料選定および測定条件

近年、カーボン材料が注目されている。カーボンは、2s 軌道と 2p 軌道が混ざること (sp^n 混成) によって、同じカーボンでも様々な構造形態をとることができる興味深い物質である。この構造が二次電子放出にどのような影響を及ぼすのかを様々なカーボン材を測定することにより検討した。

試料として、 sp^2 混成軌道を持つ高配向性グラファイト (Highly Oriented Pyrolytic Graphite; HOPG)、フラーレン (C₆₀)、単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes; SW-CNT)、多層カーボンナノチューブ (Multi-Walled Carbon Nanotubes; MW-CNT)、カーボン板 (表面粗さ 0.3 μ m、

0.01 μ m 以下)、カーボン蒸着膜/各種基板 (金、Si 基板、Al₂O₃)、 sp^3 混成軌道を持つダイヤモンドについて測定を行った。なお、カーボン蒸着膜はアモルファスカーボンであることを TEM により確認している。その他試料の情報を表 1 に示す。

本測定には特別に作製したファラデーカップ付サンプルホルダーを用いた。装置は市販のオージェ電子分光分析装置 (PHI 製, Model-4300) を用いた。AES 装置に装備された熱電子放出型の電子銃は数十 pA レベルの微弱な一次電流を安定して得ることができる。

測定手順を述べる。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、試料の吸収電流値 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試料表面に引き戻されるのを防ぐ。本来、 δ は (二次電子の個数) / (一次電子の個数) であるため、二次電子についてもファラデーカップによる実測が望ましいが、市販の AES 装置による簡易測定のため、放出二次電子の電流値 I_s を、一次電流値 I_p と吸収電流値 I_a から

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

Table 1 Sample information.

Sample	Purity	Supplier	Sample detail	Ion etching time [min.]	other information
HOPG	>99%*1	Veeco	cleavage	0	
C ₆₀	99.9+%	NILACO	pressed powder	0.5	
SW-CNT	50-70wt.%	ALDRICH	pressed powder	0.5	
MW-CNT	10-40wt.%	ALDRICH	pressed powder	0.5	
Carbon plate ($R_a=0.3 \mu$ m)	99.98%	NILACO	as-received	0.5	
Carbon plate ($R_a<0.01 \mu$ m)	99.98%	NILACO	as-received	0.5	
Carbon coat (200 nm)/Au	>99%*1	—	vapor deposition	0.5	amorphous (by TEM)
Carbon coat (200 nm)/Si	>99%*1	—	vapor deposition	0.5	
Carbon coat (200 nm)/Al ₂ O ₃	>99%*1	—	vapor deposition	0.5	Al ₂ O ₃ (500 nm) on Al.
Carbon coat (1 μ m)/glass	>99%*1	—	vapor deposition	0.5	
Diamond	>99%*1	DIATOME	cleavage	0	artificial

*1) by AES spectra.

の式により間接的に計測し、これより δ を以下の式を用いて定義した。

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

測定条件について以下に述べる。一次電子エネルギーの範囲は 100~5000 eV、一次電流値は約 25 pA、電子線照射領域は 500 μm × 400 μm とした。二次電子放出係数測定前に AES 分析を行い、カーボン以外の元素が 5at%以上検出された試料については Ar イオンスパッタによるクリーニングを行った。イオン銃の条件は、加速電圧 3 kV、イオン電流密度 0.3 A/m² とした。

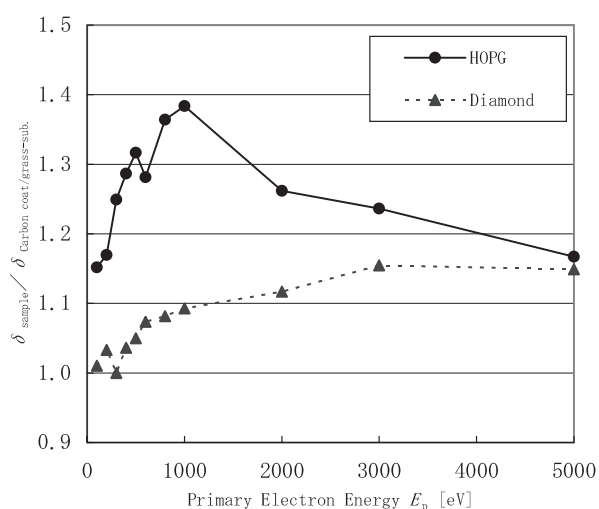
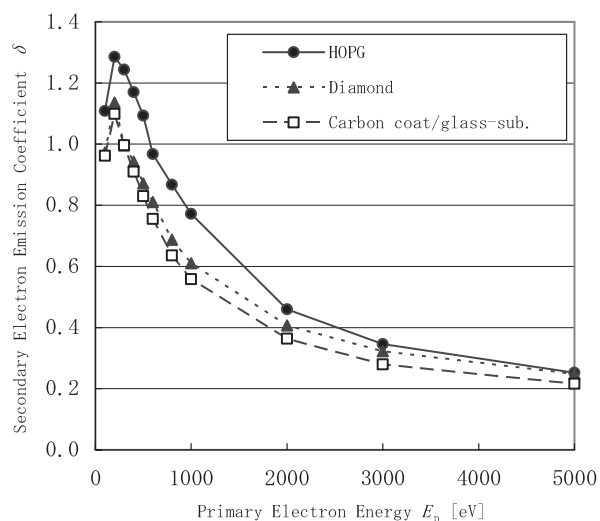


Fig. 1. (a) Variation of secondary electron emission coefficient of carbon-materials as a function of the primary electron energy. (b) The ratio of δ of HOPG and diamond to that of carbon-coat as a function of the primary electron energy.

3. 結果

3.1. sp^2 混成軌道の影響

HOPG (sp^2)、ダイヤモンド (sp^3)、ガラス基板上アモルファスカーボン蒸着膜 (膜厚 1 μm) の 3 種について二次電子放出特性を評価した。その結果、 δ の最大値をとる一次電子エネルギーは 3 試料とも 200 eV であり、そのときの δ の値は、HOPG ; 1.3, ダイヤモンド ; 1.1, アモルファスカーボン蒸着膜 ; 1.1 といずれも小さかった。3 試料の δ を比較するためにアモルファスカーボン蒸着膜の δ に対する HOPG およびダイヤモンドの δ の比をとった結果、HOPG, ダイヤモンドともアモルファスカーボン蒸着膜に対して全 E_p 領域で δ 値が大きい傾向を示した。

3.2. ナノマテリアル 3 種の δ 特性

MW-CNT, SW-CNT, C₆₀ について二次電子放出特性を評価した。いずれの試料もグラフェン (sp^2) の集合体であるが、 δ 特性はそれぞれ異なった挙動を示した。今回、粉末状態の試料を圧粉して測定に用いており、試料表面の平滑性は全く同一ではない。後述の「3.3. 表面粗さの影響」にて粗さの影響が確認され、試料形態をそろえた上で比較することが望ましく、今後試料選定を含めて検討する必要がある。

3.3. 表面粗さの影響

表面粗さの異なるカーボン板 ($R_a=0.3 \mu\text{m}$, 0.01 μm 以下) 2 種について二次電子放出特性を評価した。

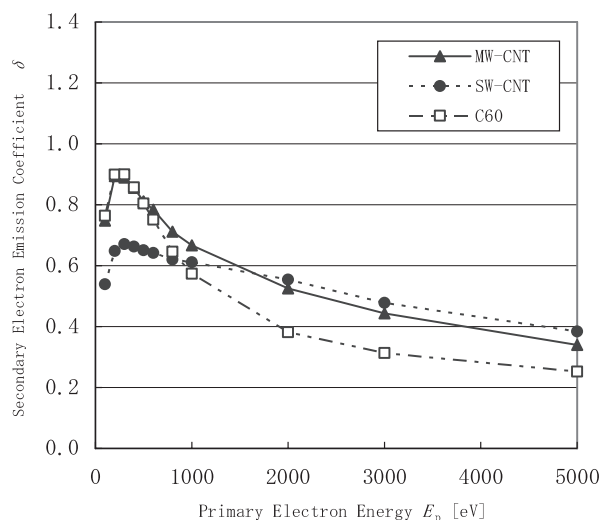


Fig. 2. Variation of secondary electron emission coefficient of carbon-nano-materials as a function of the primary electron energy.

その結果、低 E_p 領域では両試料の δ 値がほぼ同様であり、高 E_p 領域では $R_a=0.3 \mu\text{m}$ の方が δ 値は大きい傾向を示した。 E_p の値によって粗さを変化させたときの δ 変化量が異なる要因については今後の検討課題としたい。

3.4. 基板の影響

基板 Au (導電体), Si (半導体) および Al_2O_3 (絶縁体) の上に約 200 nm の膜厚でカーボン蒸着した試料と、それぞれの基板を用いて、二次電子放出特性を評価した結果を Fig. 4 に示す。測定の結果、基板

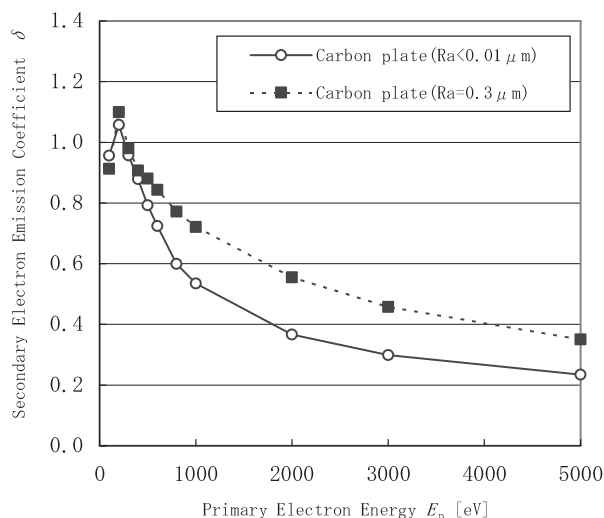


Fig. 3. Variation of secondary electron emission coefficient of carbon plates as a function of the primary electron energy, measured $R_a \approx 0.01 \mu\text{m}$ and $0.3 \mu\text{m}$.

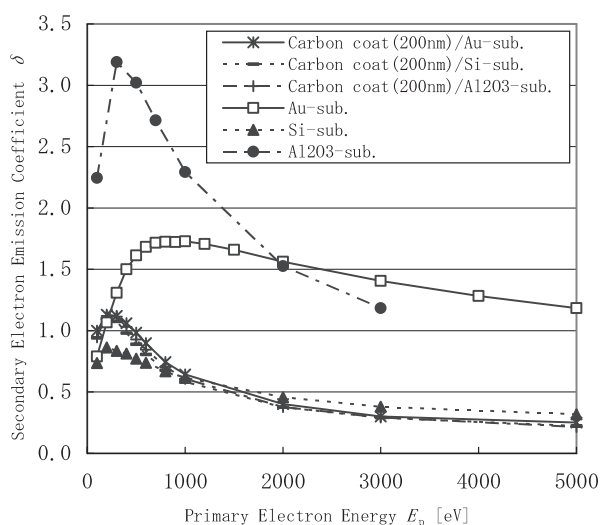


Fig. 4. Variation of secondary electron emission coefficient of carbon deposited on three substrates (Au, Si and Al_2O_3) and no deposited as a function of the primary electron energy.

のみの場合はそれぞれ δ 特性が大きく異なるが、カーボン蒸着を行った試料は δ に大きな違いがなかった。このことから、膜厚が 200 nm 以上の炭素薄膜からの二次電子放出では、 δ は基板の影響を受けないことが示唆される。

4. まとめ

様々な炭素材料の二次電子放出特性を評価した結果、(1)いずれの炭素材料とも δ 値は小さく、二次電子放出を抑える効果が期待される。(2)表面粗さの増大により一次電子エネルギーの低い領域と高い領域で δ 特性の変化が異なった。(3)膜厚 200 nm 以上の炭素薄膜からの二次電子放出では、 δ は基板の影響を受けない、等の知見が得られた。 δ を評価する際には、組成だけではなく構造、配向性、粗さなどの因子で値が影響を受けることを心得ておく必要がある。

査読コメント

査読者 1. 境悠治 (NIMS)

実験条件等の詳細を追記することで、より理解ができるので追記願います。

[査読者 1-1]

試料の詳細を追記してください。特に様々構造形態をとるとのことなので、どのような形態の試料情報が必要。例えば、 C_{60} ではどのような純度、粒径なのか、CNT では試料の密度的な情報などが参考になります。

[著者]

試料の詳細を「2. 試料選定および測定条件」に表 1 として加筆致しました。

[査読者 1-2]

Fig. 3 の δ 変化量が異なる要因は検討課題とありますが、Fig. 1, Fig. 2 の δ も E_p に対する変化量は異なるようにみえます。これは材料の特性と理解してもよろしいですか。予想される検討課題の内容も参考に追記すると、この違いが理解できると考えます。

[著者]

表面粗さが δ に与える影響が大きいことが Fig. 3 から確認され、粉末である C_{60} , CNT 等の試料形態では、試料形態のために δ が変化してしまうことが予想されます。「3.2. ナノマテリアル 3 種の δ 特性」の本文に加筆致しました。

[査読者 1-3]

「3.3. 表面粗さの影響」の実験条件ではビームの走査幅は 500 μm ×400 μm です。ビーム走査して測定することは、試料表面の凸凹の平均化だと考えます。もし走査幅を変化させると粗さの情報に影響すると思われませんが、ここでの測定条件の走査幅では影響の度合いはどの程度ですか。

[著者]

この実験では走査幅は 500 μm ×400 μm で固定しており、走査幅の変化と粗さの関係は確認できておりません。

[査読者 1-4]

「3.4. 基板の影響」の基板で絶縁体 Al_2O_3 で吸収電流は問題なく測定できるのですか。もし、測定できるとして、Fig. 4 では 100 V - 3 kV までのデータですが、これ以外はチャージアップで測定できないと思います。この測定は 100 V 側からまたは 5 kV 側から連続して測定したのでしょうか。または、各加速電圧で測定後にチャージアップを取り除いてからの測定でしょうか。絶縁物の測定条件は参考になりますので、条件の追記をお願いします。

[著者]

Al_2O_3 は、金属 Al 上に存在する酸化膜（膜厚：約 500 nm）です。「2. 試料選定および測定条件」の表 1 に加筆致しました。なお、測定は 100 V 側から高エネルギー側に連続して測定していきました。一次電流値が安定するまで数分は試料への照射は行いませんので、その間にチャージが逃げる可能性はあります。

査読者 2. 永富隆清（大阪大学）

本技術報告では、炭素材料からの電子線誘起の二次電子収率 δ のエネルギー依存性を測定し、材料によって δ が異なることや表面荒れが δ に与える影響などについて報告しています。報告されている結果は大変興味深く、特に二次電子放出特性を制御する必要がある材料の表面分析において大変重要であり、本報告は JSA 誌へ掲載すべきであると考えられます。以下、コメント等を述べますので御検討ください。

[査読者 2-1]

試料について材料の名称のみ記載されていますが、得られた結果は材料の名称のみでなく、材料そのものや調整方法、測定用の試料作製（調整）方法等に強く依存します。以下を参考に、公開できる範囲で

結構ですので試料の情報を記載してください。

[査読者 2-1-1] 材料の情報

HOPG: バルクから壁開? or 薄膜?, サイズ(膜厚), purity, 購入先など

C_{60} , SW-CNT, MW-CNT: 粉体と思われませんが、粉体からの測定用試料作製法（溶液へ攪拌して滴下, 乾燥?）, 購入先, Purity など（特に CNT は製造元で SW-CNT の割合, 触媒などが異なります）

カーボン板: 厚さ, purity, 抵抗率, 表面粗さの定義（RMS?）, 購入先など

カーボン蒸着膜: 基板表面の処理（表面汚染, 荒れなどを含む）, 膜厚, 蒸着法など

ダイヤモンド: 薄膜? or 粉末?, サイズ（膜厚）, purity, 購入先, など

[著者]

各試料の購入先などわかる範囲の試料情報を「2. 試料選定および測定条件」の表 1 に加筆致しました。

[査読者 2-1-2] 試料表面の清浄化

電子軌道に起因する構造形態による δ の変化を調べる場合、上述の材料の情報や試料調整法に加えて、イオン照射が試料へ与えるダメージによる δ の変化が懸念されます。少なくとも Ar スパッタクリーニングに関して、各試料に対する前処理の有無、スパッタ条件（イオンのエネルギー、電流密度、照射時間など）について記載していただきたいと思います。読者が本結果を参考にする上で大変重要な情報です。

[著者]

Ar スパッタクリーニングの条件を「2. 試料選定および測定条件」の本文中に、各試料の処理の有無を表 1 に加筆致しました。

[査読者 2-2]

「3.1. sp^2 混成軌道の影響」の最後「低 E_p 領域の δ 値がわずかに大きい傾向を示した。」では、 δ の値の大きさを最大値付近だけでなく、そのエネルギー依存性まで検討する場合は、 δ を比で議論した（表した）ほうがいいかと思います。例えば 200 eV と 2000 eV の HOPG の δ はともに 0.1 程度カーボン蒸着膜より高い値ですが、もとのカーボン蒸着膜の値から考えると増加率は 200 eV では ~20% であるのに対して、2000 eV では ~50% にもなります。こう考えると HOPG の δ は 3000 eV 近くまで（カーボン蒸着膜とダイヤモンドに比べて）結構高い値を示していることにもなります。

[著者]

アドバイス頂きありがとうございます。Fig. 1 を Fig. 1(a)とし、Fig. 1(b)にカーボン蒸着膜の δ に対する比を取った図を示し、本文に加筆しました。

[査読者 2-3]

[査読者 2-1] の試料情報にも関連しますが、試料作製法に結果が強く依存するかと思います（例えば試料中の C60 や CNT の数（密度）や分散の仕方、CNT 自体の導電率など）。SEM 観察結果などこれらの情報があれば示していただくと理解する参考となります。また、結果の再現性（試料を調整し直した場合）は確かめられたことはあるのでしょうか？

[著者]

SEM 像を残しておらず、今となっては表面形状を確認することができません。また、結果の再現性について、同一個体では確認していますが、調整からやり直しておりません。ご指摘のとおり、作製法に依存することが懸念され、より詳細な検討が必要と考えております。

[査読者 2-4]

「3.3. 表面粗さの影響」の議論において、一次電子の試料内での広がり（飛程+横方向）を考えると、表面荒れ（RMS?）が $0.01 \mu\text{m}$ の表面は、数百 eV の低エネルギーの一次電子に対してもその広がりと同程度あるいは荒れの方が小さいです。ほぼ平坦な表面と考えられます。これに対して、表面荒れが $0.3 \mu\text{m}$ の表面では、荒れの大きさが電子の広がりと同程度かそれより大きい場合平坦な表面とはみなせず、傾斜した表面への電子線照射と同様の現象が（平均的に）起きており、結果として δ が高いと考えられますが、いかがでしょうか？ただし、荒れの大きさだけでなく平均的な周期にも依存しますのでより詳細な検討が必要かとは思いますが。さらに $0.3 \mu\text{m}$ と $0.01 \mu\text{m}$ の表面荒れによって δ に 50%を超える差が見られるのであれば、[査読者 2-3] で述べたように C60 や CNT に対する測定において試料の調整による δ の変化が生じる可能性が考えられます。

[著者]

δ の電子線入射角依存性を過去にも検討しており、高 E_p 領域で δ が高いのはご助言通りと思います。ただ、低 E_p 領域でほとんど差が出ない要因がそれだけでは説明できないと考えております。なお、C60 や CNT に対する試料調整の影響が大きいことはおっしゃる通りであり、粗さを制御しやすい系で再検討が必要と考えております。

[査読者 2-5]

「3.4. 基板の影響」について

[査読者 2-5-1] 「Al₂O₃（絶縁体）」

絶縁体ですと帯電が起きて測定中に δ が変化するなどの現象が見られますが、今回は見られなかったのでしょうか？また、帯電の有無を含めて試料（膜厚、抵抗率など）にも強く依存しますので、Al₂O₃ 基板の情報についても、「2. 試料選定および測定条件」に記述を加筆していただくと理解しやすいかと思えます。

[著者]

Al₂O₃ は、金属 Al 上に存在する酸化膜（膜厚：約 500 nm）であることを「2. 試料選定および測定条件」に加筆致しました。

[査読者 2-5-2] 「二次電子放出は 200 nm 下の基板の影響を受けない」

アブストラクトにも同じ表現で述べられていますが、低導電性材料などでは基板の影響を受ける場合がありますし、「200 nm 下にある基板」という表現では膜厚が不明ですので、「膜厚が 200 nm 以上の炭素薄膜からの二次電子放出では δ は基板の影響を受けない」という表現の方が適切かと思えます。後検討ください。

[著者]

現状は炭素薄膜でのみ検討し、現象を確認した事項でありますので、ご指摘どおり、試料を限定した記述「膜厚が 200 nm 以上の炭素薄膜からの二次電子放出では δ は基板の影響を受けない」に改めました。今後、低導電性材料の別基板を使い、検討したいと思えます。