

## 連載第1回

# 二次電子の話 (その1) -生成モデルと普遍曲線について

志水 隆一、居安 猛  
大阪工業大学 情報科学部  
(2002年5月28日 受理)

## On Secondary Electrons (1) Generation model and universal curve

Ryuichi Shimizu, and Takeshi Iyasu

Faculty of Information Science, Osaka Institute of Technology

(Received: May 28, 2002)

Theoretical models of secondary electron generation by electron impact are briefly reviewed from the pioneering works of Baroody and Dekker to the modern theoretical calculations based on Monte Carlo simulations. Particular attention was paid for the universal curve [  $\delta(E_p)/\delta(E_m)$  vs  $E_p/E_m$  -curve ] proposed by Baroody and a theoretical explanation on the universal curve was briefly presented. A practical approach based on Monte Carlo simulation, called k-factor method, is proposed, which enables  $\delta(E_p)$  for various elements to be described theoretically with considerable success.

### 1. はじめに

固体表面が十分な運動エネルギーを持った荷電粒子で衝撃されると、固体からの電子放出が見られる。この二次電子放出の現象は金属による電子の反射を研究している間に Austin 及び Starke [1] が 1902 年に発見した。彼らが観察したのはある条件の下では入射電子より多くの電子が放出されるという事であるが、これは衝撃した一次電子が固体内電子を励起する事を示している。ただし電子の放出はイオンのような重い荷電粒子の衝撃によっても起こる。電子衝撃による二次電子放出の理論はイオン衝撃の場合のそれとは当然異なる。ここでは入射電子による二次電子生成に限定して述べる事にする。

一次電子が固体表面を衝撃すると、その一部は弾性的に反射され残りが固体内に侵入する。固体内に入った一次電子は固体内電子をより高いエネルギー準位に励起しその分だけ自身の運動エネルギーを失う。励起された電子は表面に向かって移動するものもある。そのなかで固体表面のポテンシャル遮壁を越えるのに十分な運動エネルギーを持ったものが固体から逃れ出ることが出来る、これが二次電子である。またエネルギーの一部を失った一次電子が多重散乱の結果再び表面から逃れ出る場合もある。この様な電子は非弾性的に反射された一次電子あるいは背面散乱電子と呼ばれる。“二次電子” という用語は固体表面から放出されて正の集電極に集められた全ての電子に関して用いられるのが普通であるが、厳密

に言えば、表面を離脱する電子は次の三つに区別する事ができる。

- (1) 弾性的に反射された一次電子
- (2) 非弾性的に反射された一次電子
- (3) “真の”二次電子

ここで、(1)と(2)を総称して背面散乱電子と呼ばれる事が多い。以下では(3)を慣例にしたがって二次電子と呼ぶ事にする。図1にモンテカルロ計算によって得られた入射電子(10keV)の固体内散乱の軌跡を示している。

155eVの一次電子で衝撃した際にAgから放出される電子エネルギー分布はRudbergによれば図2に示したようになる[2]。弾性的に反射された一次電子の存在は一次電子のエネルギー位置の鋭いピークで明らかに示されている。ピーク(a)の近くに2,3の小さな極大(b)が存在するが、(a)に対するその相対位置は物質に固有のもので一次電子のエネルギーによらない。このピーク(b)は一次電子が伝導電子や外殻電子を集团的に振動させる事によるプラズモン励起によるエネルギー損失ピークである。この励起は物質固有の集団振動と、それを2回、3回と繰り返す事によって生じるエネルギー損失をもたらす。したがって、一次電子はそのエネルギー差だけ離れてとびとびにエネルギーを失っていく。明らかにこれら(a)の極大は表面から逃れ出る前に、一連の個別励起によりエネルギーを失って非弾性的に反射された一次電子に対応している。放出電子の大多数は比較的小さいエネルギーを持ち幅の広いピーク(c)形成している。この部分の曲線の極大は多くの固体においては数eVの近傍に存在する。これらの遅い電子のエネルギー分布の形状がほとんど一次電子のエネルギーによらないという事は重要である。このことからこれら

の遅い電子を二次電子と呼ぶ。しかし、この二次電子と非弾性的に反射された背面散乱電子との間に明確な線を引く事は困難である。事実、図2を見ても曲線の平らな部分ではこの二種の電子が重なり合っている事は明らかである。経験的に50eV以下のエネルギーを持つこれらの電子全てを“二次電子”と呼んでいる。

二次電子は次のような過程で生成されると考えられている。一次電子が固体に入射し、固体内電子(内殻電子、価電子、伝導電子など)を励起し、それらの電子をその準位より弾き出す(個別励起と呼ばれる)、あるいはプラズモン励起のような電子の集団運動を引き起こす。この中で個別励起によって弾き出された高速二次電子が一次電子と同様に個別励起を繰り返す事により順序二次電子カスケードを形成するのである。この様にして生成された多数の二次電子群は次第にそのエネルギーを互いに分配していく事によりある特定のエネルギー分布を持ち、また、その運動方向も多数回の散乱を経る事により一様な方向分布を持つようになる。こうして固体内で形成された二次電子の中で表面から外へ放出されるものが二次電子として観測される事になるのである。当然、固体内部と真空とでは内部電位(フェルミエネルギー $E_F$  仕事関数 $\Phi$ の和、 $E_F + \Phi$ で与えられる)だけポテンシャルが違うので、固体内二次電子はポテンシャル遮壁をこえる時に屈折を受ける事になり、表面より外へ出る事が出来ない電子も出てくる。実際には、むしろこの様な内部に止まる電子のほうが多い筈である。以下では固体表面より出てくる二次電子について、特に普遍曲線により記述される特性を中心に概説する。

## 2. 二次電子生成

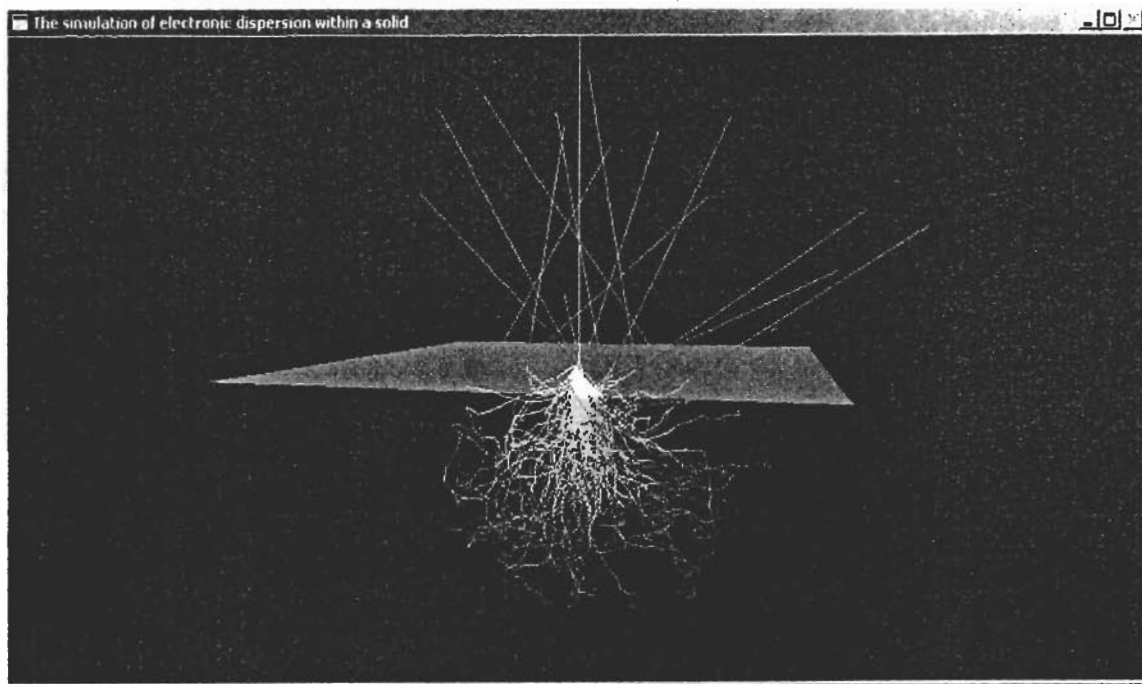


図1 固体内電子散乱の軌跡 (10keV、Al、100 trajectories)

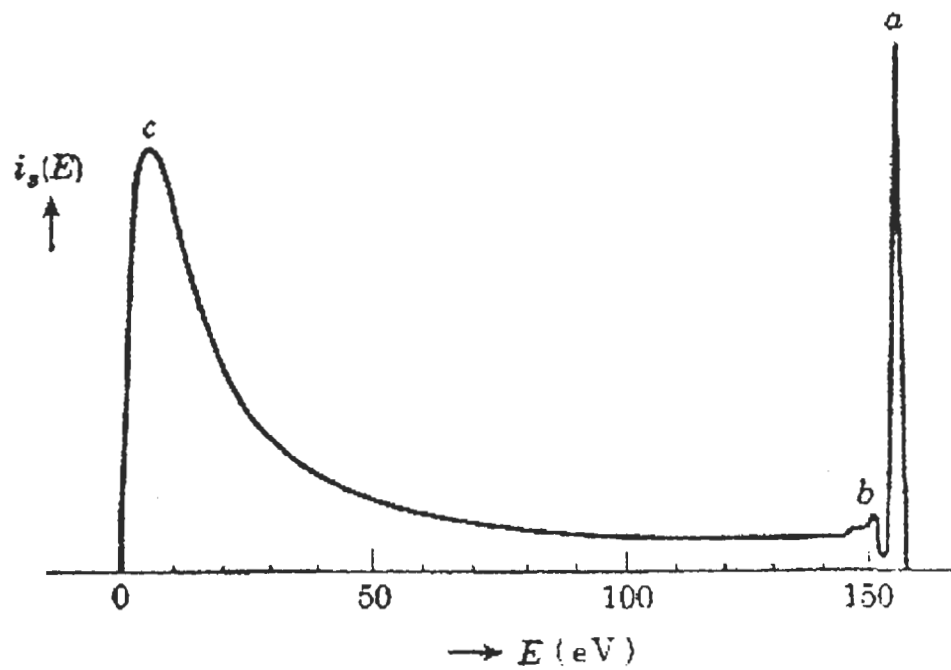


図2 Ag から放出された二次電子のエネルギー分布

先ず二次電子生成についていくつか文献を挙げておく。文献[3, 4, 5]はいずれも古い但其の内容は現在でもこれらを超えるものは筆者の知る限り見当たらないようである。以後の発展については、総合報告[6, 7]で補っていただきたい。実験についての貴重な労作も加えたい。後藤敬典[8]、越川孝範[9]両氏の学位論文である。定量精度の点で両氏のデータは最も信頼できるもので、貴重な知見を与えてくれる。いずれもこの分野における第一級の仕事である。二次電子生成の特性についての古典的労作といえは何よりも Baroody の論文[10]であろう。いわゆる Baroody の universal curve(普遍曲線)(図4)の導出に見られる組み立ては見事という他はない。

さて、いわゆる二次電子収量 $\delta$ とは生成した二次電子の総数を入射一次電子数で割ったものであり、当然、一次電子のエネルギー $E_p$ に依存する。その様子を図3に示した。注目すべき点は $\delta(E_p)$ は最大値 $\delta_m$ を持つということである。この時の一次電子のエネルギーを $E_m$ と記す。この $\delta(E_p)$ について、縦軸に $\delta(E_p)/\delta_m$ 、横軸に $E_0/E_m$ をとってプロットしたのが図4である。後述する Baroody のモデルによる理論曲線が実線で示されている。実験値は一つの普遍曲線で記述される事は明らかである。これ以後の二次電子生成の理論の目標は、この普遍曲線をどのようにして導くかに力点がかけられるようになったのである。

### (1) Dekker-Baroody

二次電子生成の基本となるのは、入射電子が固体内で散逸するエネルギー(energy

dissipation)の一部が二次電子生成に寄与するという考えである。この Dekker-Baroody のモデルは精粗の差こそあれ、現在でも受け継がれている。簡単に書けば二次電子収量 $\delta$ は次のように書ける。

$$\delta(E_p) \propto \int_0^\infty \left( \frac{dE}{dz} \right)_{E_p} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_0}\right) \cdot dz \quad (1)$$

$\left( \frac{dE}{dz} \right)_{E_p}$  : 入射エネルギー $E_0$ の一次電子のエネルギー損失の深さ分布(energy dissipation in depth)

$\lambda_0$  : 二次電子の escape depth(例えば文献[7]参照)

これをもう少し詳しく記述すると、二次電子の角度分布 $\delta(\theta)$ を使って、

$$\frac{d\delta(\theta)}{d\Omega} \propto \int_0^\infty \left( \frac{dE}{dz} \right) \exp\left(-\frac{z}{\lambda} \cdot \text{cosec}\theta\right) \cdot dz \quad (2)$$

$\theta$  : 二次電子の脱出角(試料表面より測った角度)

$\lambda$  : 二次電子の非弾性散乱平均自由行程の平均値

$$\delta = \int_0^{\pi/2} \frac{d\delta(\theta)}{d\Omega} \cdot d\Omega \quad (3)$$

但し、ここでは屈折効果は考慮されていない。

これから、(1)式は次のように書ける。

$$\delta(E_p) \propto \int_0^{\pi/2} d\Omega \int_0^\infty dz \left\{ \left( \frac{dE}{dz} \right)_{E_p} \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda} \text{cosec}\theta\right) \right\} \quad (4)$$

$\left( \frac{dE}{dz} \right)_{E_p}$  をモンテカルロ計算より求めて(4)

式を計算すれば $\delta(E_p)/\delta(E_m)$  vs  $E_p/E_m$  を求める事が出来、Baroody の普遍曲線を

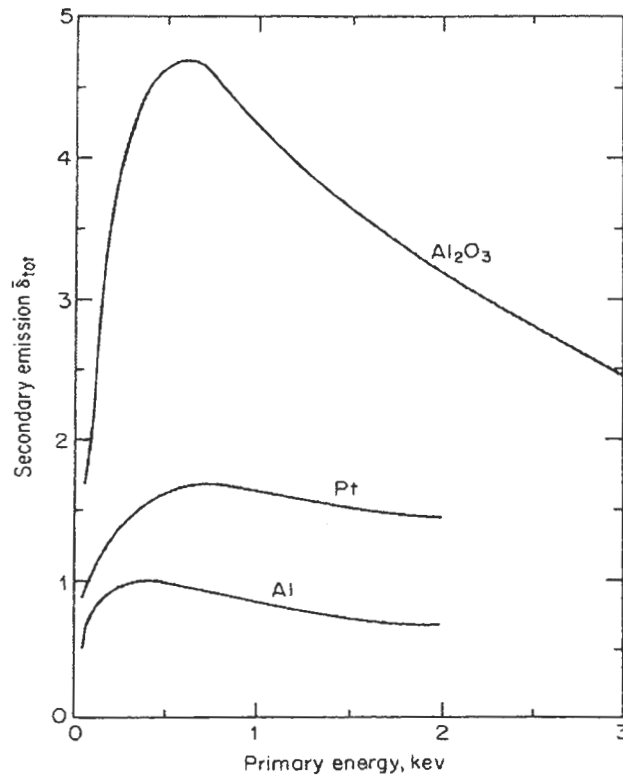


図3 二次電子収量の入射エネルギー依存性 [22]。ただしここでは、二次電子収量  $\delta(E_p)$  の他に背面散乱電子係  $\eta(E_p)$  が含まれた  $\bar{\delta}_{total}(E_p) = \delta(E_p) + \eta(E_p)$  が縦軸にプロットされているが、定性的には  $\delta(E_p)$  と同じと見なして良い。

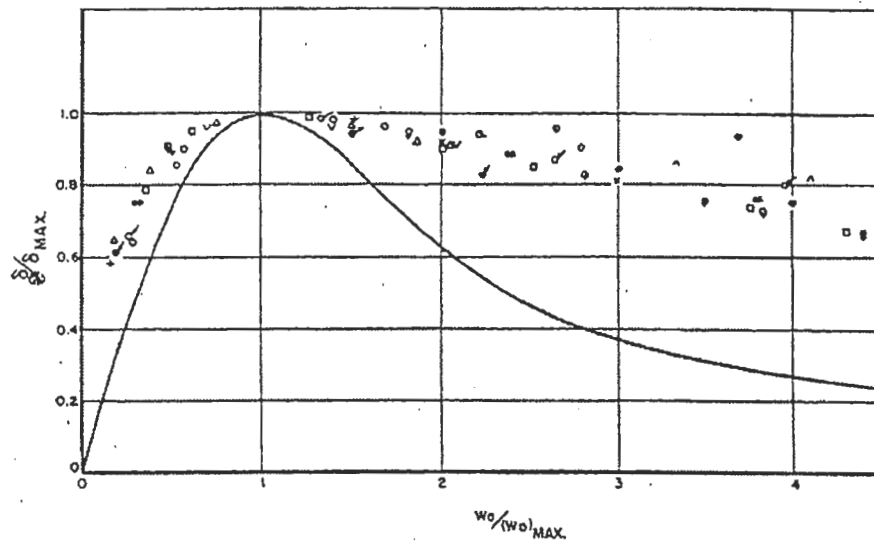


図4 Barody universal curve  $\left( \frac{\delta}{\delta_m} \text{ vs } \frac{E}{E_m} \right)$ —実線と実験値

plot する事が出来る。

さて、Dekker や Baroody は  $\left(\frac{dE}{dz}\right)_{E_p}$  を求めるのに単純な理論式を導入することで  $\delta(E_p)$  を求め、図 4 で示されているような普遍曲線を求める事に成功した。但し、その理論式が余りにも単純化されているため定性的な記述に止まっているのは当時の状況を考えるとやむをえない事であろう。現在では、モンテカルロシミュレーションにより  $\left(\frac{dE}{dz}\right)_{E_p}$  を精度よく求める事が出来る。それについて以下に述べる。

## (2) モンテカルロシミュレーション

越川等は、二次電子生成にはじめてモンテカルロシミュレーションを導入した。先ず Streitworf [16] の二次電子励起関数

$$\frac{dS(\Delta E)}{d\Delta E} = \frac{e^4 k_F^3}{3\pi E_p (\Delta E - E_F)^2} \quad (5)$$

但し、 $E_p$  : 入射電子のエネルギー、 $E_F$  : フェルミエネルギー

$k_F$  : フェルミ波数、 $\Delta E$  : 励起された二次電子のエネルギー  
を用いて、入射電子の軌跡に沿って生成される二次電子のエネルギーが(5)式に従うように乱数を用いて計算する。こうして生成された二次電子が表面に到達するまでに固体内の非弾性散乱を受ける事になるが、それは Palmberg の平均自由行程

$$\lambda = 10^{(-2.6 \log_{10} \Delta E + 4.3)} \text{(\AA)} \quad \text{for } \Delta E < 25\text{eV}$$

$$= 5 \text{(\AA)} \quad \text{for } \Delta E > 25\text{eV}$$

(6)

を用いて記述するのは(2)式と同じである。ただ、彼のモデルでは入射電子による二

次電子生成を計算しているが、背面散乱電子による寄与は無視されている。すなわち  $\left(\frac{dE}{dz}\right)_p$  の代わりに(5)を導入したのである。

さて  $\left(\frac{dE}{dz}\right)_p$  についてユニークな取り扱いが一村[18]によって提案された。彼は一次電子のエネルギー損失の機構が3つの基本過程からなっていることに注目した。すなわち内殻(束縛)電子の個別励起、伝導(自由)電子の個別励起、およびプラズモン(集団)励起である(図5参照)[17]。彼はこの3つの励起過程を考慮に入れて、エネルギー損失過程のモンテカルロシミュレーションを作った。

これらの研究の延長上に丁氏の研究がある。丁氏の取り扱いでは(5)式の代わりに誘電関数  $\epsilon(q, \omega)$  を用いた励起関数を導入する事により適用範囲(対象となる試料)を広げ一般化している[12]。丁氏により求められた普遍曲線は非常によく実験を記述していることを指摘しておく。詳細文献[13]を見ていただきたい。これらの理論的取り扱いにおいて、注意すべき事は、誘電関数であれ Bethe の stopping power であれ(1)式のような考え方は定量的には問題を含んでいる事を指摘しておきたい。それは二次電子生成というのは、本来、一次電子による個別励起によって生成された高速二次電子による増倍(カスケード)過程によるものであると考えるのが最も妥当である。その意味では、(5)で示されている二次電子励起関数を用いるのが最も適切であり、自由電子モデルに限定されてはいるが、一村氏による Direct Monte Carlo Simulation の手法が二次電子生成を考える上で最も核心に近いといえよう。ここでは、 $(dE/dx)$  を構成しているエネルギー遮蔽を3つの基本過程に分

離して取り扱っており、自由電子については Streitwolf、束縛電子については Gryzinski の励起関数を用いている。ここで、エネルギー損失に最も大きく寄与しているプラズモン励起は二次電子生成に関する限り個別励起に比べて二次的であるとみなされてよい。

ところが(5)の取り扱いではプラズモン励起によるエネルギー損失が結果的には二次電子生成に直接寄与していることになってしまうため、特にアルカリ金属やいわゆる free electron metal と呼ばれる金属に対してはよい近似にはならないのである。

### (3) A Practical Approach (k-factor method)

我々は、モンテカルロシミュレーションに基く  $\delta(E_p)$  の計算に次のような k-factor を導入することでより実用的な計算を行う事を提案した。この提案のポイントは実験によって得られている主要元素について、

$\delta_m$  と  $E_m$  のデータベースの利用にある。今、

実験によって  $\delta_m$  と  $E_m$  が与えられているとしよう。そうすると(4)式は

$$[\delta_m(E_m)]_{exp} = k \int_0^{z/2} d\Omega \cdot \int_0^{\infty} dz \left\{ \left( \frac{dE}{dz} \right)_{E_m} \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \text{cosec}\theta \right\} \quad (7)$$

を満足させるような k を決める事が出来る。こうして k が決定すると (7)式は他の入射エネルギー  $E_p$  へもそのまま拡張できる事になる。この k は当然の事だが仕事関数や屈折効果などの効果も組み込まれている事になる。 $\bar{\lambda}$  は Martin と Seah の式

$$\bar{\lambda} = \frac{53.8}{\bar{E}} + 0.41(a\bar{E})^{1/2} \quad (\text{monolayer}) \quad (8)$$

を用い、 $\bar{E}$  は次式より求めた

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} E \cdot N_s(E) \cdot dE \quad (9)$$

ここで  $N_s(E)$  は二次電子のエネルギー分布で、 $\bar{E}$  は二次電子の平均エネルギーに他ならない。図6に(7)式より得られた  $\delta(E_p)$  についての計算結果を示している。但しここでは k の値は 1 とおいている。図6に見られるように試料が異なっても  $\delta/\delta_m$  vs

$E_p/E_m$  曲線はほとんど同じである。 $E_p/E_m$  が大きくなると実験値とのずれが目立ってくるがこれはモンテカルロシミュレーションに Screened Rutherford 散乱公式を用いている事によるのであろう。事実、部分波展開法による微分散乱断面積を用いたモンテカルロシミュレーションにおいて、もっとよい一致が得られる事を丁等は報告している[13]。

さて、 $[\delta_m(E_m)]_{exp}$  をもちいて種々の元素

に対する  $k(Z)$  を決定する事が出来る。この  $k(Z)$  を用いて、 $\delta(E_p)$  を計算した結果が図7である。このようにして Monte Carlo 計算により実用的な議論に耐える  $\delta(E_p)$  を求める事が出来る。図8に、こうして決定した  $k(Z)$  - 値を種々の元素に対してプロットしている。ばらつきはあるものの、

$$\bar{k}(Z) \cong -0.0001 \cdot Z + 0.0363 \quad (10)$$

で大雑把な目安の値は得られるのではなかろうか。

### (4) 普遍曲線の基本的な考え方

ここでは、Baroody によって提案された普遍曲線が何故、成り立つのかについて考

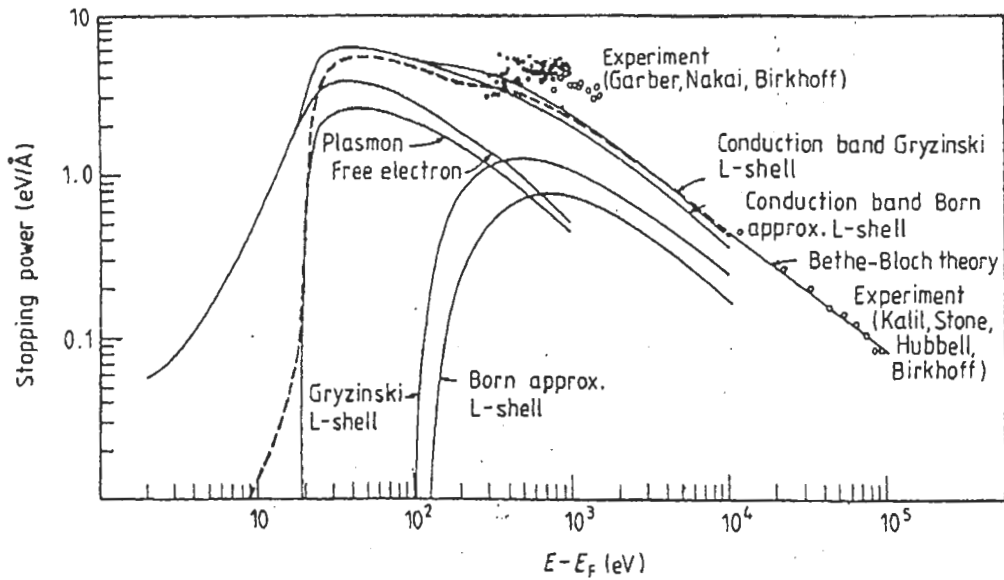


図5 Alの stopping power を構成する3つの異なる励起過程  
自由電子励起、プラズモン励起、内殻電子励起[17]

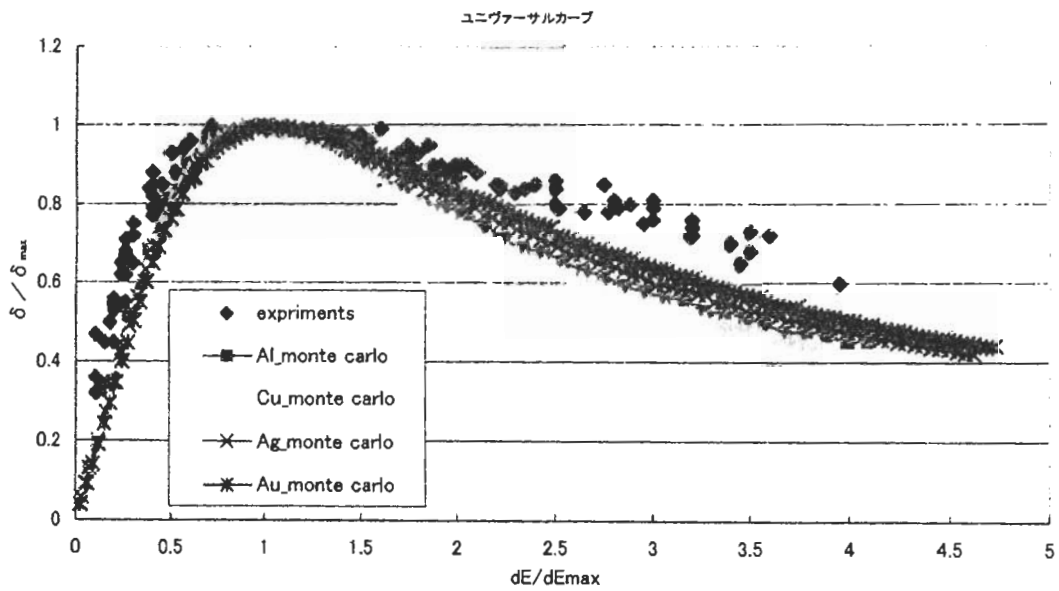


図6 二次電子生成の入射エネルギー依存性  
—universal curve plot モンテカルロ計算結果と実験データとの比較



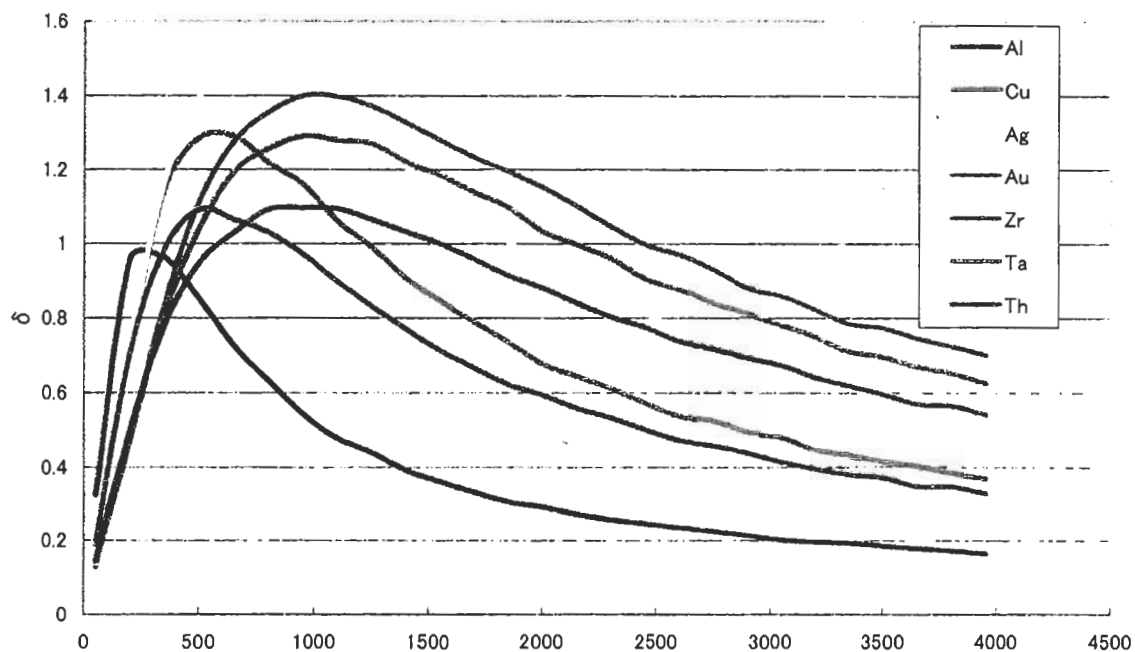


図7  $k$ を用いて求めた二次電子収量  $\delta(E_p)$

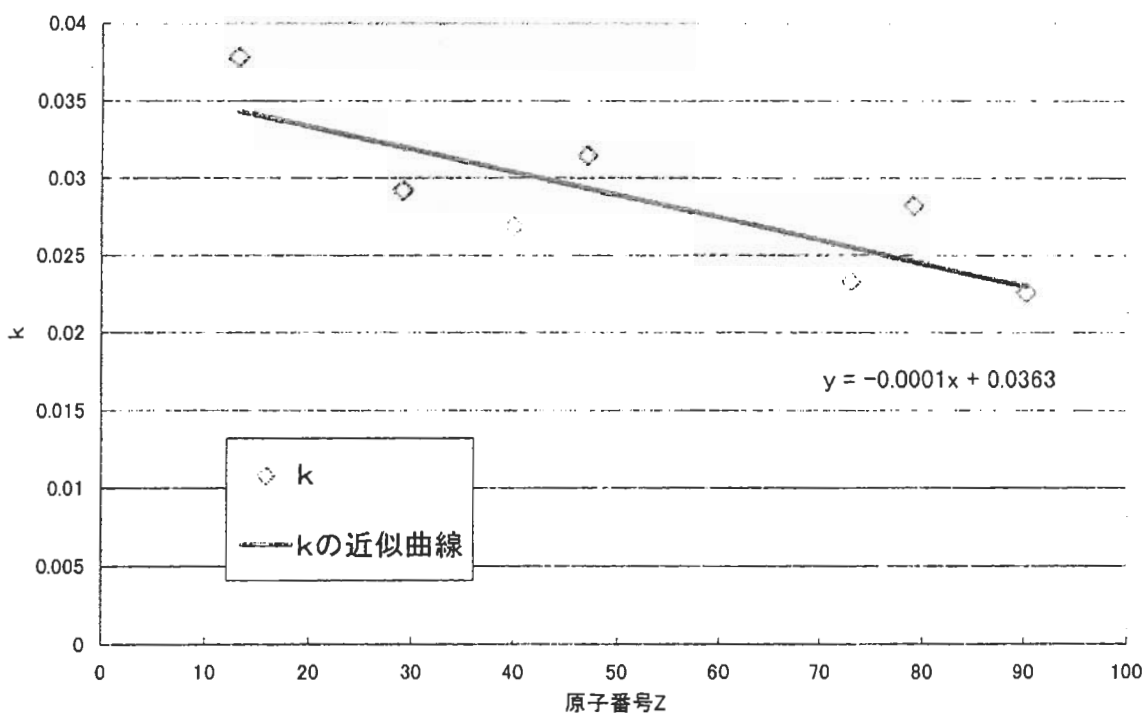


図8  $k$ -factor methodより求められた  $k$ -値とその直線表示

察してみたい。

まず、その考え方の基礎となるのはすでに上述したように、二次電子生成が入射電子のエネルギー損失に比例するという考え方である。ということは  $(dE/dZ)$  についても普遍曲線が存在して然るべきであろう。それは存在するのである。すでに1970年代に Everhart は、電子線リソグラフィーの研究を通じて  $(dE/dZ)/(dE/dZ)_{\max}$  vs

$Z/R$  一曲線が物質、入射エネルギーに関

係なく一つの普遍曲線を与える事を指摘していた。R は入射電子の試料内最大飛程距離(range)である[19]。これをモンテカルロ計算を用いて確認したのが松川等[20]である。我々の計算結果を図9に示す。ここでAlについてのデータが若干深いほうへずれているが散乱微分断面積に部分波展開法による、より正確な計算法等を用いるとより良い一致が見られる。さて

$$\delta = k \int_0^{\infty} \left( \frac{dE}{dz} \right) \cdot e^{-\frac{z}{\lambda_e}} \cdot dz \cong \left( \frac{dE}{dz} \right)_{\text{surface}} \cdot \lambda_e \quad (11)$$

を考慮に入れ、さらに  $\lambda_e$  は金属試料に対しては殆ど同じ値をとることを考えると

$$\frac{\delta}{\delta_{\max}} \cong \frac{\left( \frac{dE}{dz} \right)_{\text{surface}}}{\left( \frac{dE}{dz} \right)_{\max}} \quad (12)$$

が成立するであろう。

次に、 $(dE/dz) \sim z/R$  曲線の横軸について考えてみよう。

$(dE/dz)_{\max}$  に対応する  $z$  の値を  $z_m$  とする。図

より明らかなように  $z_m \cong \frac{1}{3}R$  である。すなわ

ち、 $z/R \cong z/3z_m$  で plot してもまったく同じ普

遍曲線が得られる量である。さて、入射電子のエネルギー  $E_p$  と range R との間には次のような実験法則が成立する事が知られている[21]。

$$R = k \cdot E_p^{1.75} \quad (13)$$

したがって、横軸の scale を  $z/z_m$  エネルギー一単位に変換してやると、

$$z/z_m = \left( E/E_p \right)^{1.75} \quad (14)$$

となり、やはり  $E/E_p$  という normalized energy に対して普遍曲線が得られる事になる。つまり、Baroody の普遍曲線は本来の普遍曲線  $(dE/dz)/(dE/dz)_{\max}$  vs  $z/R$  曲線の縦軸をそのまま(12)の関係式を用いて  $\delta/\delta_{\max}$  に変換して、さらに横軸の  $z/R$  を入射電子の侵入深さと入射エネルギーとの関係式(14)でもって置き換えたものに他ならない。ただ、この場合 横軸の scaling factor として 1.75 乗と重みがかけているのである。それは図9において、横軸が  $E_p^{1.75}$  倍だけ縮められていてその分だけ単位深さあたりの二次電子生成量が増していることに対する correction factor としての役割を果たしていると考えてもよい。

Baroody のもう一つの普遍曲線  $\delta_{\max}$  vs work function についての考察は次回にまわしたい。

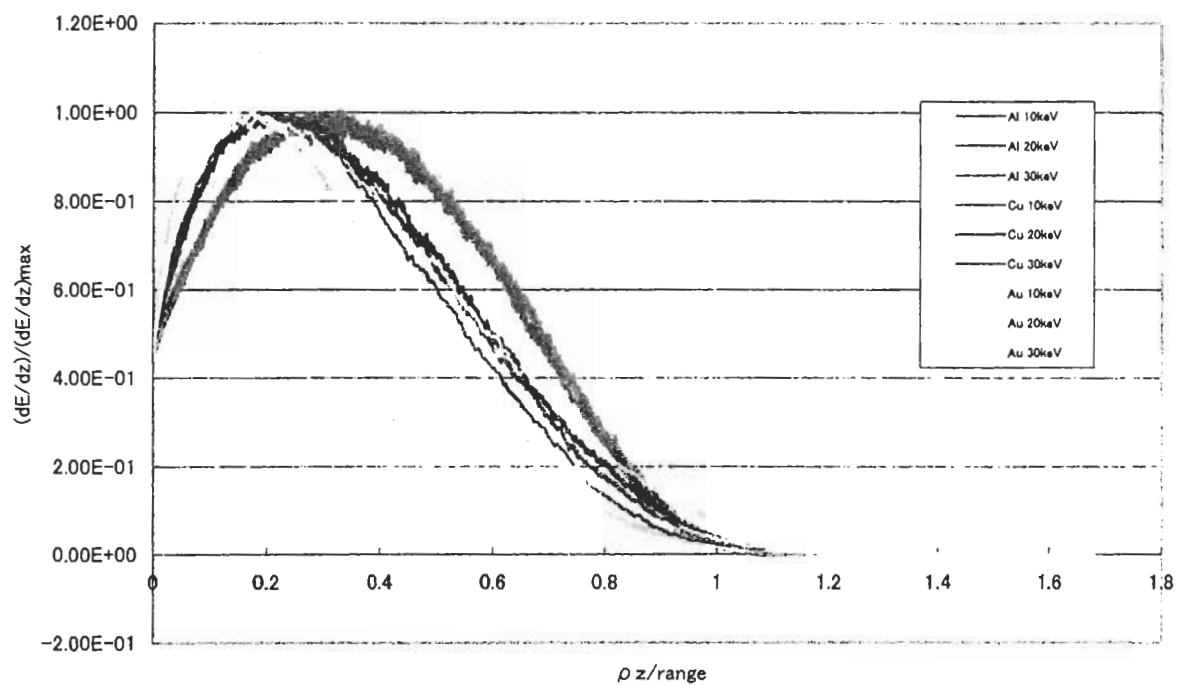


図9 エネルギー損失の深さ分布に関する universal curve

文献

- [1] L. Austin and H. Starke: Ann. Physic, 9 (1902) 271.
- [2] E. Rudberg, Proc. Roy. Soc., London A127 (1930) 111.
- [3] A. J. Dekker, Solid State Physics (Prentice Hall Inc. N.Y. 1957) 457-487
- [4] O. Hachenberg and W. Bauer: Adv. Electronics and Electron Physics 11 (1959) 413
- [5] Bruining "Physics and Application of Secondary Electron Emulsion" (Pergamon Press, London 1954)
- [6] 越川孝範、志水隆一「表面研究における二次電子放出現象」応用物理 44 (1975) 215-230
- [7] H. Seiler: "Secondary electron Emulsion in scanning Electron microscopy" J. Sppl. Phys. 54 (1983) R1-18
- [8] 後藤敬典「Fundamental Studies of Quantitative Auger Electron Spectroscopy」(学位論文、大阪大学工学部、1980)
- [9] 越川孝範「表面分析における二次電子放出現象に関する研究」(学位論文、大阪大学工学部、1973)
- [10] E. M. Baroody, Phys. Rev. 78 (1950) 780
- [11] Ding Zen-jun: "Fundamental Studies on the Interactions of KV Electrons with Solids for Applications to Electron Spectroscopy" (学位論文、大阪大学工学部、1990)
- [12] Ding Ze-jun and R. Shimizu: "A Monte Carlo Modeling of Electron Interaction with solids including Cascade Secondary Electron generation" Scanning 18 (1996) 92-113
- [13] Z-J. Ding and R. Shimizu "Monte Carlo Study of the Secondary Electron Emission" (日本学術振興会第 141 委員会. 第 98 回研究会試料 No.1145 (平成 11 年 8 月 26-27 日 大阪ガーデンパレス)
- [14] 立石、永野、吉岡、荒木、志水: 日本電子顕微鏡学会第 57 回学術講演会 (アクロス福岡、2001 年 5 月 10-12 日) P441
- [15] T. Koshikawa and R. Shimizu J. Phys. D: Appl. Phys.
- [16] H. W. Streitwolf. Anu. Physic 3(1959) 183
- [17] R. H. Ritchie, F. W. Garber, M. Y. Nakai, R. D. Birkhoff: Adv. Radiot. Biol. 3 (1969) 1
- [18] R. Shimizu and S. Ichimura: "Electron Beam Interactions with Solids" (SEM Inc., AMF O'Hare Chicago 1982) pp195-172
- [19] T. E. Everhart and P. H. Holf: J. Appl. Phys. 42 (1971) 5871
- [20] T. Matsukawa, R. Shimizu, K. Harada, and T. Kato: J. Appl. Phys. 45 (1974)
- [21] K. Kanaya and S. Okayama: J. Phys. D: Appl. Phys. 5 (1972) 43
- [22] O. C. Wells: "Scanning Electron Microscopy" (McGraw-Hill, N.Y. 1974)