



電子励起イオン脱離法による固体表面上の水素の検知

上田 一之*

金属材料や半導体材料に含まれる水素がそれらの機械的、電気的特性に大きな影響を与えていることは古くから知られている。話を固体表面に限っても水素の及ぼす影響が実験結果として発表されている。例えば、水素/タングステンの系¹⁾、水素/ニッケルの系²⁾、及び水素/シリコンの系³⁾などのように、水素による表面構造の変化は確認できるが水素の定量が出来ないことが多い。水素がどの程度含まれているかはその材料を真空中で加熱して脱ガスの質量分析によって知ることができる。しかし、表面分析法の発達した今日、表面に存在する物質は非破壊的に定性、定量分析するのが常識になっている。例えば、オージェ電子分光法がこの20年間に大きな発展を遂げ、材料評価や分析に利用されている。これは表面数層に敏感で、しかも、手軽に測定できるので大変便利だからである。しかし、オージェ電子の放出の機構から判るように水素の分析には無力である。

最近になって、核反応によるシリコン上の水素の検知が試みられるようになった⁴⁾が装置が大がかりすぎてまだ実用的とは云えない。このノートでは脱離イオンを飛行時間法(TOF)によって検出する電子励起イオン脱離(ESD)による水素の検知と、水素導入中に固体表面に滞留する水素分子のESDシグナルの検知について述べる。

1. 実験装置

実験装置についてはすでに報告したように⁵⁾ステンレス製のLEED-AES-RHEEDのワークチャンパー内に、図1に示すようなESD TOF装置を組み込んだものである。TOFの

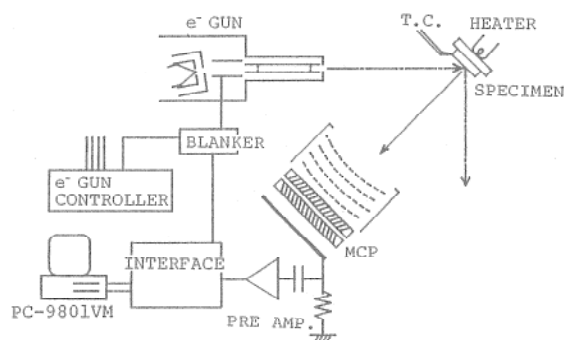


図1 飛行時間法による電子励起イオン脱離の実験装置の概念図

時間分解能のためにパターン観察の立体角を少し犠牲にするが試料と検知器間の距離を150mmにして十分な分解能を得ている。電子ビームのパルス幅は約200ns (ビームエネルギー; 350eV)パルス間隔は2.5msでパルスカウンティングシステムを動作させている。連続ビームのときの3 μ Aに比べると1パルス当たりの表面へのダメージは無視できる。電子銃はVarian社製のOff-axis型のもので試料表面から45度で入射している。脱離イオンの検知は同心球形の阻止電位グリッド4枚を前後に持つマイクロチャンネルプレート(MCP)検知器で表面法線方向に位置している。MCPのスクリーンをコレクターにして増幅された電流はパルスアンプに入ってインターフェースを介してコンピューターに取り込まれてカウントされ表示される。

検知したイオンの質量の同定は、自由電場のときのイオンの飛行時間が(質量/初期エネルギー)^{1/2}に比例することを利用して求めることが出来るが、試料電位をかけると電場の歪みを考慮した電位分布と飛行軌跡のシミュレーションが必要である。その時パラメーターとして使用したエネルギーは、実際に阻止電位法によって求めたエネルギー値から正しい値を決定できる。

*上田一之(Kazuyuki UEDA), 大阪大学工学部, 応用物理学科, 助教授, 工学博士, 応用物理学

3. 実験結果および考察

図2に示す一連のTOF, ESDスペクトルはチタンの酸化面を超高真空中に14時間放置して残留ガス中の水を吸着させた時に試料電位を増加させつつ得られたスペクトルである。試料電位ゼロでは、水素のピークがかろうじて見える程度であるが、試料電位の増加とともに水素も酸素もシャープなピークとなって、質量分解ができていく。シグナルPは電子衝撃によって発生した軟X線によるもので、イオンの飛行時間のゼロ点としている。水の吸着量は極めて僅

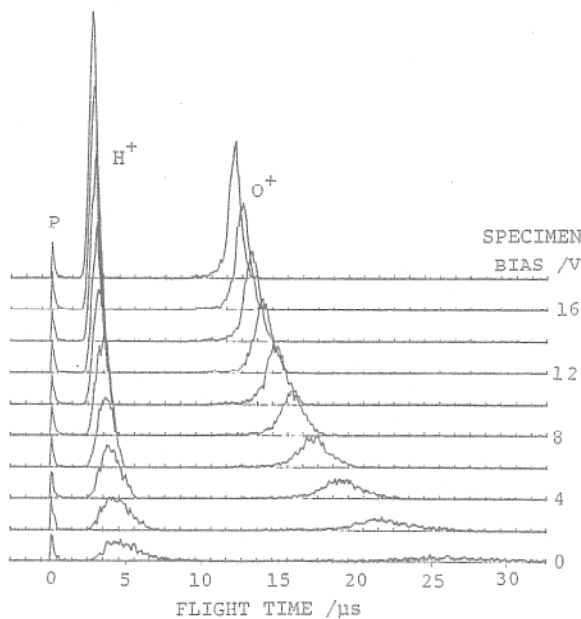


図2 イオン脱離スペクトルの試料電位依存性, 試料は酸化チタン, 照射エネルギーは350eV。

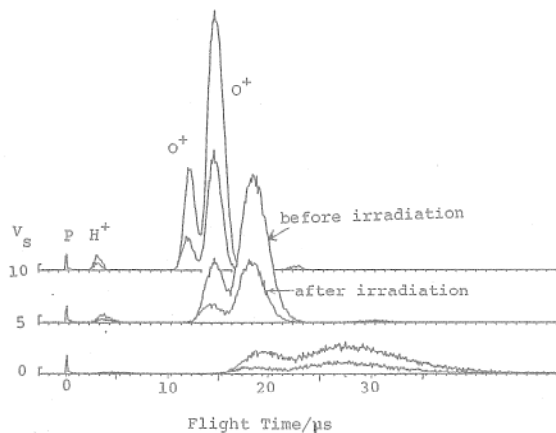


図3 約3Lの酸素吸着後, 350eV, 3μAの電子ビームで4分間照射前後の酸素イオンの減少を示す。それぞれ試料電位を変えて測定している。

かであると思われるが、水素のピークが感度よく検知されていることが判る。

図3にはチタンの表面に約3L (ラングミュア, 1L = 1×10⁻⁶Torr×sec)の酸素を吸着後のスペクトル(大きい方のピーク)と、350eV 3μAの電子ビームで約4分間照射した後のO⁺のスペクトル変化を示す。Vs=0, 5, 10Vはそれぞれ試料電位を変化させている。僅か数分の照射でもオージェ電子分光やLEEDの観察で酸素の吸着量を調べようとする時、図のようなダメージのために真の吸着量は測定できなくなることが判る。この点パルスビームによるTOFを用いることで数桁以下のダメージで押さえることが可能である。

次に、清浄なチタン表面に10⁻⁷Torr台で水素ガスを導入したとき得られたH₂⁺ ESDシグナル強度の変化を図4に示す。導入誤差, 統計

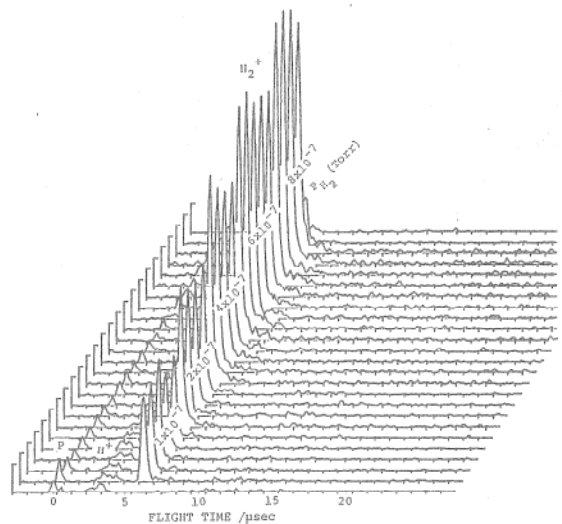


図4 10⁻⁷Torr台で水素導入中に水素のシグナル強度の圧力依存性

変動を含んでピーク値は少しバラついているが、水素の導入圧力に依存して強度が変化している。特徴は分子状のイオンが検出されていることでこれは表面の極く近傍に滞留する分子がイオン化されたものである。気相中の水素が電子ビームによりイオン化されたとしてもTOFで同期がとれないので、ESDシグナルの中では主として雑音としてバックグラウンドに取り込まれていて、シグナルピークとしては検出されない。このような実験を10⁻⁸Torrから10⁻⁶Torrの間

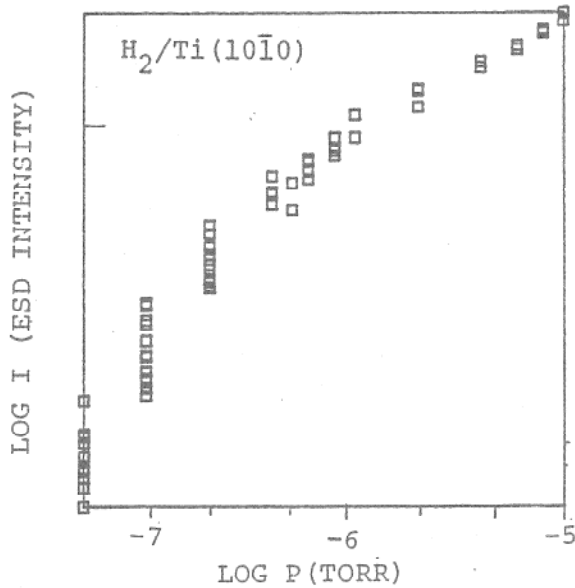


図5 水素圧力に対する水素分子イオンのシグナル強度

で実施して両対数グラフにまとめたものが図5に示すものである。表示した圧力はイオンゲージの読みそのままであるから水素の圧力になおすには目盛りを約2倍にして読みかえねばならない。図5から判るように 10^{-8} から 10^{-6} Torrの範囲では水素分子イオンの検知は圧力に比例して増大している。測定の仕方によっては検知感度は更に一桁以上高く出来るので 10^{-9} Torr台まで表面近傍の水素分子を検知できることを示している。

ほぼ清浄なチタンの結晶を 8×10^{-9} Torrの真空中に放置して、残留する H_2O によって表面に水が吸着していくと様子を、 H^+ のESDシグナル強度で図6に示す。最初から検出されていた O^+ のシグナル強度は変わらないけれども

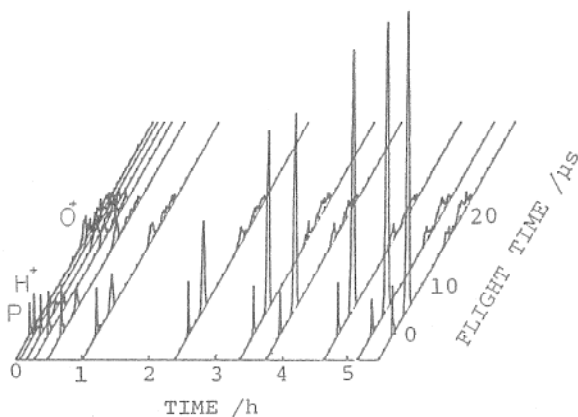


図6 ほぼ清浄なチタン表面に超高真空中に放置して残留ガスの水が吸着するようす。

H^+ は時間とともに増加している。このことから、酸化面からの O^+ は検出されるが H_2O からの O^+ は検出されないことが判る。

次に、試料を約20時間超高真空中に放置して同様の吸着面を作り、これを $4^\circ C/s$ で昇温させながら連続して測定した一連のスペクトルを図7に示す。水素イオンのピークは約 $200^\circ C$ で急激に減少しているのに呼応して、酸素イオンのピークが増大して下地の酸化面が現われたことが判る。水は H と OH に解離して吸着していると思われるがスペクトルの上で、 O と OH が分解されているかどうか定かでない。しかし、図7を見る限り加熱中に水が脱離しているにも拘らず O^+ のシグナルは減少していないどころかむしろ一時的には増大している。もし、 O^+ の中に OH からの O^+ が混じっておれば、 H_2O の蒸

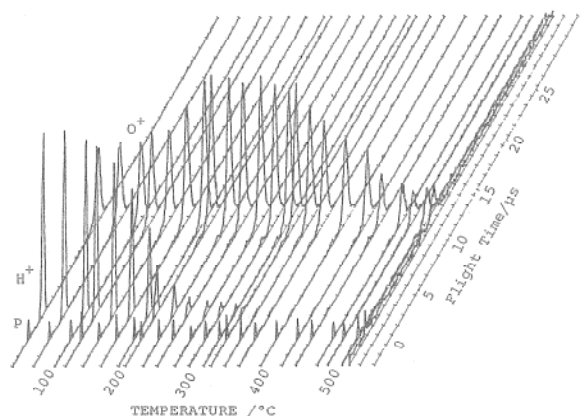


図7 酸化チタン表面に吸着した水を加熱により脱離させるときの水素イオンと酸素イオンの強度変化。

発にともなって OH からの O^+ に対する寄与が無くなるので O^+ のシグナルは減少するはずである。従って、 OH^+ の混入は無いと考えられる。

4. まとめ

上に述べたように固体表面上の水素が高感度に検知されている。図2に見たように試料にバイアスをつけることで検出感度は更に上げることが出来る。酸化物からの酸素イオンも同様である。酸素イオンの脱離が表面最上層からのみと考えると S/N 比から考えて、検出感度は単原子層の0.1%を優に越えている。チタン表面への水の吸着が何層で飽和するか判らないが、仮に単原子層で飽和するとすれば図5ではまだ飽和に達していないし、試料バイアスも15Vで

あるから S / N 比は 2000 を越えていると考えられる。また、ここでは詳しく述べなかったが室温におけるチタン表面では水の吸着は遅いが、少しでも酸化層があれば吸着は著しく促進される。そして、水の吸着によって水素イオンは検出されるが、酸素イオンは検出されないことが判った。

謝 辞

本研究に使用したチタン単結晶は神戸製鋼所より提供して戴いたので謝意を表します。本研究に協力していただいた大学院生の高野暁己君に感謝します。

参 考 文 献

- 1) T.E. Felter, R.a. Barker and P.J. Estrup; Phys. Rev. Letter 38 (1977) 1138.
- 2) K. Cristmann, R.J. Behm G.Ertl, M.A. von Ho ve and H.W. Weinberg; J. Chem. Phys. 70 (1979) 4168.
- 3) H-C Wang, RF Lin and X. Wang; Phys. Rev. B36 (1987) 7712.
- 4) 梅沢, 山根, 生地, 尾浦, 埴; 1988年秋物理学会 6a-C4-9.
- 5) K. Ueda and A. Takano, Technol. Report Osaka Univ. 38 (1988) 217. または, 真空, 32-4 (1989) 192.

