

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 4日現在

機関番号：82118  
 研究種目：挑戦的萌芽研究  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23655075  
 研究課題名（和文） 紫外光電子放射を利用する大気下仕事関数イメージング装置の開発

研究課題名（英文） Development of UV-photoelectron imaging system working in ambient air condition

研究代表者

文珠四郎 秀昭 (MONJUSHIRO HIDEAKI)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・放射線科学センター・教授

研究者番号：80191071

研究成果の概要（和文）：紫外線照射による光電子放出現象を利用した表面分析システムを設計試作した。大気下で試料表面に対物レンズで集光した紫外線を照射し、微小部分からの光電子を電流として検出、試料を微動ステージで移動させることにより、試料表面の各測定点からの光電子放出量をマッピングし、これを2次元イメージとして取得することに成功した。本方法は、実試料に対し大気下で行える簡便な表面分析法として発展することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：New surface analysis system using ultraviolet photoelectron emission phenomenon was developed. Ultraviolet light was focused on the sample by the objective lens, and the photoelectron was detected as a current in the air. The photoelectron yield image was obtained by mapping the photoelectron emission from each point on the sample surface with a PC-controlled stage. The proposed method is expected to develop as a simple surface analysis method performed in the air with respect to real sample.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：表面分析、仕事関数、光電子、イメージング

### 1. 研究開始当初の背景

金属や半導体表面の仕事関数は、電子デバイスや金属材料の表面状態を鋭敏に反映する基礎的な物理量である。また、仕事関数は、表面の組成や欠陥に敏感で表面物性を制御するための重要な物理量であり、実材料の仕事関数の2次元イメージを測定評価することには大きな意義がある。固体表面の局所領域の構造を画像として観察する方法は数多く開発されているが、既存の方法では測定を超高真空中で行わなければならない、このため試料の形状は限られ、測定準備に多大な時間と労力を要する。また、原子間力顕微鏡技術

から派生した走査型ケルビンフォース顕微鏡（KFM）を用いると大気中で仕事関数のイメージ観察が可能であるが、探針の状態や試料表面の凹凸によって正確な仕事関数がマッピングできないことがある。

これら既存の分析法は、基本的に単結晶試料のような小型の平板試料を対象とする分析法であり、実材料に応用することが難しい。たとえば、試料のサイズや形態によっては測定装置内に導入できず測定自体が不可能であった。

### 2. 研究の目的

本研究は、紫外光による光電子放出現象を利用した大気下光電子放出能および仕事関数イメージング装置を開発することを目的とする。反射型対物レンズにて集光した紫外線を試料表面に照射し、試料表面から放出される光電子を微小電流として検出する。光電子量は、試料表面の仕事関数を鋭敏に反映するため、試料表面を走査して光電流を観測することにより、大気下での光電子放出能イメージングが可能であると考えられる。さらにこの測定系を改良し、照射紫外線の波長を掃引することにより、光電子放射スペクトルを測定可能とする。光電子放射スペクトルから、正確な仕事関数を求めることができる。2種類の紫外線波長において光電子放出能イメージングを行い、これを解析して仕事関数イメージングを行う。平面分解能は用いる光源、対物レンズと紫外線の波長により決まるが、10マイクロメートル以下を目指す。

材料表面の形状や組成に関する情報は、既存の分析法を用いて容易に得られるようになっているが、仕事関数に関してはマクロ測定が一般に行われてきた。本研究で提案する仕事関数イメージングは、試料表面の組成や形状と仕事関数の関係を明らかにする研究に結びつくと考えられ、また、実試料に対し大気下で簡便に行うことができる新しい表面分析法として発展することが期待できる。

### 3. 研究の方法

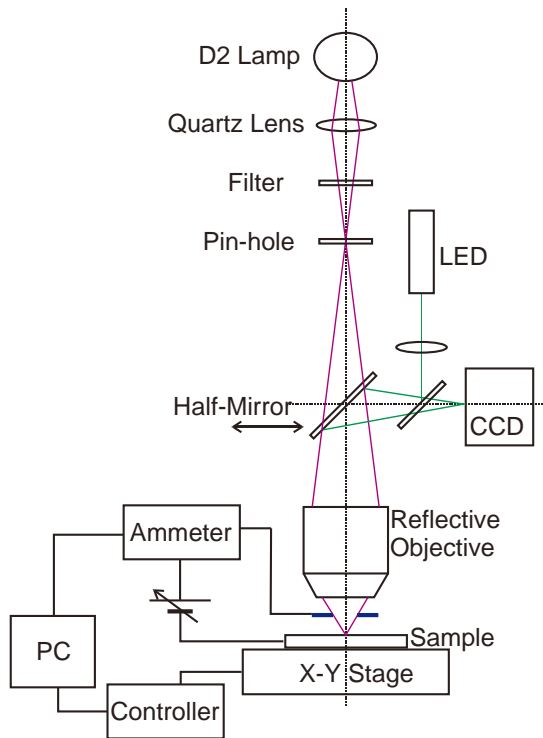


図1 試作した光電子放射イメージングシステムの模式図

図1に示すような光電子放射イメージングシステムを試作、構築した。

高輝度重水素ランプからの紫外線を紫外光の集光効率が最も高いUV対応反射型対物レンズにて集光し、ピンホールを通して試料表面に照射した。試料表面から放出される光電子は、対物レンズの先端に取り付けたアルミニウム電極を用いて電流として電源内蔵ピコアンメータにて検出した。光電子電流は、試料表面の仕事関数を鋭敏に反映するため、試料表面を自動XYステージを使用して走査し、照射紫外線による光電流を観測することにより、大気下での紫外光電子放射能イメージングを行うことができる。また、同時に観察用CCDを装置に組み込み、光学画像を取得できるシステムとした。

システムの制御には、NI社製Labviewプログラムシステムを用い、パーソナルコンピュータでXYステージの制御、光電子電流データの収集を行った。平面分解能（紫外線の照射径）は、使用するピンホールの径により制御した。具体的には、25倍の対物レンズを用いているため、(ピンホール径/25)が紫外線の照射径となる。

### 4. 研究成果

#### (1) 光電子収集電極の印加電圧と紫外光電子電流の関係

試作したシステムの基本性能評価のため、清浄な金板を試料として光電子収集電極の印加電圧と紫外光電子電流の関係を調べた。

(図2)紫外線の照射径は40μmで、その強度は400nW程度であった。

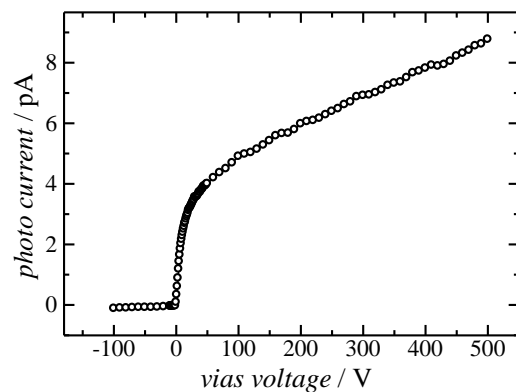


図2 光電子収集電極の印加電圧と紫外光電子電流の関係

収集電極に正の電圧を印加すると光電子電流は、約+20Vまでの領域では急激に増加した。この電圧領域の光電子電流の変化は、印加電圧の増加により、放出された光電子の収集効率が增大するためであると思われる。さ

らに+20V以上に印加電圧を増加させると光電子電流は緩やかに増加した。この高電圧領域の電流増加は、試料-電極間における空気中の分子のイオン化による光電子電流の増幅現象によると思われる。また収集電極に負の電圧を印加した場合には、電流はほとんど検出できなかった。これらの結果より、収集電極の印加電圧をできるだけ大きくした方が高感度なイメージングが可能であると考えられる。

### (2) 試料-収集電極間の距離と光電子電流の関係

光電子電流に及ぼす試料-収集電極間の距離の影響を調べた。(図3) 試料は清浄な金板であり、紫外線の照射径は20  $\mu\text{m}$ で、その強度は200 nW程度であった。収集電極電圧は300Vとした。

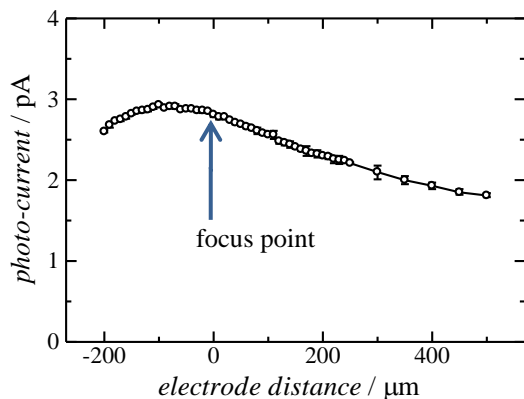


図3 試料-収集電極間の距離と光電子電流の関係

図中に示した照射紫外光が最も絞り込める焦点位置(focus point)に比較して試料-収集電極間の距離が小さくなると光電子電流は大きく、距離が大きくなると光電子電流が小さくなる傾向が見られたが、その変化量は10  $\mu\text{m}$ あたりで1%以下、100  $\mu\text{m}$ あたり10%以下であった。この結果より、光電子電流は表面の凹凸にはあまり敏感ではなく、主に測定点の光電子放出能を反映することがわかった。

### (3) 試作した装置による紫外光電子放射イメージング

金属アルミニウムの表面に微小な傷をつけ、これを試料として光電子放出能イメージングを試みた。紫外線の照射径は20  $\mu\text{m}$ とし、その強度は200 nW程度であった。XYステージを用いることにより、400  $\mu\text{m}$   $\times$  400  $\mu\text{m}$ の範囲をイメージングした。ステージの移動ステップは10  $\mu\text{m}$ とし、41  $\times$  41 = 3231点について、各点で1.5秒間の電流値を平均してマッピングデータを45分間で収集した。光

電子収集電極の電圧は500Vとした。

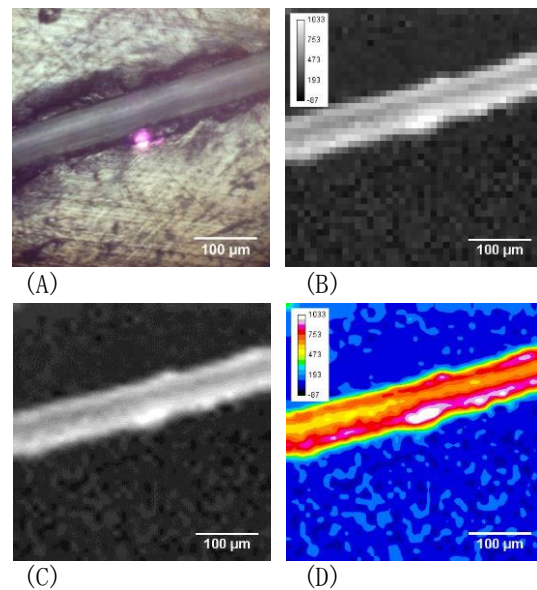


図4 アルミニウム表面につけた傷部分の紫外光電子放射イメージング

(A)顕微鏡による明視野画像、(B)光電子放出画像、(C)光電子放出画像をスムージングした画像、(D)光電子放出能をカラーマッピングした画像

得られた光電子放出イメージを可視光による明視野画像と共に図4に示した。明視野画像で観察できる傷を反映した光電子放出イメージが取得することができた。得られたイメージの平面分解能は、紫外線の照射径に対応しており、このイメージでは20  $\mu\text{m}$ であった。また最も大きな光電子電流が計測された傷の縁部分での光電子電流は約1 pAであった。

アルミニウム金属表面につけた傷の部分で光電子放出能が高くなっていることが明瞭に観察できている。これは、基板部分ではアルミニウムの酸化や汚染により光電子放出能が下がっているのに比べ、傷部分においては新鮮な金属表面が現れ、光電子を放出しやすくなっているためであると考えられる。また傷部分の両側の縁の部分で光電子放出量が増加しているのは、アルミニウムの変形による歪により光電子放出能がさらに増加しているためではないかと思われる。

### (4) 光電子収集電極電圧と紫外光電子放射イメージ

光電子放射能イメージに対する光電子収集電極の印加電圧の影響について検討した。図5に試料の明視野画像と印加電圧を変化させて得られた光電子放出能イメージを示した。試料は微小な傷をつけた金属アルミニウム板とし、実験条件は紫外線照射径:20  $\mu\text{m}$ 、



イメージング範囲：400  $\mu\text{m}$   $\times$  400  $\mu\text{m}$ 、サンプリングステップ：10  $\mu\text{m}$ 、各点の積算時間：1.5 秒とした。

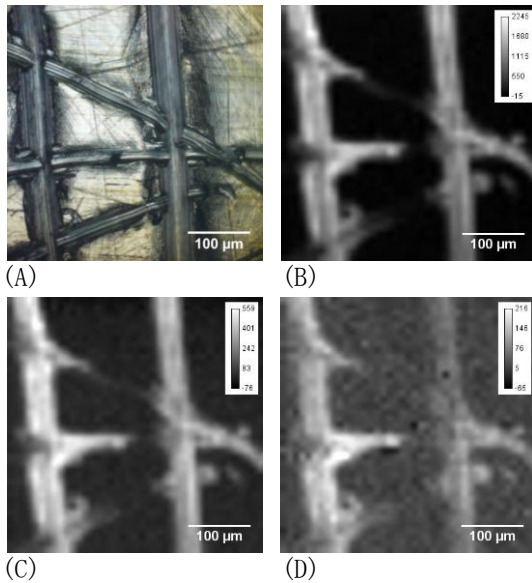


図5 傷をつけたアルミニウム表面の紫外光電子放射イメージ

(A) 顕微鏡による明視野画像、(B) 電極電圧+500V、(C) 電極電圧+50V、(D) 電極電圧+10V で得られた光電子放射イメージ

電極印加電圧を+500V、+50V、+10V と変化させて得られた光電子放出能イメージは、光電子電流の絶対値は大きく異なるものの、ほぼ同じパターンを示すことがわかった。イメージのクオリティ(S/N 比)を上げるためにはできるだけ高い印加電圧でのイメージングが適していると考えられる。

#### (5) 紫外光の照射径とイメージ分解能

紫外線照射系のピンホールの直径を小さくすることにより、試料表面への紫外線の照射径を小さくし、イメージの平面分解能を上げることを検討した。図6に照射径を変化させて得られた光電子放射能イメージを示す。試料は微小な傷をつけた金属銅板とし、その他の実験条件は、イメージング範囲：400  $\mu\text{m}$   $\times$  400  $\mu\text{m}$ 、サンプリングステップ：10  $\mu\text{m}$ 、印加電圧：+500V、各点の積算時間：1.5 秒とした。

紫外線の照射径を20  $\mu\text{m}$  から12  $\mu\text{m}$  に変更することにより、イメージの平面分解能が改善されることがわかったが、照射半径の2乗に比例して光電子電流の絶対値も小さくなるため、イメージのクオリティも下がってしまうことがわかった。光電子電流の積算時間を長くして電流値のS/N比を上げることもできるが、全測定時間が長くなるため実用的で

はない。試料や光電子収集電極周囲や微小電流検出のための配線などに対し、さらにノイズ対策を施すことにより、短時間でよりS/N比の高いイメージを取得することができると考えられる。

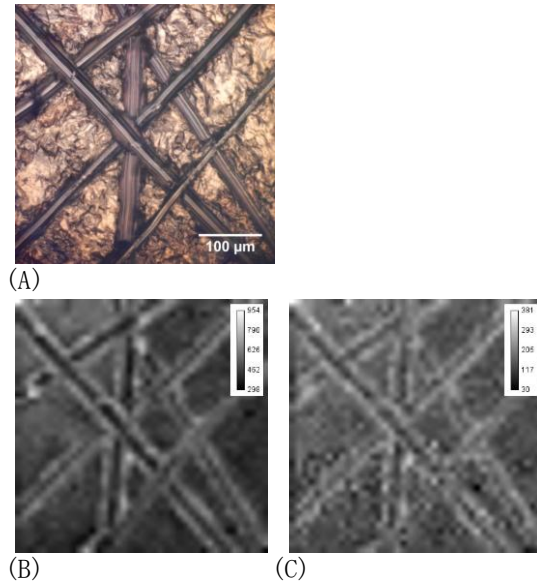


図6 傷をつけた銅表面の紫外光電子放射イメージ

(A) 顕微鏡による明視野画像、(B) 照射径20  $\mu\text{m}$ 、(C) 照射径12  $\mu\text{m}$  の条件で得られた光電子放射イメージ

#### (6) 紫外光電子放射イメージングの応用

試作した光電子放射イメージング装置を用いて様々な処理を施した金属試料のイメージングを試みた。

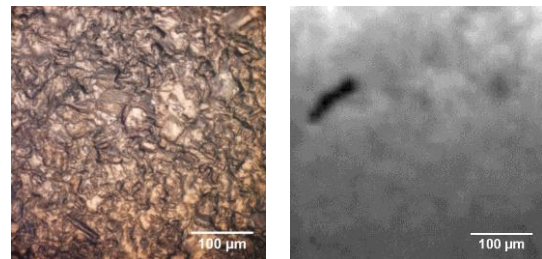


図7 硝酸エッチングした銅表面の明視野画像(左)と紫外光電子放射イメージ(右)

図7に示した硝酸エッチング後の銅表面の光電子放射イメージングでは、通常の顕微鏡画像では特定することが困難な表面の異物を明瞭に捉えることができた。光電子放射イメージで黒くなっている部分には、おそらく絶縁性の異物が付着しているものと思われる。また、顕微鏡画像では細かい凹凸などの構造が観察できるが、光電子放射イメージは滑らかなものとなっている。

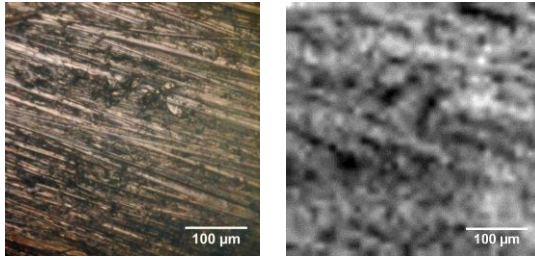


図8 研磨した銅表面の明視野画像(左)と紫外光電子放射イメージ(右)

図8に研磨紙(#400)で研磨した後の銅表面の光電子放射イメージを示す。研磨傷の方向に構造が現れており、光学顕微鏡画像とある程度対応しているが、表面の異物が黒く観察できている。また、光学顕微鏡画像では認識できない光電子放射しやすい部分が点在していることがわかる。

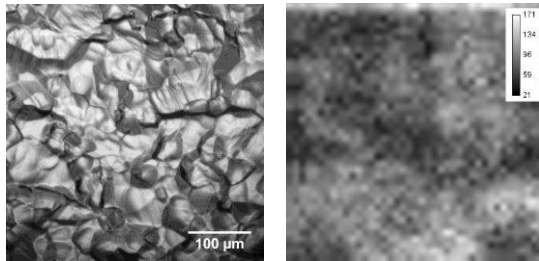


図9 硝酸-フッ化水素酸-リン酸溶液でエッチングしたニオブ表面の明視野画像(左)と紫外光電子放射イメージ(右)

図9には硝酸-フッ化水素酸-リン酸溶液でエッチングしたニオブ表面の紫外光電子放射イメージを示した。ニオブ金属は超伝導加速空洞の材料として広く用いられており、高い電界中における表面からの電子放出が加速器としての性能を決定する一つの要因と言われている。光学顕微鏡画像に現れている構造は、多結晶ニオブの結晶粒界である。光電子放射イメージには、滑らかな構造が現れており、光電子の放出能に分布があることがわかる。さらに分解能を高めることにより、超電導材料としてのニオブ金属表面のキャラクタリゼーションが可能となると考えられる。

#### (7)まとめ

固体表面の局所領域の構造を画像として観察する方法は数多く開発されており、1マイクロメートル以下の空間分解能が容易に得られている。しかし、既存の方法では、測定を超高真空中で行わなければならないため試料の形状は限られ、測定準備に多大な

時間と労力を要する。これらの分析法は、基本的に単結晶試料のような小型の平板試料を対象とする分析法であり、実材料に応用することが難しい。たとえば、試料のサイズや形態によっては測定装置内に導入が不可能となり測定自体が不可能である。

これに対し、本研究で試作した光電子放射イメージング装置は、大気下で計測が可能であるため、試料の形態を選ばず、簡便な実材料の分析が可能となる。また真空系を必要としないため、測定操作、装置のメンテナンス等も容易である。さらに、平面分解能は低いものの、表面の形状や組成の分析を行う既存の方法では得ることができない情報を可視化できることがわかった。光電子放射イメージング法は、試料表面の組成や形状と仕事関数の関係を明らかにする研究に結びつくと考えられ、また、実試料に対し大気下で簡便に行うことができる新しい表面分析法として発展することが期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計1件)

文珠四郎秀昭、「紫外光電子放射イメージング装置の開発」、2013年5月18日～19日、第73回分析化学討論会、函館

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

文珠四郎 秀昭 (MONJUSHIRO HIDEAKI)  
研究者番号：80191071

##### (2)研究分担者

なし

##### (3)連携研究者

なし