

普及型オープンカウンターの製作と応用

Production of Two Types of Open Counters and
Their Application to Industry

2004 年 3 月

中 島 嘉 之

普及型オープンカウンターの製作と応用

Production of Two Types of Open Counters and
Their Application to Industry

2004年3月

早稲田大学大学院理工学研究科
環境資源及材料理工学専攻 電子構造学研究

中 島 嘉 之

目次

| | | |
|---|-----|----|
| 第 1 章 緒言 | ・・・ | 1 |
| 第 1 章の参考文献 | ・・・ | 4 |
| 第 2 章 大気中電子計数装置の概要 | ・・・ | 5 |
| 2.1 緒言 | ・・・ | 5 |
| 2.2 ポイントカウンター | ・・・ | 6 |
| 2.3 オープンカウンター | ・・・ | 8 |
| 2.4 二重円筒型オープンカウンター | ・・・ | 14 |
| 2.5 不感時間と数え落とし補正 | ・・・ | 22 |
| 第 2 章の参考文献 | ・・・ | 37 |
| 第 3 章 大気中光電子分光法 - オープンカウンターの応用 - | ・・・ | 38 |
| 3.1 大気中光電子分光法の概要 | ・・・ | 38 |
| 3.2 仕事関数とイオン化ポテンシャルの測定原理 | ・・・ | 40 |
| 3.3 表面皮膜の膜厚測定原理 | ・・・ | 44 |
| 3.4 状態密度の測定原理 | ・・・ | 46 |
| 第 3 章の参考文献 | ・・・ | 49 |
| 第 4 章 普及型オープンカウンターの製作と用途開拓 | ・・・ | 50 |
| 4.1 普及型オープンカウンターと大気中光電子分光装置の 変遷 | ・・・ | 50 |
| 4.2 普及型オープンカウンターと AC-1 型大気中光電子分光 装置 | ・・・ | 55 |
| 4.3 普及型二重円筒型オープンカウンターと AC-2 型大気中 光電子分光装置 | ・・・ | 63 |

| | |
|--|-----|
| 4.4 普及型オープンカウンターの用途開拓 | 70 |
| 4.4.1 有機 EL | 71 |
| 4.4.2 電子写真 | 79 |
| 4.4.3 ハードディスク | 83 |
| 4.5 まとめ | 85 |
| 第4章の参考文献 | 86 |
| | |
| 第5章 普及型オープンカウンターの応用 | 87 |
| 5.1 “窒素と不活性ガス”の混合ガス中での電子計数 | 87 |
| 5.2 金属仕事関数の大気中での連続測定 | 99 |
| 5.3 Tetraphenylporphyrin の電子構造の測定および 分子軌道計算 | 108 |
| 第5章の参考文献 | 116 |
| | |
| 第6章 結言 | 118 |
| | |
| 謝辞 | 122 |
| | |
| 研究業績 | 123 |

第1章 緒言

測定対象物から放出された電子を計測して、その対象物の物理的、化学的性質を調べようとする手法が、近年、化学や電子工学など多くの分野で広く用いられるようになってきた。光電子分光法はその代表である。この手法を用いれば、われわれは実験上の理想条件の1つである真空中で、各種物質の電子状態の測定は勿論、元素の定性・定量分析まで詳細に行うことができるようになってきた。ところで、この種手法の開発と発展は、近年の真空技術の進歩に負うところが多い。しかし、宇宙空間で使われている少量の材料を除けば、金属、半導体、有機材料などほとんど全ての工業材料は、大気中で使われている。また、これら材料の製造も大気中のことが多い。一方、真空中や不活性ガス中でたとえ注意深く製造された材料でも、洗浄など液体を使うプロセスが、その材料の作製プロセス中やその前後に含まれている場合には、材料は少なくとも1度は大気にさらされていたはずである。つまり、目的材料やその表面は、予期せぬ化学反応を経験していたり、汚染物が付着していたりすることもある。

工業に役立つ材料の、材質に関する正確な情報を得たい。それには、工業用材料がその使われている環境下で、どのような物理的・化学的性質あるいは電子状態を持っているかを知らねばならない。これが工業用材料分析の究極の目的であるとすれば、その測定も真空中や特殊雰囲気中ではなく、大気中で行うのが固体表面科学者や技術者の長年の夢であったはずである。

オープンカウンターは、この夢を叶えてくれそうな、世界で唯一の装置である。このオープンカウンターは、1979年に宇田と桐畑が発明し^[1]、さらに1996年に改良型である二重円筒型オープンカウンターを宇田が発表した^[2]。なお、オープンカウンターの動作原理や用途は、これらの特許申請後に公表された^[3]^[5]。宇田は、オープンカウンターの、さまざまな応用方法を提唱してきたが、その中でも、大気中光電子分光用測定器への組み込みは重要で、本品は1986年からは市販され、工業用材料の電子状態測定に広く利用されている。

筆者は18年以上にわたり、このオープンカウンターを普及させるための装置

化研究を行ってきた。本論文では、その概要をまとめる。なお、本論文は第1章：緒言、第2章：大気中電子計数装置の概要、第3章：大気中光電子分光法 - オープンカウンターの応用 -、第4章：普及型オープンカウンターの製作と用途の開拓、第5章：普及型オープンカウンターの応用、第6章：結言の全6章で構成される。

第2章「大気中電子計数装置の概要」では、大気中電子計数装置の要点を説明する。ここで大気中光電子計数装置とは、光電子やエキソ電子など、その放出数が非常に少なく、かつ低運動エネルギーしか持たない電子を、大気中で1つずつ数える装置の事である。大気中電子計数装置には大別して1) クラマー式の“エキソ電子測定用”ポイントカウンターと2) 宇田式の“いかなる電子も測定できる”オープンカウンターとがある。本章では、これらのカウンターの概要を説明する。そして、後者の改良型である二重円筒型オープンカウンターの概要をもあわせて説明する。

第3章「大気中光電子分光法 - オープンカウンターの利用 -」では、大気中光電子分光法 (Photoelectron spectroscopy in air; PESA) の原理を説明する。PESA 法とは、大気中に置かれた試料に分光した紫外線を照射し、その時表面から放出される光電子を、オープンカウンターで計数し、試料表面の諸状態を調べる方法である。つまり、本法は仕事関数やイオン化ポテンシャル、膜厚や固体表面の汚染度、状態密度などを測定するのに用いられている。

第4章「普及型オープンカウンターの製作と用途の開拓」では、筆者が製作した普及型オープンカウンターとそれを搭載した普及型大気中光電子分光装置について説明する。普及型のオープンカウンターには、初期型と二重円筒型の2機種がある。また、普及型大気中光電子分光装置には、上記2種類のオープンカウンターを搭載した、AC-1とAC-2とがある。本章では、これら装置の概要を説明する。なお、筆者は18年間にわたり、のべ600人以上の研究者と予備実験を行い、15,000個以上の試料の、表面電子状態を測定した。その結果、オープンカウンターの有機EL、電子写真、ハードディスクなどの工業分野への利用方法を開拓し、多数のAC-1とAC-2を工業界に導入した。これらの分野での

利用方法もあわせて説明する。

第5章「普及型オープンカウンターの応用」では、オープンカウンターのさらなる普及をめざして行った研究結果を説明する。5.1では、窒素と He, Ne または Ar との混合ガス中での二重円筒型オープンカウンターの電子計数動作特性を報告する。5.2では、空気にさらされた Al, Zn, Cd, Mo, Fe, Ni および Cu の仕事関数を、接触電位差法(CPD)と PESA 法とで連続測定した結果を報告する。5.3では、Mg-, Co-, Cu-および Zn-Tetraphenylporphyrin (TPP)の光電子放出しきい値近傍の電子構造を、PESA を用いて測定した結果ならびに、その電子構造を DV-X α 分子軌道計算法を用いて見積った結果を報告する。

第6章「結言」では、第5章までの結果を総括し、本研究で得た結論を述べる。

最後に筆者の研究業績を列記する。

第 1 章の参考文献

- [1] 宇田 応之, 桐畑文明; 特許 1234703 (出願 1979).
- [2] 宇田 応之; 特許 3481031 (出願 1996).
- [3] H.Kirihata, and M.Uda; Rev. Sci. Instrum. 52 (1981) 68.
- [4] M.Uda; Jpn. J.Appl. Phys. 24 (1985) 284.
- [5] S. Nagashima, T. Tsunekawa, N, Shiroguchi, H. Zenba, M. Uda, Nucl. Instr. Meth. A373 (1996) 148.

第2章 大気中電子計数装置の概要

本章では、大気中電子計数装置、すなわちポイントカウンターとオープンカウンターの概要を説明する。そして、後者の改良型の1つである二重円筒型オープンカウンターの概要も説明する。

2.1 緒言

大気中で電子を計数するには、どうすればよいのであろうか。一番単純な方法は、電流計を用いて電子を電流として測定する。電子の放出数が1秒間に 10^6 個程度、つまり、 1pA 程度より多ければ、市販のピコアンメーターで測定できる^[1]。しかし、光電子や二次電子、エキソ電子などの現象による放出電子数は、一般に極めて小さい。このような場合、電子の計数には固体や気体の電子増倍作用を利用する。カウンターに入射した1コの電子を検出可能な数（1集団と呼ぶことにする）まで増倍し、各1集団を1つの信号として数える。このような方法をパルス計数法と呼ぶ。

真空中で電子を計数する場合、固体の電子増倍作用を利用したパルス計数法を用いる。この原理を応用したのがチャンネルトロンとチャンネルプレートであるが、この項は本論文の主題から外れるので、計数機構の詳細は説明しない。気体中で電子を計数するには気体電子増倍作用を利用する。ただし、この場合電子増倍作用が、気体中で際限なく起こり、ついには連続放電へと進展してしまっってしまう。そこで、適当な増倍数に達したところでこの作用を止める必要がある。PRガスやQガスと呼ばれる“希ガスに有機分子を混合したガス”中では、希ガスが増倍作用を担当し、有機分子が連続放電を止める役割をする。この原理を利用したパルス計数法が、比例計数管とガイガーカウンターであるが、その詳細は説明しない。

大気中で電子を計数する場合には、空気の電子増倍作用を利用し、電子回路をつかって、過度な電子増倍作用を抑制する。このような装置に、Kramerがエキソ電子測定用に発明したポイントカウンター^[2]と宇田と桐畑が発明したエ

キソ電子はもちろん、光電子、二次電子などいかなる電子も計数可能なオープンカウンター^{[3],[4],[5]}とがある。以下にその詳細を説明する。

2.2 ポイントカウンター

Kramer は、空気による電子増倍作用を応用してエキソ電子を測定した。彼が用いたポイントカウンターの概略図を Fig.2.2-1 に示す。小球型陽極は、抵抗 R を通して数 kV の高圧電源に接続する。試料には、加熱用のヒーターと試料温度測定用の熱電対が取り付けられている。試料から放出された 1 個のエキソ電子は、陽極に引き寄せられるにつれ、徐々に高い運動エネルギーを得、小球の近くでは空気分子を電離できるまでのエネルギーを持つようになり、ついには放電を引き起こす。この気体電子増倍作用(放電)の結果生じた多数の電子は、陽極に集められると、一時的に陽極の電圧を低下させる。この電圧の低下を 1 つのパルスとして検出し、カウンターに電子が 1 個入射したと認識させ、信号化する。一方、この気体放電で、カウンター内に“陽極に集められた電子数と同数の正イオン”が発生する。これら正イオンは、カウンターの内壁や試料から二次電子を発生させ得る。しかも、この二次電子は、一次電子と同様、次の放電を引き起こす。つまり、二次電子が作る放電は、偽りの信号となる。ところで、この偽の放電は、R を 10^8 かそれ以上にすることで防ぐことができる。このような誤信号消去が可能なわけは、二次電子が増倍してできた過剰な電子は、陽極に集められると、過剰な電流を R に流し、陽極の電圧を次の放電に必要な電圧以下にするからである。しかし、上記の“放電を完全に停止させる”ためには、増倍電子数を十分多くしなければならない。たとえば、今加えている電圧より 10V だけ低い電圧で放電を停止させようとする時、約 10^{-7} A の放電電流を必要とする。しかも、R と計数管の容量で決まる時定数は、発生した正イオンの寿命より十分長い必要がある。この方式では、常に過剰な正イオンを発生させないかぎり上記条件を満足しないため、誤信号消滅動作が不安定になる。しかも、この正イオンは、陽極へ向かう電子とは反対向きに、つまり測定しようとする試料に向けて走り、試料表面に衝突する。そのため、試料は測定

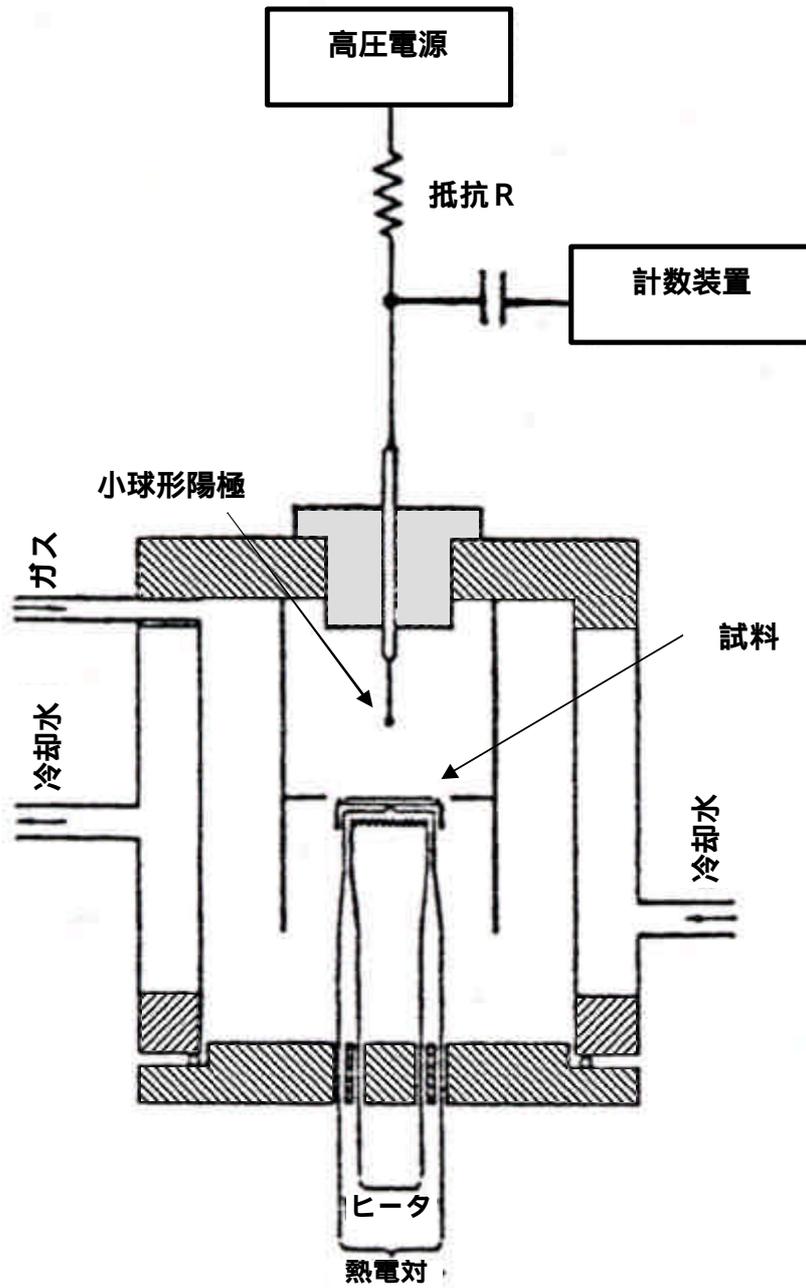


Fig.2.2-1 Kramer 式ポイントカウンターの模式図

の間中、正イオンの衝撃を受け続ける、つまりイオン照射下測定ということになる。もちろんこれでは、試料の表面が測定により変質してしまう可能性も否定できない。

2.3 オープンカウンター

1979年、宇田と桐畑は、このような問題を解決しようと Fig.2.3-1 に示すオープンカウンターを発明した^[3]。カウンター断面図を Fig.2.3-2 に示す。陽極は $\phi 50\mu\text{m}$ のタングステン線で、 $\phi 6\text{mm}$ のループ状の形をしている。Fig.2.3-3 にこのカウンターのブロック線図を示す。陽極には高電圧（ $\sim 3\text{kV}$ ）を印加する。気体の電離は、電位勾配が非常に高くなる“陽極のごく近傍”でのみ起こる。電子の入射窓には、2枚の金属格子を取付け、それぞれを、サプレッサグリッドおよびクエンチンググリッドと呼ぶ。これらのグリッドにそれぞれ80Vと100Vの電圧を印加する。

カウンター直下に、アースした試料を置く。試料とカウンターはともに大気中に設置されているので、試料から放出された電子は大気中の気体分子と衝突する。大気分子は窒素分子を主成分とはするが、その約21%は、電子親和力が正の符号を持つ酸素分子である。したがって放出電子は大気分子との衝突直後、酸素分子に吸着し、酸素負イオンを形成する。つまり、放出電子は酸素負イオンの形をとりながら、グリッドの作る電界でカウンター方向へと移動し、サプレッサグリッドとクエンチンググリッドとを通過し、最終的には陽極近傍に到達する。

陽極近傍の電界強度は、陽極に近づくにつれ急激に大きくなるので、酸素負イオンも陽極に近づくにつれ、大きな運動エネルギーを持つようになる。陽極近傍では、酸素負イオンは大気分子との衝突で、再び電子と酸素分子とに分かれる。このようにして分離した電子は、陽極近傍の強い電界に加速され、大気分子と衝突し、これを電離する。元の電子と、電離により生成した電子の両者は、さらに別の中性分子と衝突し、それを電離するという動作を繰り返す。その結果多数の電子が鼠算的に生成していく。このようにして、カウンターに入射



0 50mm

Fig.2.3-1 宇田と桐畑が試作したオープンカウンター

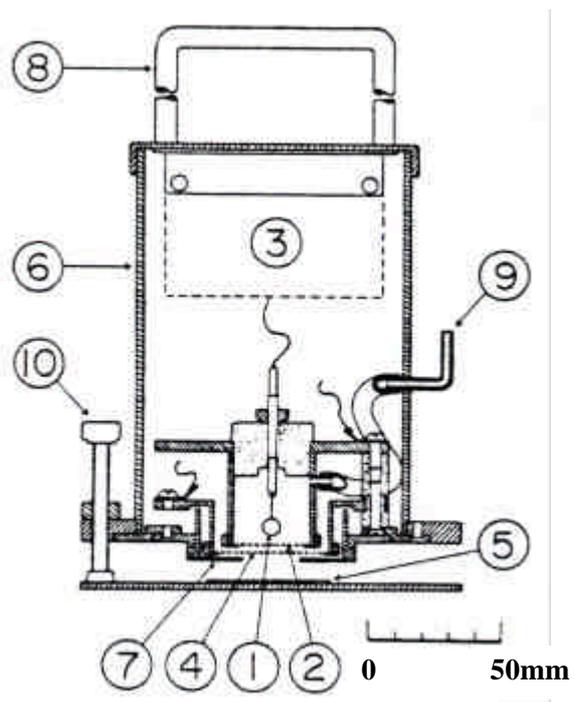


Fig.2.3-2 宇田と桐畑が試作したオープンカウンターの断面図
 ループ状陽極，クエンチンググリッド，プリアンプ，
 サプレッサグリッド，試料，カウンター容器，
 キャップ，ハンドル，ガス導入口，三脚

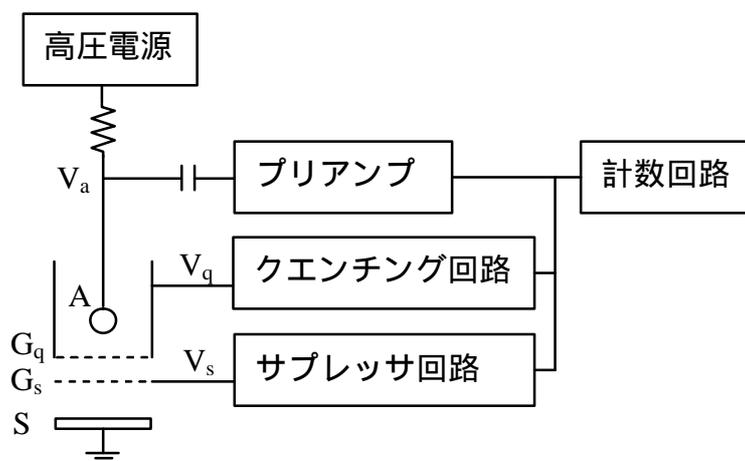


Fig.2.3-3 オープンカウンターのブロック線図
A:陽極, G_q :クエンチンググリッド, G_s :サプレッサグリッド, S:試料。A, G_q , G_s には、それぞれ、 V_a , V_q , V_s の電圧がかけられている。

した1個の電子は 10^5 - 10^7 個にまで増倍される。これを電子雪崩という。電子雪崩によって生じた多数の電子は、瞬時に陽極に集められ、1つの電気パルスを作る。このパルスはプリアンプにより増幅され計数回路へと送られる。このようにして、オープンカウンターは、1個の入射電子を1個の電気パルスに変換して検出する。

しかし、このまま放置すると電子雪崩は次々と電子と正イオンを生成し、いくつもの電気パルスを作ってしまう。さて、次に入射する電子を1つのパルスとして検出するには、この電子が入射するまでに、はじめの電子が作った電子雪崩を停止させ、この電子雪崩で生成した正イオンを消滅させておかなければならない。そのためには、最初の放電パルスを検出するや否や、電子回路は放電の停止作業（クエンチング）を開始しなければならない。Fig.2.3-4にプリアンプ、クエンチンググリッドおよびサプレッサグリッドの電圧の変化を示した。プリアンプで増幅されたパルスは、計数回路だけでなく、クエンチング回路、サプレッサ回路へも送られる。このパルスが届くと、クエンチング回路は、クエンチンググリッドの電圧を100Vから400Vに変える。すると、陽極近傍の電界は弱まり、電子雪崩は停止する。同時に、サプレッサ回路は、サプレッサグリッドの電圧を80Vから-30Vへと変えて、次の電子のカウンターへの入射を阻止する。この状態を3ms間保持する。すると、カウンター内に残っていた全ての正イオンは、グリッド内壁まで到達し、アースを通して中性化される。クエンチングおよびサプレッサ回路は、3ms後クエンチングおよびサプレッサグリッドの電圧を、それぞれ、100Vおよび80Vに戻し、カウンターを電子検出可能な状態へと戻す。これらの過程を繰り返すことによって、オープンカウンターは試料から放出された1つの電子を、1つの電気パルスに変換し、次の電子を次の電気パルスに変換するという動作を行い、複数の入射電子を別々に計数していくことができる。

オープンカウンターはクエンチング中、入射電子を信号としては検出できない。この時間のことを不感時間と呼ぶ。この不感時間によって生じるカウンターの“数え落”しは、次式により補正できる。

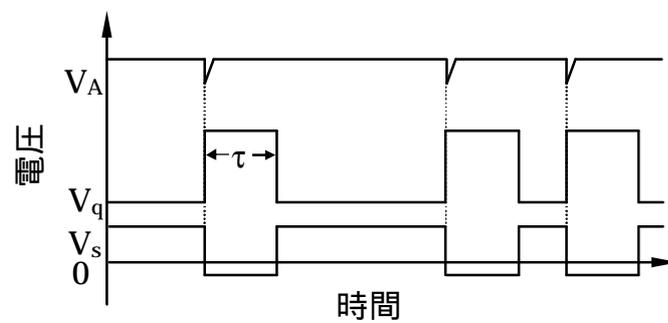


Fig.2.3-4 陽極と2枚のグリッドの電圧の時間変化
 V_A :陽極電圧, V_q :クエンチンググリッド電圧, V_s :サプレッサグリッド電圧, τ :不感時間(3ms)

$$fN_{em} = \frac{N_{obs}}{1-tN_{obs}} \quad (2-1)$$

ここで、 f は放出電子がカウンター内に入射する確率、 N_{em} は1秒間に試料から放出された電子数、 t は不感時間、 N_{obs} は1秒間のカウンターの計数（計数率）である。数倍程度の補正が許されるならば、カウンターに入射する電子数 fN_{em} を約 1000cps とすることができる。すなわち、このカウンターは放出電子電流が 10^{-16} A 以下つまり、きわめて少ない電流でも簡便に測定できることを意味する。

2.4 二重円筒型オープンカウンター

1996年、宇田は、 $20 \times 20 \times 80\text{mm}^3$ と小型の二重円筒型オープンカウンターを発明した^{[6],[7]}。このカウンターの特徴は、形状の対称性がよいので陽極周辺の電界強度を簡単に見積もることができること、小型であるので動作電圧を低くすることができることである。

その構造を説明する。二重円筒型オープンカウンターの概略図、Y-Z断面図、X-Z断面図を、それぞれ Fig.2.4-1 (a),(b),(c)に示す。(c)では、図を見やすくするためテフロン製の支持壁とアルミ箔とは省略してある。また、X方向から見た側面写真と、Z方向から見た電子入射方向の写真とを、それぞれ Fig.2.4-2 と Fig.2.4-3 とに示した。Fig.2.4-1(b) に示した Y-Z 断面図を使って、このカウンターの構造を説明する。陽極 1 は、 $\phi 50\mu\text{m}$ のタングステン線で、2つの同軸円筒の中心に沿って張ってある。外円筒 2 と内円筒 3 の直径は、それぞれ 14mm と 10mm である。これらの円筒の一部に窓が設けられており、この窓にそれぞれ、サプレッサグリッド 4 とクエンチンググリッド 5 が取り付けられている。陽極は黄銅製の端子を介してプリアンプと高圧電源とに接続されている。また、サプレッサグリッドとクエンチンググリッドは、それぞれの端子を介してサプレッサ回路とクエンチング回路とに接続されている。試作の段階では、これらの回路は従来のオープンカウンターのものをそのまま使用した。Fig.2.4-4 に二重

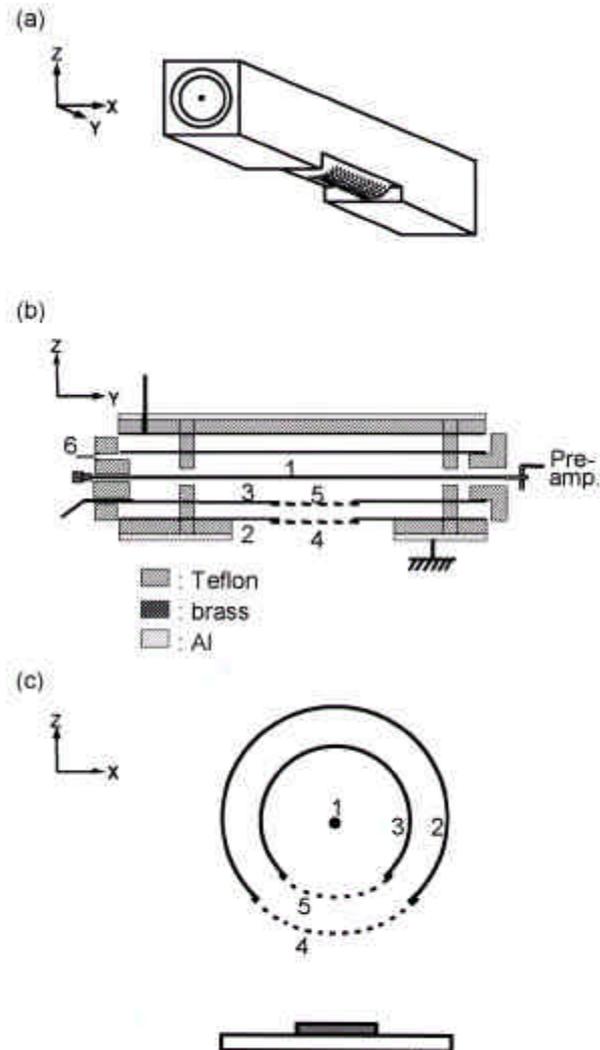


Fig.2.4-1 (a)二重円筒型オープンカウンターの概略図、

(b)y-z 断面図、(c)x-z 断面図

1. 陽極、2. 外側の円筒、3. 内側の円筒、
4. サプレッサグリッド、5. クエンチンググリッド、
6. 気体導入口

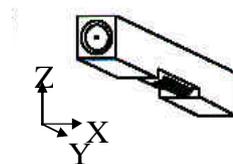
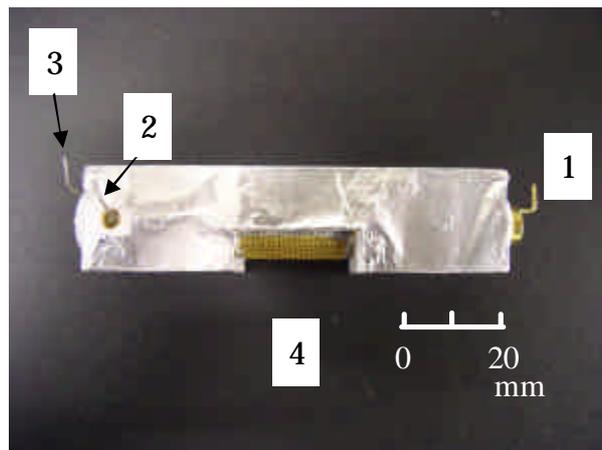


Fig.2.4-2 二重円筒型オープンカウンターの側面（X方向）から見た写真と模式図

1. 陽極端子
2. 外円筒およびサプレッサグリッド端子,
3. 内円筒およびクエンチンググリッド端子
4. 電子挿入口

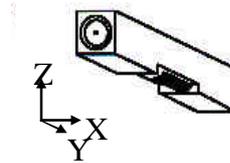
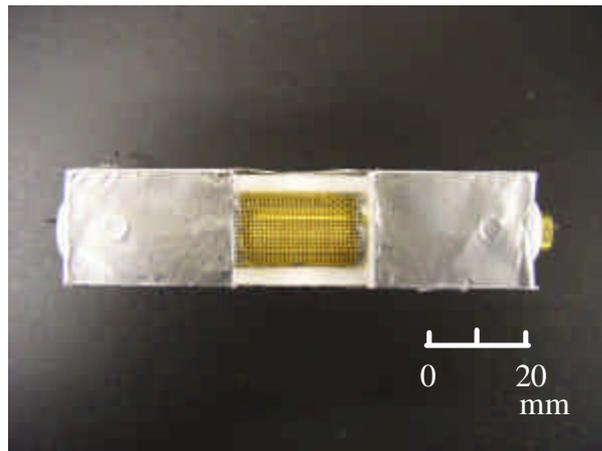


Fig.2.4-3 二重円筒型オープンカウンターの電子入射方向（Z方向）から見た写真と模式図

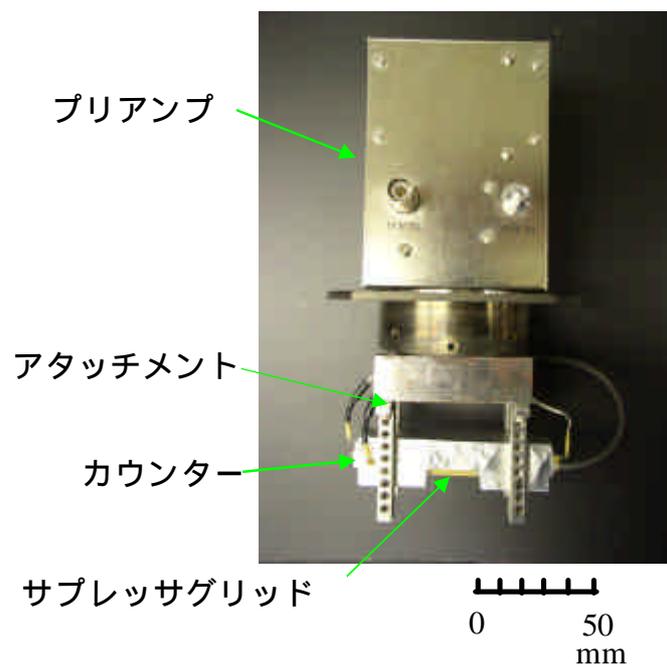


Fig.2.4-4 プリアンプに接続した
二重円筒型オープンカウンターの試作機

円筒型オープンカウンターをプリアンプに接続した時の様子（写真）を示す。陽極線や内外円筒を支持する絶縁体には、テフロンを用いた。また、湿度が高いと放電の原因になるため、乾燥した空気をカウンター内に送り込み、気体増倍作用の安定化を図った。さらに、大気中に放出された低エネルギー電子を、カウンター内に効率よく入射させるため、カウンターの外壁をアルミ箔で覆って接地し、外壁の帯電を防いだ。

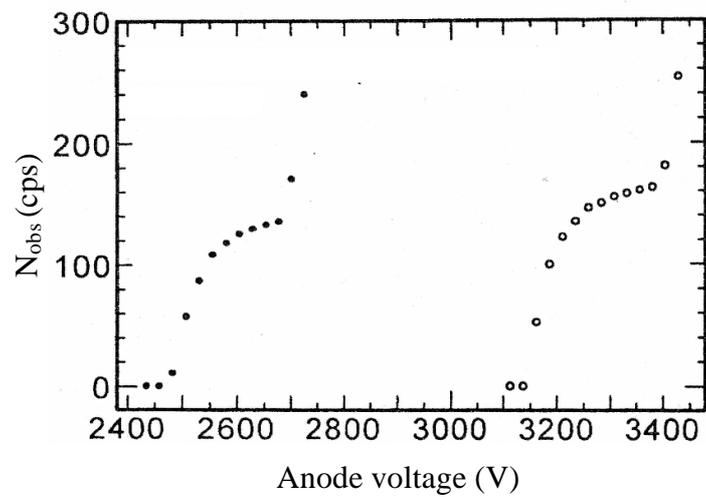
このカウンターは、内側の形状がおおよそ中心軸対称であるので、カウンター内の電界を比較的容易に見積る事ができる。サブレッサグリッドとクエンチンググリッドとの間の電界 $E_1(r)$ およびクエンチンググリッドと陽極との間の電界 $E_2(r)$ は、カウンター中心軸から注目した地点までの距離を r とすると、次式^[7]で表すことができる。

$$E_1(r) = \frac{1}{r} \cdot \frac{V_{QG} - V_{SG}}{\ln(R_{SG}/R_{QG})} \quad (2-2)$$

$$E_2(r) = \frac{1}{r} \cdot \frac{V_A - V_{QG}}{\ln(R_{QG}/R_A)} \quad (2-3)$$

ここで、 V_{QG} 、 V_{SG} は、それぞれサブレッサグリッド、クエンチンググリッドに印加した電圧、 R_{SG} は、カウンターの中心軸からサブレッサグリッドまでの距離、 R_{QG} はカウンターの中心軸からクエンチンググリッドまでの距離、 V_A は陽極に印加した電圧、 R_A は陽極の半径である。サブレッサグリッドとクエンチンググリッドの軸方向の長さは、それぞれ 20mm と 14mm とである。一方、陽極線の長さは 80mm と長い。そのため、グリッド近傍では、陽極線の両端近傍に発生する“乱れた電界”の影響はほとんどない。したがって、カウンター内に入射した電子は、(2-2)、(2-3)式で与えられる電界中をドリフトして陽極へ向かう、と考えても良い。この様に、二重円筒型オープンカウンターの、“陽極周りの電場の形状”は簡単（軸対称）なので、電子計数機構の解析に大変都合が良い。第5章で説明する“窒素と不活性ガス”の混合ガス中での電子計数機構の解明には、二重円筒型オープンカウンターのこの特性を応用した。

さて、従来型オープンカウンターと二重円筒型オープンカウンターは、その内部に入射した電子を、陽極周辺の電界で加速し、電子なだれを引き起こさせて増倍し、その際おこる陽極での電圧降下を信号として検出する。電子なだれが引き起こされる陽極周辺の電界強度は、どちらのカウンターでも同じである。しかし、同一電界強度を得るのに必要な陽極電圧、つまり動作電圧は陽極とクエンチンググリッドの形状に依存するため、二重円筒型オープンカウンターでは、この動作電圧を従来型オープンカウンターのそれより約 27% 低くすることができた。Fig.2.4-5 に二重円筒型オープンカウンターと従来型オープンカウンターとを空气中で動作させたときの、陽極電圧と計数率との関係を示す。この実験では、陽極の電圧を変えながら、カウンター直下に置いた p-GaAs(001) ウエハーに 5.4eV の紫外線を照射し、その表面から放出される光電子を計数した。なお、従来型オープンカウンターとしては、市販の普及型オープンカウンターを用いた。この普及型オープンカウンターの詳細は第 4 章に記す。Fig.2.4-5 から、二重円筒型オープンカウンターでは、陽極電圧が 2480V のときに計数し始め、2680V 以上になると、計数率が急に大きくなることが分かる。ところで、カウンターからの信号パルスとノイズとを弁別できるよう、カウンターの動作回路には、波高の弁別機能を持たせてあり、ディスクリミネーションレベルと呼ばれるしきい値電圧以下のパルスはノイズと認識し、信号としてはカウントしないよう設定してある。そのため、この実験では、陽極に 2480V の電圧を印加したとき、陽極近傍で増倍した電子は、ディスクリミネーションレベル以上の電圧パルスを発生させ、上記しきい値数を超える。一方、陽極電圧が 2680V 以上の領域では、電子の増倍が連続放電へと進展してしまう。つまり、陽極電圧が 2480V から 2680V までの領域で、このカウンターは電子を安定に計数できるので、この領域を二重円筒型オープンカウンターの動作電圧領域という。従来型オープンカウンターの計数開始電圧は、3160V であったので、二重円筒型オープンカウンターは従来型オープンカウンターより 680V も低い電圧で動作したことになる。このように、陽極電圧を低くできると、電子回路への負担も小さくてすむ。さらには、絶縁に要する距離も短くてすむ。



● : 二重円筒型オープンカウンター

○ : 従来型 (普及型) オープンカウンター

Fig.2.4-5 二重円筒型オープンカウンターと従来型オープンカウンターの陽極電圧と計数率(N_{obs})との関係^[7]。

計数光電子は 5.4eV の紫外線を照射した p-GaAs(001)ウエハから放出されたものである。

普及型二重円筒型オープンカウンターでは、この特性を応用して、プリアンプ回路を従来型のそれよりも小さくすることができた。第4章でその詳細を述べる。

2.5 不感時間と数え落とし補正

パルス計数法に用いられるカウンターの多くは、信号を受信できない時間帯、つまり不感時間を持つ。カウンターが不感時間を持つとき、この不感時間中に起こった事象は、測定することができない。そこで、測定時間中に起こった事象の真の回数を知るには、測定した計数値から不感時間中に発生したはずの事象の数を推測し、数え落としてしまったはずの事象の数を、測定した計数値に加えなければならない。この操作のことを数え落とし補正という。オープンカウンターも例外ではなく、カウンターの計数値を補正しなければならない。

1994年、野口、長島と宇田は、紫外線照射により、固体表面から放出された光電子をオープンカウンターで測定し、単位時間当たりの放出光電子数と測定計数率との関係を求め、オープンカウンターの不感時間を含めた計数機構の詳細を明らかにした^[8]。その際、電子がオープンカウンターに入射するまでの間に受ける、空気分子による散乱の効果を考慮して、 10^0 - 10^5 cps までの広範囲の放出光電子数に対して適用できる、新たな数え落とし補正式を導いた。

Fig.2.5-1 に実験の配置図を示す。この実験で野口らは、重水素ランプから放出された紫外線を、グレーティングモノクロメーターを通して単色化し、石英製のレンズで集光し、光電子放出用の試料に照射した。試料には、多結晶の Au 板と n 型及び p 型単結晶の GaAs(001)ウエハーをあてた。試料に照射した単色光のエネルギーは、それぞれ 5.0, 5.3, 5.4, 5.5 および 6.0eV であった。照射フォトン数は、重水素ランプとモノクロメーターの間においた絞りで変化させた。また、フォトダイオードを試料位置に置いて、1秒当たりの照射フォトン数を測定した。

実験に用いたオープンカウンターは、理研計器製の普及型オープンカウンターである。陽極の直径は $50\mu\text{m}$ で、タングステンワイヤーをループ状にしたも

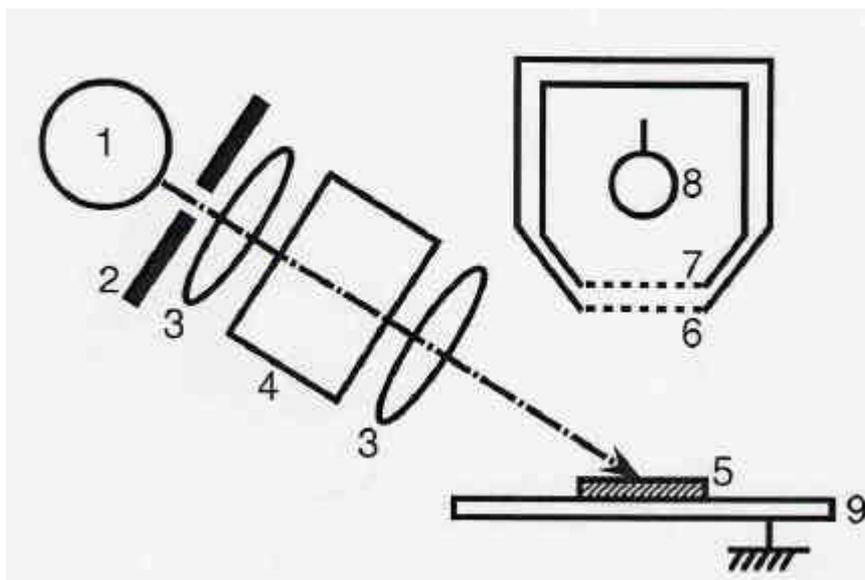


Fig.2.5-1 実験配置図^[8]

1.重水素ランプ、2.絞り、3.クォーツレンズ、4.モノクロメーター、5. 試料またはフォトダイオード、6.サプレッサグリッド、7.クエンチンググリッド、8.陽極

のをを用いた。陽極の下端からクエンチンググリッドまでの距離は 0.7cm, クエンチンググリッドからサプレッサグリッドまでの距離は 0.2cm, サプレッサグリッドから試料までの距離は 1.5cm とした。サプレッサグリッドおよびクエンチンググリッドの電圧は、カウンターの動作中はそれぞれ+77.6V と+100V, クエンチング中はそれぞれ -29.3V と+400V に保った。陽極への印加電圧は 3.5kV とし、試料はアース電位 (0V) としておいた。クエンチング時間は 3.43ms に選んだ。

単位時間あたり試料に照射した光子数を N_{ph} とすれば、単位時間あたり試料から放出される光電子数 N_{em} は、

$$N_{em}=N_{ph}Y(1-R) \quad (2-4)$$

と表わすことができる^[9]。ここで、 Y は光電子収率と呼ばれ、物質が吸収した光子 1 個あたりの放出電子数であり、 R はその物質表面の光の反射率である。 Y と R は、物質の種類と表面状態および照射した光のエネルギーが決まればともに固有の値を持つ。そこで、試料 x に $h\nu$ の光を照射したときの $Y(1-R)$ を $Y_x'(h\nu)$ と置けば、(2-4)式は次のように書き直される。

$$N_{em}=N_{ph} Y_x'(h\nu) \quad (2-4')$$

この $Y_x'(h\nu)$ を実効光電子収率と呼ぶ。もし、試料 x と $h\nu$ が一定であれば、 $Y_x'(h\nu)$ は定数となるから、放出される光電子数は照射光子数に比例するはずであることが(2-4')式よりわかる。

Fig.2.5-2 に 1 秒あたりの照射光子数 N_{ph} とオープンカウンターで測定した光電子計数率 (1 秒当たりの光電子計数値) N_{obs} との関係を示す。図の横軸は測定光電子計数率をリニアで、縦軸は試料に照射した光子数を対数で表した。このうち、 N_{ph} は(2-4')式により $N_{em}/Y_x'(h\nu)$ に等しくなることから Fig.2.5-2 は、 $N_{em}/Y_x'(h\nu)$ と N_{obs} との関係を示していることになる。この $N_{em}/Y_x'(h\nu)$ と

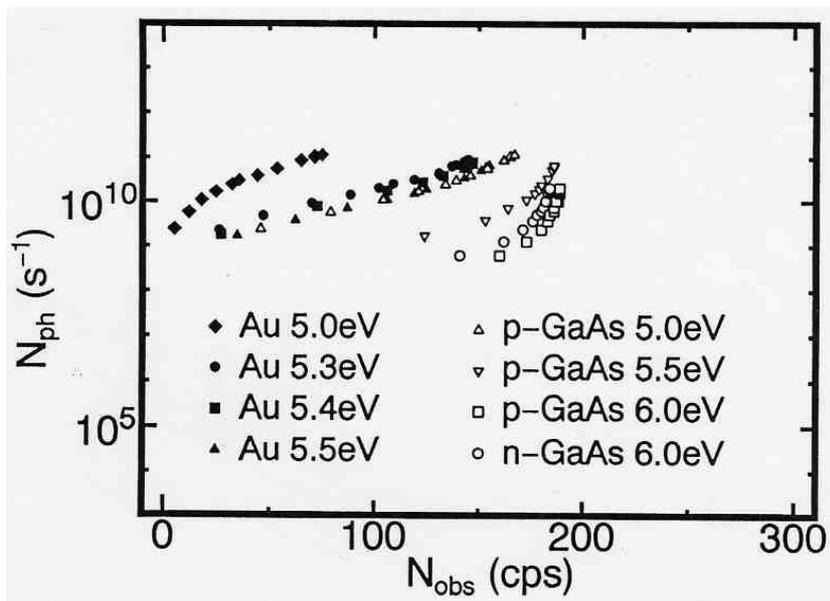


Fig.2.5-2 照射光子数 N_{ph} と測定計数率 N_{obs} との関係^[8]

N_{obs} との関係は、 $N_{em}/Y_x'(hv)$ が試料および照射光のエネルギーによって異なった値をとるため、Fig.2.5-2 のように試料ごとと、照射光のエネルギーごとのそれぞれ分離した曲線となる。

Au に 5.5eV の光を照射したときの実効光電子収率 $Y_{Au}'(5.5)$ を、実効光電子収率の基準 (reference) Y_r' とし、各 $Y_x'(hv)$ を Y_r' で規格化すれば、 N_{em}/Y_r' と N_{obs} との関係を 1 本のユニバーサル曲線で表わすことができる。そのためにはまず、 $Y_x'(hv)$ を Y_r' で規格化するための準備として、各 $Y_x'(hv)$ と Y_r' との比 $Y_x'(hv)/Y_r'$ を作る。ところで、試料や hv が異なっても、測定計数率が等しければ、試料から放出される光電子数 N_{em} も等しいはずである。つまり、基準 r と試料 x に、それぞれ、 N_{phr} と N_{phx} の光子を照射した時、等しい計数率が得られたとすると、(2-4')式の関係から、

$$N_{em} = N_{phx} Y_x'(hv) = N_{phr} Y_r' \quad (2-5)$$

が成り立つ。したがって、

$$\frac{Y_x'(hv)}{Y_r'} = \frac{N_{phr}}{N_{phx}} \quad (2-6)$$

となって、 $Y_x'(hv)/Y_r'$ は照射光子数の比に等しくなる。そこで、 N_{obs} が 40, 150, 170cps のときの各 N_{phr} と N_{phx} の値を、Fig.2.5-2 より読み取って、それぞれの $Y_x'(hv)/Y_r'$ を求める。こうして得られた $Y_x'(hv)/Y_r'$ を、 N_{ph} すなわち $N_{em}/Y_r'(hv)$ の測定値に乗じて N_{em}/Y_r' を求め、全ての試料と照射光エネルギーに対して N_{em}/Y_r' と N_{obs} の関係を求めると Fig.2.5-3 のユニバーサル曲線 (プロット) が得られる。

ところで、カウンターがライブな状態 (計数可能な状態) にあるとき、カウンター内である 1 つの事象が起こると、その事象に対応して 1 つのパルスが発生する。このときパルス発生後の一定時間だけ不感時間が生じると仮定する。

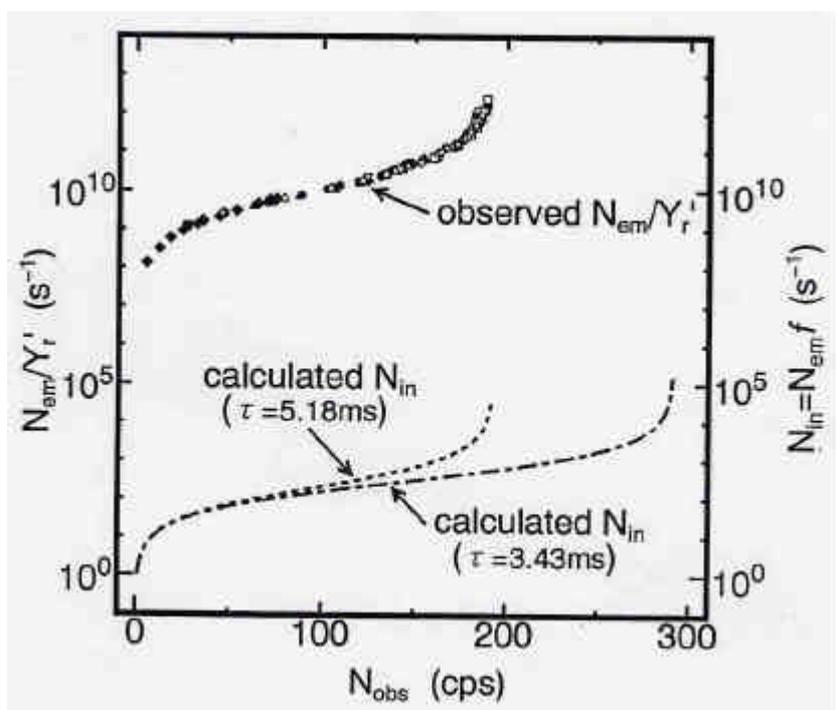


Fig.2.5-3 N_{em}/Y_r' と $N_{in}=N_{em}f$ との関係^[8]

この不感時間内に次の事象が起こった場合でも、その事象に対してカウンターがまったく反応しなければ、パルスの後には常に一定の不感時間が生じることになる。このような場合の、数え落とし補正は、以下のように単純に考えることができる。いま、単位時間に N_{obs} だけのパルスを測定したとする。すると、測定したパルス 1 つ 1 つに対してそのパルスの直後から一定の不感時間が生じるから、単位時間当たりの不感時間の総和は τN_{obs} となる。したがって、単位時間のうち、カウンターがライブ状態にあるのは、 $(1-\tau N_{obs})$ の時間だけである。ところで、 N_{obs} はこのライブタイム中に発生した真の事象の数であるから、単位時間あたりの真の事象の数 N は

$$N = \frac{N_{obs}}{1 - \tau N_{obs}} \quad (2-7)$$

と表わされることになる。

オープンカウンターの不感時間が上記のように、パルス発生後の一定時間だけ生じるとするならば、1秒あたりにカウンターに入射する電子の数 N_{in} は次式で表わされる^{[10], [11]}。

$$N = N_{em} f = \frac{N_{obs}}{1 - \tau N_{obs}} \quad (2-8)$$

ここで、 f は N_{in} と N_{em} の関係を表す係数で、放出光電子のうち空気分子で散乱され、カウンター外へ飛び散った電子を除いた、つまりカウンターに入射した電子の割合である。2.3 項にもその動作原理を記載したが、オープンカウンターは、電子が入射しパルスが発生すると、グリッドの電圧を瞬時に切り替えてクエンチングを行う。 τ が実験に用いられたオープンカウンターのクエンチング時間 3.43ms に等しいと仮定し、 $\tau = 3.43$ を(2-8)式に代入して、 N_{obs} と N_{in} の関係を求めれば Fig.2.5-3 中の一点鎖線のようになる(右軸に対応)。この計算結果によれば、 $N_{obs} = 292\text{cps}$ のとき N_{in} は急激に増大(発散)するはずである。ところが、測定した N_{em}/Y_r は、図示したプロットのように $N_{obs} = 193\text{cps}$ で発散した。

約 100cps にも及ぶ N_{obs} の上限のズレの原因を考えてみよう。(2-8)式より、

N_{in} が無限大となる極限では、 N_{obs} は τ のみの関数として次のように表わすことができる。

$$\lim_{N_{in} \rightarrow \infty} N_{obs} = \lim_{N_{in} \rightarrow \infty} \frac{1}{\frac{1}{N_{in}} + \tau} = \frac{1}{\tau} \quad (2-9)$$

とすれば、 N_{obs} の上限は不感時間の逆数に等しいはずである。 $N_{obs}=193\text{cps}$ を(2-9)に代入すれば、実際の不感時間は 5.28ms と見積もることができ、クエンチング時間の 3.43ms とは異なる値となる。

野口らは、このような不感時間とクエンチング時間とのずれを説明するため、オープンカウンターの電子計数メカニズムを詳細に検討した。その結果を、Fig.2.5-4 に示した“オープンカウンターの計数メカニズム”の概略図にしたがって説明する。試料から放出された電子は、試料表面近傍で、空気中の酸素に付着し、 O_2^- イオンとなる。この O_2^- イオンは試料とサブレッサグリッドとの間に形成される電界によって空気中をドリフトしながらカウンターへ向かう。これらイオンの内、先頭の O_2^- イオンがサブレッサグリッドへ到達する...(a)。サブレッサグリッドを通過してカウンター内に入射した O_2^- イオンは、クエンチンググリッドを経て陽極へ向かい、陽極近傍で放電を起こし、陽極に放電パルスが発生させる...(b)。さて、ここでサブレッサグリッドを通過した O_2^- イオン（電子）が陽極でパルスが発生させるまでの時間を τ_1 と置く。このパルスを検出すると、クエンチンググリッドとサブレッサグリッドの電圧をそれぞれ、 $V_Q=+100\text{V}$ から $V_Q'=+400\text{V}$ へ、また $V_S=+77.6\text{V}$ から $V_S'=-29.3\text{V}$ へと切り替える。そして、クエンチング時間だけこの状態を保持する。ここで、クエンチングに要する時間を τ_2 と置くことにしよう。カウンターの外側、すなわち、試料とサブレッサグリッドの間に残った O_2^- イオンは、クエンチング中はサブレッサグリッドと試料間の電界の向きが逆になるので、試料の方へ押し戻される...(c)。この押し戻された距離 d は次式で与えられる¹⁸⁾。

$$d = -\mu \frac{V_S'}{L} \tau_2 \quad (2-10)$$

ここで、 μ は 1 気圧の空気中における O_2^- イオンの移動度、 V_S' はクエンチング

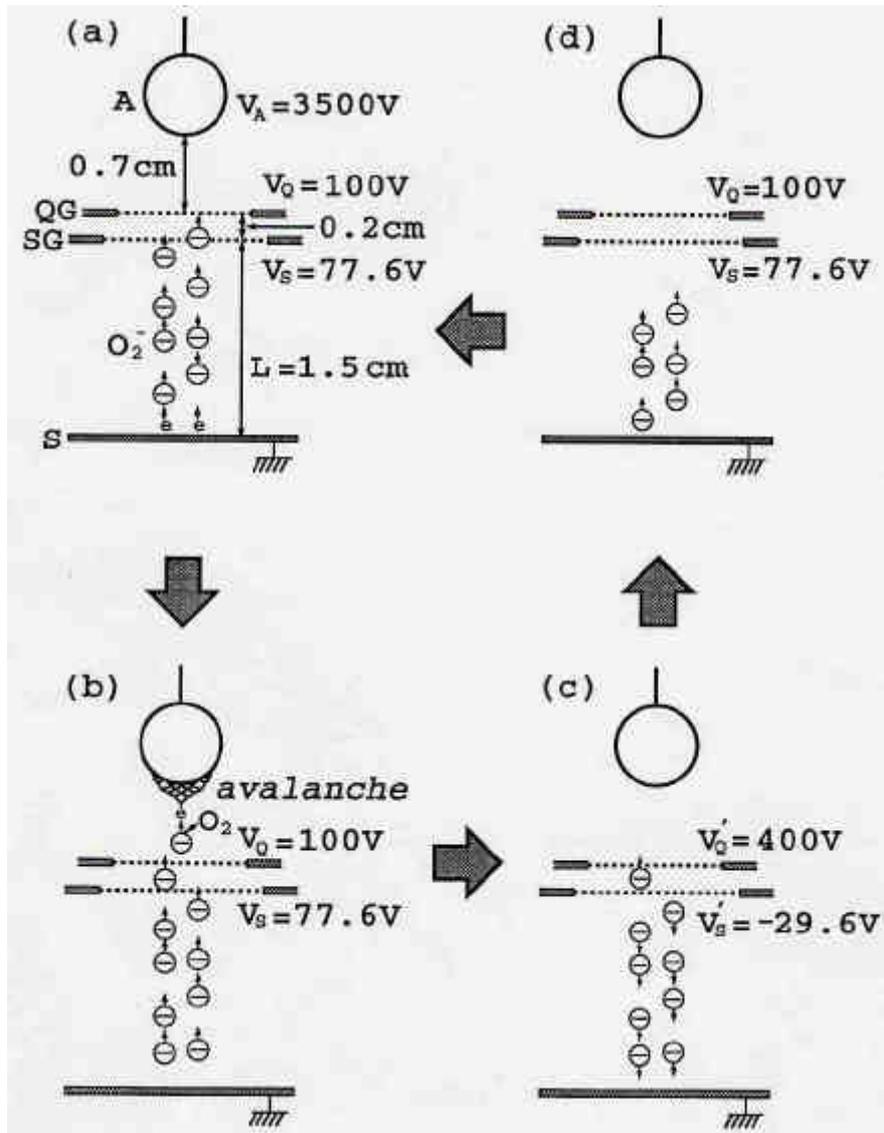


Fig.2.5-4 オープンカウンターの計数メカニズム^[8]

(a) O_2^- イオンの入射、(b) 電子雪崩の発生、

(c) クエンチング開始、(d) クエンチング終了

A: 陽極、QG:クエンチンググリッド、SG: サプレッサグリッド

V_A : 陽極の電圧、 V_Q : クエンチンググリッドの電圧、

V_S : サプレッサグリッドの電圧

中のサプレッサグリッドの電圧、 L は試料とサプレッサグリッド間の距離である。

試料とサプレッサグリッド間に残った O_2^- イオンはクエンチングが終了後サプレッサグリッドの電圧が元に戻ると、再びカウンターに向かって進み始める... (d)。クエンチング時間中に押し戻された O_2^- イオン（電子）が、押し戻された距離を再びカウンターに向かって進むに要する時間を τ_3 とすると、 τ_3 は

$$\tau_3 = \frac{d}{\mu E_L} = - \frac{V_S'}{V_S} \tau_2 \quad (2-11)$$

となる。ここで、 E_L はカウンター動作時の試料とサプレッサグリッド間の電界である。

クエンチング終了後 τ_3 だけの時間をかけてクエンチング開始時の位置まで戻った先頭の O_2^- イオンは、その位置からサプレッサグリッドまでドリフトする時間 τ_4 を経てカウンターへ入射する。試料からの光電子の放出は、時間的にランダムで、かつ確率の小さい現象であるので、電子が放出される時間間隔、そしてその電子がカウンターに入射する時間間隔は、ポアソンの分布に従うものと仮定する。

このポアソン分布は、一般的な統計モデルである 2 項分布を数学的に簡略化したもので、一回の試行につき事象が発生する確率を p 、試行の回数を n とすると、そのうち x 回だけ事象が発生する確率 $P(x)$ は、

$$P(x) = \frac{(pn)^x}{x!} \exp(-pn) \quad (2-12)$$

と表わされる。 pn は事象の平均発生回数であるため、ポアソン分布は、分布の平均値(事象の平均発生率など)だけで統計が記述できるという利点を持つ。

このようなとき τ_4 は入射イオンの平均時間間隔 $1/N_{in}$ に等しくなる。すなわち、

$$\tau_4 = \frac{1}{N_{in}} \quad (2-13)$$

となる。このようにして、新たな O_2^- イオンがカウンターに入射すれば、Fig2.5-4 の(a)-(d)を繰り返しながら電子を計数していく。

以上のようなメカニズムで電子が1つずつ計数されていくなれば、1つのパルスが発生してから次のパルスが発生するまでの平均時間間隔は $(\tau_1+\tau_2+\tau_3+\tau_4)$ と表わされる。したがって、単位時間に計数されるパルス数、すなわち計数率 N_{obs} は、

$$N_{\text{obs}} = \frac{1}{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4} \quad (2-14)$$

となる。(2-14)式を τ_4 について整理し、(2-13)式に代入すると、

$$\frac{1}{N_{\text{obs}}} - (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) = \frac{1}{N_{\text{in}}} \quad (2-15)$$

したがって、 $N_{\text{in}} (= N_{\text{emf}})$ は、

$$N_{\text{in}} = N_{\text{emf}} = \frac{N_{\text{obs}}}{1 - (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) N_{\text{obs}}} \quad (2-16)$$

と表わされる。(2-16)式は、(2-8)式の τ を $(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3)$ で置き換えたものに相当するので、オープンカウンターの不感時間 τ は、パルス発生後の一定時間だけ生じると考える。すると

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 \quad (2-17)$$

もしくは、(2-11)式より、

$$\tau = \tau_1 + \left(1 - \frac{V'_S}{V_S}\right) \tau_2 \quad (2-18)$$

となる。

さらに、野口らは、不感時間が(2-17)式で表わされることを、クエンチング時間 τ_2 を変え、 τ を測定して確かめた^[8]。つまり、(2-18)式が示すように、実験で得られた τ を τ_2 の関数として図示すると、 τ_1 は τ 軸の切片となり、直線の傾きは、 $(1 - V'_S/V_S)$ となることを確認した。そして、その実験結果より τ_1 を、0.45msと見積もった。

さて、 $\tau_1=0.45\text{ms}$, $\tau_2=3.43\text{ms}$ および、 $\tau_3=-(V_S'/V_S)\tau_2=1.30\text{ms}$ を(2-16)式に代入して得られた N_{obs} と $N_{\text{in}} (=N_{\text{em}}f)$ との関係を Fig.2.5-3 に破線で示した。この計算曲線は、ドットで示した実測曲線と極めてよく似た傾向を示した。

ところで、計算値 N_{in} すなわち $N_{\text{em}}f$ を測定値 N_{em}/Y_r' で割ると、 fY_r' が得られる。野口らは、実験結果より fY_r' が N_{obs} の増加とともに減少することを突き止め、 Y_r' は N_{obs} には依存しないので、 f が N_{obs} の関数でなければならないと考えた^[8]。つまり、試料から放出された電子のうちカウンターに入射するものの割合は、 N_{obs} が大きくなるほど減少すると考え、この減少が O_2^- イオンが試料表面からサプレッサグリッドまでドリフトする間に、空気分子によって受ける散乱によるものと説明した。

光電子は、試料表面のうち光が照射されている部分、すなわち光の照射スポット内のみから放出され、放出直後に O_2 分子に付着し、 O_2^- イオンを形成する。したがって、 O_2^- イオンが形成される場所は光電子が放出された場所にほぼ等しく、試料表面の光の照射スポット内とみなすことができる。このようにして形成された O_2^- イオンは、試料表面からサプレッサグリッドまで、1気圧の空气中をドリフトしながらカウンターに入射するため、その間空気分子と何度も衝突し、散乱される。試料表面では光の照射スポット内にのみ分布していた O_2^- イオンはこの散乱で徐々に広がり、その密度は時間とともに減少していく。 O_2^- イオンが試料表面からサプレッサグリッドまでドリフトするのに必要な時間を t とすれば、サプレッサグリッドに到達した O_2^- イオンの密度は次のように表される。

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{T}\right) \quad (2-19)$$

ここで、 n_0 は試料表面での O_2^- イオンの濃度である。また、 T は、空気分子による O_2^- イオンの散乱係数で、照射光のスポット半径を r 、空气中での O_2^- イオンの拡散係数を D_i とすれば、

$$T = \frac{r^2}{D_i} \quad (2-20)$$

と表わされる。もし、 N_{in} と N_{em} の比が $n(t)$ と n_0 の比に等しいならば、(2-19)式より N_{in} と N_{em} の関係は、

$$N_{in} = N_{em} f = N_{em} \exp\left(-\frac{tD_i}{r^2}\right) \quad (2-21)$$

となる。したがって、 f は、

$$f = \exp\left(-\frac{tD_i}{r^2}\right) \quad (2-22)$$

と表わされる。

上記オープンカウンターの動作機構を用いて、野口らは O_2^- イオンが試料表面からサプレッサグリッドまでドリフトするのに要する時間 t を、次式で表した^[8]。

$$t = \frac{L}{\mu E_L \{1 - (\tau_2 + \tau_3) N_{obs}\}} \quad (2-23)$$

この(2-23)式を(2-22)式に代入すれば、

$$f = \exp\left[-\frac{LD_i}{r^2 \mu E_L \{1 - (\tau_2 + \tau_3) N_{obs}\}}\right] \quad (2-24)$$

の関係が得られ、 f を N_{obs} の関数として記述できる。そして、(2-24)式を(2-16)式に代入し、整理すれば、散乱の効果をも考慮した N_{em} と N_{obs} との関係が次式のように得られる。

$$N_{em} = \frac{N_{obs}}{1 - (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) N_{obs}} \exp\left[\frac{LD_i}{r^2 \mu E_L \{1 - (\tau_2 + \tau_3) N_{obs}\}}\right] \quad (2-25)$$

このようにして得られた、 N_{em} と N_{obs} の関係を、実測した N_{em}/Y_r' と N_{obs} との関係と比較する。(2-25)式の両辺を Y_r' で割り、それを Fig.2.5-3 中の実測 N_{em}/Y_r' と最小二乗法でフィッティングして、 Y_r' を決定した。 $\tau_1=4.5 \times 10^{-4}$ s、 $\tau_2=3.43 \times 10^{-3}$ s、 $\tau_3=1.30 \times 10^{-3}$ s、 $L=1.5$ cm、 $\mu=2.0$ cm²/V/s^[12]、 $E_L=51.7$ V/cm、 $r=5.0 \times 10^{-2}$ cm、 $D_i=4.34 \times 10^{-2}$ cm²/s^[13]を(2-25)式に代入すると、 Y_r' は 3.47×10^{-8} となった。この値を実測値の N_{em}/Y_r' にかけて N_{em} を求め、その値と(2-25)式で求めた N_{em} を N_{obs}

に対して図示したものが Fig.2.5-5 である。黒点が実測値から求めた N_{em} を、実線が計算値を示す。この図から、実測 N_{obs} の全ての領域にわたって、 N_{em} の実測値と計算値が一致する事がわかる。この範囲は $1s^{-1}$ から 10^5s^{-1} までの N_{em} に相当する。したがって、以上述べた電子計数メカニズムおよび散乱の効果を考慮した(2-25)式の数え落とし補正は、全領域に対して、十分妥当であると結論できる。

なお、1996年には、長島らが、二重円筒型オープンカウンターの動作原理を詳細に検討し、(2-25)式を用いた数え落とし補正が妥当であることを検証した^[7]。

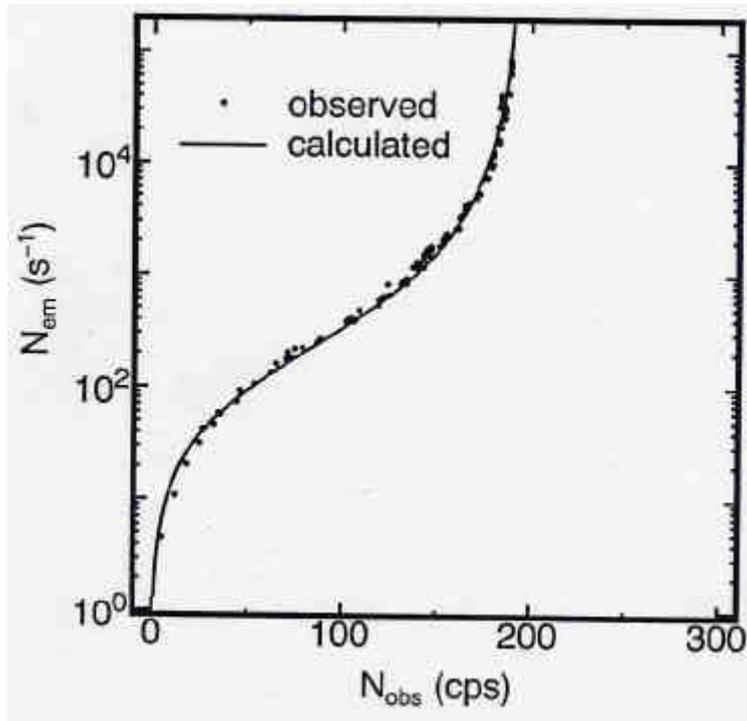


Fig.2.5-5 N_{em} の実測値と計算値の比較^[8]

第 2 章の参考文献

- [1] たとえば、 T. Smith, J. Appl. Phys. 46 (1975) 1553.
- [2] J. Kramer, Z. Phys. 125 (1949) 739.
- [3] 宇田応之，桐畑文明，特許 1234703 (出願 1979).
- [4] H.Kirihata, and M.Uda, Rev. Sci. Instrum. 52 (1981) 68.
- [5] M.Uda, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 284.
- [6] 宇田応之，特許 3481031 (出願 1996)
- [7] S. Nagashima, T. Tsunekawa, N. Shiroguchi, H. Zenba, M. Uda, Nucl. Instr. Meth. A373 (1996) 148.
- [8] T. Noguch, S. Nagashima and M. Uda, Nucl. Instr. Meth. A342 (1994) 521.
- [9] C.N.Berglund and W.E.Spicer, Phys. Rev. 136 (1964) A1030.
- [10] G.F.Knoll, in Radiation Detection and Measurement (John Wiley & Sons, New York, 1989) p.120
- [11] J.W.Müller, Nucl. Instrum. and Meth. 112 (1973) 47.
- [12] Y. Gosho and A. Harada, J. Phys. D16 (1983) 1047.
- [13] A. von Engel, in Ionized Gases (Oxford University Press, London, 1965) p.140.

第3章 大気中光電子分光法 - オープンカウンターの応用 -

本章では、大気中光電子分光法の概要と、その測定結果から仕事関数、表面皮膜の膜厚および電子状態密度の求め方とその原理を説明する。

3.1 大気中光電子分光法の概要

オープンカウンターには数多くの応用例がある。この中でも特に、大気中光電子分光法 (Photoelectron spectroscopy in Air ; PESA 法) は様々な分野で利用されている。この PESA 法は、物質に光を照射した時に放出される光電子を、オープンカウンターを用いて計数する事により、大気にさらされた物質表面の電子状態を直接測定する方法である。Fig.3.1-1 に、PESA 装置の概略図を示す。重水素ランプから放射された紫外線は、分光器により単色化され、試料表面を照射する。この照射光のエネルギーを、3.40-6.20eV (200-365nm)の範囲でステップ状にスキャン(大きく)する。照射光のエネルギーが試料の仕事関数を超えると、試料表面から光電子が大気中に放出される。この光電子をオープンカウンターで計数する。計数値はカウンターへの入射電子数なので、カウンター不感時間中の数え落とし分を補正し、この補正値を測定時間で割って計数率を求める。このような手順で求められた測定値、すなわち照射光エネルギー毎の計数率を、測定目的に応じてパーソナルコンピューターで加工した後、ディスプレイに表示する。

PESA 法は通常の光電子分光法のように、試料を真空中や特殊なガス中に設置するのではなく、大気中に置かれたままの実表面を非接触、非破壊で測定する。また、真空中や特殊ガス中では測定困難な、比較的大きな試料や粉体などでも測定できる。さらには、オープンカウンターは、非常に高感度で電子を検出できるため、微弱な紫外線(数 nW/cm² から数 μW/cm²)を試料に照射するだけで、光電子を測定できる。したがって、PESA 法での測定中、試料の表面状態を変化させたり、帯電させたりする事は極めて少ない。測定値からは、試料の仕事関数、イオン化ポテンシャル、表面皮膜の膜厚、さらには、価電子帯

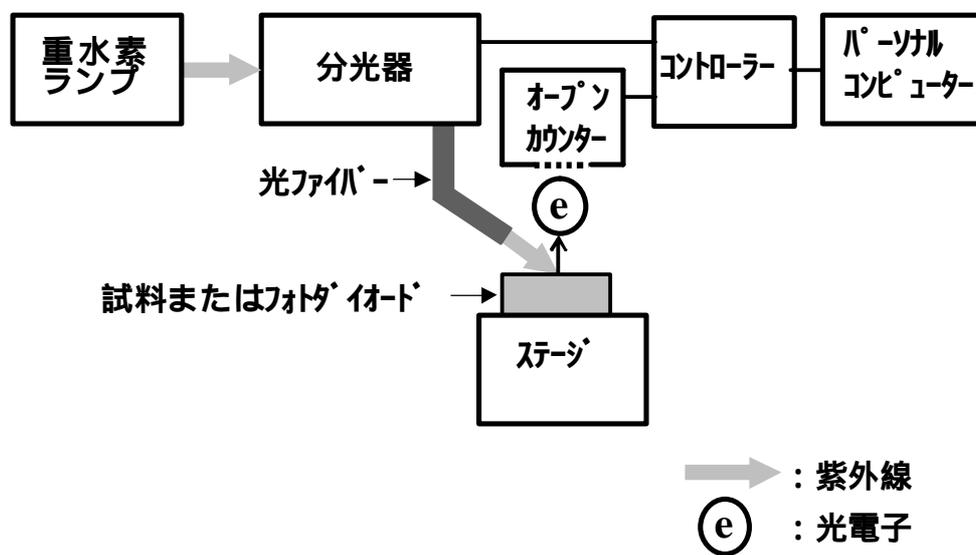


Fig.3.1-1 大気中光電子分光法

(Photoelectron Spectroscopy in Air ; PESA)の説明図

あるいはフェルミ準位近傍の状態密度をも見積もることができる。

3.2 仕事関数とイオン化ポテンシャルの測定原理

仕事関数やイオン化ポテンシャルは、固体表面の電子状態の指標であり、接触界面における電子移動、表面における化学反応、触媒反応、電子放出などに深い関係を持つ量である。PESA 法によって、仕事関数やイオン化ポテンシャルを測定するには、光電子放出のしきい値エネルギーを見積もればよい。

仕事関数は、金属、半導体表面から 1 個の電子を表面のすぐ外側に取り出すのに必要な、最小のエネルギーと定義される。この仕事関数は、金属、半導体、絶縁体全てに対して、真空のポテンシャル（真空準位）とフェルミ準位とのエネルギー差とも定義される^[1]。Fig.3.2-1 に金属、半導体および一般の物質のエネルギー準位図と仕事関数、イオン化ポテンシャルとの関係を示す。

イオン化ポテンシャルは、ある注目する原子軌道または分子軌道から電子を無限遠まで移動させるに必要なエネルギーと定義されている。言い換えると、真空準位と注目する軌道とのエネルギー差である。大気中光電子分光法が用いられる主な分野、すなわち、エレクトロニクス、化学合成、触媒などの分野では、最高被占分子軌道（Highest occupied molecular orbital; HOMO）の電子状態の理解が最も重要である。そのため、HOMO のイオン化ポテンシャル、つまり第 1 イオン化ポテンシャルを単にイオン化ポテンシャルと定義する事が通例となっている。これに習い、本論文中でもこの定義を用いる。

温度が 0K のとき、金属や半導体内の電子は、価電子帯（Fig.3.2-1 では、斜線で示された領域）の最上端軌道のエネルギーより高いエネルギーを持つ軌道には存在し得ない。したがって、価電子帯最上端軌道は HOMO であり、その軌道と真空準位とのエネルギー差がイオン化ポテンシャルである。ただし、金属では、HOMO とフェルミ準位が重なるため、このイオン化ポテンシャルは仕事関数でもある。

光電子放出のしきい値エネルギーを求める時には、PESA の測定値を Fig.3.2-2 に示す光電子スペクトルの形に整理しておくると便利である。この図の横軸は照

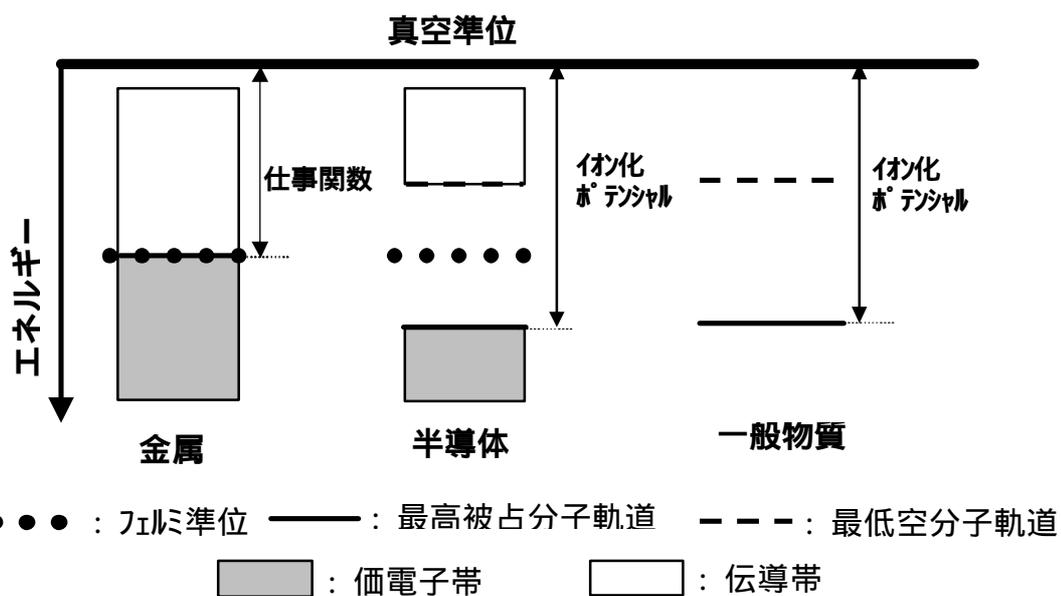


Fig.3.2-1 金属、半導体および一般物質のエネルギー準位図と仕事関数、イオン化ポテンシャルとの関係。

仕事関数は真空準位とフェルミ準位とのエネルギー差である。一方、第1イオン化ポテンシャルは真空準位と最高被占分子軌道とのエネルギー差である。電磁波で、真空準位よりエネルギーの高い軌道へ励起した電子を光電子と呼ぶ。したがって、光電子放出のしきい値エネルギーが第1イオン化ポテンシャルとなる。金属は価電子帯と伝導帯とが重なっているため、最高被占分子軌道と最低空分子軌道およびフェルミ準位とは同じである。そのため、仕事関数と第1イオン化ポテンシャルとは同じ値となる。

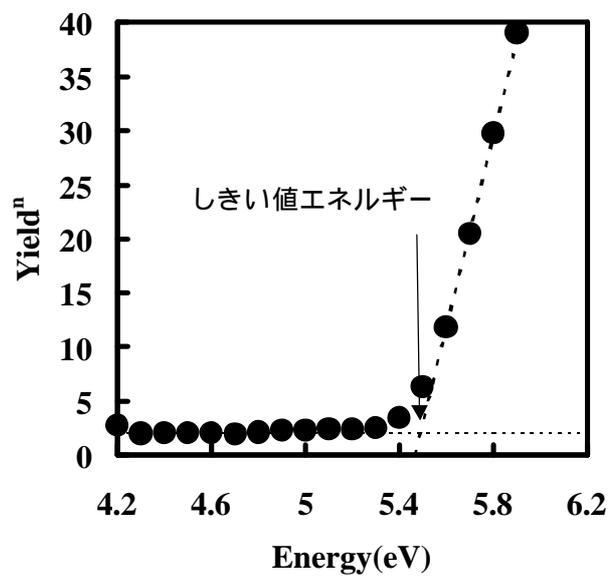


Fig.3.2-2 PESA で測定した光電子スペクトル

この図の横軸は照射光のエネルギーで、縦軸は光電子収率の n 乗である。バックグラウンド..... と光電子収率 ---- との交点のエネルギーからしきい値を求める。

射光のエネルギー、縦軸は光電子収率 (Yield) の n 乗である。光電子収率とは、試料に照射した光子 1 個当たりの光電子の放出数である。ここで、光電子放出しきい値エネルギーは光電子収率とバックグラウンドとの交点のエネルギーから求める。しきい値エネルギーの測定の際は、まず照射光のエネルギー毎の計数率を測定し、次いで光電子測定時に試料が置かれていた位置にフォトダイオードなどの光量測定装置を置き、照射光のエネルギー毎の光子数を測定する。そして、この測定光子数で測定光電子数を割れば、光電子収率が得られる。

光電子収率と照射光エネルギーとの関係は直線にはならない。そこで、しきい値エネルギーを求めるためには、光電子スペクトルの縦軸を光電子収率の n 乗にする。ここで、 n は一般に 1 以下の数で、金属の場合 $1/2$ 、半導体の場合、 $1/3$ を用いることが多い^{[2], [3], [4]}。

固体内電子は、光の照射を受けると、その電子が最初にいた軌道より、照射された光子のエネルギー分だけ高い、新しい軌道へとある確率で励起される。この励起後の軌道が、真空準位より高いエネルギーを持つ場合にのみ、この励起電子は固体表面から外に飛び出すことができる。したがって、照射光のエネルギーをしだいに大きくしていくと、あるエネルギーから光電子が放出され始める。このしきい値エネルギーが真空準位と HOMO とのエネルギー差、すなわちイオン化ポテンシャルに他ならない。金属学やエレクトロニクス分野では、仕事関数と言った方がイオン化ポテンシャルというより通りが良い。また、ディスプレイなどの透明電極として用いられる ITO (Indium tin oxide) は、 n 型の酸化物半導体でフェルミ準位はドナー準位と一致する^[1]。PESA は、ITO のドナー準位から励起・放出される光電子を計数するので、光電子放出しきい値エネルギーは仕事関数に外ならない。そこで本論文でも試料が金属、または ITO の場合は、しきい値エネルギーから見積もられる値を仕事関数と呼ぶことにする。

3.3 表面皮膜の膜厚測定原理

PESA 法で測定された光電子の計数率から、酸化皮膜、膜状の微量汚染物質、潤滑油膜など、金属や半導体表面に形成された、厚さが百 nm 以下の極薄皮膜の膜厚を見積もることができる。Fig.3.3-1 にシリコン表面に形成された酸化膜の厚さと光電子計数率との関係^[5]を示す。この図の横軸は ESCA () および Ellipsometry () 法を用いて見積もった酸化膜厚、縦軸は紫外線を照射したときに試料から放出された光電子を、オープンカウンターで測定した計数率の対数である。この図から、単分子層から 100 nm 程度までの膜厚測定には十分な直線性があることが分かる。下地のシリコンから放出された光電子は酸化膜中で散乱される。このため、酸化膜を通過中に電子の数は減少する。照射光のエネルギーが酸化膜の仕事関数より小さく、シリコンのそれより大きいとき、光電子は下地のシリコンからは放出されるが、酸化膜からは放出されない。このとき試料表面から放出された電子数 N は (3-1)式で表わすことができる。

$$\frac{dN}{dx} = -\frac{1}{\lambda} N, \quad (3-1)$$

この式中、 x は酸化膜厚、 λ は光電子の酸化膜中での平均自由行程である。膜厚が 0nm のときにシリコンから放出される光電子数 $N(0)$ と下地シリコンからの放出された光電子数 N_0 が等しい、つまり、

$$N(0) = N_0 \quad (3-2)$$

と仮定する。(3-2)式を境界条件として(3-1)式を解くと、酸化膜厚が d のとき、試料表面から放出された電子数 N は

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \quad (3-3)$$

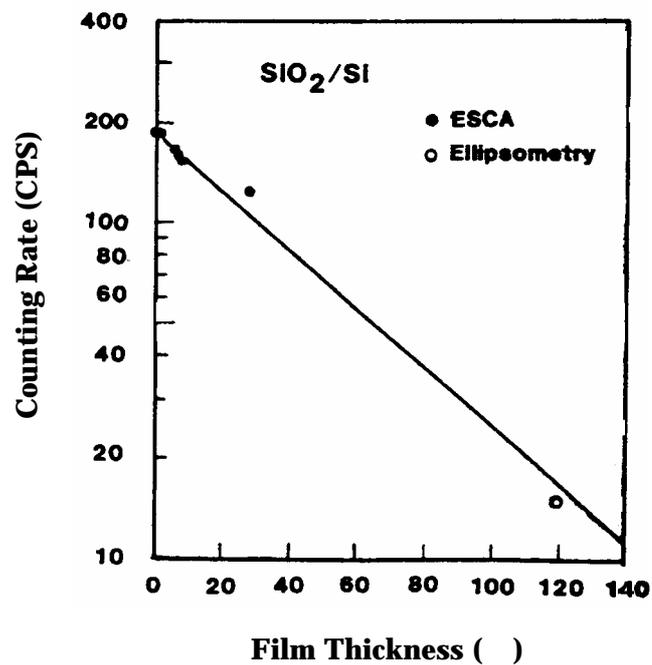


Fig.3.3-1 シリコンの酸化膜厚と光電子の計数率との関係^[5]

横軸は ESCA () および Ellipsometry () を用いて測定した酸化膜の膜厚、縦軸は紫外線を照射したときに試料から放出された光電子を、オープンカウンターで測定した計数率。

となる。したがって、 N_0 と λ が d によらず一定の場合、 d と N の対数は直線関係を示す。上記条件を満たすよう照射光のエネルギーを選べば、測定電子数から酸化膜の膜厚を数秒程度の測定で容易に見積もることができる。

3.4 状態密度の測定原理

フェルミ準位近傍の状態密度(Density of state; DOS)は、電気伝導、化学反応、触媒作用、電子放出現象、表面の原子構造などに関係する大変重要な量である。UPS(Ultraviolet-ray photoelectron spectroscopy)などの光電子分光法は、電子アナライザーを用いて光電子のエネルギーを分光する。そのため、そのエネルギー分解能はせいぜい 0.1eV 程度である。これに対して、PESA 法では試料に照射する光を、回折格子型モノクロメーターを通して分光するため、0.01eV のエネルギー分解能を持つ。したがって、PESA 法は極めて詳細に DOS を測定できる方法である。

光電子収率 Y と状態密度 D との関係は、照射光子のエネルギーを E とすれば、(3-2)式で表すことができる。

$$Y(E)=\int\sigma(E)D(E)dE \quad (3-2)$$

ここで、 σ はイオン化断面積で、照射光のエネルギー変化が数 eV 程度と狭い場合には、イオン化断面積は励起エネルギー E とは無関係に、ほぼ一定と見做すことができる。このようなとき、光電子収率を照射光子のエネルギーで微分すれば DOS が得られる。したがって、PESA 法で測定した光電子スペクトルの強度を、照射光子のエネルギーで微分すれば、DOS のエネルギー分布が求まる。Fig.3.4-1 にはアルミニウム板の DOS の測定例^[6]を示す。この図の縦軸は、PESA 法で求めた DOS、横軸は照射光子のエネルギー、すなわち、真空準位(Vacuum level; V.L.)を基準にしたときの、分子軌道の結合エネルギーである。この測定では、アルミニウム板表面をナイフで削って、酸化膜を取り除き、その直後から 24 時間経過するまでの DOS の変化を観察した。なお、この結果

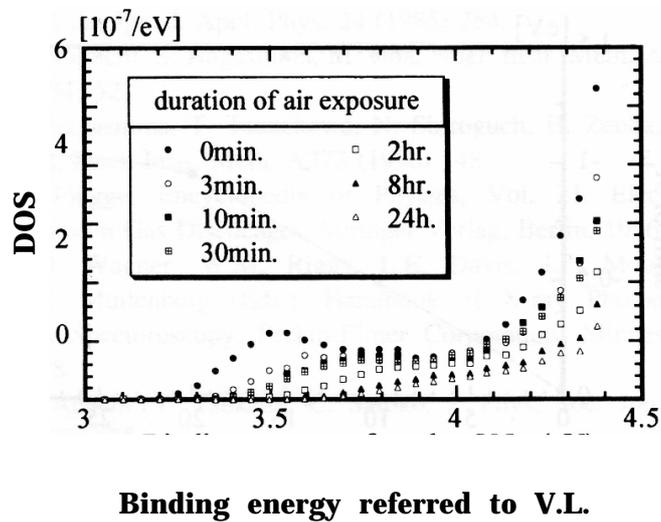


Fig.3.4-1 ナイフで削ったアルミニウム板の状態密度^[6]

縦軸は状態密度 (Density of state; DOS)、横軸は照射光のエネルギー、すなわち、真空準位 (Vacuum level; V.L.) を基準とした分子軌道の結合エネルギー。

を分子軌道計算法を用いて解析することにより、大気中での、酸化膜除去直後から始まる初期酸化過程を、電子論的に明らかにすることができた。

第 3 章の参考文献

- [1] 塚田 捷, 仕事関数, p.42 (共立出版, 1985) .
- [2] R.H.Fowler, Phys. Rev. 38 (1931) 45.
- [3] E.O.Kane, Phys. Rev.127 (1962) 131.
- [4] G. W. Gobeli and F.G.Allen, Phys. Rev.127 (1962) 141.
- [5] M.Uda, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 284.
- [6] M.Uda, Y.Nakagawa, T.Yamamoto, M.Kawasaki, A.Nakamura, T.Saito, and K.Hirose, J. Electron. Spectrosc. and Related Phenom. 88-91 (1998) 767.

第4章 普及型オープンカウンターの製作と用途開拓

本章では、筆者が製作した普及型オープンカウンターとそれを搭載した AC-1 型大気中光電子分光装置、および普及型二重円筒型オープンカウンターとそれを搭載した AC-2 型大気中光電子分光装置について説明する。また、これらの用途開拓状況もあわせて説明する。

4.1 普及型オープンカウンターと大気中光電子分光装置の変遷

オープンカウンターのプロトタイプ機は、1979年までに宇田と桐畑により完成された。その後、オープンカウンターの技術は、理研計器(株)に移転され、当時理研計器(株)の研究者であった白橋らは、普及型オープンカウンターを作製した。一方、筆者は、宇田の指導の下で、1985年プロトタイプ機を用いて研究を開始し、1986年に理研計器(株)に入社した。ちょうどこの年、理研計器(株)は普及型のオープンカウンターを搭載した大気中光電子分光装置「表面分析装置 AC-1」を市販しはじめた。発売当初の AC-1 のカタログを Fig.4.1-1 に示す。ただし、このタイプの装置は、試作1号機と位置づけられ、実際には販売されなかった。理由は、装置が複数のユニットに分かれていた事にある。試作1号機の測定部とパーソナルコンピューターの写真を Fig.4.1-2 に、制御部の写真を Fig.4.1-3 に示す。測定部は、制御部の各ユニット、すなわち、オープンカウンター制御部、ランプ電源、本体制御部、電源、およびステージドライバーそれぞれを、背面から多数のケーブルで接続している。そのため、外部ノイズの影響を受けやすく、装置動作が不安定で、量産にはむかなかった。また、装置の構成を良く知らないユーザーにとって、配線の接続が難しいという欠点もあった。そこで、筆者も参画して1体型の装置を作製した。この新型 AC-1 のカタログを Fig.4.1-4 に示す。この装置は、翌1987年から販売された。その後も、普及型オープンカウンターと AC-1 には、回路部などに多数の小さな改良が加えられ、より安定に動作するよう改良され、生産も安定していった。また、ソフトウェアも用途に合わせて改良されていった。AC-1 はハードディスクの潤滑

大気中・非接触・非破壊でオングストロームの測定が可能

理研 表面分析装置 AC-1型



*サンプルの測定について———当社では既にサンプル測定を実施しております。
測定費の引は別途様子を。

概要

この装置は紫外線照射による光電子を大気中で計数し、サンプルの表面状態を分析する装置です。この装置の検出装置には、大気中で光電子を1個ずつ計数する事ができる「超高エネルギー電子計数装置」(理化学研究所特許品)を用いています。

特長

- 1 大気雰囲気中において非接触、非破壊でサンプル表面の分析を行う事が出来ます。
- 2 測定は直接測定であり、遠隔測定も可能です。
- 3 検知部は極めて微弱な紫外線で光電子を計数できるので、サンプルの表面状態を変化させません。
- 4 光の励起エネルギーを可変する事ができるので、エネルギーに応じた特性(仕事関数等)を測定する事が出来ます。
- 5 サンプルの極表面の数Å～数百Åの深層や汚染を測定する事が出来ます。

対象と用途

| 対 象 | 用 途 |
|----------------------------|-----------------------------|
| 0.1eV以下の紫外線で光電子計数可能なサンプル | ●仕事関数の測定 (70eV以下、真空中の測定) |
| ●金属 (銅、金、白金、白金-パラジウム合金) | ●線径の測定 (酸化銅、酸化銀) |
| ●半導体 (シリコン、ゲルマニウム、シリコン) | ●汚染の測定 (シリコン半導体の付着、汚染) |
| ●有機物 (燃料、油脂、有機溶媒) | ●傷やひび割れの測定 |
| ●酸化物 | ●電子の測定 |
| 0.1eV以下の紫外線で光電子計数可能なサンプル | ●汚染の測定 (付着物、吸着物等) |
| ●セラミックス | |

原理

紫外線をサンプル表面に照射すると、サンプル内部の電子は光電効果により励起されて大気中に飛び出します。この飛び出した電子は表面の状態や成分の励起エネルギーによって変化します。この電子数を「超高エネルギー電子計数装置」を用いて計数し、測定する事によりサンプル表面の分析を行います。
*「超高エネルギー電子計数装置」は、超高電圧を用いて1個の電子も1個1個に計数検出し、電子を計数する装置です。

理研計器株式会社

Fig.4.1-1 販売当初の表面分析装置 AC-1 のカタログ (1986年)

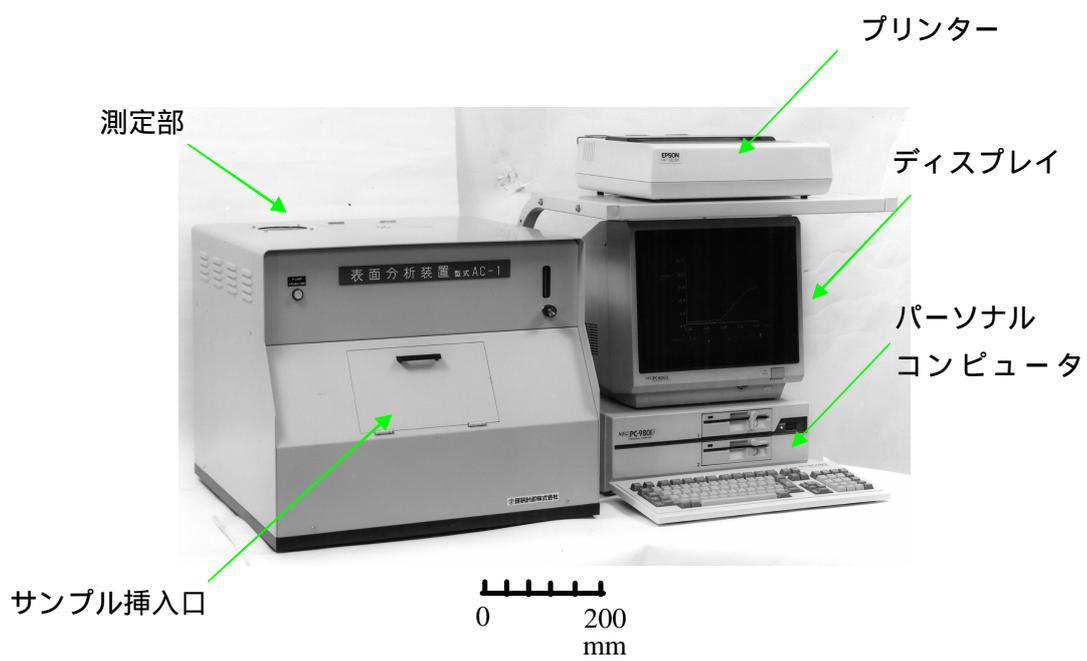


Fig.4.1-2 AC-1 試作 1 号機の測定部と操作用
パーソナルコンピュータの外観写真

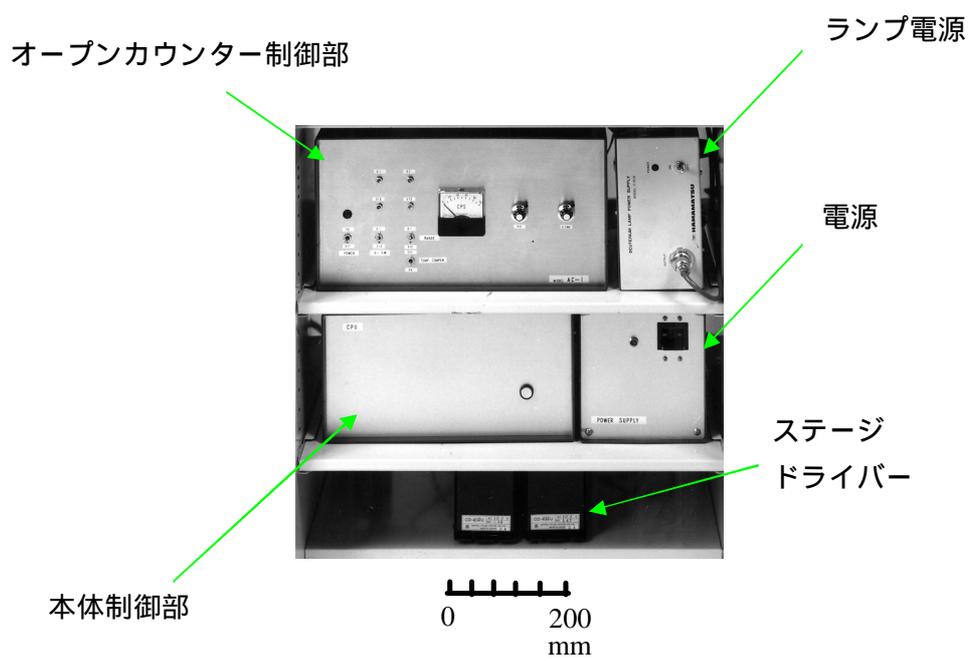


Fig.4.1-3 AC-1 試作 1 号機の制御部の外観写真

理研 表面分析装置 AC-1型

PCS-1008B

—大気中紫外線光電子分析装置：a-UPA—

低エネルギー電子銃方式（理化学研究所開発品）

PAT_NO. 1234703

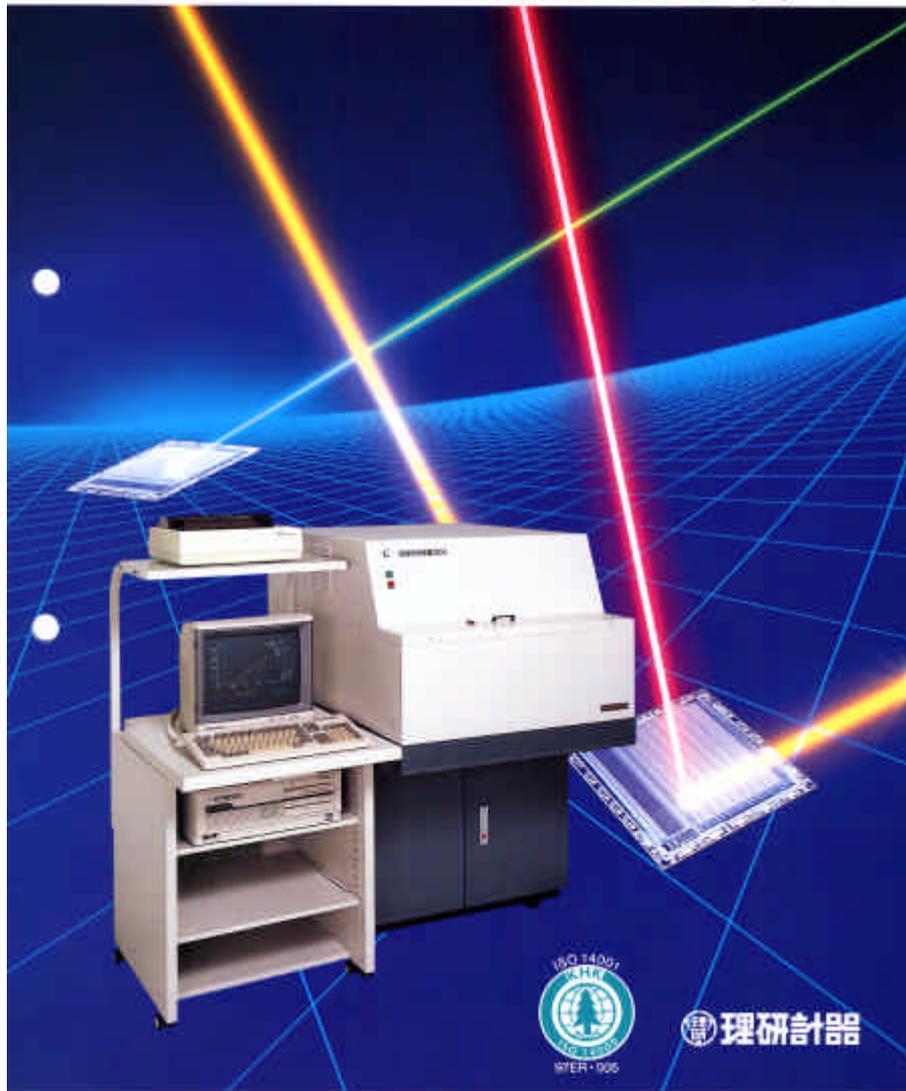


Fig.4.1-4 表面分析装置AC-1のカタログ(1987年)

膜厚測定と電子写真材料のイオン化ポテンシャル測定を中心に利用され、約 100 台が販売された。

1996 年に、宇田により二重円筒型オープンカウンターが発明されたが、このカウンターも理研計器(株)へ技術移転された。そして、1999 年に二重円筒型オープンカウンターを搭載した大気中光電子分光装置 AC-2 が市販された。Fig.4.1-5 にそのカタログを示す。AC-2 は有機 EL 材料のイオン化ポテンシャルの測定を中心に利用され、現在までに 50 台が市中に出回っている。そして、このうち 10 台が海外で稼働している。

4.2 普及型オープンカウンターと AC-1 型大気中光電子分光装置

ループ型陽極を持つ普及型オープンカウンターの写真を Fig.4.2-1 に示す。カウンターの全長は 200mm、重さは 900g である。このカウンターは円筒状のカウンター部と直方体状のプリアンプ部とから構成されている。カウンター部の長さは、85mm、直径は 50mm であり、プリアンプ部の長さは 115mm、幅 70mm、奥 70mm である。カウンター部の断面図を Fig.4.2-2 に示す。カウンター先端の 1/4 の空間にはオープンカウンターの主要部品、すなわち、ループ状陽極、クエンチンググリッド、サプレッサグリッドが収納されている。そして、その他の 3/4 はすべて、テフロン製の絶縁部品が収納されている。なぜなら、このタイプのオープンカウンターは動作時の陽極電圧が高いため、高電圧部の絶縁性を高めて、電流リークによるノイズの発生を防ごうとしたためである。また、プリアンプ内の回路の一部にも、高電圧が印加されているが、この高電圧で発生する電流リークを防ぐためにも、回路とケース間の絶縁性を高めるため、空間を広く取ってある。以上の結果、プリアンプ部は必要以上に大きくなってしまっている。

つぎに、AC-1 型大気中光電子分光装置を説明する。Fig.4.2-3 に量産型 AC-1 の外観写真を、Fig.4.2-4 にその電源部ならびに制御部の写真を示す。量産型は試作 1 号機の欠点を克服するため、1 体型とした。大きさは、幅 780mm、高さ 1,230mm、奥行き 1,000mm、重さ 200kg である。Fig.4.2-5 に AC-1 のプ



～大気中で手軽にできる光電子分光～

光電子分光装置

MODEL AC-2

低エネルギー電子計数方式
(財理化学研究所開発品 PAT.No.1234703)

- 大気中で測定を行うため、比較的大きなサンプル (Max50mm角) や粉体もそのまま測定できます
- 光電子のため分子レベルの表面皮膜の情報を検知できます
- 仕事関数、イオン化ポテンシャルも5分で測定できます

ISO 14001
 97ER-005

理研計器

Fig.4.1-5 光電子分光装置 AC-2 のカタログ(1999年)

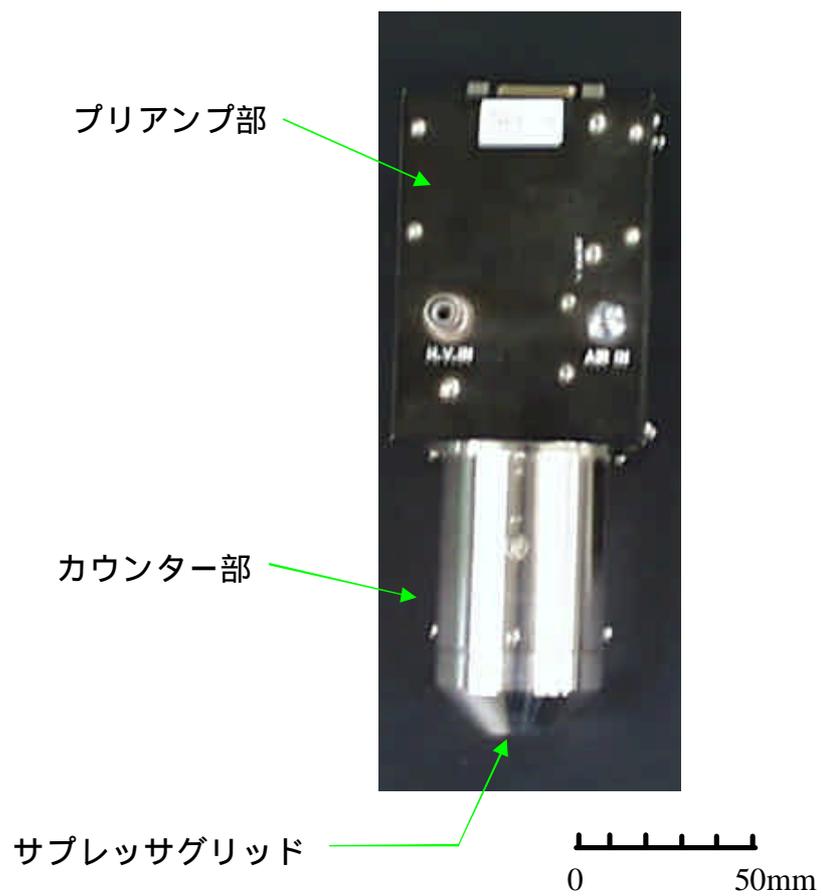


Fig.4.2-1 普及型オープンカウンターの外観写真

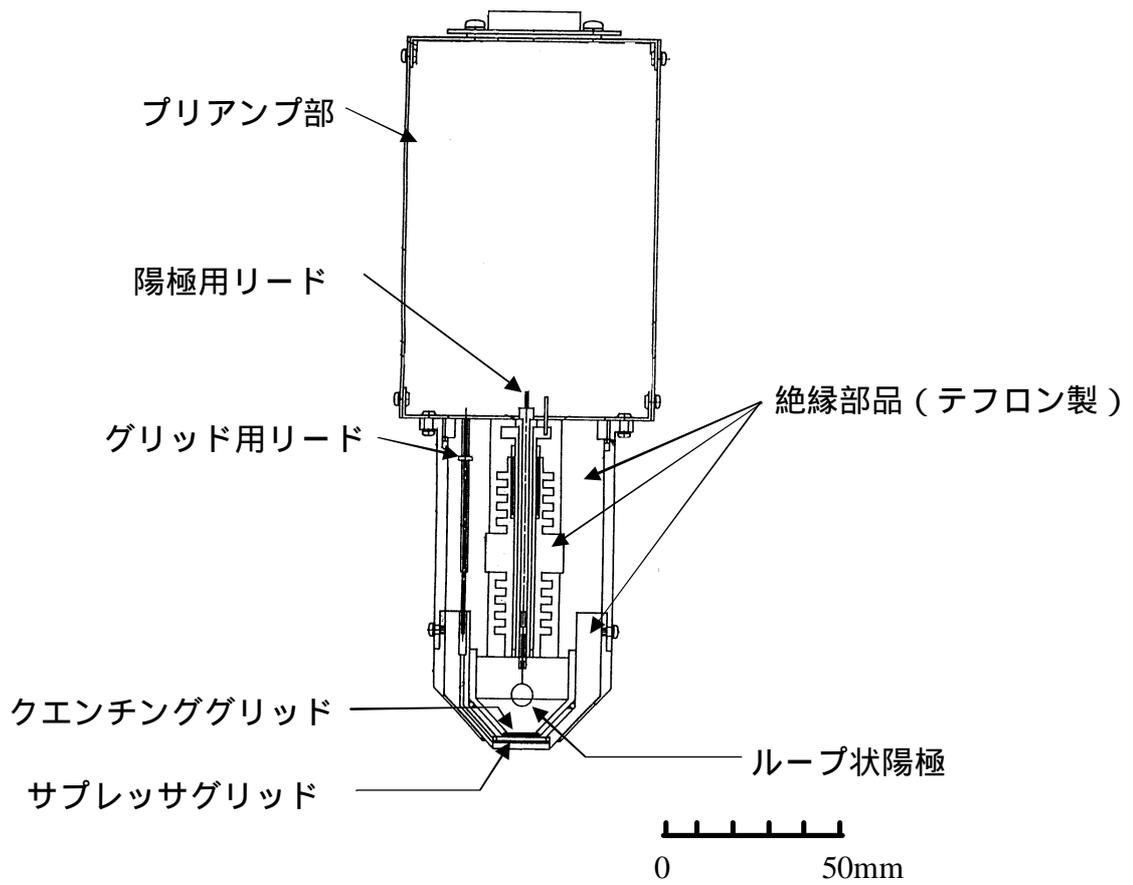


Fig.4.2-2 普及型オープンカウンターの断面図

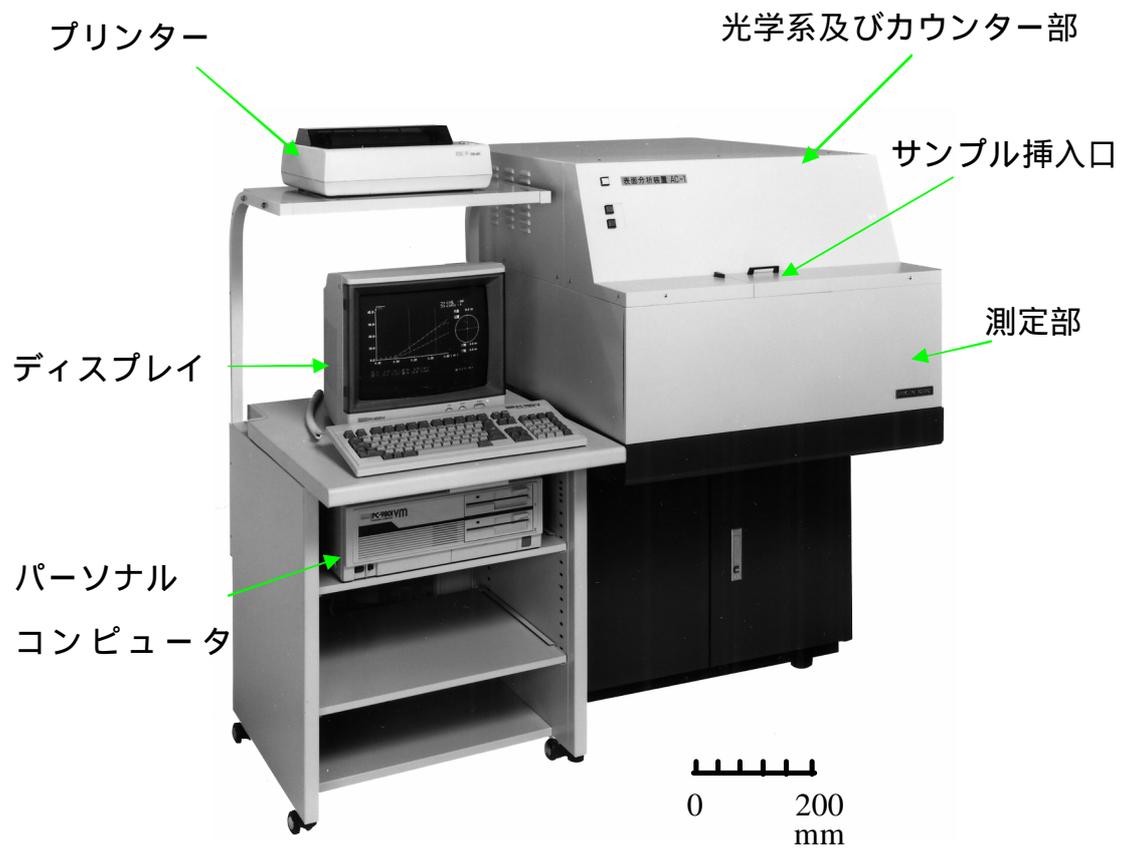


Fig.4.2-3 AC-1 の外観写真



Fig.4.2-4 AC-1 の電源部ならびに制御部

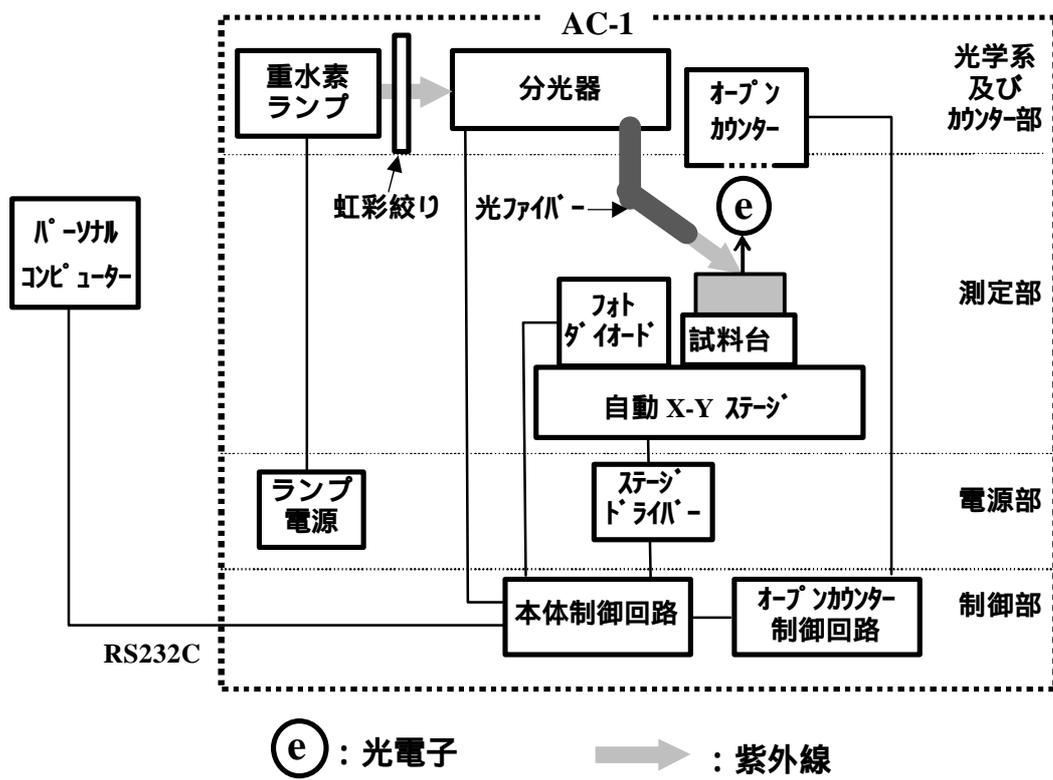


Fig.4.2-5 AC-1のブロック線図

ロック線図を示す。本体最上部の光学系およびカウンター部には、重水素ランプ、分光器などの光学系とオープンカウンターとが収納されている。試料は“測定部”内の自動 X-Y ステージ上に設置され、カウンター直下まで運ばれてから測定に供される。また、自動 X-Y ステージ上には照射光子数測定用のフォトダイオードが設置されていて、光子数測定時には、自動的に検知器直下まで移動させる。本体最下部には、ランプ電源とステージドライバーを収納する“電源部”、ならびにオープンカウンターの制御部と本体の制御部とを一体化した“制御部”も収納されている。接続ケーブルも全て筐体内に配線されている。この改良により、AC-1 は、外部ノイズに強くなり、その動作は安定化した。また、RS232C ケーブルで、AC-1 とパーソナルコンピューターとを接続するだけで、装置は使用可能な状態になった。なお、AC-1 の大きさは、真空を用いた光電子分光装置と比較すると非常に小さい。Table.4.1-1 にその主な仕様を示す。

Table.4.1-1 標準型 AC-1 の主な仕様

| | |
|------------|---------------------------------------|
| 紫外線ランプ | 重水素ランプ |
| 分光器 | グレーティングモノクロメーター |
| 照射光エネルギー範囲 | 3.40-6.20eV |
| 照射光サイズ | 2×2mm 角 |
| 最大サンプル形状 | 150mm 角、厚さ 15mm |
| 電源 | AC100V 50/60Hz 6.4A(通常時) 13A(ステージ移動時) |
| 設置場所の温湿度 | 15-35 、60%RH 以下 |

AC-1 の紫外線ランプには重水素ランプを用いた。ランプから放射される紫外線は、虹彩絞りを通した後、分光器に入射させる。なお、光電子収率が高く、したがって、少量の光子照射でも光電子の測定が可能な試料の測定には、使用者は、この虹彩絞りを手動で調節して、照射光子数を減らすこともできる。分光器には、焦点距離 100mm のグレーティングモノクロメーターを用いた。照射光のエネルギーは 3.40eV から 6.20eV まで可変である。分光器を出た紫外線は 43 本の溶融石英製光ファイバー（コア径 200 μ m）を 1mm×2mm

に束ねた、いわゆる“バンドル型光ファイバー”を通して試料表面を集光照射した。集光レンズの材質は合成石英である。なお、この紫外線は30°の角度で試料表面を照射するため、集光照射光のサイズは2mm×2mmとなった。標準型のステージの大きさは150mm×150mmである。これは5 inchのウエハーを測定できるための大きさである。なお、試料の厚さは15mmまで測定可能である。

AC-1の操作はパーソナルコンピュータで行われる。プログラム言語はn88basicを用いた。AC-1には仕事関数・イオン化ポテンシャル測定用と膜厚測定用のプログラムが標準装備され、簡単な測定条件を入力しさえすれば、測定が自動的に開始されるよう設計した。ユーザーは測定したい照射光のエネルギー範囲を入力して、“測定ボタン”を押すと、自動制御されているモノクロメーターは、目的の波長の光だけを透過させ、照射光の波長が試料の仕事関数より大きくなると、試料表面から光電子が放出されて、普及型オープンカウンターにより計数される仕組みになっている。カウント数はパーソナルコンピュータにより自動的に補正（数え落としと照射光のエネルギー分布）され、照射光のエネルギーと計数率との関係や、膜厚が表示されるように設計した。

これらの工夫により、装置の使用者は簡単な操作マニュアルを読むだけで、本装置を運転できるようになった。つまり、装置の個々の要素、たとえばオープンカウンターや分光器の原理や取り扱い方法を知らなくても、仕事関数や膜厚の測定が可能となった。しかし、1体型であったため、大型であり、メンテナンス性が悪かった。このため、AC-1が輸出される事は無かった。

4.3 普及型二重円筒型オープンカウンターとAC-2型大気中光電子分光装置

普及型の二重円筒型オープンカウンターの外観写真をFig.4.3-1に示す。カウンターの全長は115mm、幅80mm、厚さ30mmで、重さは350gである。装置の先端（下部）は“カウンター部”となっており、二重円筒型オープンカウンターが収納されている。その上側が、プリアンプ部である。カウンターの内部写真をFig.4.3-2に示す。二重円筒型オープンカウンターはループ陽極型のオ

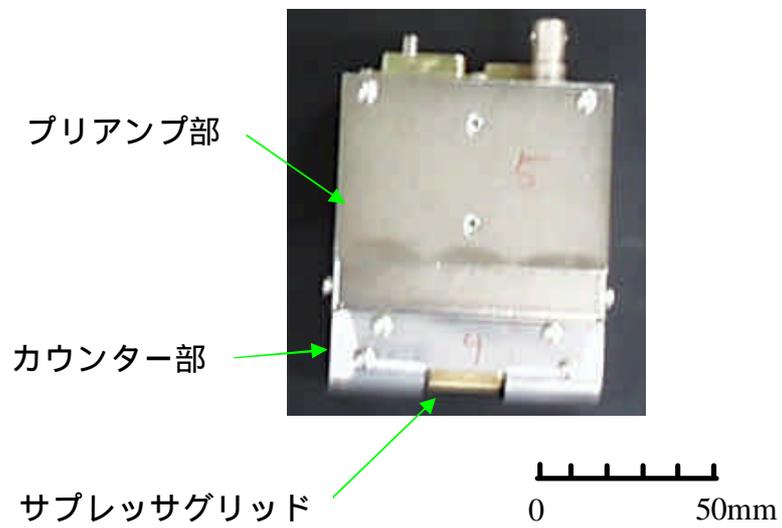


Fig.4.3-1 普及型二重円筒型オープンカウンターの外観写真

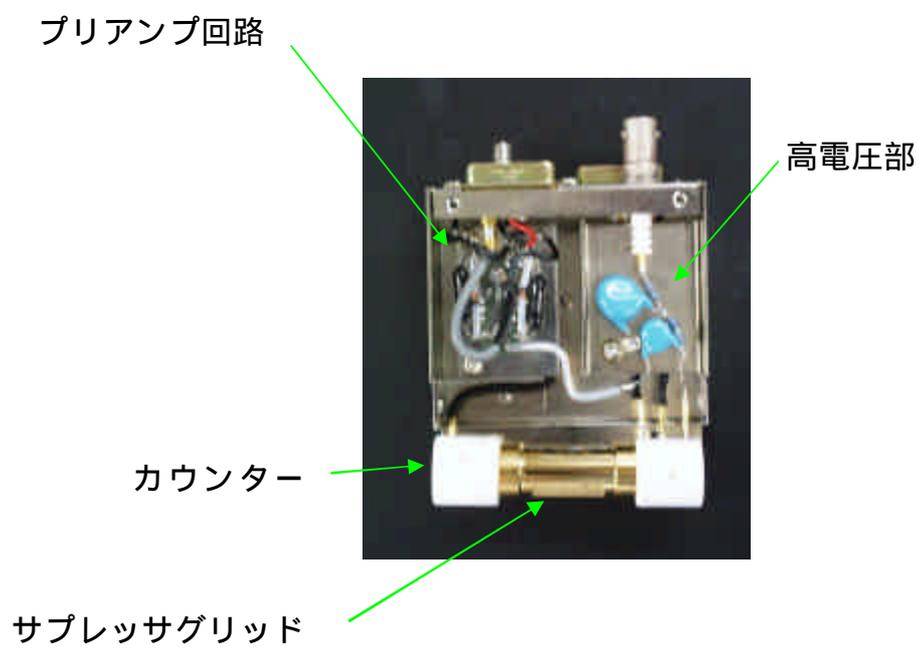


Fig.4.3-2 普及型二重円筒型オープンカウンターの内部写真

オープンカウンターに比べて、陽極電圧が低くてすむ。したがって、カウンターの陽極とクエンチンググリッドおよびサプレッサグリッドとを絶縁する絶縁材料は少なくて済む。さらに、アンプ部の高電圧部と筐体との絶縁距離も短くてすむ。これらの理由で、普及型の二重円筒型オープンカウンターの体積は 4-2 節で説明した普及型オープンカウンターの 38% にまで小型化することに成功した。この小型化によりオープンカウンターの交換が容易になり、メンテナンス性も格段に向上した。

つぎに、AC-2 型大気中光電子分光装置について説明する。Fig.4.3-3 に AC-2 の外観写真を示す。また、Fig.4.3-4 に AC-2 のブロック線図を示す。この装置は、光源部と測定部とに分かれている。光源部の大きさは、幅 600mm、高さ 310mm、奥行き 450mm で、重さは、40kg である。その内部には、重水素ランプ、自動虹彩絞り、分光器などの光学系とその制御回路とが収納されている。測定部の大きさは、幅 600mm、高さ 360mm、奥行き 450mm で、重さは、50kg である。その内部には、オープンカウンターと試料ステージおよび、それらの制御回路とが収納されている。光源部と測定部とは、照射紫外線を伝送する光ファイバー、RS-232 ケーブルおよび、電源ケーブルで接続されている。そして、これらの内部は保守点検を容易にするため、ユニット化されている。試料は、試料挿入口を通して測定部内の試料台上に設置され、自動 X ステージにより、カウンター直下まで運ばれ、測定に供される。この自動 X ステージには、蓋が開いているときには動作しないようインターロックが施されている。これらの改良により、AC-2 は、CE マーキングを取得した。これで、ヨーロッパを含む海外へも輸出できるようになった。フォトン数測定時には、自動 X ステージにより、フォトダイオードをオープンカウンター直下まで移動する。また、フォトダイオードの出力値を自動虹彩絞りにフィードバックさせ、AC-1 では手動であったフォトン数の調節も自動化した。この工夫で、装置は完全に自動化され、試料交換以外は全てパーソナルコンピューターから操作できるようになった。ソフトウェアは Windows 上で動作する Visual Basic で書かれている。海外用は US 版の Windows 上で動作するように作られており、世界各国で現

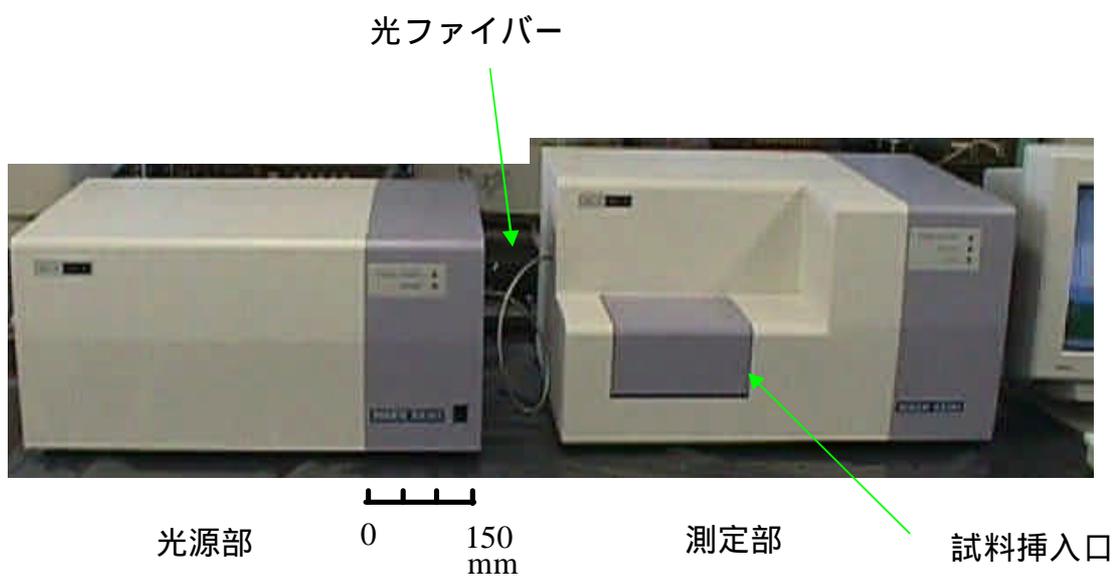


Fig.4.3-3 AC-2 の外観写真

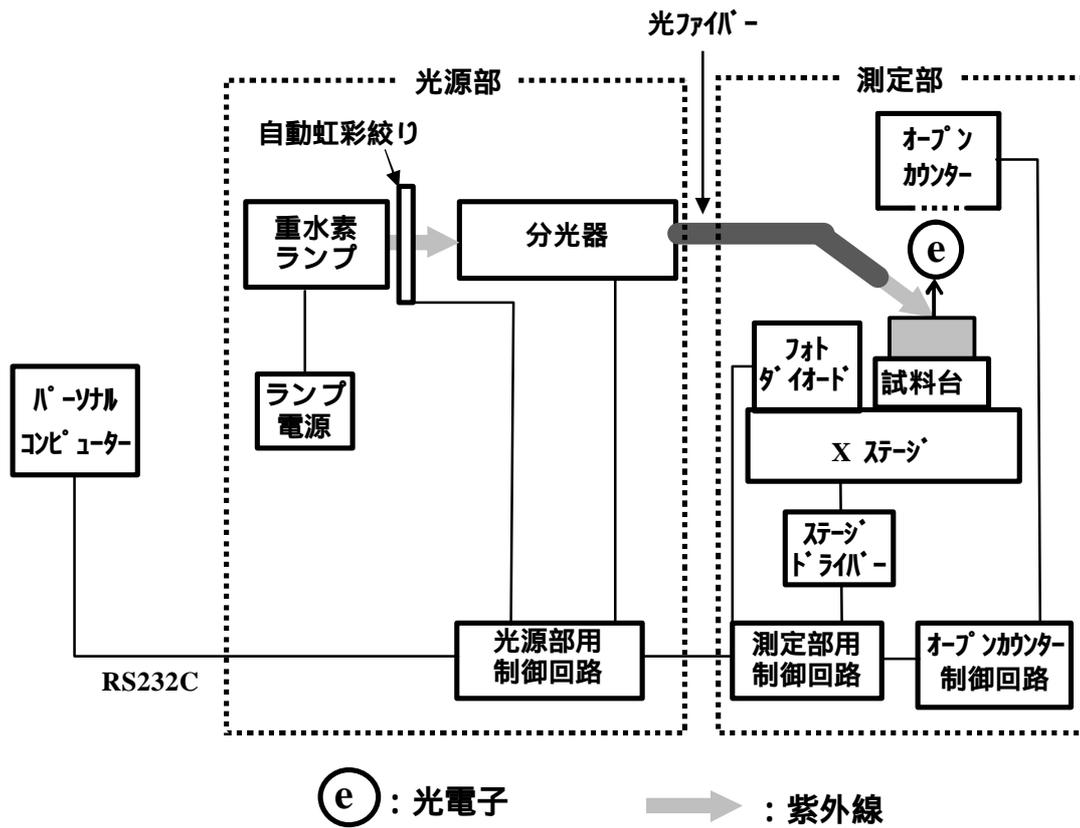


Fig.4.3-4 AC-2 のブロック線図

地のコンピューターにも移植することができるように設計した。このため、コンピューターのメンテナンスも現地に対応できるようになった。一方、設置作業も容易になった。ユーザーは、光源部と測定部とを別々に台車で運び込み、簡単な配線作業を行うだけで、装置は使用可能となった。装置全体の大きさも、通常の実験机に乗る程度で、FT-IR などの分光分析装置と同等の大きさにまで小型化することに成功した。

4.4 普及型オープンカウンターの用途開拓

オープンカウンターを用いた大気中光電子分光法は、これまで“不可能”であった、大気中に置かれた試料の電子状態の測定を“可能”にした画期的な測定方法である。つまり、オープンカウンターを用いれば、現実の表面、すなわち、環境中のガス分子や水などが吸着した試料表面の仕事関数、イオン化ポテンシャル、電子状態密度、表面皮膜厚を測定することができ、試料表面と吸着分子との化学反応が進行していく過程を時間経過を追って測定することもできるようになった。

また、大気中光電子分光は、“困難”な測定を“簡単”にした。たとえば、従来の光電子分光法は“真空中”で試料表面の仕事関数、イオン化ポテンシャル、表面皮膜厚を非破壊、非接触で測定してきた。しかし、装置は高価で、サイズも大きく、その操作も難しかった。ところが、オープンカウンターを用いた大気中光電子分光法は“大気中”で試料表面の仕事関数、イオン化ポテンシャル、表面皮膜厚を非破壊、非接触で測定できる。そのうえ、装置は廉価で小型であり、その設置や操作も簡単になった。工業用材料の形状はさまざまなので、真空中に導入するのが困難なものも多い。特に大型形状の試料や粉状の試料は真空チャンバーへ入れるのが難しい。そのため従来の光電子分光法ではこれら試料の測定は困難である。ところが、これらの試料も、真空をつかわない大気中光電子分光法を用いれば簡単に測定できる。

大気中光電子分光法は、画期的な方法であったため、それを普及させることは簡単ではなかった。大学、民間を問わず、様々な分野の研究者に声をかけ、様々な試料を測定させてもらい、その結果を評価してもらおうというテストを繰り返した。筆者は 18 年間にわたり、このテストを行ってきたが、その間のべ 600 人以上の研究者と共同で 15,000 個以上の試料を測定してきた。その結果、現在までに、有機 EL、電子写真、ハードディスクなどの工業分野への利用方法を開拓し、150 台の普及型光電子分光装置を各種研究機関に導入した。次に、本装置の工業化研究分野での利用法について説明する。

4.4.1 有機 EL^{[1]-[9]}

有機 EL とは電界発光 (Electroluminescence ; EL) 型有機薄膜に、電流を流して発光させる表示素子をいう。有機 EL ディスプレイは自発光型の薄膜ディスプレイであり、次世代ディスプレイの最有力候補でもある。そのため近年盛んにその研究開発が行われている。大気中光電子分光装置は現在、有機 EL 開発現場で、材料の仕事関数やイオン化ポテンシャルの特性化のため、頻繁に使われている。Fig.4.4.1-1 に有機 EL ディスプレイの使用例を示す。また、Fig.4.4.1-2 にはその代表的な素子構造を示した。ガラス基板上に形成した透明な陽極上に、3 種類の有機薄膜、すなわち、正孔輸送層、発光層、電子輸送層を作成、さらにその上に陰極を作る。陽極材料には通常 ITO (Indium tin oxide) とよばれる、錫を数%固溶した酸化インジウムが用いられ、陰極には Al が用いられている。

陽極から注入した正孔と陰極から注入した電子とは、それぞれ、正孔輸送層または電子輸送層を通して発光層内で再結合させられ、光を放射する。

有機 EL 素子を構成する各層の界面には、界面のエネルギー障壁に起因する界面抵抗が存在するが、これが低いほうが素子の性能はよくなる。本装置を用いれば、このエネルギー障壁の高さを、界面を形成する両材料のイオン化ポテンシャルの差から見積もることができる。Fig.4.4.1-3 に ITO 層と有機層との界面でのエネルギー準位関係を示す。ITO 層から有機層へと正孔を注入すると、この正孔は ITO の最高被占分子軌道(Highest occupied molecular orbital; HOMO) から有機層の HOMO へと移動するので、これら軌道のエネルギー差が注入障壁となる。したがって、この場合、ITO の仕事関数と有機材料のイオン化ポテンシャルとの差が注入障壁となる。このため、電極材料や有機材料の選択にあたっては、前者の仕事関数や後者のイオン化ポテンシャルを参考にする必要がある。Table.4.4.1-1 に代表的な電極用金属材料の仕事関数を、Table.4.4.1-2 に代表的な有機 EL 材料のイオン化ポテンシャル^[6]を示す。



(a)ソニー製 14 inch ディスプレイ



(b)パイオニア製 フィルム状ディスプレイ

Fig.4.4.1-1 有機 EL ディスプレイ

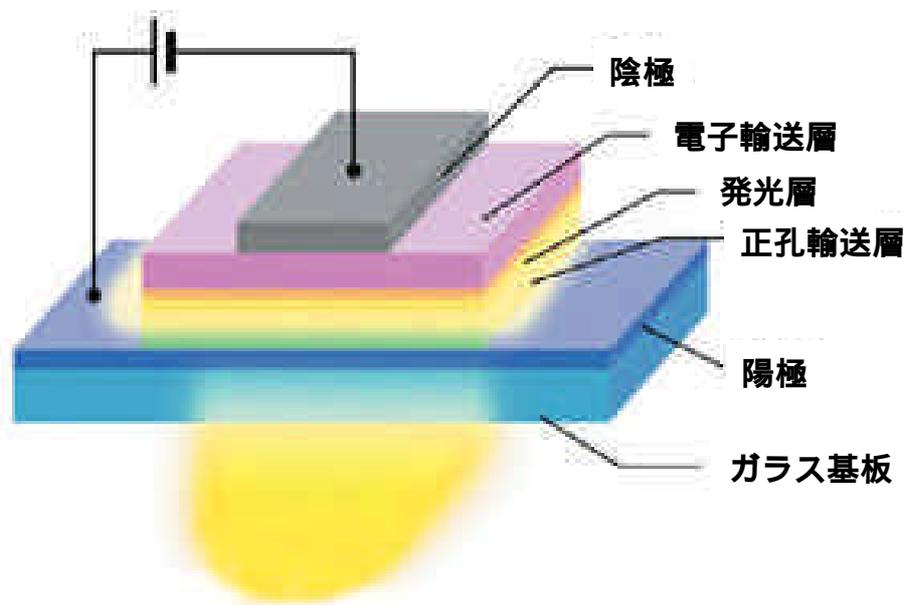


Fig.4.4.1-2 有機 EL 素子の構造

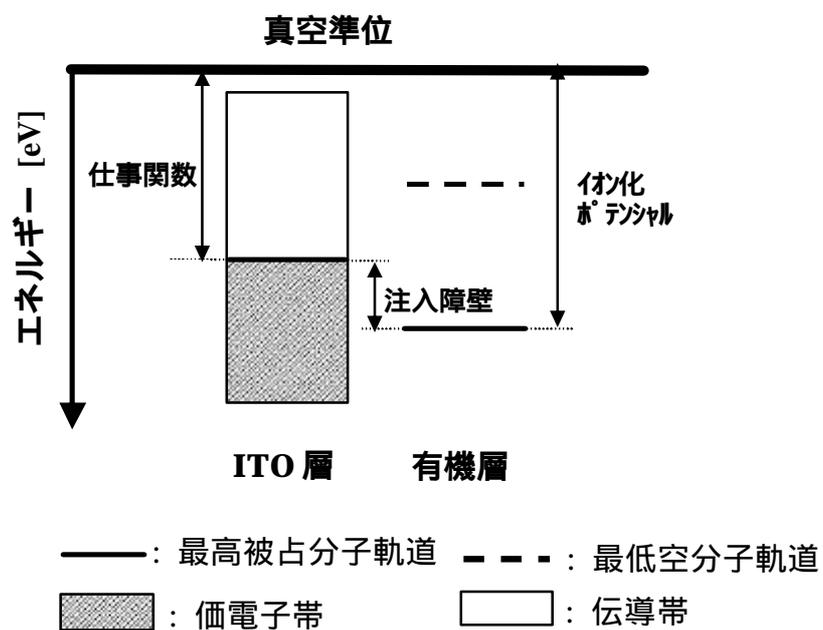


Fig.4.4.1-3 ITO層と有機物層との界面のエネルギー準位図。

ITO層から有機物層へ正孔を注入するとき、正孔はITOの最高被占分子軌道(Highest occupied molecular orbital; HOMO)から有機物層のそれへと移動するので、これらの軌道のエネルギー差が注入障壁となる。

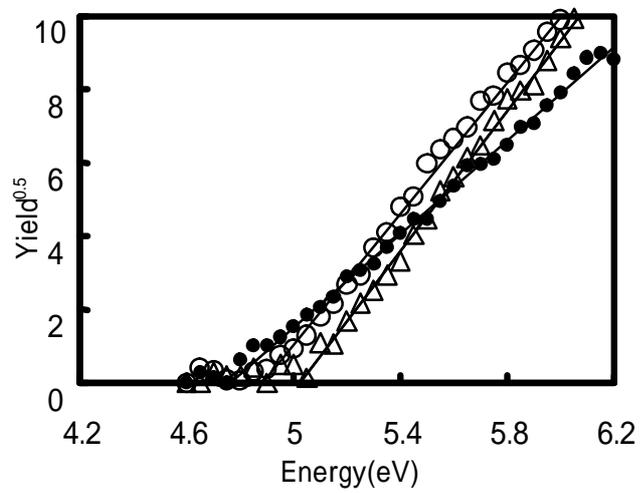
Table.4.4.1-1 代表的な電極用無機材料の仕事関数^[6]

| 電極用無機材料 | 仕事関数 (eV) |
|---------|-----------|
| Al | 3.52 |
| Ag | 4.79 |
| Mg | 3.89 |
| ITO | 4.64 |

Table.4.4.1-2 代表的な有機 EL 材料のイオン化ポテンシャル^[6]

| 有機 EL 材料 | イオン化ポテンシャル (eV) |
|----------------------|-----------------|
| Alq ₃ | 5.63 |
| Ir(ppy) ₃ | 5.2 |
| α-NPD | 5.48 |
| PBD | 5.5 |
| m-MTDATA | 5.08 |
| PEDOT | 5.2 |

一般に仕事関数は同一物質でも表面状態や表面吸着物の有無によっても変化する。ITO の仕事関数も例外ではない。特に、洗浄による表面状態の変化に起因して、ITO の仕事関数は変化し、“洗浄がデバイス特性にも影響を与える”ということは有機 EL 研究者に良く知られた事実である。また、有機 EL は電流駆動型デバイスなので、ITO 基板の汚染の程度にもその性能は敏感である。筆者は、有機 EL デバイスの作製工程でよく用いられる IPA (Isopropyl alcohol) 煮沸洗浄ならびに UV-ozon 洗浄と、ITO の光電子スペクトルとの関係を調べた^[4]。IPA 煮沸洗浄とは IPA 中で煮沸洗浄することである。また、UV-ozone 洗浄とは低圧水銀ランプから放射される紫外線を大気中で ITO に照射し、表面の有機汚染成分を分解し、洗浄する方法である。Fig.4.4.1-4 に洗浄前後の ITO の光電子スペクトル^[4]を示す。この図には、(1) 洗浄前の ITO の PES スペクトルを、(2) 5 分間の IPA 煮沸洗浄後の ITO のスペクトルを、(3) 10 分間の UV-ozone 洗浄後の ITO のスペクトルを示した。この図より、仕事関数は、



4.4.1-4 ITO の光電子放出スペクトルの洗浄前後での違い
 (●) 洗浄前 , (○) IPA 煮沸洗浄後, (△) 10 分間の
 UV-ozone 洗浄後.

(1)<(2)<(3)の順に大きくなる。また、グラフの傾きも(1)<(2)<(3)の順に大きくなることからわかる。この現象は、非晶質カーボンあるいは有機物が分解してできたカーボンのITO上への吸着により仕事関数が小さくなると仮定すると説明できる。つまり、汚染物質を洗浄することで表面の吸着カーボンは除去され、仕事関数は大きくなる。また、汚染物が除去されると、ITOから放出される光電子は汚染膜による吸収を受けにくくなるため、光電子放出曲線の傾きは大きくなる。次に、Fig.4.4.1-5 に洗浄処理後の大気にさらした時間と仕事関数との関係を示す。まずこの図より、未処理のITOの仕事関数は約4.8eVであり、IPA中での煮沸直後は5.2eVとなるが、UV光を照射すると、更に大きな値となり、その照射時間が長いほど、仕事関数は大きくなることが分かる。これは、UV照射が長いほど、表面の汚染物が除去されていることを示している。洗浄処理後、時間が経過すると、仕事関数は小さくなる。これは時間の経過と共に、有機EL表面の再汚染が進行していくことを示している。

以上の実験結果をふまえて、有機ELデバイス製造ラインでは、溶媒や洗剤による洗浄やUV-ozone洗浄の洗浄効果を評価するのにPESA法を用いている。

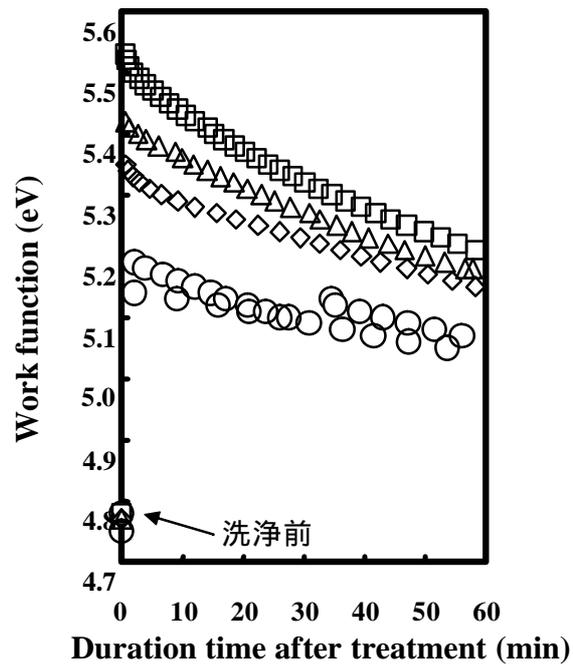


Fig.4.4.1-5. 洗浄処理後の大気にさらした時間と仕事関数との関係。(○) IPA 煮沸洗浄後, (△) 10 分間の UV-ozone 洗浄後, (◇) 20 分間の UV-ozone 洗浄後, (□) 60 分間の UV-ozone 洗浄後.

4.4.2 電子写真^{[10],[11]}

コピーに代表される電子写真は、レーザープリンターやファックスにも応用されているが、これらは有機材料を使ったもっとも身近な電子機器の1つである。Fig.4.4.2-1 に電子写真装置の仕組みを示す。電子写真の基本的なプロセスは、帯電 - 像露光 - 現像 - 転写から成り立つ。帯電工程では、光導電性有機物(Organic photoconductor; OPC)を塗布したドラムに、帯電器でたとえばマイナスに帯電させる。像露光工程では、原稿からの反射光をドラムに照射し、その潜像を作る。つまり、OPCは光が当たると導電性を示すようになるため、ドラム上の光が当たった部分だけ、その帯電は除去される。現像工程では、まず現像器でプラスに帯電させたトナーをドラムに接触させるとする。ドラム上では、光が当たらなかった部分はマイナスに帯電しているため、プラス帯電したトナーが静電引力でドラム上に付着する。ただし、前工程で光が当たり、帯電が除去されてしまった部分にはトナーは付着しない。転写工程では、転写器で紙の裏側よりマイナス電圧をかけ、ドラムに付着したトナーを紙に転写する。この電子写真技術をさらに発展させるためには、OPC材料の開発が最重要である。Fig.4.4.2-2 にドラム表面の断面構造を示す。マイナスに帯電したドラムに光が照射されると電荷発生層(Carrier generation layer; CGL)で電子と正孔の対が発生する。正孔は電荷輸送層(Carrier transport layer; CTL)を通過して、表面に存在する電子を中和する。そのため、CGLとCTLを合わせてOPCと呼ぶ。CGL材料には、フタロシアニン系顔料が良く使われている。また、CTLには正孔輸送型の有機材料が用いられている。ドラム本体にはAlが主に用いられている。CGLとCTLとの間の界面抵抗は界面障壁の関数である。そのため、OPCのイオン化ポテンシャルを測定し、これらの値を指針としてOPCを設計する。Table.4.4.2-1 に代表的なドラム用有機材料のイオン化ポテンシャル^[6]を示す。

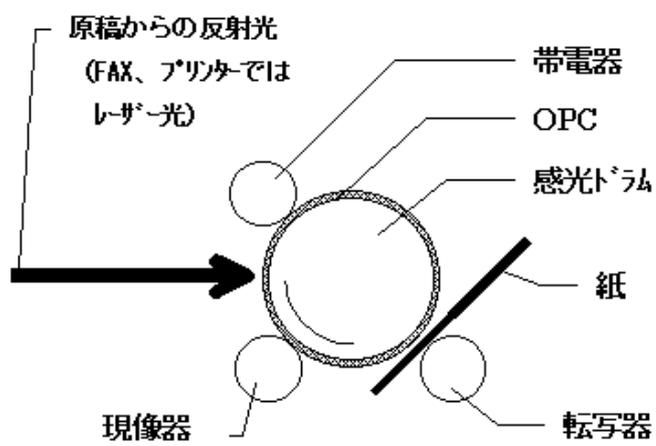


Fig.4.4.2-1 電子写真装置の仕組み

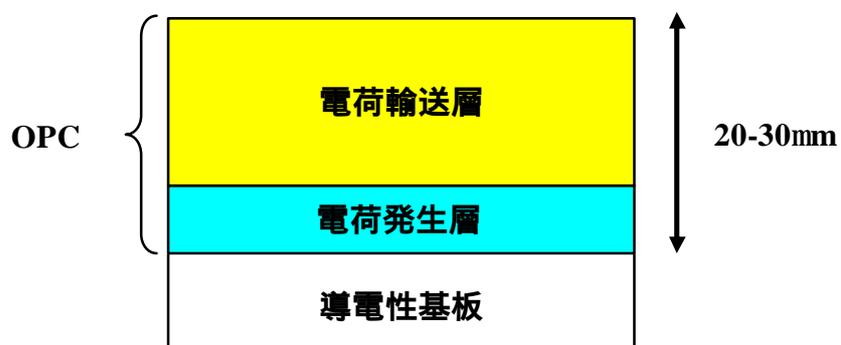


Fig.4.4.2-2 ドラム表面の構造

マイナスに帯電したドラムに光を照射すると電荷発生層 (Carrier generation layer; CGL)で電子と正孔の対が発生する。正孔は電荷輸送層(Carrier transport layer; CTL)を通過して、表面に存在する電子を中和する。そのため、CGL と CTL を合わせて OPC (Organic photoconductor) と呼ぶ。

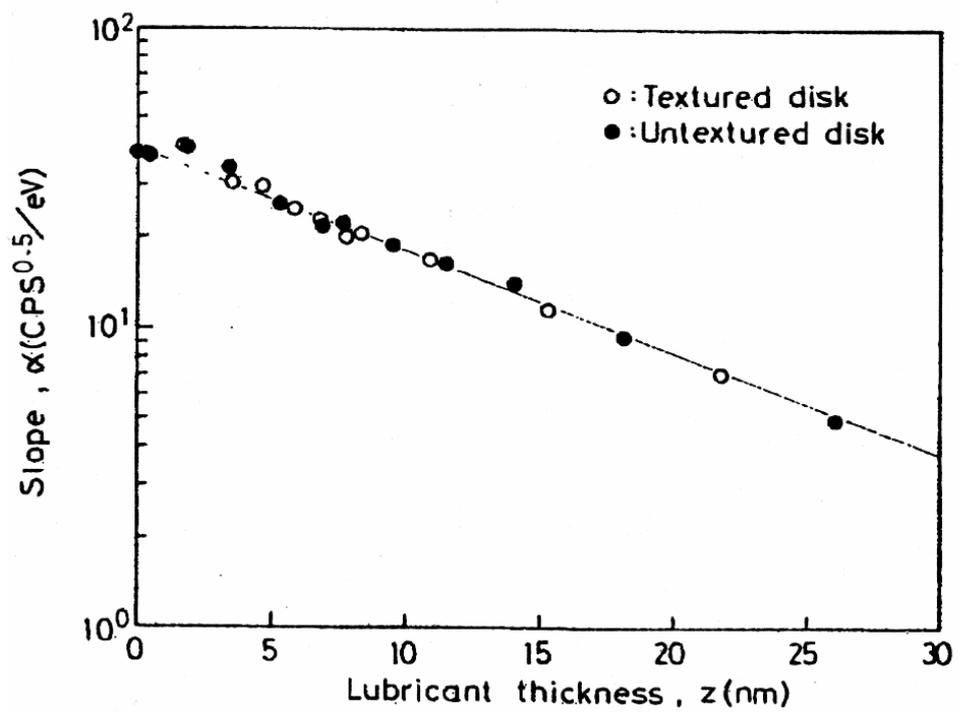
Table.4.4.2-1 代表的なドラム用有機材料のイオン化ポテンシャル^[6]

| イオン化ポテンシャル(eV) | |
|----------------|------|
| PbPc | 4.88 |
| H2Pc | 5.1 |
| CuPc | 4.97 |
| PVCz | 5.65 |

トナーはキャリアと呼ばれる磁性粉とを混ぜ合わせる。そして、接触帯電法により電子をトナーからキャリアに移動させる。トナーによく用いられる polystyrene や polymethyl methacrylate などのペンダントグループポリマーのイオン化ポテンシャルと接触帯電により発生した電荷量は直線関係になる^[12]。このため、トナーのイオン化ポテンシャルを測定し、材料の最適化を行う。

4.4.3 ハードディスク^[13]

ハードディスクは今や全ての汎用コンピューターに組み込まれている。この記録媒体は、高速回転する Al やガラスのディスク上の磁性膜に、磁気ヘッドを用いて情報を記録する。磁気記録密度を高めるためには、磁気ヘッドと磁性膜との間隔を狭くしたほうが良い。さらに、データ読み出し速度を高めるためには、ディスクを高速回転させる。磁気ヘッドと磁性膜との間に生ずる摩擦から磁性膜を保護するためには、磁性膜に炭素製の保護膜をつける。さらに、保護膜とヘッド両者の表面に PFPE (perfluoro polyethers)潤滑油膜をつける。ただし、この潤滑油膜の厚さは、数 10nm 以下のある適当な厚さに制御しなければならない。なぜならもし、薄すぎると、潤滑性能が得られず、ディスクおよびヘッドの破損がしてしまう。また、厚すぎると、ディスク停止時にヘッドとディスク表面は潤滑油膜を介して接着してしまい、再びディスクが回転するとき、ヘッドの破損をまねく。この潤滑油膜の厚さ測定は、XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)で行われてきたが、この方法は、1 枚のディスクの測定に数時間を要するため、工程管理に用いることはできなかった。つまり、大気中光電子分光装置により、正確な膜厚測定による工程管理が可能となった。Fig.4.4.3-1 に潤滑膜厚と光電子スペクトルの傾きの対数との関係^[13]を示す。この図の横軸は XPS で測定したハードディスクの潤滑膜厚、縦軸は PESA で測定した光電子スペクトルの傾きである。この図からも明らかなように、0 から 30nm の範囲では、潤滑油膜厚を見積るに十分な直線性が得られている。実際の測定においては、3.3 項で説明したように、下地である保護膜のイオン化ポテンシャルより大きく、PEPF 潤滑油膜のそれより小さいエネルギーの紫外線を選んで試料に照射し、このとき放出された光電子数 N を測定する。そして、 N と XPS など測定された潤滑油膜厚との関係を調べて、これを検量線とする。一旦、検量線を作成してしまえば、XPS では数時間かかる潤滑油膜厚測定を 10 秒程度で行う事ができる。ハードディスクの製造ラインでは、専用の大気中光電子分析装置を使った、全品検査も行われている。しかし、秘密保持の関係で本件の記載は控える事とする。



4.4.3-1 XPSで測定したハードディスクの潤滑膜厚と光電子スペクトルの傾きの対数との関係^[13]

4.5 まとめ

オープンカウンターをさらに一般の研究者へも普及させようと、まず普及型オープンカウンターを作製し、これを用いて大気中光電子分光装置 AC-1 を作製した。AC-1 はオープンカウンターの知識が十分でない化学や物性の研究者でも、仕事関数やイオン化ポテンシャルの測定を精度良くできるようにした。つぎに、この普及型オープンカウンターを改造して、大気中光電子分光装置 AC-2 を作製した。AC-2 は操作性とメンテナンス性に優れ、CE マーキングも取得した。そのため、オープンカウンター搭載した大気中光電子分光装置を海外の研究者にも利用してもらえるようになった。さらには、大気中光電子分光装置の工業的分野への用途開拓を進め、有機 EL、電子写真、ハードディスクなどの分野へ、本装置を普及させた。

第 4 章の参考文献

- [1]中島嘉之, 新素材 5 (1996) 37.
- [2]中島嘉之, 月間ディスプレイ 9 (1998) 82.
- [3]中島嘉之, 山下大輔, 月間ディスプレイ 10 (2002) 82.
- [4] Y.Nakajima, T.Wakimoto, T.Tsuji, T.Watanabe and M.Uda, Proceedings of The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, 239 (2000).
- [5]H. Inoe, T. Kainuki and Y. Nakajima, OLED2001 (2001.11.14), San Diego, USA.
- [6] 小山田崇人, 中島嘉之, 安達千波矢, "AC-1 による有機薄膜の仕事関数の測定" 北海道千歳市ホトニクスワールドコンソーシアム, (2003).
- [7]J.Kido, H.Shionoya, and K.Nagai, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 2281.
- [8] C.Adachi, K.Nagai and N.Tamoto, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 2679.
- [9] C.Hosokawa, H.Higashi, and T.Kusumoto, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 3238.
- [10]山口栄一, 山口康浩, 横山正明, 電子写真学会誌 28 (1989) 364.
- [11]八木茂, 電子写真学会誌 30 (1991) 411.
- [12] K.Yanagida, O. Okada and K. Oka, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 5603.
- [13] K.Nishimori and K.Tanaka, J.Appl.Phys. 69 (1991) 8042.

第5章 普及型オープンカウンターの応用

本章では、オープンカウンターをさらに普及させるため、筆者が行ったいくつかの研究結果を説明する。

5.1 “窒素と不活性ガス”の混合ガス中での電子計数

5.1.1 緒言

二重円筒型オープンカウンターは、カウンター内にクエンチングガスを封入せず、空気中で動作させる電子計数管である^[1-3]。つまり、クエンチングに外部消滅回路を用いているので、原理的に電子を様々なガス雰囲気中で計数することができる。しかし、実際に任意のガス中で電子を計数するためには目的ガス中でのカウンターの動作特性を確かめる必要がある。ガス中動作での最も重要な関係は、“電子増倍率と陽極電圧”との関係である。

これまで、電子増倍因子 M を陽極近傍の空間電場 S_a の関数として説明しようとする多くの理論的、実験的研究が行われてきた^[4-6]。ここで、空間電場 S_a は、陽極近傍の電場を E_a し、動作ガスの密度を N としたとき、 $S_a = E_a/N$ と定義される。しかし、Rose と Korff^[4]による M とガスの種類との関係の研究を除けば、この種研究は大変少ない。彼らは M を、因子 S_a とイオン化断面積の電子エネルギー依存性、つまり増加割合 $d\delta_i/dE$ とで表した。しかし、この M を、1つの陽極電圧のときに得られた実験値と比較しただけで、 M が $d\delta_i/dE$ の関数になり得るか否かの議論はなされていない。また、モンテカルロシミュレーション法で、電子 - ガス衝突の際の種々の関係を検討してきたが、 M のこれらの関係に対する依存性は、未だ明らかにはされていない^[7]。

筆者らは二重円筒型オープンカウンター^[8]を用いて、実験的に M のガス組成にたいする系統的依存性を研究した。二重円筒型オープンカウンターでは、幸い、内円筒内の電場を簡単に見積る事ができる。つまり、このタイプのカウンターは、 M の動作ガス組成依存性を研究するのに大変都合が良い。

著者らは、“窒素 (N_2) と不活性ガス”の混合ガス、すなわち N_2 -He, N_2 -Ne,

および N_2 -Ar 中で光電子を計数した。そして、同時に計数開始陽極電圧 V_S を不活性ガスの濃度の関数としても測定した。なお、電子増倍作用により陽極に集められた電子によって電圧の降下が誘起されるが、このパルスの高さが、ある一定のディスクリミネーションレベルを超えたときの陽極電圧を V_S とした。そして、筆者らは V_S をガス分子のイオン化ポテンシャル I 、イオン化断面積 σ_i および励起断面積 σ_e の関数として説明しようと試みた。その結果、陽極とクエンチンググリッドとの電位差 $V_S - V_Q$ は、 I と $1/\lambda_e = N\sigma_e$ に比例し、イオン化平均自由行程 $\lambda_i = 1/N\sigma_i$ の増加とともに直線的に増加するという、極めて簡単な関係を見出した。ここで、 λ_e は励起平均自由行程、 N はガス分子の密度である。

5.1.2 実験

Fig.5.1-1 に実験装置を示す。チャンパー内を 3×10^{-2} Torr 以下の真空に引いた後、“ N_2 と不活性ガス”の混合ガスを導入した。ガス濃度の測定誤差は $\pm 0.13\%$ 以下であった。陽極には直径 $50\mu\text{m}$ の、金メッキしたタングステンワイヤーを使用した。外円筒と内円筒の直径は、それぞれ 14mm と 10mm であった。カウンターの動作環境は、 770mmHg 、 20°C であった。

5.6eV のエネルギーを持つ単色光を、アースした金に照射し、光電子を放出させた。これら電子を、 80V が印加されているサプレッサグリッド（外円筒）と 100V が印加されているクエンチンググリッド（内円筒）を通して陽極へと導いた。この際光電子は、クエンチンググリッドと陽極間の電場で加速され、陽極近傍で電子の増倍、すなわち電子なだれを発生させる。光電子の計数開始電圧 V_S は本章の冒頭でも定義したが、陽極から発生した信号パルスの高さが、ディスクリミネーションレベルの直上に達したときの陽極の電圧である。なお、 V_S での増倍因子 M は、すべての測定において一定とみなした。なぜなら、カウンター内に入射した最初の電子が作った電子雪崩が、第 2 の電子雪崩を作る確率は無視できるからである。クエンチング動作は電子雪崩の信号（約 50ns 幅）を受けてから 60ns 後に始まる^[9]。2 番目の電子雪崩はそれより約 $1\mu\text{s}$ 遅れる。つまり、この電子雪崩はクエンチング中に発生する。その結果、2 番目の

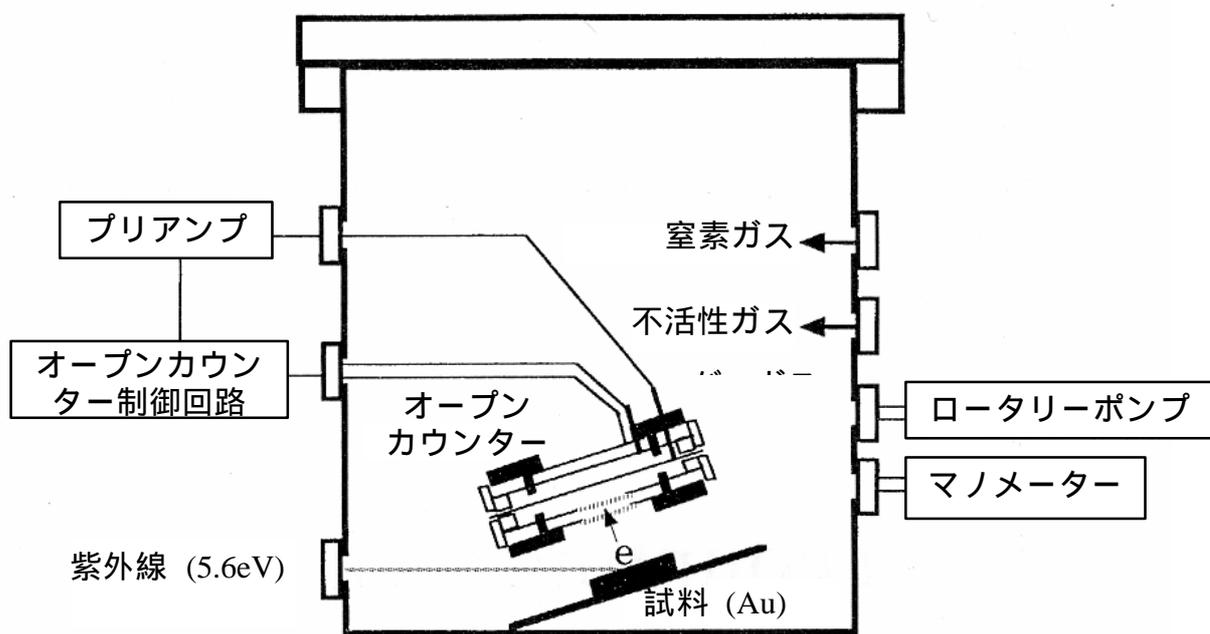


Fig.5.1-1 実験装置

電子雪崩の電子増倍への寄与は無視できるからである。 V_S の測定誤差は $\pm 20V$ であった。

5.1.3 結果

Fig.5.1-2 に、 V_S と混合ガス中の N_2 濃度との関係を示す。図中 \square は N_2 -He、 \triangle は N_2 -Ne、および \circ は N_2 -Ar 混合ガス中での測定値である。 N_2 -He および N_2 -Ne 混合ガス中では、 V_S の N_2 濃度依存性は、非常に良く似ている。 N_2 濃度が小さいとき、 V_S は濃度の増加に対して直線的に増加するが、 N_2 濃度が60%以上の領域ではその増加の割合は小さくなる。 N_2 濃度が10%の時の V_S は、 N_2 濃度が100%の時の値の、約半分である。一方、 N_2 -Ar 混合ガス中では、全濃度領域にわたって、 V_S は N_2 濃度の増加に対して直線的に増加する。上記混合ガス中で、 N_2 濃度が小さい領域では、Ar 混合ガス中の V_S が最大で、Ne 混合ガス中でのそれは最小となった。

5.1.4 考察

V_S は純 N_2 ガス中で最大となったが、 N_2 濃度が低い領域では、 N_2 -Ar 混合ガス中で最大となった。ところで、電子衝撃による励起断面積は、 N_2 が最大であり、2番目がArである。このような事実から、 N_2 ガスの場合、電場から与えられた電子エネルギーは、 N_2 をイオン化する前に、 N_2 の励起で消費されてしまうはずである。とすれば、あるレベルまで電子を増倍させるのに必要な電場の強さは、ガスの励起断面積に比例し、励起に必要な平均自由行程 λ_e には反比例するはずである。そこで、内円筒の内側のどの場所で、電子増倍のカスケードが始まるかを考えてみる。Fig.5.1-3 にオープンカウンター内の電界強度の説明図を示す。まず、円筒の中心からカスケードの始点までの距離を r_1 とする。このとき、1個の電子が電場に沿って距離 λ_e だけ運ばれる際に電場から受けとるエネルギーは、混合ガスをイオン化するエネルギー I に等しいはずである。すなわち、

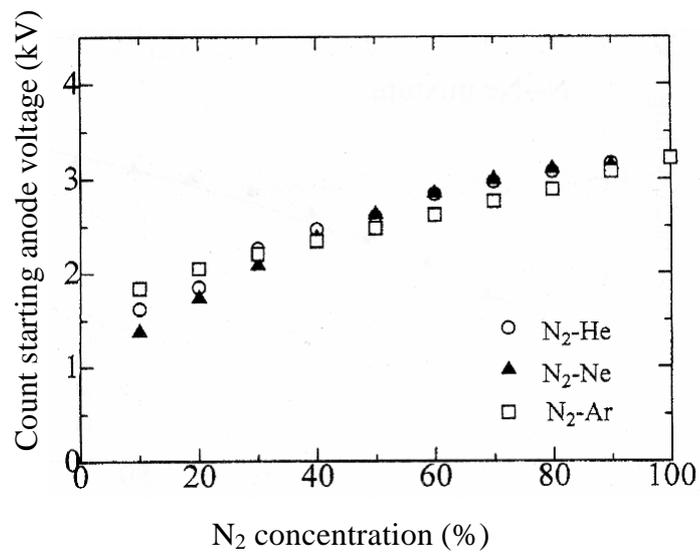


Fig.5.1-2 計数開始電圧 V_s と混合ガス中の N_2 濃度との関係

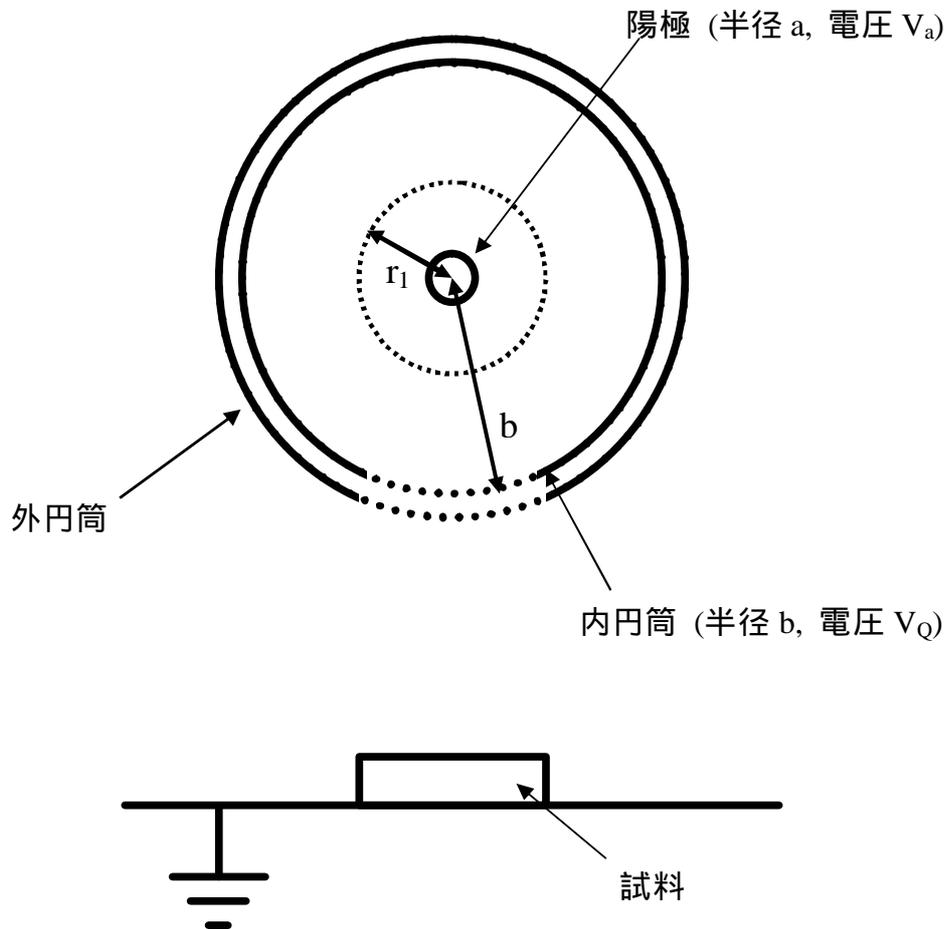


Fig. 5.1-3 オープンカウンター内の電界強度の説明図

陽極線の半径を a , 電圧を V_a , 内円筒の半径を b , 電圧を V_c , $V=V_a-V_c$ とすると、陽極の中心から距離 r_1 の点における電界強度は $V/\log(b/a)/r_1$ 。

$$e \frac{V/\log(b/a)}{r_1} \lambda_e = I \quad (5.1-1)$$

ここで、 e は電気素量、 V は陽極電圧 V_a と内円筒の電圧 V_Q との差 ($V = V_a - V_Q$)、 b は内円筒の半径、そして a は陽極線の半径である。次に、電子が陽極へ到達するまでに、何度もガス分子をイオン化できるほど、 r_1 は十分に大きいと仮定すれば、 r_1 は定数項とイオン化自由行程 λ_i に比例する部分との和で表わされる。つまり、 r_1 は次式のように書ける。

$$r_1 = A_1 a + A_2 \lambda_i \quad (5.1-2)$$

なお、 A_2 は増倍因子 (M_0) に比例する。式(5.1-1)と(5.1-2)から V_S は次式により与えられる。

$$V_S = \log(b/a) \frac{(I/e)}{\lambda_e} (A_1 a + A_2 \lambda_i) + V_Q \quad (5.1-3)$$

混合ガス中では I, λ_i, λ_e は既知である。すなわち、

$$I = \chi I_N + (1 - \chi) I_{In} \quad (5.1-4)$$

$$\frac{1}{\lambda_i} = N \{ \chi \sigma_i(N_2) + (1 - \chi) \sigma_i(In) \} \quad (5.1-5)$$

$$\frac{1}{\lambda_e} = N \{ \chi \sigma_e(N_2) + (1 - \chi) \sigma_e(In) \} \quad (5.1-6)$$

ここで、 χ は N_2 の濃度、 I_N と I_{In} はそれぞれ N_2 と不活性ガスのイオン化ポテンシャル、 N は 770mmHg, 20 の時の混合ガス濃度、そして σ_i と σ_e はそれぞれイオン化ならびに励起断面積である。これら断面積は電子の運動エネルギーの関数である。電子雪崩内にある電子の運動エネルギーは、広い範囲におよぶので、そのエネルギーを 30eV から 60eV 広げ、パラメーターフィッティングを行った。

つまり、電子のエネルギーが 30, 40, 60eV と仮定したときのイオン化ならびに励起断面積を用いて、パラメーターフィッティングを行った。N₂ のこれら断面積は、参考文献 10 から引用した。He, Ne, および Ar の値は、田原と林からの私信による^[11]。これらの断面積とイオン化ポテンシャルを Table 5.1-1 にまとめた。

Table 5.1-1 3種のエネルギーを持つ電子が下記ガス原子・分子と衝突したときのイオン化ポテンシャル、イオン化断面積ならびに励起断面積

| | I (eV) | $\sigma_i (\times 10^{-16} \text{cm}^2)$ | | | $\sigma_e (\times 10^{-16} \text{cm}^2)$ | | |
|----------------|--------|--|------|------|--|------|------|
| | | 30eV | 40eV | 60eV | 30eV | 40eV | 60eV |
| N ₂ | 16 | 1.0 | 1.5 | 2.3 | 1.8 | 1.8 | 1.8 |
| He | 25 | 0.07 | 0.16 | 0.27 | 0.16 | 0.18 | 0.18 |
| Ne | 22 | 0.1 | 0.21 | 0.44 | 0.15 | 0.2 | 0.2 |
| Ar | 16 | 1.8 | 2.4 | 2.6 | 1.1 | 1.1 | 1.0 |

Fig.5.1-4 は、N₂-He 混合ガスに対してデータフィッティングを行ったものである。それぞれのエネルギーにおけるパラメーター A₁ および A₂ の値を、Table 5.1-2 にまとめた。N₂-Ne と N₂-Ar ガスに対して行ったデータフィッティングの結果を Fig.5.1-5 と Fig.5.1-6 に示す。これらの結果から得られたフィッティングパラメーターを Table 5.1-2 に示す。60eV でのパラメーターは 30eV と 40eV でのものとはかなり違っていた。これは、60eV というエネルギーが実際の電子の運動エネルギーより大きい^[4]からに違いない。A₁ は 1 より大きくなってしまった。これは、電子雪崩により誘導された電場が歪んだり^[12]、予想外の空間電場^[13]のためであろう。このような場合、電子雪崩をおこさせるには、より高い陽極電圧を必要とする。

Table 5.1-2 3種の励起電子エネルギーでのパラメーター

| Mixture gas | A ₁ | | | A ₂ | | |
|---------------------|----------------|------|------|----------------|------|------|
| | 30eV | 40eV | 60eV | 30eV | 40eV | 60eV |
| N ₂ - He | 2.78 | 2.72 | 2.64 | 3.22 | 5.15 | 5.94 |
| N ₂ - Ne | 2.83 | 2.83 | 2.65 | 3.61 | 5.25 | 9.77 |
| N ₂ - Ar | 2.78 | 2.69 | 1.82 | 2.96 | 5.14 | 20.0 |

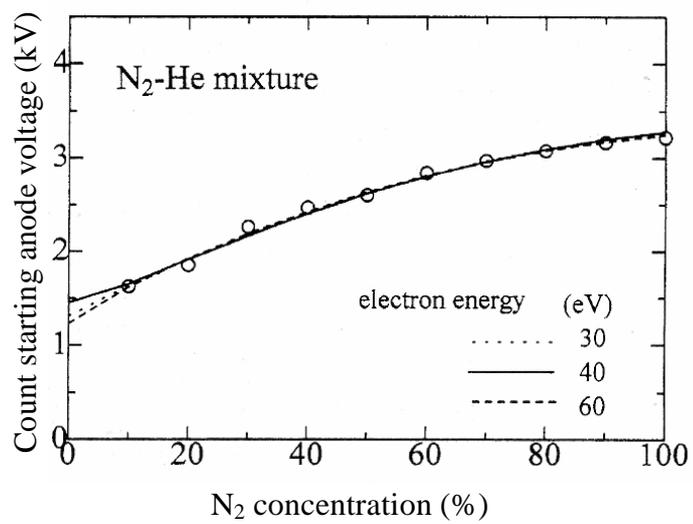


Fig.5.1-4 N₂-He 混合ガスに対するデータフィッティング。
は実験値。

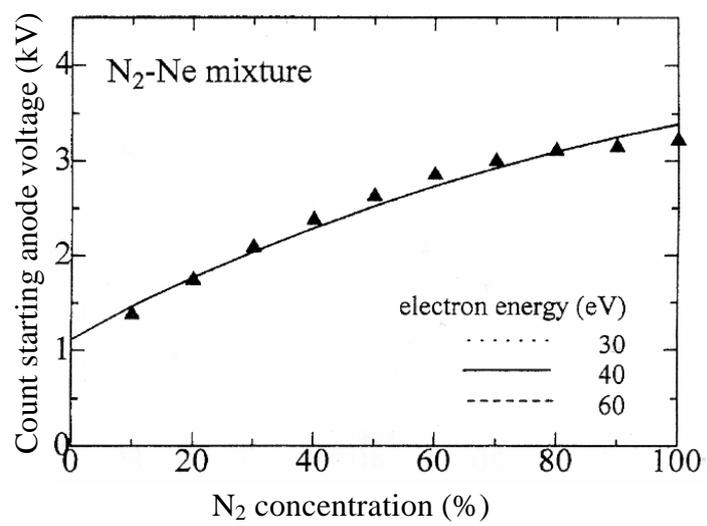


Fig.5.1-5 N₂-Ne 混合ガスに対するデータフィッティング。
は実験値。

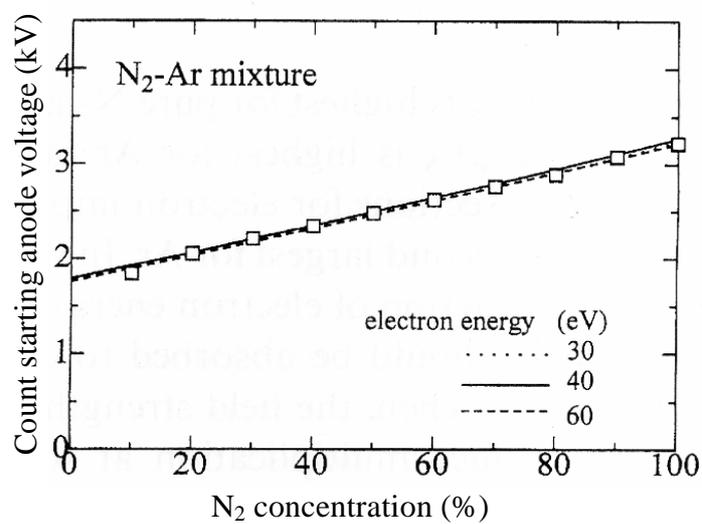


Fig.5.1-6 N₂-Ar 混合ガスに対するデータフィッティング。
は実験値。

上記以外の関係式で、実験データを再現できるかもしれない。たとえば、電子雪崩の始点を与えるために、 λ_i や非弾性平均自由行程 $\lambda_{ie} = \lambda_i \lambda_e / (\lambda_i + \lambda_e)$ を式(5.1-3)の λ_e の代わりに使うこともできる。しかし、このような平均自由行程を用いても、Ar- N₂ 混合ガスの実験データを再現できなかった。

この章を総括すると、ある高さの信号パルスを誘起するに必要な陽極電圧は、“N₂ と不活性ガス”の混合ガスの励起およびイオン化断面積の関数として展開できた。すなわち、式(5.1-3)に与えたように、 $V_S - V_Q$ は平均イオン化ポテンシャルと陽極の中心から電子雪崩の始点までの距離に比例し、平均励起断面積に反比例する。

5.2 金属仕事関数の大気中での連続測定

5.2.1. 緒言

仕事関数は、固体表面の化学反応性や物質の化学活性度の見積りや、ショットキー障壁の高さのような、半導体の特性を予測するのにも利用できる。この仕事関数の測定には、光電子分光法と接触電位差法とが用いられてきた。

光電子分光法は、電磁波で励起し、固体表面から光電子を放出させ、そのエネルギーを測定する方法で、電磁波の最低励起エネルギーから仕事関数を見積もる。この方法では金属の仕事関数の絶対値を測定することができる。従来この測定は、真空中でのみ実行されてきたが、近年の電子計数技術の発達により、大気中でも測定可能となった。オープンカウンター^[1]を用いた大気中光電子分光法^{[2], [3]} (Photoelectron Spectroscopy in Air : PESA) がそれで、真空を必要とせず、大気中でも固体や液体の仕事関数を測定することができる。しかし、この方法では1回の測定に、通常数分を要するので、短時間に変化する仕事関数の測定には不向きである。

接触電位差法^[4] (Contact Potential Difference Method : CPD) では、異種の導体や半導体を接触させ、発生する接触電位差を測定し、この電位差が個々の導体の仕事関数差に等しいことを利用して、目的物質の仕事関数を見積もる。この際、導体の1つに、仕事関数既知の物質を選び、基準試料とする。このような電氣的測定法を用いると、半導体の仕事関数も容易に測定することができる。また、測定は瞬時に終了するので、短時間で変化する固体表面の仕事関数を、経時的に測定することもできる。しかし、CPD法では、仕事関数が既知である基準試料を必要とするので、光電子分光法などの絶対値測定法と併用する必要がある。たとえば、柳田は基準試料の仕事関数を PESA 法で測定しておき、その値を参考に CPD 法で各種ポリマーの仕事関数を見積もった^[15]。また、CPD法は接触帯電の研究や、有機半導体の接合界面での電荷移動の研究^{[16], [17]}などにも有効に利用されるようになってきた。

しかし、大気中で、経時的に変化する仕事関数の絶対値測定にオープンカウ

ンターを応用した例^[18]はまだ少ない。そこで、我々は、金属の表面を研削して酸化膜を除去し、この仕事関数が、大気中でどのように変化するかをオープンカウンターで経時的に測定したのでここで説明する。

5.2.2. 実験方法

金属板 (Al;99.999%, Fe;99.99%, Ni;99.9%, Cu;99.9%, Zn;99.9%, Mo;99.9%, Cd;99.9% : 高純度化学研究所製)の表面を、次のような方法でクリーニングした。破断した石英ガラスのエッジを、上記金属板上を 400 回以上往復させ、表面酸化膜をはぎ取り新鮮金属面を露出させた。そして、ケルビンプローブ (Fig.5.2-1 参照)に取り付けて、新鮮面露出後 40 秒以内に、接触電位差の測定を開始した。このようにして測定した接触電位差を、PESA 法を用いて仕事関数を決定しておいた基準試料の接触電位差と比較し、目的試料の仕事関数を求めた。

Fig.5.2-1 に示すように、ケルビンプローブは、装置に固定したまま振動する参照電極 R と交換可能な試料 S、ならびに電圧可変の外部電源 V_E とガルバノメータ (検流計) G とから構成されている。参照電極 R と試料 S とを導線でつなぐと、接触電位差 V が生ずる。その大きさは R の仕事関数 ϕ_R と S の仕事関数 ϕ_S から

$$V = \phi_S - \phi_R \quad (5.2-1)$$

と表すことができる。R と S 間の静電容量を C とすれば、R から S に移る電荷量 Q は

$$Q = C (\phi_S - \phi_R) \quad (5.2-2)$$

となる。さらに外部から V_E の電位を与えると

$$Q = C (\phi_S - \phi_R - V_E) \quad (5.2-3)$$

となる。次に、参照電極を振動させて、 ΔC の容量変化が生ずるよう距離を変動させると、

$$\Delta Q = \Delta C (\phi_S - \phi_R - V_E) \quad (5.2-4)$$

の電荷変化が起こる。この電流 (交流) をガルバノメータで検出し、 ΔQ が 0 になるまで V_E を変化させれば、

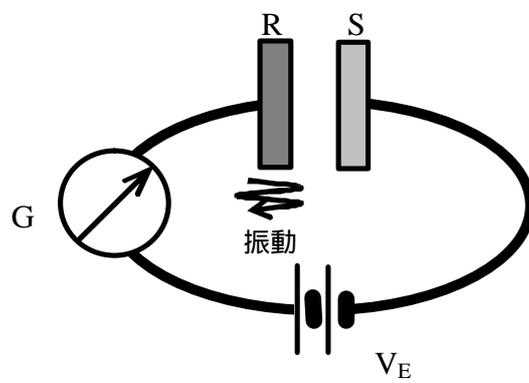


Fig.5.2-1 ケルビンプローブの原理説明図。 R: 参照電極, S: 試料, V_E : 外部電源, G: 検流計.

$$V_E = \phi_S - \phi_R \quad (5.2-5)$$

となり、この時の V_E が参照電極と試料との接触電位差となる。本実験で用いたケルビンプローブ(理研計器製 FAC-1)の参照電極は $\phi 6.45\text{mm}$ の圧延金板で、この金板に与えた振動数は 400Hz 、振幅は 0.4mm であった。

さて、参照電極と試料との接触電位差から、各試料の仕事関数を求めるためには、参照電極の仕事関数 ϕ_R が既知でなければならない。そこで、先ず、基準試料の仕事関数 ϕ_{SS}^{ph} を PESA 法で測定し、次いで、基準試料と参照電極との接触電位差 V_{SS} を測定する。そして、参照電極の仕事関数 ϕ_R を

$$V_{SS} = \phi_{SS}^{\text{ph}} - \phi_R \quad (5.2-6)$$

から見積もる。さらに、測定金属の仕事関数 ϕ_S は(5.2-5)に(5.2-6)を代入して

$$\phi_S = V_E + \phi_{SS}^{\text{ph}} - V_{SS} \quad (5.2-7)$$

から求めた。

本実験では、基準試料として金を選んだが、使用にあたっては圧延金板(99.95%: 徳力本店製)を大気中で研削後、そのまま1年以上放置し、十分にその表面を安定化させた。PESA法で測定したその金板の仕事関数は 4.96eV であった。なお、本測定には大気中光電子分光装置(理研計器製 AC-1)を使用した。本装置では、重水素ランプより放射される紫外線を、グレーティングモノクロメーターを通して分光し、試料に照射した。そして、光電効果により放出される光電子を、大気中で、オープンカウンターを用いて計数した。また、試料に照射した紫外線の光子数は、フォトダイオードに流れる電流で見積もった。なお、光電子測定に際しての、照射光子のエネルギー走査範囲は、 $3.80\text{-}5.00(\text{Zn})$, $4.00\text{-}5.20(\text{Fe, Cd})$, $4.20\text{-}5.40(\text{Ni, Mo})$, $4.40\text{-}5.60\text{eV}(\text{Au, Cu})$ とし、そのステップサイズを 0.05eV 、ステップ毎の計数時間を 10 秒間とした。

単位時間に、オープンカウンターに入射した光電子数 N_{in} は

$$N_{\text{in}} = N_{\text{em}} f = N_{\text{obs}} / (1 - t N_{\text{obs}}) \quad (5.2-8)$$

と表すことができる^[2]。ここで N_{em} は試料より放出された単位時間当たりの光電子数、 f は光電子のカウンターへの入射効率、 t はカウンターの計数中の不感時間、そして、 N_{obs} は単位時間に計数された電子数である。さて、光電子の

量子収率 Y は N_{in} を試料に照射した光子数で割ることにより得た。仕事関数は、光子のエネルギーに対する $Y^{1/2}$ のグラフの、立ち上がりのエネルギーから決定した^[3]。なお、これらの測定は、全て大気中（温度 21-22、相対湿度 22-25%Rh、気圧 1026-1027hPa）で行った。

5.2.3. 結果および考察

Fig.5.2-2 に Al, Zn, Cd, Mo, Fe, Ni, と Cu の測定結果を示す。横軸は、新鮮表面が大気にさらされていた時間、縦軸は CPD 法で測定した仕事関数（印）である。この結果より、Al, Zn, Cd の仕事関数は 10 分以内に約 0.1eV 上昇したが、Mo, Fe, Ni, Cu の仕事関数はほとんど変化しなかったことが判る。

一方、図中に示した は PESA 法で測定した Al の仕事関数である^[18]。PESA 法では、照射光のエネルギーを数 10 回変え、その度に 10 秒間、電子を計数した。そのため、測定終了までに数分を必要とした。したがって、新鮮表面露出直後の仕事関数を測定するためには、照射光のエネルギーを変える度に試料の新鮮化処理をし直さなければならなかった。これは、大変な労力を必要とする。たとえば、3.0 から 4.4eV まで、0.05eV ステップで測定すると、29 回の新鮮化処理を必要とする。CPD 法では経時連続測定が可能なので、試料の新鮮化処理は 1 回ですむ。Fig.5.2-2 から明らかなように、CPD 法で測定した仕事関数は、PESA 法での測定値と良く一致していることがわかる。Al の仕事関数の変化は、Al 表面の酸化膜とバルクとの界面に存在するストレスと深く関わり、ストレスが大きくなれば、その仕事関数は小さくなり、ストレスが少なくなると大きくなると説明されている^[18]。

今回測定した金属は、全て大気中で容易に酸化するので、測定時には表面に酸化層が存在していたはずである。仕事関数が変化する金属と、ほとんど変化しない金属との差は、酸化膜と金属との界面に生じるストレスが大きい小さいかにあると推測した。酸化膜の成長が比較的遅い場合や、酸化膜が薄い場合には、ストレスが蓄積し難いと考えた。短時間内に酸化膜が成長するタイプの金属の仕事関数は、経過時間とともに変化し、酸化膜が成長し難いものでは、

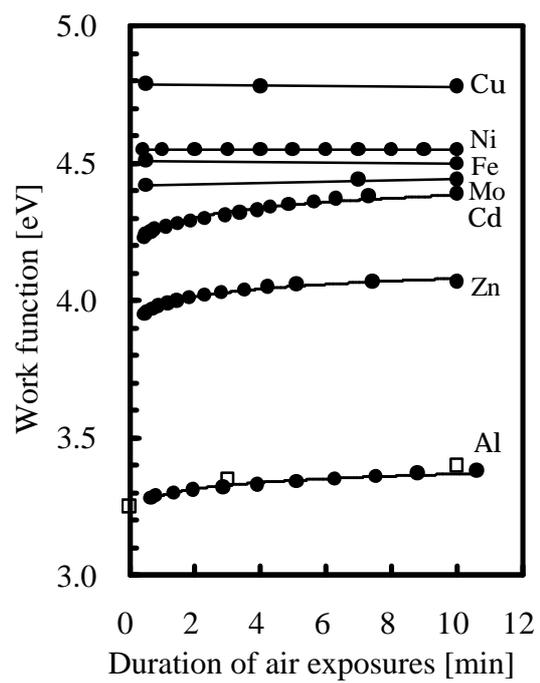


Fig.5.2-2 仕事関数変化の時間依存性。CPD 法の測定結果を、PESA 法の測定結果^[18]を で示した。

仕事関数の変化がほとんど起こらないと予想される。

そこで、これらの金属の酸化のしやすさの程度を、酸化還元電位より考えてみよう。これら金属および酸素の酸化還元電位は次の通りである。^[19]

| | | | |
|---|------------|-------------------------|---------------------------|
| Al^{3+} | $+ 3e^{-}$ | $= \text{Al}$ | -1.662V vs. SHE |
| Zn^{2+} | $+ 2e^{-}$ | $= \text{Zn}$ | -0.7631V vs. SHE |
| O_2 | $+ e^{-}$ | $= \text{O}_2^{-}$ | -0.563V vs. SHE |
| Fe^{2+} | $+ 2e^{-}$ | $= \text{Fe}$ | -0.440V vs. SHE |
| Cd^{2+} | $+ 2e^{-}$ | $= \text{Cd}$ | -0.4019V vs. SHE |
| Ni^{2+} | $+ 2e^{-}$ | $= \text{Ni}$ | -0.228V vs. SHE |
| Mo^{3+} | $+ 3e^{-}$ | $= \text{Mo}$ | -0.200V vs. SHE |
| Cu^{2+} | $+ 2e^{-}$ | $= \text{Cu}$ | $+0.337\text{V vs. SHE}$ |
| $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-}$ | | $= 4\text{OH}^{-}$ | $+0.401\text{V vs. SHE}$ |
| $\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4e^{-}$ | | $= 2\text{H}_2\text{O}$ | $+1.229\text{V vs. SHE}$ |

Al、Zn の酸化還元電位は O_2 単体の反応のそれより明らかに負電位にあるので、これら金属は極めて酸化されやすいと言える。そのため、酸化膜は急激に成長し、界面にはストレスが溜まりやすいとも考えられる。つまり、上記金属の仕事関数は、大気中に放置する時間が長くなれば、増加すると予想される。一方、Mo, Ni, Cu の酸化還元電位は O_2 単体の電位より充分大きい、 H_2O や H^{+} と O_2 との反応の電位よりは負電位である。これら金属の酸化には、 H_2O や H^{+} を必要とするため、これら金属の酸化は比較的緩やかに進行するはずなので、酸化膜と下地金属との間にストレスが残り難いと考えられる。とすれば、これら金属の仕事関数の経時変化は少ないと思われる。Fe、Cd については、電位が O_2 と近い、酸化還元電位から酸化のし易さを議論することは難しい。また、Fe の酸化初期には 2nm 程度 (3-4 分子層) の Fe_3O_4 や Fe_2O_3 が形成されるが、それ以上酸化膜は厚くならないことが知られている。また、その皮膜が緻密でないことも知られている。したがって、 O_2 単体による酸化を受けたとしても、その酸化膜は薄く、緻密でないため、ストレスが発生しにくく、Fig.5.2-2 に示すように、酸化の初期から安定した仕事関数を与えるものと考えられる。上記

予測は Fig.5.2-2 の実験結果にほぼ再現されている。

Table 5.2-1 は新鮮化処理 10 分後の、Zn, Cd, Mo, Fe, Ni および Cu の、CPD 法と光電子分光法とで測定した仕事関数である。それぞれの測定値の差は最大で 0.03eV とお互い非常に良く一致していた。ただし、表面に仕事関数の異なる部位が複数存在する場合には、CPD 法ではその平均値を、PESA 法ではその最小値を測定することになる。また、ZnO などほとんどの酸化物は半導体なので、金属表面の酸化層が十分に厚くなると、光電子分光法で測定した“フォトンのエネルギーに対する $Y^{1/2}$ のグラフ”のたちあがりエネルギーはイオン化ポテンシャルとなり、CPD 法で測定した仕事関数とは一致しなくなる。以上のことから、新鮮化処理 10 分後のこれら金属表面は、きわめて薄い酸化膜に覆われているが、その電子状態は一様で、下地金属の最外殻電子が酸化膜を通したトンネル効果により表面にでてきて、金属的に振舞っていることもわかった。

Table 5.2-1 10 分間大気にさらした各種金属の仕事関数(CPD 法と PESA 法での測定結果)

| | CPD 法 (eV) | PESA 法(eV) |
|----|------------------|------------------|
| Zn | 4.0 ₅ | 4.0 ₈ |
| Cd | 4.3 ₈ | 4.3 ₆ |
| Mo | 4.4 ₄ | 4.4 ₆ |
| Fe | 4.5 ₁ | 4.5 ₂ |
| Ni | 4.6 ₀ | 4.6 ₃ |
| Cu | 4.7 ₈ | 4.7 ₆ |

5.2.4 結論

PESA 法で決定した金の仕事関数を基準に、CPD 法を用いて、大気中で各種金属の仕事関数の経時変化を測定した。その結果、Al, Zn, Cd の仕事関数は大気露出 10 分以内に約 0.1eV 程度上昇し、その後はほぼ一定値になったが、Mo,

Fe, Ni, Cu の仕事関数は、大気露出直後からほとんど変化しなかった。なお、Zn, Cd, Mo, Fe, Ni, Cu の新鮮化処理 10 分後の仕事関数は、PESA 法と CPD 法の両方で良く一致した。

時間と共に仕事関数が増加するタイプの Al, Zn, Cd は、酸化膜の成長が早く、そのため、表面の酸化膜とバルク金属との界面にストレスが蓄積する。このストレスの緩和過程で、仕事関数は上昇し、最後はある一定値に近づく。時間と共に仕事関数が増加しないタイプの Mo, Fe, Ni, Cu は、酸化膜厚の成長が比較的緩やかであるか、酸化膜が緻密でないため、表面酸化膜とバルク金属との界面に蓄積するストレスが小さく、観測時間中つまり、短時間では仕事関数は変化しない。

5.3 Tetraphenylporphyrin の電子構造の測定および分子軌道計算

5.3.1 緒言

ポルフィリン誘導体はクロロフィルやヘモグロビンなどの生体機能性材料と同じ骨格構造を持つため、広く研究されてきた。また近年、このポルフィリン誘導体は電子機能性材料としても利用されはじめている。たとえば、ZnTPP^[20]とPtOEP^[21]については赤色有機 EL 材料として利用できる可能性が報告されている。したがって、ポルフィリン誘導体の near-edge 構造 (最高被占分子軌道付近の電子構造) の理論的、実験的研究は、これらの材料の機能のより深い理解に不可欠である。

有機 EL は有機発光材料の薄膜を透明陽極と金属陰極で挟んだ構造を持つ電子デバイスである。本デバイスの発光層中では、陰極から注入される電子と、陽極から注入されるホールとが再結合して生成するフォトンで発光する。陽極や陰極と発光材料との界面でできる注入障壁の高さは、大気中光電子分光法 (Photoelectron spectroscopy in air; PESA) で測定した光電子放出しきい値エネルギーの差として実験的に見積もることができる。これは、イオン化ポテンシャルを真空準位と最高被占分子軌道 (Highest occupied molecular orbital; HOMO) とのエネルギー差から見積もることができるからである。

筆者らは、PESA 法でいくつかの Tetraphenylporphyrin (TPP) の near-edge 構造から放射される光電子を測定した。このような “大気中測定” は大気中で用いられている材料の研究に効果を発揮する。しかし、いくつかの材料の表面は、その新鮮面が測定中に空気にさらされると、酸化されてしまう。このことは near-edge 構造を不明確にする。ところが、DV-X α 分子軌道計算法の計算結果から、near-edge 構造を見積もることができるので、注目する材料表面が、光電子の測定後酸化されてしまったのかどうかを、確かめることができる。一方、DV-X α 法では、分子軌道エネルギーの絶対値を求めることはできない。しかし幸いなことに、これらエネルギーは PESA 法で求めることができる。したがって、PESA 法と DV-X α 法とを相補的に使えば、空気中で使われる TPP の near-edge

構造を完全に理解することができるはずである。

5.3.2 実験

Mg TPP, Co TPP, Cu TPP および Zn TPP の高純度結晶粉末を作製し^{[22]-[25]}、再結晶法により精製してから、光電子測定を試料に供した。光電子測定は大気中（温度 24-25 °C, 湿度 43-50%Rh, 気圧 1014-1015hPa）で行った。重水素ランプから放射された白色光を、分光器（日本分光製 CT-10）を通して分光し、試料表面に集光した。そして、照射光のエネルギーを 0.05eV ずつ変え、放出された光電子をオープンカウンター（理研計器製 AC-2）^{[2], [3], [8], [26]}で測定した。1 秒間当たりのカウンターへの入射電子数 N_{in} は、5.3-1 式により見積った。

$$N_{in} = N_{em} f = \frac{N_{obs}}{1 - t N_{obs}} \quad (5.3-1)$$

ここで N_{em} は、試料から放出された 1 秒間当たりの電子数、 f はカウンター内に電子が入射する割合、 t は不感時間、そして、 N_{obs} は 1 秒間当たりの測定電子数である。照射光量子 1 個当たりの電子放出数、つまり、光電子の量子収率 Y は、 N_{in} を 1 秒間当たりに試料に照射した光量子数で割って見積った。照射光量子数は、光電子計数時には試料があった場所に、フォトダイオード（浜松ホトニクス製 S1220-1010BQ）を置いて測定した。

5.3.3 計算

分子軌道の計算には DV- $X\alpha$ 法を用いた^[27]。分子軌道振幅の 2 乗を線幅 0.5eV のガウス関数で畳み込んで、部分状態密度 (partial density of states ; PDOS) を求めた。計算に用いたクラスターモデルを Fig.5.3-1 に示す。Zn TPP の分子軌道は X線回折法で見積もった座標^[28]を用いて求めた。Mg TPP, Co TPP および Cu TPP の分子軌道は、Zn TPP の中心金属のみを Mg, Co および Cu で置き換えた座標を使って計算した。基底関数には、N と C には 1s-3p 軌道を、H には 1s 軌道を、Mg には 1s-3d 軌道を、Co, Cu と Zn とには 1s-4p を用いた。potential well の幅は 2.5

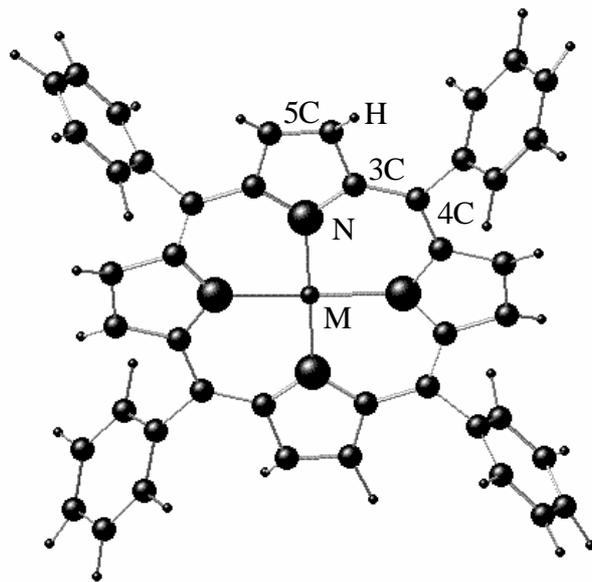


Fig.5.3-1 計算に用いたクラスターモデル。
中心金属 M は、Mg, Co, Cu または Zn.である。

atomic units、深さは-2.0 Hartreesとした。また、サンプル点の数は38500点とした。

5.3.4 結果と考察

実測状態密度(density of states; DOS)は、光電子量子収率 Y を照射光量子のエネルギーで微分して求めた。Fig.5.3-2 に Zn TPP の $Y^{1/2}$ と照射光のエネルギーとの関係を示す。光電子放出のしきい値エネルギーは $Y^{1/2}$ とバックグラウンドとの交点より決定した。光電子スペクトルから見積った DOS 値を Fig.5.3-3 に示す。横軸と縦軸は、それぞれ、照射紫外線のエネルギーと DOS 値である。なお、Table 5.3-1 に測定値より求めた 4 種の TPP のしきい値エネルギーを示す。

Table 5.3-1 4 種の TPP の光電子放出しきい値

| | しきい値 (eV) |
|----------------------|-----------|
| Mg ^{II} TPP | 5.24 |
| Co ^{II} TPP | 5.38 |
| Cu ^{II} TPP | 5.64 |
| Zn ^{II} TPP | 5.26 |

実測したしきい値エネルギーは 2 つのグループに分けられる。1)Mg TPP, Zn TPP; しきい値が 5.26eV 以下で、中心金属が非遷移金属であるグループ。2)Co TPP, Cu TPP;しきい値が 5.38eV 以上で 3d 元素を中心金属に持つグループ。計算より求めた、Mg -, Co -,Cu -および Zn -TPP の結合エネルギーと主な軌道成分を Table 4-2 に示す。実測定光電子放出しきい値エネルギーから分類した第 1 グループでは、TPP の HOMO の主成分は、C 2p と N2p である。第 2 グループでは、Co TPP では M3d、Cu TPP では M 3d と N2p であった。HOMO の軌道成分に基くこの様な分類は、実測光電子放出しきい値エネルギーに基づく分類と矛盾しない。また、Mg TPP と Zn TPP の HOMO の結合エネルギーは、Co TPP と Cu TPP の結合エネルギーより小さく、実測光電子放出しきい

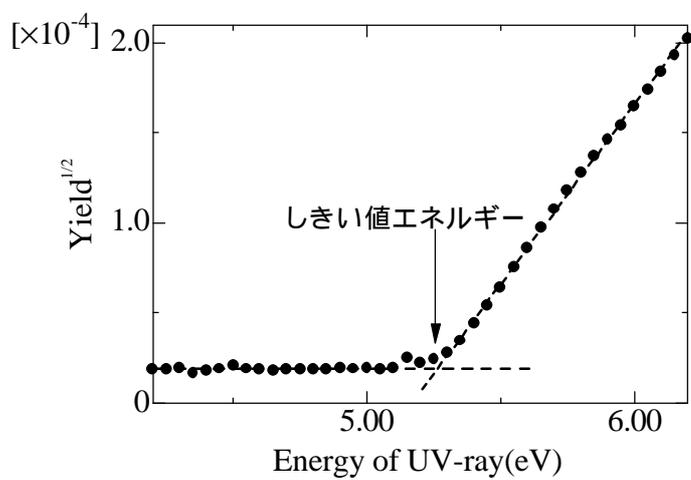


Fig.5.3-2 照射紫外線エネルギーと Zn -TPP の光電子量子収率の平方根との関係.

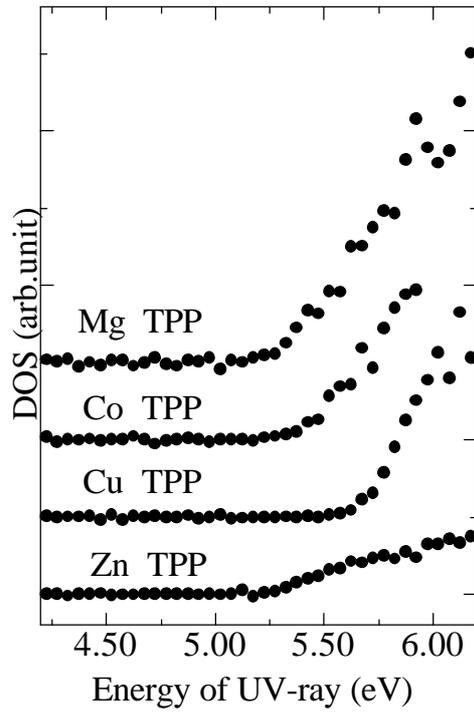


Fig.5.3-3 実測光電子スペクトルより見積もった状態密度(Density of states ; DOS)

値エネルギーに基づく分類と矛盾しない。

Table 5.3-2 4種の TPP の HOMO 準位の結合エネルギーと軌道成分

| | エネルギー (eV) | 軌道成分 (%) | | | | | |
|----------------------|---------------|--------------------|------|------|-------|-------|-------|
| | | M ¹⁾ 3d | N 2s | N 2p | 3C 2p | 4C 2p | 5C 2p |
| Mg ^{II} TPP | -1.035 | 0 | 0 | 28 | 3 | 53 | 5 |
| Co ^{II} TPP | -0.573 | 82 | 0 | 2 | 6 | 0 | 8 |
| Cu ^{II} TPP | 0.115 | 49 | 9 | 28 | 4 | 2 | 5 |
| Zn ^{II} TPP | -1.066 | 0 | 0 | 25 | 4 | 52 | 7 |

1) M=H₂, Mg, Co, Cu or Zn

しかし、TPP の実測光電子放出しきい値エネルギーと計算で求めた HOMO の結合エネルギーとの間には、直線的な関係は得られなかった。これは、Zn TPP 以外の TPP の座標は、実験的に求めたものではなく、Zn TPP のそれで代用しただけなので、不正確であったことに起因している可能性が高い。さらに、計算結合エネルギーは絶対値ではなく、相対値であることもその一因かもしれない。なお、光電子収率は、近い将来 DOS と、しきい値付近の光電子放出確率との積で表現してみたい。

5.3.5 結論

PESA 法を用いて TPP の光電子放出しきい値エネルギーを測定した。今回検討した TPP は 2 つのグループに分けることができた。すなわち、1)しきい値が 5.26eV 以下のグループ ; Mg TPP, Zn TPP , 2)しきい値が 5.38eV 以上のグループ ; Co TPP, Cu TPP。

DV-X α 計算では、Mg TPP, Zn TPP の最高被占分子軌道 (HOMO) は、主と

して C2p 軌道より、Co TPP, Cu TPP のそれは、中心金属原子の 3d 軌道より形成されていることがわかった。これらの計算結果は、光電子放出しきい値エネルギーと光電子収率との関係を説明するのに役立った。

TPP の光電子放出しきい値エネルギーと HOMO の部分状態密度とを定量的に説明するためには、TPP の正確な原子座標と、原子軌道（これはむしろ「分子軌道」と言うべきであろうが）の光電子放出確率を知る必要がある。

第 5 章の参考文献

- [1] 宇田 応之, 桐畑文明; 特許 1234703 (出願 1979).
- [2] H. Kirihata and M. Uda, *Rev. Sci. Instrum.* 52 (1981) 68.
- [3] M.Uda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) 284.
- [4] M. E. Rose and S. A. Korff, *Phys. Rev.* 59 (1941) 850.
- [5] M. W. Charles, *J. Phys. E* 5 (1972) 95.
- [6] T. Aoyama, *Nucl. Instr. and Meth. A* 234 (1985) 125.
- [7] P. J. B. M. Rachinhas, T. H. V. T. Dias, F. P. Santos, A. D. Staufuer and C. S. N. Conde, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 41 (1994) 984.
- [8] S. Nagashima, T. Tsunekawa, N. Shiroguchi, H. Zenba and M. Uda, *Nucl. Instr. Meth. A* 373 (1996) 148.
- [9] 長瀬 誠, 千葉悦也, 桐畑文明, 理研報告 56 (1980) 77.
- [10] Y. Itikawa, M. Hayashi, A. Ichimura, K. Onda, K. Sakamoto, K. Takayanagi, M. Nakamura and T. Takayanagi, *J. Phy. Chem. Ref. Data* 15 (1986) 985.
- [11] H. Tawara and M. Hayashi, Private communication.
- [12] T.Sakae and A. Nohtomi, *Nucl. Instr. and Meth. A* 397 (1997) 323.
- [13] A. L. Ward, *Phys. Rev.* 112 (1852) 1852.
- [14] たとえば、塚田 捷 仕事関数, p.120 (共立出版, 1985) .
- [15] K.Yanagida, O.Okada and K.Oka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 5603.
- [16] M.Hiramoto, K.Ihara, H.Fukusumi and M.Yokoyama *J.Appl. Phys.* 78 (1995) 7153.
- [17] 大塚正男, 内田孝幸, 菅原 将, 佐俣博章, 永田勇二郎, 電気学会論文誌 E 177-E (1997) 537.
- [18] M.Uda, Y.Nakagawa, T.Yamamoto, M.Kawasaki, A.Nakamura, T.Saito and K.Hirose, *J. Electron. Spectrosc. and Related Phenom.* 88-91 (1998) 767.
- [19] 伊豆津公佑, 岡田 勲, 上平 恒, 片山駿三, 仁木克己, 春山志郎, 松田博明, 横井政時, 化学便覧基礎編 改訂 3 版, α - 474, (丸善, 1984).
- [20] Y.Hamada, *IEEE Trans. Electron Devices* 44 (1997) 1208.

- [21] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature* 395 (1998) 151.
- [22] J. W. Buchler, In *The Porphyrins* ed. D. Dolphin, Academic press New York, 1979, Vol. 1, Chapter 10.
- [23] D. Dorrough, J. R. Miller and F. M. Fuennekens, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 4315.
- [24] T. Sakurai, K. Yamamoto, H. Naito and N. Nakamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 3042.
- [25] A. D. Alder, F. R. Longo, F. Kampas and J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2443.
- [26] T. Noguchi, S. Nagashima and M. Uda, *Nucl. Instr. Meth.* A342 (1994) 521.
- [27] H. Adach, M. Tsukada and C. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* 49 (1978) 875.
- [28] P. Dastidar and I. Goldberg, *Acta Cryst.* C52 (1996) 1976.

第6章 結言

筆者は、大気中で動作する世界で唯一の、低エネルギー電子検出器であるオープンカウンターの普及を目的として、普及型オープンカウンターを製作した。そして、これを搭載した光電子分光装置を製作し、工業的分野への用途を開拓してきた。また、装置および測定に関する応用研究も行ってきた。本章では、その内容を筆者の研究成果を中心にまとめ、筆者の今後の取り組みについても述べる。

6.1 大気中電子計数装置の概要

クラマー式ポイントカウンターと宇田・桐畑式オープンカウンターの概要を文献を引用して説明した。また、宇田が改良した二重円筒型オープンカウンターについても説明を加えた。

6.2 大気中光電子分光法 - オープンカウンターの応用 -

大気中光電子分光法 (Photoelectron spectroscopy in air, PESA) の原理を説明した。また、仕事関数、イオン化ポテンシャル、表面皮膜厚、固体表面の汚染度、状態密度の測定法の説明も加えた。

6.3 普及型オープンカウンターの作製と用途開拓

2種類の普及型オープンカウンターを作製するとともに、それらを搭載した大気中光電子分光装置を作製した。第1種はループ陽極を持つ普及型オープンカウンターで全長 200mm、重さは 900g である。このカウンターは縦型円筒状のカウンター部と直方体状のプリアンプ部とから構成されている。カウンター部の長さは、85mm、直径は 50mm である。プリアンプ部の長さは 115mm、幅 70mm、奥 70mm である。このカウンターは、電子を安定に計数することができたが、動作電圧が 3000V 以上と高く、この電圧を絶縁するために、カウンターの形状が大型になってしまった。したがって、このカウンターを搭載した表

面分析装置 AC-1 の大きさは、幅 780 mm、高さ 1,230 mm、奥行き 1,000 mm、重さ 200kg であった。システム構成は、本体と操作用パーソナルコンピューターだけからなる簡単なものであった。そのため、使用者は、本体と操作用のパーソナルコンピューターとを RS-232C ケーブルで接続するだけで測定準備が完了し、専用ソフトウェアを用いて仕事関数やイオン化ポテンシャルおよび表面皮膜の膜厚を自動的に測定することができた。したがって、本装置は主に電子写真とハードディスクの分野で普及した。しかし、本体の形状が大きすぎることで、メンテナンス性が悪いことおよび製造物責任上の問題から、輸出されることはなかった。

第 2 種の普及型の二重円筒型オープンカウンターは、全長 115mm、幅 80mm、厚さ 30mm であり、重さは 350g である。動作電圧を 2500 V と低くできたことで、高電圧の絶縁も容易となり、第 1 種のループ陽極を持つ普及型オープンカウンターに比べ、その体積を 38% に減らすことに成功した。このカウンターを搭載した AC-2 は測定部と光源部とからなり、やはりパーソナルコンピューターで制御する。測定部の大きさは、幅 600 mm、高さ 360 mm、奥行き 450 mm で、重さは、50kg である。光源部の大きさは、幅 600mm、高さ 310mm、奥行き 450mm で、重さは、40kg である。本体内部は機能毎にユニット化されていて、メンテナンスが容易な構造になっている。この装置は実験機の上に設置することもでき、搬入や移設も簡単である。照射紫外線量の調節も AC-1 では手動であったが、AC-2 では自動化され、他の操作も全て自動となった。また、試料自動ステージなどにはインターロックを設置し、CE マーキングを取得した。パーソナルコンピューターの OS には Windows を採用し、コンピューターのメンテナンスは海外でも対応できるようにした。これらの工夫で、AC-2 は輸出も可能となった。現在、国内および海外の、主に、有機 EL の分野で稼動中である。

大気中光電子分光法はこれまでにない、画期的な方法であったため、利用法が分からなかった。このため、様々な試料を測定してみる評価テストを繰り返した。筆者は 18 年間にわたり、このテストを行ってきた。このテストに試料を

提供してくれた研究者数はのべ 600 人以上で、筆者自ら測定した試料数は 15,000 個を上回る。このような予備実験を経て、有機 EL、電子写真、ハードディスクなどの工業分野での利用法を開拓し、これらの分野へ AC-1, AC-2 を普及させた。

6.4 普及型オープンカウンターの応用

オープンカウンターをさらに普及させるため、次の研究を行った。

6.4.1 “窒素と不活性ガス”の混合ガス中での電子計数

N_2 と He, Ne, または Ar との混合ガス中での二重円筒型オープンカウンターの電子計数機構を研究した。 N_2 の濃度を 0 から 100% までの濃度範囲で変えた N_2 -He, N_2 -Ne および N_2 -Ar 混合ガス中で、二重円筒型オープンカウンターを動作させ、低エネルギー電子計数率の陽極電圧依存性を測定した。陽極電圧は、電子衝撃による動作ガス分子の平均イオン化ポテンシャルならびに平均励起断面積と、電子増倍の起こる領域の大きさとに比例することがわかった。

6.4.2 金属仕事関数の大気中での連続測定

大気にさらされた Al, Zn, Cd, Mo, Fe, Ni および Cu の仕事関数の経時変化を、PESA 法で正確に決定した金の仕事関数を基準に、CPD 法で大気中連続測定した。本測定にあたっては、これら金属上の表面酸化皮膜を破断石英のエッジではがし、できた新鮮面を、出発表面とした。Al, Zn, および Cd を大気に 10 分間さらすと、その仕事関数は約 0.1eV 増加した。しかし、Mo, Fe, Ni および Cu の仕事関数は、大気にさらしても変化しなかった。この現象は、酸化膜とバルク金属との格子不整合に起因する酸化皮膜中のストレスの蓄積から説明することができた。PESA 法と CPD 法のどちらの方法で測定しても、大気に 10 分以上さらした試料の仕事関数は一定値に近づき、それぞれの金属固有のものとなった。

6.4.3 Tetraphenylporphyrin の電子構造の測定および分子軌道計算

Mg-, Co-, Cu および Zn-Tetraphenylporphyrin (TPP)の、光電子放出しきい値近傍の電子構造を、PESA 法で実験的に、また、DV-X 分子軌道計算法で理論的に見積った。光電子放出しきい値より、試料を次の2つのグループに分けることができた：1)しきい値が 5.26eV 以下のグループ；Mg TPP, Zn TPP, 2)しきい値が 5.38eV 以上のグループ；Co TPP, Cu TPP。また、DV-X α 法による計算結果より、Mg TPP と Zn TPP の最高被占分子軌道(HOMO)は、主として C2p 軌道より、Co TPP と Cu TPP の HOMO は、主として中心金属原子の 3d 軌道よりなることが明らかとなった。このような HOMO の軌道成分は、実測光電子スペクトルの、中心金属による放出しきい値エネルギーの違いや光電子収率の変化を解明するのに役立った。

6.5 今後の取組

オープンカウンターは、機能性有機材料の研究分野を中心に普及しているが、まだ十分ではない。今後ともその普及に努めていく。これまで機能性有機材料の研究は、電子写真から有機 EL へとその中心を移してきた。近い将来、研究の主眼は、有機トランジスタや有機太陽電池などへと移っていくと考えられる。オープンカウンターは、これらの分野の研究にもなくてはならない道具となることであろう。また、無機エレクトロニクスの分野、たとえば、プラズマディスプレイや低温ポリシリコントランジスタ、シリコンデバイス、化合物半導体デバイス、触媒、電池など、オープンカウンターを普及させるべき分野は非常に多い。そして、オープンカウンターにしかできない液体の光電子分光を梃子に、バイオテクノロジー、医薬品、化粧品など、エレクトロニクス以外の分野へも用途を広げて行きたい。

宇田はオープンカウンターに関する論文や解説文を数多く執筆している。この中には、オープンカウンターの応用に関するさまざまな提案がなされている。エキソ電子分光、放射線計測、ガス分析、環境分析などである。これらについても、今後、その実用化を目指して行きたい。

謝辞

早稲田大学理工学部物質開発工学科教授 宇田応之博士に心より感謝致します。先生からは、本研究を始めるきっかけを授かり、18年間にわたって幾多の暖かいご指導とご鞭撻を賜りました。ここに深く御礼申し上げます。

本稿をまとめるにあたりご指摘とご助言をいただきました、早稲田大学理工学部物質開発工学科教授 北田韶彦博士、同 武田京三郎博士、早稲田大学各務記念材料技術研究所教授 小林正和博士に厚く御礼申し上げます。

ポルフィリンの研究において有益な助言をいただきました、理化学研究所副主任研究員 星野幹雄博士に御礼申し上げます。有機EL材料の研究にご協力いただきました、千歳科学技術大学光科学部物質光科学科助教授 安達千波矢博士、旭硝子株式会社電子技術開発研究所主幹 脇本健夫博士、キヤノン株式会社材料技術研究所 橋本雄一博士に感謝致します。財団法人新機能素子研究開発協会 大橋健也氏には金属の仕事関数測定に関して有益なご助言をいただきましたことを感謝致します。本研究の遂行に多くのご啓発をお与え下さいました大気中光電子分光装置のユーザーの皆様には感謝致します。

本研究の機会を与えていただきました理研計器株式会社 代表取締役 中島義男社長ならびに同取締役 岩澤 忠氏に厚く御礼申し上げます。本研究の遂行にあたり温かい激励をいただきました、同研究部部長 石地 徹博士、同研究部副部長 中野信夫博士に深く感謝致します。本研究を遂行するにあたり、社内の業務においてご援助いただきました理研計器の皆様には感謝致します。

この研究の進展を暖かく見守って下さった、元理化学研究所 佐々嘉彦博士、同 小山昭雄博士に感謝いたします。早稲田大学理工学部宇田研究室において有意義な研究生活を過ごせたことは、石崎温史氏、佐藤竜佑氏、岡田健司氏以下学生の皆様ならびに同研究室OBの皆様ののおかげです。深く感謝致します。

理研計器株式会社研究部 山下大輔氏には、氏が宇田研究室の学生のころより現在に至るまで、多大なるご助力いただきました。心より感謝致します。

最後に、装置の製作と普及に尽くされ、企業内研究者のあり方をご教示くださった、理研計器株式会社研究部 故白橋典範氏に深く感謝の意を表します。