

連載 (講義)

SIにつながる真の電子スペクトルを求める実験法 (Ⅲ)

後藤 敬典

名古屋工業大学 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

(2004年11月11日 受理)

前回までは、計測の基であるSI単位系の背景、SIの構成、と表面電子分光法の標準化の背景を報告した。標準電子分光器について、最も重要な項目は‘Calculable’という特性であることを述べ、これが実現可能なことを解説した。今回は、SASJでの検討の結果に基づき、標準電子分光器が備えているべき特性とこれが可能な候補者(並行平板, CMA, CHA)それぞれについて論じた。その結果、同心円筒鏡型電子分光器(CMA)を標準電子分光器とすることが決定された。

A way to get “true” electron spectra of SI compatible by experiments (Ⅲ)

Keisuke GOTO

Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555

(Received: November 11, 2004)

In the former issue, present units system of SI was viewed in perspective and that of Japanese was shown as well. In the present issue, a ‘calculable’ analyzer of which features and type have been discussed in the SASJ. Consequently the CMA was determined as the standard analyzer among the candidates of a parallel plate (PP), cylindrical mirror analyzer (CMA), and concentric hemi-spherical analyzer (CHA).

6. 標準電子分光器の形式の選択:

標準電子分光器の計画は最初からあったわけではない事は前回述べたが、話を分かりやすくするために少々くりかえそう。1982年に始まったVAMAS - SCAの計画の中でまずAESのラウンドロビンにNPLのSeah氏の呼びかけで世界的な規模でやる事になり、Au, Ag, とCu(いずれも多結晶箔, 10×10 mm, 標準試料とは見なし難かった)が希望者に配られてきた。各ボランティアはスペクトルをNPLにFDの形式で送った。このスペクトルは集計されてSIAに公表されたが、驚くばかりの特性の開きがあり、ほとんどの人が電子分光法を本格的に考える契機となったようである。この国際ラウンドロビンとは別に、我々は合金系のCu - Auの試

料を金属材料研究所(現物質・材料研究所: NIMS)で作成・研磨し、当時の全委員約20機関に配布し、得られたスペクトルを委員会(VAMAS - SCA Japan: 現SASJ)に持ち寄る事で比較検討を行なった。これら両ラウンドロビン試験の結果をめぐって、当時既に老舗のPHI社と参入間も無いJeol社(日本電子)でほとんどエンドレスのデスマッチを繰り広げたのである。両者のディベートは周りを巻き込み夜が白みかける辺りまで続くのであるが、それまでには一人抜け又一人とそれぞれの部屋に引き揚げて寝てしまい、最後まで残っていたのは当事者の二人であった。そして次の朝は皆と一緒に又討論であるから恐ろしいくらいであった。この辺りの様子は前回でも述べたが、本誌“関根哲追悼”特集号

にも紹介した。しかし、このディベートで考えられるあらゆることが検討され、これがあつたればこそ今日のSASJの水準があるのは言を待たないところである。著者は両社の分光器の使用経験があるし、自作もしていたので、それぞれの言い分はかなりよく分かっていて、この論争はこのままでは結論は出ない事は明らかだったので、「標準電子分光器」を造る事を提案した。著者としては自分の所でこれを行なう予定は全く無く、このような大仕事は国研で実行して頂きたいと言いつけてきた。そうこうしているうちに、吉原一紘氏の努力により科学技術振興調整費がつき、著者のところには“現有装置の改造費”としてかなりの予算を回していただいた。しかしながら、改造費としては使い前のある金額ではあつたが、真に「標準電子分光器」を発想から図面を引いて創り出すには、相場では、1.5桁は少ない額であつた。誰かがやるしかないと言いつけた著者がこのとき意を決して、吉原氏の内諾を得て、“改造費”で全く新たに「標準電子分光器」に取り掛かる事になった。畏れ多くつらい仕事になる事は分かっていたが、幸いいくつかの機関の研究者・技術者の協力が得られることが分かっていたので迷う事は無かつた。結果が出始めた頃、応用物理学会で、「標準・・・」と題目を付けて発表したところ、直ちに恩師の石川和雄名誉教授とあるこの分野の権威の先生から御便りが届き「標準・・・なんぞとふざけるんでは無い！」と叱責され、少々いい訳がましいみつももないことをしてしまったが、完成するまではこの御叱りは続いていると思つている。なお途中段階ではあるが、仮の「標準スペクトル」は既にNIMSで管理している“COMPRO”に納めてあるのでここをのぞけば得られる。システム全体が完成すれば「不確かさ(Uncertainty)」で規定されたスペクトルに置き換えられるが、このとき現(COMPRO)スペクトルに加えられる修正は実用上問題にならない水準と思つている。

6.1. 標準電子分光器 とは：

6.1.1. 一般的なこと：

電子分光では「標準」と銘打つても、これで電子分光のスペクトルを「定義(Definition)」するものではなく、SIに準拠した不確かさが明確にされたスペクトルあるいは電子分光システムという意味である。以下にこの「標準電子分光器」に要求される一般的な特性項目を挙げてみよう。

1. 計算可能(Calculable)であること。
2. 収束特性が明確なこと。
3. 信号の検出はエレクトロメーターで行うこと。
4. 仕事関数の補正が可能なこと。
5. 磁場補正が容易なこと。
6. 信号の捕集効率がよいこと。
7. 温度係数が補正可能なこと。
8. 製作・加工が容易なこと。
9. 保守・改造・修正が容易なこと。
10. 操作性がよいこと。
11. 一般に普及している形式であること。

項目(1)は前回で述べたごとく、もっとも重要なことである。すなわち理想的な環境(電磁場が‘0’)が揃えば、分光器内を走る電子の軌道は理論計算どおりに決定でき、すべての特性、即ちエネルギー位置と分解能、捕集効率(あるいは透過率)が決定でき、更に相対論と仕事関数補正が出来るという特性である。近年の計算機技術を使えば、本誌の嘉藤氏の連載記事にあるごとく、どのような形状・材質の物でも軌道計算ができる。しかしながらここで言う計算とは、文献的に使われる比較的簡単な、一般性のある、解析的数式で表現できる軌道の収束状態が正確に定義できるものをいう。特殊な応用を除いて、電子分光器の形式は1950年代までにCMAの発明を最後に、考え尽くされておいて以来新しいものは報告されていない。従つて、もう新しいものは考えられず、既成の型式を検討し、それらの中から標準に最も適した型式を選ぶことになる。

電子分光器は電子的なプリズムあるいはレンズであり、電磁場中を飛行する電子軌道により特性が決まる。電子分光の黎明期(20世紀初めから1930年代まで)には磁場型が主流であつた。磁場型は電気絶縁性(10 keV以上)と相対論補正の容易さで有利であり、放射線など、高エネルギー領域では圧倒的である。しかしながら均一な或いは計算通りの磁場を得るのは、材料・加工・処理などで至難の技でありまた大がかりになる。磁場を用いると磁性試料は使えないし低速電子(1 keV以下)の領域では残留磁場が問題となろう。一方、電子エネルギーが10 keV以下の低速領域なら、理想的な電場を得やすい静電型のほうが有利であり現代では一般的である。相対論補正は簡単ではないが、その補正量(エネルギーの2乗に比例)は、型式により異なるが10 keVで約2~4%で少なく既に計算されている。このような理由により低速の電子分光(AES, XPS)では比較的小規模で製作が容易で性能の出し易い静電場

型の電子分光器が使われる。したがって標準分光器も静電場型を採用すべきである。静電場として実際に使われている電場は次の3つである；平行平板間に形成される均一場，2つの同心円筒間に形成される中心軸からの距離に反比例する場，と2つの同心球間に形成される中心からの距離の2乗に反比例する場である。これらの特性を以下に述べる。

電子分光器に共通する一般的な‘収束’をFig.6.1に示す。図の(a)は‘2次収束’を示す特性でスリット位置(waist)で対称な強度分布を示す。図(c)。これはガウス型の分布の中間を膨らまして裾を切ったような形であり、光学との類似性から‘球面収差’と呼ばれる。試料から放射された中心軌道はスリットの中央を通過し両端から放射された軌道はスリットの直前で交差しスリット位置では反転している。一般に電子分光に限らずこのような中心軌道が中心を通る特性が、幾何学的中心とエネルギーが対応するので、好まれる。なお、最適位置ではないが、スリット位置を変えると、図の(c)とは異なった分布が得られ、特性によっては部分的に細くなり見かけ上あたかも分解能が上がったように見えるから注意が必要である。Fig.6.1(b)に示すのは、‘1次収束’を示すものである。試料が分析電場空間に置かれる型のもは大概このような特性を示す。試料から放射された中心軌道は試料からスリットの最も遠い端を通過し、放射された両端の物は最も近い端を通る。この収束特性を示したのが(d)であるが、非対称で扱い難いように見え、一般には好まれない。しかし、見方によっては、鋭い頂点がエネルギーに対応し、またスリットのエッジに対応することは利点かもしれない。2つの収束形式は計算上の結果は著しく異なるが、実際の分光器では色々な要因から、このような特性を示すものは無く、いずれの型で作られたものでも大体図(e)に示すようなガウス型の分布を示している。すなわち計算通りの特性が得られていないことになる。したがって収束特性が“Calculable”を満足しているかどうかの指標になる。しかしながらこれを試すには、分光器のエネルギー分解能に比べて充分細い(10分の1以下)エネルギー幅の線源を用いるか、あるいは厳密に分かっているエネルギー分布を計測して、これをコンボリューション・シミュレーションと比較して確かめる以外に方法はなさそうである。

(3)の電圧計の項は、スペクトルの強度がSIトレーサブルであるためには、検出器

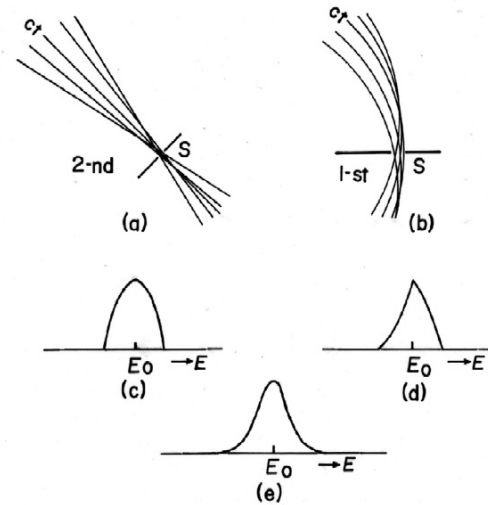


Fig.6.1. Focusing properties; (a) second order and (b) first order, corresponding profiles (c) and (d), respectively. Focusing profile of the ordinary machine (e).

(Faraday Cup；エネルギー依存性がない)で検出された信号はSI的に校正可能な、いわゆる電子的な電流計である、エレクトロメーターで検出されねばならない。エレクトロメーターで検出抵抗(フィードバック抵抗) $10^{12} \Omega$ を備えた最高感度のものなら、注意(ケーブル長を30 cm以下、電磁雑音と機械的振動などに配慮して)を払えば 10^{-15} A の分解能も実用的に可能である。2次電子増倍管(チャンネルترون、チャンネルプレートなど)をカウントモードで使えば電子の数を絶対的に計数しているように思えるが、2次電子放出過程が確率過程でありまたエネルギー依存性を必然的に持っているのでSI的ではない。エレクトロメーターを使うためには1次電子流として、 $0.1 \sim 1 \mu\text{A}$ は必要である。なお $1 \mu\text{A}$ 以上では試料の温度上昇が目だってくるし、ビームも絞れなくなってくる。ただし、加速電圧が10 V以下の時には、範囲も狭いので1 nAでも十分実用的である。

構成材料・部品の温度係数(機械的熱膨張係数)は寸法精度を変化させることになるので補正可能であることが望ましい。電子分光器全体を同じ材料で構成すればスケールロー(Scale law)で補償されるが、局所的に熱源(電子銃フィラメントなど)があるとこの平衡が壊れてしまう。一般に試料と分光器は別々の位置で固定されているので問題が発生する。特に試料と分光器が真空槽を通じて支持されている場合(一般の方式)は、真空槽の温度による伸縮が試料と分光器の相対的位置変動に反映

されてしまい、ステンレスの熱膨張係数(約 $15 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)を考えると $15 \mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$ となりかなり深刻な問題であり、経験している。この問題は試料を分光器に属するようにすればほとんど解決するはずであるので、分光器に試料の当たり面を設けて試料位置を固定したい。

操作性のよさは、性能を最重要視する科学機器では軽く見られがちだが、これは実際にデータを取るときにはきわめて重要な要素である。特に神経を集中しての、軸合わせ、試料位置の調整、試料操作、・・・、また組み立て・分解時にバリや角による手袋繊維の引掛り、照明の具合、椅子のすわり心地、周りの雑音、・・・、などすべてが気になる。エネルギーを決める時等は、ほとんど一日、無言である。

6.2. 並行平板型(Parallel Plate):

この分光器を模式的に Fig. 6.2(a)に示す。これは教科書や演習問題でよく見かけ簡単なように見えるがこのままで性能を出すのは困難である。軌道の放出角度は試料(分光器)平面から 45 度のときに最適な収束条件となるがこの角度を制限する邪魔板などがなくいろんなエネルギーの電子がスリットに入射して検出されるので、バックグラウンド(雑音)が多いものになる。また試料が分光器内に設定されること、1次電子線が分光器を貫通すること、捕集効率が悪いこと、などから限られた目的にしか使われていない。仕事関数の補正は、構造が簡単で部品の点数が少ないことから、試料バイアスのみで可能である。製作は容易に見えるが、電場補正(端面効果)など厄介な問題がある。ただし工作の精度が良ければ、改造・修正などかなり楽だとおもわれる。捕集効率は図(a)ではよくないが、図(b)に示すようにしてスリットを円周状に配して‘噴水(Fountain)’型として効率の向上を図ったり又これを角度分解の目的で用いる事はある。スリットを矩形ではなく円弧状にすることでエネルギー分解能も向上する。収束特性は1次であるが、試料を分析空間の外に置き分光器の板面から 30 度の角度で入射させる(検出器も同じように分析空間の外)と2次の収束が得られ分解能も向上する。このモードでは放射電子の立体角度にあわせて平板に大きな開口を設けるので電場補正のためにメッシュを張る必要がある。なおここで、この平板を円柱状に丸めればCMAになることは興味深い。磁場補正は電子軌道が含まれる空間に比べて、無駄な空間が

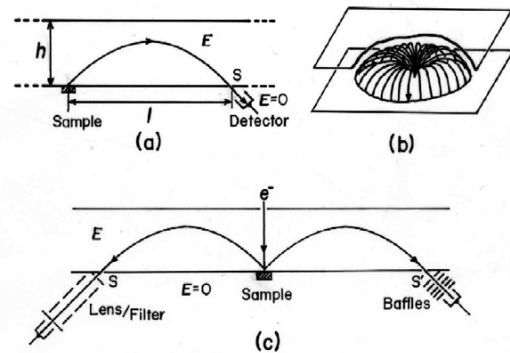


Fig.6.2. Parallel plate analyzer; (a) electron trajectory and (b) modified parallel plate, *i.e.* ‘fountain’ type. (c) Well defined candidate for the ‘metrological’ analyzer.

多く経済効果は劣ると思われる。

PP型の分光器は以上のように欠点の多い型ではあるが、詳しく見ると“度量衡”的なCalculableな特性を備えており捨てがたい。あるいは‘究極の標準器’になるかもしれない。即ち、寸法精度が出し易く、Fig.6.1(a)の h と l の「長さ」の計測のみで自己完結的にエネルギーを決定できるからである。この場合は1次の収束で中心軌道がスリットSのエッジ(図で右側の端)がエネルギーに対応し測れる位置にエッジ(端面)があることが特徴で最大の利点である。2次収束の場合のように、計測しようとする位置がスリットの中央にあるときにはこの位置は‘空’のために推測でしか位置を算出できず、度量衡的計測法からは大きく後退している。スリット幅を狭くすれば、やっかいなメッシュを張ることからも逃れることができる。図(a)のように非対称な構成では、試料に入射する1次電子ビームを試料の所定の位置に入射させることは大変困難である。この構成を対称型にしたのが Fig.6.2(c)である(噴水型の変形)。このような配置にして、左右の検出器が同じエネルギー値を示すように1次ビームの位置を調整すれば、このときこのビームは正確に試料の中央に入射していることになる。このような構成を東西南北に配置すれば完全な軸合わせが可能である。なおこの図(c)では、取り込立体角度を規定してバックグラウンドを形成する迷走電子を抑制するために、左側ではフィルターとしてレンズ系を、右側では抑制のための邪魔板を配置した例を示す。分析空間を1次電子が通るが、これは加速場であり、上の平板の外側に平板の掃印電

圧に連動して動作する電子レンズ系を設ければ容易に解決する。これはまだ机上のものであり、実用性には乏しいが、優れた「標準器」としての資質を備えていると思うが如何であろうか。

6.3. 同心円筒鏡型(Cylindrical Mirror Analyzer ; CMA):

分光器としては最も遅く開発されたCMAは‘Calculable’であり総合的にもっとも優れている。オージェ電子分光法が急速に普及するきっかけとなった型式で、安定した特性を有することから広く使われている。なお余談ではあるが、CMAはBrauth (1957)の発明とされているが、彼はGerthsen教授の提案したCMAをGremmelmaierが最初に製作して使ったものを参考にしたようである。CMAは解析的に詳しく計算されており‘Calculable’の要求を満たしている。以下に述べる如く、実用的には大変優れた分光器であるが、度量衡的な面からは、理想的な分析空間の電場と寸法精度で曖昧な点が残る。収束特性は正しい‘エネルギー位置’とスペクトルの‘形’を得るのに重要なことである。収束特性は2次の立体収束を示す。しかしながら現行の分光器はCalculableな本来の特性からはずれている。これは工作上あるいは商業上の理由により、幾つかの収差や誤差を含んだまま製品となっていたり、また経済的に妥協した工作、あるいは不適切な材料・部品の選択をしているためであろう。そのために得られる結果のほとんどはFig.6.1(e)に示したような、ガウス型か裾を曳いた対称型になってしまっている。アニューラー状の検出スリットは本来図のように軌道に対して直角に配置すべきであるが、このようにすると、中央の軌道がスリットの中央を通るので試料とスリット間の距離(L_0)が正確に出せない。多少精度は劣るかも知れないが、スリットはCMAの軸に対して垂直にすべきであろう。捕集効率は収束が2次の立体収束であることもあり最も優れており、CMAの取り込み角度 $42.3 \pm 6^\circ$ とすると立体角度は 0.88 sr となる(実際には、メッシュの開効率、円筒の支持部があるので半分以下となる)。これと同じ捕集効率をコーン状の取り込みを示すCHA(後述)で得ようとするときコーンの半角度は 30° となりほとんど実現できない。仕事関数の補正について我々は、構成が電子銃の組み込みやメッシュが張られることによりかなり複雑になってくるために、容易ではないがすべての部品を煤あるいはアクアダックで被覆することにより、更に適

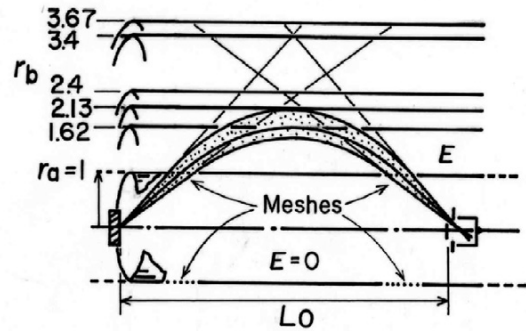


Fig.6.3. Cylindrical mirror analyzer (CMA) with variations of outer cylinder.

切な静電シールドを設けることにより試料バイアスを印加してこの補正が可能であることを示した。磁場補正は特に低速のエネルギー領域で重要である。CMAは完全に軸対称の同心円筒で構成されているので、外部磁場の遮蔽はCMAに合わせた同心円筒の μ -メタルでCMAを囲うことにより理想的なものが可能である。目的によりこれを2重あるいは3重にして効果を上げることが出来る。シールドもただ重ねるだけでよく簡単といえる。CMAは試料の出し入れあるいは分光器の支持固定のために軸方向のシールドは弱くなる。幸いなことに、Fig.6.3で分かるように、CMAの検出スリットはアニューラー状をしており、たとえ軸方向に少々磁場があっても、それは軌道に円運動を与えるのみで、スリット位置では円周方向にはずれるが(回転)エネルギーのずれとはならない。CMAのCalculableな特性は無限大の長さの同心筒の間に形成される径方向の距離に反比例する静電場により得られる。しかしこれは現実的ではなく、実用化するには、これを短くする工夫が必須で、企業メーカーも自作者も最も悩むところである。特に試料側の自由空間が広くないと実用的ではない。単に短くしたのでは電場が乱れてしまうので何らかの補正(フリッジング効果あるいはエッジ効果補正)が必要となる：複数の同心円状補正電極を配して各電極に理想的な電位を外部から加える、補正電極に抵抗分割で電位を与える、連続的な抵抗(半導体)薄膜を絶縁性の基板に蒸着などで形成することなどが実行されている。このような工夫により、試料はCMAの外部(10 mm前後)に設置できるようになり自由度が増した。しかしこの努力は、一般にCMAには磁気シールドを被せることから、CMAの試料側の端に磁場が集中してしまい試料の辺りは磁気シール

ドをしなかった時よりも磁場が強くなってしまふ。これでは真のスペクトルは得られないので、この目的のためには、試料の操作性は犠牲にしても十分に長い磁気シールドを採用する必要がある。CMA では試料とスリット・電子検出器は内円筒の内側の軸上に設けられるために内円筒に大きな開口が開けられる、このままでは電場の乱れが大きくなり使い物にならない。この電場の込み込みを小さくするために静電シールドのメッシュが張られる。メッシュは細かいほど効果は大きく理想的な電場が得られるが、今の所いくらにしたら十分かという定説は無く経験的に必要とする分解能で決めている。特に試料側のメッシュが重要で、ここでのわずかな電場の乱れで電子軌道の方向が決められてしまうからである：すなわち、ここから約 20 cm 先の 0.2 mm 幅の検出スリットに電子が入射できるかどうかが決まる。これを計算でシミュレートするのはかなり難しいと思う。ICF204 に載る大きさの CMA でエネルギー分解能が 0.25% であれば 100 メッシュの細かさは必要で、calculable な特性を出すには更に細かい物が望ましいようである。標準電子分光器を作るときに、透過率にも直接関係するので、最も問題となると思われるがホットエッチング法を使えば十分に細かく透過率の優れたものが得られると期待できる。メッシュは弛みなく均一に張らなければならないがその程度は、おそらく、1-メッシュの長さの半分以下でなければならないだろう、即ち 100 メッシュなら 0.127 mm 以下である。CMA の外円筒の大きさには任意性があり設定に迷うが、これは両円筒間を迷走する散乱・2 次電子(バックグラウンド)との兼ね合いで考えねばならない。どのようにするのが最適かについてはまだ結論が出ていない。標準的な軌道放出角度 $42.3 \pm 6^\circ$ の CMA について、考えられる外円筒の大きさ(r_b ; 内円筒の半径 $r_a=1$ として)を Fig.6.3 に示した。 $r_b=1.6$ は中心軌道の最大高さであり、2.13 は最外軌道の高さである。市販のものはちょっとゆとりを持たせて 2.2 辺りを採用しているが、しかし、この大きさが最適値かも知れない。半径 2.4 は我々が採用しているものであるが、外円筒に直接衝突した電子が検出器の視野に入らないように(少し掛かるが)と考えたものである。半径 3.4 は、外円筒で散乱する電子・2 次電子が検出スリットを通る可能性はまずないだろうと思われる値であり、3.67 は外円筒に印加する電圧と分光される電子のエネルギーが一致する値である。外円筒の半径を大きく(3.4 以上に)

すればこれによるバックグラウンドは減少するだろうことはわかるが、性能に比べて大きなものとなり、それに伴って、端面電場補正と磁場補正が桁違いに困難になる。

CMA はすべてが軸対称にできておりまた電子軌道も軸対称であるので、1 次電子の軸合わせ、試料位置の調整などは弾性散乱電子を観測しながらこれを最大値になるように調整することのみで済む。このようにしてスペクトルのピーク高さで 1 万分の 1 の調整が可能であり実行している。

CMA を軸方向に 2 連にしてタンデム(従属あるいは 2 連)型にすることもあるが、これは後段をエネルギー幅のちょっと広いバンドパスフィルターとして用いて混入した迷走電子を篩い落として S/N の向上を図る以外には特に利するところはない。それは、(球面)収差が累積することでありまた軌道が長くなる分磁場の影響を受け、結果的に軌道が曖昧になってしまうからである。また、軌道が $42.3 \pm 6^\circ$ と大きな角度で発散的であるために、レンズで電子を減速して分光して、エネルギー分解能を上げるという芸当もできない。例外的に、CMA の入り口に 2 枚のメッシュ(LEED で使うような)を設けてこれで電子を減速して分光し、エネルギー分解能を上げるように工夫された機種もあるが、同心球(中心に試料)のメッシュを中空に歪なく形成することはたやすいことではなく、成功しているとは言いがたい。

6.4. 同心球型(Concentric Hemispherical Analyzer: CHA):

同心球型分光器(CHA)は、高いエネルギー分解能が容易に得られることから、ほとんど XPS の代名詞のように一般で広く使われている。高いエネルギー分解能で原子・分子の結合エネルギーを観測することにより化学状態分析、いわゆる ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)である。AES の分析も CHA でやるのが最近の傾向であるが、機器に詳しい専門家の間では、100 nm 以下の AES にはやはり検出効率に優位性のある CMA が適しているといわれている。CHA の単体を示したのが Fig.6.4 であるが、これはケプラーの衛星軌道を使ったものであり、1938 年に Purcell によって発明されている。ここで彼は既に相対論補正が必要になることを述べており、計算を試みている。CHA そのものはエネルギー分解能・透過率ともに特に優れたものではないが、図(a)に示すように 1 次の立体収束を

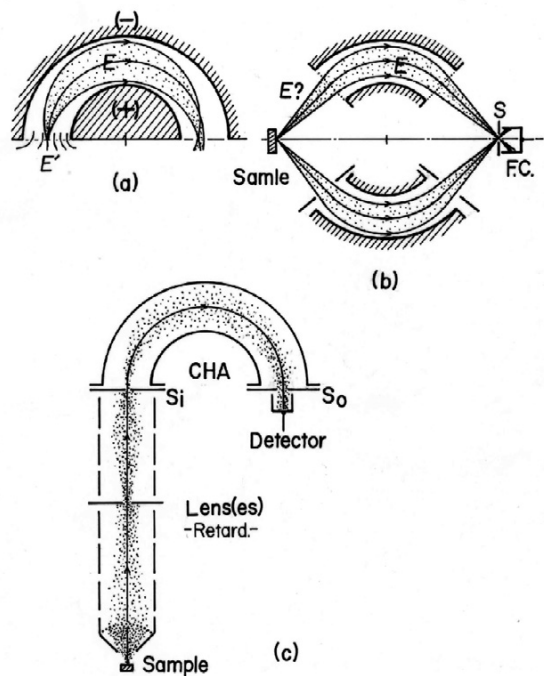


Fig.6.4. Concentric hemispherical analyzer (CHA); (a) basic CHA, (b) modified CHA, *i.e.* 'toroidal' type, and (c) practical CHA system.

するのが特徴である。また取り込む電子線の軌道はCHAの入射口の点(試料あるいは焦点)から垂直にコーン状に入射するので扱いやすく素性がいいといえる。この素性のよさは、他のレンズ系や電子光学系などと組み合わせていろんな機能を生み出すことができる。この特徴を生かしてCHAの出口にエネルギー選別された電子の2次元の像を結ばせる事が出来、蛍光スクリーン、2次元検出器やマルチチャンネルの検出器を置いて、エネルギー選別された画像の観察や信号の検出効率の大幅な向上を図ることが可能である。このような機能はCMAには無い。CHAで分光する時には内・外の半球にそれぞれ正・負の電圧を印加する。これはキャパシタの機能であるので、Concentric Spherical Condenserとも呼ばれる。前述の2つの分光器と異なり、分光される電子は電位勾配のある入り口からいきなり入射することになり、また出口でも中空に焦点を結ぶ(収束)。計算するときには、電場は入・出口で電場は'0'からいきなり所定の電場になるものを考えるが、これは決して実現できない**仮想**の場である。これを理想的な電場に近づけるために、CMAで端面の電場補正を行ったような、数々の試みがなされている。CMAの場合は、端面は電子軌

道から少し離れているので影響は少ないが、CHAではその場所を電子が直接通るので影響は大変大きい。この影響は如何ともし難いので上手な設計は、この場の歪を計算に入れて軌道計算をしているようである。したがってCHAは個々に最適設計をする必要がありCalculableとは言い難い。

Purcellは、同じ論文で(こちらが主)、CHAの変形である同心円球型コンデンサ(Spherical Condenser, Toroidal)を報告している、Fig.6.4(b)。これはCHAの1次収束を2次の立体収束に改善する発想で、質量分析のAstonの考え方である。図からわかるように、球の部分のCHAの半分にして、軸対称にし、軸上に試料と検出器(スリット)が配置されている。このようにすると試料も検出器も電場'0'の空間に置くことができるし、端面電場の補正はほとんど必要ないとしているが、実際には図(b)の下半分に示すように電場補正(静電シールドの機能)の板(Herzog補正)を入れている。分光器の取り込み立体角度は0.21 srであった。これは理論的分散(分解能)1010(注:論文にある値で詳細は記述がない)を得るために、分光器入射半角度を約 1.3° (注:論文にある式に理論的分散値, 1010, を代入して筆者が計算)と狭くしてあるため、CMAと類似の値である。ここでもやはり、端面電場に任意性がありCalculableとは言い難い。

一般によく使われているCHA型のXPSを図式的にFig.6.4(c)に示すが、CHAと加減速(通常減速)レンズをヘテロ接続したシステムである。この型式が実用化されてXPSは普及するようになった。これは条件が揃うと、1000 eV辺りで10 meVのエネルギー分解能を得ることができる。このシステムではCHAの電場の補正に加えて、レンズ系の複雑さが加わり、簡単には解析できない。特に減速レンズの動作は理論的には計算できても、ほんのわずかの工作・組立精度誤差、部分的なパッチフィールド、残留磁場などの影響を受ける。磁場の影響は距離の2乗に比例するので、CMAの20~30倍影響を受けやすい。またシステム全体が非対称で大きくなるので、磁気シールドも桁違いに困難になる。以上概観したようにCHAは実用的には大変優れた機器システムではあるが、不確定な任意性のところが多く、CMAと比較すると、"Calculable"に要求される特性からは遠い。

6.5. CMA を暫定標準器に :

標準器の候補者を電子分光器として良く知られまた普及している, PP, CMA, とCHA に絞って解説と比較検討をしてきた. 結果はここに並べた順番になるが, 1 番のPP型は度量衡的にはすべてが良く定義でき優れているが, 効率の点では最も劣り実用機と比較するときに適当とは思われない. またスペクトルで重要なバックグラウンド特性が不明でこれから明らかにされない限り採用できない. 1 次の収束特性も気になるが, この辺りは検討の余地がある. 現代の技術を使えば, メッシュなども解決できるはずであるから, 標準機(暫定)としてCMAが最もふさわしいと結論できた. これについては逸話がある. 90年代の初めのころの'QSA'で「Standard CMA」としてポスター発表したところ, Seah氏が寄ってきて, 「CHAの方が優れているのになぜいまさらCMAだ!」と, ちょうどここにULVAC PHI(当時, 現PHI)の田中彰博氏が説明の応援に来ていて, 彼にSeah氏が「田中さんはどうして競争会社の発表を応援するのだ?」(当時, 著者のCMAはいろいろな経緯でJeol, 大阪大学と共同研究の形を取っていた)と, これに対して田中氏が「自分の所はCHAももちろん売っているが, 分光器としてはCMAの方が, 標準スペクトルを取るには優れているので, 日本の仕事として応援している!」と応じてくれた. 我々SASJの選んだ機種と方向はまともだったと思っているし, 最初に考えていた以上に進展を遂げつつあると思っている.

なお, ここに示した図は, 原典や原理を参考にして筆者が描いたもので責任は筆者にある.

文献・参考とした試料 :

- [1] 村田好正, 辻 泰 (編) 「新編物理学選集45, 電子分光—固体への応用—」, 日本物理学会, 昭和46年.
- [2] 中村正年 (責任編集) 「物理学論文選集196, 光電子分光—原子分子—」日本物理学会, 昭和52年.
- [3] Kenneth D. Sevier "Low energy electron spectroscopy" Wiley-Interscience (1972).
- [4] K. Siegbahn, Arkiv for Matematik, Astronomi och Fysik, **30A**, No. 20, 1(1944).
- [5] H. Hafner, J.A. Simpson, and C.E. Kuyatt, Rev. Sci. Instrum. **39**, 33(1968).
- [6] E.M. Purcell, Phys. Rev. **54**, 8(1938).
- [7] F.W. Aston, Phil. Mag. **38**, 710(1919).

[8] R.L. Gerlach, J. Vac. Sci. Technol. **10**, 122(1973).

[9] V.V. Zashkvara, M.I. Korsunskii, and O.S. Kosmachev, Sov. Phys.-Techn. Phys., **11**, 96(1966).

[10] 関根哲 (学位論文) 「オージェ電子分光法による表面分析の実用化に関する研究」(大阪大学, 1989年).

[次回予告] 標準CMAの設計, 製作, 改造・改良, データの取得; 相対論, 一次電子のリコイル, 仕事関数などの補正, 分光器の透過率計測; エレクトロニクス of 校正, 製作, 改良; 試料, 磁場遮蔽, 実験室の条件, などにつき述べたい. なお最初に申し訳をしたように, 未だこの仕事は完成していないし, 書きながらもいろいろ気づき, 調べなおし, 改造・変更を加えたりしているので, 十分落ち着いて原稿を書けないことをお詫びする. 記事を書きながらも, ハッ, と気づくこともいくつかありCMAの完成に役立っており, 決して無駄な作業ではないことを知らされた.