

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 (IV)

後藤 敬典

名古屋工業大学 〒466-8555名古屋市昭和区御器所町

(2005年7月19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。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(平行平板、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。今回はさらに検討を加え、具体的にCMAを設計し製作する過程を紹介する。最初に得られたスペクトルも紹介する。

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

Keisuke Goto

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

(Received: July 19, 2005)

In the former issue, present units system of SI was viewed in perspective and the standardization in surface analysis was shown as well. Features and type of a ‘calculable’ analyzer have also 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). Farther discussion for the CMA is continued. The design and craft, and the first spectrum obtained with this prototype CMA are presented.

7. 標準電子分光器の形式の選択：

前回、標準分光器が備えているべき特性について述べ、私見ではあるが、候補として平行平板型、同心円筒鏡型(CMA)、と同心半球型(CHA)をあげてそれぞれの特質を述べた。これらの内、最も実現性があり一般に普及している形式はCMAであるという結論に達した。これをSASJ(当時、VAMAS-SCA Japan)の委員会に諮り、CMAを標準器とする事を決定した。これに対して金属材料技術研究所(現物質・材料研究機構;NIMS)が科学技術振興調整費を得てラウンドロビン試験と分析器

の改造のプロジェクトを走らせた。この辺りの事情については前回でも少し触れたが名目はあくまでも改造であった。すなわちラウンドロビンで明らかになったそれぞれの機関の分析装置の欠陥を改造することにより標準スペクトルを得ようとする計画である。しかしながら、当時委員として集まっていた現役の専門家にはこんなことで統一された標準スペクトルなど採れるはずが無いことは明らかであった。当時唯一の標準スペクトルとされていたのはNPLのSeah氏のものであったが、これとて議論の対象となり、SASJの委員会に本人を

招待して泊まりがけの討論を何度か重ねた。討論は大概、夕食兼懇親会を終えてから満を持して始まり、夜中までほんとに白熱の応酬が続いたが、国際版デスマッチであった。今思うと、わざわざ外国から来て下さった国際的な権威の方々失礼になったのではないかと思われるが、それほどに誰もが本気で集中していた。

以上の討論の結果、SASJの帰結としてCMAが暫定的な標準オージェ電子分光器の型として決定された。しかしながら、市販のモデルを含めて、従来発表されてきた機種では要求を満足できないことは明らかであったので、まったく新たに設計し製作することになった。新たに作るものであるから、使い勝手は少々悪くとも、より優れている物やそう言われているものを検討し、妥協のない**Calculable**なものを目指した。余談になるが、**Calculable**という**度量衡的**な考えは最初はなく、Seah氏に研究会(QSA)で指摘されて、その時より意識するようになった。幸い最初の設計が良かったおかげで、この思想に合うように修正・改良・補正などを施すことにより‘Calculable’の概念にCompatibleに仕上がりにつつある。

7.1. CMAの設計：

最初の方針なり設計は後々の特性を決定するので、一連の仕事の中で最も慎重に考えたところである。後に実験の結果や諸々の事情によりずいぶん改良や取替えを行うが、基本的な設計(CMAの寸法と材質、真空系、磁気シールド)は最初のままである。また電子検出器としてはエレクトロメーターの使用が必須である。

CMAは二つの無限に長い同心円筒間に形成される**対数的電場**を用いる分光器であるのでまずこれを実現しなければならない。理想的なものを目指しても、試料の出し入れ、あるいは電子銃や信号検出器などの構造物(いわゆる内臓物)を詰めねばならないので有限の長さにしなければならない。市販の製品は汎用性を考えて、特に試料側を可能な限り短くなるように、ここに補正電極を導入して端面電場(フリッジング効果)補正を行っているが、任意性や器差あるいは経年変化を生じ、大変な無理をしている。設計に当たって最も配慮したのはここであった。単純で静電的に自動的に理想電場が実現できる幾何学的構造を大型計算機による境界電荷法にて求めることにした。現代ならパソコンでできるような計算だが、計算を

行った80年代終わりごろではまだ大型に頼らなければならず日本電子に依頼し、打ち出された紙のデーターを手でプロットした。計算に用いたCMAのモデルを模式図でFig.7.1に示すが、内円筒の半径(r_a)を27 mmとすればほぼ正確に現物を表している。最適条件として、電子の飛行する空間で、対数電場からの誤差が両端に最も近いメッシュの端で0.1%になるように、円筒の長さを可能な限り短くすることを目標にした。ここで短くするだけでは、円筒外からの様々な**ごみ**(迷走電子、光、イオン)がバックグラウンドとして入って来る恐れがあるし、またどこかで機械的に固定しなければならないので、両端は電子的(空間を飛行する)に見て閉じている必要があり、また電気的には絶縁されていなければならない。このような条件を満たす最も単純な構造として両端に同心円筒の間隙(ギャップ)を持った円柱を考えこの位置を最適化することにした。外円筒の内径は内円筒 r_a を基準に少々ゆとりを持たせて、市販品の代表値である2.2より大きい2.4倍に選んだ。また円筒の全長は内円筒 r_a の6.78倍であり、電子の軌道(中央)に対して左右対称になっている。ギャップの位置を幾つかの値について計算してみると半径で内円筒 r_a の約1.62倍となった。この値は、内円筒と外円筒の半径の算術平均と幾何平均の中間であり、何か普遍的なものを感じるが、これ以上は著者には分からない。なおギャップの幅は電気絶縁を考えると r_a の約0.1に選んだ。この配置により電子の軌道空間での電場の誤差は0.1%以下である。ここに述べた設計は、製作あるいは実用上は十分に最適設計に近いものであるが、まだ考える余地はある。これを以下に述べてみたい。

1. ギャップは必要か：電場の計算で見ると、ギャップを設けなくても、開放した両端の近傍にCMAの電位と大きく電位の異なる物体あるいは電子・イオン源がない限りは同等の効果が得られると思われる。文献[1]には端面を開いたままのものも見られるが単なる模式図か実際のものかは分からない。2. 外円筒の内径を小さくすればCMAはさらに小さくできるか：可能だが、ギャップの位置は上で計算した値であろう。3. 外円筒の内径を大きくすればどうなるか：これは魅力的な設計である。おそらく全体の大きさは比例して大きくする必要があろう。このデザインの魅力はたとえば外円筒の内径を $3.4 r_a$ とすると掃引エネルギーと

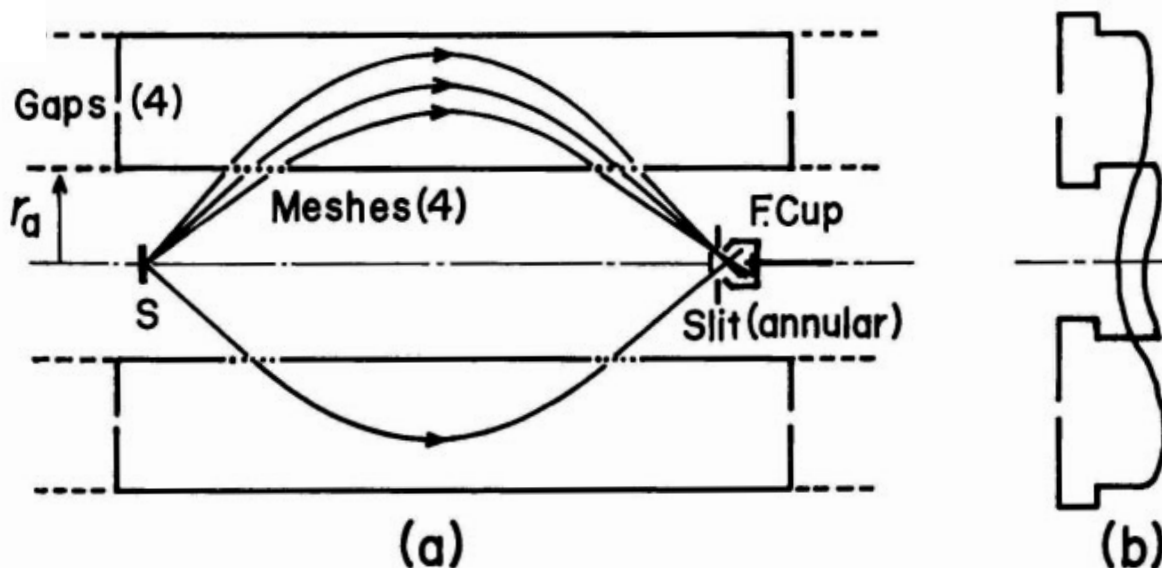


Fig. 7.1 Schematic design of CMA; (a) it being to the scale provided r_a to be 27mm, (b) a feasible optimum design.

実際にこの円筒に印加した電圧が一致すること[2]と外円筒を衝撃する電子あるいはこれにより発生した2次電子が検出器から直接見えないことによるゴーストピークの大幅な減少が期待できることである。特に後者の特性は重要である。4. 円筒と軌道位置を非対称にすればさらに最適化が可能か：可能である。電子の軌道が最も影響を受けるのは試料に近い側（ここで曲がると先で大きくずれる）であり、CMAの出口側では、検出器までの距離は全行程の1/5位であり影響はこの分少ない。従って、出口側は内円筒の半径(r_a)分くらいは短くしても影響はないと思われる。5. 他の形は考えられるか：ここでは最も単純な形を考えたが、より短くできるものはいくつも考えられる。その例をFig.7.1(b)に示す。ここでは過剰な補正を入れてより速く収束するようにしたつもりだが、下手にやると補正が効きすぎて悪い結果となることもある。このあたりのことを1987年のハワイのALC'87に関連して志水隆一先生にご相談したところ、「ごちゃごちゃ考えるよりもスッキリ単純にいきましょう！」という結論になり、プロトタイプが決定された。

ここに示した我々の設計は特に他を参照せずに、発表されている論文に基づいて理想的な分光器となるようにしたものだが[3]、これをQSAでポスター発表したところ、端正で物静かな人がやっ

てきて、「私もすでに同じものを作った！」と自信ありげにささやいてきた。まさかと思いきや「作った」という。「では論文を送ろう」といつてくれたが、しばらくして論文[4]が届いたが我々の結果とほとんど同じ結論であり、しかも我々より先に発表されている。この雑誌は購入していなかったこともあるが不勉強を恥じた。その後つくばのホテル諏訪で開催されたPSAの折に「真空[3]」誌の別刷りを渡して、自分らも独自に設計したことを示したが、オリジナルな研究はなかなか出ないものである。2002年にブダペスト(ハンガリー)で開催されたISSの会議に、これは理論家の会議で場違いなことは分かっていたが請われて田沼繁夫氏のデータを手紙で読みすることにして、2日ほど早めに出かけた。目的はちょっと足を伸ばしてブダペストから国際特急で3時間足らずのDebrecenにあるATOMKIのKövecses氏を表敬することにあつた。そこをJ. Tóth氏も一緒に所内を案内していただき、その工場で作ったといういくつかの分光器を見学させていただいた。しかしながら、論文にあつたCMAにはお目にかかれなかった。そういえばそれで取ったスペクトルにもお目にかかった覚えがないので、あのCMAは設計だけの段階で終わったのかと思われたが、確かめなかった。

7.2. CMA の収束特性(追加):

この項目は前回の諸分光器の特性を比較検討したところで述べるべきであったがそのときにはまだ曖昧であったのでここで述べる。CMAは収束特性から検出スリットにアニュラー(スリット幅は平均半径の0.1位だが配置の方法により多少異なる)状のスリットを用いるのが特徴である。この形状のスリットによりCMAの軸方向の磁場の影響は、電子を軸と直角方向に移動(同じ円弧内で)させるだけに付き、1桁くらい抑制できる。これは大変幸いなことである。磁気シールドのところでも述べるが、CMAは構造上、軸に対して直角方向の磁場に対しては理想的なシールドが可能だが、軸方向の磁場に対しては試料導入の中位の開口、取り付け支持の柱や棒、あるいは配線のために大きな開口(開放状態)を設けなければならず、この空間からの浸入磁場の遮蔽が困難である。

CMAでなんとかなしに経験しているのは、1次電子ビーム径と試料位置に対して比較的鈍感なことである。したがって少々操作が未熟でもまた製作がいい加減でも、実用的なスペクトルが得られることである。しかし、度量衡的な計測ではこのあたりを明確にしておかないと絶対的な計測はできないし説得力に欠ける。CMAを模式的にFig.7.2(a)に示すが外円筒は省略してある。試料(Source)から放出された電子はメッシュを通り、電場で偏向を受けて、もう一つのメッシュを通過してアニュラー状のスリットに到達する。このとき試料の放射源がスリット幅に比べて十分小さければ、単一エネルギーの電子はすべてスリットを通過できるが、一方、試料電子源がスリット幅に

比べて無視できなくなるとスリットを通過できなくなる電子が出てくる。この様子をFig.7.2(b)に示す。前者を図の第IV象限と第III象限に、また後者を第I象限と第II象限に示した。いずれの場合も上半分に示したのは、試料電子源の幅でCMAの軸に対して平行に切り出したビームとそのスリット上での特性を示す。小さな電子源に対しては第IV象限のようにスリットの間隙に丁度収まるストライプであり、すべてのビームについて見ると第III象限のように、スリットを塗りつぶす特性となる。一方、大きい電子源について対応する特性を示すと第I象限と第II象限のようになる。即ち、像の‘ボケ’が生じてスリットを通過できなくなる電子が生じるのである。この‘ボケ’がエネルギーと空間の分解能に影響する。点が点に結像するような系では‘ボケ’は直接特性に反映するが、CMAの場合‘ボケ’が特性に影響するのはスリットから外れた両端の部分であり、アニュラースリット内に含まれる‘ボケ’は信号として検出されるので特性に影響を与えない。‘ボケ’がスリット幅に比べて大きくなってくると、もはや、この利点はたいしたことではなくなるが、同じかあるいは小さい領域では極めて有利である。以上は定性的な解釈であるが、ビームの空間分布を仮定して計算すれば容易に定量的に評価できそうである。

アニュラースリットのもう1つの利点はスリットに電子を収束させても空間電荷の効果が小さいことである。これは通常の分析では大した利点ではないが、大電流あるいは低エネルギーでは効いてくるかも知れない。

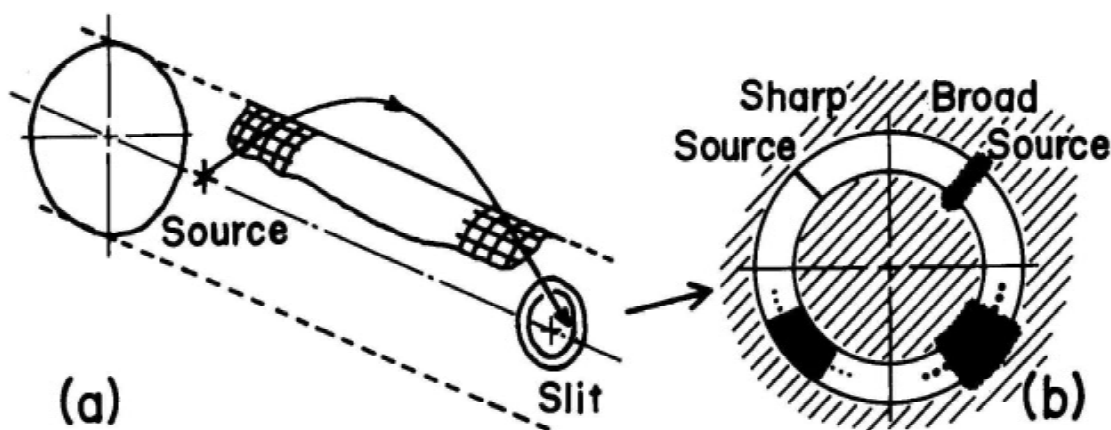


Fig. 7.2 Schematic focusing property of CMA, (a) electron trace of source to annular slit and (b) detail at the annular slit (for the source of ideal spot, left half, and broad spot, right half).

7.3. 製作 :

前述の基本設計に基づいて、おおよその図面を引き、これを基に製作図面と製作を日本電子に依頼した。予算は限られており依頼といっても、旋盤・フライス・溶接などの機械加工をほとんど原価でやっていただいたものでご好意に頼ったと言ふべきか。ただしメッシュ (25 メッシュ, 透過率約 90%) だけはフォトエッチで燐青銅に金メッキされた立派なものがついてきた: 最初の実験 (次の 7.4) でこのメッシュではエネルギー分解能が 0.4 % しかでないことが分かり、すぐ 100 メッシュの金メッキされたタングステン (透過率約 80%) に張り替えることになる。したがって、寸法入りの図面、アニールなどの処方箋、フライス加工の角の加工、研磨、また電子銃やイオン銃などもなく、足りないものはすべてこちらで手を加えたり作ったりすることになるが、これは依頼したときの条件であった。加工には、ヤスリ (中, 精密用, ダイヤモンド), 種々の粗さの砥石 (合成, 天然, ダイヤモンド) や研磨剤 (ダイヤモンド, アルミナ, 砥の粉)・エメリーペーパー, 回転電動工具 (フォアダム), ミニバイス, 糸鋸 (工作には必須), その他通常の研究室に常備されている工具や各種ピンセットを用いた。CMA のコーティング材料としては 2 次電子利得の小さいことと安定性からアクアダッグ (グラファイトと水ガラスの混合物で用途により各種市販されている; 真空管・ブラウン管内壁用) と煤 (ブタンガス) をもちいた。セラミックスの導電性を取るには、金泥, 銀ペースト, 銀ロウ, あるいはアクアダッグを単独あるいは組み合わせて用いた。電子分光器を自作するとなるといろいろな工具が必要になるが、特にセラミックス加工にはダイヤモンド, フライス加工の角の丸み落としには精密用ヤスリ, と細かい部品の加工・製作・修正用にはミニバイスが必須であった。研磨しているとだんだん輝いてきてうれしくなるが、調子に乗って磨き過ぎて精度を落としてしまったときなど、あるいはもともと削りすぎていた箇所は、金泥や銀ペーストあるいはアクアダッグを焼付けて肉盛り, 研削・研磨で精度を出したりした。このような作業には大型架台につけた実体顕微鏡 (オリンパス, 10 倍固定; 収差が少なく目が疲れにくい) と工具顕微鏡 (ミツトヨ; 30 倍, 分解能 1 μm のマイクロメーター付), また補助的に各種虫眼鏡が重要な観測機器であった。光学機器は検査・観察ばかりでなく、例えば、これ

を覗きながらヤスリ掛け, 穴あけ, ドリルの刃研ぎなどの作業には欠くことができない。余談になるが、私にとっては透明なもの (レンズ) を通してもものを見るのが趣味であり楽しみであるので苦にならない。寸法の計測には花崗岩の定盤とハイトゲージ (300 mm), マイクロメーター (25 mm), ノギス (100 mm - 200 mm, デジタルの 200 mm と 300 mm), 割出盤, 工具顕微鏡, と実体顕微鏡の接眼鏡スケールを用いた。しかしながら外円筒の内径は未だに計られていない。

工場から CMA のがらんどうが届いてしばらく (1 月間?) はこれから迫り来るもろもろが心に浮かび、今後いかにすべきかと、眺めて思案に暮れた。言葉のあやではなく、実際に、CMA 専用に改装してもらった小さな部屋で日に 2,3 時間は 1 人でジーっと (あるいはボーっと) 眺めていたのである。この部屋は元は物置 (トイレの横で窓のない: これが好都合) で学生実験に使っていたがその後空き部屋になっていたものを学校に申請して塗装をやり直し, 入り口を 2 重にし, エアコンを入れてもらって CMA 用の部屋にして頂いたものである。この部屋には都合上, めったに人を入れることもなく, 1 人でいたので, 周りはこれを 'おこもり' といっていた。今, **Compro** のデータベースとして皆さん方に使ってもらっているスペクトルの大部分はここで取られた。その後新しい建物に強制移動させられたが, このとき電子銃のヘアピンフィラメントが緩んでしまい, それ以来研究用のわずかなデータ以外とられていない。話を戻して, まず CMA を分解して寸法を取ることから始めた。基本的な精度は良く出ており, また仕上げも十分と思われた。しかし, 個人的なこだわりと内外の優れた製品の仕上げを見てきた印象から, 要所要所はさらにヤスリがけと研磨をすべきと思い実行した。ただしこれをやりすぎるとせつかくの精度を台無しにしてしまうので, よく見ながら慎重に行った。研磨することは表面積を減らしごみのつく場所を減らすとも考えた。砥石やエメリー紙の作業をやって分かることは, 大概のもの (特に旋盤加工したものは) 曲がっており, 穴あけやタップ加工したところは周囲が盛り上がっていることである。タップ孔 (穴) の中には擦らないと取れないバリがある。通常は現れないバリも 800°C くらいに焼きだすと剥がれ出てくるものもある。こういうもろもろの設計図にないゴミを丁寧に取り除いておかないと後々問題がおこ

る(ネジの緩みや放電)。いろいろ難しい問題があるのだろうが、メーカーの製品は実によくできているという感想である。これには、語られないが、職人の“粹”があるのだろう。職人の世界は肝心のところは記録にも残さず、黙って「見てくれたか！」→「ああ見た・・・」(勝った、負けた)と目と心で挨拶する、これはある種の究極の美学ではなからうか。個々についてはそれぞれの項目で述べるが、このような作業を2, 3ヶ月時間があればやったが、この間、手は真っ黒(粒子、ほとんど汗、が細かいので洗っても落ちない)で、高速の電動工具も使っていたので指先はしびれた感(弱い白ロウ病か)が抜けなかった。

一通り、研削・研磨を終えたCMAの部品は水でゴシゴシと洗い流し、超音波洗浄し、水蒸気洗浄(運搬用の容器をスライダックで調整した電気コンロにかけてその中で)した後、電気炉で乾燥した。水蒸気洗浄は[kg原器]の洗浄にヒントを得たものであるが、特に確かめてはいないが有効なようであり種々の洗浄に使っている。後に、水ジェット(歯の清掃用)も使うようになったが、5気圧(公称)の蒸留水のジェットはネジ孔(穴)や細かい入り組んだものの清掃には超音波(波動的に陰になると威力がない)より有効であるようである。試料の洗浄にも使っている。中間的な手段として、化学実験で使う、超音波ホモジナイザーも使っているが、これも有効である。化学的および電気化学的な手段は魅力的だが、不案内につき、使わなかった。なお、CMAの運搬容器は洗浄以外にも蒸留水を作るのに使っている。

真空槽は専用で作ってもらった(バキュームプロダクツ)が、溶接箇所残留磁場(不均一に残留)を点検後、まず水道水を流してゴシゴシと洗浄後、開口部を大雑把にふさいで、下部のICF152のフランジの下に蒸留水を入れた大型のフラスコとマントルヒーターをおいて蒸気を発生させ、真空槽内を循環させて4, 5日間連続で洗浄した。これは気休めのつもりだったが、洗浄が終わってフラスコを見ると、底の2 cmくらいに白いもやっとしたものが溜まっていた。これについては調べることもなくほって置いたところいつの間にか水が蒸発してしまい、残留物はこびりついてしまった。まだ述べたりないところもあるが次回にしたい。

7.4. 最初のスペクトル(できの良さを確信する):

これまで、AESの絶対計測を行う経緯や準備について長々と述べてきたが、この仕事はスペクトルを実際に提供するところのみ価値があるので、金属材料技術研究所(現物質・材料研究機構)から科学技術振興調整費の補助金を回してもらっていたこともありかなりあせってきた。吉原一紘氏の年度計画には大幅に遅れてしまい、彼が遠まわしに催促してこられたときは正直冷や汗いっぱい、「もう少々」と耐えていただいたが、よく耐えてくださったと感謝している。研究会で「フロッピーを下さい！」とニコニコ顔で出された手のひらの残像が焼きついて消えない。

とにかくスペクトルをと、最初の掃引でx-yレコーダーでトレースしたのがFig.7.3である。信号の検出にはファラデーカップとエレクトロメーター(Keithleyモデル602型;後に上位の642型に交換)、試料は“多分汚れた金”とあるので、そうだと思う。自画自賛になるが、このいい加減に取得したスペクトルを見て、感激すると同時に、これでいける、と確信した。スペクトルの全範囲が一応記録されているのに加えて、特に真の2次電子の領域と弾性散乱1次電子の切れがいいことである。真の2次電子は“0”から立ち上がっており、従来になく形がいい!弾性散乱1次電子のスペクトルは拡大してもきれいに切れており、後に詳しい計測で分かるが、ゴーストピークも小さく(矢印のあたり;ピークの1/240)見られる。このように小さくなることは全く予想外であった。ゴーストピークはその後これを抑えるシールド板を入れて多少改善されるが、この程度に抑えることができた事は画期的であった。弾性散乱1次電子ピークを詳しく見ると、エネルギーの分解能は約0.4%で計算値の0.25%に達していない。この最大の要因はメッシュの粗さ(25メッシュ)にあると思われた。これを4倍の100メッシュにすれば計算値の特性が得られると予想された。この後、このメッシュを枠からはがして100メッシュの針金を編んだものに張り替えるが、予想通り0.25%が得られて現代に至っている。図のスペクトルでもう一つ気になるのは中間、プラズマロスはきれいに見えるものの、非弾性散乱電子(バックグラウンド)の揺らぎ(雑音)である。信号か揺らぎか判然としないが、続けて何本か掃引することにより大体は揺らぎであることが分かった。このときはこの仕事は、縦軸を絶対的にいくつかの代表的

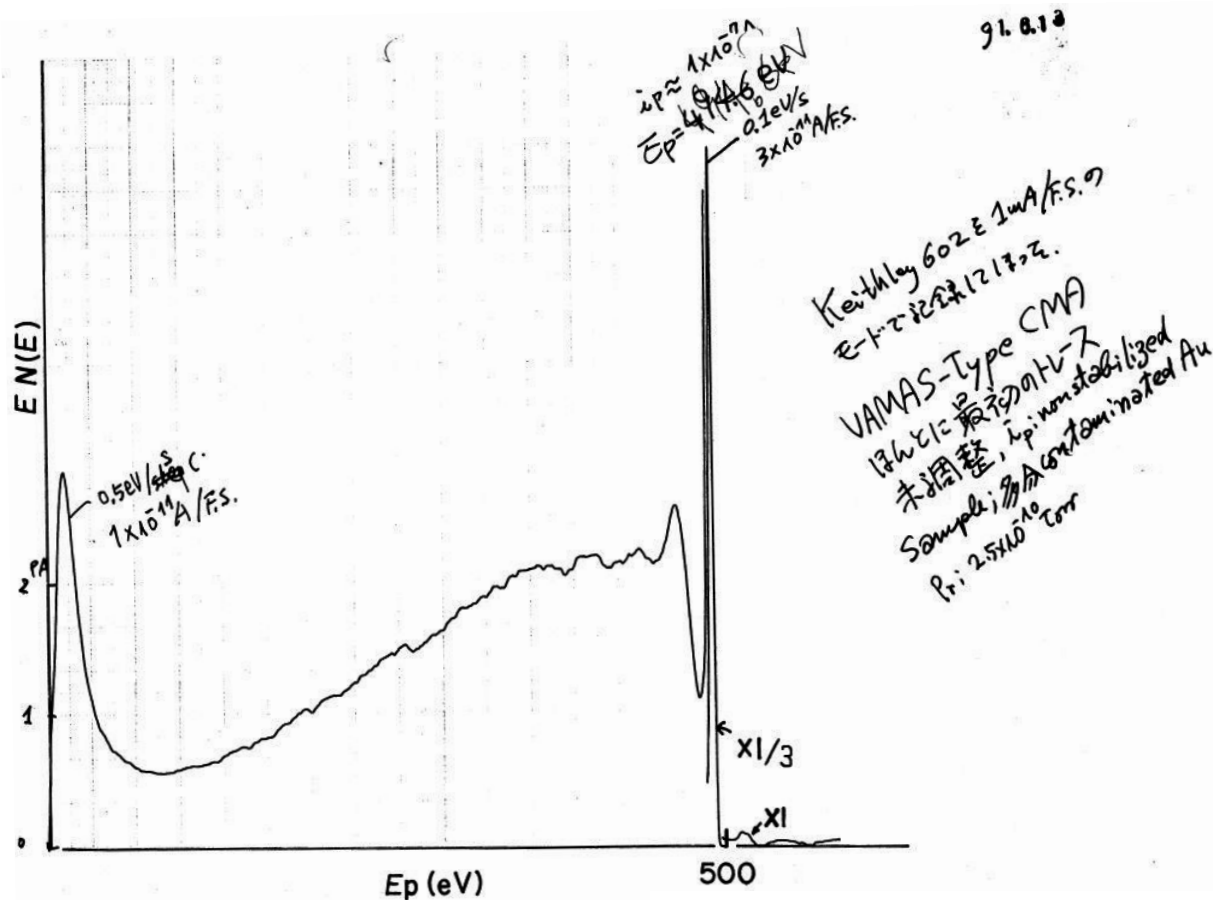


Fig. 7.3 The first spectrum tentatively obtained for the contaminated Au with mesh of 25 and oxide cathode, which was promising the future development.

な試料について報告すれば終わりとおもっていたので、電子銃にはステム (stem:ここでは、円盤状ガラス製の台の円周上に導入線を埋め込んだものでその中央に真空排気の引き口があるもの)に取り付けただけのTV用の電子銃(傍熱型酸化陰極;原則として一度大気に曝してしまうと機能を失う)をそのまま用いて活性化して使ったが、取り扱いに不慣れなため十分に活性化できなかったのがこの揺らぎの主な要因であった。不安定なTV用電子銃を試みたのは、簡便だろうと思ったことと、磁場の発生がタンゲステンヘアピンに比べて2桁位小さいことであった。後者の特性は電子分光では大変魅力的で、これを知っていれば、誰でもこの誘惑に駆られる。カソード(電子源)については後にまた触れよう。

参考文献

- [1] 例えば, P. W. Palmberg, G. K. Bohn and J. C. Tracy, Appl. Phys. **15**, 254(1969).
- [2] H. Z. Sar-El, Rev. Sci. Instrum. **38**, 1210(1967) (CMAの開発の初期).
- [3] 後藤敬典, 岩田弘, 境悠治, 真空 **31**, 906(1988).
- [4] D. Varga, Á. Köver, L. Köver and L. Redler, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., **A238**, 393(1985).

[次回予告] 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, エレクトロニクス of 校正, 製作, 改良, 試料, 磁場遮蔽, 実験室, 分光器の透過率計測, 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(透過率計測で停滞中)ので、十分落ち着いて原稿を書けないことをお詫びする。