光電子スペクトロホログラフィー 装置の開発

白木 将・石井秀司*・二瓶好正**

理化学研究所

☎ 351 0198 埼玉県和光市広沢 2 1

*東京大学生産技術研究所

☎ 153 8505 東京都目黒区駒場 4 6 1

**東京理科大学理工学部

☎ 278 8510 千葉県野田市山崎 2641

(2001 年 8 月 22 日受理)

A Photoelectron Spectro-Holography Apparatus

Susumu SHIRAKI, Hideshi ISHII* and

Yoshimasa NIHEI**

RIKEN

2 1 Hirosawa, Wako, Saitama 351 0198

*Institute of Industrial Science, University of Tokyo

4 6 1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153 8505

**Faculty of Science and Technology, the Science University
of Tokyo, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278 8510

(Received August 22, 2001)

We have constructed a photoelectron spectro-holography apparatus, which consists of a high-power X-ray source generation system with rotating anodes and a high-performance angle-resolving electron energy analyzer. These systems have been specially designed for X-ray photoelectron diffraction and photoelectron holography. In this paper, we describe this apparatus from technical points of view.

光電子回折/ホログラフィー法は固体表面・界面の元素(化学状態)分析, 構造解析手法として広く知られている。また X 線・電子線ホログラフィーと同様に, 固体表面の原子配列を像再生(イメージング)することが可能なテクニックの 1 つでもある^{1,2)}。これは光電子回折パターン(光電子ホログラム)が, 固体内部の原子か

ら直接放出される光電子の波(直接波)と放出原子周囲の原子により散乱された波(散乱波)との干渉により生成されるためである。この光電子回折パターンを得るためには, 試料から光電子をたたき出すための励起用光源, 光電子スペクトルを測定するための電子分光器, および角度分布を測定するための試料(または電子分光器)回転機構が必要である。近年, 電子分光器等の進歩は大変目覚しく, 例えば半球型電子分光器ではエネルギー分解能で数 meV, 角度分解能で 1°以下の測定が可能となった。勿論, これら既存装置の組み合わせにより光電子回折/ホログラフィー測定は可能であるが, 測定のさらなる高精度化・高能率化のためには一工夫必要となってくる。ここでいう高精度化とは測定の高角度分解能化や原子構造の再構成における高空間分解能化などであり, 高能率化とは検出効率の向上, 測定の迅速化などを指す。さらに, 本研究ではいろいろな波長の X 線光源を扱い, いろいろな波長の光電子とそのホログラムを扱う光電子スペクトロホログラフィーを目指している(本手法に関する詳細, 研究及び装置開発の狙いについては本誌に解説記事があるので参照していただきたい)。本稿では, 以上の観点から設計・開発した光電子スペクトロホログラフィー装置について解説する。

Fig. 1 に光電子スペクトロホログラフィー装置の概略図を示す。装置は光電子分光/回折装置ならびに X 線発生装置からなる。分光器は角度分解測定が可能なアナライザーで, 角度分布を測定するための試料回転機構を持った 5 軸マニピュレータを備えている。角度分解測定では, 放出された光電子のごく一部を検出するため角度積分測定に比べて信号強度が弱く, 高分解能測定には強力な光源が必要となる。そこで X 線発生装置は回転対陰極から X 線を発光させ, 分光結晶を用いて X 線を試料上に集光するシステムとなっている。

まず光電子分光/回折装置について説明する。装置開発における重要なポイントは, (1) 分光器として性能が高く, (2) 「質の良い」光電子回折パターンを測定できること, かつ (3) 「明るい」アナライザーであること。つまり, 高エネルギー分解能・高角度分解能測定が可能で, 光電子の取り込みから角度分解, エネルギー分析, 検出までの各々の透過率, 検出効率が高いことである。現在, 光電子回折装置として最もポピュラーなアナライザーは半球型の電子分光器を用い, 円筒型の入射レンズシステムの入りに取り込み立体角を制限するためのアパチャー(チャンネルアレイ)を取り付けたものである[Fig. 2(a)]^{3,4)}。このとき角度分解能はアパチャーのデ

Fig. 1 Photoelectron Spectro-Holography Apparatus.

Fig. 2 (a) Ray diagram of an angle-resolving system (aperture) widely used in photoelectron diffraction. (b) Ray diagram of an angle-resolving input-lens system used in this study. (c) Ray diagram of an input-lens system used in conventional photoelectron spectroscopy.

イメージングにより決定されるため、取り込み角度範囲を容易に制限、規定できるだけでなく試料を回転させて光電子回折パターンの測定を行う際に非常に有効である。しかしながら、アパチャー壁面からの反射による取

り込みロスが避けられない。またアパチャー形状を変えて取り込み立体角を小さくすると、検出に掛かる光電子の数が本質的に減少するだけでなく、光電子のアパチャー透過率（アパチャー開口率）も低下するために、得られるスペクトル強度が大幅に弱くなってしまふ。そこで、我々は高分解能半球型アナライザーをベースに、従来の切捨て型の立体角規制アパチャーを用いない、新しいタイプの角度分解システム [Fig. 2 (b)] を考案した。そのコンセプトを述べる。

新しい角度分解システムでは、静電レンズにより形成した回折面を利用している。回折面とは、同じ角度でレンズに進入した電子が収束し形成する面であり、違う角度でレンズに進入した電子は回折面上の異なる位置で収束する性質を持つ。つまり回折面上にアパチャーを配置すると、ある角度でレンズに進入した電子のみを選択して通過させることができる。理想的には回折面上の1点に集光される（実際はレンズ収差が存在）ので、ロスなく角度分解が行え、高透過率の角度分解システムが実現できる。またこの角度分解システムにおける角度分解能は、レンズ作用により形成された回折面上の角度分散の大きさと回折面アパチャーの大きさとの関係で決定されるため、レンズ電位の調整あるいはアパチャーの交換により容易に角度分解能を制御できる。

Fig. 3に回折面アパチャーを用いた角度分解型電子分光器の概略図を示す。装置は半球型電子アナライザーと、Phi Omni Focus III Lens (ULVAC-PHI Inc.) を基に改良を施した円筒型の入射レンズからなり、このレンズシステムは前段の角度分解部分と後段のリターディング部分から構成される。試料から放出された電子は、まず前段レンズ作用により回折面上に放出角度ごとに収束し放出角度パターンを形成する。この回折面上にピンホール・アパチャーを配置することにより、放出角度を選択し集光して電子をロスなく取り込むことが可能となる。回折

Fig. 3 A schematic view of a high angle-resolving electron energy analyzer.

面アパチャーを通過した電子は後段レンズおよび電子アナライザーによりエネルギー分析される。ここで、レンズ内の電位関係を変えれば角度分解能を連続的に変化させることもできるが、本装置では回折面上における電子の角度分散の大きさは常に一定とし、アパチャー径を変えることで角度分解能をコントロールしている。アパチャーの切り替えは真空を保持したまま行うことが可能で、 $\pm 0.04^\circ$, $\pm 0.08^\circ$, $\pm 0.3^\circ$, $\pm 0.6^\circ$ の中から角度分解能を設定できるようになっている（アパチャー径はそれぞれ $\phi 250 \mu\text{m}$, $\phi 500 \mu\text{m}$, $\phi 2 \text{mm}$, $\phi 4 \text{mm}$ ）。エネルギーの異なる電子に対しても、レンズ電位は相似則に従い与えられるため、角度分散の大きさは変わらず角度分解能も同様に与えられる。

実際の光電子分光/回折測定においては、上記の角度分解レンズモードに加え、角度積算モードも併用し実験を行う。角度積算モードは、静電レンズによりアパチャー位置に所謂「像面」を形成するモード [Fig. 2 (c)] であり、光電子分光測定において一般的に用いられる手法である。レンズ電位を調整することにより取り込み角度範囲 ($\pm 2^\circ$ または $\pm 5^\circ$) をコントロールできるほか、視野制限（像面）アパチャーの大きさを変えることで測定領域をもコントロールできる。角度積算（像面）モードと角度分解（回折面）モードは、電極およびアパチャーの構成を変えることなく、レンズ電位を変化させることにより簡単に切り替えることが可能である。これらは単に角度分解能が異なるだけでなく、電子の取り込み方

法が全く異なるため、測定により使い分けることで効率的に実験を進めることができる。角度積算モードでは、サンプル上の1点から広い角度範囲に放出された電子を集光し取り込むため、スペクトル強度が非常に大きい。したがって、光電子回折測定前の試料表面の元素分析、表面清浄度のチェック、薄膜作製時の膜厚の見積もりなどに利用される。一方、角度分解モードでは、測定領域が広く、ワーキングディスタンスや測定位置のずれに対して鈍感なため、サンプルを回転しながら測定を行う光電子回折測定に有効である。

ここで紹介した角度分解システムは、基本的には従来の半球型アナライザー・円筒型入射レンズの多くで、電位関係を変えることにより同様の角度分解システムが実現できる。回折面にアパチャーを配する手法は、主に顕微鏡法においてコントラストをつける方法としてしばしば利用されてきた⁵⁾。光電子分光においては微小領域分析、空間分解能の向上、取り込み立体角を大きくすることなどに重点が置かれていたが、本稿で紹介したように角度分布測定や光電子回折測定その他で非常に有効な手段となり得る。問題はこのシステムを実験的に検証することが難しく、設計段階で軌道計算などによる綿密な検討が必要となる点である。我々は本法で得られた光電子角度分布と従来法で測定した結果と照らし合わせることでよりその動作を確認した。

次にX線光源⁶⁾について解説する。装置は ultraX 18 (Rigaku Corp.) をベースに改良したもので、電子源（陰極）、回転対陰極、分光結晶（ミラー）から構成される [Fig. 1]。冷却水を送り込んだターゲットを回転させ熱負荷を分散させることで最大 18 kW までのパワーをかけることが可能で、分光結晶によりX線を集光し強力光源を得ることができる。ターゲットと分光結晶はそれぞれ別々のチャンバーに納められているものの、ターゲット上の発光スポット～分光結晶～サンプル間の距離がそれぞれ 300 mm と非常に短くコンパクトな設計となっている。これは光路長を可能な限り短くすることによって、ミラーで集光できるX線の取り込み立体角をできるだけ大きくするためである。

また光電子スペクトロホログラフィー用光源として、本装置ではいろいろな波長の光を照射できるよう設計した。ターゲットは回転機構により真空を破らずに交換が可能で、ターゲット交換時には合わせて分光結晶も切り替えられる。これも真空を保持したまま回転機構による交換が可能である。また分光結晶に用いられる人工多層膜はX線の波長に合わせ作製されるが、期待した格子定数の膜ができるとは必ずしも限らない。そこでターゲットチャンバーには、焦点距離などの光学調整ができ

るよう光軸方向に沿ってスライドする機構がある。加えて結晶分光チャンパー内では、分光結晶の平行移動(2軸)と傾り角(2軸)の調整ができるようになっており、光を最適な位置に照射することが可能である。

現在、ターゲットには Cu K α ($h\nu = 8047.8$ eV), Cr L α ($h\nu = 572$ eV), Al K α ($h\nu = 1486.8$ eV) の3種類が選択可能となっている。ターゲットから取り出し角 20° で出た光を Al, Cr のときは人工多層膜トイダルミラー, Cu のときは α -quartz 平板ミラーを用いて水平ビームにし、サンプル上に集光 (Al の場合 0.6×3.5 mm²) する。また X 線発生時には各チャンパー間に 1~2 桁の真空度の差が生じるため、チャンパー間には試料などの汚染を防ぐためのオリフィス ポリイミド膜が取り付けられている。

最後に試料マニピュレータ (サンプルホルダー) 及び検出系について光電子回折測定を行う上での注意点をあげておく。マニピュレータについては試料回転時に測定エリアが移動しないように、2本の回転軸の交点が常に試料表面上にあるよう設計する必要がある。厚さの異なる試料を測定することが考えられる場合には、マニピュレータあるいはサンプルホルダー側に試料厚さに関係なく測定表面位置を一定にする機構があるのが望ましい。本研究では、試料加熱用に PG/PBN (Pyrolytic Graphite/Pyrolytic Boron Nitride) ヒーター⁸⁾ (Advanced Ceramics International Corporation) を用い、サンプル及び熱伝対を乗せたヒーターユニットが搬送機構用の溝の付いたホルダーケースに対して上下方向にスライドし、高さ調整できるようになっている。また高角度分解能測定に伴い、マニピュレータの回転精度も重要となってくる。光電子回折ではサンプル回転を頻繁に行うので耐久性にも注意する。経験上、回転導入器部分にストレスが掛かり故障することが多いので、回転導入部分には十分な遊びを持たせ、真空内でギアを通し回転精度を上げる。回転導入部の遊びが角度分布測定時の角度分解能に影響しないよう注意を払う。

検出系について、光電子回折では全体の測定時間を短縮するため、短時間のスペクトル測定が可能な1次元同時検出システムを用いることが多い。レンズ/アナライ

ザー電位をスキャンせずにスペクトルを測定し、さらに化学状態分析に十分なエネルギー分解能を得るためには、10~30 eV の光電子を少なくとも 50 チャンネル以上の検出器で同時検出するのが良い。

以上、光電子スペクトロホログラフィー装置として、回折面アパチャーを用いた角度分解型電子分光器およびマルチターゲットの回転対陰極型 X 線光源複合装置を紹介した。本研究は日本学術振興会・未来開拓学術研究推進事業「光電子スペクトロホログラフィーによる原子レベルでの表面・界面三次元構造評価装置の開発」(No. JSPS-RFTF 98 R 1401) によって行われており、今回紹介させて頂いたこれらの装置は多くの共同研究者の協力のもと繰り返し検討を行い、既存装置をベースに改良し開発されたものである。本稿が読者の方々に少しでも役立てば幸いである。

文 献

- 1) S. Omori, Y. Nihei, E. Rotenberg, J.D. Denlinger, S.D. Kevan, B.P. Tonner, M.A. Van Hove and C.S. Fadley: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114**, 455 (2001).
- 2) ホログラフィーを用いた像再生と手法は異なるが、円偏光光電子回折を用いて原子配列を立体的に見ることも可能である。H. Daimon: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2034 (2001).
- 3) M. Owari, M. Kudo, Y. Nihei and H. Kamada: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **22**, 131 (1981).
- 4) L. Patthey and E.L. Bullock: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **83**, 99 (1997).
- 5) D.B. Williams and C.B. Carter: "Transmission Electron Microscopy" (Plenum Press, New York and London, 1996).
- 6) H. Ishii, S. Shiraki, S. Omori, M. Owari, M. Doi, S. Kojima, E. Yamada, S. Takahashi, K. Tsukamoto, T. Koshikawa and Y. Nihei: in "Microbeam Analysis 2000", ed. by D.B. Williams and R. Shimizu, Institute of Physics Conference Series Number **165**, 139 (2000).
- 7) 波岡 武, 山下広順共編: "X 線結像光学" (培風館, 1999).
- 8) 黒河 明: 表面科学 **19**, 129 (1998).