Ⅹ線光電子分光法用走査型Ⅹ線源の球面収差と ビーム形状シミュレーション

岩井秀夫・大岩 烈・Paul E. LARSON*・工藤正博**

アルバック・ファイ(株) ☎253 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2500

*PHYSICAL ELECTRONICS INC. 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, Minnesota 55344

**成蹊大学工学部 ☎180 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

(1995年 4 月 3 日受付, 1995年 5 月10日掲載決定)

Spherical Aberration and Beam Shape Simulation of Scanning X-ray Source for X-ray Photoelectron Spectroscopy

Hideo IWAI, Retsu OIWA, Paul E. LARSON* and Masahiro KUDO**

ULVAC-PHI, INC.

2500 Hagisono, Chigasaki-shi, Kanagawa 253

*PHYSICAL ELECTRONICS INC.

6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, Minnesota 55344, USA

**Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Seikei University
3-3-1 Kitamachi, Kichijyoji, Musashino-shi, Tokyo 180

(Received April 3, 1995 : Accepted May 10, 1995)

Simulation of the spherical aberration and beam shape of scanning X-ray source for X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) has been investigated for optimization of optics and estimation of beam size. The scanning X-ray source used for this study is equipped with an elliptical mirror to diffract and focus aluminum $K\alpha$ X-ray. The anode from which X-ray is excited, is located on the elliptical mirror focal point, and X-ray source point is projected near the other side of the focal point(sample). At the optical center, it is simulated that there exists no spherical aberration. On the other hand, lineally increasing spherical aberration is observed according to the distance from the optical center both in a horizontal and vertical direction. It is concluded that $10\mu\text{m}$ beam is applicable if tolerance of alignment is within $\pm 40\mu\text{m}$ both in horizontal and vertical direction. Using a tungsten mesh(grid) sample, the X-ray beam shape is experimentally measured as $8.7\times 10.5\mu\text{m}$ beam. These values are compared with those obtained by simulation and some of the factors influencing results are discussed in detail.

1. 緒 言

X線光電子分光法(XPS)は、1970年初期から使われ始めた代表的な表面分析法である¹⁾。XPSはオージェ電子分光法(AES: Auger Electron Spectroscopy)や2次イオン質量分析法(SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry)と比較すると、原子の結合状態の情報を抽出できるため、化学状態分析が可能なのが大きな特徴である。しかし、プローブがX線であるため荷電粒子ビー

ムのような微小化が困難で、微小領域分析は立ち遅れているといえる。今日では、電子分光器の入射レンズで視野を制限する方式²⁾により、市販装置では $30\mu\text{m}\phi$ 程度の分析ができるようになった³⁾。また、光電子をエネルギー分光した後に画像投影する方式を用いた場合^{4,5)}、感度の高い元素では $2\mu\text{m}$ 程度の空間分解能で元素マップの取得ができる。しかし、これらの方法では、微小な空間分解能で高いエネルギー分解能を維持して光電子スペクトルの取得が難しく、スペクトル分光法という観点

からは不十分な方式といえる。また、シンクロtron放射光と回折集光ミラーを利用してX線をマイクロフォーカスする方法⁶⁻⁸⁾があるが、施設が大がかりで一般的でない。

一方、細く絞った電子ビームをアノードに照射することで軟X線の発生領域を小さくし、回折集光ミラーでX線を単色集光させる方式⁹⁾、AESやSIMSのようにX線ビームを走査できるため、元素マップの取得や多点分析が容易になる可能性が高い。また、試料上へのX線照射を均一に行える可能性があることから、周辺効果を除くするためのゲーティングを施すと、有機物やセラミックスなどの絶縁物測定の際に発生する部分帯電¹⁰⁾を少なくできることが期待できる。このように、走査型X線源は非常に有望なプローブであるが、実現可能な最小ビーム径、走査領域の中心と周辺でのビーム形状変化の知見はほとんど得られていない。そこでわれわれは、走査型X線源の球面収差とビーム形状を調べる目的で、コンピュータを使ったシミュレーションを行い、実際に作製した走査型X線源を用いてビーム径測定の実験を行い、比較検討を行った。

2. アルゴリズム

2.1 計 算

本研究では、3次元空間における回転楕円体の焦点近傍(アノード)を出発点とし、楕円面で反射された後に、もう一方の焦点近傍(試料)に集光したときの球面収差とビーム形状を計算した。計算するに当たり、理想的な回転楕円回折ミラーと仮定し、励起X線の面方向の強度分布は電子線の強度分布と等しくガウス分布とし、X線の波長分布は無視した。

Fig. 1は、走査型X線源の断面の模式図で、3次元座標の中心を回転楕円体の中心Oとし、楕円断面の長軸をY方向、単軸をX方向にして、ミラー中心の座標を $(-a, 0, 0)$ に配置した。ミラーは、YZ平面に平行に配置した。また、アノードと試料の傾斜角 α, β を、X線のブラッグ角と、各機器の位置の制約上、それぞれ11.46度にした。X線はYZ平面あるいはその傾いた面において出射、入射する。

X線の反射に用いる回転楕円体は、つぎのような方程式で表わすことができる。

$$\frac{X^2}{a^2} + \frac{Y^2}{b^2} + \frac{Z^2}{c^2} = 1 \quad (1)$$

X, Y, Zは楕円面の変数である。今回計算に用いた回転楕円回折ミラーは、大きさが $40 \times 40(\text{mm})$ 、 $a=c$ 、長軸bが196mmであるため、次式より短軸aを求めた。

Fig. 1 Diagram of Coordinates for a simulation model of a scanning X-ray source.

$$a = \frac{b\lambda}{2d} \quad (2)$$

ここで λ は $\text{AlK}\alpha_1$ 特性X線の波長0.833934nmであり、 d は石英(100)面の格子定数0.425444nmである。このとき楕円の焦点距離は、中心からの長さとして次式で表わすことができる。

$$F = (b^2 - a^2)^{1/2} \quad (3)$$

球面収差の計算は、アノードからのX線の射出の基準を $(0, -F, 0)$ にとり、この近傍で位置を変えながらも一方の楕円の焦点 $(0, F, 0)$ 近傍の試料上に投影されるX線を計算して求めた。ビーム形状(強度プロファイル¹¹⁾)の計算に関しては、X線のビーム径を半値幅で設定し¹²⁾、その2倍の大きさのアノード領域を 151×151 の点に分割し、それぞれの点から回折ミラーで反射された後に試料面と交わる座標(入射点)を求め、各出発点のX線強度をその座標に積算する方法で強度計算を行った。

2.2 アルゴリズム

Fig. 2は本計算のアルゴリズムを表わしたものである。はじめにビーム位置などの入力パラメータを設定し計算を開始すると、X線発生点から回折集光ミラー各点への入射ベクトルを計算する。つぎにミラー各点の垂直ベクトルを計算する。そして、この二つのベクトルから反射ベクトルを計算し、試料面の面の方程式と反射ベクトルの交点を計算する。試料面はあらかじめ計算しておいた射出X線の大きさに応じて配列として分割しておく。交点の座標の配列にガウス分布で計算した1次X線の強度を積算する。この計算を繰返し行い、計算が終了した時点で、後の検討のためにビーム強度をXY座標の並べ方でASCII形式で保存し、市販の表計算ソフトウェアなどで読み出しができるようにした。計算に用いたコンピュータはIBM/PC互換機で、プログラムは32ビット対応のC言語コンパイラとDOSエクステンダーを用いて書いた(ソースコードで約36kbytes)。

Fig. 2 Simulation algorithm for calculation of X-ray beam shape diffracted from the elliptical mirror.

3. 実験装置および方法

本研究で作製した走査型 X 線源とビーム径測定装置の模式図を Fig. 3 に示した。X 線モノクロメータは、ロー

ランド直径が約 200mm の石英製回転楕円回折ミラーに 40×40×0.1(mm) の (100) 面石英板を貼り付けたものを用いた。楕円は、AlK α 特性 X 線の波長 (0.833934nm) と石英格子定数 (0.425444nm) とで定まるブラッグ角 (78.54°) に一致するように、単軸が 192.1mm、長軸が 196mm の曲面で作製した。X 線励起用電子銃には LaB₆ カソードを用い、静電型コンデンサーレンズと対物レンズを用いて 2~100(μ m ϕ) のビーム径が得られるようにした。電子ビームの偏向は、アルミニウムアノード上で 1×1(mm) の大きさまで走査することができるように設計した。電子銃の調整とビーム径の測定は、アノード上にナイフエッジ部を設け、2 次電子像で行った。X 線の検出は、集光位置 (試料) に 0.5×0.5(mm) の周期をもつ太さ 0.1mm のタングステン (W) グリッドを置き、グリッドの間を通り抜けた X 線をチャンネルトロンで 2 次電子に変換増幅し、パルスカウント方式で行った。また、アノードからの 2 次電子のバックグラウンドを除去するため、W グリッドとチャンネルトロンの入り口に直流で -2100V 印加した。光軸の微調整を行うため、電子銃、アノード、W グリッドは真空チャンバー外部から XYZ 方向に動かせるようにした。X 線ビーム径の測定は、X 線を W グリッド上で線走査するナイフエッジ法で行った。排気装置は、イオンポンプとチタンゲッターポンプを組合せた超高真空排気系を使い、到達圧力は 7×10⁻⁸Pa である。また、2 次電子とイオンのバックグラウンド除去のため、ポンプとチャンバーの間に直流 +90V のバイアスを印加したグリッドを設けた。

光軸調整は、直径 2 μ m ϕ の電子線を走査しながら行い、W グリッドを通り抜けて検出される X 線強度が最大で、かつグリッドが最も鮮明に観察されるよう、電子銃の軸合わせを最適化した。つぎに電子銃の焦点を調整しながらアノードの高さを変化させ、W グリッド像が

Fig. 3 Experimental apparatus for measurement of the scanning X-ray intensity.

Fig. 4 Diffracted X-ray beam intensity profile from the cross points of 0.5×0.5 (mm) mesh on the scanning area.

最も鮮明に観察されるよう、アノード高さを最適化した。そして、ビーム径を測定しながら W グリッドを上下に動かして、ビーム径が最小になる位置を探した。なお、像の倍率はグリッド間の距離で校正し、ビーム径はラインスキャンで得られた強度曲線の 16~84% の位置での幅で評価した。

4. 結果と考察

4.1 シミュレーション結果と考察

Fig. 4 は、 1×1 (mm) の走査領域を 0.5 mm 間隔で分割し、それぞれの交点から射出した X 線が試料上に投影される X 線の形状 (強度プロファイル¹¹⁾) を計算したものである。射出 X 線は十分細いものとして点で計算した。中心では点状のビームが得られるが、周辺部ではミラーの形状を反映した歪んだビームになることがわかる。これは回転楕円ミラーの球面収差を反映したものである。

Fig. 5 (a) (b) は、射出 X 線の位置 (+ 方向の変位) に対する球面収差を計算したものであり、(a) は横方向 (Y)、(b) は縦方向 (Z) の球面収差をプロットした。中心では収差 0 となり、中心からずれるに従い、直線上で収差が大きくなることがわかる。一方向の変位も同様の検討を行い、まったく同じ結果が得られた。得られた結果から球面収差は次式のように表わせる。

$$C_z = 0.084Z \quad (4)$$

$$C_y = 0.084Z + 0.16Y \quad (5)$$

ここで、 C_z 、 C_y は横方向 (Z) と縦方向 (Y) の球面収差、Z、Y は X 線が射出するアノード面上の座標で、単位は μm である。したがって、(4) (5) 式より光軸から外れた任意の位置で、ビームの球面収差の大きさを求めることができる。(4) 式より、横方向の球面収差は Y によら

Fig. 5 Spherical aberration size both in the horizontal (a) and vertical (b) directions on the primary X-ray beam as a function of the horizontal and vertical position.

ないため、Z が $120 \mu\text{m}$ 以内であれば $10 \mu\text{m}$ 以下の収差となる。縦方向の球面収差は、Z、Y 両方向の位置と関係している。(5) 式の C_y に $10 \mu\text{m}$ を代入し、 $Z=Y$ において Z を求めると $40 \mu\text{m}$ となり、Z、Y が中心から $40 \mu\text{m}$ 以内に入っていれば、ビーム径は $10 \mu\text{m}$ 以下になることがわかった。ただし、この場合の C_z の大きさは $3.4 \mu\text{m}$ となり、縦に細長いビーム形状となる。

10 kV の加速電圧で十分細い電子線で Al を励起したときの X 線発生領域の広がり、Soezima モデル¹³⁾ により計算すると約 $2 \mu\text{m}\phi$ である。実験装置の電子銃のビーム径が $2 \mu\text{m}\phi$ であるため、X 線の広がりを考慮して $4 \mu\text{m}\phi$ の半値幅の X 線が、アノード中心 O および $(0.5, 0.25) \text{ mm}$ の座標 S から射出したときの、試料上での X 線の強度プロファイルを計算したものを **Fig. 6** (a) (b) に示す。シミュレーション結果から、O からのものについては半値幅 $4 \times 4 (\mu\text{m})$ 、S からのものについては $41 \times 73 (\mu\text{m})$ の X 線ビームが得られた。この結果から、O では球面収差の影響は受けず、アノード上での X 線ビーム径と等しいが、中心から外れた S では、(4) (5) 式から求まる球面収差の大きさと一致することがわかった。

4.2 実験結果と考察

Fig. 7 が 10 kV 、 $2 \mu\text{m}\phi$ の電子線励起で X 線を発生させ、 1×1 (mm) の範囲で走査し、 0.5×0.5 (mm) W グリッドをチャンネルトロンで測定した像を示したものである。写真の中心付近でビームが絞れていることがわかる。この付近のグリッドをラインスキャンしてビーム形

Fig. 6 Simulation results on the intensity profiles of diffracted X-ray beam from optical center (0, 0) (a) and off axis position (0.5, 0.25) (b) in the scanning area. The diameter of primary X-ray beam is about $10\mu\text{m}\phi$.

状を測定した結果を、Fig. 8 に示す。16~84%で評価したビーム形状は $8.7\times 10.5(\mu\text{m})$ であった。励起X線の広がり、4.1で述べたように約 $2\mu\text{m}$ であると予測されるため、このことを考慮すると、実測値とシミュレーション結果の差の理由として、実測値に関しては

[1] 光軸の調整が不完全である。
という可能性が上げられる。また、シミュレーションに関しては

[2] 回転楕円回折ミラーが理想的であると仮定したが、実際は結晶の欠陥や凹凸があるのを考慮に入れなかった。

[3] X線の面方向強度分布をガウス分布と仮定した。

[4] シミュレーションではX線の波長分布を考慮に入れないで計算した。

などの理由が考えられる。上記四つの中でも[2]が大きく関係していると考え、ミラーを銅板で覆い、ミラーの大きさを半分にしてビーム形状の測定を行ったところ、

Fig. 7 Scanning X-ray image of a W grid ($0.5\times 0.5\text{mm}$ mesh) measured by the channeltron type electron multiplier.

Fig. 8 Diffracted X-ray beam size measured in the horizontal (a) and vertical (b) directions.

$7.3\times 9.0(\mu\text{m})$ が得られた。この結果を考慮すると、上記四つの中では[2]以外の理由も無視できないことがわかった。

5. 結 言

本研究では、走査型X線源に用いる回転楕円回折ミラーの球面収差とビーム形状を調べる目的で、コンピュータシミュレーションを行い、ビーム形状測定実験との比較検討を行った。その結果は以下のとおりである。

[1] 光軸中心部では球面収差は0となる。

[2] 球面収差は、光軸を外れた位置では、(4)、(5)式の関係が得られた。

[3] 実験装置の光軸調整を行う場合、光軸中心からの

距離が横方向 (Z) 縦方向 (Y) で $40\mu\text{m}$ 以内に入っていれば, Z, Y 方向のビーム径は共に $10\mu\text{m}$ 以下になることがわかった。

- [4] ビームを光軸中心に置けば, 球面収差の影響は受けないが, 周辺では (4), (5) 式で求まる球面収差の大きさと一致することがわかった。
- [5] 実測で最小 $8.7 \times 10.5\mu\text{m}$ のビームを得ることができたが, この結果は, シミュレーション結果で予測する数値と比較すると大きく異なっていないことがわかったが, 完全には一致しなかった。

今後は, シミュレーション精度を上げるために, X 線の波長分布を考慮に入れた計算が必要と考える。

文 献

- 1) D. Briggs and M. Seah : "Practical Surface Analysis" (John Wiley 1986).
- 2) B. P. Tonner, G. R. Harp, S. F. Koranda and J. Zhang : Rev. Sci. Instrum. **63** (1), 564 (1992).
- 3) I. W. Drummond, F. J. Street, L. P. Ogden and D. J. Surman : Scanning **13**, 149 (1991).
- 4) M. P. Seah and G. C. Smith : Surf. Interface Anal. **11**, 69 (1988).
- 5) D. Briggs and M. Seah : "Practical Surface Analysis 2nd Edition" (John Wiley 1990).
- 6) K. Ninomiya, M. Hasegawa and S. Aoki : Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 2889 (1991).
- 7) H. Ade, J. Kitz, S. Hulbert, E. Johnson, E. Anderson and D. Kern : J. Vac. Sci. Technol. **A9** (3), 1902 (1991).
- 8) H. W. Ade : Nucl. Instr and Meth. : **A319**, 311 (1992).
- 9) P. E. Larson and P. W. Palmberg : "Scanning and High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy and Imaging" US Patent No. 5, 315, 113 (1994).
- 10) 富塚 仁, 菖蒲明己 : 表面科学 **15**, 456 (1994).
- 11) Y. Suzuki, F. Uchida and Y. Hirai : Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1660 (1989).
- 12) 南 茂雄編 : "科学計測のための波形データ処理" (CQ出版社, 1986) p. 184.
- 13) 日本学術振興会第132委員会編 : "電子・イオンビームハンドブック" (日刊工業新聞社, 1986) p. 639.