オージェ電子利得の絶対測定(I)*

—CMA の設計—

後藤 敬典**・岩田 弘**・境 悠治***

(昭和63年8月8日 受理)

Measurements of Absolute Auger Electron Yield (I)

—A New Design of CMA—

Keisuke GOTO**, Hiroshi IWATA** and Yuzi SAKAI***

**(Nagoya Institute of Technology Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466)

*** (JEOL, Musashino 3-1-2, Akishima Tokyo 196)

(Received August 8, 1988)

A new cylindrical mirror analyzer (CMA) was designed to measure the absolute Auger electron yield and to offer the standard spectra in the Auger electron spectroscopy (AES). An ideal logarithmic potential distribution, which is the heart of the CMA, can be attained by only adjusting the location of the potential gap at the both ends of the CMA without using conventional fringing field correcting electrodes. The effects of residual magnetic field was also discussed and the attenuation characteristics of the μ -metal shield was presented.

1. はじめに

Pierre Auger による最初の短い論文 (1923年)¹⁾に端を発するオージェ電子分光法 (AES) は、この手法が1930年代に表面元素分析法として有力なものとなろうという指摘がありながら1960年代まではほとんど取上げられなかった。しかし1960年代の中頃から半導体の研究と超高真空技術の進歩とが相俟って AES は急速に進歩し内外のメーカーによる装置類も既に完成の域に達した感がある。このあたりの背景は他で詳しく述べてあるので関心の向きは参照されたい²⁾。このように既に完成の域にある表面分析法であるがその定量性は多くの研究者の努力にもかかわらずはなはだ心もとなく、かなりいい条件のときでさえ、未だに20%あたりでその開発期の水準以上には進歩していない。例えばアメリカにおけるラウンドロビンの結果では、はなはだしいものにおいては2桁以上のスペクトルの強度の違いも報告されている³⁾。この

ような事情に鑑み、AES を含む表面化学分析の国際協力の一環として VAMAS-SCA (Versailles Projects on Advanced Materials and Standards-Surface Chemical Analysis) が組織され、日本に於ても官学民の21の機関から専門家が集りこの問題に取り組んでいる⁴⁾。我々が金材研で作製した金銅合金による結果も例外ではなく、専門家が最大限の努力を払って測定したにもかかわらず、ピーク強度の違いは数倍にも達している⁵⁾。

従来発表されている AES のハンドブックやデータ集はすべてある特定の機種を用いて測定した相対的なスペクトルであり、入射1次電子線に対する絶対的な利得を測った例は皆無である。このように基準となる標準スペクトルを持たずに定量性を論じてその結果は常に曖昧さを含んでいることになる。

この研究の目的は日本側 VAMAS-SCA の検討結果をもとに、科学技術庁の科学技術振興調整費の援助を得て、オージェ電子スペクトルの絶対値を得る為の分析器を実現し標準スペクトルを提供するところにある。研究は現在製作途上で未完成ではあるがその設計段階について述べる。

* 昭和63年3月29日 第35回応用物理関係連合講演会にて発表、29aS7/II

** 名古屋工業大学 (〒466 名古屋市昭和区御器所町)

*** 日本電子(株) (〒196 東京都昭島市武蔵野3-1-2)

2. 分析器の選択

AES 用の分析器としては現在大きく分けて3つのタイプがある。それらのうちで同心円筒型エネルギー分析器 (CMA) が最も一般的に普及しており、次に X 線光電子分光用の静電レンズ系と半球型偏向器を組合せた ESCA と兼用のものが使われている。1960年代に研究室的に広く使われていた3 (又は4) 枚グリッドによる低速電子線回折 (LEED) 観察と AES を兼用したいいわゆる Germer 型-LEED-AES 装置は本質的にショット雑音が大きく、更にグリッドからの2次電子の影響、2次電子増倍管の使用が困難なために感度が低いという欠点があるために AES として用いられることはほとんどなくなり本来の目的に使われている。

オージェ電子の絶対測定の為の標準となる分析器としては以下の要素が備わっていることが必要である：

1. 収率の計算が可能なこと、
2. 理論にもとづいて製作すれば必ずそれに合った性能が得られること、
3. 構成要素が少く、機械加工が容易なこと、
4. 磁気シールド及び磁場補償が容易なこと、
5. 一般に広く使われている型であることが好ましい。

以上の項目を総合すると CMA が第1候補に挙って来る。

CMA はその名の示す如く、すべてが軸対称にできており機械的な精度を出すことが容易で組立調整も比較的

楽である。分析器としての基本性能である分解能と収率をみても、例えば一般的に使われている入射角 $42^{\circ}18.5' \pm 6'$ についてみると、CMA のスリットを最適な位置 (3 次収束) に選ぶと $0.2 \sim 0.3\%$ が得られ、またこのときの収率は全放出量の約 10% が得られる。これらの値を半球型のもものと比べてみると、分解能については1桁近く優れており⁶⁾、収率については条件が異なるので比較はむずかしいがほぼ同一である。なお市販の ESCA 装置は上記よりはるかに高いエネルギー分解能を有しているが、これはレンズ系で入射電子のエネルギーを減速 ($5 \sim 100$ eV に) して半球型偏向器に入れている為で、半球型偏向器単独の分解能ではないことに注意されたい。

CMA は理論的に^{7,8,9)}に解明されておりまたシミュレーション¹⁰⁾も比較的容易であり、しかも外部磁場を遮蔽するための磁気シールドも理想に近いものが可能である。以上のことを総合してオージェ分析器としては CMA を選んだ。

3. CMA の基本的特性

CMA の基本的な構成は二つの無限に長い同軸円筒間に生ずる対数関数的な電場空間を入射電子に対して逆電位となるようになされている。このときの入射電子の軌道は解析的に解かれており、また大型計算機を用いて軌道を追跡した結果も十分な精度で前者の結果と一致している。我々が解析解⁹⁾をもとに PC-9801 を用いてルンゲタック法によるプログラムで求めた例の1部を CMA

Fig. 1 Focussing properties of CMA; excit slit positions for acceptance angle of (a) $\alpha = 6^{\circ}$, (b) $\alpha = 4^{\circ}$, and (c) $\alpha = 2^{\circ}$.

のイメージ側について Fig. 1 に示す。

これは既に発表されているもの^{6,7)}と同一のものであるが、これから新たに設計しようとするときの一助になると思い、その収束状況を詳しく示した。図は最適入射角 ($\theta_c = 41^\circ 18.5'$) を中心に 1° 間隔で $\pm 6^\circ$ の実用的な CMA について示してある。スケールは CMA の内円筒の外径 r_a との比で示してある。この図をもとに入射ビームの太さが最小となる位置にその大きさのスリットを置けば最適な CMA ができる。

図からわかるように電子線の拡がり軸上の像の位置にスリットを設けた場合に比べて軌跡の束が最もくびれる最適位置に設けると約 3.5 分の 1 小さくなり、それに応じて実効的 (半値幅) なエネルギー分解能も 3.5 倍向上する。これは CMA が最適スリット位置では 3 次の収束をするためでありこの特性は同一入射角について 180° 半球型と比べると約 1 桁よく特に重要である^{6,7)}。

またエネルギー分解能と入射角の関係は θ_c よりりの広き角を α とすると α^3 に比例して向上しており $\alpha = 6^\circ$ では 2.4×10^{-3} (この値は軌道追跡法でシミュレートした結果とほぼ一致している^{6,10)}、 $\alpha = 4^\circ$ では 6.7×10^{-4} 、さらに $\alpha = 2^\circ$ になると 8×10^{-5} と信じ難い程に向上する。これらの関係は文献に詳しく述べられている⁷⁾。

以上のシミュレーションは試料上の理想的な 1 点から放出された電子についてみてきたが、次にこの点が軸上と軸から垂直 (径) 方向に移動した場合の理想値からのずれを軌道追跡の結果¹⁰⁾からみる。試料上の点が軸方向及び径方向にそれぞれ ΔS_z 及び ΔS_r ずれたとするとこれらはそれぞれエネルギーの誤差即ち $\Delta E_z/E = 0.18 \times \Delta E_z/r_a$ 及び $\Delta E_r/E = -0.20 \times \Delta S_r/r_a$ となる。一般的な CMA の値である $r_a = 20 \text{ mm}$ として ΔS_z 及び ΔS_r がそれぞれ 0.2 mm ($r_a/100$) ずれたとすると 2000 eV のエネルギーに対して $\Delta E_z = 3.6 \text{ eV}$ 及び $\Delta E_r = -4.0 \text{ eV}$ の誤差を与えるが、これらの値は CMA のエネルギー分解能に近いものである。なお ΔE_r は 1 方向についてのみの計算であり実際の分析ではこの方向は円周方向に亘るのでこの値は直接適用できないが 1 つの指針になる。

4. CMA の軌道空間の実現

これまでの計算及びシミュレーションのすべては理想的な電界、即ち対数関数、が分析空間で実現されているものとして行ってきた。この状態を実現するには r_a に比べて十分長い長さの円筒を用いねばならずこれは現実的ではない。従ってこの筒の長さを可能な限り短くする為の工夫が各製造者により成されており、この技術の良否が性能を大きく決める。例えば短くした円筒の両端にリング状の電極を配し各電極に抵抗分割でその位置に見

合う電位を与えるもの (一般的)、あるいは中心をくり抜いた皿状のセラミックに半導体の抵抗体を塗布したもの (Physical Electronics 社) などがある。ついでながらこのとき補正電極の支持などに使う絶縁物が直接分析空間に露出しているとその部分の充放電によりスペクトルが大きく影響を受けることが多々ありこの絶縁物の処理は重要である。

従来の補正法では技術的に不確定な要素が含まれ、分析空間は理想的な電位分布からずれてくることは十分考えられ購入時の“当りはずれ”が生ずる要因の 1 つである。この電位の誤差を例えば今回考えている 0.1% の誤差に納めることは上記のいずれの補正によっても不可能と考えられる。従って我々は従来の方法に依らずに、筒の長さは多少長くなるが、幾何学的形状により自然 (静電的) に決まる電位分布を考え、筒の形状を工夫してやることにした。これがこの研究に於て最も重要な点である。

無限に長い同心円筒 (Fig. 2(a)) の内円筒の外径と電位をそれぞれ $r_a (=0)$ とし外円筒の内径と電位を同様に r_b と V_b とすると、半径 r ($r_a \leq r \leq r_b$) 上の電位 V_r は、

$$V_r = V_b \ln(r/r_a) / \ln(r_b/r_a)$$

で与えられる。これが理想的な電位であり、CMA の分

Fig. 2 CMA with infinite length coaxial cylinders (a), fringing field of the finite length (b), closed-end but with potential gaps (c) to (f).

析空間はこの電位になっていなければならない。

次に今回の目的である筒を短くし更に端面の形状を工夫することにより上記の電位分布を分析空間に於て実現することを試みる。この場合電位分布は解析的には求まらないので日本電子に設置されている大型コンピュータを用いて境界要素法により求めた。なお計算を実行するのに必要な領域、電極の分割法などの詳細は省略する。電位分布は内円筒の電位を“0”として外円筒のそれを“1”としてこの間を10等分して各々の等電位線を示したのが Fig. 2 (b)–(f) である。電極形状としてはすべて軸対称でしかも軸方向電極の中心に対しても対称なものを考えているので、図は左側1/4を示してある。Fig. 2(b)は単に筒長を短くしたものでフリンジング効果としてよく見かける例である。このように簡単な系でも筒の端面から円筒の半径の1/2の距離だけ軸方向に入った位置ではまだ等電位線の曲りが認められるが、更に進んで半径(r_a)の距離になるとそのあたりからは等電位線はほぼ平行になっておりすでに実用的なCMAの電位分布としては十分なものが得られているのがわかる。しかしながらこれをCMAとして使うには両円筒を固定する為の支持及び外部から混入するイオンや電子などに対する対策あるいは磁気シールドなどを施さねばならず、ここで得られた電位分布は乱されてしまう。CMAをAES分析器として初めて採用したときの文献¹¹⁾にこのようなCMAが示されているが端面は果してどのような形であったかは不明である。(b)をCMAとして使うには両端は何らかの形で電位差を設ける為のギャップを残して閉じておかねばならない。このシミュレーションをしたのがFig. 2 (c)から(f)である。ここでは $r_a=1$, $r_b=2.4$, 電位差を設ける為の同心円状のギャップを0.1, ギャップの中心の半径を r_g として示してある。ギャップ半径 r_g は内円筒に近い方から順に, (c)内円筒に隣接して, (d)算術平均の $\sqrt{r_a r_b}$, (e)幾何平均の $(r_a+r_b)/2$, (f)外円筒に隣接させたものである。なお(d)・(e)と類似の構造がCMAの出口側に用いられた報告¹²⁾があるが、最適設計かどうかは定かでない。これらのうち両極端にギャップを設けた(c)と(f)は理想値への収束が遅いのがわかる。(d)はギャップの中心の電極がほぼ直線となるので収束が速いことを期待したものである。(e)についても収束の速さを期待したものである。我々がここで期待しているのは単なる全体的な収束の速さではなく、実際に電子が飛行する分析空間における理想値への収束の速さである。即ち電子は内円筒側から入射するので、内円筒に近い方から順に理想値に収束していくのが好ましい。詳しい図を見れば電位分布の誤差として1%位までは検出できるが、これを0.1%とすると、すでに

Fig. 3 Potential distribution at $r/r_a=1.560$ for gap radii r_g/r_a as a function of distance z/r_a from the fringe.

肉眼では判別できず、更に詳しいもので評価しなければならない。なおこの電位誤差0.1%は r_b/r_a の工作精度に換算すると同じく0.1%となり、これは今回試作予定の総合的な工作精度(50~100 μm)に相当する値である。

電位分布を更に詳しく検討するために、空間を同心円状に10分割し、各半径上の電位をギャップの半径 r_g をパラメータとして端面からの距離(z/r_a)の関数として求めた。計算の1例として $r/r_a=1.560$ について求めたものをFig. 3に示す。このときの理想値は0.50794となるがこれを実線で、またこの値から $\pm 0.1\%$ ($V_b - V_a$)の範囲を点線で示す。特性は z/r_a の小さい端に近い方からこの範囲に入っているものが収束が速いということになる。図の特性は一樣ではなく極大値をもつものもあるが、予期した如く $r_g=1.55$ (算術平均)と $r_g=1.70$ (幾何平均)の間に最適なものがありそうである。図の $r=1.560$ 上の特性をみる限りではギャップを半径 $r_g/r_a=1.63$ あたりに選ぶと最適であり、筒の端面より内円筒の半径の距離も進めばすでに0.1%の電位空間になっていることを示している。このような計算を他の8つの半径上についても求めて整理したのがFig. 4である。

図の各曲線はあるギャップ r_g について前の図(Fig. 3)の z/r_a の大きい方からたどってきて最初に $\pm 0.1\%$ の範囲からはずれる点を各半径上に示してある。即ちこの曲線の右側の空間の電位分布の理想値からのずれは $\pm 0.1\%$ 以内である。従ってこの曲線が z/r_a のより小さい方にあればそれだけ筒の長さを短くできることを示している。ギャップ半径 r_g を最適にするには、前述の如く、単に有効な空間が広いだけではなく、電子の軌道がこの空間に含まれていなければならないので内円筒に近い方にこの範囲が広がっているようにすべきである。Fig. 4のように入射電子の軌道を重ねてみると r_g/r_a の最適値は1.60から1.63の間にあることがわかる。この間には、残念ながら、計算値がないので大よその補間をし

Fig. 4 Regions, right of the curves, which shows 0.1% of the potential error for the r_g/r_a .

てみると、恐らく $r_g/r_a = 1.61 \sim 1.62$ にすれば最適な設計になるものと思われる。この値を採用すると試料位置はほぼ $z/r_a = 0$ 、即ち CMA の長さ（内側）を試料と像の距離（ $6.13 r_a$ ）まで短くできることがわかる。しかしながら実際の設計に当っては少々ゆとりをみて試料位置を端面から約 $0.32 r_a$ だけ内側に入れて安全を期した。なお内外円筒の端に近い部分に凹をつけて収束の早さを期待する試みも行ったが特に記す程のことはなかった。以上の結果をもとにして設計したのが Fig. 5 であるが、

これは平均的な CMA の特性を目標としている。試料からの放出角は $\theta_c = 42^\circ 18.5'$ を中心に $\pm 6^\circ$ 、電子銃は TV 用のものを改造して中心軸上に配し偏向板を設けている。試料から放出された 2 次電子の一部は 2 次電子コレクターに開けられた同心円状のスリットを抜けて CMA に入射するが、他のものはコレクターで集められて増幅され更に試料電流に加算されて 1 次電子ビームの

安定化に用いられる。CMA で分析された電子は同心円状の出口スリット（幅 $68 \mu\text{m}$ ）に向う。このスリットはビームが最も細くなる最適位置にビームとほぼ直角になるように（Fig. 1 の A-A）して実効エネルギー分解能 $0.25 \sim 0.30\%$ が得られるようにした。内円筒の外径 r_a は 27.0 mm 、外円筒の内径 r_b は $64.8 \text{ mm} (= 2.4 r_a)$ である。加工精度は $50 \mu\text{m}$ を期待している。この r_b は市販のもの（ $r_b = 2.2 \sim 2.3 r_a$ ）に比べて少々大きい値にとって“天井を高くし”外円筒に衝突散乱あるいはその為に生成した二次電子が出力スリットに届きにくい配置にしている。通過電子のエネルギーを V_e とし外円筒の電位を V_b また内円筒のそれを $V_a = 0$ とすると $V_e/V_b \times \ln(r_b/r_a) = 1.30989$ の関係⁹⁾があるので、本研究の例では $V_b = 0.6684 V_e$ となる。出口スリットを通過した電子は直接ファラデー・カップ (F.Cup) で補収されてエレクトロメータで検出するが、比較の為にチャンネルترونなども使えるようにしてある。構成要素の材質は非磁性の SUS-310 S を主に、銅やアルミ合金を使いコヴァールなどの磁性材料は可能な限り避ける。

5. 磁気シールド

従来より CMA における残留磁場の効果は重要だと言われながらあまり議論されることはなかったが、VAMAS の委員が複数の研究機関で電磁石を用いた電子レンズの励磁のみを変えて測定した結果では、各々のデータの間には全く統一性がなくスペクトルの形状・大きさ・位置が変化することが認められた。市販の CMA には一応ミューメタルのシールドを被せてあるので安心しがちだが、この効果は少なくとも CMA の磁気シールドの端から開口直径分位は中へ進んだあたりから有効にな

Fig. 5 Design of the new CMA for absolute Auger yield measurements. The radius of the gap (at the center) is $1.62 r_a$.

るのであって、試料とCMAの入口の空間は逆にミューメタルがその周辺から引き集めた磁場が吹出しており何も施さないときの残留磁場の2~3倍に達するところもある。

磁気シールドの効果は形状の単純な円筒^{13,14,15)}あるいは同軸二重円筒など^{16,17)}については数式的に与えられており実測値ともよく合う。しかしながら一般的には試行錯誤に頼らざるを得ないが、製造メーカーは種々の形状についてデータを持っており参考になる。

磁場の効果は、例えば地磁気の0.3 G (3×10^{-5} T)の磁場中をそれと直角方向に100 eVの電子が走ったとすると、この電子は半径約1.1 mの円を描く。従って今考えているCMAについて考えてみると、試料からの電子は約20 cm 飛行して68 μ mのスリットを通らねばならず、この為には軌道での磁場は1 mG 以下でなければならない。これはCMAの軸と垂直な方向の磁場についてであるが、軸と平行な成分の効果については電子の半径方向の成分が軌道の位置により変わるので簡単には求まれないが上記の概算は目安となる。

今回の試作ではFig. 5に示すようにCMAを含むすべては磁気シールドの中にあるようにした。磁気シールドは厚さ1 mmのPG (78)材でいわゆるスーパーパーマロイを加工して(株・オータマ)深さ360 mm, 外径144 mmの円筒に仕上げその片側に直径26 mmの試料導入用の窓を開けたふたをした。この磁気シールドは既に出て上っているのでこれを用いて実際に地磁気(330 mG)の遮蔽効果を磁気シールドの軸と地磁気を平行にしたときと直角にしたときについて各々の効果を測定したのがFig. 6である。

磁場はF. W. Bell社モデル620と平行及び垂直の2つのプローブを用いて測定した。シールドの効果は平行に配置したときの端に近いところを除いては常に中心軸上の特性が最も劣るのでいずれもこの軸上の特性を示した。図中点線と点線の間がCMAの分析空間である。図からわかるようにCMAの軸と磁場が平行になったとき、遮蔽率は最も悪く、分析空間での磁場は数mGに減衰している。なおCMAの配置は機械的な安定性を考えて水平面に対してその軸が垂直になるように考えており、また地磁気は水平と約40°を成しているので実際にはここで得られた値の約60%になるがまだ十分とは言えない。従ってシールドを2重にするかあるいはヘルムホルツコイルの併用が必要になる。一方CMAの軸と磁場が垂直になるようにすると分析空間は1 mG 以下になる。

シールドの内側に配線される大電流(特にフィラメント用)によって生じる磁場も無視できない。例えば直径

Fig. 6 Magnetic field attenuation characteristics of the μ -metal shield, parallel (//) and perpendicular to the axis ($\perp$).

1 mmの導線に1 Aの電流が流れたとすると、そこから約1 cm離れたところでのそれによる磁場は0.2 Gにもなり地磁場と同程度になる。電流の行きと帰りの線を接近させたり、撚り合わせたりすれば、相殺効果によりこの値は小さくなるが、独いCMAの中では補償し切れないだろう。このような配線には軸精度のよくでている同軸になった配線を用いて万全を期する必要がある。

6. おわりに

この研究の目標はAESにおける定量性の向上のためにVAMAS-SCAの一環として行っているものであり、ここで設計したCMAを用いてオージェ電子利得を絶対的な大きさでとらえ標準スペクトルを提供するところにある。この目標の為にCMAがあらゆる面からみて最適であることが判明したので、CMAの機能を可能な限り忠実に実行できるよう配慮して設計した。

この研究は科学技術庁の科学技術振興調整費の援助を受けて行っているものであり、同庁並びに阪大・工・志水隆一教授を委員長とするVAMAS-SCAの委員の方々の貴重な御援助と御教示に対し深謝致します。具体的な設計及び電算機による計算においては日本電子(株)の最上明矩氏、林田伸一氏、箕田政顕氏らのコメントと協力に負うところが大きくここに謝意を表する。

〔文 献〕

- 1) P. Auger: Compt. Rend., **177** (1923) 169.
- 2) 後藤敬典, 志水隆一: 分光研究, **31** (1982) 383.
- 3) C. J. Powell, N. E. Erickson and T. E. Madey: J.

Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **25** (1982) 87.

- 4) 志水隆一：真空, **30** (1987) 666.
- 5) 大村卓一ほか：真空, **31** (1988) (744).
- 6) H. Hafner, J. Arol. Simpson and C. E. Kuyatt: Rev. Sci. Instrum., **39** (1968) 33.
- 7) H. Z. Sar-El: Rev. Sci. Instrum., **41** (1970) 561.
- 8) V. V. Zashkvara, M. I. Korsunskii and O. S. Kosmachev: Sov. Phys.-Tech. Phys., **11** (1966) 96.
- 9) H. Z. Sar-El: Rev. Sci. Instrum., **38** (1967) 1210.
- 10) 北村真一, 関根 哲, 境 悠治：日本学術振興会第141委員会資料 No. 598 (1988).
- 11) P. W. Palmberg, G. K. Bohn and J. C. Tracy: Appl. Phys. Lett., **15** (1969) 254.
- 12) E. Gisler and E. B. Bas: Vacuum, **36** (1986) 715.
- 13) 柴田猛順, 水橋 清, 柴沼 清, 田中 茂：真空, **30** (1987) 350.
- 14) 小笠原武, L. Booster：日本物理学会誌, **28** (1973) 1041.
- 15) W. G. Wadey: Rev. Sci. Instrum., **27** (1956) 910.
- 16) T. E. Sterne: Rev. Sci. Instrum., **6** (1935) 324.
- 17) 福井 清, 奥田健二, 百瀬健一郎：電子計測 No. 3 (1973) 61.