

九州大学中央分析センター

分析機器解説シリーズ (151)

多彩な薄膜材料評価を可能にするX線回折装置 ~SmartLabシステムの紹介~ 1

株式会社リガク アプリケーションラボ 翁 哲偉

トピックス

新しい時代を切り開く次世代の走査電子顕微鏡(SEM) ~SUPERSCANが実現する分析効率化と豊富な選択性~ 11

株式会社島津製作所 分析計測事業部 表面新事業推進室 古川 博朗 Tantrakarn Kriengkamol
坂前 浩 中村 龍人 青島 利裕

入門シリーズ

X線光電子分光法入門 [13] 分光器について 18

九州大学中央分析センター 三浦 好典

Center of Advanced Instrumental Analysis, Kyushu University

分析機器解説シリーズ (151)

多彩な薄膜材料評価を可能にするX線回折装置 ~SmartLabシステムの紹介~

株式会社リガク アプリケーションラボ 翁 哲偉

1 はじめに

薄膜は、現代の材料研究において極めて重要な試料形態である。半導体デバイスや磁性材料、光学薄膜、さらにはエネルギー変換・貯蔵用の機能材料など、薄膜技術は幅広い分野で応用されており、産業と学術研究の両方において不可欠な存在となっている。その性能や信頼性は、わずかな結晶構造の違いや欠陥、膜厚、配向性によって大きく左右されるため、精密かつ多角的な構造評価が必要とされる。

X線回折法(XRD)は、結晶構造解析において、古くから利用されてきた信頼性の高い手法であり、薄膜の構造解析にも極めて有効である。特に、多層膜やエピタキシャル膜、ナノスケールの薄膜を有する試料に対しては、適切な測定技術と装置を用いることで、結晶構造や配向、歪み、界面構造などを高精度に解明できる。本稿では、このたび中央分析センターに導入される全自動多目的X線回折装置「SmartLab」について紹介する(図1)⁽¹⁾。



図1. 全自動多目的X線回折装置 SmartLab⁽²⁾

2 SmartLabの装置構成⁽³⁾

はじめに、SmartLabの装置構成について説明する(図2)。X線回折装置は大きく分けると、X線源、入射光学素子、試料ステージ、受光光学素子、および検出器から構成される。Cuターゲットから発生したX線は、入射光学素子を通り試料ステージ上の試料に照射される。試料上で回折したX線は、受光光学素子を通り検出器に入射し、強度が計数される。粉末試料用と薄膜試料用のSmartLabでは、基本的な構成は共通しているが、薄膜試料を対象とする場合には、粉末測定のように試料表面に平行な格子面だけでなく、表面に対して斜めあるいは垂直な格子面からの情報も取得する必要がある。そのため、薄膜測定用のSmartLabには、試料面内方向に回転させる ϕ 軸、試料の傾きを制御する χ 軸、および検出器を試料表面と平行な方向に動かす 2θ χ 軸 が搭載されている。SmartLabでは、試料に対するX線の入射角および検出器の走査方向を精密に制御す

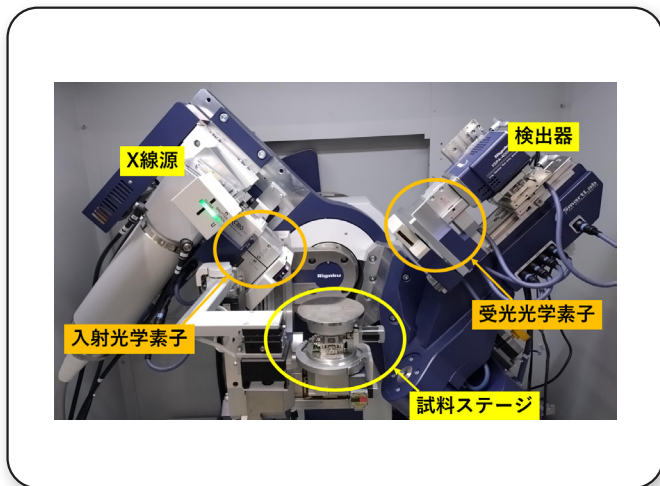


図2. SmartLabの装置構成

ることで、試料表面に対して傾いた格子面など、特定の配向をもつ結晶面からの回折情報が高精度に得られる。

2-1. 入射光学系

一般的なX線回折光学系は、大きく集中法光学系(Bragg-Brentano:BB)と平行ビーム光学系(Parallel Beam:PB)の2つに分けられる。集中法光学系は、X線源から生じる発散ビームを利用し、粉末試料の定性・定量分析などに用いられる。一方、薄膜試料の測定では、発散ビームを平行化・単色化する必要がある。SmartLabでは、Cross Beam Optics(CBO)と呼ばれる光学素子を用い、発散ビームの一部を人工多層膜ミラーで回折させることで平行ビームを作り出している。また、選択スリットにより必要な光路が取り出せるため、光学素子を差し替えることなく、スリットの交換だけで光学系を容易に切り替えることができる(図3)。

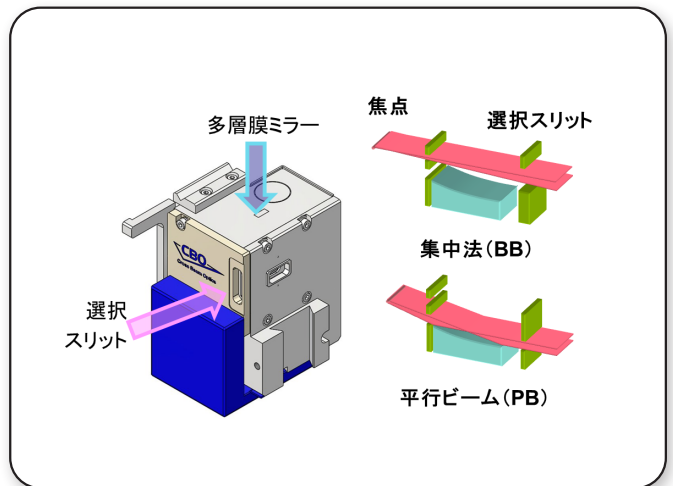


図3. 選択スリットによるBB/PB光学系の切り替え

単結晶基板やエピタキシャル薄膜など結晶性が非常に高い試料では、結晶性の評価や近接したピークを分離するために、極めて狭いピーク幅の回折プロファイルを測定する必要がある。そのため、試料に見合った分解能が要求され、高い分解能を実現するために、モノクロメーター結晶が用いられる。モノクロメーター結晶では、入射X線をGeの単結晶で複数回回折させることで、平行ビームの単色性と平行度をさらに向上させる(図4)。図に示すように、モノクロメーターの1つのブロックで2回の反射が起こるようチャンネルが切られており、入射X線と出射X線が平行になる仕組みである。

人工多層膜ミラーにより作られた平行ビームの発散角は約 0.04° である。それに対し、2結晶モノクロメーターを用いると分解能は約 0.01° 程度の分解能が得られる。一方で、モノクロメーター結晶による回折によりX線強度は低下するため、分解能と強度はトレードオフの関係である。従って、測定対象の試料に最適な分解能と強度を兼ね備えた光学素子を選択することが重要である。

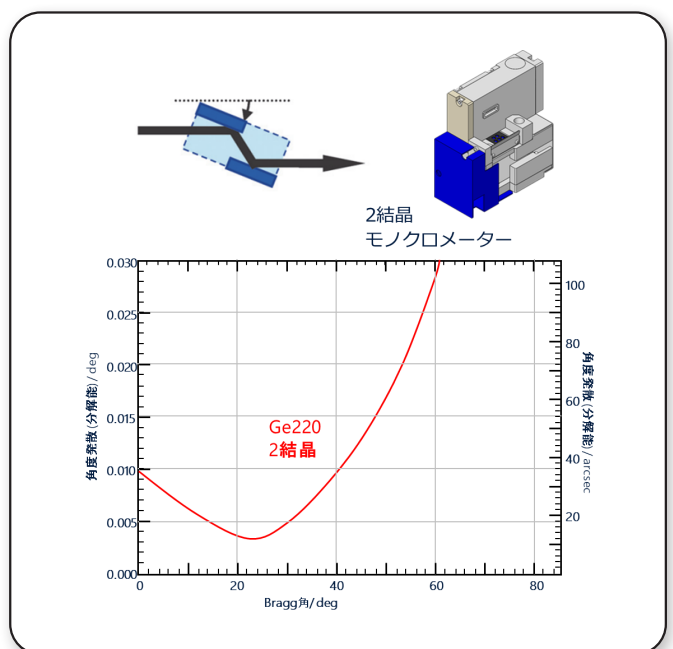


図4. Ge(220)x2結晶入射モノクロメーターと分解能曲線

2-2. 試料ステージ

SmartLabの試料ステージは3つのパーツで構成されており、アタッチメントプラットフォームの上にアタッチメントヘッドを載せ、その上に試料板を設置する仕様になっている(図5)。薄膜測定用の装置には、 χ ϕ Zアタッチメントプラットフォームが標準装備されている。前述の通り、このプラットフォームは試料の高さ(Z軸)、試料面内回転(ϕ 軸)、および装置の奥手前方向に傾ける(χ 軸)を制御でき、入射X線に対する試料の向きを精密に調整する。粉末試料も散乱プロテクターを併用して低バックグラウンドのプロファイルを取得できる。アタッチメントヘッドには、軸を持たない標準アタッチメントヘッドのほかに、RxRyアタッチメントヘッドもある。RxRyアタッチメントヘッドは、試料の傾きを直交する2つのあおり軸で調整できるため、試料回転が必要なインプレーン測定や逆格子マップ測定で利用される。さらに、試料のサイズや厚さに応じて、複数種類のウェハー試料板やスペーサーが用意されている。



図5. SmartLabの試料ステージ

2-3. 受光光学系

薄膜測定では平行ビームが用いられるため、試料上で回折したX線も平行ビームとなる。回折X線の角度分解能を高めるには、受光スリットを狭める方法と、PSA (Parallel Slit Analyzer) を使用する方法がある。PSAを用いると、 $0.1 \sim 0.5^\circ$ 程度の 2θ 分解能が得られ、回折X線幅が広い場合でも一定の角度分解能が確保されるため、特に斜入射測定で有効である。

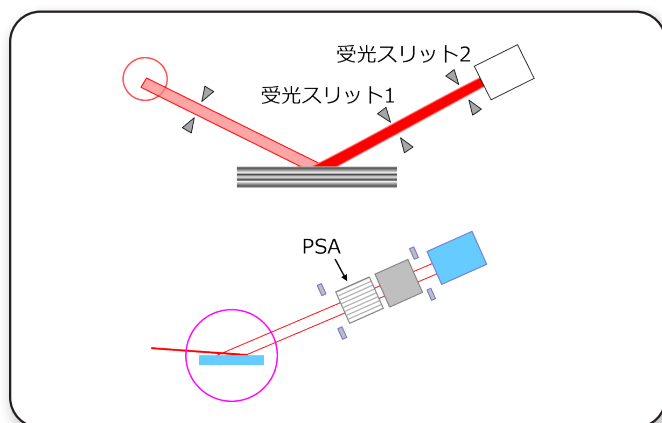


図6. 受光光学系の模式図

2-4. 検出器

試料からの回折X線を計数するための検出器として、中央分析センターに導入されたSmartLabにはシームレス多次元ピクセル検出器「XSPA-400 ER」が搭載されている⁽⁴⁾。XSPA-400 ERは従来の検出器に比べて非常に高いエネルギー分解能を持つため、Mn、Fe、Co、Niなどの遷移金属元素由来の蛍光X線の影響をさらに低減でき、低バックグラウンド(BG)の回折パターンを取得できる。この結果、P/B比およびS/N比を向上させることによって、微小なピークの検出も容易になっている(図7)。

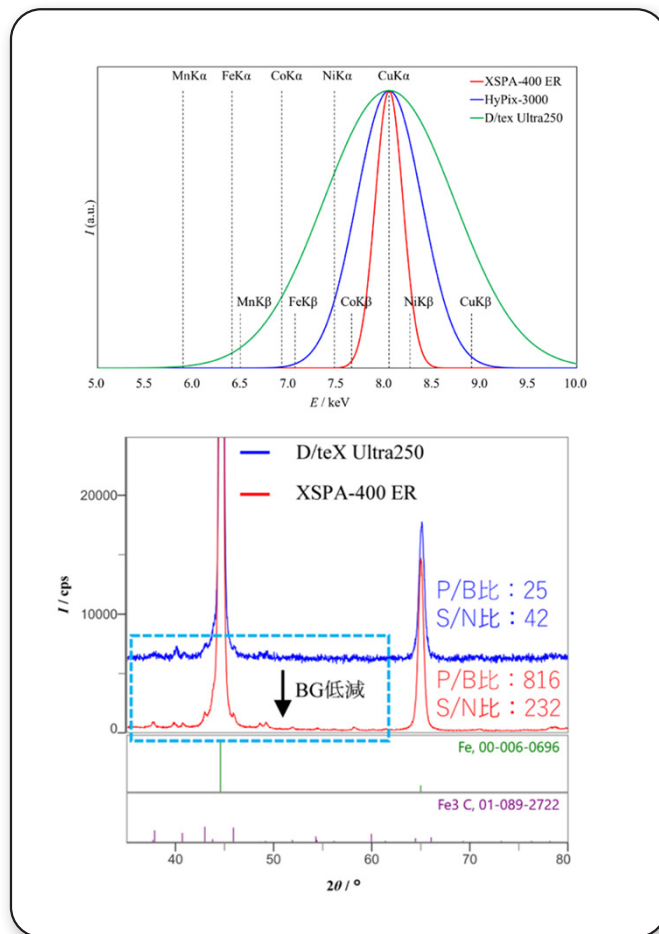


図7. 各検出器のCuK α に対するエネルギー分布と遷移金属元素由来の蛍光X線のエネルギー(上)と従来型検出器(D/teX Ultra 250)とXSPA-400 ERによるクロムモリブデン鋼試料の測定結果(下)

XSPA-400 ERの検出面には $75 \mu\text{m}$ のピクセルが65,536個配列されており、0次元・1次元の測定に加えて、2次元の測定も可能になる。2次元測定を用いることで、デバイ-シェラー環を直接観測でき、試料の配向状態や粗大粒子の影響が一目でわかる(図8)。

これらの特長を活かすことで、鉄鋼や磁性薄膜など遷移金属元素を含む試料に対しても、微量結晶相の同定、格子定数の精密解析、2次元応力解析、極点測定などの分析精度向上が期待される。

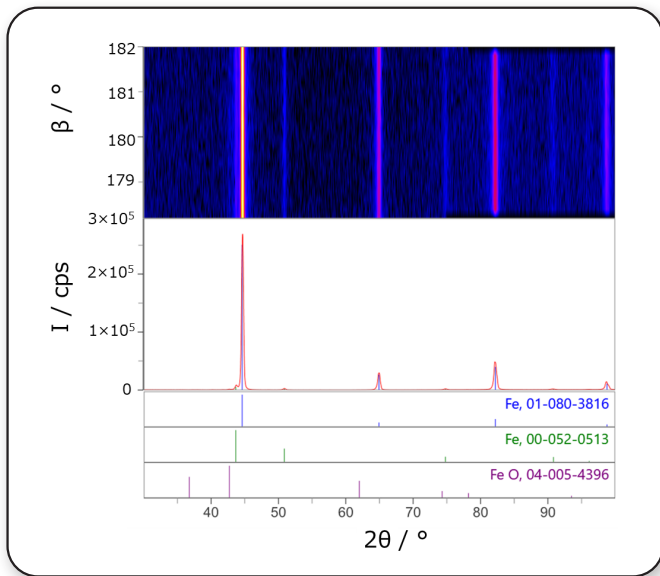


図 8. XSPA-400 ERの2次元測定による鉄鋼試料の測定結果

3 ソフトウェア

前述のとおり、多彩な薄膜試料評価を行うには、光学素子の切り替え、複数軸の制御、各種スキャンモードの組み合わせなど、一連の複雑な操作が必要となる。SmartLabでは、これらの装置制御、測定、解析を一体化した、X線分析統合ソフトウェア SmartLab Studio II が搭載されており、必要な機能がプラグインとして分けられているため、1つのソフトウェアでX線分析に関する全作業をシームレスに実行できる⁽⁵⁾。

測定プラグイン「XRD Measurement」には、リガクの熟練者のノウハウを反映した「パーツアクティビティ」が搭載されており、光学系調整、試料位置調整、本測定までをパッケージ化したシーケンスリストが用意されている(図9)。初心者には、測定目的に応じた最適な光学系で測定できるように測定パーツを自動設定するウィザード機能があり、経験が無い方でも高品質なデータ取得が可能である。それに加えて、SmartLab Studio II には現在取り

付けられている光学素子を自動でセンシングする機能が備わっている。光学素子の交換時には、正しい素子構成を指示するSmart Messageが表示され、指定と異なる素子を取り付けられた場合でもソフト上で認識されるため、操作ミスを未然に防ぐことができる。

解析目的に応じて複数の解析プラグインが用意されている(図10)。たとえば、粉末試料の定性・定量・リートベルト解析には「Powder XRD」、薄膜のX線反射率解析には「XRR」、高分解能ロックアップカーブや逆格子マップ解析には「HRXRD」といった使い分けがある。各プラグインには解析フローバーが用意されており、データの読み込みから解析、レポート出力まで一連の作業を簡単に進められる。解析結果だけでなく、解析に用いたモデルやパラメーターもテンプレートとして保存でき、他のデータ解析時に雛形として利用できる。また、各エリア右上の?マークをクリックすると、パネルや機能の解説、解析例や手順、原理説明などが表示され、初心者から上級者まで幅広いサポートが備わっている。

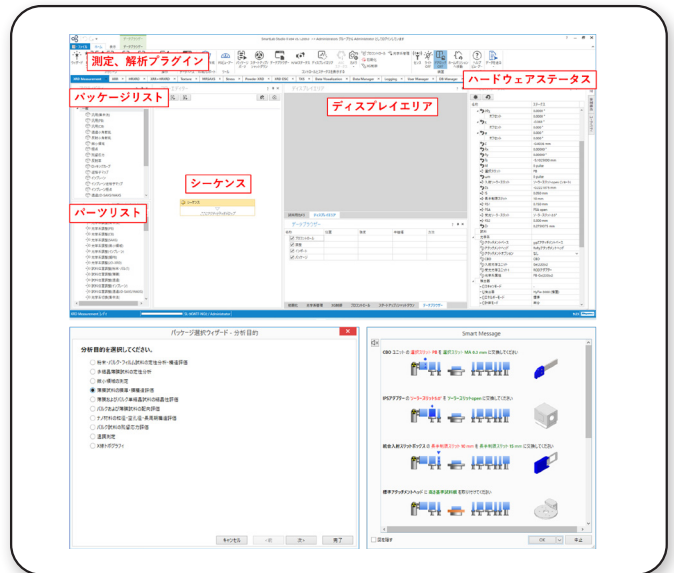


図 9. SmartLab Studio II の測定プラグイン「XRD Measurement」

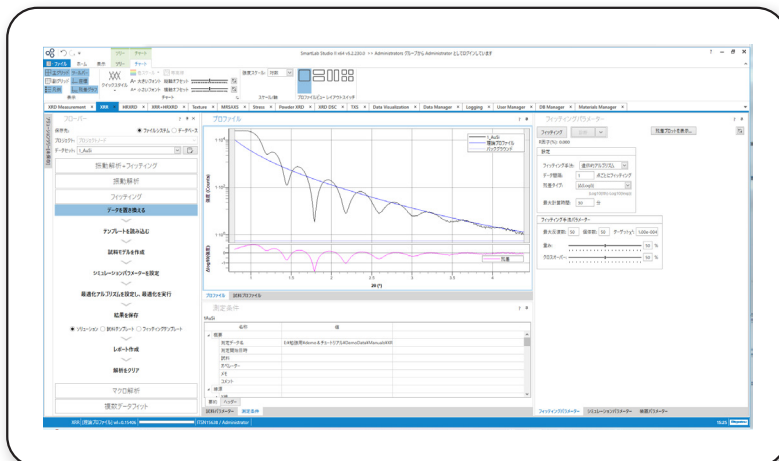


図 10. SmartLab Studio II の解析プラグイン「XRR」のインターフェース

単結晶基板やエピタキシャル膜、配向膜などの薄膜試料では、回折X線測定の際に結晶学的知識や結晶方位情報が不可欠である。結晶方位から回折条件を算出するには複雑な計算が必要だが、SmartLab Studio II に付属する逆格子シミュレーション (RS Viewer) がこれを支援する (図 11)。RS Viewerでは、結晶相と結晶方位 (入射方向・法線方向) を入力するだけで、逆格子シミュレーションが視覚的に表示される。試料表面に対して結晶面が傾いたオフカット基板の場合も、回転角度をオイラー角で設定することで簡単にシミュレーションできる。シミュレーション上で測定したい反射をクリックすると、指定した波長での回折条件と構造因子が自動計算される。また、ワンクリックでゴニオメーターの各軸を回折条件位置に移動できるため、各軸を手動で動かす必要がなくなる。さらに、逆格子マップ測定で測定範囲をRS Viewer上で見積もり、測定パーツに転送することも可能である。

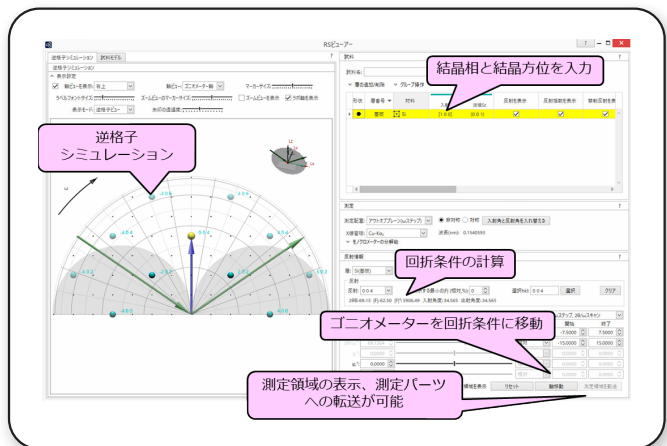


図11. RS Viewerのインターフェース

4 薄膜測定手法紹介

X線回折装置で評価できる構造パラメーターには、大きく分けて結晶相、格子定数、結晶性、配向性など結晶構造に関する情報、および膜厚、密度などの膜構造に関する情報の2つのカテゴリーがある。これらのパラメーターを評価するために、表に示すような測定手法が用いられる。本章では、それぞれの測定手法について解説する。

構造パラメーター	測定オーダー	測定手法	
結晶構造	結晶相向定	結晶多形の向定	X線回折測定 (2θ/θ(ω), 2θ, インプレーン) 逆格子マップ測定
	格子定数	d値、結晶格子面のなす角	
	結晶性	多結晶~単結晶	
配向性	配向状態	無配向・繊維配向・単結晶状態	X線回折測定 (2θ/θ(2θ/ω), 2θ, インプレーン) 逆格子マップ測定
	配向度	無配向~弱配向~強配向	
	配向ドメイン	複数の配向成分の検出	
結晶方位関係	基板と膜の結晶方位	極点測定	
格子ミスマッチ・混晶の組成比	$\Delta d/d \sim 10^{-4}$	高分解能ロックアップ測定	
層構造	膜厚	1nm~1μm, 精度: 数%	(エピタキシャル膜)
	密度	絶対密度評価	X線反射率測定 (アモルファス・多結晶~単結晶・エピタキシャル膜)
	界面の粗さ	0.2~数nm	X線反射率測定
	界面層の有無	表面酸化層, 界面反応層	X線回折測定 (2θ, インプレーン)

図12. X線回折装置を用いた薄膜評価手法

4-1 X線回折測定

薄膜材料は、積層方向と面内方向の3次元の構造を持つため、両方向の情報をそれぞれ取得することが重要である。粉末試料の評価には、入射角θと回折角2θを等しい速度でスキャンする手法(2θ/θスキャン)がよく使用される。薄膜測定でも同様の手法で、試料表面と平行な格子面からの回折線を観測でき、結晶相の定性分析や配向している格子面の評価によく用いられる。しかし、結晶性が高い薄膜試料では、回折を起こす格子面が必ずしも試料表面と平行であるとは限らない。その場合、試料を傾けた状態で測定することが多く、入射角は2θの半分とはならない。このような測定では、θの代わりにωを用いて表記し、2θ/ωスキャンと呼ぶ。

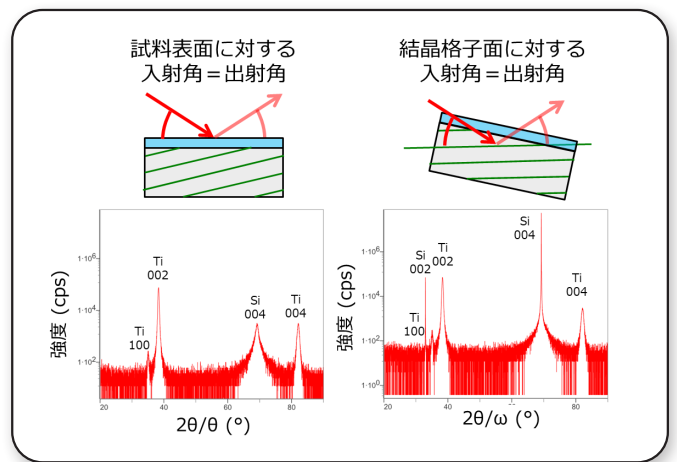


図13. Si基板上Ti膜の2θ/θスキャン(左)と2θ/ωスキャン(右)の結果

図13に、Si基板上Ti膜のX線回折測定結果を示す。この例ではTiの002反射および004反射のピークが強く観測された。一方で、100反射も僅かに観測された。これは、Ti膜が試料表面に対して(001)格子面に強く配向していることを示している。また、(001)面と直交する(h00)配向成分もわずかに存在することが示唆される。さらに、結晶格子面を基準にした2θ/ωスキャンでは、Si基板の004ピークが高く観測されるとともに、本来なら禁制反射であるSi 002ピークも観測された。

薄膜が非常に薄い場合には、薄膜からの回折信号が弱く、基板由来の信号が支配的になってしまう。このような場合、薄膜表面の情報を感度よく取得するために、微小角入射X線回折法(GI-XRD)が有効な手法である。

例として、ガラス基板上ITO膜 (10 nm) の測定結果を図14に示す。膜厚が非常に薄いため、薄膜からの回折信号は弱く、通常の $2\theta/\theta$ スキャンでは最強線である ITO 222の回折線のみが確認され、 20° 付近にはガラス基板由来の大きなハローが観測された。ここで、X線を微小角で固定し、検出器のみを 2θ 方向にスキャンすることで、X線の基板への侵入を抑える。その結果、基板由来のハローが小さくなり、222反射以外のITO膜由来のピークも確認された。

$2\theta/\theta$ ($2\theta/\omega$) スキャンや 2θ スキャンでは、観測される格子面の法線が試料表面から外向きに出るため、試料表面に対して平行もしくは斜めに傾いた方向の情報が得られる。それらの測定方法はアウトオブプレーン測定と呼ばれる。一方、試料表面に垂直な格子面の情報を取得したい場合には、インプレーン測定が使用される。 2θ 軸方向と直交する $2\theta\chi$ 軸をスキャンし、さらに試料を ϕ 軸により、 $2\theta\chi$ 軸の半分速度で回転させることで、常に試料の外形に対して同じ面内方位の格子面が観測される。この

方法は $2\theta\chi/\phi$ スキャンと呼ばれ、面内方向の結晶配向評価に適している。 $2\theta/\theta$ スキャンと $2\theta\chi/\phi$ スキャンは互いに直交する格子面方位を評価することができるため、この2つの手法を組み合わせることで、薄膜の結晶状態の異方性を把握できる⁽⁶⁾。

分析例として、ガラス基板上に成長した多結晶Si膜を測定した結果を図15に示す。 $2\theta/\theta$ スキャンではSiの111回折線が強く観測され、(111)面が試料表面に対して平行に配向していることが分かった。一方、インプレーン測定では、(111)面に直交する(0-22)面および(22-4)面が強く観測された。完全配向であればインプレーン測定において他のピークは観測されないはずであるが、 $2\theta\chi/\phi$ スキャンのXRDパターンから、若干の無配向成分も存在することが分かった。

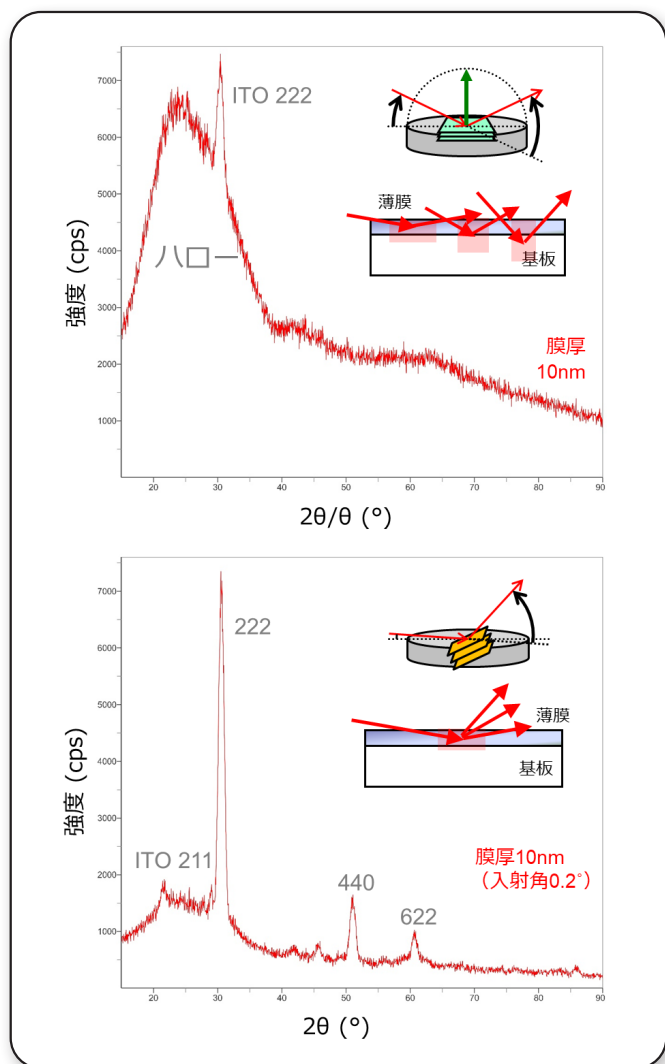


図14. ガラス基板上Indium tin oxide (ITO)膜の $2\theta/\theta$ スキャン(上)と 2θ スキャン(下)

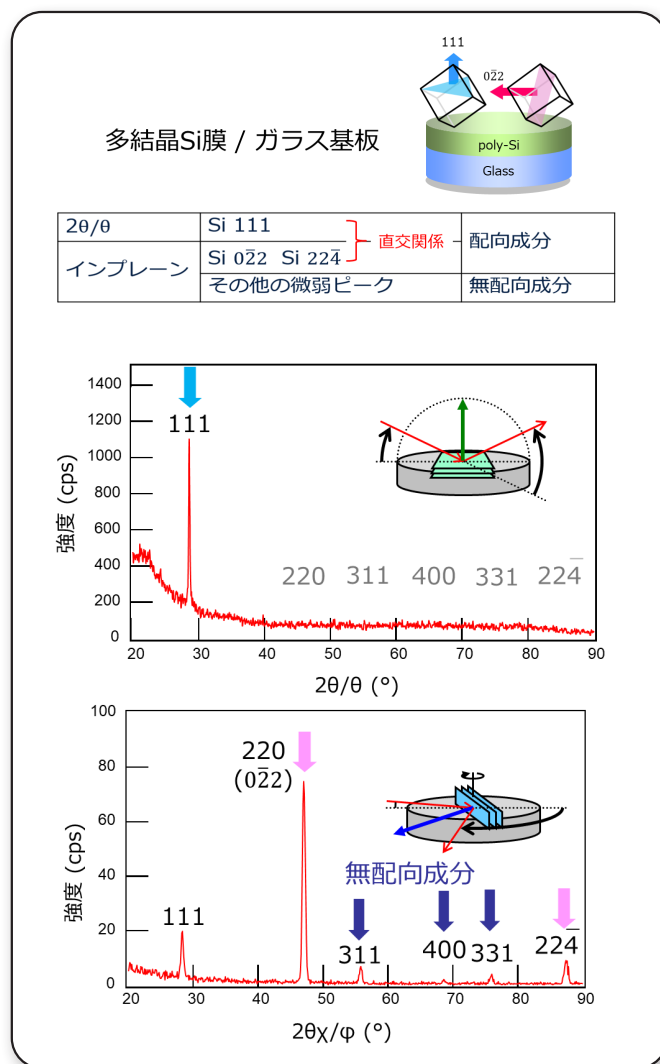


図15. ガラス基板上多結晶Si膜の $2\theta/\theta$ スキャン(上)と $2\theta\chi/\phi$ スキャン(下)

結晶方位の揃い具合を定量的に評価するには、回折角 2θ を固定し、入射角 ω を変化させて測定する手法が用いられる。この ω スキャン測定では、結晶の微小な配向分布や歪みに応じて回折強度が変化する様子が観測され、「ロッキングカーブ」と呼ばれる。

Si 基板上 Ti 膜のロッキングカーブ測定結果を図 16 に示す。回折条件を満たす格子面の向き、すなわち法線方向は入射 X 線と回折 X 線の二等分線方向となる。Si 単結晶基板では結晶方位が揃っているため、 ω スキャンにおいて特定の ω で格子面が回折条件を満たし、ロッキングカーブは鋭いピーク形状を示した。一方、Ti 膜では結晶方位が Si 基板に比べて揃っていないため、格子面が回折条件を満たす角度範囲が広がり、ロッキングカーブは幅広いピークとなった。このピークの半値幅 (FWHM) から、積層方向における結晶軸のばらつきを数値で評価することができる。

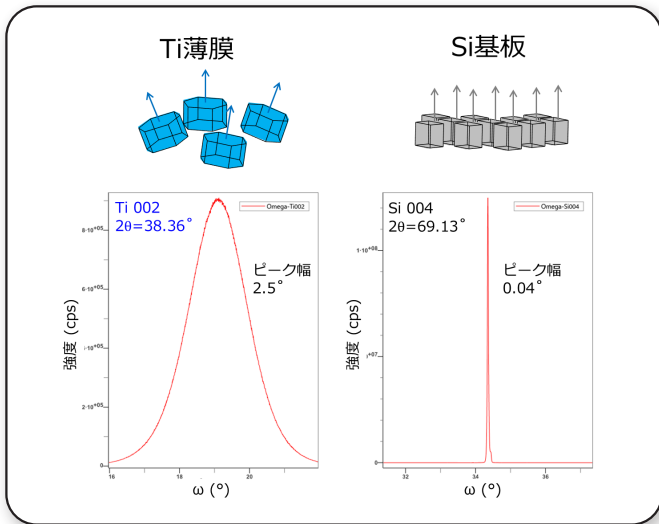


図 16. Si 基板上 Ti 膜のロッキングカーブ測定結果

4.2 X線反射率解析⁽⁷⁾

薄膜の膜厚や密度は、デバイスの性能や特性に大きく影響するため、正確な評価が非常に重要である。X線反射率法 (X-ray Reflectivity, XRR) は、試料から反射される X 線強度を測定し、各層の膜厚、密度、界面の粗さ (ラフネス) などの膜構造パラメータを解析する手法である (図 17)。X 線回折現象に依存しないため、非晶質材料でも膜厚や密度の評価が可能である。また、特別な前処理を必要とせず、大気中で非破壊で測定できるのも特長である。 $2\theta:0^\circ$ から測定するため、X 線が試料表面で広がり、照射範囲内の平均的な情報が得られる。

X 線反射率法で得られる測定プロファイルと評価できる膜構造パラメータを図 17 に示す。全反射臨界角 (θ_c) からは、最表面の膜の密度 (ρ) を算出できる。振動の振幅からは、密度コントラスト、すなわち各層の密度差を求めることができ、各層の膜密度を算出できる。また、振動の周期からは各層の膜厚 (d) が求められる。さらに、高角度側における振動フリンジの減衰や強度の低下から、表面および界面の粗さ (ラフネス、 σ) を算出できる。

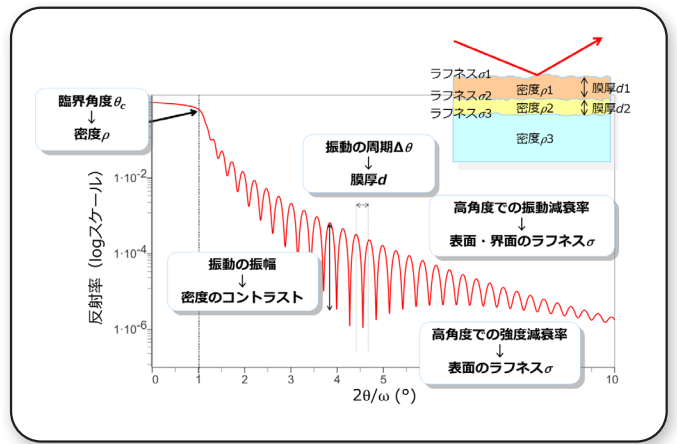


図 17. X 線反射率プロファイルの形状と膜構造パラメータ

Si 基板上 Au 膜の X 線反射率解析の流れを例として説明する (図 18)。膜構造パラメータから計算プロファイルを作成し、測定データに対してプロファイルフィッティングを行う。各パラメータを精密化することで計算プロファイルを測定プロファイルに一致させる。このとき、精密化された膜構造パラメータが解析結果となる。解析では、パラメータの初期値とフィッティング手法の設定が非常に重要である。初期値やフィッティング手法が不適切な場合、各パラメータが最適値に収束しないことがある。初期値としては設計値がよく用いられるが、設計値が不明、または実際の値と大きく異なる場合もある。その際、SmartLab Studio II には「振動解析」機能があり、プロファイルのフーリエ変換によって抽出された振動成分から膜厚、界面粗さ、密度、電子密度などを見積もり、解析モデルの初期値として利用できる。フィッティング手法としては、「遺伝的アルゴリズム」「Nelder-Mead」「準ニュートン」などが実装されている。「遺伝的アルゴリズム」はパラメータを大きく変化させ、広範囲で探索し大域的最適解に収束させる手法である。一方、「Nelder-Mead」や「準ニュートン」はパラメータ変化量が小さく、初期値近傍で局所的最適解に収束させる手法である。解析では、まず大域的最適解を探索し、その後局所的に精密化する、という手順で各手法を使い分けて解析を進める。

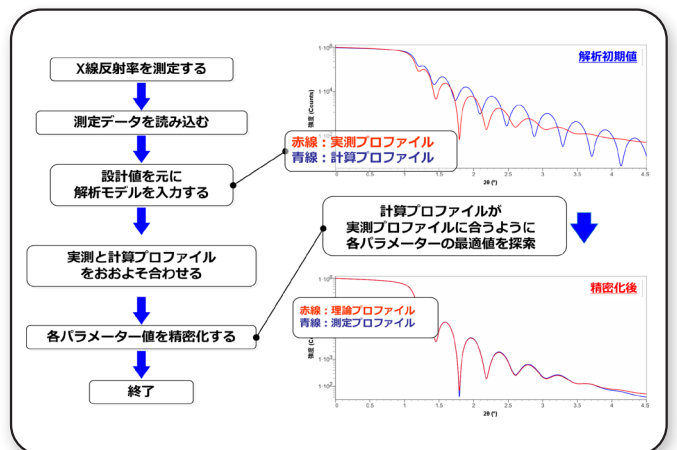


図 18. Si 基板上 Au 膜の X 線反射率解析例

4.3 逆格子マップ⁽⁸⁾

「実空間」とは、実際に原子が並んでいる空間のことである。結晶中の原子の位置関係や周期性を表しており、原子がどの間隔で、どの方向に並んでいるかを直接的に示す。一方、各結晶面の格子間隔 (d 値) の違いや格子面同士の角度を正確に表現するために、各格子面を1本の「逆格子ベクトル」で表す方法がある。逆格子ベクトルの先端を「逆格子点」と呼び、これらのベクトルや点が存在する仮想的な空間を「逆空間」という。実空間では回折条件を満たす方向や位置は複雑に見えるが、逆空間では逆格子点として簡潔に表されている。各逆格子点の座標から、格子面間隔や格子面同士がなす角度などを数値的に表し、計算することができる (図19)。

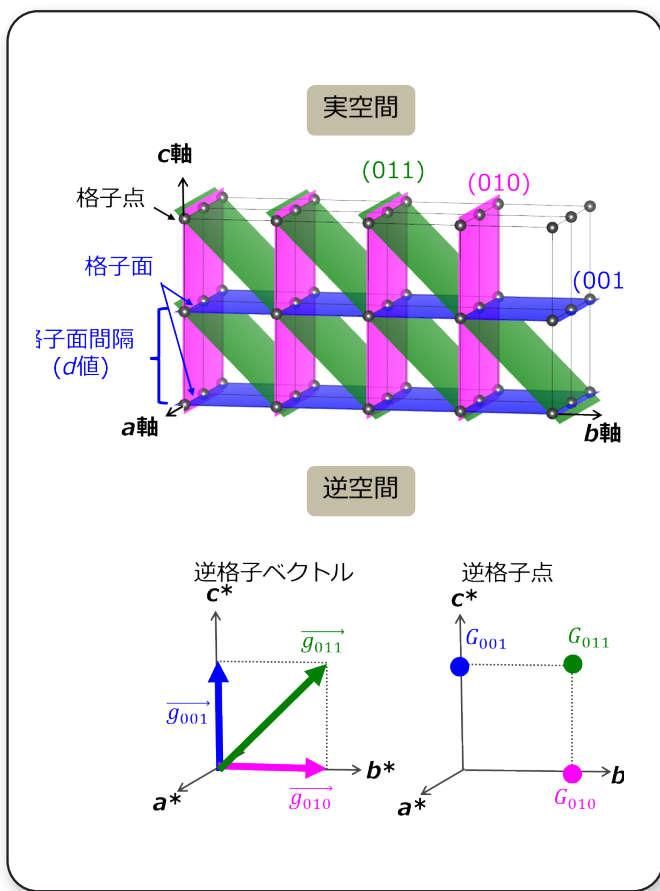


図19. 実空間と逆空間において格子面の表示

逆格子マップは、散乱角 (2θ , $2\theta\chi$) と試料角度 (ω , ϕ , χ) のスキャンを組み合わせることで回折強度を測定し、逆空間座標に強度をプロットする手法である。試料中の逆格子点は逆空間内に3次的に存在しているため、逆格子マップ測定で使用するスキャン軸やステップ軸の選択によって、逆格子空間の断面が観測される。SmartLabでは、2種類の逆格子マップ測定が可能である (図20)。

1つ目は、試料表面の法線方向と面内方向を含む断面を観測する方法で、これを「逆格子マップ測定」と呼ぶ。これにより、薄膜の逆格子点の分布や形状を、膜の成長方向と

面内方向の2方向から把握できる。2つ目は、インプレーン軸を備えたSmartLabで行える測定方法で、試料表面の面内方向の逆格子断面を観測する。SmartLabではこれを「インプレーン逆格子マップ測定」と呼び、試料表面の面内結晶方位が直接観測されるため、複雑な配向ドメインの評価に適している。

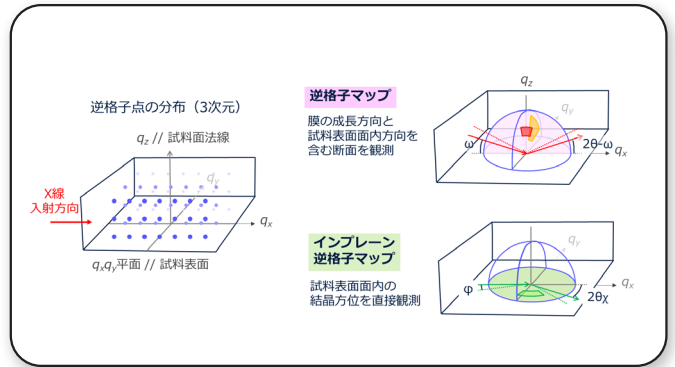


図20. SmartLabで行える逆格子マップ測定の種類

SmartLabでは、検出器のモードに応じて3種類の逆格子マップ測定を行える (図21)。0次元モードでは、強度を1点ずつ観測する方法である。このモードは測定時間が比較的長くなるが、高分解能な逆格子マップを取得できる。1次元モードでは、検出器角度を固定したまま 2θ 方向のプロファイルを1次元露光で測定する方法である。この場合、スキャン軸は ω 軸のみで済むため、短時間で逆格子マップが取得できる。最後に、2次元モードでは、逆空間上の面状の領域を一度に測定する。さらに χ 軸方向に移動して同様の測定を行い、それらをつなぎ合わせることで、広域の逆格子マップを取得する。解析目的に応じて、測定範囲、測定時間、分解能を考慮し、各検出器モードを適切に使い分けことが重要である。

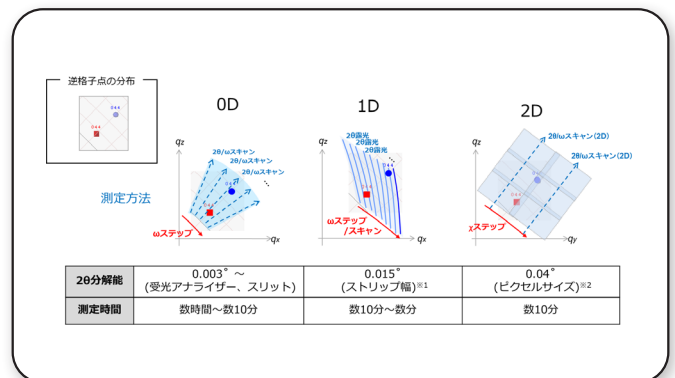


図21. 各検出器モードを用いた逆格子マップ測定

単結晶やエピタキシャル薄膜では、逆格子マップ上でスポット状の逆格子点が観測され、その座標から結晶方位や格子定数、基板に対する膜の歪緩和状態、格子の傾きなどが算出できる。図22の逆格子マップ(上)では、サファイア基板、GaN下地層の上にMQWが成膜された試料の測定結果を示す。GaN下地層の逆格子点から算出された格子定数はバルクの格子定数と一致していることから、下地層が格子緩和していることが示唆された。一方で、MQW層の逆格子点の Q_x 座標は下地層と一致しており、面内方向の格子面間隔が下地層と同じ、すなわち緩和度ゼロの状態であることが分かった。結晶性や配向性が低い成分は、逆格子点が広がった形で観測される。この広がりの方向や幅から、配向性や結晶性の度合いが評価できる。図22のAu薄膜の逆格子マップでは、逆格子点が濃淡のあるリング状に分布しており、弱い配向状態であることが示唆された。さらに、試料表面と直交する Q_z 軸上にAuの111逆格子点分布が強く現れていることから、この薄膜の主要配向成分は111配向であることが分かった。このように、逆格子マップ測定を用いることで、単独の回折測定では得られない薄膜の結晶構造情報や配向状態を詳細に把握できる。

インプレーン逆格子マップ測定では、試料表面の面内方向における結晶の規則構造や方位が直接観測されるため、複雑な配向ドメインの評価に適している。図23の測定例では、(PbLa)TiO₃エピタキシャル薄膜の110反射において分離した3つの逆格子点が観測された。これは、試料中に3通りの結晶方位が存在することを示唆している。さらに、これらとは別に円弧状に広がった逆格子点分布も見られ、面内方向に無配向の(PbLa)TiO₃が含まれていることも確認された。

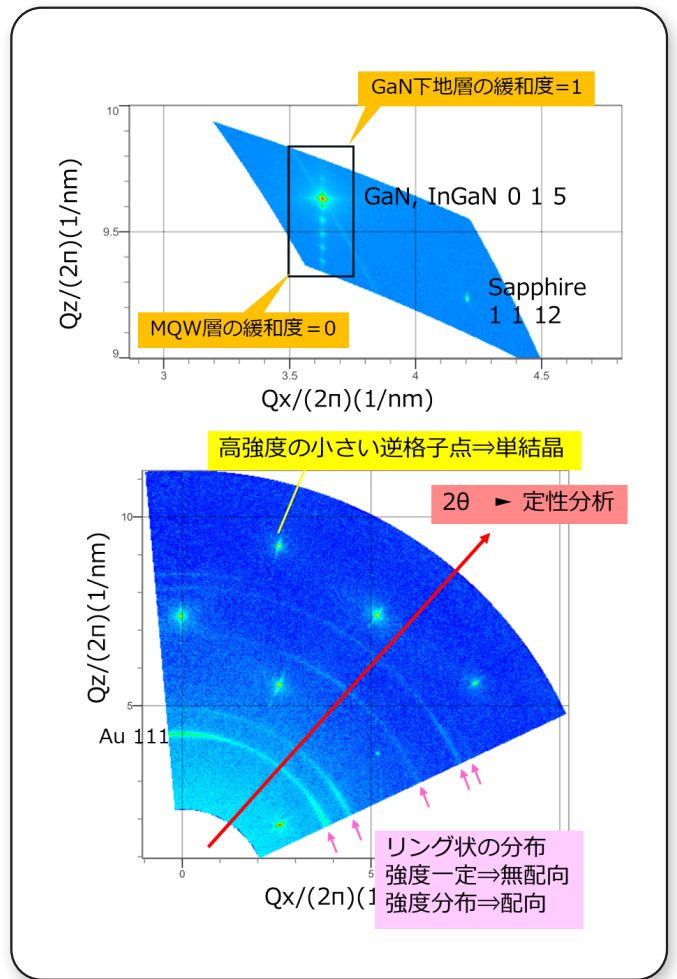


図22. (InGaN/GaN) MQW/ GaN下地層/ サファイア基板(上)とSi基板上Au膜(下)の逆格子マップ

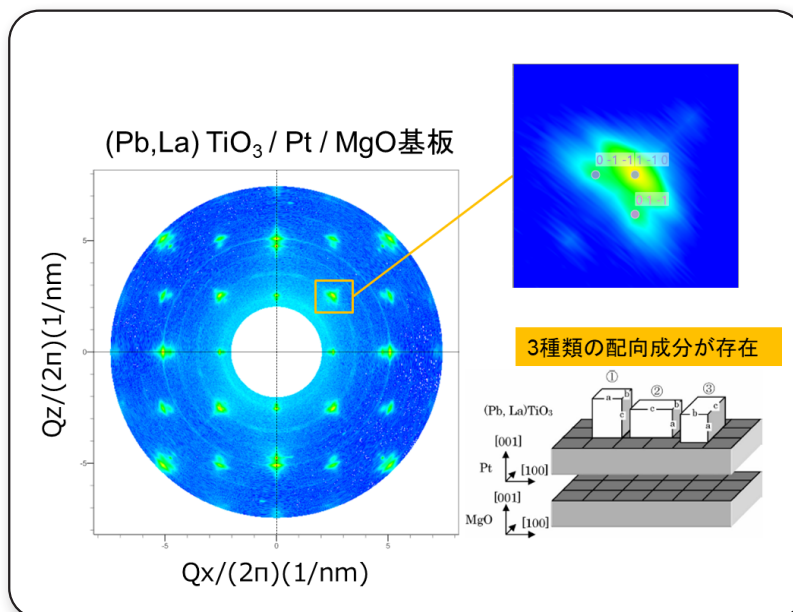


図23. (Pb,La)TiO₃エピタキシャル薄膜のインプレーン逆格子マップ測定結果

4.4 高分解能ロッキングカーブ^(B)

高分解能光学系を使用して、エピタキシャル薄膜の膜厚や化合物組成比などを測定する手法は高分解能ロッキングカーブ測定と呼ばれる。この測定では、単結晶基板やほぼ完全結晶に近いエピタキシャル薄膜試料の特定の指数に着目し、その 2θ 周辺について高分解能光学系を用いて $2\theta/\omega$ スキャンをすることで、膜構造情報を精密に解析することができる。

高分解能ロッキングカーブ測定では、基板や薄膜それぞれの層由来の回折ピークに加え、層の厚さに起因するフリンジも観測される(図24)。このフリンジの間隔は膜厚に依存する。また、対称面の高分解能ロッキングカーブのピーク角度は、積層方向の格子定数によって決まる。二元系混晶では、組成比と格子定数が比例関係にあると仮定することで、組成比も算出できる。さらに、周期的な構造を有する超格子膜では、サテライトピークとそれに伴う膜厚由来のフリンジが現れるため、膜厚や組成比、周期の評価も行える。同じく膜厚を評価する手法であるX線反射率解析と比較すると、高分解能ロッキングカーブはX線回折を用いるため、対象は単結晶基板上に成長したエピタキシャル薄膜に限定される。一方で、照射幅が小さいため、微小試料や多点マッピング測定にも適用しやすいという利点がある。

X線反射率解析と同様に、高分解能ロッキングカーブ測定でも、実測プロファイルに対して各層の膜厚や組成などをパラメータとしてシミュレーションプロファイルのフィッティングを行う(図25)。フィッティングを通じて各パラメータが精密化されることで、膜厚、組成比、格子定数などの情報が得られる。

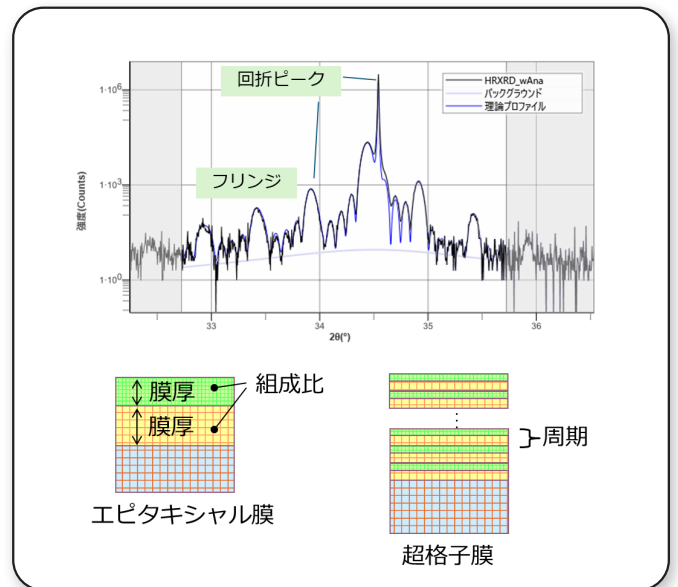


図24. GaN/InGaN MQW 高分解能ロッキングカーブの測定例

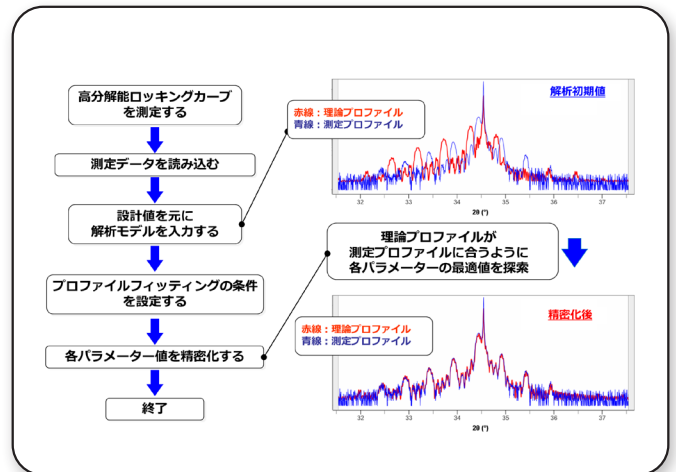


図25. InGaN MQWの高分解能ロッキングカーブの解析

5 終わりに

薄膜X線回折は一見複雑に感じられるが、今回紹介したSmartLabを通して、原理や測定・解析手法への理解を深めることで、研究上の課題解決や新たな知見の獲得につながることを期待している。本稿がその一助となれば幸いです。

参考文献

- [1] 稲葉克彦, 小林信太郎: 応用物理, 91(10) 2022, 635-639
- [2] リガクジャーナル, 49(1) 2018, 33-34
- [3] 稲葉克彦: リガクジャーナル, 38(2) 2007, 11-15
- [4] リガクジャーナル, 54(1) 2023, 17-20
- [5] 小林信太郎: リガクジャーナル, 40(1) 2009, 14-21
- [6] リガクジャーナル, 48(1) 2017, 35-37
- [7] 八坂美穂: リガクジャーナル, 40(2) 2009, 1-9
- [8] 紺谷貴之: リガクジャーナル, 39(2) 2008, 10-17

新しい時代を切り開く次世代の走査電子顕微鏡 (SEM) ～SUPERSCANが実現する分析効率化と豊富な選択性～

株式会社島津製作所 分析計測事業部 表面新事業推進室 古川 博朗 Tantrakarn Kriengkamol
坂前 浩 中村 龍人 青島 利裕

1 SEM観察における課題

日頃から材料特性研究や品質管理用途などでSEM観察を用いるユーザーは多くいると思うが、以下のような課題に悩まされることはないだろうか？

- 観察場所が試料全体のどこを見ているのか分からない
- 観察条件を変えると場所がずれて分からなくなる
- 条件変更の度にビームのセンタリング、フォーカス、輝度、非点補正などの調整に時間が掛かる
- 低加速電圧や低真空雰囲気下でうまく観察できない
- 試料をいろんな傾斜角度から観察したいが、検出器に衝突しないか心配になる

2 SUPERSCANを用いたアプリケーション

この章ではSUPERSCANを用いたいくつかのアプリケーション例をまず紹介する。

2.1 金属材料の破断面観察

金属材料の疲労破壊において破断面の観察は、部品の故障予測や材料の性能向上を図るうえで破壊メカニズムの解明に重要な役割を果たす。疲労破壊では亀裂発生から伝搬し最終破断が起こるまで、広範囲の観察が求められるため、広域観察から詳細観察まで幅広い倍率変更に対応した観察が必要となる。図1では破断面全体の観察(左)と亀裂伝搬領域(AとB)における線状を観察(中央と右)した例であるが、Bの高倍SEM観察像において、線状間隔と方向から荷重条件を算出することができる。SUPERSCANでは、倍率変更時のフォーカス、輝度、非点収差などが自動補正されるため注目箇所を逃すことなくシームレスに観察を進めることができる。

- ワーキングディスタンスを近づけたいが対物レンズとぶつからないか心配になる

材料特性の解明や品質管理を行う上で、これまでSEM画像を取得するまでに多くの時間を分析以外に費やしていると思う。本来注目すべき箇所を逃さず様々な条件でもっと早くいろんなSEM画像が取得できれば、分析検討に多くの時間を充てることができ研究開発の効率化に繋がる。また、品質管理においても検体数を増やして質の良い製品へのフィードバックが行える。

今回はこれらの課題に応える次世代の走査電子顕微鏡として島津のSUPERSCANを紹介する。

2.2 非導電性試料の表面観察

高分子・植物・生体などの評価においては、試料のチャージアップや電子線による試料損傷を防ぐために導電処理を施したり、低加速電圧や低真空条件での観察が必要となるが、試料前処理の煩雑さや観察条件の調整に経験を要すなど、上手く像が撮れないといった声をよく聞く。

図2に非導電性材料の観察例をいくつか示す。

植物・生体における器官の働きを解明する上で、また高分子繊維やポーラス材料においても特性・性能を把握する上で、表面の詳細構造は重要な情報となる。オスミウムや金、プラチナなどのコーティング材で導電処理を行い観察することも可能であるが、試料の表面構造や観察倍率に応じて使い分ける必要があり、適切なコーティング材を使用しないと本来の構造を変えてしまう恐れがある。無蒸着試料であれば本来の構造をそのまま観察できるため信頼性の高いSEM像が得られる。SUPERSCANでは上述したように調整の難しい低加速電圧の観察においても、フォーカス、輝度、非点収差などが自動補正されるため、装置を熟知していないユーザーでも簡単に目的に応じたSEM像を得ることができる。

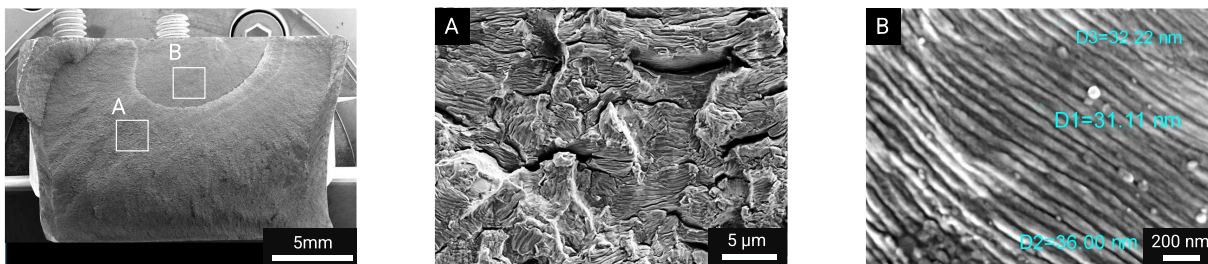
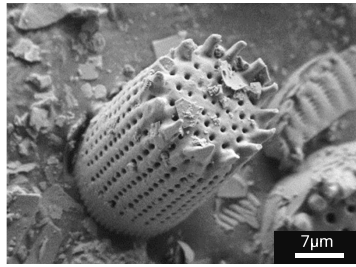
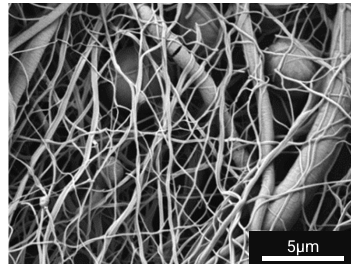


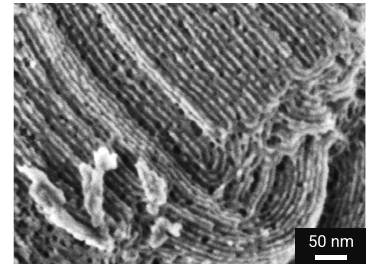
図1. Ti-6Al-4V合金破断面の広域(25mm視野)から詳細(2μm視野)でのSEM観察 加速電圧1kV



珪藻@1.5kV



ポリマー繊維@3kV 150Pa



メソポーラスシリカ@0.5kV

図2. 無蒸着試料の低加速電圧・低真空条件でのSEM観察

2.3 電池材料における多角的分析

電池を構成する極材、電解質、セパレータ、集電体などの材料特性評価でもSEMは広く用いられている。電池材料においては、2.2で紹介したような材料そのものの特性や性能評価以外にも製造管理上重要な異物解析でのEDS分析や充放電過程におけるラマン分析など、多角的な分析により材料開発や不良解析などが行われている。図3～5にいくつかの電池材料分析例を示す。

1) 正極材料粒子の表面構造

電子伝導性やイオン伝導性を左右する正極材料粒子のサイズや表面構造の把握は重要である。図3にニッケルリッチ正極材料粒子の前駆体におけるSEM観察例を示す。左と中央に示す二次粒子の形状やサイズだけではなく、観察倍率を上げていくことで右に示すように、二次粒子の形成に影響する一次ナノ粒子のサイズや配向の構造も観察されている。電池材料において

SEM情報は材料受け入れ時の品質チェックや製造プロセスへのフィードバックに活かすことができる。

2) ポリプロピレンセパレータ膜の多孔性評価

セパレータの多孔性評価は、イオン輸送を可能にしつつ正極と負極間を物理的に分離する薄い多孔質膜の設計に重要となる。多孔性は、電解質を通るイオンと電子の流れに影響し、多孔性が高すぎると、機械的強度が低下し、電池寿命が短くなる可能性がある。多孔性と、機械的強度、化学的安定性、電気伝導性などの他の特性とのバランスをとることは、電池性能や耐久性を確保するために重要なパラメーターとなる。ポリプロピレンは、非導電性で高電荷のポリマー材料であるためSEMによるナノスケール観察は電子線損傷により一般的に困難とされているがSUPERSCANを用いた低加速電圧の条件により図4に示す200 nm以下の細孔の観察評価が可能である。

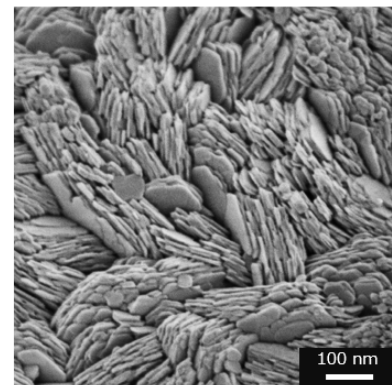
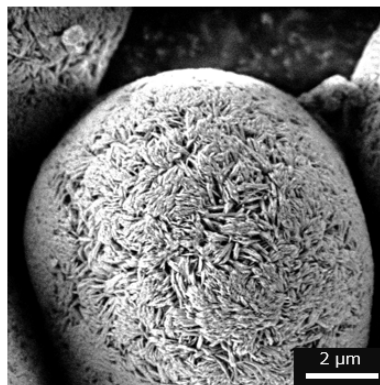
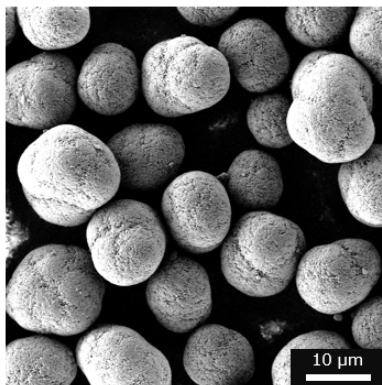


図3. ニッケルリッチ正極材料粒子のSEM観察@1kV

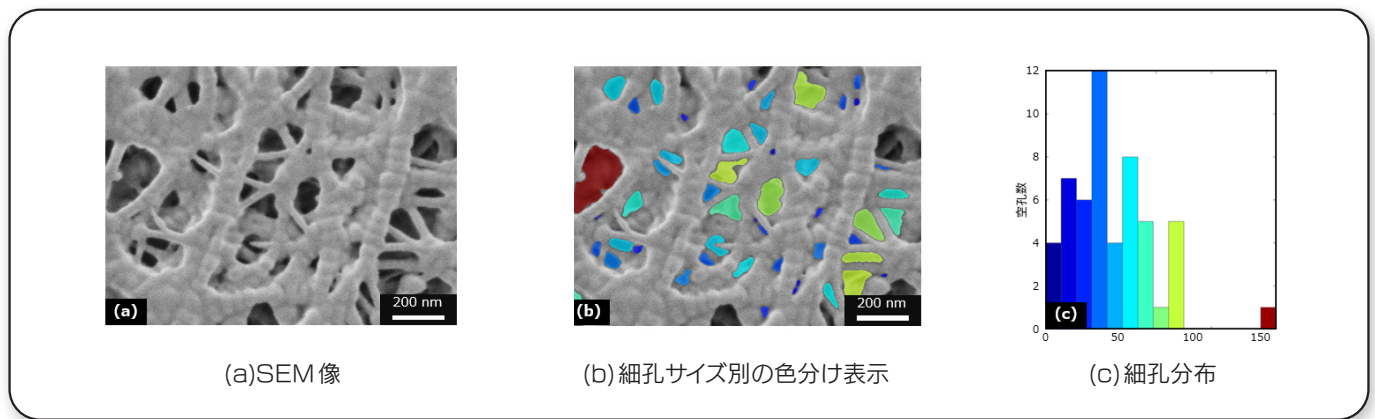


図4. ポリプロピレンセパレータ膜のSEM像と細孔サイズ評価 @0.5kV

3) 充放電サイクルに伴う電極材料粒子の結晶構造劣化評価

ラマン分光法との組み合わせにより、充放電サイクルに伴うリチウムイオン電池の同一箇所における表面観察と結晶相の相関解析が可能になる。

正極材粒子の構造劣化はラマン分光法を用いると結晶構造の変化として捉えることができるため、リチウムの粒子内での移動や固定化の様子が分かる。図5のSEM-ラマン相関像からは、充放電サイクル後のNMC

正極材において、青色で示された部分でリチウムの挿入・脱離に寄与しない導電パスが途切れた粒子の存在が確認されている。SUPERSCANでは他の分析法との組み合わせが柔軟に行えるように設計されているため、設備導入後のアップグレードにも対応できる。特に電池評価においては、大気非暴露が必須条件であることが多く、統合システムによって同一箇所の多角分析が可能で信頼性の高い評価につながる。

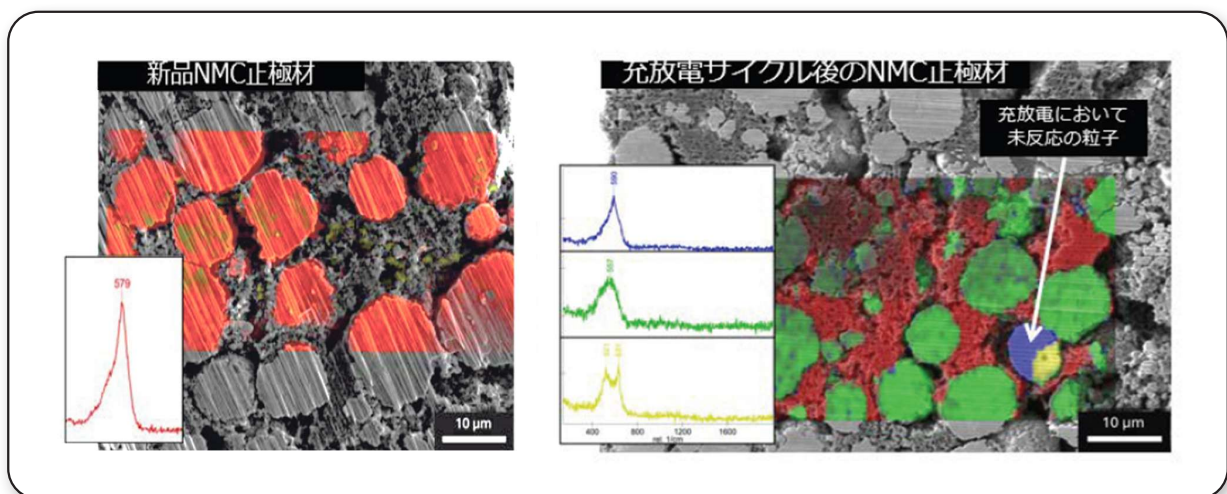


図5. 充放電サイクル前後のNMC正極材料粒子のSEM像とラマン分光の相関像

2.4 組織・細胞の3次元構造の観察

生体試料のSEM観察において組織・細胞の構造観察は器官の働き の 解明やバイオ医薬・遺伝子治療における効果を 確認する上で重要となる。組織・細胞の構造観察においては、マイクロームを用いた連続切片の複数枚のSEM像から再構築による3次元の立体構造観察も行われている。

図6左に扁形動物の立体構造、右に一部の切片SEM像を示す。

図6右の切片SEM像からは、青矢印で示す多糖類や赤矢印で示す内部微小管が観察できており、特に内部微小管に

おいては鞭毛に見られる「9+2」構造がはっきりと確認できている。

3D立体像の取得は、切片試料の作製に手間が掛かる上、条件によっては各切片のSEM像取得から再構築までに多くの時間が必要となる。

SUPERSCANではSEMチャンバー内に専用のマイクロームを搭載できるようになっており、表層のスライスとSEM観察を繰り返して再構築まで自動で行うため、生物処理後樹脂包埋したブロック試料を作成すれば、夜間に連続自動撮影して翌朝結果が得られるため分析の効率化が図れる。

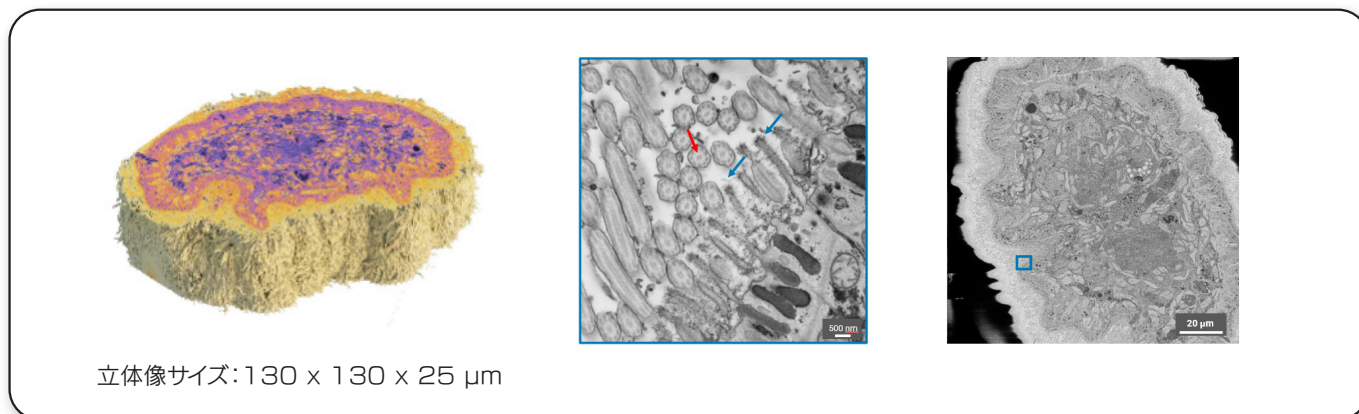


図6. 海水棲マクロストマムの再構成3D立体像(左)と切片SEM像@3kV

3 SUPERSCANの概要と特徴

2章ではSUPERSCANの特徴を活かしたアプリケーションをいくつか紹介した。SUPERSCANは1章で述べたSEM観察における課題に対し、操作面や画像選択性、分析拡張性において「アクセシビリティ」に配慮したシステムを特徴としている。ここでは、SUPERSCANに共通した特徴や装置タイプ別の特徴について説明する。

3.1 SUPERSCANシリーズの概要

SUPERSCANは熱電子放出型電子銃を搭載した汎用

SEMの「SS-2000」、ショットキー電界放出型電子銃を搭載した高分解能SEMの「SS-3000」、同じくショットキー電界放出型電子銃を搭載し特に低加速電圧の観察に適した電子光学系を採用した超高分解能SEMの「SS-4000」の3つのタイプがある。それぞれにおいてSEMチャンバーは「標準型」と「大型」の2種類があり、低真空モードとして「固定型」と「可変型」がある。オペレーションを司る操作環境(GUI)が3シリーズ共通であることも特徴である。

図7にSUPERSCANの外観写真を示す。



図7. SUPERSCANの装置外観

SS-4000は極低加速電圧での詳細観察に特徴を持ち拡張性にも優れているため、最先端研究用途に最適である。SS-3000は低加速から高加速電圧まで幅広く対応でき、製品開発/改良などの用途に向いている。SS-2000は汎用型として拡張性も兼ね備えた品質管理用途に向いている。

3.2 SUPERSCANの共通機能

1) Wide Field Optics (広域観察)

2.1で紹介した金属材料評価をはじめ多くの場合、試料全体像を確認して観察場所の特定を行う。SUPERSCANでは2倍の広域SEM観察から対応できるためcmレベルからnmレベルまで同じSEM像で注目箇所を見失うこと

なくシームレスに拡大縮小しながら観察することができる。特に極低倍のSEM観察においても周囲に至るまで歪みの少ない像を得ることができる。

図8に広域観察の例を示す。60mm□の視野が観察でき80°のステージ傾斜とワーキングディスタンスの設定により、中央に示すように試料全体を立体的に眺める広域SEM観察が可能になる。右図はチャンバー内を現した3Dモデルで試料と対物レンズ、各種検出器の位置関係を見ることができる。このように試料全体を見渡すことができる広域SEM像は観察や分析を進めるためのチャンバー内の地図として、新たな発見や気づき、手戻りの低減にも繋がるものと期待される。



図8. Wide Field Opticsによる広域観察

2) In-Flight Beam Tracing(ビーム自動調整)

目的に対して最適なSEM画像を得るためには加速電圧やビーム電流の条件変更は必須となる。SUPERSCANでは条件変更により必要となるフォーカス、輝度、非点補正などを自動調整し、設定された条件で最適なSEM画像が得られる機能が搭載されている。

SUPERSCANのWide Field Optics(広域観察)とIn-Flight Beam Tracing(ビーム自動調整)を用いた場合と、従来のCCDカメラと併用した視野探し、並びに手動によるフォーカス、輝度、非点調整した場合とを比べると、試料の特性にもよるが概ね4割程度の作業削減が期待できる。

3) 3D Collision Model(衝突防止機能)

SEMには高価な検出器がチャンバーの周りに配置されており、ステージ駆動操作において試料と検出器の衝突を起こさないように注意する必要があるため、ユーザーにとってはストレスに感じることが多い。一般にはタッチアラームセンサーが搭載されているが、SUPERSCANではそれに加えて3次元モデルを用いた衝突回避機能が搭載されている。試料傾斜やワーキングディスタンスの変更において事前に3次元モデルでシミュレーションを行い、衝突の危険があれば警告を出し、その動作が行われなため安心して操作することができる。図9に衝突防止機能の様子を示す。ワーキングディスタンスを短くするためにZ軸を上昇させる設定をしたところ、設定値まで上げると検出器や対物レンズに衝突することを知らせるメッセージが示され、動作も中止する。

4) ステージ制御

SUPERSCANはX、Y、Z、回転、傾斜の5軸の電動ステージ制御が行えるが、高い位置精度に加えて広い傾斜角を持ち、標準型で $-80^{\circ} \sim +80^{\circ}$ 、大型で $-70^{\circ} \sim +90^{\circ}$ の範囲を操作できる。傾斜駆動においては観察視野を保つことができるように座標位置を計算して移動するコンピューセントリック方式を採用しているため、ス

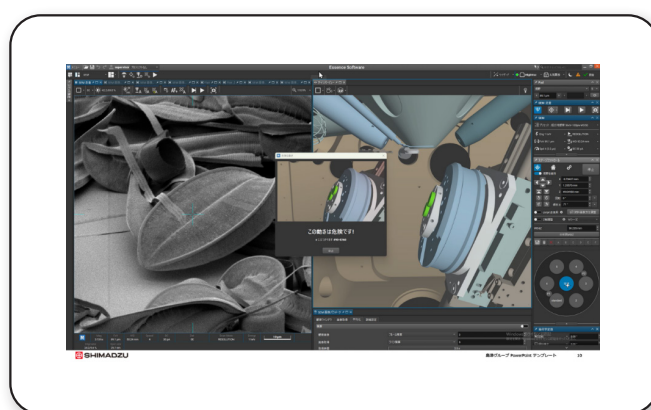


図9. 衝突防止機能(衝突危険メッセージ表示時)

テージ傾斜で観察位置を見失うことがない。影を生じやすい高角反射電子像の観察においてはプラス・マイナス両方向からの傾斜でのSEM像が簡単に取得できる。

5) 低真空観察(低真空可変モデルで搭載)

SUPERSCANでは低真空条件の導入ガスとして N_2 と H_2O を用いることができる。 H_2O ガス(水蒸気)雰囲気では N_2 ガスに比べ試料から発生する二次電子効率を高めることができるため、より鮮明な二次電子像が得られる。図10に検出原理と N_2 ガスと H_2O ガスでの二次電子像の比較を示す。

6) デュアルEDS

元素分析との併用でEDSを使用するユーザーは多い。EDSは $60mm^2$ や $100mm^2$ 以上の大口径に対応した検出器が各社より販売されておりSUPERSCANにもオプションとして取り付けることができる。SUPERSCANでは元素分析用途として $30mm^2$ のEDS検出器を2つ搭載したデュアルEDSを勧めている。それぞれで独立した信号処理計数回路を搭載しているため、分解能と計数率を両立して高めることができ、数え落としも低減されより高いビーム電流でのEDS分析に対応できる。また、検出器を 180° 方向に対向させて

配置することで影の影響が低減された信頼性の高い元素マッピングが得られる。ソフトウェアにおいてもSEMとインテグレートされているため、一つの画面内で操作できる。図11にシングルEDSとデュアルEDSでのデータ比較を示す。

フ) 多彩な分析オプションに対応

SUPERSCANでは様々な分析器の組み込みができるようにチャンバー設計されている。大型モデルにおい

ては最大20ポートを活用することができる。2.3で紹介した電池アプリケーションにおけるラマンとの統合システムも一例である。また切断や機械的負荷などチャンバー内へ搭載してその場観察や連続分析に対応した治具オプションもある。

以下、低加速電圧に強みを持つSS-3000とSS-4000の特徴について述べる。

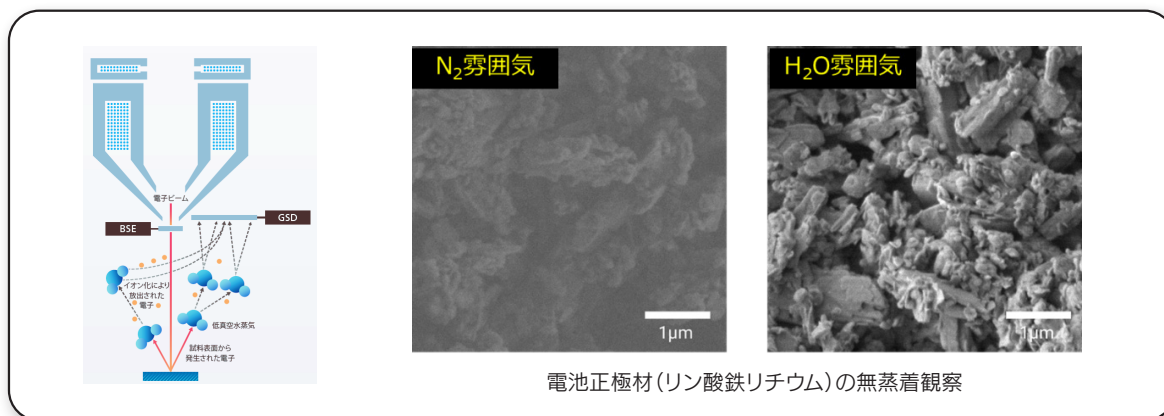


図10. 低真空観察の検出原理とガス雰囲気による二次電子像比較

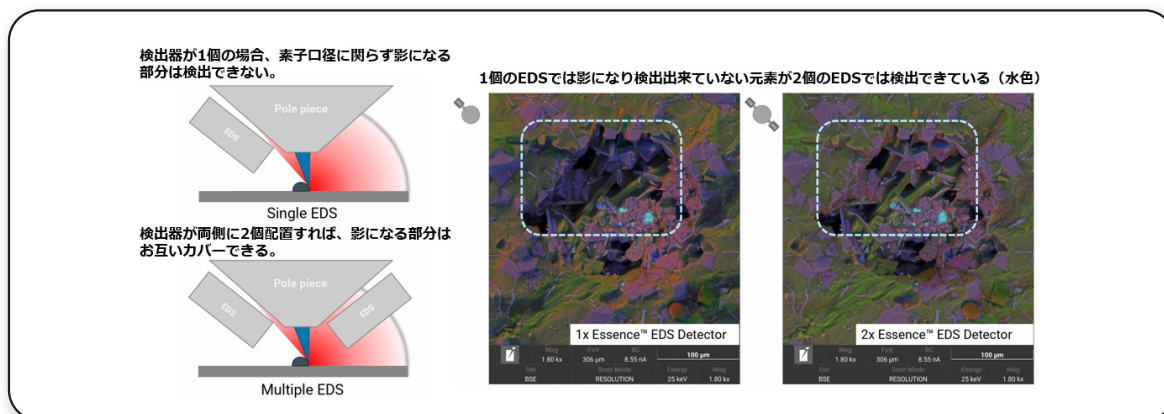


図11. シングルEDSとデュアルEDSの効果と比較

3.3 SS-3000の特徴

SS-3000はチャンバー搭載の2次電子検出器(In-Chamber SE)と反射電子検出器(In-Chamber BSE)に加え、電子カラム内に2次電子検出器(In-Beam SE)と反射電子検出器(In-Beam LE BSE)の計4種類の検出器を標準搭載している。また、高分解能で低加速観察が可能なビーム減速モード(BDM: Beam Deceleration Mode)も標準搭載している。

BDMモードは試料ステージに負の電圧を印加して電子ビームを試料直前で減速させることで、低加速電圧でも鮮明な高解像度の画像が得られる。図12にBDMの原理とBDM機能のON/OFFによるSEM画像の比較を示す。

SS-3000ではBDMモードを用いれば、試料から発生した2次電子を吸い上げる効果が得られるため、In-Beam LE BSEで高感度な二次電子が検出できる。

3.4 SS-4000の特徴

SS-4000はチャンバー搭載の2次電子検出器(In-Chamber SE)と反射電子検出器(In-Chamber BSE)に加え、電子カラム内にIn-Beamマルチ検出器とIn-Beamアキシャル検出器の計4種類の検出器を標準搭載している。また、SS-3000と同様ビーム減速モード(BDM: Beam Deceleration Mode)も標準搭載している。

SS-4000の電子光学系はBrightBeamと呼ばれ、極

低加速電圧で分解能の高いSEM像を得るために最適化されている。

SS-4000では光学系にポテンシャルチューブを持っており一定の高電圧が印加される。電子銃から発生した低加速の電子はこのポテンシャルチューブを通過する際に高加速されることで、収差を抑えた細いビームが得られる。試料直上には静電磁場複合レンズがあり、ここで入射ビームは更に集束され、且つ電子銃の低加速電圧に戻されて(減速して)試料に照射される。このようにSS-4000では低加速電圧でも収差が少なく、高分解能を実現している。

In-Beam アキシャル検出器はポテンシャルチューブによって試料から発生する2次電子が吸い上げられ感度の高い2次電子像が得られる。

In-Beam マルチ検出器はエネルギーフィルタを有しており、最大4keVまでの任意のエネルギーを設定すること

で、2次電子や反射電子の比率を変えたSEM像が取得できる。図13にエネルギーフィルタの設定を変更して取得した電極材料粒子のSEM像を示す。

図13上段に試料からの発生電子のエネルギー分布を示している。①はエネルギーフィルタを用いず全エネルギーを取り込んだ場合のSEM像で、表面形態を反映した像となる。②は700eV以下の電子信号をカットし、非弾性散乱と弾性散乱の反射電子を反映した試料の奥からの情報も含む組成像となる。③は入射電子ビームエネルギーに近いエネルギー以下の電子信号をカットし、弾性散乱の反射電子のみを反映した表面敏感な反射電子像が得られる。

このようにIn-Beam マルチ検出器はエネルギーフィルタによって同一箇所で様々な情報が得られるため、評価目的に応じたSEM像の選択性に優れた機能と言える。

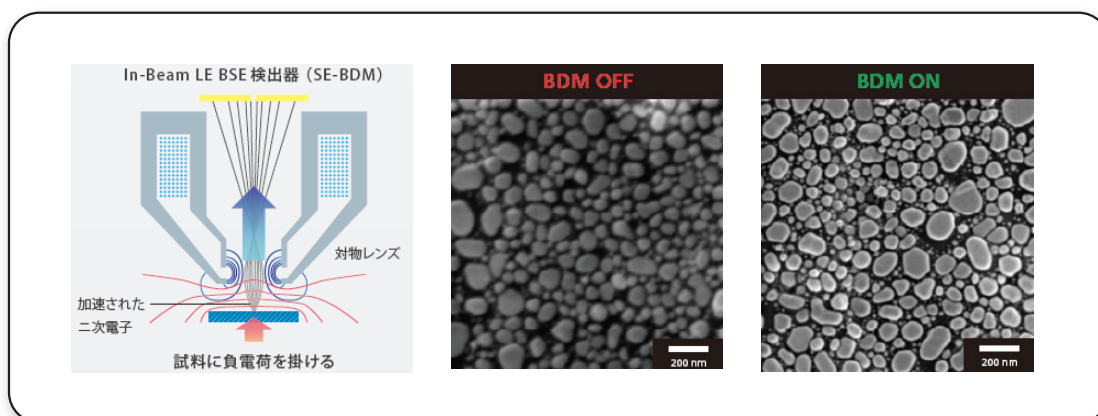


図12. BDMの原理とBDMモードON/OFFでのSEM画像比較

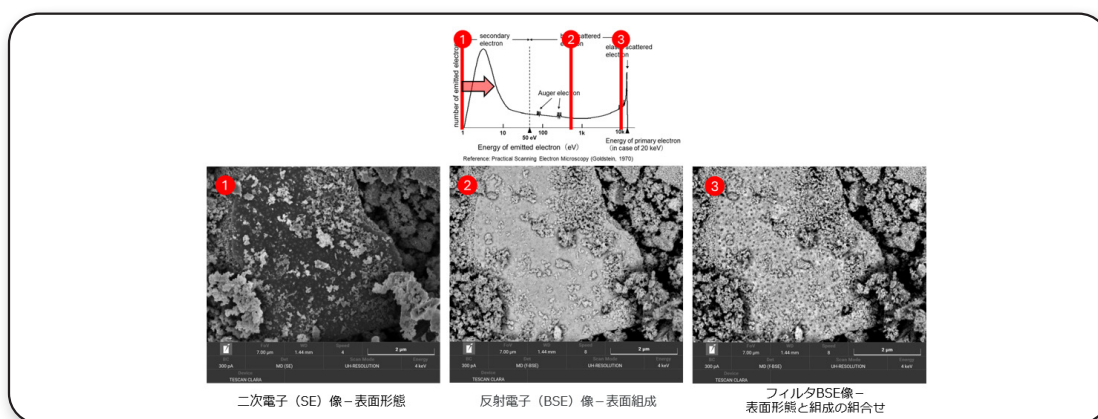


図13. In Beam マルチ検出器を用いた各フィルタ設定での電池材料のSEM像

4 おわりに

様々なアプリケーションの紹介をベースに、これらのデータが取得できるSUPERSCANの特徴を述べてきた。SUPERSCANはユーザーの皆さんが日ごろ感じておられるSEMの課題に対してSEM経験が浅い方でもアクセスしやすいシステムとなっている。また各検出器から得られる様々な情報はもとより、評価目的に応じて柔軟に対応でき

る選択性を高めたシステムでもある。

この紹介を通してユーザーの皆さんにSUPERSCANの魅力が伝わり、日々の業務に活用頂ければ幸いである。

5 参考文献

TESCAN Groupのアプリケーション資料や装置紹介資料を参考に著者にて和訳・加筆した。

X線光電子分光法入門[13] 分光器について

九州大学中央分析センター 三浦 好典

1 はじめに

XPSでは図1のように試料から放出された光電子は静電レンズを通過して静電半球型分光器に入り、分光器内を半周回って検出器に至る。飛び出した光電子は様々なエネルギーを持っているが、静電レンズを通過する際、ユーザーがあらかじめ設定したエネルギー値（パスエネルギー）まで減速または加速されて分光器に入る仕組みになっている^[1,2]。

今回は分光器内の光電子の軌道と軌道を制御する仕組みについて解説する。

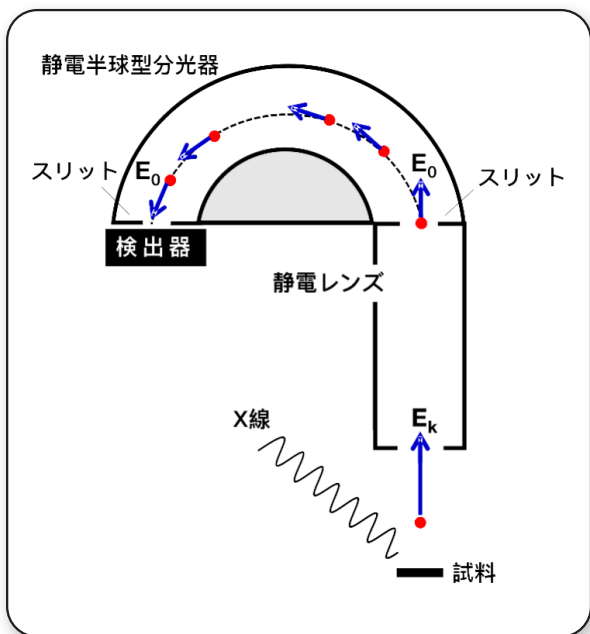


図1. 分光系内での光電子の軌跡。青矢印の方向と長さは光電子(赤点)の運動方向と運動エネルギーの大きさを表す。試料より放出されたエネルギー E_k の光電子は静電レンズ内で減速され、エネルギー E_0 (パスエネルギー)で静電半球型分光器に入射し、半回転した後スリットを抜けて検出器にたどり着く。

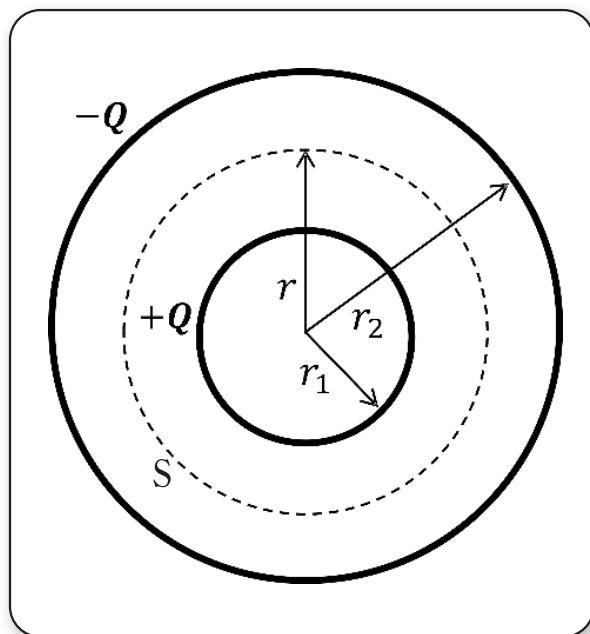


図2. 内球半径 r_1 と外球半径 r_2 の同心金属球電極。内球と外球の球面にはそれぞれ $+Q$ と $-Q$ の電荷が与えられている。点線は半径 r の球面 S 。

2 同心球形電極

半径 r_1 と r_2 の同心金属球の電極を考える：内球と外球の間は中空になっている(図2)。内球の電極に電荷 $+Q$ を与え、外球の電極に電荷 $-Q$ を与えたとき、球面間の電場 \vec{E} を求めよう。

まず、球の中心から距離 r ($r_1 < r < r_2$)の球状閉曲面 S を考える。ガウスの法則から電場と電荷の間には

$$\int_S \overline{\mathcal{E}(r)} \cdot d\vec{s} = \frac{Q}{\epsilon_0} \quad (1)$$

の関係がある^[3]。ここで Q は閉曲面 S の内側に含まれる全電荷量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 $d\vec{s}$ は無限小のベクトル面素で向きは S の外向き、 $\int_S d\vec{s}$ は閉曲面 S の面積積分。 $\overline{\mathcal{E}(r)}$ は S に対して放射状に外向きで $d\vec{s}$ と同じ向きなので式(1)の左辺は

$$\int_S \overline{\mathcal{E}(r)} \cdot d\vec{s} = \int_S |\overline{\mathcal{E}(r)}| ds .$$

電場強度 $|\overline{\mathcal{E}(r)}|$ は球の対称性から S 上では一定なので

$$\int_S |\overline{\mathcal{E}(r)}| ds = |\overline{\mathcal{E}(r)}| \int_S ds = |\overline{\mathcal{E}(r)}| \cdot 4\pi r^2 .$$

したがって(1)式は

$$|\overline{\mathcal{E}(r)}| \cdot 4\pi r^2 = \frac{Q}{\epsilon_0}$$

と表せ、電場強度は

$$|\overline{\mathcal{E}(r)}| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r^2} \quad (2)$$

となる。電場ベクトルは

$$\overline{\mathcal{E}(r)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r^2} \hat{r} \quad (3)$$

となる。ここで、 \hat{r} は球中心から動径外向きの単位ベクトルである。

式(3)から球面電極間の電場は $1/r^2$ に依存し、球面間を運動する電子は球の中心から $-e\overline{\mathcal{E}(r)}$ の中心力 (e は電気素量)、すなわち、中心に向かう方向に距離の2乗に反比例する力を受けることがわかる。この力は万有引力と原理的に同じであり、太陽から万有引力を受けて惑星が公転するように、電子は楕円運動あるいは等速円運動をする。前者では球の中心を一つの焦点として電子の位置までの動径ベクトルと電子の速度ベクトルとを含む同一平面内で閉じた楕円軌道を描き、後者では球の中心から電子の位置までの動径ベクトルと電子の速度ベクトルとを含んだ同一平面内での閉じた円軌道を描く(図3)。

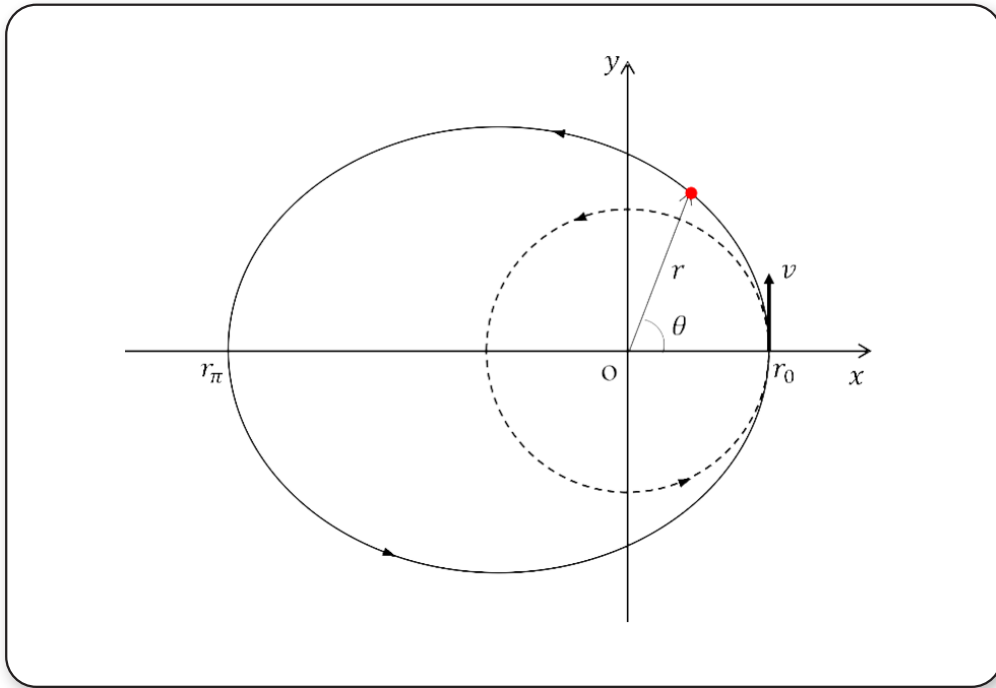


図3. 円運動と楕円運動の軌跡。点線は原点 o を中心とする半径 r_0 の円軌道。実線は原点 o を一つの焦点とする楕円軌道。赤丸は楕円運動する電子。本文では電子の軌道を平面極座標 (r, θ) で表す。 $\theta=0$ での x 座標を r_0 、 $\theta=\pi$ での x 座標を r_π で示す。 $(r_0, 0)$ での矢印は電子の速度ベクトルを表し、楕円軌道の接線方向(y 軸方向)を向いている。これは光電子が分光器に入射する様子を表している。

2-1 電子の円運動

等速円運動する電子のエネルギーは r_1, r_2 、そして球面電極間の電位差を用いてどのように表せるだろうか。

半径 r_1 と r_2 の平均値 $r_0 = (r_1 + r_2)/2$ の球面での電場強度を $\mathcal{E}_0 (= |\mathcal{E}(r_0)|)$ とする。半径 r_0 の円運動をする電子の運動方程式は、電子の速さを v_0 、質量を m とすると

$$m \frac{v_0^2}{r_0} = e\mathcal{E}_0 \quad (4)$$

で与えられる。また、半径 r_0 の球面での電圧を V_0 とすると、電子の運動エネルギーとの関係

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = eV_0$$

から、電子の速さは

$$v_0 = \sqrt{\frac{2eV_0}{m}} \quad (5)$$

となり、これを運動方程式(4)に代入して、電場強度は

$$\mathcal{E}_0 = \frac{2V_0}{r_0} \quad (6)$$

となる。式(2)、(6)から球面に与えた電荷 Q は

$$Q = 4\pi\epsilon_0 \cdot 2V_0 r_0 \quad (7)$$

と表せ、動径 r での電場強度は式(2)から

$$|\overrightarrow{\mathcal{E}(r)}| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi\epsilon_0 \cdot 2V_0 r_0}{r^2} = \frac{2V_0 r_0}{r^2} \quad (8)$$

となる。

さらに、球面電極間の電位 $V(r)$ を求めると、 $\overrightarrow{\mathcal{E}(r)} = -\nabla V(r)$ の関係から式(8)より

$$V(r) = \frac{2V_0 r_0}{r} + C .$$

$r = r_0$ のとき電位 V_0 としたので、積分定数 C は $C = -V_0$ となり

$$V(r) = \frac{2V_0 r_0}{r} - V_0 . \quad (9)$$

式(9)から内球電極と外球電極の電圧 V_1 、 V_2 はそれぞれ

$$V_1 = \frac{2V_0 r_0}{r_1} - V_0 , \quad V_2 = \frac{2V_0 r_0}{r_2} - V_0$$

で与えられ、球面間の電位差 ΔV

$$\Delta V = V_1 - V_2 = 2V_0 r_0 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) = V_0 \left(\frac{r_2}{r_1} - \frac{r_1}{r_2} \right) \quad (10)$$

が得られる。

したがって、球面電極内を半径 r_0 で円運動する電子のエネルギーは式(10)を用いて

$$eV_0 = \frac{e\Delta V}{\frac{r_2}{r_1} - \frac{r_1}{r_2}} \quad (11)$$

となる。これがパスエネルギーに相当する。

2-2 電子の楕円運動

球面電極間での電子の楕円運動の軌道を円運動でのパラメータも用いて平面極座標表示(図3)で求めよう^[4,5]。
球の中心からの距離の二乗に反比例する中心力は式(8)より

$$F(r) = -e |\vec{\mathcal{E}}(r)| = -\frac{2eV_0 r_0}{r^2} \quad (12)$$

であり、電子の運動方程式は、電子の角運動量 L を用いて

$$-\frac{mr^2}{L^2} F(r) = \frac{d^2}{d\theta^2} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{1}{r} \quad (13)$$

となる。

ここで、 $(r, \theta) = (r_0, 0)$ で軌道の接線方向に速さ v で運動する電子を考える(図3)。この位置での加速電圧を V とし、 $mv^2/2 = eV$ の関係を用いると角運動量は

$$L = mrv = mr_0 \sqrt{\frac{2eV}{m}} = r_0 \sqrt{2emV} \quad (14)$$

と表せる。式(12)と(14)を式(13)に代入すると運動方程式は

$$\frac{V_0}{r_0 V} = \frac{d^2}{d\theta^2} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{1}{r} \quad (15)$$

となり、この微分方程式を解くと

$$r = \frac{1}{\frac{V_0}{r_0 V} + A \cos \theta} \quad (16)$$

ここで、 A は定数であり、 $(r, \theta) = (r_0, 0)$ の条件から

$$A = \frac{1}{r_0} - \frac{V_0}{r_0 V} = \frac{1}{r_0} \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) \cdot$$

したがって、楕円軌道

$$r = \frac{1}{\frac{V_0}{r_0 V} + \frac{1}{r_0} \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) \cos \theta} \quad (17)$$

が得られる。

あとで必要になるので、 $\theta = \pi$ での r の値、 r_π 、を求めておく：

$$r_\pi = \frac{1}{\frac{V_0}{r_0 V} - \frac{1}{r_0} \left(1 - \frac{V_0}{V} \right)} = r_0 \frac{V}{2V_0 - V} \quad (18)$$

3 静電半球型分光器

静電半球型分光器は同心球形電極（図2）の上半分に相当する。内半球と外半球のそれぞれの半径 r_1 と r_2 は分光器の設計で既知であるため、パスエネルギー値をユーザーが設定すると、式（11）から対応する電位差 ΔV が分光器の同心半球型電極間にかかる仕組みになっている。図4のようにパスエネルギーを持った光電子は分光器の入口（位置A：内半球の中心から r_0 の位置）から鉛直方向へ入射する。先述のように分光器内では中心からの距離の二乗に反比例する中心力が働くため光電子は円軌道を描いて分光器の出口（位置B）に到達し、スリットを通して検出器に至る。

4 分光器のエネルギー分解能

光電子のパスエネルギーの設定値から少しずれた光電子が位置A（図4）から鉛直方向へ入射した状況を考えよう。この光電子は楕円軌道を描くが、この場合、分光器出口での電子の位置が円運動の場合とどの程度違うだろうか。

式（18）を用いると円運動の加速電圧 V_0 から少しずれた $V_0 + \delta V$ と $V_0 - \delta V$ の場合の r_π は、それぞれ

$$r_\pi = r_0 \frac{V_0 + \delta V}{2V_0 - (V_0 + \delta V)} = r_0 \frac{1 + \frac{\delta V}{V_0}}{1 - \frac{\delta V}{V_0}} \approx r_0 \left(1 + \frac{\delta V}{V_0}\right)^2 \approx r_0 \left(1 + \frac{2\delta V}{V_0}\right) \quad (19)$$

$$r_\pi = r_0 \frac{V_0 - \delta V}{2V_0 - (V_0 - \delta V)} = r_0 \frac{1 - \frac{\delta V}{V_0}}{1 + \frac{\delta V}{V_0}} \approx r_0 \left(1 - \frac{\delta V}{V_0}\right)^2 \approx r_0 \left(1 - \frac{2\delta V}{V_0}\right) \quad (20)$$

となる。ここで、 $\frac{\delta V}{V_0} \ll 1$ とした。

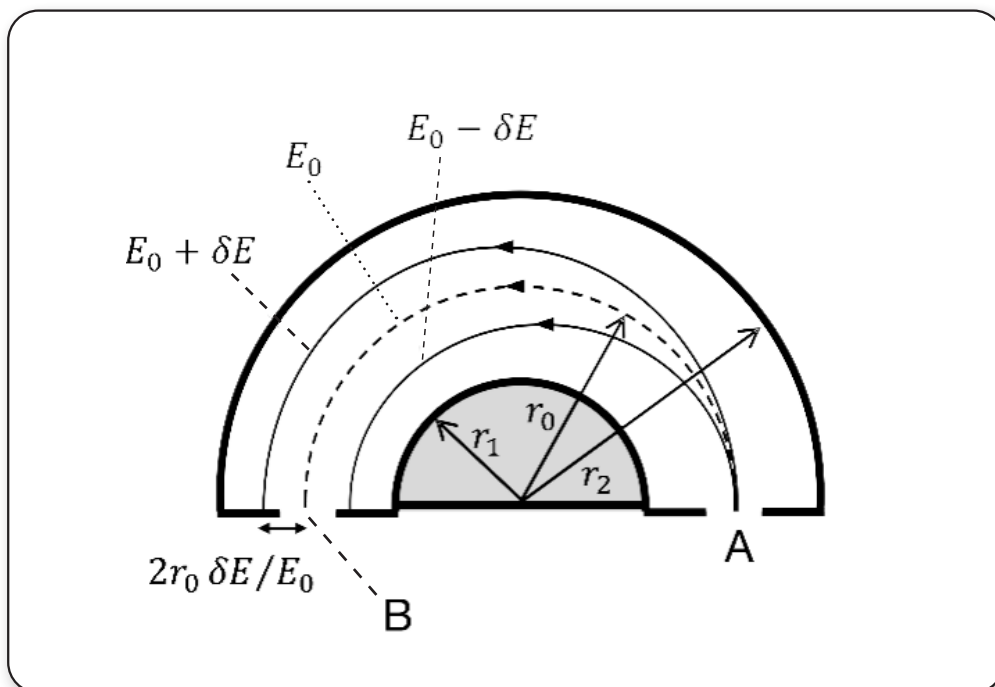


図4. 静電半球型分光器内の電子の軌道。パスエネルギー E_0 の電子が位置Aから鉛直方向へ入射すると分光器内の電場により半径 r_0 の円運動（点線）をして位置Bに至る。一方、パスエネルギーからわずかに異なる $E_0 \pm \delta E$ の光電子は楕円軌道（実線）を描いて分光器出口に至る。

したがって、円軌道と楕円軌道との差は

$$|r_{\pi} - r_0| = 2r_0 \frac{\delta V}{V_0} \quad (21)$$

となる。この差がスリット幅 w に相当するとすれば、式(21)の右辺を電子のエネルギーに変換して

$$w = 2r_0 \frac{e\delta V}{eV_0} = 2r_0 \frac{\delta E}{E_0}$$

となり

$$\delta E = \frac{w}{2r_0} E_0 \quad (22)$$

が得られる。 E_0 と δE はそれぞれパスエネルギーと分光器のエネルギー分解能である。スリット幅やパスエネルギーが小さいほど、あるいは分光器の半径が大きいほど分解能が向上することが分かる。

参考文献

- [1] 吉原一紘、吉武道子 著『表面分析入門』裳華房 (1997年)
- [2] Edited by David Briggs and John T. Grant 『Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy』IM Publications (2003年)
- [3] D. J. Griffiths 著、満田節生、坂田英明、二国徹郎、徳永英司 訳『電磁気学 I』丸善出版 (2019年)
- [4] 篠本滋、坂口英継 著『基幹講座物理学 力学』東京図書 (2016年)
- [5] 嘉藤誠「電子光学入門 — 電子分光装置の理解のために — (第9回)」Journal of Surface Analysis, vol. 14, No. 1 (2007) pp. 20-48

九州大学中央分析センター

(筑紫地区)

〒816-8580 福岡県春日市春日公園6丁目1番地
TEL 092-583-7870 / FAX 092-593-8421

(伊都地区)

〒819-0395 福岡市西区元岡744番地
TEL 092-802-2857 / FAX 092-802-2858

ホームページアドレス <http://bunseki.kyushu-u.ac.jp/bunseki/>