

マイクロプローブ ESCA

伊藤 秋 男

京都大学工学部原子核工学教室 606 京都市左京区吉田本町

(1993 年 8 月 20 日受理)

Microprobe ESCA

Akio Itoh

Department of Nuclear Engineering, Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606

(Received August 20, 1993)

イメージング ESCA あるいは光電子分光顕微鏡という言葉が最近聞かれるようになった。X線光電子分光 (XPS) はマクロ領域の分析法であるというこれまでの常識が破られ、マイクロプローブとしての XPS 装置が現実のものとなってきている。本稿では、ラボラトリー用 XPS 装置を中心に現在まで開発されてきた各種の微小領域 XPS 測定法について概説する。

1. はじめに

表面キャラクタリゼーションは表面の元素組成、配列・構造、それらの熱的・時間的変化など、表面にかかわるあらゆる現象・性質を解明することを意味し、もろもろの分析法により多面的にとらえた情報を相補的・総合的に構築して初めて可能となる^{1,2)}。X線光電子分光(XPS)は一般に ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と呼ばれ、構成原子の電子状態を直接観測することによって物質表面の物理化学的状態に対する知見を得る分析手法である^{3,4)}。XPS はオージェ電子分光 (AES) や 2 次イオン質量分析 (SIMS) と共に最も主要な表面分析法として素材開発や品質評価などで広く利用されている。これは X 線をプローブとするため非破壊分析であることや絶縁物測定に適していることのほか、豊富な化学情報が得られるという優れた特長をもつからである。しかし分析面積に関しては AES (~10 nm) や SIMS (~0.1 μ m) に比肩しうべくもなく、これまで約 100 μ m 程度が限界であった。これは第一に荷電粒子の場合と異なり X 線をマイクロサイズに絞るのは容易ではないこと、第二に表面から放出する光電子の角度分布・エネルギー分布が広く、電子顕微鏡などの既存技術がそのままでは適用できないためである。しかしながら研究対

象となる新素材表面の多くはナノ～ミクロン領域で組成的・物性的に不均一・不均質であり、かつ絶縁物であることが多い。このためミクロン領域での XPS 測定の必要性はきわめて高いものとなってきている。このような現実的要望を背景にして基本性能は最近著しく向上しており、マイクロプローブ ESCA (μ XPS) とでも呼ぶべき装置も出現している。一方 XPS 装置としては分析面積のほか、エネルギー分解能、微量感度、深さ方向分析、試料ハンドリング、帯電、計測時間など多くの側面からも眺める必要がある。本稿ではこれらのことも念頭において各種の微小部 XPS 測定法について概観する。

2. X線強度と生成光電子数

微小部 XPS の測定法は、入射 X 線の照射面積を微小化する手法と光電子検出系で微小領域だけ選択する方法とに大別される^{5,6)}。良質の、すなわち S/N の良いスペクトルを得る条件は光電子の測定強度が強いことで、この条件が実用的な意味での空間分解能を決めることになる。したがって装置の構成要素である X 線源、電子レンズ系、エネルギー分析器および検出器は微小部測定用として最適となるようこれまでいろいろと工夫されてきた。

この章では従来型の非単色 X 線を用いた XPS 装置で

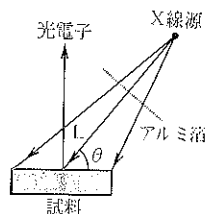


図 1 X線光電子分光法概念図
 L : X線源から試料中心までの距離,
 θ : X線と試料面のなす角

得られるX線強度と試料からの放出光電子数を把握し以後の指標とする。X線源はMgやAlターゲットなど特性X線のエネルギー半値幅が1eV以下のものが主に用いられる。以下ではターゲットをAlとし、X線源、試料および光電子測定方向の幾何学的関係を図1のようにとる。加速電圧 $V(V)$ 、エミッション電流 $I(A)$ 、出力 $P(W)=VI$ 、のX線源から発生するX線強度は、 $I_0=1.03 \times 10^{14} U^{1.67} I$ (photons/sr/s) で与えられる⁷⁾。ここで、 $U=V/V_0-1$ 、 V_0 はK殻電子の電離エネルギーに相当し1.56kVである。試料表面単位面積当たりに張るX線源の立体角を $\omega(\text{sr})$ 、 $K\alpha$ 線のアルミニウム箔透過率を f (~ 0.8)とすると、試料表面の照射X線強度は、 $I=P\omega f$ 、または、 $I_0\omega f$ となる。 $L=15\text{mm}$ 、 $\theta=45^\circ$ の例では、 $\omega=\sin(\theta)/L^2=3.1 \times 10^{-3}\text{sr}$ となり、

$$I=2.5 \times 10^{-3} P (W \cdot \text{sr}/\text{mm}^2), \\ =2.6 \times 10^{11} U^{1.67} I (\text{photons}/\text{mm}^2/\text{s}) \quad (1)$$

である。したがって、励起条件が10kV—30mA (300W)および15kV—40mA (600W)では、それぞれ 1.3×10^{11} 、 3.8×10^{11} (photons/mm²/s)となる。

生成される光電子数 I_e は、試料原子数密度 n 、測定する電子状態の光電離断面積 σ 、電子の平均自由行程 λ を使い、 $I_e \sim In\sigma\lambda$ で与えられる。たとえば15kV—40mAによるAg3d_{5/2}光電子の場合、 $n=5.8 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ 、 $\sigma=0.247 \times 10^{-18}\text{cm}^2$ 、 $\lambda \sim 2\text{nm}$ より、 $I_e=1.1 \times 10^8\text{cps}/\text{mm}^2$ となる⁸⁾。試料全体では面積倍となり、たとえば $S=100\text{mm}^2$ のマクロ分析では、 $I_e=1.1 \times 10^{11}\text{cps}$ となる。

計測される光電子数は電子レンズ系の補集立体角を含む検出系全体の効率を乗じたものとなる。化学シフトやスペクトル形状に対する詳細な情報を得るため高分解能モードで測定されるのが普通であり、これら全体の補集効率はおおよそ 10^{-3} と見てよい。したがってAg3d_{5/2}光電子の計測数は $\sim 10^6\text{cps}/\text{mm}^2$ となり、この数値がひとつの基準となる。これをマイクロ分析に適用した場合、 μm 当たりの光電子数はこの 10^{-6} 倍となり、たかだか1cps程度にまで減少することになる。したがってマイ

クロ分析としては約30 μm 径(すなわち $\sim 1000\text{cps}$)の分析がほぼ限界であることがわかる。特に光電子生成率は元素によって異なり、大きな σ をもつ銀や金を除く大部分の他の元素ではさらに1~2けた減少する。

3. 微小部測定法

3.1 高倍率電子レンズ系による測定面積の微小部

微小部分析を行う最も単純な方法はスリットによる視野制限法で、入射X線側にスリットを入れて照射面積を制限するか、または光電子の取り込み面積を制限すればよい⁹⁾。後者の方法では光電子補集立体角は著しく小さくなる。試料への入射X線強度は共に(1)式に等しい。これらの方法で幾何学的に制限できる面積は試料周りのスペースの関係から数百 μm 以下にするのは一般には難しい。したがって視野制限法は微小部測定用としてはあまり適当ではない。

これに対し電子レンズ系の補集立体角を損なわず、かつ光学レンズのような拡大機能をもたせて試料面の像を分析器入射面に拡大結像させる方法が取られる¹⁰⁾。倍率を M 、入射面の開口アパーチャ径を a とすると分析面積は a/M であり、たとえば $M=10$ 、 $a=1\text{mm}\phi$ のとき分析径は0.1mm ϕ となる。分析面積はアパーチャの径を適当に選択することで変えることができる。大部分の市販装置はこの類の微小部測定機能を有しており、50 $\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 径の分析が可能である。

この電子レンズ技術は複数のレンズを巧みに組合せることにより著しく向上しつつある段階でいろいろな方法が考案されまた実用化されている⁶⁾。一例を図2に示す¹¹⁾。この装置では約30 μm 径のスペクトル測定が可能で、さらにレンズ前段の偏向電極板で光電子取り込

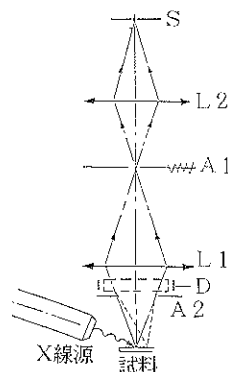


図 2 高倍率電子レンズ系の例¹¹⁾
 S : 電子分析器入射スリット, $L2$: 減速レンズ,
 $A1$: 可変アパーチャ, $L1$: イメージングレンズ,
 D : 偏向電極板, $A2$: 光電子取り込み角度可変
 アパーチャ

み位置を走査することにより2次元マッピング測定も行うことができる。

高倍率電子レンズ法で得られる空間分解能は通常のX線源を使用する限り、光電子強度の点から見て実用的には $\sim 10\mu\text{m}$ と推定される。電子レンズ系の機能としては収差、立体角、特に倍率(測定面積に対応)などが光電子の広いエネルギー範囲(100 $\sim$ 2000 eV)にわたり一定であることが理想的である。

3.2 X線照射面積を絞る微小部測定法

この方法は光電子の生成領域そのものを微小化するので、普通には湾曲結晶またはゾーンプレートなどのX線集光素子によって照射X線の面積を絞るものである。また、特殊なケースに限られるが以下に述べる薄膜アノードX線源を用いた方法もユニークな方法の一つである。これらの方法の最大の長所は光電子エネルギーに依存せず常に一定の分析面積が保てることであり、微小部分析のひとつの重要な条件を満たしている。

3.2.1 湾曲結晶分光器による集光

非単色X線を用いた測定ではESCAとしていくつかの欠点が存在する(低エネルギー分解能、サテライトピークの存在、連続X線による高バックグラウンドのため微量元素感度が低い、など)。これらを解消するため、あるいは微小部測定をもあわせて可能とすることも含めて湾曲結晶によるX線の単色化が行われる^{12,13)}。二重湾曲結晶としては収差の起こらないヨハンソン型を用いるのが理想的であるが、製作上の困難さから普通はヨハン型が主に用いられている。湾曲結晶の幅およびローランド径の大きさから推定して、この種の装置のX線集光立体角は $\Omega \sim 0.05\text{sr}$ としてよい。また結晶として使用される α 水晶(10 $\bar{1}$ 0)面のAl-K α 線の理論最大反射率は $R \sim 0.4$ である¹⁴⁾。試料上でのX線強度は照射面積を $S(\text{mm}^2)$ として、

$$I = PQRf/S = 16 \times 10^{-3} P/S \text{ (W} \cdot \text{sr/mm}^2\text{)}, \\ = 1.7 \times 10^{12} U^{1.67} I/S \text{ (photons/mm}^2\text{/s)} \quad (2)$$

となる。したがって、非単色X線で得られた(1)式と比較して、同じX線励起条件ではX線の輝度すなわち単位面積当たりのX線強度は6倍以上大きい。またX線を小さく絞るほど輝度は増加することがわかる。試料上のX線の形はスポット状またはライン状のものが使用され、 $S = 0.01 \sim 2\text{mm}^2$ である。現状の湾曲結晶の工作精度から見てX線の集光は $100\mu\text{m}$ 程度が限界であり、このままではマイクロ分析には適さない。したがって試料をマスキングしてX線照射面積を制限する方法などがとられ、約 $50\mu\text{m}$ の空間分解能で測定している例もある¹⁵⁾。

X線輝度をあげることは微小部測定を実用化するための最も不可欠な要素のひとつであることは明らかであ

る。回転対陰極^{13,16)}などのように数kWの出力のとれるX線源の使用により、通常のX線源と比較して全体で2けた近いX線輝度を得ることは原理的には可能であろう。

3.2.2 ゾーンプレートによる集光

X線の集光技術はその幅広い応用面からの必然的な結果として、シンクロトン放射光利用の研究分野で著しく向上している¹⁷⁻²¹⁾。集光素子は光の波長に依存して使い分けられ、数百eV以下では多層膜シュワルツシルド型ミラー、軟X線領域ではフレネルゾーンプレートなどが主に用いられる。ゾーンプレートをを用いた実験例を図3に示す²¹⁾。光電子のエネルギー分析は円筒鏡型分析器(CMA)で行い、その焦点位置に置かれた試料にX線を集光させる。2次元マッピング像は試料移動によって行う。Adeらはこの方法で670eVのX線に対し、実に $0.3\mu\text{m}$ 分解能のXPS測定結果を例示している¹⁸⁾。超微細加工技術により高精度のゾーンプレートが得られ、焦点分解能は $\sim 50\text{nm}$ のものが可能である。アンジュレータ挿入光源の後のX線分光器のエネルギー分解能を上げることでゾーンプレートの色収差を少なくすれば、数十nmの空間分解能は確実に得られると予測される。

放射光の長所のひとつは光の強度が強いことである。AdeらのビームラインではX線エネルギー400 $\sim$ 800eV($\delta E/E = 0.1\%$)に対し、試料上のスポット径 $0.1\mu\text{m}$ で約 10^8 、すなわち $10^{10}\text{photons}/\mu\text{m}^2$ の輝度を得ることができる¹⁸⁾。これは前述の通常X線源の場合より輝度として約4けたほど大きい。ただし、試料から放出される光電子数はあくまで入射X線数(10^8)で決まるので必ずしも高速測定ができるとは限らない(600eVのX線に対し、Ag 3d $_{5/2}$ ピーク強度は $I_0 \sim 10^6\text{cps}$ 、さらにエネルギー分析器系の効率を乗じると計数率は数kcpsになる)。したがってCMAではなく半球型分析器などマルチ検出器が使えるものを用いる必要がある²¹⁾。放射光を利用する第2の長所はX線エネルギーの可変性で、XA-

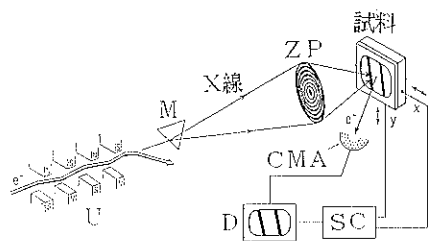


図3 ゾーンプレートによる集光X線光電子分光法の実験例²¹⁾
U: アンジュレータ, M: X線分光器, ZP: ゾーンプレート, CMA: 円筒鏡型電子分析器, D: ディスプレー, SC: 試料駆動装置

NES (X線吸収端微細構造) など有力な化学状態分析法による研究が行われている¹⁹⁾。

3.2.3 薄膜アノードX線源

Hovland らによって開発されたもので、基本的には走査型X線顕微鏡に相当する²²⁻²⁴⁾。方法の概念図を図4に示す²⁴⁾。薄いアノード薄膜に細く絞った電子ビームを照射し点状のX線源を作る。試料は薄膜にしてアノード背面に貼りつけるか、蒸着によって作製する。Cazaux らの例では、Al アノード膜および試料の厚さは共に $5\mu\text{m}$ 、電子ビーム ($10\text{kV}-4\mu\text{A}$) の径は $15\mu\text{m}$ 、得られた空間分解能は $20\mu\text{m}$ である²³⁾。また試料表面に到達するX線強度はアノード膜中および試料中での吸収があり、 $10^{11}\sim 10^{12}$ (photons/mm²/s) を得ている。これは2章でみた通常のX線源の細度とはほぼ等しい。光電子スペクトルはCMAにより測定される。電子ビームの走査により表面元素の2次元マッピング像を得ることができる。

この方法の欠点は測定対象が非常に薄くかつ平滑な試料に限られることである。アノード膜を薄くすればX線発生領域は狭まるが、膜で生成された2次電子や制動放射線が試料まで到達しバックグラウンド(BG)が増加する。BGは試料の表面凹凸や組成元素比に強く依存する。特にマッピング像は特定の光電子ピーク位置で測定され、シグナル強度は実際のピーク強度とBGの和となる。したがってBGに対して十分な知見がないとデータの解釈は困難となる。空間分解能は電子ビームの幅とX線発生領域幅によって決まる。X線発生領域は電子ビーム幅がゼロの極限で $0.62\mu\text{m}$ (Al ターゲット) であり²⁴⁾、この値が空間分解能の限界になる。しかしX線強度が上記程度である限り化学状態分析としての実用分解能は数十 μm 程度であろう。アノードが銀や金など重い元素の場合は電子の飛程が短くなり、X線発生領域は狭くなる (金で $0.216\mu\text{m}$) ためより微小部の分析が可能である。この場合は特性X線の自然幅が大きくなり化学状態分析としては光電子ピークよりむしろオージェ電子を測定するのに向いている。いわゆる連続X線励起オージェ電子分光(CXAES)は通常のXPSやAESと比較して微量元素に対する感度が良いことから最近注目され

ている分析法でもある²⁵⁾。

3.3 イメージング法

前節までの方法は基本的にポイント分析であり、2次元情報は試料移動または電子レンズ系による測定点走査によって初めて得られる。これに対しある領域内全部にわたる情報を同時に取り込むことのできるイメージング法も開発されている。ここでは従来型XPS装置を拡張したものと、まったく異なる測定原理に基づくものとに分けて概述する。

3.3.1 半球型分析器によるイメージング

半球型静電分析器は2次元集束性をもち透過率が大きく、したがって高エネルギー分解能測定が容易であることからXPS装置では最も広く使用されている。特に非分散方向に関しては完全な集束性をもち分析器入射面の像がそのまま出射面に結像する。したがって出射面に位置敏感型検出器(PSD)を置くことにより微小部測定が可能となる。最初の提案者であるGurkerらの測定原理を図5に示す²⁶⁾。検出器側の横軸(E軸)はエネルギー分散方向で光電子のエネルギー情報を、縦軸(X軸)は非分散方向で光電子の位置情報を与える。X軸はエネルギー分解能に関係しないので入射側スリットは長くとれる。このようにエネルギー情報と位置情報が同時に得られる(E-Xイメージ)のが特長である。PSDとしてはマルチチャンネルプレートを用いたレジスティブアノードやCCDカメラなどが用いられる。空間分解能は主にPSDの分解能で決まり、 $100\sim 200\mu\text{m}$ である^{27,28)}。Gurkerらの装置は電子レンズを用いない視野制限型であり強度が弱く計測時間が長い。このため入射側スリット幅を広げた実験を試み計測時間を1けたほど短縮している²⁹⁾。

この方法は先に述べた高倍率電子レンズ系と組合せることで空間分解能を向上させることができる。たとえば倍率10のレンズ系を用いれば検出器分解能は元の 10^{-1}

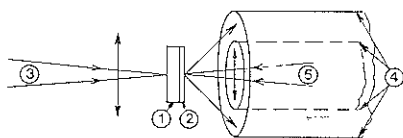


図4 薄膜アノードX線源による実験例²⁴⁾

①Al アノード、②試料、③電子ビーム、
④CMA、⑤電子銃

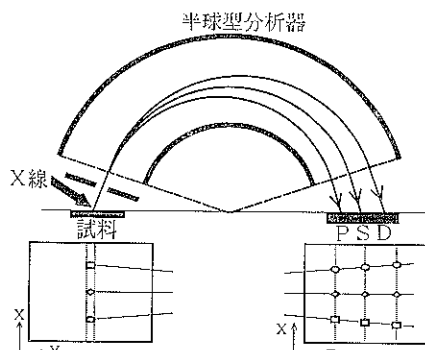
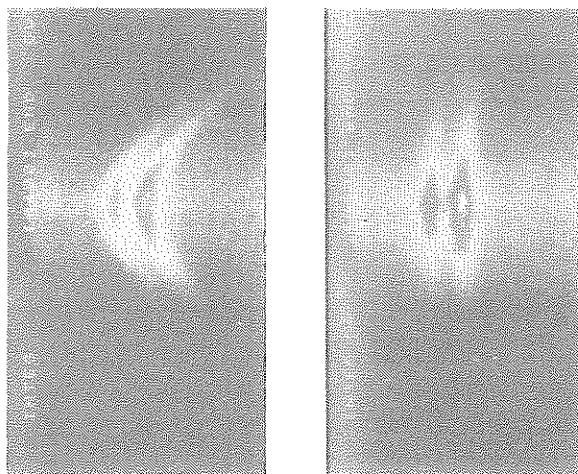


図5 半球型電子分析器によるイメージング測定原理²⁶⁾



(a) 中和電子銃による帯電補償なし (b) 帯電補償あり

図6 Zr3d_{5/2,3/2} スペクトルの (E-X) 像の例³¹⁾

すなわち $\sim 10\mu\text{m}$ となる。Geliusらは高倍率レンズ系のほかに高出力型回転対陰極X線源(8kW)を用いてX線輝度をあげている¹⁰⁾。彼らの装置の実質的な空間分解能はレンズ収差のため今のところ約 $20\mu\text{m}$ である。

以上述べた方法では得られる情報は空間的に1次元方向だけであり、 y 方向については試料を動かす必要がある。これに対し文字どおりの(X-Y)2次元イメージング像が同時に取れる装置が開発されている³⁰⁾。収差の非常に小さな多段式高倍率レンズ系を巧妙に用いた投影型顕微鏡方式になっており、空間分解能 $2\mu\text{m}$ のイメージング像(Cu2p_{3/2}ピーク位置)を得ている。これは従来型のXPS装置としては現在のところ最高の空間分解能である。ただし、スペクトル測定の場合は空間分解能は約 $10\mu\text{m}$ となっている。この方式では電子レンズ系および検出器を含む分析系はかなり理想的なものとなっており、将来的にはX線の輝度を上げることで $1\mu\text{m}$ のルーチン測定は可能と思われる。

ESCA測定におけるイメージ観察は表面の元素分布の情報のみならず、さまざまな動的過程を追求するうえでも有効な手段のひとつである。例としてGeliusらの開発した装置(SCIENTA ESCA 300)¹⁶⁾による分析例を図6に示す³¹⁾。単色X線を照射しているときのジルコニア系試料の(E-X)像で、(a)は不良導体、(b)は導体試料である。E軸の二つの明線はZr3d_{5/2,3/2}の二重項を表わし、線の長さは約2mmに相当する。(a)では中和電子銃による帯電補償を行っているものの完全ではなく、エネルギーシフトが場所によって異なり、結果的にスペクトルが弓状になる様子がよくわかる。実際の測定では弓状部全面ではなく最も効率良く帯電補償されている部分のみを選択すればよい。帯電現象は試料の種類や

表面状態に依存し微妙に変化する。そのため中和銃の最適照射条件は、エネルギースペクトルを見ながら試行錯誤的に決めているのが現状である。したがってこのようなイメージ像を連続的に観察することができればより簡単に決めることができるし、また測定すべき微小点位置の特定も容易に行うことができる。

3.3.2 磁場投影型光電子分光顕微鏡

磁場中の電子は運動エネルギーを保存したまま磁力線に沿ってサイクロトロン運動する。Turnerらはこの性質を利用した新しい型のイメージング装置を開発し、光電子分光顕微鏡(Photoelectron Spectromicroscope, PESM)と呼んでいる^{32,33)}。同じ原理に基づく装置は別グループによっても開発されており、シンクロトロン放射光を光源としている^{34,35)}。測定の原理図を図7に示す³⁵⁾。超伝導ソレノイドによる強磁場中($\sim 8\text{T}$)に試料を置き、適当な励起光を照射する。同軸発散型の不均一磁力線の発散作用(光学的には拡大作用)を利用して、PSDなどにより顕微鏡的観察をする。倍率は試料位置および検出部での磁場強度の比 $(B_1/B_2)^{1/2}$ で与えられ約100である。不均一磁場中での電子運動の特色は、放出角度に応じて大小の円運動していた電子が弱磁場領域の検出部ではほとんど平行な電子ビームになる、つまり表面から放出されるすべての光電子が平行ビームとなっ

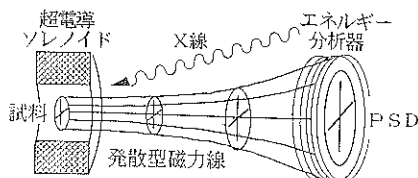


図7 磁場投影型X線光電子分光顕微鏡の原理図³⁵⁾

て検出部に到達することである。したがって通常の静電型電子レンズ系と比較して非常に大きな立体角 (2π sr) で測定できることになる。さらに、検出部でのビームの平行性から、エネルギー分析あるいはイメージング測定がより簡単になる。

空間分解能の目安としてはサイクロトロン円の大きさを考えればよい。円の半径 $R(\mu\text{m})$ は、光電子のエネルギー E (eV)、放出角 θ 、磁場強度 B (T) として、 $R = 3.4 \times \sqrt{E} \cdot \sin(\theta) / B$ 、である。この方法で得られる最高空間分解能はまだ明確ではない。Beamson らは $\Delta X = 0.1 R_{\text{max}}$ としており³²⁾、たとえば、 $B = 8$ T の場合、 $E = 100, 1000$ eV では $\Delta X = 0.43, 1.3 \mu\text{m}$ となる。一方、より詳細な計算³⁶⁾では $\Delta X = 2 R_{\text{max}}$ であり、 $B = 8$ T、 $E = 1000$ eV では $\sim 30 \mu\text{m}$ となる。空間分解能を上げるためには磁場を強くすればよいが、より現実的には小さな θ の電子だけを選択できるようにすればよい (立体角は小さくなる)。この“スキミング”は電子ビームがまだ平行にならない位置に減速電場などをかければ実現できる³⁴⁾。Turner らの最近の装置ではスキミング電極 ($\theta < 20^\circ$) をバンドフィルター型エネルギー分析器の前に設置し、約 1000 eV の光電子に対し $6 \mu\text{m}$ の空間分解能を達成している³³⁾。

この方法の欠点は電子エネルギーに依存して空間分解能が変化することである。また、試料を強磁場中に置くことに對して ESCA の立場からさまざまな疑問が考えられる。ここでは上述した Turner らの装置仕様³³⁾を紹介するに止める。光源: He(I) ランプ、各種レーザー光および単色 X 線 (AlK α) が照射できる。単色 X 線の例として Ag 3d $_{5/2}$ のスペクトル (半値幅 0.66 eV) を示している。帯電補償: スキミング電極は低エネルギー電子を発生点まで押し戻す機能があり、絶縁物試料の帯電問題はかなり解消されている。深さ方向分析: 高速原子ビーム (FAB) により可能。また試料加熱・冷却は 77~900 K 範囲で可能。以上のように XPS 分析として必要な機能はかなり考慮されているといえる。高輝度 X 線源を使いスキミングの改良を行えば、サブミクロン分析は可能と思われる。また、光電子エネルギーが小さいほど空間分解能は向上するので、紫外線光電子分光 (UPS) などにはきわめて有効に応用されるものと思われる³³⁾。

4. おわりに

数 mm 径のマクロ分析から始まる XPS 微小部測定機能はその後約十年で 1 けたのペースで向上しており、現状のラボラトリー装置としては $10 \mu\text{m}$ 分析がほぼ可能な段階まできている。分析径を 1 けた小さくすることは単純には 2 けたの光電子数の減少を意味するため、さ

らに効率の良い X 線源、電子レンズ、PSD などを開発する必要がある。サブミクロン分析を可能にするには X 線輝度を上げることが特に重要で、回転対陰極型の高出力 X 線源は必須と思われる。さらに、集光性の良い湾曲結晶や透過率の優れたゾーンプレートなども平行して開発すべき項目である。一方、従来のもとは異なる原理に基づく強磁場利用の光電子分光法もサブミクロン分析用として有力な方法である。しかし、どれだけ広範な種類の試料に応用できるか現状では不明であり今後の成果が待たれる。

これからの XPS 測定では X 線エネルギーの変異性や、過渡現象を追跡するための時間分解型などの機能が要求されるものと思われる。特に後者では質の良い高速イメージング機能が不可欠なものになるであろう。最後に、ESCA 測定の使命は化学情報を得ることであり、どのような種類の装置であれ分析面積微小化の代償にエネルギー分解能を犠牲にしてはならないことを明記したい。

謝 辞

図 6 の写真は三菱重工株式会社高砂研究所の松木蒔都世氏より提供していただきました。ここにあつく感謝いたします。

文 献

- 1) M. Ray, G. McGuire, I. Musselman, R. Nemanich and D. Chopra: *Anal. Chem.* **63**, 99 R (1991).
- 2) G. Somorjai: *Surf. Interface Anal.* **19**, 493 (1992).
- 3) K. Siegbahn: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **51**, 11 (1990).
- 4) N. Turner and J. Schreifels: *Anal. Chem.* **64**, 302 R (1992).
- 5) I. Drummond, T. Cooper and F. Street: *Spectrochim. Acta* **40 B**, 801 (1985).
- 6) M. Seah and G. Smith: *Surf. Interface Anal.* **11**, 69 (1988).
- 7) M. Green and V. Cosslett: *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1206 (1961).
- 8) σ の文献値 J. Yeh and I. Lindau: *Atom. Data and Tables* **32**, 1 (1985).
- 9) D. Keast and K. Downing: *Surf. Interface Anal.* **3**, 99 (1981).
- 10) K. Yates and R. West: *Surf. Interface Anal.* **5**, 217 (1983).
- 11) I. Drummond, L. Ogden, F. Street and D. Surman: *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 1434 (1991).
- 12) R. Chaney: *Surf. Interface Anal.* **10**, 36 (1987).
- 13) 宇高 忠, 伊藤秋男: X 線分析の進歩 **21**, 193 (1990).
- 14) 二澤宏司: 私信.
- 15) R. Gorshe, M. Keenlyside, R. Enck and G.

- Barth: Fisons Appl. Note summer, 1 (1991).
- 16) U. Gelius, B. Wannberg, P. Baltzer, H. Fellner-Feldegg, G. Carlsson, C. Johansson, J. Larsson, P. Munger and G. Vegerfors: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **52**, 747 (1990).
- 17) G. Margaritondo and F. Cerrina: Nucl. Instrum. Meth. A **291**, 26 (1990).
- 18) H. Ade, J. Kirz, S. Hulbert, E. Johnson, E. Anderson and D. Kern: Appl. Phys. Lett. **56**, 1841 (1990).
- 19) G. Harp, Z. Han and B. Tonner: Phys. Scr. **T31**, 23 (1990).
- 20) F. Lodders, A. Goldmann, D. Rudolph, G. Schmahl and W. Braun: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **60**, 1 (1992).
- 21) H. Ade: Nucl. Instrum. Meth. A **319**, 311 (1992).
- 22) C. Hovland: Appl. Phys. Lett. **30**, 274 (1977).
- 23) J. Cazaux, D. Mouze and J. Perrin: J. Appl. Phys. **53**, 3299 (1982).
- 24) A. Nassiopoulos, D. Gramari and J. Cazaux: Surf. Sci. **129**, 247 (1983).
- 25) L. Kover, D. Varga, I. Cserny, J. Toth and K. Tokesi: Surf. Interface Anal. **19**, 9 (1992).
- 26) N. Gurker, M. Ebel and H. Ebel: Surf. Interface Anal. **5**, 13 (1983).
- 27) D. Allison and T. Anater: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **43**, 243 (1987).
- 28) M. Ebel, H. Ebel, G. Barnegg-Golwig, M. Mantler and R. Svagera: Mikrochim. Acta (Wien) **II**, 63 (1990).
- 29) M. Grabherr, M. Ebel, N. Gurker, R. Svagera, M. Mantler and H. Ebel: Surf. Interface Anal. **18**, 781 (1992).
- 30) N. Forsyth and P. Coxon: J. Anal. Chem. **346**, 218 (1993).
- 31) 松木満都世: 私信.
- 32) G. Beamson, H. Porter and D. Turner: Nature **290**, 556 (1981).
- 33) D. Turner and I. Plummer: Inst. Phys. Conf. Ser. No **130**, 443 (1992).
- 34) P. Pianetta, I. Lindau, P. King, M. Keenlyside, G. Knapp and R. Browning: Rev. Sci. Instrum. **60**, 1686 (1989).
- 35) P. King, A. Borg, C. Kim, P. Pianetta, I. Lindau, G. Knapp and M. Keenlyside: Nucl. Instrum. Meth. A **291**, 19 (1990).
- 36) P. Kruit and F. Read: J. Phys. E **16**, 313 (1983).