表面科学 Vol. 23, No. 5, pp. 285 291, 2002

SPring-8 における高エネルギー 光電子顕微鏡の開発研究

吉川英樹・嘉藤 誠*・境 悠治*・福島 整

物質・材料研究機構 物質研究所 はりまオフィス 〒 679 5198 兵庫県佐用郡三日月町光都1丁目11 SPring-8内 BL15 *日本電子株式会社 〒196 8558 東京都昭島市武蔵野312

(2002年3月4日受理)

Development of High Energy XPEEM at SPring-8

Hideki YOSHIKAWA, Makoto KATO*, Yuji SAKAI* and Sei FUKUSHIMA

Harima Office, National Institute for Materials Science (NIMS), BL 15, SPring-8, Mikazuki, Hyogo 679 5198 *JEOL Ltd., 1 2 Musashino 3, Akishima, Tokyo 196 8558

(Received March 4, 2002)

Photoemission electron microscopy (PEEM) using ultraviolet light has been developed for imaging the surface chemical reactions. Recently, the combination of the PEEM techniques and the synchrotron radiation (SR) light, vacuum-ultraviolet (VUV) or low-energy soft X-ray, enables us to image the surface chemical states by detecting the photoelectrons from shallow core levels. Our PEEM system using higher energy X-ray at SPring-8 BL15XU was designed in order to make the identification of XPS peaks easy and to obtain photoelectrons from deeper layers or interfaces. In this work, we indicate the detail of PEEM objective lens that covers keV electrons excited by high energy SR light.

1.はじめに

ー般に光電子顕微鏡(PhotoEmission Electron Microscopy: PEEM)は,光をプローブとして物質表面より放 出された光電子のイメージングを行う技術である。その 光電子像の取得方式には,大別して走査型と投影型の2 種類ある。走査型とは,励起光を細くビーム化して照射 し試料マニピュレーターやビームを掃引したり^{1,2)},光 のビーム化はしないものの見たい微小領域からの光電子 像を電子偏向器を掃引して観察する方法³⁾などがある。 言い換えると走査型とは,励起光や試料位置や光電子の 軌跡等を走査してイメージングを行う手法である。これ に対し,投影型とは,光をビーム化せずに試料に照射し, 試料表面にある光電子像を電子光学系で拡大投影するこ とによってイメージングを行うものである^{4,5})。

光電子を分析対象とする手法には,前述の名称の違い にも見られるように,光電子像を得る顕微鏡のシステム に分光(言い換えると状態分析)の機能を持たせようと いう流れと,分光のシステムである ESCA に顕微鏡(言 い換えるとイメージング)の機能を持たせようという2

また,励起源の種類で光電子顕微鏡を分類することも できる。水銀ランプや重水素ランプ⁶⁾,He ランプ⁷⁾のよ うに紫外光の低エネルギーの励起光を用いる場合と,X 線を用いる場合である。前者は表面の仕事関数の違いに よるコントラストを生じ,歴史的に最も早くから顕微鏡 像が得られていたため,一般的に光電子顕微鏡と言う場 合にこの紫外光励起の光電子顕微鏡を指すことが多い。 一方,後者は原子の内殻準位を励起することができるた めいわゆるElectron Spectroscopy for Chemical Analysis: ESCA としての化学状態の情報を持つ。この際にはX線 励起の光電子顕微鏡いわゆるXPEEM と言ったり imaging XPS や imaging ESCA と言う場合もある。

E-mail: hyoshi@spring 8.or.jp

つの流れが歴史的にある。以前はお互いに両極端の分析 手法であったものが,顕微分光という境界領域を目指し て装置開発が進められている。これら光電子を使った顕 微分光領域のシステムは,光電子分光顕微鏡あるいは光 電子顕微分光装置と呼称すべきかと思うが,本文におい ては既に馴染みのある XPEEM の名称を使用することに する。

前述のように,光電子像の取得方式や光源の種類によって,光電子顕微鏡は多種多様な装置形態をとることになる。いずれの装置にも共通していることは,良い空間分解能を得るには強い光源と明るい電子光学系が望ましいと言うことである。特に,X線では一般にエネルギーが大きくなるにつれて光電子の励起確率が下がるため^{s)},XPEEMの場合強力な光源を得ることが空間分解能向上への近道となる。高強度なX線源として放射光があげられる。我々は兵庫県西播磨にある大型放射光施設SPring-8(スプリング・エイト)において,高強度のアンジュレーター光源を利用した高エネルギーX線励起による光電子顕微鏡の開発を進めており,本稿においては特に電子光学系の開発に力点を置いて述べることにする。

高エネルギーX線励起の光電子顕微鏡と SPring-8 ビームライン BL15XU

一般に放射光を用いた XPEEM においては,通常 100 eV 前後の真空紫外光⁹⁾を使う場合が多い。真空紫外光を 用いることによって、光電子の運動エネルギーを数十 eV 程度に抑え,後述するように球面収差係数の小さいカソ ードレンズ型の対物レンズの特色を活かして高い空間分 解能を期待することができる。しかしながら,真空紫外 光を使用した場合に,構成元素の種類が増えると光電子 ピーク同士の干渉が問題になる。そこで複雑な組成の試 料で光電子ピーク間の干渉を避けるには,X線のエネル ギーは高い方が望ましい。通常の市販の ESCA 装置が 光源として Mg 管球や Al 管球を多用しているのは,こ れらの管球それ自身が取り扱い易いという理由の他に, これらの比較的狭い線幅をもった特性 X 線のエネルギ - (Mg Kα 1253.6 eV, Al Kα 1486.7 eV)が光電子ピー クあるいはオージェ電子ピークの元素種の同定を容易に するほど十分大きいからでもある。我々の XPEEM 開発 においては,上記の理由から keV 領域の X 線を使用す ることを念頭におき,具体的には1~6keVの軟X線か ら硬X線の領域にわたるエネルギー領域を使用するこ ととした。

高いエネルギーのX線を使用するもう1つの理由は, 光電子の運動エネルギーを大きくすることによって平均 自由行程を延ばし,試料の最表面の観察に留まらず,よ り深い層からの光電子の寄与を大きくすることによって バルクや界面の観察を行うことを目指しているからであ る。

X線のエネルギーが大きくなった場合に,一般的に光 電子の励起確率が下がるため,高い空間分解能の XPEEMの実現にはより強力なX線源とより明るい電子 光学系が必要になってくる。我々は,SPring-8に物質・ 材料研究機構として専用ビームラインBL15XU:Wide Energy-ranged Beamline for Advanced Materials (WE-BRAM)^{®)を}設置しており,ここにおいて投影型の放射 光励起 XPEEMの開発を進めている。光源としては次に 示すように,最も高輝度なX線源の1つであるアンジ ュレーターを使用している。

放射光の光源には,大別して偏向電磁石と挿入光源が ある。特に挿入光源は高輝度のX線が得られることか ら SPring-8のような第3世代放射光施設では積極的に 利用されている。挿入光源とは,放射光施設の蓄積リン グ中に数 cm 程度の周期で磁石片を並べ,電子又は陽電 子をその磁石列の周期に従って蛇行運動させ,高輝度の X線を得るものである。特に準単色光が得られるアンジ ュレーターと呼ばれる挿入光源は,試料面上で高光束密 度の単色光が必要な XPEEM に最も適した放射光光源で ある。

BL15XUにおける光電子顕微鏡用の光源としては,分 光結晶への熱負荷の少ないヘリカル・アンジュレーター を採用した。アンジュレーターが発生する放射光のエネ ルギー値と輝度の関係を計算した光源特性を Fig.1に示 す。なお,計算には放射光光源計算ソフトウェア SPEC-TRA^{III}を用いた。ヘリカルアンジュレーターは0.5~6 keVのエネルギー領域をカバーしている。なお,図中の 硬X線領域の直線偏光アンジュレーターは,X線結晶 構造解析用に併設されているアンジュレーターである。

アンジュレーター光が準単色であるとは言え,ピーク エネルギー1keVの条件でそのエネルギー幅はFWHM 値で23eV(計算値)もあり,このままでは化学シフト を議論する光電子分光には使えない。そこで結晶分光器 を使って更に単色度を上げる必要がある。我々のビーム ラインでは,結晶分光器としては,1.2~3keVの範囲は YB₆(400)結晶¹²⁾を用い,2.2keV以上はS(111)結晶 を用いている。本ビームラインでは,現時点X線ミラ ーを使用しない条件では,試料面上で10¹⁰~10¹² photons/ sec・mm²程度の光束密度が得られている。この時の結 晶分光器の相対エネルギー分解能はおよそ ΔE/E~10⁻⁴ で,Agの清浄面を本ビームラインの他のXPS 装置で測 定した時の3ds/2 スペクトルの(Ag3ds/2の自然幅を含



Fig. 1 Brilliance of the revolver undulator at SPring-8 BL15XU. This shows the two undulators; one is the helical undulator and the other is the planar undulator which also generates higher order 3rd and 5th photons. Photon energy depends on the magnet gap of 20 150 mm.

む) FWHM 値を絶対エネルギー分解能 ΔE の具体例と して示すと,4.5 keV の光に対して ΔE = 0.74 eV,2.5 keV の光に対して ΔE = 0.49 eV,1.25 keV の光に対して ΔE = 0.39 eV であった¹³)。

3. 電場磁場重畳型の対物レンズ

XPEEM が他の電子顕微鏡技術と比較して空間分解能 の点で不利なのは,光電子の励起確率があまり大きくな いことと,透過電子顕微鏡やLEEM のようにシャープ な回折斑点を形成しないため光電子の検出量を増やそう とすると取り込み角を広げざるを得ないことである。し かし,取り込み角の増大は電子光学系の収差による空間 分解能の低下をもたらしてしまうので,安易に取り込み 角を増やすわけには行かない。

したがって XPEEM においては, 収差係数の小さいす なわち明るい対物レンズを使用することが必須になる。 対物レンズの収差,特に球面収差を良くするために最も 効果的なのが,数+eV以下の運動エネルギーを持つ低 速の光電子を10kVを越す高電圧で一旦加速して後段の 電子光学系に導入するものである。いわゆるカソードレ ンズ⁽³⁾である。実際に紫外光励起の光電子顕微鏡はこの カソードレンズを採用している¹⁴⁾。しかしながら,加速 電圧に対する光電子の初期エネルギーの比率が大きくな ると,球面収差の値が大きくなってしまうため¹⁵⁾, XPEEMにおいて光電子の初期エネルギーが大きくなっ た際に 加速による収差低減効果があまり望めなくなる。 そこで本研究では,光電子の初期エネルギーが大きく なっても収差を悪化させないように,静電場であるカソ ードレンズに磁場によるレンズ作用を加えた電場磁場重 畳型の対物レンズを開発した。その計算例を Fig. 2 に示 す。各種の対物レンズにおいて,光電子の初期エネルギ ーに対する理論空間分解能を示した例である¹⁶)。Cathode lens (electrostatic)と書かれたものが通常の静電型のカ ソードレンズで,ここで加速電圧は10kVを想定してい る。初期エネルギーが 500 eV を越えると,静電型のカ ソードレンズは通常の磁界レンズよりも空間分解能が低 下する。これに対し,カソードレンズの電界に磁界を重 畳させたレンズ (図中 E + B lens)は, keV 領域の初期 エネルギーの光電子に対しても良い空間分解能を示して いる。紫外光励起 PEEM や LEEM や TEM と異なり,高 エネルギーX線励起のXPEEMは電子の初期エネルギ ーの範囲が 100 eV ~ 数 keV と広いため, 広いエネルギ - 範囲で空間分解能の良い電場磁場重畳のカソードレン ズが適していると言える。

本研究において開発した XPEEM 用対物レンズの特長 は次の4点である。

1電場と磁場を重畳させている。

2磁界が試料面上にも張り出している Snorkel 型のレンズ¹⁷⁾となっている。

3低倍率用にサブのレンズを備えている。



Fig. 2 Example of relationship of calculated spatial resolution and initial kinetic energy of photoelectrons for various types of objective lenses. "Magnetic lens" is the objective magnetic lens without any acceleration by electrostatic field. "Cathode lens" is the simple cathode lens without any magnetic field. "E + B lens (E-field on sample)" means the combined objective lens which has the electrostatic field on a sample. "E + B lens (E-field shielded)" means the combined objective which is free from the electrostatic field on sample.

4 外側ボールピースを内側ボールピースと電気的に絶縁している。

1の目的は,前述したようにkeV領域の初期エネル ギーの光電子を低収差で結像するためである。2は極力 収差係数の良好な磁界レンズを採用したいためである。 3は,低倍率の像観察のためである。PEEMに限らず顕 微鏡は,低倍率から高倍率までの広範囲の倍率の像を歪 曲を抑えて扱えることが,実用試料の観察には不可欠で あるため,サブレンズを備えた。4は,試料面上に強電 界を印加する通常のカソードレンズとしての方式だけで なく,試料面上の電界をゼロにして対物レンズ内で電子 を後段加速する方式を選択できるようにするためであ る。以下に詳述する。

一般にカソードレンズは,試料と対物レンズ先端の間 に強電界が印加されているため試料が静電レンズの電極 となってしまい,試料の位置や傾斜にPEEM像が影響 される。また,試料表面に一様な等電位面が形成しにく い厚い絶縁体試料の観察にも適さない。そこで,試料面 上に高電界を印加せずに対物レンズ内で加速するモード が可能な設計とした。なお,このモードはFig.2のE-field shielded と書かれた空間分解能特性を持っており,電場 磁場重畳レンズで試料面上に高電圧を印加するモードと 比べた場合に空間分解能の性能で劣るものの,初期エネ ルギー数百 eV 以上の領域でカソードレンズと比べた場 合には空間分解能の点で優れている。

具体的には Fig. 3 (a) に示すように, まず対物レン ズを外側ポールピースと内側ポールピースとに分離す る。そしてポールピース間の間隙を1mmとして, 電気 的には絶縁させるが,磁気的には両ポールピースがカッ プリングして磁束漏れのほとんど無い磁気回路を形成す るようにした。Fig.3(b)に示すように磁界レンズとし ての収差の向上を図るため, Snorkel 型のポールピース とし,試料側に磁束が洩れるようにした。ただし,磁束 は洩らしても内側ポールピースと外側ポールピースの間 で作られる電界が試料側に極力洩れないように,外側ポ ールピースの先端に非磁性の金属キャップを電場シール ドとして取り付けている。対物レンズ内部において電子 を加速(または減速)する方法としては,ポールピース とは独立した別の電極を設け,この電極とポールピース の間に電圧を印加することが過去に報告されてい る^{18,19)}。しかしながら,この方式では内側ポールピース と外側ポールピースそして加速用電極の3つの電極磁極 が近接することになり,組み付け精度の確保ならびに放 電防止の点で困難が予想されたため, Fig.3(a)の方式 を採用することにした。

電子光学系全体を Fig. 4 に示す。LEEM と PEEM を共



Fig. 3 (a) Schematic figure of the XPEEM objective lens combined with a magnetic immersion lens and a cathode lens. (b) Magnified figure of the XPEEM objective lens under the condition that the sample is free from the electrostatic field and photoelectrons are accelerated between the outer polepiece and the inner one. The diagram shows the magnetic field on axis at 507 AT and the electrostatic potential on axis. The trajectory calculation is done for 1 keV electrons.

に利用できるよう電子銃を備え,LEEM 観察の際にはウ ィーンフィルター方式のビームセパレーター²⁰⁾で電子ビ ームを曲げ試料に電子を照射する。なお,OL1はFig.3 (a)のメインの対物レンズを指し,OL2はサブの対物 レンズを指している。このメインとサブの対物レンズの 励磁電流を変えることによって,試料面上に電場を印加 するモードと印加しないモードのモード切替,高倍率と 低倍率の切り替え等を行う。現時点はエネルギーフィル ターが無い構成であるため,PEEMにおいては放射光の エネルギーを特定の元素の吸収端前後にチューニングを

 Table 1
 Calculation of properties of the combined objective lens according to the electric field on a sample. The calculated properties are the spherical aberration coefficient Cs, the chromatic aberration coefficient Cc and the spatial resolution for 1 keV photoelectrons.

1	1		
	Cs (mm)	Cc (mm)	Resolution (nm)
E-field on sample E-field shielded	1.5 3.0	0.38 1.6	4.2 8.7

し元素コントラストを得る方針である。

光電子の初期エネルギーを1keV,エネルギー幅を1 eVとしたときの,各レンズモードでの収差係数と理論 空間分解能を計算した結果がTable1である。初期エネ ルギー1keVの条件では,試料に電界を印加しないモー ドは,試料に電界を印加するモードに比べて球面収差係 数および理論空間分解能は2倍ほど劣る。ただし,初期 エネルギーが1keVより大きくなればモード間の性能の 差はより小さくなる。したがって,必要とする空間分解 能,試料の材質や表面の形状,放射光のエネルギーの値, イオン銃の使用の有無等の実験条件などによってモード を使い分ける必要があると言える。

装置立ち上げの一例として, Cu 製の 2000 メッシュ (12.7 μm ピッチ)を露光時間 0.03 秒で撮影した LEEM 像を Fig.5 に示す。Fig.5 の右上の図は拡大像で,メッ シュ表面をサンドペーパーを使って軽く荒らした凹凸の コントラストが観察されている。実験条件としては,入 射電子のエネルギーは 200 eV で,対物レンズのモード は試料に電界を印加するモードで,-10 kV が試料に印 加されている。未だ最高倍率での空間分解能の評価まで には至っていないが,少なくとも対物レンズのメインレ ンズとサプレンズを併用して低倍率で歪みの無い φ 0.14 mm の視野が得られることを確認した。

謝辞 辞

本研究の遂行にあたりご助力を頂きました物質・材料 研究機構の二澤宏司博士と木村昌弘博士に深く謝意を表 します。

文献と注

- 1) 岩井秀夫,大岩 烈, P.E. Larson, 工藤正博:表面 科学 16, 592(1995).
- H. Ade, J. Kirz, S.L. Hulbert, E.D. Johnson, E. Anderson and D. Kern: Appl. Phys. Lett. 56, 1841 (1990).
- 3) 藤井岳直, 大藪又茂: 分析化学 44, 943 (1995).
- 4) N.M. Forsyth and P. Coxon: Surf. Interface Anal. 21, 430 (1994).



Fig. 4 Schematic figure of the present XPEEM system. OL1 means the main objective lens and OL2 means the sub objective lens in Fig. 3 (a). Electron gun and the beam splitter are used for the LEEM measurement.



- Fig. 5 LEEM image of the Cu 2000 mesh under the condition. Primary electron energy is 200 eV and the objective lens is used under the condition that 10 kV voltage is applied on the sample. The exposure time is 0.03 s. The magnified image is shown in the upper right.
- G. Beamson, H.Q. Porter and D.W. Turner: Nature 290, 556 (1981).
- S. Jakubith, H.H. Rotermund, W. Engel, A. von Oertzen and G. Ertl: Phys. Rev. Lett. 65, 3013 (1990).
- A.W. Potts, S. Anjum, R.E. Burge, A.D. Tournas and A. Yacoot: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 61, 27 (1992).
- X-ray data booklet section 3 (Lawrence Berkeley National Laboratory).
- 9) 真空紫外光と軟 X 線との境界は明確ではなく,100 eV 程度のエネルギーの光を軟 X 線に含めてしまう 場合もある。

- 10) 吉川英樹, 二澤宏司, 福島 整: SPring-8 利用者情報 5, 33 (2000).
- 11) 田中隆次,北村英男: SPECTRA ver.6.1.
- 12) T. Tanaka, Z.U. Rek, J. Wong and M. Rowen: J. Cryst. Growth **192**, 141 (1998).
- 13) H. Yoshikawa, Y. Kita, K. Watanabe, A. Tanaka, M. Kimura, A. Nisawa, A.M. Vlaicu, N. Yagi, M. Okui, M. Taguchi, R. Oiwa and S. Fukushima: "The Development of the Angle Resolved XPS Equipment at SPring-8 BL15 XU", Proc. Practical Surface Analysis (PSA-01), in Japan (2001).
- 14) "Handbook of Charged Particle Optics", ed. by J. Orloff

(CRC Press, Boca Raton, 1997) Chap. 5.

- 15) E. Bauer: Ultramicroscopy 17, 51 (1985).
- 16) 嘉藤 誠,境 悠治,吉川 英樹,福島 整:学振 マイクロビームアナリシス第 141 委員会 第 93 回研 究会資料 (1998) p. 13.
- 17) 佐藤 頁:電子顕微鏡 30,164 (1995).
- 18) J. Frosien, E. Plies and K. Anger: J. Vac. Sci. Technol. B 7, 1874 (1989).
- 19) H. Rose and D. Preikszas: Optik 92, 31 (1992).
- 20) K. Tsuno: Ultramicroscopy 55, 127 (1994).