

第1章 序論

1-1 本研究の背景と目的

新しい材料を開発する際、色々な角度から材料を観察・分析し、T r y & E r r o rを繰り返しながら目的にあったものを探したり作り出したりして研究を進めていく。研究対象となる材料表面には、元素組成・化学組成、凹凸、結晶構造・原子配列、吸着、触媒などといった様々な性質や現象がある。これらを解明する分析法はたくさんあり、観察する性質や現象によって選択することができる[1-1, 2]。これらの分析法から得られた情報を総合的に検討して初めて材料表面の性質や現象を解明することができる。これらの分析法の中で、古くから用いられ現在では最もポピュラーな分析法の一つにX線光電子分光法(X P S : X-ray Photoelectron Spectroscopy)がある。

X P Sは、物質にX線を照射した時放出される光電子の運動エネルギーを調べることによって、物質表面の元素分析やその結合状態・電子状態を知ることのできる分析法である。この分析法を用いた装置の開発は、1960年代にK. Siegbahnらが化学状態分析の可能性を指摘して以来急速に発展し、現在ではエネルギー分解能が数十m e V程度にまでなっており、表面分析には欠かすことのできない分析法になった。

一方、研究対象であるシリコンデバイスや新素材は、これらを用いた装置やモジュール等の小型化・高性能化に伴い、小型化・高密度化が要求されている。例えば、L S Iの基本素子であるM O Sデバイスでは、ゲート長が0.1 μ mを切るものの動作確認が報告されており[1-3]、これからますます高密度化が進むものと思われる。これらの開発において、その微細部分の観察を研究の対象にすることが多くなってきており、ミクロンからナノといった微小な空間における観察や状態分析を行える装置の必要性が高まっている。

今までの市販の装置では、分析領域は約100 μ m程度と広くマクロな分析しかできなかった。これは、同じように表面分析に用いられている荷電粒子を

プローブとしたオージェ電子分光法（AES：Auger Electron Spectroscopy）や二次イオン質量分析法（SIMS：Secondary Ion Mass Spectroscopy）に比べ、技術的にX線を微小に絞ることが困難だったためである。しかし精密加工技術の進歩により技術的に可能になっており、微小領域での分析ができるような装置の開発が盛んに行われるようになった。そして現在では、約0.1 μm の空間分解能をもった装置が報告されている[1-4, 5]。

しかしながら、これらの装置はX線源に放射光を用いている。放射光は高輝度のX線源として良く用いられているが、電子や陽子を数GeVオーダーまで加速して軌道を曲げるにより発生させるため、施設が大きくまた建設費用が高いのでそのような施設を作るのには限りがある。それに加えて最近はややユーザーも多くなってきており使用に対して時間的制約がある。

そこで我々は、従来の装置のように実験室規模での実験を可能にするため、近年新しいX線源として注目されているレーザープラズマX線源を光源として用いることにした。また、X線光学素子としてウォルターミラーを用いてX線を小さく絞りそれを試料上で走査することにより、微小領域の分析を可能にする装置の開発を行った。本研究では構築した装置の評価を行い、いくつかの試料の観察を行った。

本論文は6つの章から構成されている。本章次節では光電子分光のこれまでの流れと光電子顕微鏡の現状を述べる。第2章では、本研究のキーワードであるXPSとレーザープラズマX線源の基本事項と本研究で用いた装置の位置付けについて述べる。第3章では、本研究で用いた装置の各部分について説明する。第4章では、本装置で得られたX線マイクロビームと装置の性能評価について述べる。第5章ではいくつかの試料を作りその観察を行った実験について述べる。第6章では、本研究の結論を述べる。

1-2 X線光電子分光法の歴史と光電子顕微鏡の現状[1-1, 6, 7, 8, 9]

光電子は1887年にH. R. Herzによって発見された[1-10]。その後この現象を解明するために色々な試みがなされ、1895年のW. K. RöntgenによるX線の発見[1-11]、1897年のJ. J. Thomsonによる電子の発見[1-12]、更に1905年のA. Einsteinによる光電効果の理論発表[1-13]の後押しも受け、次第に解明されるようになった。

1907年にはJ. J. ThomsonのもとにいたP. D. InnesがX線を照射した金属表面からの光電子を磁場で分光したのをはじめ[1-14]、1914年にはE. Rutherfordの協力者H. RobinsonらがInnesの実験を追試する目的でX線光電子分光器を製作した[1-15]。その後も様々な光電子分光器が開発され、1930年ごろには光電子分光の基礎は確立された。

その後もX線管や電子分光器の進歩が着実に進んでいき、1950年代に入って画期的な進展が起こる。1954年にK. Siegbahnらがエネルギー分解能の高い（装置の分解能： $\Delta E/E = 10^{-5}$ オーダー）X線光電子スペクトルを得たのである[1-16, 17]。更に彼らは、内殻準位における化学シフト効果を観察し[1-18]、化学状態分析の可能性を指摘しており[1-19]、それ以来X線光電子分光法の発展に火をつけることになった。

一方、空間的な分解能の向上への試みは、1975年にJ. Cazauxによって初めて計画された[1-20]。そして1977年にC. Hovlandが最初に光電子像を得ることに成功した[1-21]。彼が行った実験装置は、電子ビームをアルミニウムの薄膜と#500メッシュから成る薄膜ターゲットに当て、二重の円筒鏡エネルギー分析器で電子ビームを走査して像を得る方法であった。その後の空間分解能の向上を目指した装置（以下、光電子顕微鏡）は、X線管、X線光学素子、エネルギー分析器の性能の向上や放射光の利用により進歩していった。

光電子顕微鏡の手法は、大きく分けて2種類に分かれる[1-6, 7, 8, 9]。一つは照射するX線の面積を微小にする方法（走査型）で、もう一つはエネルギー分析器で拡大して像を得る方法（結像型）である。

走査型は定量分析に適しており、スリットを用いて照射領域を限ったりX線

光学素子を用いてX線を絞り微小な領域を観察する方法である。スリットを用いる方法は一番簡単な方法で結像型と組み合わせて用いられることがあるが、スリット幅を小さくすると入射X線強度も減少するため実用向きではない。一方、光学素子を用いる方法は光電子の生成領域を微小化するもので、光電子の運動エネルギーに依らず常に一定の分析領域を保てる長所がある。使われている光学素子には、

ウォルターミラー (Wolter Mirror)

楕円ミラー (Ellipsoidal Mirror)

シュワルツシルトミラー (Schwarzschild Mirror)

フレネルゾーンプレート (Fresnel Zone Plate)

湾曲結晶 (Bent Crystal)

などがある。

ウォルターミラーを用いた方法は、本研究がこれに相当する。また、日立のグループは放射光施設 (Photon Factory: Bending Magnet) で150 eVのX線を用いて、一次元方向が0.6 μm のスポットを得ている。また、一次元方向が1.8 μm のスポットを用い全光電子を取り込む方法で0.6 μm のライン&スペースパターンのプロファイルを得ている[1-22]。

楕円ミラーを用いたところでは、Hamburg大学のグループが放射光施設 (HASYLAB: Wiggler) で160 eVのX線を用いて、空間分解能が2.5 μm 、エネルギー分解能が1.5 eV (Si 2p) の光電子像を得ている[1-23]。また、Lund大学のグループは放射光施設 (MAX-LAB: Undulator) で117 eVの真空紫外線を用いて、空間分解能が1 μm 強、エネルギー分解能が約0.8 eV (Au 4f_{7/2}) の光電子像を得ている[1-24]。

シュワルツシルトミラーを用いたところでは、Wisconsin-Madison大学のグループが放射光施設 (Wisconsin Synchrotron Radiation Center: Undulator) を用いて、ビームサイズが95 nm、エネルギー分解能が290

m e V (Fermi Edge of Cr) の光電子像を得ている[1-4]。

フレネルゾーンプレートを用いたところでは、New York 州立大学 Stony Brook 校のグループが放射光施設 (National Synchrotron Light Source: Undulator) で 667 e V の X 線を用いて、空間分解能が $120 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$ 、エネルギー分解能が約 4 e V の光電子像を得ている[1-5]。

湾曲結晶を用いたものは、X 線源の単色化と集光を同時に行うことができ、市販の装置に広く用いられている。現状の湾曲結晶の加工精度から $100 \mu\text{m}$ 程度の集光が限度だが、照射面積を制限することで約 $50 \mu\text{m}$ の分解能を得ているところもある[1-8]。

その外に、本節始めに述べた Cazaux らのグループが電子線を試料の付いた薄膜ターゲットに照射して光電子を発生させる装置では、Al K α 線を用いて、空間分解能が $20 \mu\text{m}$ 、エネルギー分解能が 4 e V (C 1 s) の光電子像を得ている[1-25]。

一方結像型ではリアルタイムで広い視野の光電子像を得ることができ、電場や磁場を用いて発生した光電子のエネルギーを選択し、像を拡大して観察できる特徴を持っている。

電場を用いた方法では、発生した光電子を電子レンズで拡大して高分解能を得るもので、Wisconsin-Milwaukee 大学のグループが放射光施設 (Wisconsin Synchrotron Radiation Center : Bending Magnet) を用いて空間分解能が $1 \mu\text{m}$ の分解能を得ている[1-26]。また、VG Scientific LTD. のグループは、X 線源に Mg K α 線を用いて、 $10 \mu\text{m}$ の空間分解能を得ている[1-27]。なお、この装置を用いた実験が報告されており、このときのエネルギー分解能は 0.98 eV (Ag $3d_{3/2}$) であった[1-28]。

磁場を用いるものには、強磁場中に試料を置き磁場中を電子が磁力線に沿って螺旋運動をする (サイクロトロン運動) ことを利用して拡大投影像を得る方法である。この方法では、Stanford Synchrotron Radiation Laboratory のグループが 130 e V の X 線を用い、運動エネルギー 4 e V の光電子像で約 $3 \mu\text{m}$ の分解能を得ている[1-29]。

参考文献

- [1-1] D. Briggs and M. P. Seah 編、合志陽一 志水隆一 監訳、表面分析研究会 訳：表面分析 -基礎と応用- (アグネ承風社、1990)。
- [1-2] 大西孝治 堀池靖浩 吉原一紘 編 : 固体表面分析 (講談社、1995)。
- [1-3] 山下吉雄 : 応用物理 **64** (1995) 1111.
- [1-4] W. Ng, A. K. Ray-Chaudhuri, S. Liang, S. Singh, H. Solak, J. Welnak, F. Cerrina, G. Margaritondo, J.H. Underwood, J.B. Kortright and R. C. C. Perera : Nucl. Instrum. Methods, **A347** (1994) 422.
- [1-5] H. Ade, C.-H. Ko and E. Anderson : Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 1040.
- [1-6] J. G. Jenkin, R. C. G. Leckey and J. Liesegang : J. Electron Spectrosc. **12** (1977) 1.
- [1-7] R. L. Chaney : Surface and Interface Anal. **10** (1987) 36.
- [1-8] 伊藤 秋男 : 表面科学 **15** (1994) 16.
- [1-9] A. K. Ray-Chaudhuri and F. Cerrina : Nucl. Instr. Meth. Phys. Res **B87** (1994) 104.
- [1-10] H. R. Herz : Ann. Phys. Chemie **31** (1887) 983.
- [1-11] W. K. Röntgen : Sitzungsber. d. Würzburger Phys. -Medicin. Gesell. (1895).
Translated by Arthur Stanton in Nature **53** (1896) 274.
- [1-12] J. J. Thomson : Phil. Mag. **44** (1897) 293.
- [1-13] A. Einstein : Ann. Phys. **17** (1905) 132.
- [1-14] P. D. Innes : Proc. Roy. Soc. Ser. A **79** (1907) 442.
- [1-15] H. Robinson and W. F. Rawlinson : Phil. Mag. **28** (1914) 277.

- [1-16] K. Siegbahn : Proceedings of the 1954 Glasgow Conference on Nuclear and Meson Physics (Pergamon, London), (1955) 168.
- [1-17] K. Siegbahn and K. Edvarson : Nucl. Phys. **1** (1996) 137.
- [1-18] K. Siegbahn, C. Nording and E. Sokolowski : H. J. Lipkin (eds.), Proceedings Rehovoth Conference on Nuclear Structure (North-Holland, Amsterdam), (1958) 291.
- [1-19] K. Siegbahn, C.N. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bermark, S.E. Karlsson, I. Lindgren and B. Lindberg : ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy (Almqvist and Wiksells, Uppsala), (1967).
- [1-20] J. Cazaux : Rev. Phys. Appl. **10** (1975) 263.
- [1-21] C. Hovland : Appl. Phys. Lett. **30** (1977) 264.
- [1-22] K. Ninomiya and M. Hasegawa : J. Vac. Sci. Technol. A **13** (1995) 1224.
- [1-23] I. Storjohann, C. Kunz, A. Moewes and J. Voß : Inst. Phys. Conf. Ser. **130** (1993) 587.
- [1-24] U. Johansson, R. Nyholm, C. Törnevik and A. Flodström : Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 1398.
- [1-25] A.G. Nassiopoulos, D. Gramari and J. Cazaux : Sur. Sci. Instrum. **59** (1983) 247.
- [1-26] B.P. Tonner and G.R. Harp : Rev. Sci. Instrum. **59** (1988) 853.
- [1-27] P. Coxon, J. Krizek, M. Humpherson and I.R.M. Wardell : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **52** (1990) 821.
- [1-28] M. Kinzler, M. Grunze, N. Blank, H. Schenkel and I. Scheffler : J. Vac. Sci. Technol. A **10** (1992) 2691.
- [1-29] C. Kim, P. Pianetta and M.A. Kelly : Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 3159.