

第4章 X線マイクロビームと装置の性能評価

本装置では集光素子としてウォルターミラーを用いている。ウォルターミラーは結像素子であるため、試料面上におけるビームの大きさは分光器で単色化するために用いたピンホールの径によって決まり、その大きさは幾何光学的にはピンホールの径の $1/3$ 2倍の大きさになる。本章では、まずピンホールの大きさをいくつか変えて得られたX線マイクロビームの評価について述べる。そして、得られたスポットを用いて、光電子の検出を行い装置の評価を行った。

4-1 X線マイクロビームの評価

本研究では、微小領域の観察を行うためにX線を絞り微小なスポットを作る。分光器のピンホールの大きさを小さくしていけばより小さいスポットが得られる訳であるが、ピンホールの大きさを小さくすると、X線の光子数も減少するため発生する光電子の数も減少する。この節では、ビームの大きさを調べると共に、試料面上に集まる光子数の見積もりを行った。

4-1-1 評価方法

X線マイクロビームの評価にあたり、図3-1の試料ステージ上にX線の検出媒体である乾板を置き露光することによってスポットを得た。この時試料面上で最も小さなスポットを得るために、試料ステージをウォルターミラーの光軸に沿って動かした。また、適切な露光が得られるようレーザーの照射数を幾つか変えて露光した。得られたスポットからそのプロファイルをとって大きさを調べ、黒化度から試料面上におけるX線のフォトン数を見積もった。乾板には原子核乾板（富士フィルム製）とHOLOTEST 10E75（Agfa-Gevaert製）を用いた。これらの乾板の分解能はそれぞれ約 $1\mu\text{m}$ [4-1]、 $0.36\mu\text{m}$ [4-2]である。

一方、ピンホールは $\phi 500\mu\text{m}$ 、 $\phi 200\mu\text{m}$ 、 $\phi 100\mu\text{m}$ 、 $\phi 50$

μm の4種類の大きさのものを用いて行った。これらのピンホールによって得られる理論的なスポットの大きさは、それぞれ $15.6\mu\text{m}$ 、 $6.3\mu\text{m}$ 、 $3.1\mu\text{m}$ 、 $1.6\mu\text{m}$ と見込まれる。そのため、使用する乾板は $\phi 500\mu\text{m}$ の時は原子核乾板を、それ以外の時にはHOLOTESTを用いた。

4-1-2 実験結果

ピンホールの大きさが、 $\phi 500\mu\text{m}$ 、 $\phi 200\mu\text{m}$ 、 $\phi 100\mu\text{m}$ 、 $\phi 50\mu\text{m}$ の時のスポットの写真と横方向のプロファイルをそれぞれ図4-1、図4-2、図4-3、図4-4に示す。また、得られた各スポットの大きさと式(3-2)、(3-3)から求めた分光器の波長分解能を表4-1にまとめた。ここで、 $\phi 500\mu\text{m}$ 、 $\phi 200\mu\text{m}$ のピンホールの時のスポットは、乾板がウォルターミラーの光軸に対して 45° 傾いているため縦長になっており、 $\phi 100\mu\text{m}$ 、 $\phi 50\mu\text{m}$ の時は軸に対して垂直に乾板を置いた。

表4-1 各ピンホール使用時に対するスポットの大きさ

Pinhole size [μm]	500	200	100	50
Spot size [μm]	24.0	9.0	4.9	2.0
Pulse number	1	2	4	6
$\Delta\lambda$ [nm]	0.22	0.09	0.04	0.02
(ΔE [eV])	(9.7)	(3.9)	(1.9)	(1.0)

これらの大きさは、縮小率から計算した幾何学的な大きさより大きくなっている。また、4種類とも周辺部分に裾野を引いた様なスポットになっている。ピンホールの大きさが $\phi 500\mu\text{m}$ 、 $\phi 200\mu\text{m}$ の時は周辺部分が全体的に薄っすらと露光されており、また $\phi 100\mu\text{m}$ 、 $\phi 50\mu\text{m}$ の時は周りの露光部分に分布があり、 $\phi 100\mu\text{m}$ では蝶の羽のような形に、 $\phi 50\mu\text{m}$ では放



40 μm

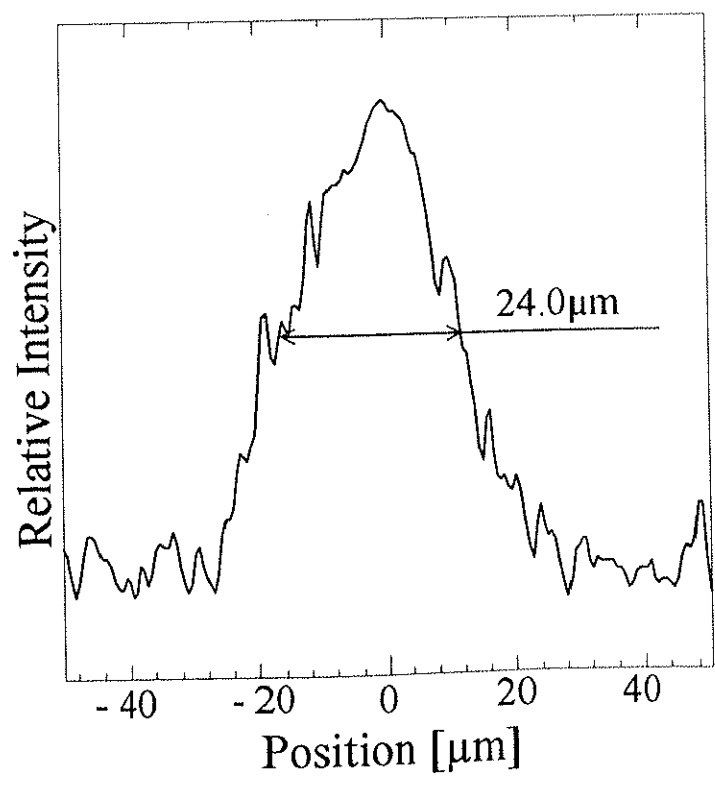


図 4 - 1 ピンホールの大きさが $\phi 500 \mu\text{m}$ の時の
スポットの写真とそのプロファイル

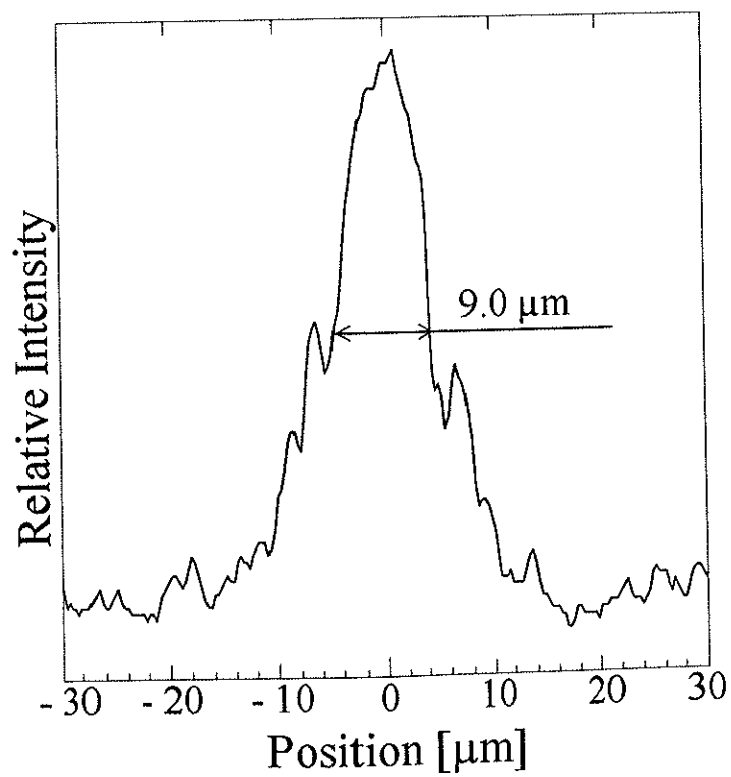
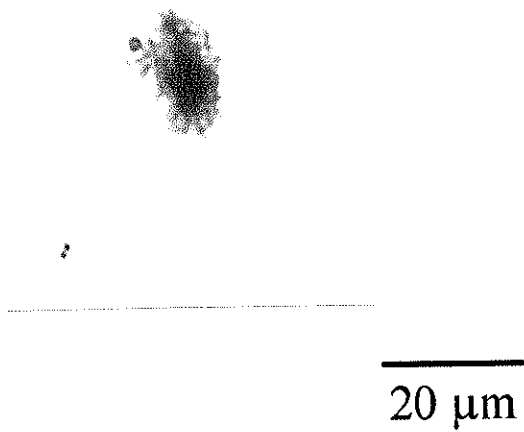


図4-2 ピンホールが大きさがφ200 μmの時の
スポットの写真とそのプロファイル

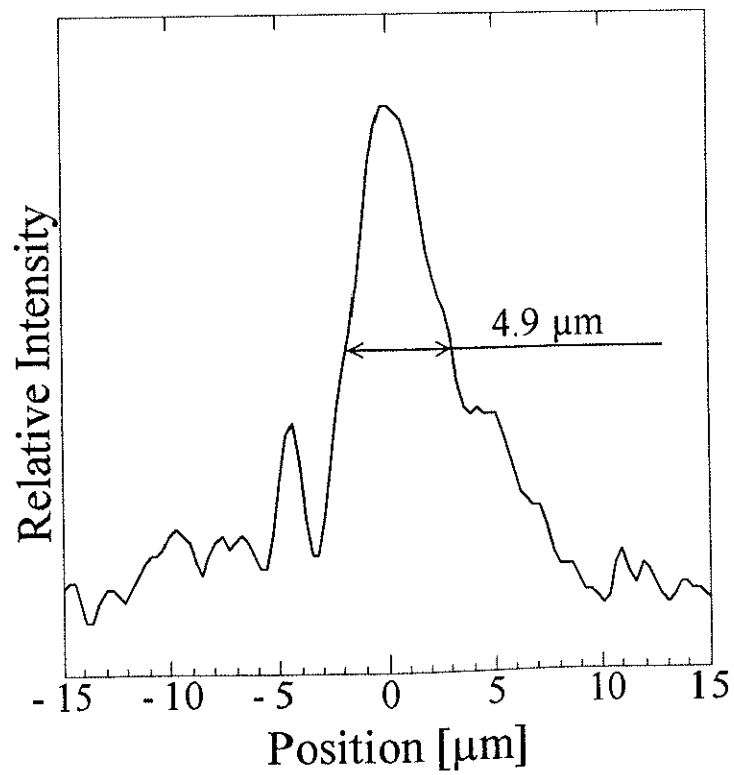
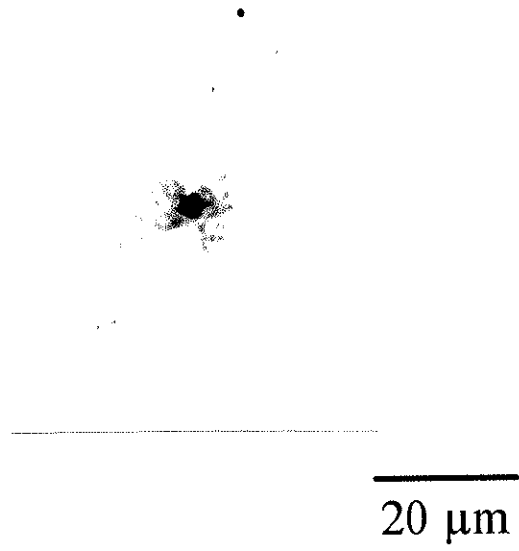


図4-3 ピンホールが大きさが $\phi 100 \mu\text{m}$ の時の
スポットの写真とそのプロファイル

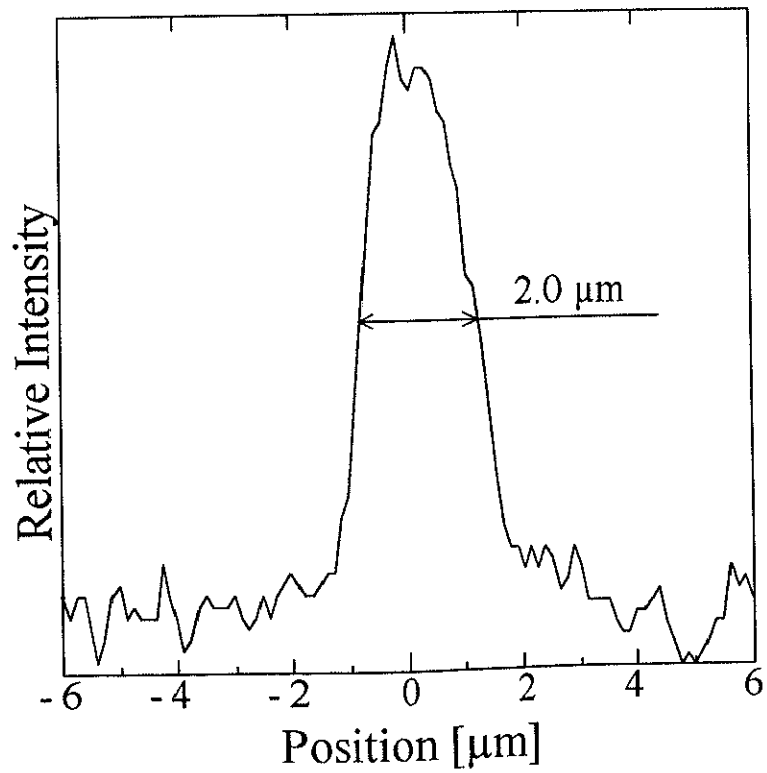
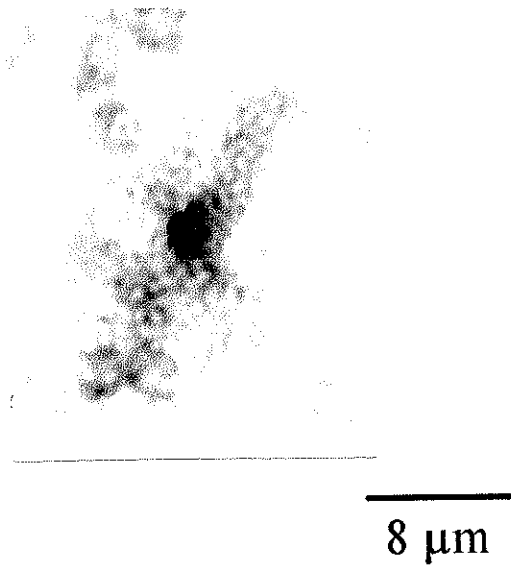


図 4 - 4 ピンホールが大きさが $\phi 50 \mu\text{m}$ の時の
スポットの写真とそのプロファイル

射線状になっている。

4-1-3 X線マイクロスポットに関する考察

(A) ビームの大きさについて

スポットの大きさが幾何光学的な縮小率により見込まれる大きさよりどれも大きくなっている原因としては、ウォルターミラーの反射面の表面形状が理想的な回転楕円面・回転双曲面の面との間に誤差がある点が挙げられる。ウォルターミラーは反射を利用しているため、反射面が理想的な面ならば幾何光学的には一点から出た光は一点に集まる。しかし、反射面が理想面からずれると一点から出た光は一点に集まらず広がりを持つ。それが、周辺に裾野としてスポットに出てくるためスポットが理想より大きくなるものと考えられる。本研究で用いたウォルターミラーの表面形状の理想面からの誤差を示したものを図4-5 [3-7]に示す。これを見ると特に楕円面と双曲面の境界部分(intersection)で大きな誤差が見られる。

さらに、分光器のピンホールを通った光の性質にもスポットを大きくする要因がある。それはピンホールを通った光に方向性の分布がありその分布が反射する角度を微妙に変えるため、集光点上でばらつきが生じスポットを大きくする。しかしながら、これはピンホールの大きさを小さくすれば、影響は小さくでき、 $\phi 50 \mu\text{m}$ と $\phi 500 \mu\text{m}$ のピンホールの時のスポットから中心部分に対する周辺部分の裾野の強度が小さくなっていることで推測できる。

そして、このスポットのプロファイルの10%–90%の立ち上がりは $0.78 \mu\text{m}$ 、 $1.3 \mu\text{m}$ と見積もられ、このことからサブミクロンオーダーのスポットが期待できる。

(B) 光子数の見積もり

乾板の黒化度から試料面上でのスポット内の光子数の見積もりをする。フィルムの感度はX線の光子数に比例せず独特の感度曲線を持っている。しかし今回はこの感度曲線を得ていないため、代わりに図3-11で示したミニコピー

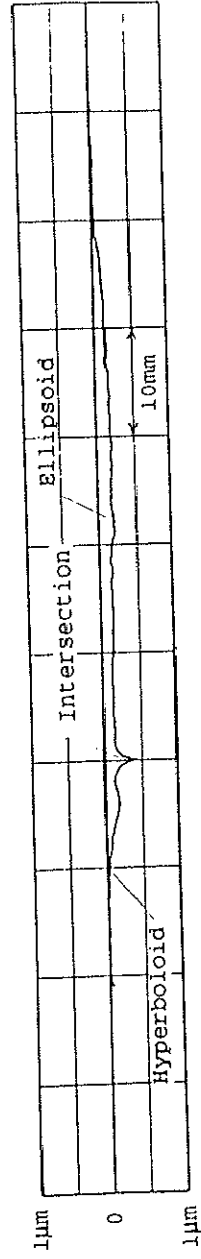


図 4-5 ウォルターミラーの表面形状誤差 [3-7]

フィルムのCK α 線で得た感度曲線を参考にして光子数を見積もった。これを用いた理由としては、経験的にCK α 線を用いた時のミニコピーフィルムの感度と5.24nmのX線を用いた時の原子核乾板の感度がほぼ等しく、またHOLOTESTの感度の三倍にほぼ等しいためである[4-1]。

以上の点から見積もった結果、1パルス当たりの光子数は以下に示す表の様になった。

表4-2 各ピンホールの大きさに対する1パルス当たりのフォトン数

Pinhole size [μm]	Spot Size [μm]	X-ray photon flux [photons/pulse/spot area]
500	24.0	約 10^5
200	9.0	約 5×10^3
100	4.9	約 10^3
50	2.0	約 5×10^2

4-2 装置の性能評価

装置の性能を見るうえで目安となる項目として、第一に本研究の目的が微小領域における観察を行うことであることから空間分解能がある。第二はXPSの本質であるエネルギー分解能である。これらは、X線の強度によって大きく左右される。つまり、X線強度が高いと式(2-4)から分かるようにそれだけ光電子数が増すためエネルギー分解能を上げて実験することが可能になり、またより小さなピンホールを分光器にセットして小さなスポットを作る余裕がでてくるからである。本節ではまず、光電子検出の実験が可能なスポット径を特定し、そのスポットを用いて空間分解能及びエネルギー分解能を求めることで装置の性能の評価を行った。

4-2-1 サンプルの作製

この実験では、シリコン及び金からなる試料を用いた。シリコンや金は共にXPSの実験では良く用いられる元素である。シリコンは半導体デバイスに使われているため研究対象として最もポピュラーな元素であり、金は酸化しにくい安定した元素としてエネルギー分析器のキャリブレーションに使われる。シリコンと金の光イオン化断面積を、それぞれ図2-6、図4-6[2-6]に示す。本装置では前述のとおり5.24 nm ($h\nu = 236.4 \text{ eV}$)の軟X線を用いており、この波長ではSi 2p、Au 4f軌道からの光電子が最も多く発生する。そこで本実験ではこの2種類の電子状態を用いて装置の評価を行った。またこの軟X線の侵入深さは、X線の強度が $1/e$ (36.8%)になる距離で定義するとそれぞれ約79 nm、38 nmとなり、試料が45°傾いているため実際は約56 nm、27 nmの深さになる。

シリコンは表面が酸化されたシリコンウェハを用い、試料ステージにセットする前にアセトン中で超音波洗浄をした。金はシリコンウェハ上に蒸着したものをを用いた。金の蒸着には熱放射型の蒸着装置を用い、バスケットに金線を付け $2 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ の真空中で蒸着した。金の厚さは、約25 nmである。蒸着した金は試料ステージにセットする時蒸着装置から一旦出すため、数

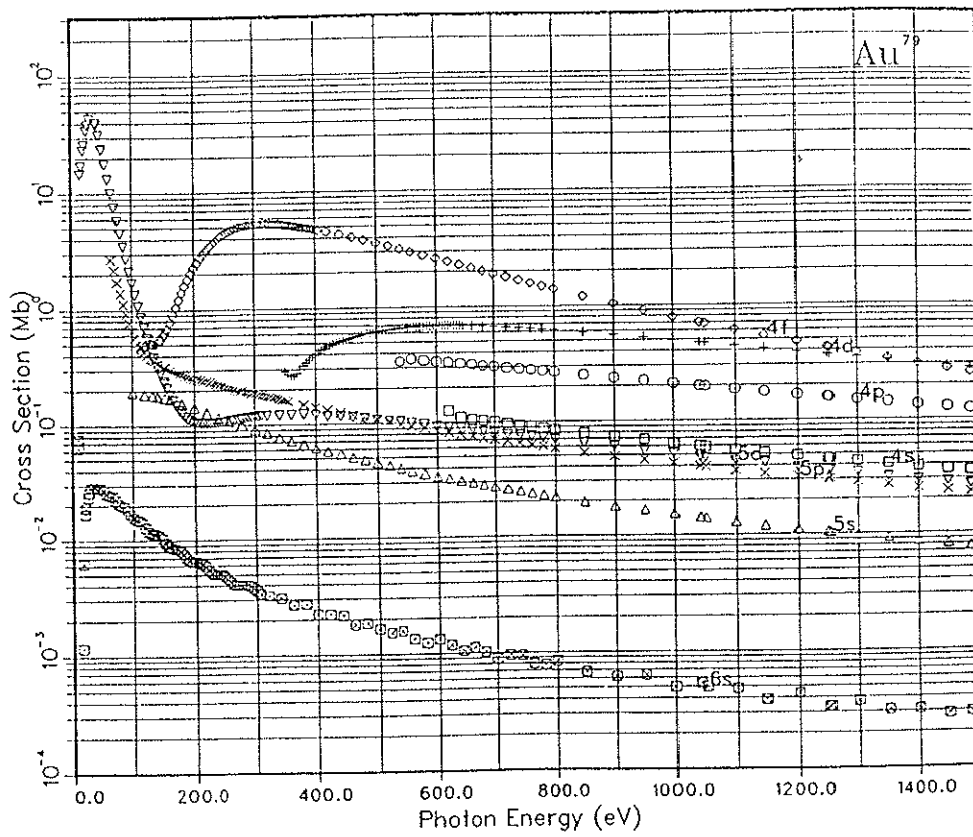


図4-6 金の光イオン化断面積 [2-6]

分間大気に出された状態のものを用いた。

4-2-2 MCPのノイズについて

信号をとるにあたり、ノイズをなるべく小さくする必要がある。この装置においてノイズの発生源になり得るものとしては、レーザーの発振器から出る電磁波による電磁誘導や検出器のMCPによるものがある。この内レーザーによるノイズは、検出器からプリアンプまでのケーブルにアルミ箔を巻き付けることで解決した。しかしながら、MCPによるノイズは残ってしまう。これはチャンバー内の残留ガスがイオン化して衝突した時に電子が発生するためである。

この装置におけるMCPからのノイズを各チャンネルごとのカウント数と20個のチャンネルの総和に注目して調べた。測定はエネルギー固定モードで行い、60秒間積算した。これを10回繰り返してその平均と標準偏差を各チャンネル及び20個のチャンネルの総和について求めた。その結果を表4-3に示す。

まず各チャンネルのデータを見ると、5ch、10ch、20chが特に感度が高く、そして1~10chの10個のチャンネルの方が11~20chの方より感度の高いチャンネルが集まっている。また、ばらつきを見てもこの傾向が見られ、特に10chは感度、ばらつき共に一番高くなっている。よって実験を行う時には、一つのチャンネルのみをデータとして取り出さずに、複数個又は20個全てのチャンネルのカウント数を足し合わせて用いることにした。

次に20個のチャンネルのカウント数を総和したデータについて見る。平均値を60で割った値は、エネルギー走査モードにおけるMCPのノイズレベルに相当し、それぞれ3.92 [counts/sec.] (3.0 kV)、4.99 [counts/sec.] (3.2 kV)である。その時のばらつきは標準偏差を60で割った値に相当し、それぞれ0.43 [counts/sec.] (3.0 kV)、0.63 [counts/sec.] (3.2 kV)であった。

MCPの電圧[kV]	3. 0		3. 2	
channel	平均	標準偏差	平均	標準偏差
1ch[counts/ch]	12.6	3.38	15.4	2.11
2ch	13.2	3.34	16.0	3.82
3ch	10.5	2.50	14.0	2.90
4ch	13.5	3.50	15.1	3.75
5ch	14.0	3.19	16.6	2.91
6ch	12.5	4.20	16.9	2.81
7ch	12.9	5.59	14.9	4.78
8ch	11.3	2.41	15.2	4.92
9ch	11.0	2.37	15.3	5.00
10ch	13.8	4.42	18.2	5.93
11ch	10.3	3.23	13.9	4.53
12ch	10.7	1.85	12.8	2.71
13ch	9.6	2.15	12.6	4.25
14ch	11.6	2.50	14.4	3.20
15ch	11.8	3.57	14.0	3.44
16ch	11.5	1.96	13.5	2.77
17ch	10.6	2.33	14.2	2.99
18ch	10.2	2.14	12.8	3.49
19ch	11.1	1.64	14.8	3.84
20ch	12.9	1.58	19.0	2.57
total[counts/20ch]	235.6	25.29	299.6	37.60

表4-3 MCPからのノイズの平均値と標準偏差

4-2-3 スポットの大きさによる光電子の信号の様子

スポット径を小さくするとX線のフォトン数は減少し、それに伴い光電子の発生数も減少する。検出される光電子数が減少すると、S/N比が悪くなるためエネルギー分析器のエネルギー分解能を悪くして、検出される光電子数を増やさなければいけなくなる。しかし、あまりエネルギー分解能を悪くすると元素の特定や化学シフトなどの情報が得られなくなる。したがって、これらの情報が得られる収量がどのくらいの大きさのX線スポットで可能かを調べる必要がある。そこでここでは、各スポットの大きさに対してAu 4fの信号をとり、4f_{7/2}、4f_{5/2}の二つのピークが分解しているかどうかを目安にして調べた。

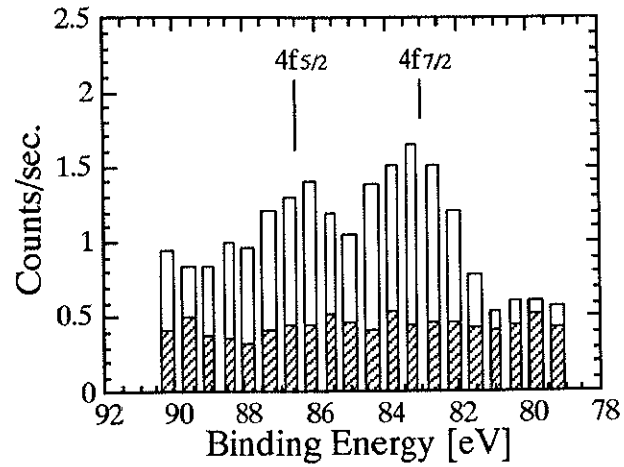
ピンホールの大きさがφ200μm、φ100μm、φ50μmの時のAu 4fのスペクトルをそれぞれ図4-7(A)、(B)、(C)に示す。これらのスペクトルはエネルギー固定モードで測定したもので、横軸が光電子の結合エネルギー、縦軸は単位時間当たりのカウント数であり、金のスペクトルと一緒にMCPからのノイズも示す。また、各スペクトルを得た時の条件を以下に示す。

表4-4 各スペクトルの測定時における条件

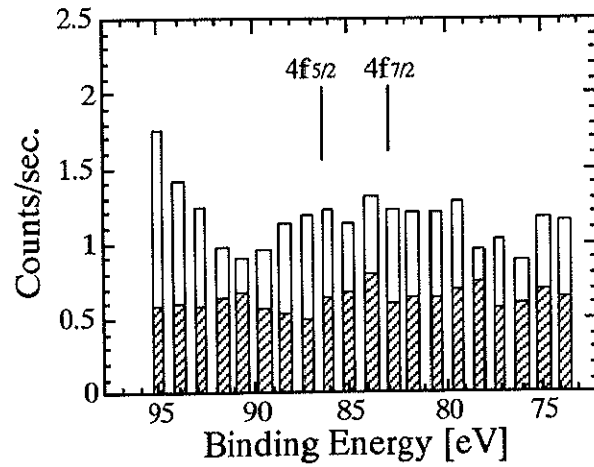
Pinhole Size [μm]	200	100	50
パスエネルギー [eV]	7.2	14.0	12.0
エネルギー分解幅 [eV]	2.7	8.2	7.0
積算時間 [sec]	60	150	60
MCP電圧 [kV]	3.2	3.0	3.2
入射スリットの幅 [mm]	6	10	10

ピンホールの大きさがφ50μmの時つまり2μmのスポットの時は、光量

(A) Pinhole : $\phi 200 \mu\text{m}$



(B) Pinhole : $\phi 100 \mu\text{m}$



(C) Pinhole : $\phi 50 \mu\text{m}$

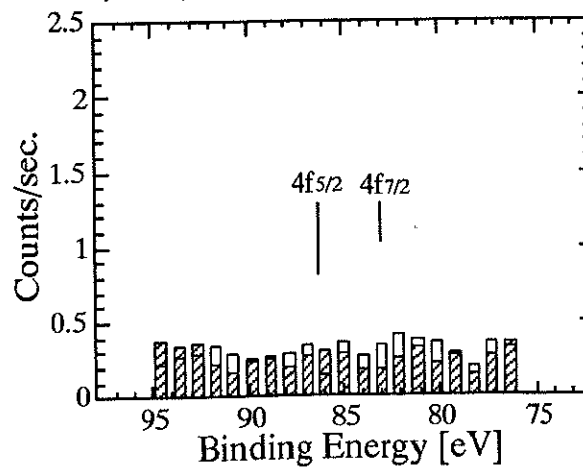


図 4 - 7 各ピンホールを用いた時の Au 4 f 光電子スペクトル

{ : Gold Signal
 : MCP Noise

不足のため光電子を検出することができず、分析器のエネルギー分解幅を大きくしてもMCPのノイズとほぼ同じ信号しか得られなかった。また、ピンホールの大きさが $\phi 100 \mu\text{m}$ の時つまり $5 \mu\text{m}$ のスポットの時も、Au 4f軌道の光電子が分析器の分解幅を最大にしてやっと検出できる状態で、エネルギー分解能が悪いため2つのピークを得ることができなかった。一方、ピンホールの大きさが $\phi 200 \mu\text{m}$ の時つまり $9 \mu\text{m}$ のスポットの時には、Au 4fの2つのピークを得られるだけのエネルギー分解能をもったX線の光量があった。そこで装置の分解能評価を行うに当たり、ピンホールの大きさを $\phi 200 \mu\text{m}$ にして評価を行った。

4-2-4 エネルギー分解能

装置のエネルギー分解能を調べるために、Au 4f軌道の光電子スペクトルを測定した。測定時の測定条件を以下に示す。

表4-5 Au 4f ピーク測定時の測定条件

測定モード	エネルギー走査型
パスエネルギー [eV]	50
測定範囲 (結合エネルギー) [eV]	100~70
sweep回数	100
MCP電圧 [kV]	3.0
入射スリットの幅 [mm]	6

得られた金のスペクトルを図4-8に示す。二つに分離したピークを得ることができた。しかし完全に分離されていないため、ここでは波形分離処理を行った。この結果得られたピークのデータを表4-6に示す。

4f_{7/2}の半値幅をエネルギー分解能と定義すると、エネルギー分解能は約

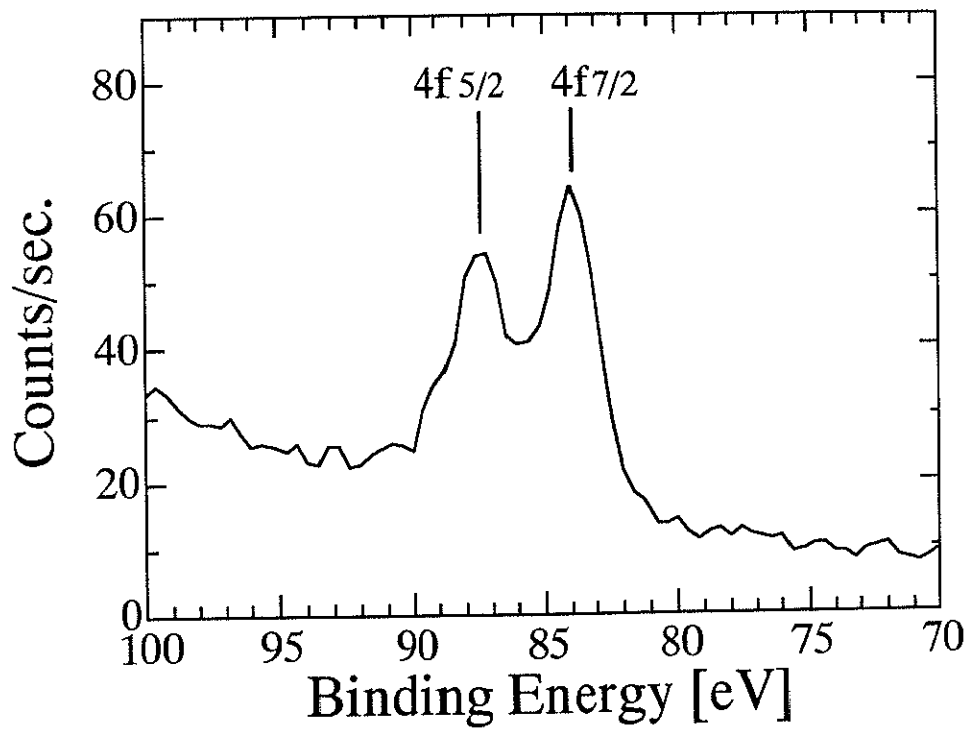


図 4 - 8 Au 4 f 光電子のスペクトル

2. 3 eVであった。

表4-6 波形分離処理によって得られたAu 4fピークのデータ

	4f _{5/2}	4f _{7/2}
Peak Energy [eV]	87.4	83.9
FWHM [eV]	2.83	2.34
Area [%]	47.8	52.2

4-2-5 空間分解能

装置の空間分解能を調べるために、断面がV字になるようにシリコンウェハーを折りその上に金を蒸着したものを試料として用いた。そして、そのエッジ部分を集光点上で一次元方向に走査し、そのエッジプロファイルから空間分解能を求めた。またこの時もエッジをウォルターミラーの光軸方向に動かし、最も小さくなるスポットを探した。各測定点における測定条件は、以下の通りである。

表4-7 エッジ走査時の測定条件

測定モード	エネルギー固定型
パスエネルギー [eV]	72
測定範囲 (結合エネルギー) [eV]	85 (79.2~90.2)
積算時間 [sec]	100
MCP電圧 [kV]	3.0
入射スリットの幅 [mm]	6

プロファイルはAu 4fの光電子でMCPの20個のチャンネルで得られる

カウント数を足し合わせた数値をプロットした。エッジの走査間隔は $2\ \mu\text{m}$ である。

まず、4-1節で得られたスポットの写真をデジタル化してシミュレーションを行い、得られるエッジプロファイルの見積もりを行った。スポットとエッジとのコンボリューションを行った結果を図4-9に示す。このプロファイルにおいて、エッジの立ち上がりの10%-90%をとると約 $12\ \mu\text{m}$ であった。

次に実験結果を図4-10に示す。ここでは、光軸上の4つの点におけるエッジのプロファイルを示している。図に示されたドットが生データで、実線はSavitzky-Golay法[4-3]を用いてスムージングしたものである。点Cで立ち上がりの良い部分が得られた。この点において、立ち上がりの25%-75%及び10%-90%をとるとそれぞれ約 $6.5\ \mu\text{m}$ 、約 $13.5\ \mu\text{m}$ であった。これはほぼシミュレーションの結果に等しい。また、これらのプロファイルからスポットの大きさを見積もるために、先程のSavitzky-Golay法を用いて図4-10の各プロファイルの微分を取った。その結果を図4-11に示す。これらを見ると点Cで約 $9.4\ \mu\text{m}$ のスポットが得られている。これは、4-1節で乾板から得られたプロファイルとほぼ等しい。これらの結果から空間分解能はスポットの大きさにほぼ等しく約 $9.4\ \mu\text{m}$ であると見積もられる。

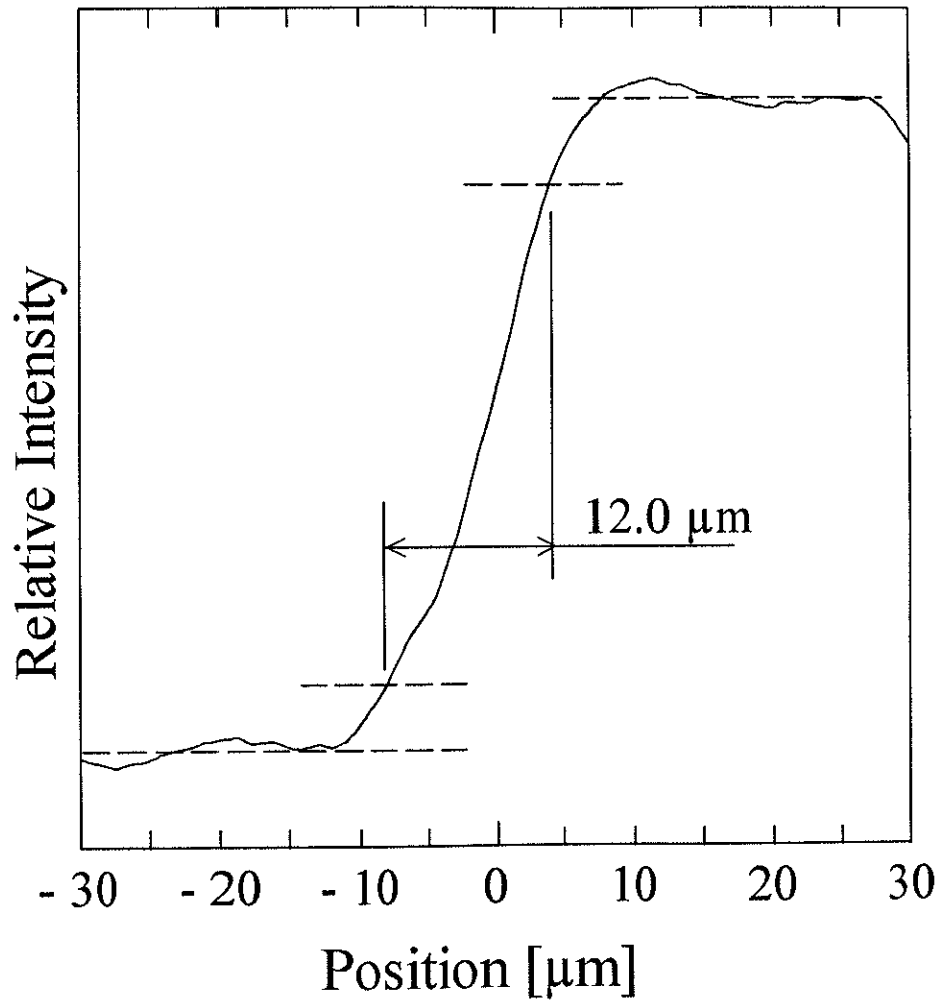


図 4 - 9 エッジプロファイルのシミュレーション結果

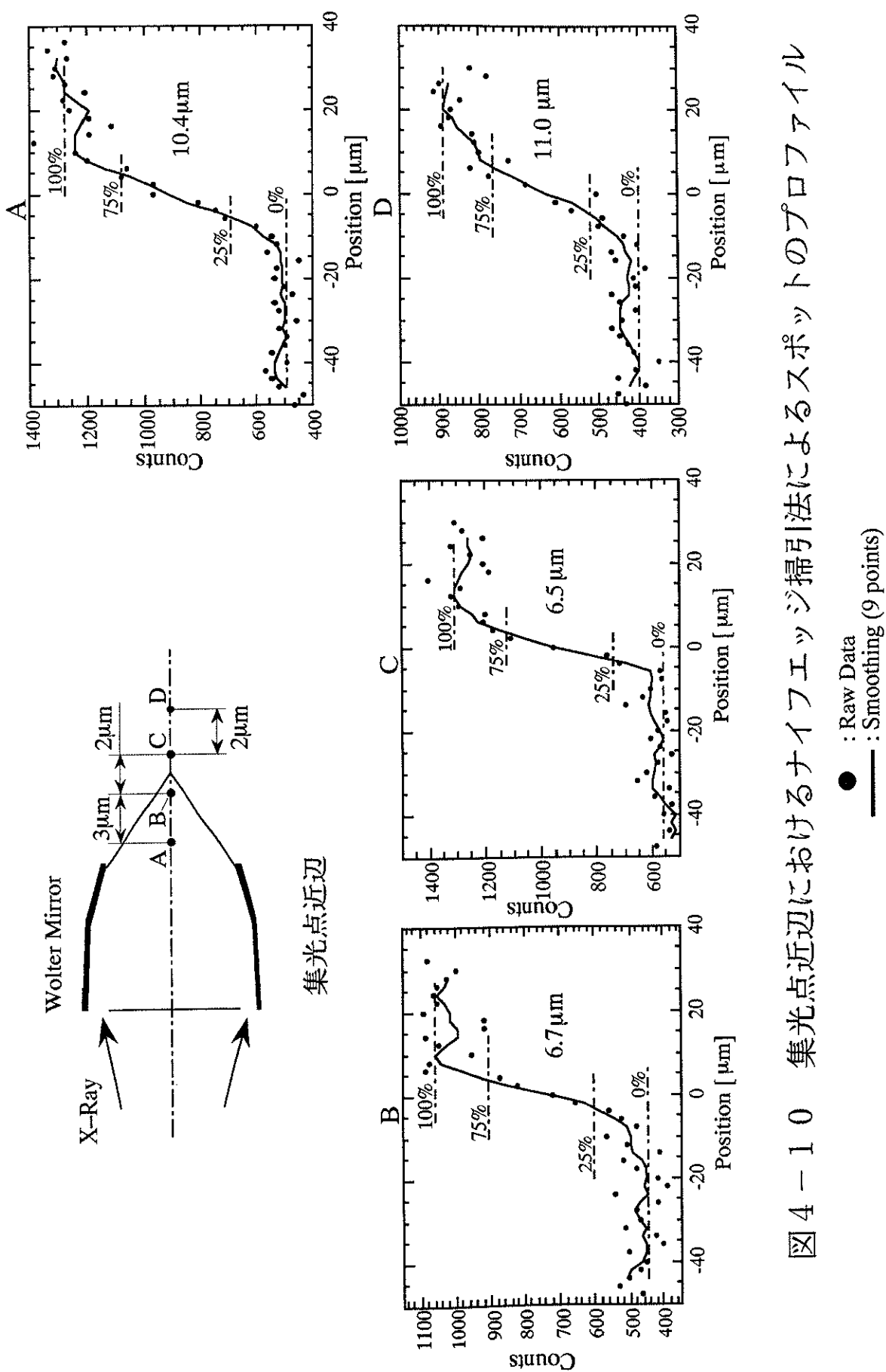


図 4-10 集光点近辺におけるナイフエッジ掃引法によるスポットのプロファイル

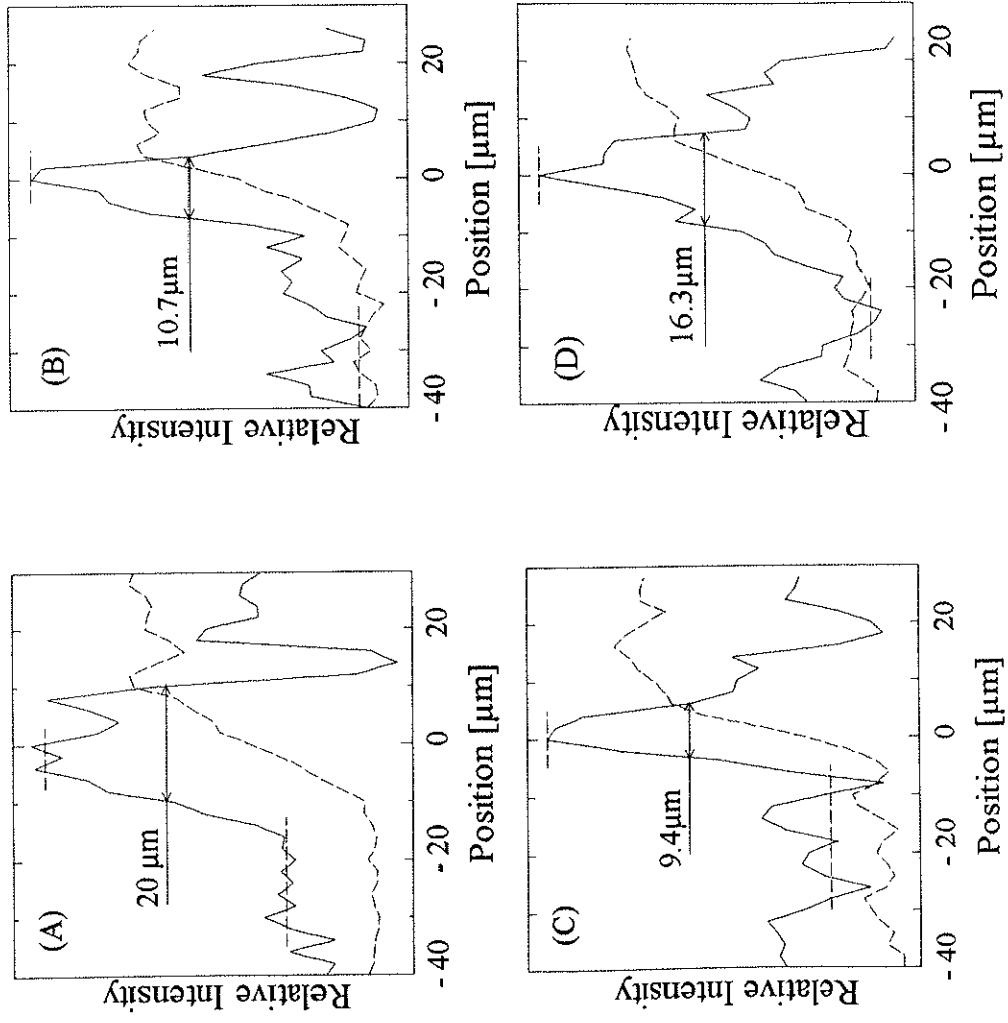


図4-1-1 エッジプロファイルを微分して得られたスポットのプロファイル

参考文献

- [4-1] 尾形太郎氏 私信.
- [4-2] フィルムデータブック (写真工業出版社).
- [4-3] A. Savitzky and M. J. E. Golay : Anal. Chem. **36** (1964) 1627.