

博士学位論文

実験室用硬 X 線光電子分光装置の開発

2012 年 1 月

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 凝縮系物性学研究室

小島 雅明

実験室硬 X 線光電子分光装置の開発とその応用

目次

1.	序言	1
1.1	光電子分光法の原理	1
1.2	硬 X 線光電子分光法の特徴	4
1.3	本研究の目的・意義	5
1.4	参考文献	8
2.	走査型集束単色化 X 線源の開発	10
2.1	単色 X 線源の原理	10
2.2	走査型集束単色化 X 線源の概略・検討	13
2.3	走査型集束単色化 CrK _α X 線源の特徴	18
2.4	参考文献	23
3.	広取込み立体角対物レンズの開発	24
3.1	広取込み立体角対物レンズの概要	24
3.2	広取込み立体角対物レンズの検討・評価	29
3.3	参考文献	45
4.	実験室用 HAXPES 装置の性能評価	46
4.1	装置全体の構成	46
4.2	開発した装置の基本性能評価	48
5.	角度分解光電子分光	52
5.1	深さ方向分析	53
5.2	膜厚評価	53
5.3	埋もれた界面の膜厚評価	58
5.4	参考文献	62
6.	X 線光電子回折 (X-ray Photoelectron Diffraction : XPD)	63
6.1	XPD の特徴	63
6.2	XPD の原理	63
6.3	ZnO における XPD における O 面と Zn 面の判別	67
6.4	参考文献	73
7.	ambient pressure XPS の開発	75
7.1	ambient pressure XPS の概要	75
7.2	セルの開発	75
7.3	参考文献	81

8.	バイアス印加光電子分光.....	82
8.1	バイアス印加 HAXPES 法の意義.....	82
8.2	バイアス印加 HAXPES 法の原理.....	84
8.3	バイアス印加 HAXPES 実験による MOS 構造の界面準位評価	87
8.4	参考文献	89
9.	結言.....	91
10.	謝辞.....	93
11.	研究業績.....	95

1. 序言

1.1 光電子分光法の原理

物質にその仕事関数より大きなエネルギーをもつ光を照射すると物質中の電子は、光電子として物質外に放出される^{1,2)}。単色光励起によって放出される光電子の運動エネルギーを解析することにより、物質中の電子の占有状態を調べるのが光電子分光法(**Photoelectron Spectroscopy: PES**)である。**PES**は、固体の電子状態を知る最も有効な手法の一つである。図 1-1 に一電子描像による光電子分光の一般的な概念図を示す。励起光のエネルギー $h\nu$ 、試料の仕事関数を Φ 、光電子の運動エネルギーを E_k とすると、フェルミ準位から測定した試料の結合エネルギー E_b はエネルギー保存則から以下のように表すことができる。

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi \quad \text{式 1.1}$$

このとき、 $h\nu$ を固定して放出される光電子数の運動エネルギー分布を測定し、物質中の占有状態の状態密度を求めることが可能である。

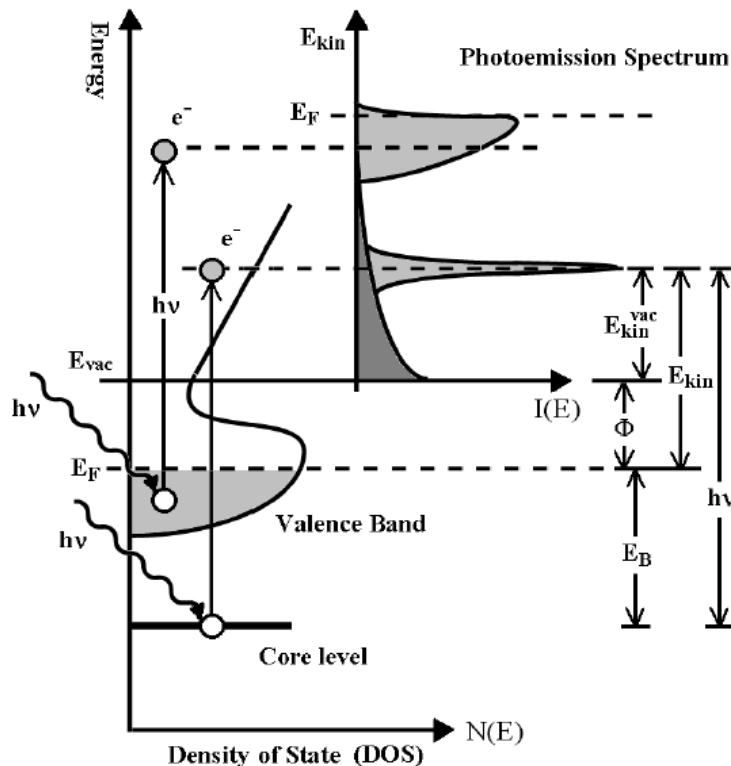


図 1-1 一電子描像による光電子分光の一般的な概念図¹⁾

この PES に一般的に用いられる励起光としては、He- I (21.2 eV)、He- II (40.8 eV)などの共鳴線や MgK α 線(1253.6 eV)、AlK α 線(1486.6 eV)などの特性 X 線があり、エネルギー領域によって、照射する光に X 線を用いるものを X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) 、紫外線を用いるものを紫外光電子分光法(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS)と呼ぶ。XPS は元素の内殻電子の状態を、UPS は固体の状態密度を知る目的などで使用される。UPS は、主に価電子帯領域の測定に用いられ、フェルミ準位近傍のバンド分散の測定に威力を発揮している。近年の He 光源や電子分光器の高性能化によってエネルギー分解能が 10 meV 以下での実験も比較的容易に行われるようになってきている。

また、光電子の運動量まで測定する方法を角度分解型光電子分光法 (Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy: ARPES) という。可視光レーザーの高調波を使用して 2009 年現在ではエネルギー分解能 150 μ eV、角度分解能 0.1°程度の高精度の測定が可能である。また、XPS は、主に内殻準位の測定から化学結合状態や化学定量分析に用いられている。これらの励起光のエネルギーが固定された PES に対して、放射光を光源に使用する PES では、測定に応じて励起光のエネルギーを変えた実験を行うことができる。最も特長的な点は、共鳴光電子分光が可能である点である。

放射光も含む従来行われていた PES は、放出される光電子の運動エネルギーが数 10~1 keV 程度のエネルギー範囲に限られていた。このため、固体中の光電子の非弾性散乱平均自由行程(Inelastic Mean Free Path: IMFP)³⁾は、図 1-2 からわかるように 1 nm(10 Å)程度以下と短く、物質の電子状態の詳細(特にフェルミ準位近傍)を調べたい場合には、試料表面を適切な方法で処理する必要がある。多くの場合、超高真空中での表面清浄化処理を行わなければならない。信頼できる清浄表面の準備は、熟練を要する実験技術である。このため PES が電子状態を知るための有効な手法であるにもかかわらず、試料表面処理の必要性が、PES 実験に新しく参入しようとする研究者にとって高い障壁となっていた。放射光利用実験の未経験者にとっては、更に近寄りがたい印象を与えていたものと考えられる。

そのため、光電子分光の応用を広めてゆくためには、表面に鈍感な光電子分光(検出深さが大きい)の出現が必須であった。

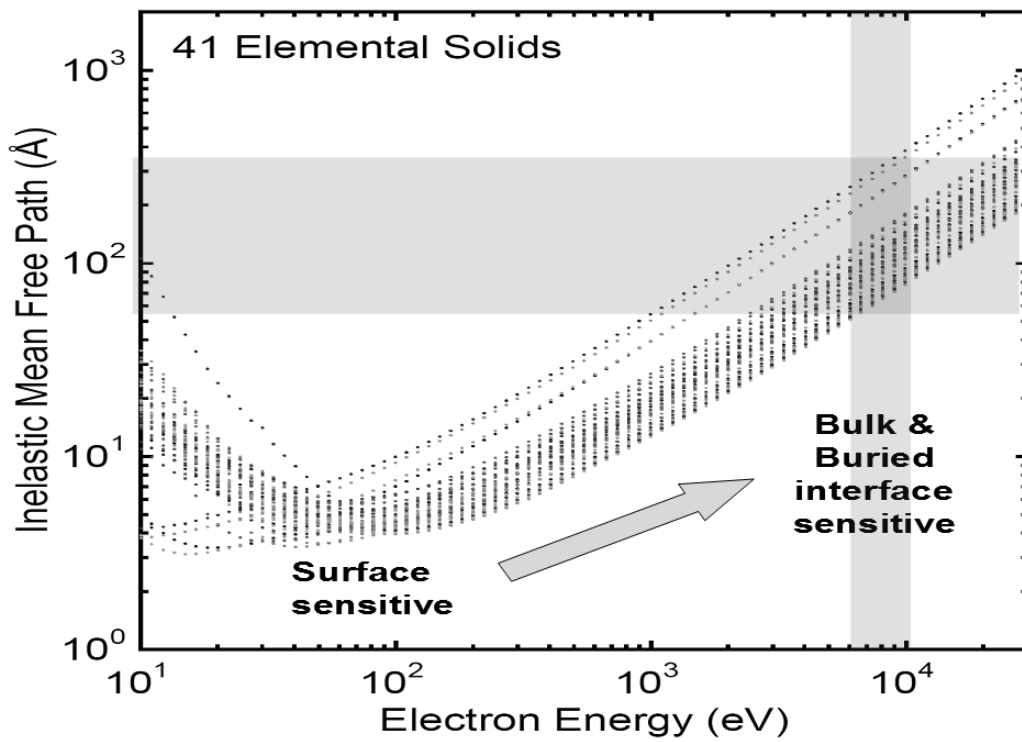


図 1-2 固体中での電子の運動エネルギーと非弾性散乱平均自由行程(IMFP)の関係³⁾

1.2 硬 X 線光電子分光法の特徴

大型放射光施設 SPring-8(Super Photon ring-8 GeV) では、2002 年 6 月に理化学研究所専用ビームライン BL29XU において、表面に鈍感で検出深さが大きな光電子分光法として、励起光に高輝度放射光硬 X 線を用いた PES 実験が行われるようになった。固体中での光電子の IMFP は高エネルギーになるほど長くなるので、硬 X 線光電子分光法(HAXPES)では、表面の寄与が極めて少ないスペクトルを得ることができる⁴¹⁾。近年多様化する物質材料分野からの電子状態観測の要望にもこたえられる光電子分光法として大きな期待をもってこの新しい試みが始まった。

従来の PES の運動エネルギー領域では、固体内部における光電子の IMFP が短いため、検出深さが小さい。図 1-2 に示すように、IMFP は光電子の運動エネルギーが数十 eV の領域で極小となっているのが分かる。つまり、真空紫外光の領域の励起による価電子帯の PES では、表面層からの寄与が非常に大きくなる。IMFP は 100 eV よりも高エネルギー側になると、運動エネルギーの増加とともに増大していく¹²⁾。励起エネルギーの増加を 1000 eV 程度の軟 X 線領域にすると、IMFP は 1 nm 程度になり極表面層の寄与は低下するが、表面からの寄与は依然として大きく無視することはできない。励起エネルギーを 6 keV まで上げると、価電子帯からの光電子の IMFP は、5~10 nm に達する。例として、図 1-3 に硬 X 線および軟 X 線励起での Si (100)価電子帯の比較を示す。硬 X 線および軟 X 線励起での Si (100)価電子帯の比較を行うと 6 keV では、第一原理計算による部分状態密度を用いたスペクトルシミュレーションの結果と極めて良い一致を示し、対して 850 eV では 0.58 nm の表面酸化膜の寄与が大きく 6 keV のものと全く異なっている¹³⁾。さらにピークや肩構造の位置も一致しない。

光電子の検出方向を試料表面に垂直にした場合、検出深さは、IMFP の数倍程度になるため、表面層の影響はほぼ無視できる程度に減少する。一方で、光イオン化断面積は光のエネルギーが高くなるにつれて急激に減少する¹⁴⁻¹⁷⁾。図 1-4 に光イオン化断面積とフォトンエネルギーの関係を示す。光イオン化断面積は、光のエネルギーが 6 keV の場合には 1 keV の場合に比べて 2 桁以上減少してしまう。IMFP の増加で観測される体積は増加するので、強度の減少については部分的には補われるが従来の PES に比べて強度的に不利なことは否定できない。このため、HAXPES は、SPring-8 等の第 3 世代放射光施設の高エネルギー、かつ高輝度なアンジュレーターによる X 線を使用することで初めて実用的に使用されるようになった⁴¹⁾。

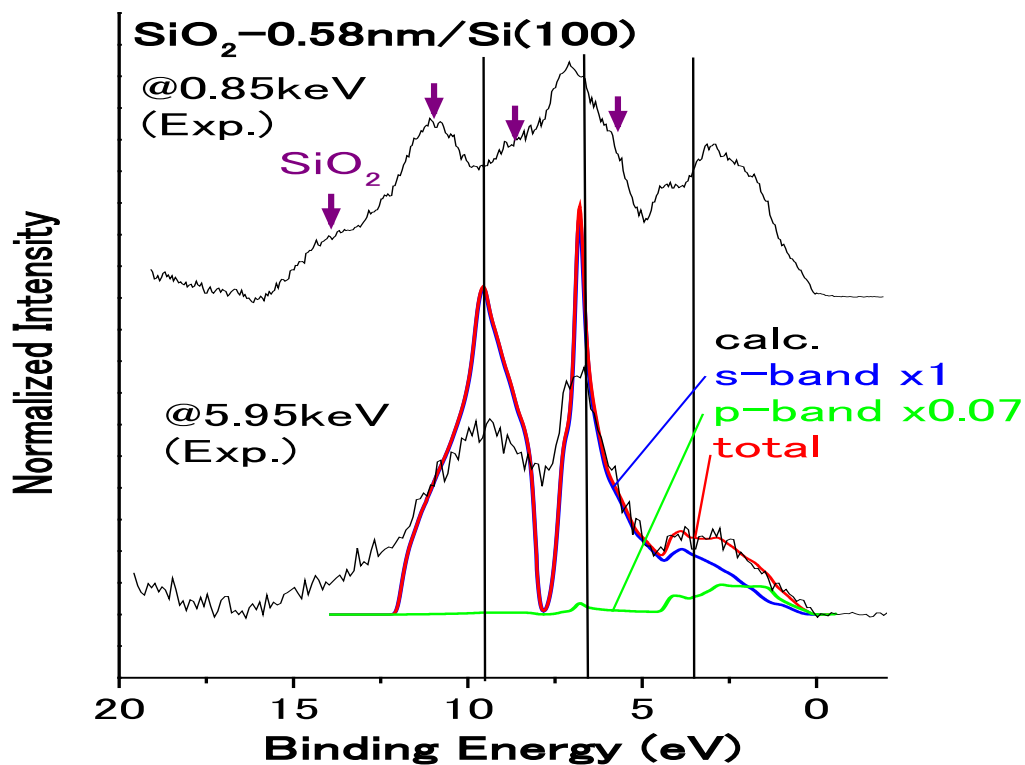


図 1-3 硬 X 線および軟 X 線励起での Si(100)価電子帯および第一原理計算による部分状態密度を用いたスペクトルシミュレーションの比較¹³⁾

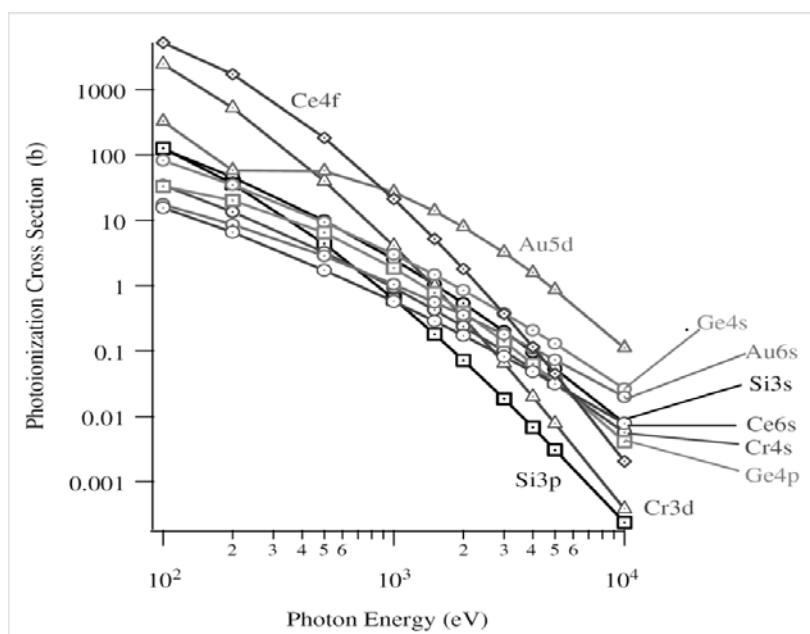


図 1-4 光イオン化断面積と光子エネルギーの関係¹⁴⁻¹⁷⁾

1.3 本研究の目的・意義

インターネットによる現代の高度情報化社会は、シリコン(Si)をベースとする半導体超々大規模集積回路(ULSI)による高速、大容量の情報処理技術によって支えられている。ULSIの指数関数的な性能向上は、これを構成する基本素子である金属-絶縁膜-半導体電界効果トランジスタ(MOSFET)の微細化に対して、スケーリング則が適応できることを頼りに行われてきた。しかし、現在、MOSFETの微細化がスケーリング則の限界に達しつつあり、シリコンエレクトロニクスの高集積化技術は、従来用いられてきた構成物質の物性限界に起因する大きな障壁に直面している。例えば、ゲート絶縁膜に用いられてきたシリコン酸化物(SiO_2)薄膜に対しては、既に1 nm以下の極薄膜厚が要求されるまでに至った結果、量子力学的トンネル効果によるリーク電流増大が本質的に不可避となり、回路消費電力の激増を招いてしまう。そのため、 SiO_2 よりも誘電率が高く、物理膜厚の確保が容易な高誘電率絶縁膜(high-k膜)の導入が始まっており、さらに HfSiON や希土類系金属酸化物である La_2O_3 、 Pr_2O_3 等が活発に研究されている。また、従来のゲート電極材料である多結晶Siで生じる空乏層形成を避けるためのNiSi、TiN等の金属材料の導入や、Siよりも大きな電子、正孔移動度を有する歪Si、Ge、III-V族化合物半導体を用いた高速チャネルの実現なども、近年、活発に開発が進められている。今後は、これら様々な新規材料の物性を本質的に理解した上で、個々の材料特性を極限まで引き出し、微細化だけに頼らない革新的な材料・プロセス技術、デバイス構造の開発が要求される。現在積極的な研究が進められているポストスケーリング技術は、多様な材料を用いて、究極的な電子デバイス性能を引き出そうとするものである。ナノスケール材料を用いて、新しい機能を実現するためには、その電気的特性と密接に関連する材料および界面物性の理解が必要不可欠である。例えば、high-k膜と半導体基板材料あるいは金属ゲート電極材料との界面では、バルクの相図からは推定できない元素の相互拡散や界面反応が起こり、さらに欠陥準位の形成を伴い、絶縁膜の誘電率やリーク電流に大きな影響を与える。また、MOSFET動作に重要なゲート電圧のしきい値は、固定電荷や仕事関数を通じて電極/絶縁膜界面の元素組成分布、結晶相、欠陥形成等とこれらの物性などに強く依存する。しかし、様々な新規材料から構成される多層構造およびその界面遷移領域における、界面反応、化学結合に関わる物性は未解明な点の多い研究領域である。超高密度集積に耐える高信頼性を持つナノスケール極微細ULSIを実現するために、その精密な分析評価技術が希求されている。放射光を用いたHAXPESは、光電子の大きな検出深さ、高いエネルギー分解能、広い内殻準位測定範囲、高輝度を活かした大きなS/N比と高いスループットなどの特徴から、次世代MOSFETにおける複雑なナノスケール多元素多層構造、およびその界面遷移領域の評価に極めて強力な分析技術となる。近年、最新のMOS構造だけにとどまらず、ナノドット構造、有機系半導体基板など次世代デバイスとしての新規ナノ構造に対するHAXPESによる解析の有効性が認知されるように

なった。そのため、ここ数年で、放射光HAXPESは世界的に多くの第3世代放射光施設で行われるようになってきた。しかし、急激な需要の増加に対して、ビームタイムリソースおよび使用時期に制限があるため、ユーザーの利便性が極めて悪いのが現状である。

そこで本研究では、実験室レベルで実用的なスループットと分解能を兼ね備えたHAXPES装置の開発を行った。これまで、実験室用HAXPES装置の開発は行われてきたが、十分なスループットと分解能を達成することができず、どれも実用レベルに達していないのが現状である¹⁸⁾。なぜなら、図1-3に示したように、光電子の運動エネルギーの増加にともない、光イオン化断面積が急激に減少するという問題を解決しなければならないためである。そこで、我々の開発においてはX線をターゲットから効率よく取込める集束単色化X線源と広取込み立体角対物レンズを組み合わせることによりこの問題を克服することが可能であると考えた。

この実験室用HAXPES装置には3つの必須の開発要素がある。まず、広取込み立体角対物レンズである。このレンズは、初段レンズに回転楕円体のメッシュ電極を備えることにより、高角度側の球面収差を抑えて $\pm 45^\circ$ の取込み立体角を実現出来る¹⁹⁾。このレンズを光電子アナライザーに取り付けることにより、X線のビームサイズに依存するが光電子の捕集効率を数倍から十数倍程度増加することが見込める。

次に、集束単色化CrK α X線源は、アルバック・ファイ社の走査型集束単色化AlK α X線源をベースにして開発を行った。このX線源は、電子銃がコンパクトな設計になっており、電子銃とX線分光結晶の距離を小さくとれる。すなわち、ローランド円が小さくできるため、コンパクトな分光結晶で十分にX線を取込むことができ、X線のフラックスを大きくすることができる。さらに、電子銃のビームサイズを小さくできるため、ターゲット(アノード)の冷却効率がよく大きなフラックスを得ることができる。また、この電子銃は、ラスタースキャンおよびビームサイズを任意に設定できる。特に、広取込み立体角対物レンズおよびエネルギーアナライザーとの組み合わせる場合、アナライザーへの光電子の取込みを大きくするためには、試料表面上でのX線スポットサイズを十分に小さくする(アナライザーの入口のスリットに見合った)ことが必要である。

3番目の重要な要素は、高エネルギー用光電子アナライザーである。これについては2002年以来VGシエンタ社(旧Gammadata社)と共同で、SPring-8のビームラインにおけるHAXPES用アナライザーの開発を行ってきた。その結果、本開発を開始する時期には6~8 keVの範囲で安定に使用できるR4000-10kVアナライザーがほぼ完成していたので、これを採用することにした。さらに広取込み立体角対物レンズを組み込む際にアナライザーとの連動が必要なため、制御系およびレンズ用高圧電源の改造の協力を得た。

1.4 参考文献

- 1) S. Hüfner: “Photoelectron Spectroscopy, 3rd Ed., (Springer Verlag), (2003).
- 2) S. Hüfner: “Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy”, Lecture Notes in Physics Vol. 715, (Springer, Berlin), (2007).
- 3) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, Surf. Interface Anal., 43, 689–713, (2011)
- 4) K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira, T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai, and S. Zaima, Appl. Phys. Lett., **83**, 1005, (2003).
- 5) Y. Takata, K. Tamasaku, T. Tokushima, D. Miwa, S. Shin, T. Ishikawa, M. Yabashi, K. Kobayashi, J. J. Kim, T. Yao, T. Yamamoto, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, Appl. Phys. Lett., **84**, 4310, (2004).
- 6) Keisuke Kobayashi, Yasutaka Takata, Tetsuya Yamamoto, Jung-Jin Kim, Hisao Makino, Kenji Tamasaku, Makina Yabashi, Makina Yabashi, Daigo Miwa, Tetsuya Ishikawa, Shik Shin, Takafumi Yao, Jpn. J. Appl. Phys., **43**, pp. L1029-L1031, (2004).
- 7) Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, E. Ikenaga, K. Horiba, S. Shin, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Nohira, T. Hattori, S. Sodergren, B. Wannberg, K. Kobayashi, Nucl. Instrum. & Methods A, **547**, 50, (2005).
- 8) K. Kobayashi: Nucl. Instrum. & Methods A, **547**, 98, (2005), and reference therein.
- 9) K. Kobayashi: Nucl. Instrum. & Methods A, **601**, 1-2, 32-47, (2009).
- 10) 高田恭孝, 放射光, **17**, 66, (2004).
- 11) 小林啓介, 日本物理学会誌, **60**, 624, (2005).
- 12) NIST Standard Reference Database 71, “NIST Electron Inelastic Mean Free Path Database : Ver.7.1”, <http://www.nist.gov/srd/nist71.htm>, and reference therein.
- 13) Y. Takata *et al.*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 144–147, 1063–1065, (2005).
- 14) J. J. Yeh, I. Lindau: At. Data Nucl. Data Tables, **32**, 1, (1985).
- 15) M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov, V. G. Yarzhemsky: AtData Nucl. Data Tables, **77**, 97, (2001).
- 16) M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov, V. G. Yarzhemsky: AtData Nucl. Data Tables, **82**, 257, (2002).
- 17) M. B. Trzhaskovskaya, V. K. Nikulin, V. I. Nefedov, V. G. Yarzhemsky: At. Data Nucl. Data Tables, **92**, 245, (2006).
- 18) G. Beamson, S.R. Haines, N. Moslemzadeh, P. Tsakirooulos, J.F. Watts, P. Weightman, K. Williams, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 142 , 151–162, (2005).

19) H. Matsuda, H. Daimon, M. Kato, M. Kudo, Phys. Rev. E **71**, 066503-1-8, June (2005).

2. 走査型集束単色化 X 線源の開発

2.1 単色 X 線源の原理

固定型 X 線管から放射される特殊 X 線は 0.8~0.6 eV の自然幅をもっており、XPS で得られる 1eV 以下のケミカルシフト量を精密に測定するには限界がある。 K_{α} X 線以外に K_{β} X 線などの弱い X 線も混在している。このため、最も強い K_{α} X 線だけを取り出し、その X 線スペクトル幅を自然幅以下にせばめ、高分解能測定で電子状態の解析を行う分光手段として、単色化 X 線源が用いられている。

モノクロメーターによる単色化 X 線照射には、以下に挙げる利点がある。

- ① モノクロメーターで分光することにより、サテライト線、 K_{β} 線などの不純線および制動 X 線の成分を除去することができる。これにより、S/B (信号/バックグラウンド) 比が大きく改善される。
- ② 特性 X 線の自然幅を結晶の回折幅にまで小さくできるため、高分解能測定が可能となる。
- ③ 二重集束型の湾曲結晶を用いることにより、X 線ビームをラインあるいは点集束させることができる。
- ④ 制動 X 線による照射損傷の影響が少ない。
- ⑤ 線源と試料の間の距離が大きいため幅射熱、散乱電子の影響がない。

市販されている装置の中で最も広く採用されているモノクロメーターの原理を図 2-1 に示した。X 線ビームをラインあるいは点集束させる二重集束型(Doubly Bent)モノクロメーターは Hamös²⁰⁾によって実用化されている。Hamös が実用化したモノクロメーターは水平方向(分散方向)と垂直方向での曲率は異なっているが、XPS で使用されるモノクロメーターでは、その近似として Concave 型あるいは Spherical 型の疑似湾曲結晶を複数個組み合わせ用いている。Spherical 型のモノクロメーターとしては無収差の Johansson 型²¹⁾を用いるのが理想的であるが、製作上の困難さから Johann 型²²⁾が主に用いられる。

AlK_{α} 線の分光が可能な結晶には α - SiO_2 (1010)(石英)、PET(002) (Pentaerithritol)、ADP(001) (Ammonium Dihydrogen Phosphate)などがある。表 2.1 に各結晶の完全結晶での積分反射強度、回折ビームの広がりを示す。結晶の選択基準²²⁾には、①反射強度が大きいこと、②分解能が優れていること、③S/N 比の大きいこと、④温度、湿度の影響に対して安定なこと、などがあげられる。これらの条件を総合して α - SiO_2 が AlK_{α} 励起の XPS ではモノクロメーターの分光結晶として一般的に採用されている。

表 2.1 完全結晶の Alk_α に対する回折特性²³⁾

分光結晶	積分反射強度	回折ビームの広がり (eV)
$\alpha\text{-SiO}_2$	43.7×10^{-5}	0.133
PET	45.0×10^{-5}	0.211
ADP	46.0×10^{-5}	0.189

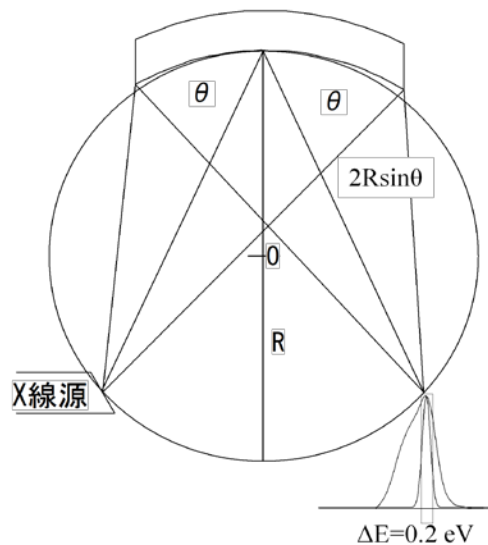


図 2-1 単色化 X 線源模式図

モノクロメーターを設計する上で考慮すべき点は、①X 線焦点(光源)サイズ、②結晶の大きさ、③ローランド円半径 R などである。集束式光学系の分解能は光源の大きさ Δ_x 、結晶の完全さ(回折ビームの広がり) ω_c 、集束誤差を b とすると分散能 $\lambda/\Delta\lambda$ は、

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{2R\tan\theta}{\Delta_x + R\omega_c + b} \quad \text{式 2.1}$$

で与えられる。例えば $\Delta_x = 0.2 \text{ mm}$ のとき高分解能測定で必要とされる $\Delta E \leq 0.2 \text{ eV}$ を得るためには $2R \geq 300 \text{ mm}$ となる。式 2.1 からわかるように、分散能を上げるためには広角度で分光し、かつローランド円半径の大きい分光器を使用すればよい。一方、試料に照射される X 線の強度を大きくするためにローランド円半径を小さくしなければならない。高分解能でかつ強度の高い分光器という 2 つの要求は相反したものとなり、設計の基準が変わってくる。これらのパラメーターを考慮して、結晶のカット面の傾きを考慮したモノクロメーターも開発されている²⁴⁾。

モノクロメーターで使用される X 線管に要求されるのは、有効焦点(湾曲結晶による X 線の焦点) \mathcal{A}_x の大きさである。アナライザーが取込むことができる光電子発生源の大きさと形は、ラインあるいは点状で、その面積は多くの場合 $0.01\sim 2\text{mm}^2$ であるため、有効焦点はその形状に応じる必要がある。有効焦点は X 線の取出し角を変えて調節する方法が一般的であるが、電子銃を用いて細く絞った電子ビームをアノードに照射することで有効焦点を最適化する方法もとられている²⁵⁾。また、有効焦点の大きさは X 線強度(X 線管の出力)も左右する。固定型の X 線管の場合、冷却上の問題で有効焦点を小さくすると出力を大きくとれない。X 線のフラックスを上げるために数 kW の出力のとれる回転対陰極型 X 線管^{23,26)}が実用化されているがビームサイズが大きすぎ、アナライザーに効率よく取込めない。

今回開発した実験室用 HAXPES 装置は、当初より信号強度の不足が懸念されていた。したがって、試料からの光電子の取込み効率を出来るだけ良くすることに留意して X 線源の設計および配置の検討による有効焦点の最適化を行った。

2.2 走査型集束単色化 X 線源の概略・検討

CrK α X 線源の開発は、AlK α X 線源としてアルバック・ファイ社が開発した Versa Probe 用走査型単色化 AlK α X 線源をベースにアルバック・ファイ社の協力を得て開発を行った。図 2-2 に走査型 X 線源の模式図を示す。分光結晶曲面の形状は、回転楕円面である。楕円の焦点 F1 にアノードを配置し、細く絞った電子線をアノードに照射することが可能である。

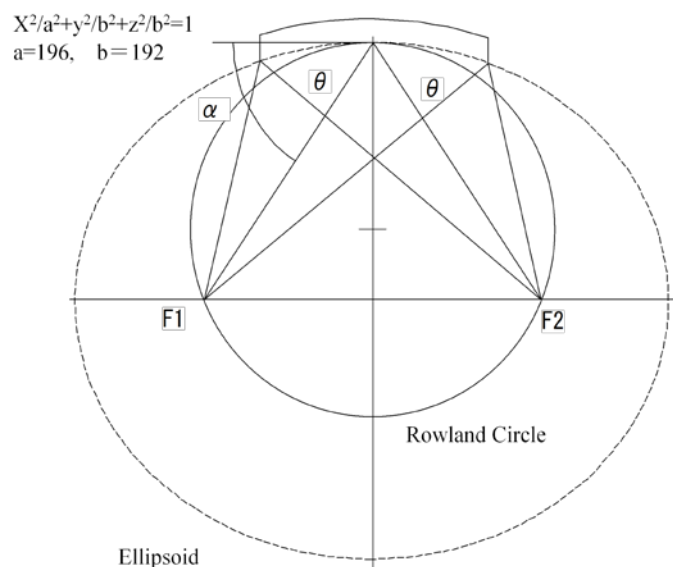


図 2-2 走査型 X 線源の原理図

この時散乱角 α が Bragg 角と一致している必要がある。図 2-2 の形状の場合、分光結晶に石英(100)面(あるいは(10-10)面)を用いることで、AlK α X 線(1486.7 eV)における Bragg 角 78.5°と楕円の焦点を一致させることができる。X 線の走査は、アノードへ照射する電子線を走査することで実現できる。図 2-3 に走査型 X 線源の模式図を示す。また、電子線は、最大 0.25 W/ μm^2 のワット密度でアノードへ照射可能である。

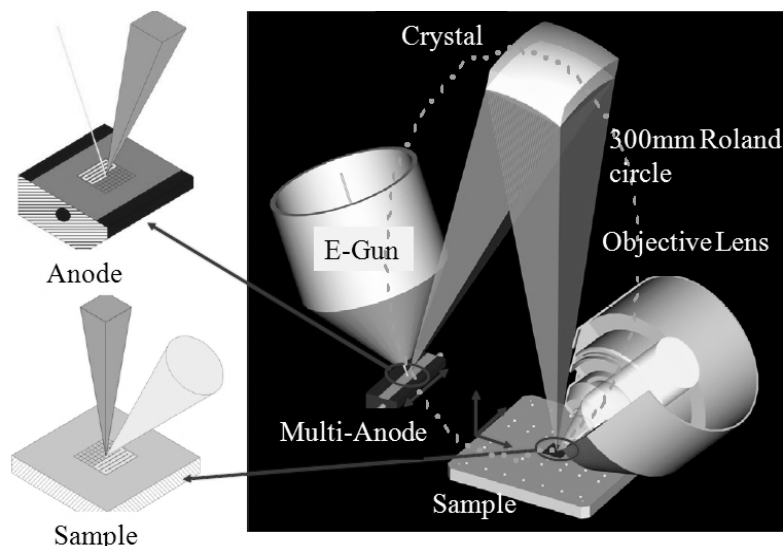


図 2-3 走査 X 線の模式図

CrK_β X 線は波長が 5946.8 eV で、4 次光の Bragg 角が AlK_α X 線と同じであるため、このままアノード材質を変えるだけで、 CrK_β X 線として使用可能である。相対強度は CrK_α X 線の 10% と低い、分光器の設計を考える必要がなくリスクが小さいため、まず CrK_β X 線源を製作・評価することによって CrK_α X 線の相対強度を見積ることにした。

AlK_α X 線励起による光電子スペクトルの強度は、従来の装置と X 線の強度から推測することが可能である。しかし、 CrK_α X 線の場合、得られる X 線強度が不明で、かつ光電子の散乱断面積が大きく異なるため、どの程度光電子信号強度が得られるかを推定するのが難しい。しかし、 CrK_β 励起については、すでに石英(0101)面を使ったモノクロメーターと Cr ターゲットの組み合わせによる CrK_β 単色線源を使用した Au 4f 光電子スペクトルの測定例が報告されている²⁷⁾。図 2-4 は、VG シエンタ社の ESCA300 での推定例で、 CrK_β X 線励起の Au 4f の光電子スペクトルが AlK_α X 線励起の約 1/80 の強度であることがわかる。

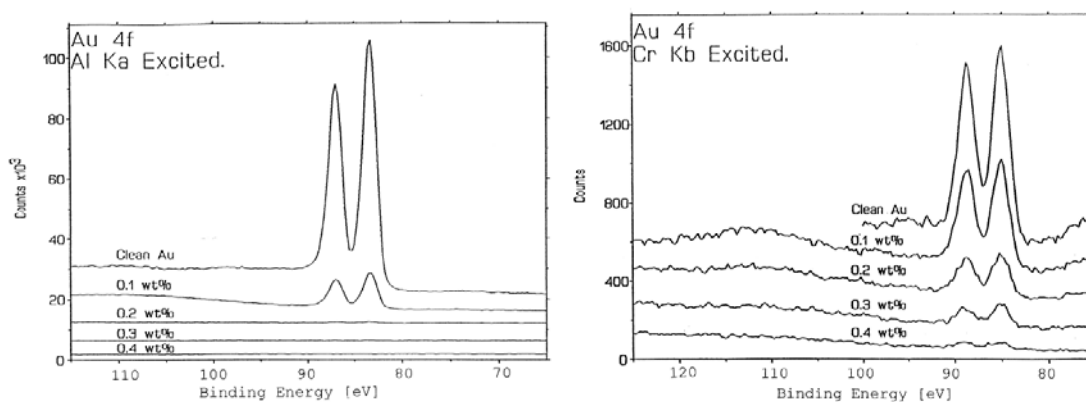


図 2-4 Au フォイルに異なる膜厚でスピコートした PMMA 試料の AlK_α X 線と CrK_β X 線励起による Au 4f 光電子スペクトル²⁷⁾

しかし、ESCA300 の分析管入射レンズの取込み立体角が $\pm 7^\circ$ であるのに対し、今回開発しようとしている入射レンズは実効的に $> \pm 35^\circ$ であるため、全角度積分モードでは同じアナライザーを使用し測定を行う場合、 AlK_α 励起で対物レンズ(取込み立体角 $\pm 35^\circ$)を使用しない場合と CrK_β 励起でこの対物レンズを使用する場合の比較で 1/3 程度の強度が得られることが期待できる。

AlK_α / CrK_β X 線源を試作し、以下の項目評価を行った。

- ① 走査 X 線部の超高真空(10^{-7} Pa 以下)に耐えること。
- ② AlK_α / CrK_β X 線の発光確認
- ③ AlK_α / CrK_β X 線のモノクロ化確認

動作確認によって、 $100 \mu m$ (25 W)の AlK_α X 線を Ag に垂直に照射して 60 pA の光電流を観測できた。しかし、 CrK_β X 線の強度が弱いため、光電流による確認が困難であった。そのため、サンプル(Au 板)上で X 線を走査することで得られる走査二次電子像にて確認することにした。

図 2-5 に CrK_β X 線走査による二次電子像を示す。

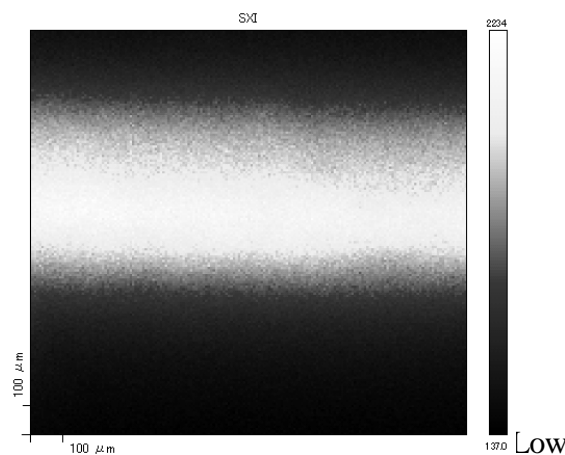


図 2-5 CrK_β X 線走査による二次電子像

図 2-5 により分光結晶のブラッグ回折条件を満たした時に明るいラインが現われているので、 CrK_β X 線のエネルギー分散と発光が確認できた。次に AlK_α X 線を用いて $Ag 3d_{5/2}$ の光電子スペクトルの測定を行い、図 2-6 の $Ag 3d_{5/2}$ の半値幅により分解能を確認し、十分な分解能が得られていることを確認した。図 2-7 に AlK_α / CrK_β X 線源による $InSb$ の XPS ワイドレンジスペクトルの比較を示す。これにより、 AlK_α / CrK_β X 線源励起による $InSb$ の光電子スペクトルにて動作確認した。このテスト実験時の装置の都合上、シングルチャンネルで測定したため感度が低い。

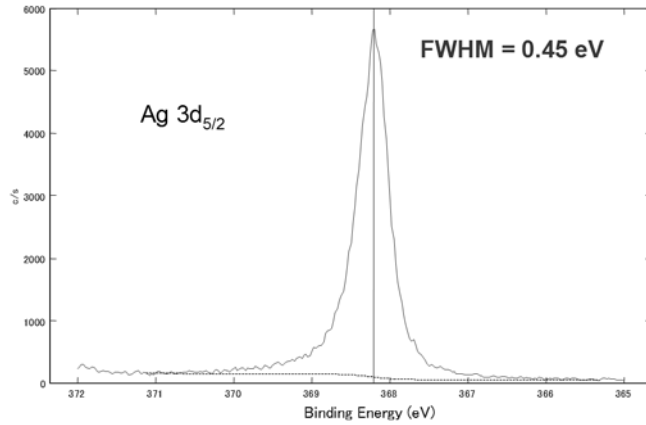


図 2-6 AlK_α X 線源による Ag 3d の光電子スペクトル

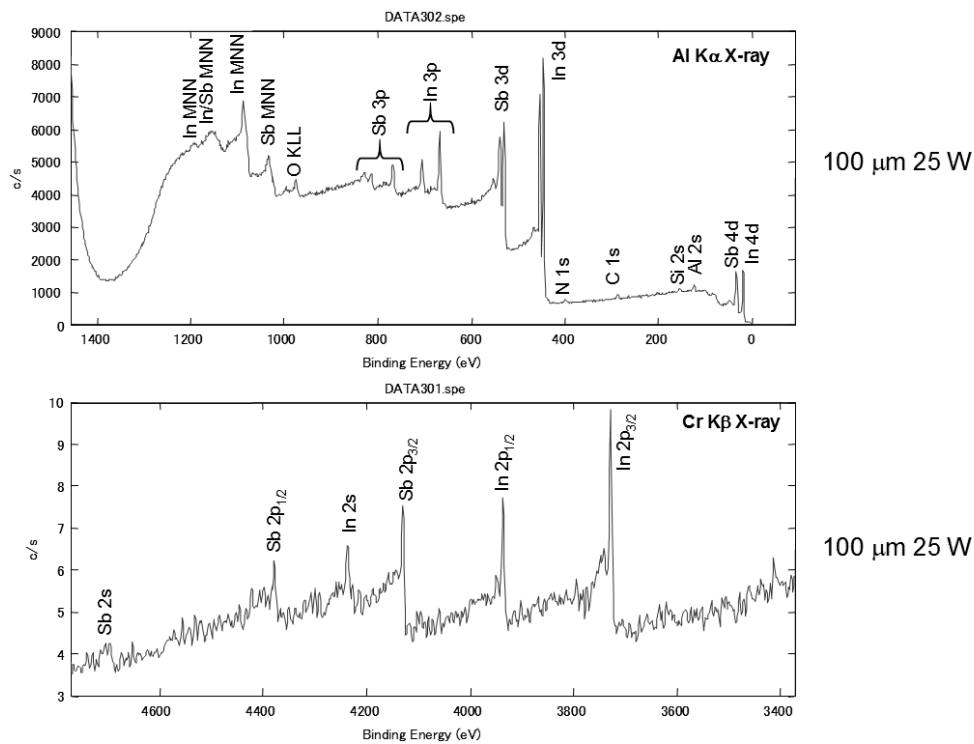


図 2-7 $\text{AlK}_\alpha / \text{CrK}_\beta$ X 線源による InSb の XPS ワイドレンジスペクトルの比較

結合エネルギーの小さい光電子ピークは、励起 X 線エネルギーが高くなると光イオン化断面積が著しく下がるため、この実験の CrK_β 励起では観測できなかった。理論上は、 CrK_α X 線強度が約 10 倍、4 次光回折を 1 次光回折に切り替えることで 10 倍、マルチチャンネル検出器を使用することで 10 倍、広取込み立体角対物レンズを使用することで 10 倍になり、合計で約 10000 倍のゲインが期待される。上記 AlK_α および単色 CrK_β X 線源から得られる X 線の強度を校正された Si フォトダイオードで比較した結果を表 2.2 に示す。 CrK_β X 線の強度は AlK_α の 1/235 である。これは推定を上回っている。

表 2.2 Si フォトダイオードによる強度測定

X 線源	電流値(nA)	フォトン数(cps)	光度(cps/mm ²)	Rate
CrK _β	8.3	3.11×10 ⁵	1.54×10 ⁹	-
AlK _α	470	7.31×10 ⁷	3.61×10 ¹¹	235.92

この予備検討に元に CrK_α X 線を利用して、AlK_α X 線と同等以上の X 線強度を得るための分光結晶を選択する指針として、

- Bragg 角が大きく取れることで、立体角を稼ぐ
- できるだけ高反射率の面の回折

の 2 つを満たすことを目指した。

CrK_α X 線源のモノクロメーターの設計では、以下の 3 つのポイントが分解能を決める重要な因子である。

- 1) 結晶のロッキングカーブ
- 2) 楕円ミラーの色収差
- 3) 湾曲結晶の場合のストレスによる格子定数変化
- 4) 回折強度

ロッキングカーブは、何層の反射面で回折が起きているかで決定されるもので、そのエネルギー幅は X 線の吸収係数から求めることができる。したがって、軽い原子でできた厚い結晶ほど分解能が高いと言える。結晶中の X 線強度が 1/e になる深さ l は、

$$l = \frac{1}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho} \quad \text{式 2.2}$$

ここで、 μ/ρ :質量吸収係数(m²/kg)、 ρ :密度(kg/m³)と表せる。結晶の厚みが l よりも厚い場合は、分解能 R (Resolving Power)は何層の回折面で起こっているかで決まるので、

$$R = \frac{l \sin \theta}{d} \quad \text{式 2.3}$$

と表せる。ここで、 d :面間隔(m)、 θ :ブラッグ角である。回折 X 線のエネルギー幅 ΔE は、

$$\Delta E = \frac{E}{R} \quad \text{式 2.4}$$

と表せる。

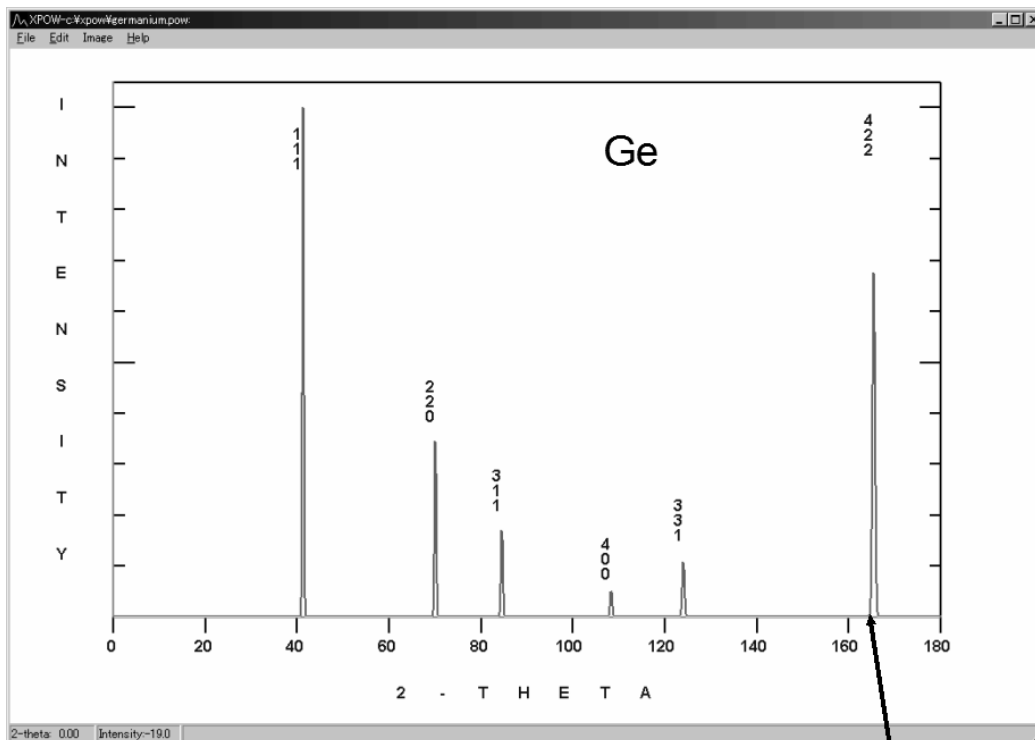
例えば、CrK_α X 線に Si (311)面を用いた場合、密度が 2.33 g/cm³、CrK_αに対する質量吸収係数が 192cm²/g なので、 $l=22 \mu\text{m}$ と求まる。(311)面の面間隔は 1.63666 Å、 θ は 66.8°なので、 ΔE は 33 meV に相当する。Ge (422)面の場合、密度が 5.36 g/cm³、CrK_αに対する質量吸収係数が 192cm²/g なので、 $l=9.5 \mu\text{m}$ と求まる。(422)面の面間隔は 1.154934 Å、 θ は 82.4°な

ので、 ΔE は 66 meV に相当する。

楕円ミラーの色収差は、ミラーの中心部と周辺で Bragg 角が異なることで発生する。(市販の **Quanterra**(アルバック・ファイ社)の場合、約 0.3 eV である。) 湾曲結晶の場合のストレスによる格子定数による格子定数変化は、内側が面方向に圧縮され、外側が引っ張られる。したがって、内面の面間隔が狭くなり、外側が広がる。これは、曲率が大きいほど影響が大きい。

最後に、ベースとなっている AlK_{α} X 線源の配置を極力変えないようにすることとし、分光器の設計・検討を行った。モノクロ結晶を Ge に選び、回折面を(422)とすると、この時のブラッグ角度は 82.4°となり、比較的 AlK_{α} X 線(1486.7 eV)における Bragg 角 78.5°と近く、ローランド円直径を CrK_{β} X 線の 200 mm から 300 mm に変更することで済む。結晶貼り付け面は回転楕円面を $x^2/b^2 + y^2/a^2 + z^2/b^2 = 1$ より、 $a = 297.1$ mm、 $b = 294.5$ mm、 $c = 38.94$ (楕円焦点)とすることを決定した。

図 2-8 に粉末 X 線回折計算例を示す。図 2-8 より Ge (422)回折面は、回折強度も比較的強い。



(422) index

Bragg Angle = 82.4 deg.

図 2-8 Ge の粉末 X 線回折計算例

2.3 走査型集束単色化 CrK_α X 線源の特徴

走査型集束単色化 CrK_α X 線源は、下記部品で構成される。

- モノクロメーター
- モーターコントロール
- 電子銃電源
- アノード
- I/V アンプ
- オプティクスブロック
- マウントフランジ
- 電子銃
- 電子銃ブロック
- 中和銃
- 中和銃電源
- 制御用パソコンと LCD
- 冷却水循環ユニット

図 2-9 に走査型集束単色化 X 線源の外観を示す。走査型集束単色化 X 線源はフランジにマウントされた構造となっており、X 線源コンポーネントとして取り扱えるようにした。モノクロメーター、電子銃ブロック、中和銃は、オプティクスブロックに取り付けられている。電子銃とアノードは、電子銃ブロックに取り付けられている。アノードと電子銃は、水冷される。

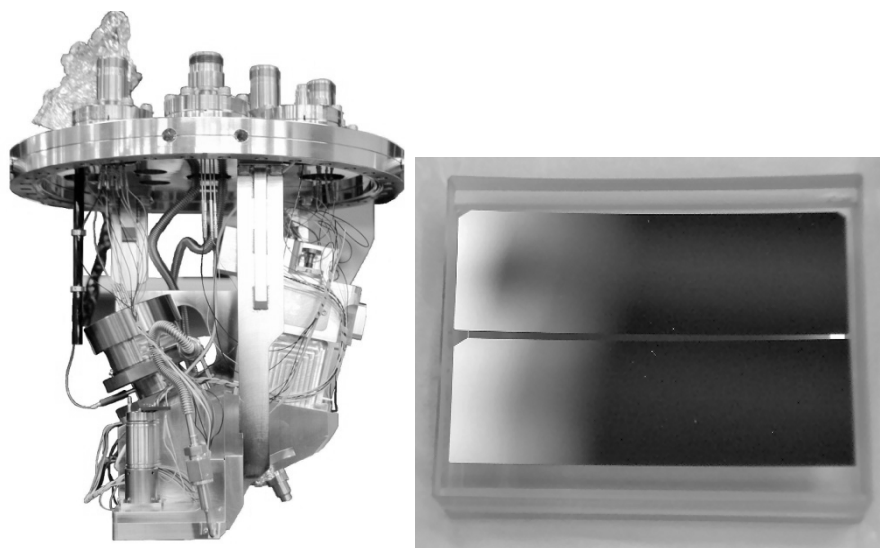


図 2-9 走査型集束単色化 X 線源の外観(左図)および Ge (422)モノクロ結晶(右図)

モノクロメーターに用いる分光結晶部分は、ガラス Substrate を回転楕円面に研磨加工し、(422)面の Ge を貼り付けた構造である。Rowland 直径は 300 mm に相当する。結晶の大きさは 50×32 mm で(立体角は[sr] = $50 \times 31.7 / 297.1^2 = 0.018$)、研磨面

の面精度 $\lambda/4$ (検査波長 $\lambda=633\text{nm}$)、表面粗さ 2.5 nm 以下の仕上げである。曲面に石英を押しつける事による結晶の歪みを小さくするため、研磨した 1 枚の Ge をエネルギー分散方向に沿って 2 枚にカットし、貼り付けてある。

分光結晶は、アルミニウムのハウジングに固定され、微調整ネジで分光結晶の位置を変えることで、傾斜と焦点位置を変更できる。エネルギー分散方向は、分光結晶の結晶面と光学反射面とのズレを調整するために、UHV 対応モーターで真空チャンバー外部から制御できる構造である。真空装置に設置する前の初期調整は、アノード位置に 100LPI のメッシュを置き、試料にあたる位置に CCD を置いた治具を作り、分光結晶によるメッシュの反射像を試料位置に合わせることで行った。

X 線源はアノードが接地電位であるため、アノードから発生する二次電子を外部に漏らさないため、アノード部は完全にシールドされていて、真空排気用のパスは、二次電子が漏れないよう、蛇行させたパスにしてある。また、X 線出口には $2\ \mu\text{m}$ の Al フィルターを取り付けてある。

X 線源の最終調整は、X 線励起の二次電子像を取得可能な XPS 装置あるいはパルスカウント型二次電子増倍管アンプが必要である。XPS 装置の例を図 2-10 に模式図で示す。

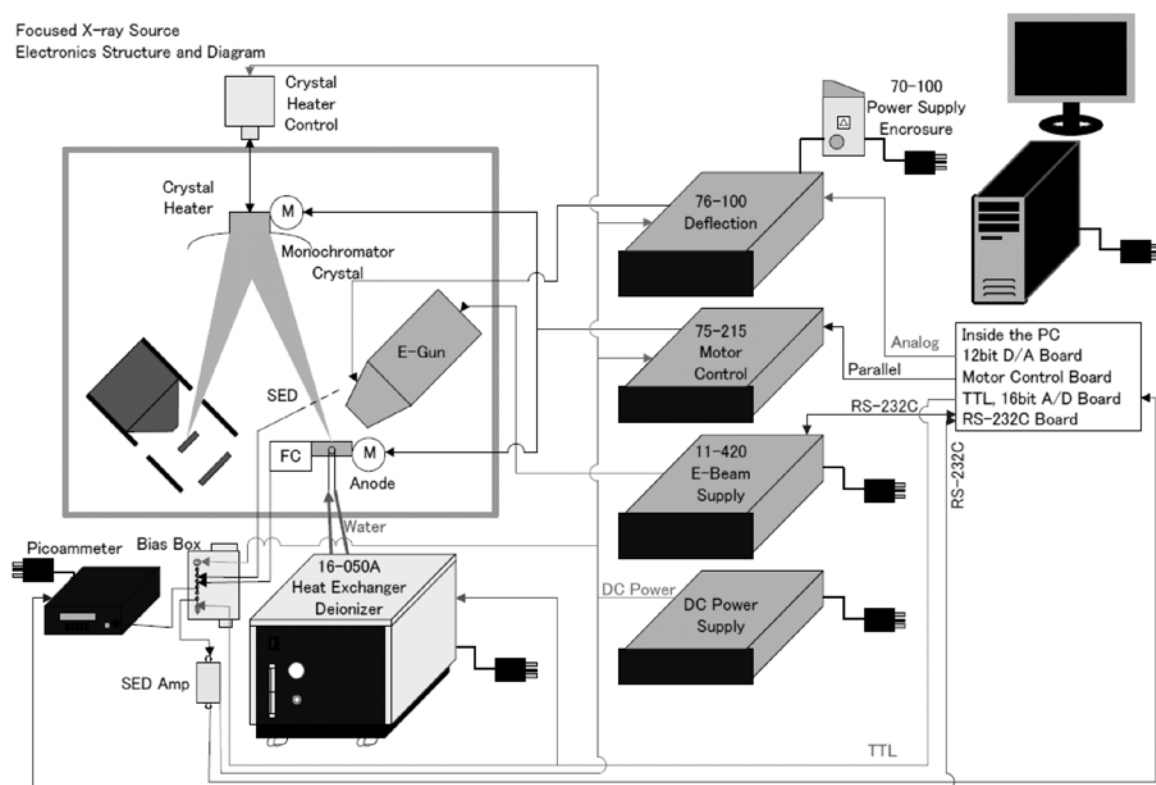


図 2-10 XPS 装置模式図例

例えば 300LPI メッシュの二次電子像をモニターしながら、最もシャープな像の位置が画面中央に来るように、電子線と分光結晶の傾斜にオフセットを与える。Bragg 角と最もシャープな焦点位置を合わせるため、分光結晶の温度を変えて調整する(実際には図 2-5 に示すように、CrK_α 特性 X 線の分光による明るいバンドが中央に来るように温度を調整する)。

較正されたフォトダイオードで測定した X 線の輝度は、φ100 μm (25 W) のビームのときに $1.9 \times 10^9 \text{ photons/mm}^2/\text{mrad}^2$ が得られた。また、X 線の最小ビーム径は、図 2-11 に示す 300LPI 銅メッシュの二次電子像のラインスキャン(図 2-11(b))から φ9.3 μm が得られた。

図 2-12 に CrK_α、および CrK_β X 線による XPS における InSb の測定結果を示す。このスペクトルは、アナライザーはアルバック・ファイ社の装置を使用し同一条件で測定を行い、CrK_α および CrK_β X 線源の違いによる光電子強度の確認を目的に測定を行った。当初我々の予想では、CrK_α X 線で 6 倍、4 次光回折を 1 次光回折に切り替えることで 10 倍予測し、CrK_α および CrK_β X 線源の強度比は、約 60 程度と見積もっていたが、測定結果より、約 23 倍程度で少し予想を下回った。その後、電子銃のビームサイズおよび加速電圧等の検討を行うことで、X 線源の強度を 2.5 倍程度にすることに成功し、当初想定していた X 線の強度を達成した。

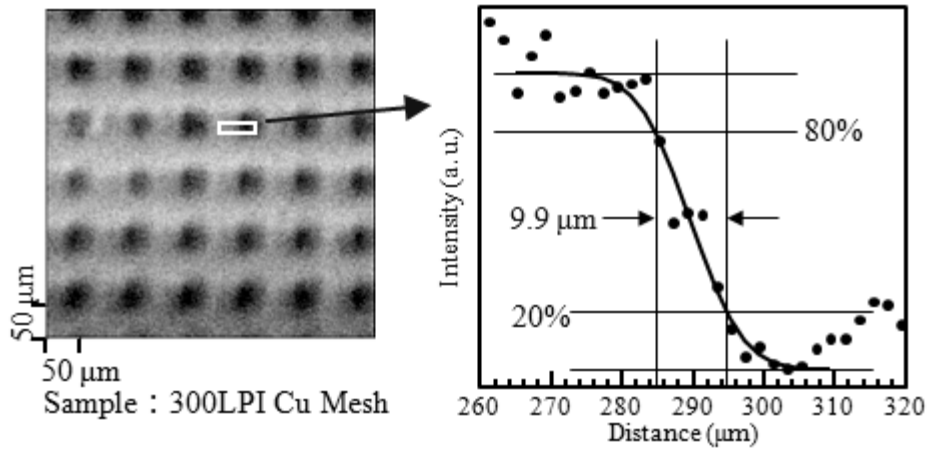


図 2-11 (a)300LPI 銅メッシュの二次電子像のラインスキャン(b)ラインフィティング

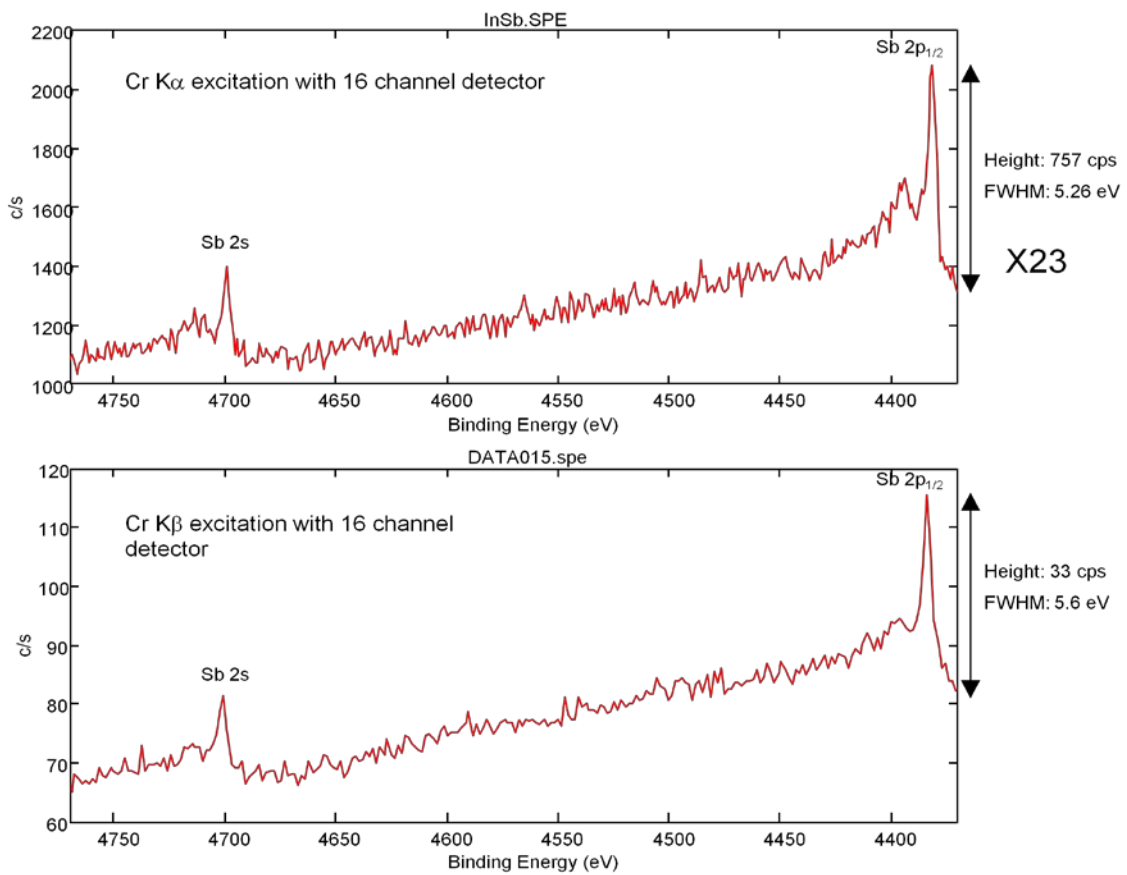


図 2-12 CrK α および CrK β X線による XPS スペクトルにおける強度比較

2.4 参考文献

- 20) L. V. Hamös, *Ann. Phys. Lps.*, **17**, 716, (1933).
- 21) T. Johansson, *Natuurwiss*, **20**, 758, (1932).
- 22) H. H. Johann, *Z. Phys.*, **69**, 185, (1931).
- 23) 宇高忠, 伊藤秋男, *X線分析の進歩*, **21**, 193, (1989).
- 24) 森岡和, 上田義人, 大藪又茂, 1994 分析機器と解析システムに関する東京討論会要旨集, p.107, (1994).
- 25) 岩井秀夫, 大岩烈, Paul E. Larson, 工藤正博, *表面科学*, Vol. 16, No. 9, 592-597, (1995).
- 26) U. Gelius, B. Wannberg, P. Baltzer, H. Fellner-Feldegg, G. Carlsson, C. Johansson, J. Larsson, P. Munger, G. Vegerfors, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **52**, 747, (1990).
- 27) S. Diplasa, J. F. Watts, S. A. Morton, G. Beamson, P. Tsakirooulos, D.T. Clark, J. E. Castle, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **113**, pp.153-166, (2001).

3. 広取込み立体角対物レンズの開発

3.1 広取込み立体角対物レンズの概要

従来の電子分光装置においては、エネルギーアナライザー(代表的には静電半球アナライザー)の入射部分にインプットレンズと呼ばれる静電レンズが用いられることが多い。インプットレンズの働きは、まず試料から放出される電子をできるだけ多く取込み、その電子を減速させてからアナライザーに入射させることで、光電子信号強度を稼ぎ、エネルギー分解能を向上させることである。また、試料表面での電子の取込みの視野を制限する機能を電子分光装置に持たせることもある。このような構成の電子分光装置においては、インプットレンズが試料からどれだけ大きな角度範囲の電子を取込めるかによって感度が決まる。また、結像機能を持つエネルギーアナライザーでは、取込み角分布を結像することにより、光電子のエネルギーピークの角度依存性を同時に測定できる。その場合には取込み角度が 90° ($\pm 45^\circ$)以上であれば、表面すれすれから垂直までの取出し角依存性が一度に測定でき、元素の深さ依存性の測定を効率的に行うことができる。しかしながら、通常の静電レンズでは、球面収差によって、大きな開き角のビームを一点に集束させることができない。具体的には、取込み角は 30° ($\pm 15^\circ$)程度が限界である。図 3-1 に一般的な静電レンズの例を示す。一般的な静電レンズは、下図のように、開き角 $\pm 10^\circ$ のビームでさえ、十分集束させることができない。そのため、従来の光電子分光装置の取込み角は $\pm 7^\circ$ 程度となっている。

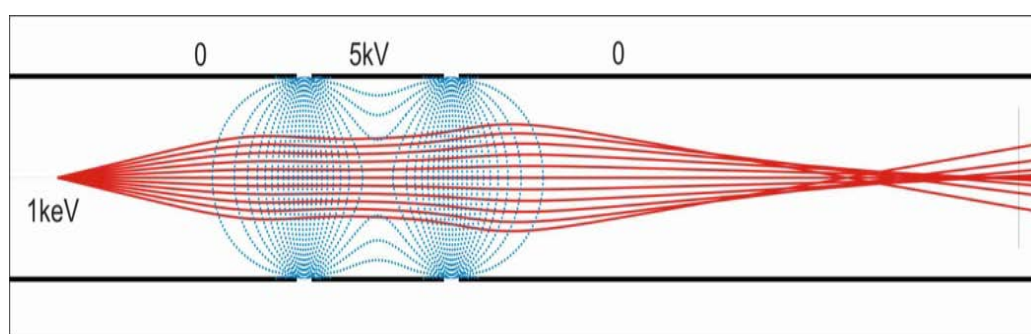


図 3-1 一般的な静電レンズの例

また、従来の光電子顕微鏡においては、試料から出る光電子や二次電子を加速して静電レンズに入射することにより、大きな取込み角を実現している。しかし、試料からの電子の出射エネルギーが大きくなると、電子があまり曲がらなくなり、その取込み角が小さくなる。具体的には、出射エネルギーが数百 eV の場合は、取込み角は、 30°

($\pm 15^\circ$)程度以下となる。例えば、光電子ホログラムによる原子配列構造解析では、この程度の取込み角では不十分で、より広い取込み角が必要となる。

通常、電子顕微鏡等に用いられる軸対称なレンズでは、静電型、磁界型にかかわらず球面収差をゼロにすることができないことが証明されており、これはシェルツァーの定理と呼ばれている²⁸⁾。球面収差は装置の分解能あるいは感度を定める最も重要な要因の1つであり、この収差を補正する試みとして、静電レンズの途中にメッシュ電極またはフォイル電極を置くことで空間電荷を導入するのと等価な効果を持たせ、これによって球面収差を補正する試みが行われている^{19,29-33)}。フォイル電極を用いる場合は、電子線がフォイル電極を通過できるように、電子のエネルギーをある程度高く設定する必要がある。しかし、電子のエネルギーを高く設定することは、透過電子顕微鏡などでは可能であるが、せいぜい数 keV までのエネルギーを有する電子を測定対象とする電子分光装置では困難である。また、電子の散乱および吸収を防ぐために、十分に薄いフォイル電極を曲面に整形することは困難であるという問題がある。フォイル電極による補正の問題点は、フォイル電極の代わりにメッシュ電極を用いることで解決される。メッシュ電極を用いることにより、透過性の問題は無くなり、また曲面に整形するのもフォイル電極と比較して容易である。球面メッシュ電極を用いた静電レンズを図 3-2 に示す³³⁾。

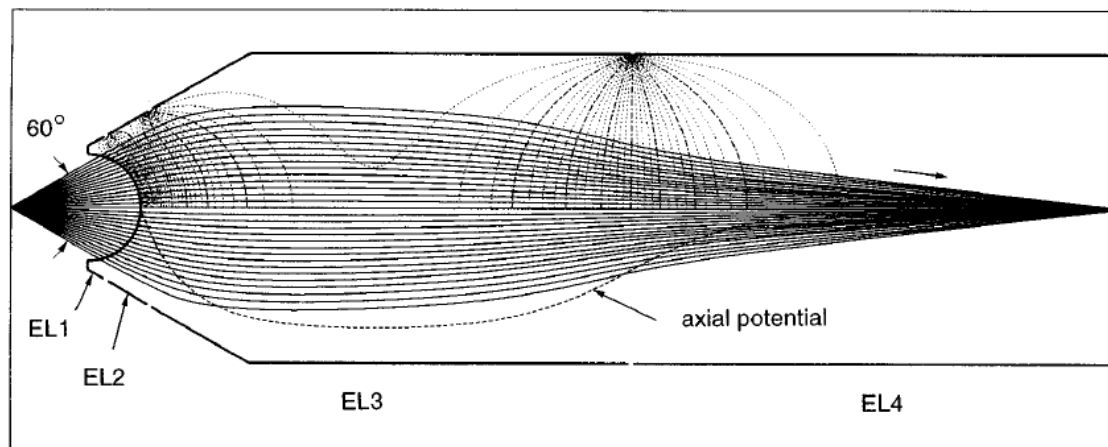


図 3-2 球面メッシュ電極を用いた静電レンズのシミュレーション³³⁾

図 3-2 では、球面メッシュを用いた広取込み立体角対物レンズが用いられている。この静電レンズは、球面メッシュと、4 段の同軸多段電極 EL1~EL4 とから構成されており、メッシュ電極において減速電場を形成し、電極 EL1~EL4 を含む像面側の電極において加速型集束電場を形成する。すなわちこの静電レンズは、メッシュ電極と複数の電極とから構成されたアインツェル型メッシュレンズである。アインツェル型メッ

シュレンズは、メッシュ電極周辺の減速電場と、それに続いて生じる加速型集束電場の組み合わせによって、大きな開き角のビームを集束させるものであり、レンズに取込まれる電子は一旦減速されるが、すぐに加速され、出口では入口と同じエネルギーを持つ。上記構成の広取込み立体角対物レンズでは、ビームの取込み角は $\pm 30^\circ$ 程度まで増加する。

さらに、広取込み立体角対物レンズで用いられる球面メッシュの代わりに、光軸を中心軸とする回転楕円面のメッシュを用いた広取込み立体角対物レンズを図 3-3 に示す¹⁹⁾。回転楕円メッシュを初段に組み込むことにより、更に大きな取込み立体角を実現している。

広取込み立体角対物レンズは、図 3-4 に示すように、メッシュの回転楕円面の原点 O_e を中心として、 S_0 がメッシュ電極表面、ある位置の等電位線を S_1 、回転楕円面の長軸半径を a とし、回転楕円面の短軸半径を b とした場合の、長軸短軸比である $\gamma = a/b$ を調節することにより、図 3-5 に示すように、ビームの取込み角を $\pm 60^\circ$ 程度まで増加することが可能となる。

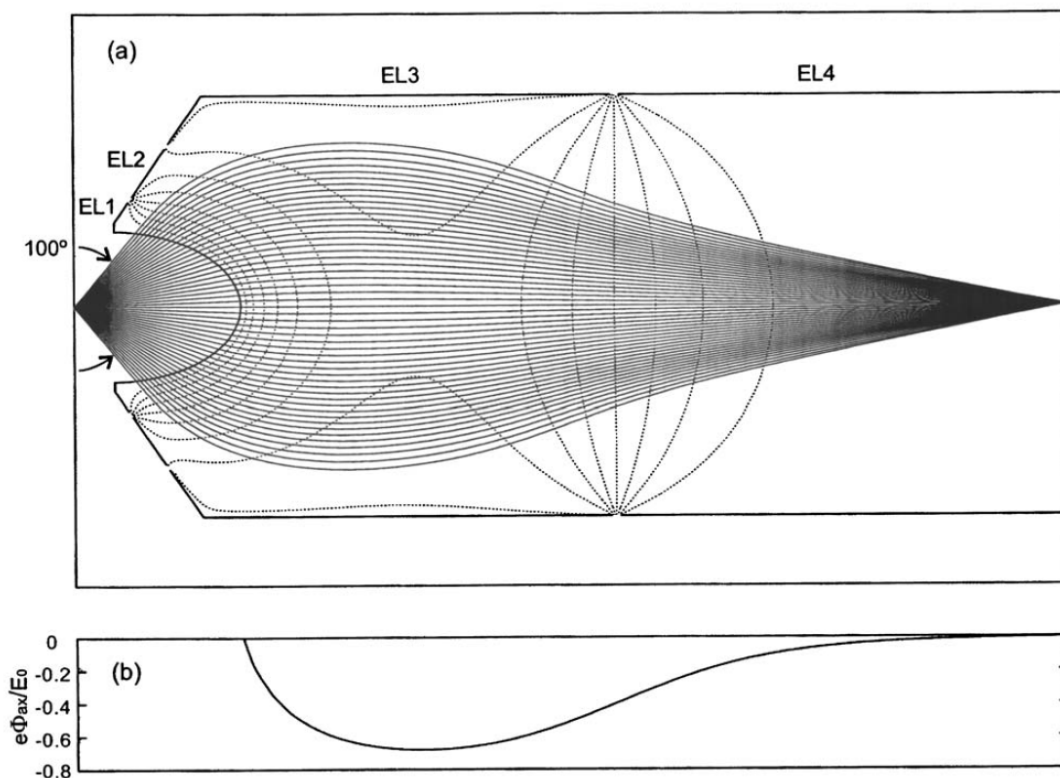


図 3-3 回転楕円面のメッシュを用いた広取込み立体角対物レンズのシミュレーション¹⁹⁾

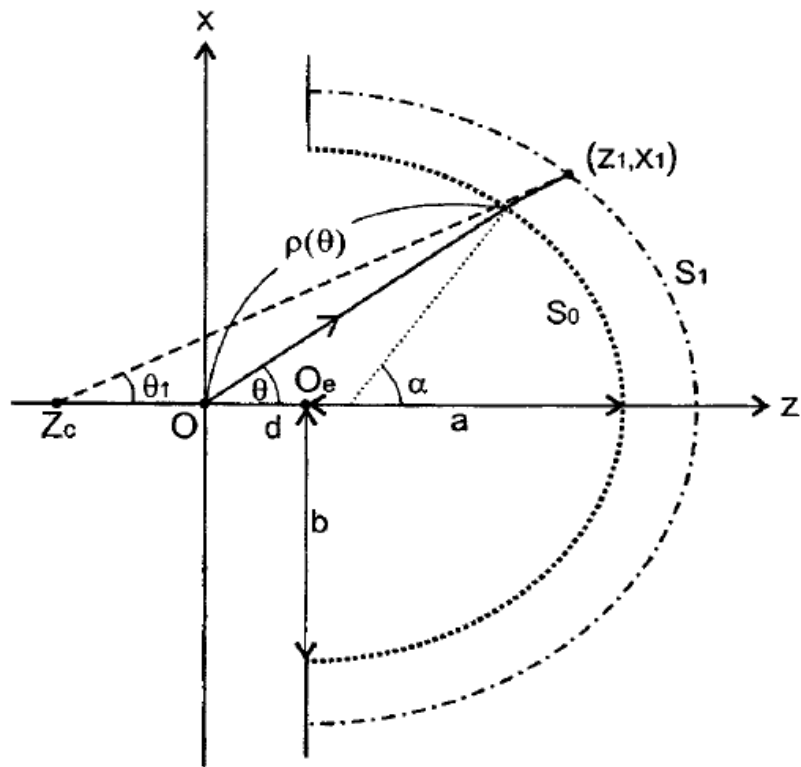


図 3-4 回転楕円面メッシュ模式図¹⁹⁾

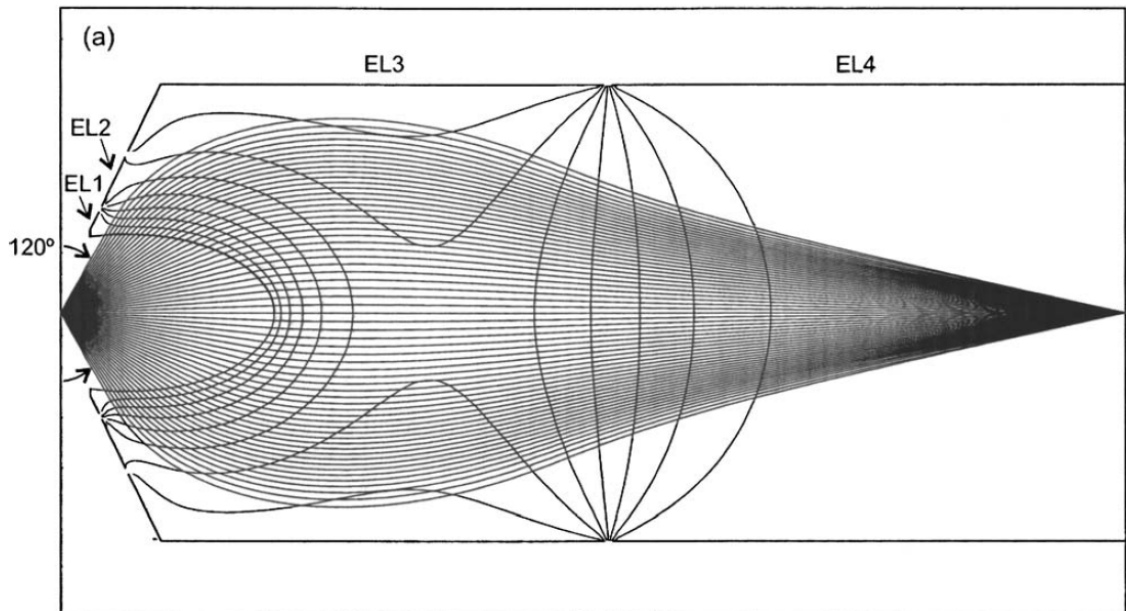


図 3-5 回転楕円面のメッシュを最適化した広取込み立体角対物レンズのシミュレーション¹⁹⁾

このように回転楕円メッシュ電極を静電レンズの初段に用いると、従来(メッシュ電極を用いない)のインツェル型レンズに比べ、飛躍的に取込み立体角を大きくできることが分かる。

そこで、我々は、従来のアナライザーと広取込み立体角対物レンズを組み合わせ、取込み立体角が $70^{\circ}\sim 90^{\circ}$ に拡大した光電子アナライザーを製作することを考えた。これによって、光電子の捕集効率が飛躍的に大きくできる。つまり、アナライザーの検出感度が大幅に改善して、数倍から十数倍に増加することが期待できる。さらに、広取込み立体角対物レンズは、電子の脱出角度の角度情報を保持したまま、電子を集束できるという特徴も併せ持っている。

松田らは、光電子の顕微分光イメージングのために楕円形状の金属メッシュをレンズの初段に設置した対物レンズの開発を行い、最大取込み立体角 120° を実現していた¹⁹⁾。この広取込み立体角対物レンズの高耐電圧化の設計を行い、R4000-10kV アナライザーに組合せることで、 CrK_{α} X線源励起による(従来の AlK_{α} X線源励起よりも、光電子の運動エネルギーが高くなるために光イオン化断面積が小さくなる)信号強度の減少を補うことを考えた。また、既に述べたようにこの広取込み角対物レンズは、角度分解能をもち、光電子スペクトルの脱出角度依存性を一度に取得できるため、光電子の角度依存性測定を効率よく行えることが期待される。さらに、光電子スペクトル強度の脱出角度依存性の解析から化学状態の深さ方向プロファイル・膜厚測定等への応用が考えられる。

3.2 広取込み立体角対物レンズの検討・評価

松田らより開発された広取込み立体角対物レンズの基本設計を採用することに決めた。そこで、初めにイオン光学系シミュレーションソフト(SIMION8.0)を用いて、取込み立体角・working distance(WD)・収差の検討を行った。

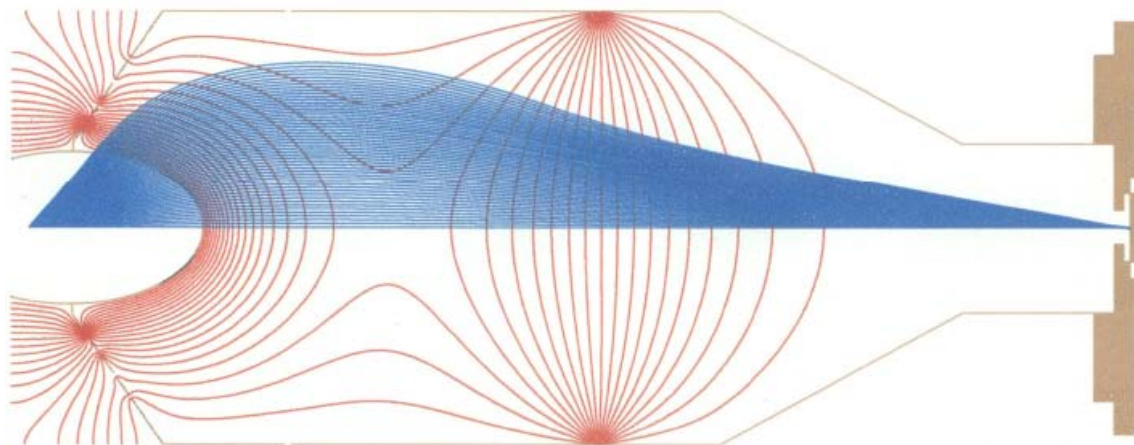


図 3-6 SIMION8.0 による対物レンズシミュレーション

SIMION 8. Program を使用して光学系のシミュレーションを行う場合、実際のサイズよりも 40 倍の拡大サイズを用いることで、Grid のような曲線形状についてシミュレーションのピクセルの荒さ(等倍の場合 1 mm^2 が 1 ピクセルに相当する)がシミュレーションの結果に及ぼす影響を小さくする。

特に今回のメッシュ部電極を用いる場合、その形状粗さ(階段形状)が結果に大きく影響する。さらに、ドットの間隔が狭すぎるとメッシュ電極の電子の透過率が極端に悪くなってしまう。今回の条件(40 倍)だと 1 ピクセルのサイズが、 $25 \mu\text{m}$ に相当する。これは、実際に広取込み立体角対物レンズを作成する場合の機械工作精度と同程度と考え、レンズを設計するに重要な情報を得られると考え、シミュレーションを行った。図 3-6 に SIMION8.0 による広取込み立体角対物レンズシミュレーションを示す。この広取込み立体角対物レンズは、回転楕円体メッシュと、4 段の同軸多段電極 EL1~EL4 とから構成されている。

図 3-7 にシミュレーションによる球面収差についての計算結果を示す。この計算は、球面収差に及ぼす WD の影響について検討した結果である。

この広取込み立体角対物レンズは、拡大率が 5 倍、WD=12.5 mm で球面収差が極小値(収差 $\pm 200 \mu\text{m}$)を示す。しかし、今回のシミュレーションでは Emission Angle=50°以上では球面収差が大きくなる。また、拡大率が 5 倍であるため、図 3-8 の Emission angle

と Final angle の関係からもわかるように、入口での発散角度 $\pm 50^\circ$ の場合出口側での電子の角度方向への広がりは $\pm 10^\circ$ である。対物レンズを R4000-10 kV 半球型分光器の入射レンズの先端に設置した場合、半球型分光器に附属の入射レンズの取込み立体角が $\pm 7^\circ$ に制限されているため、レンズ全体の取込み立体角としては $\pm 35^\circ$ となる。

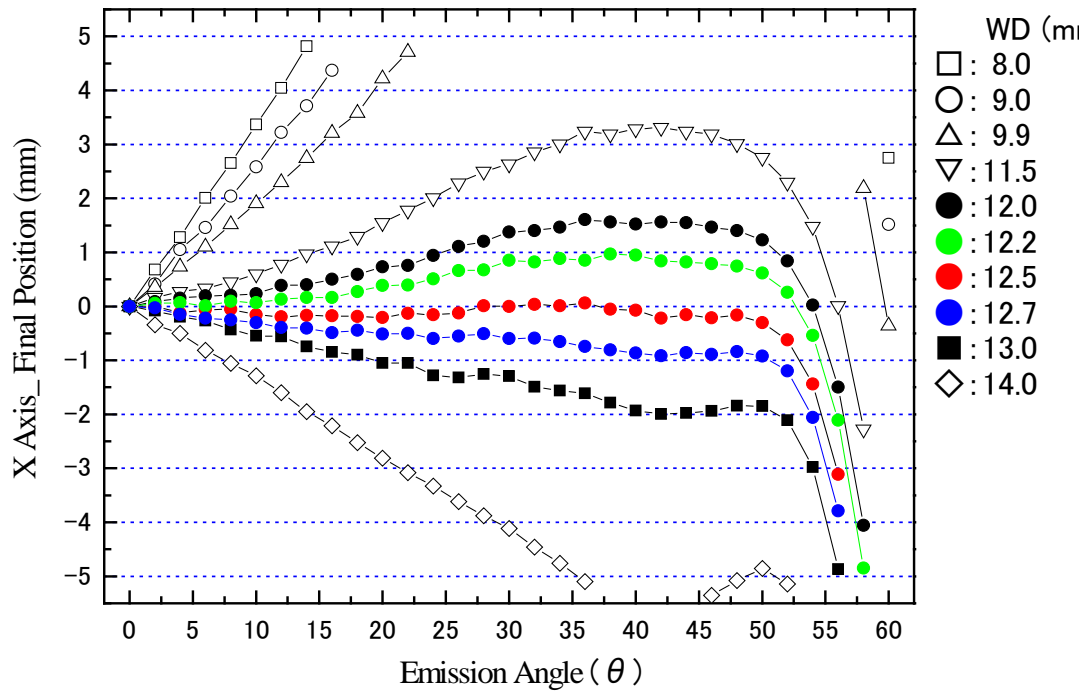


図 3-7 球面収差に及ぼす WD の影響

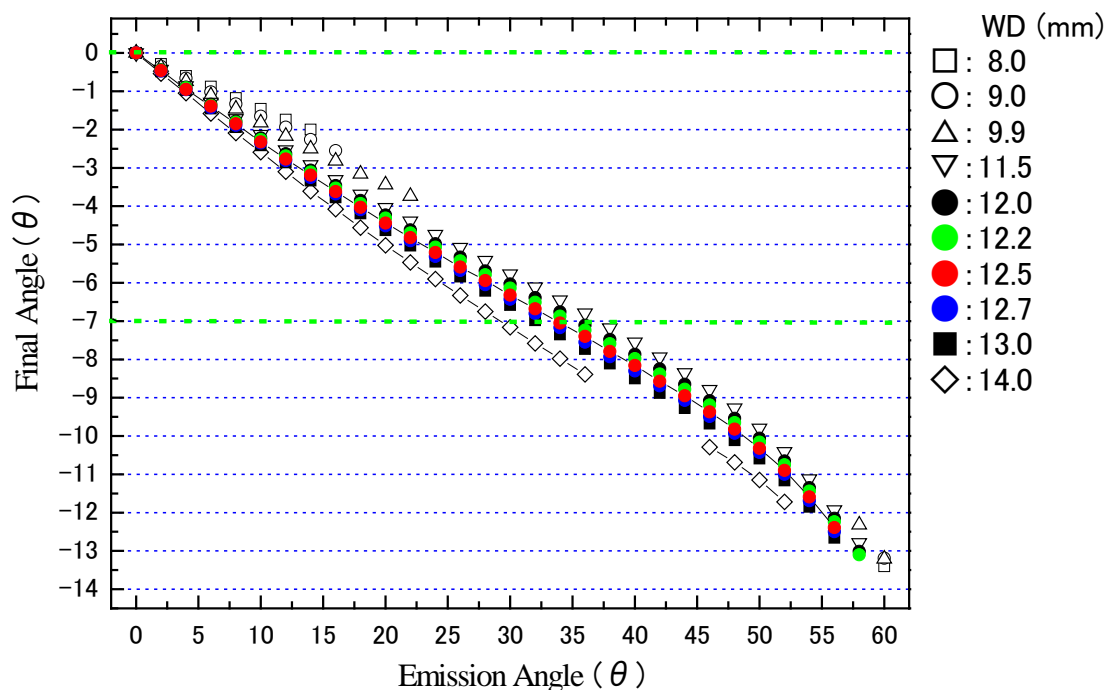


図 3-8 Emission angle と Final angle の関係

SIMION8.0 による広取込み立体角対物レンズシミュレーションの結果を踏まえ、プロトタイプのレンズのテストを行った。はじめに、耐圧テストを行ったところ 1 kV を越える電圧印加で、レンズの電極間での放電が起こってしまうことが判明した。そこで放電箇所の肉眼による同定とともに、レンズ電極にかかる電界の様子をシミュレーションで調査し、問題箇所の抽出作業を行った。図 3-9(a)放電箇所の写真と(b)シミュレーションによる電界集中の様子を示す。元々の設計レンズに真空のコンダクタンスを良くするための孔や配線用の穴のエッジが多く存在してこれらが電界集中の原因となっていることが判明した。そこでこれらの不具合を修正しながら空気中での電圧印加テストと修正を繰り返すことにより、放電問題の解決を行った。この検討には、対物レンズの電界分布シミュレーションが有効であった。次に、対物レンズの初段メッシュ電極と円筒電極の間にある補正電極にも問題があることが判明した。元々の設計ではこの部分はコーン状のセラミックスの内面に 3 つの同心円の帯が溝で隔てられて設けられており、この同心円の帯にアクアダック(溶剤に溶かしたカーボン粒)を塗布することで 3 つの補正電極を形成していた。問題の第一は、図 3-10(a)に示すように補正電極へ電圧を印加するために、セラミックスを貫いて溝の中に出したリード線をア

クアダック塗布面に接続させる構造を取っていたことである。リード線の接続部と補正電極の間において放電を引き起こす。この問題は接続部を図 3-10(b)のようにリード線がセラミックスを貫いて直接電極面に接触するように、かつ電極面は平坦かつ距離を取るよう改造する事で解決した。この改造によってリード線接続部の放電はなくなったが、補助電極部の耐圧はさほど改善されなかった。真空チャンバーに組み込んで排気した直後は高い電圧まで放電が起こらないが、電圧を印加し続けると耐圧が下がってくる。このとき真空度も劣化してくる。このような現象は、電界集中部から放出された電子がこの電界で加速されてアクアダックに衝突することでガス放出を引き起こすと推測した。またアクアダック塗布膜の電気抵抗が $2\text{ k}\Omega$ と高いことも明らかになった。そこで補正電極をオートクレーブで 80° 、24 時間焼成したところ、電極の電気抵抗は 1 桁小さくなった。

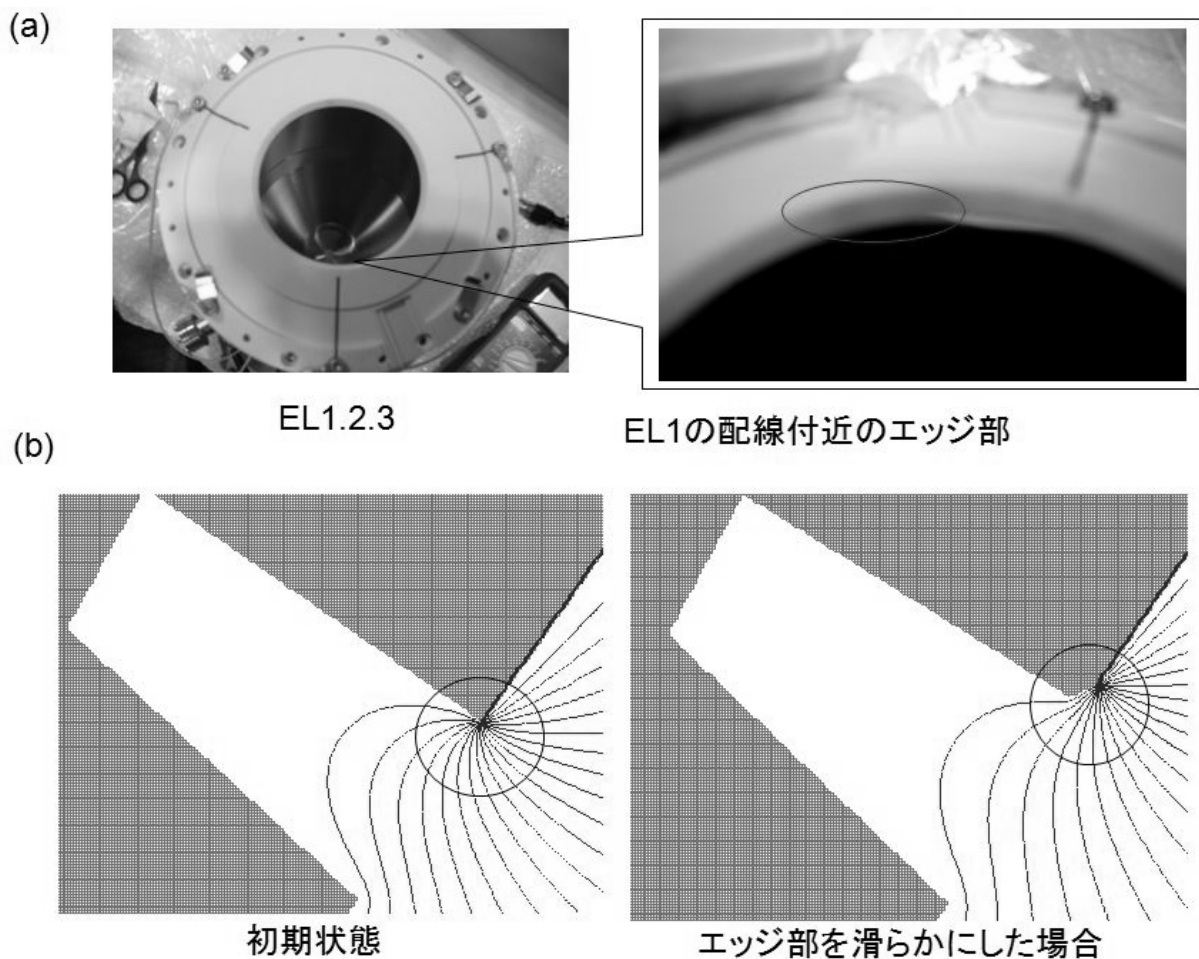


図 3-9(a)放電箇所の写真と(b)シミュレーションによる電界集中

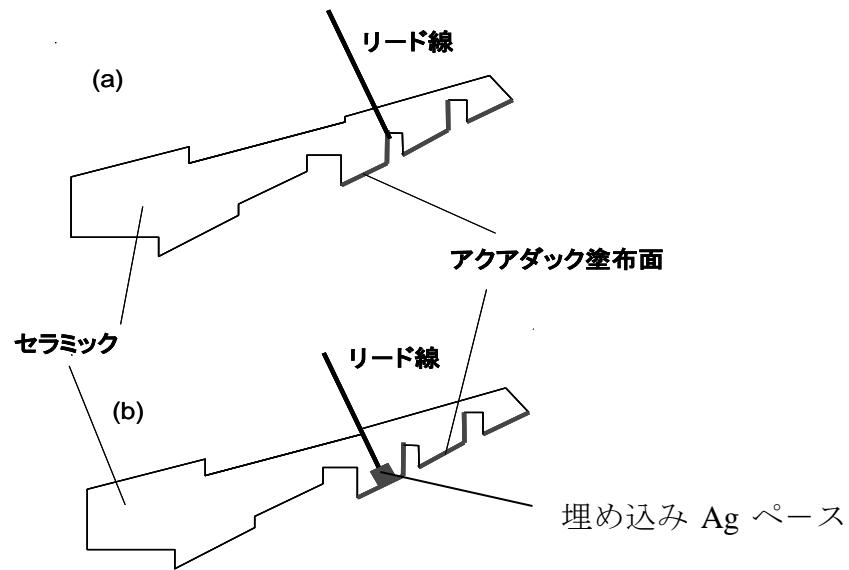


図 3-10 補正電極部のリード線の取り方。(a)改良前 (b)改良後

再度レンズに組み込んで耐圧テストを行ったところ、3keV の運動エネルギーの電子を集束させる印加電圧までは放電が起こらないことが確認された。さらに耐圧を向上させるために補正電極部のアクアダック塗布膜電極を Au メタライズ電極に代える改良を行った。その結果対物レンズ全体の放電問題は解消し、目的通りの耐圧仕様を達成できた。

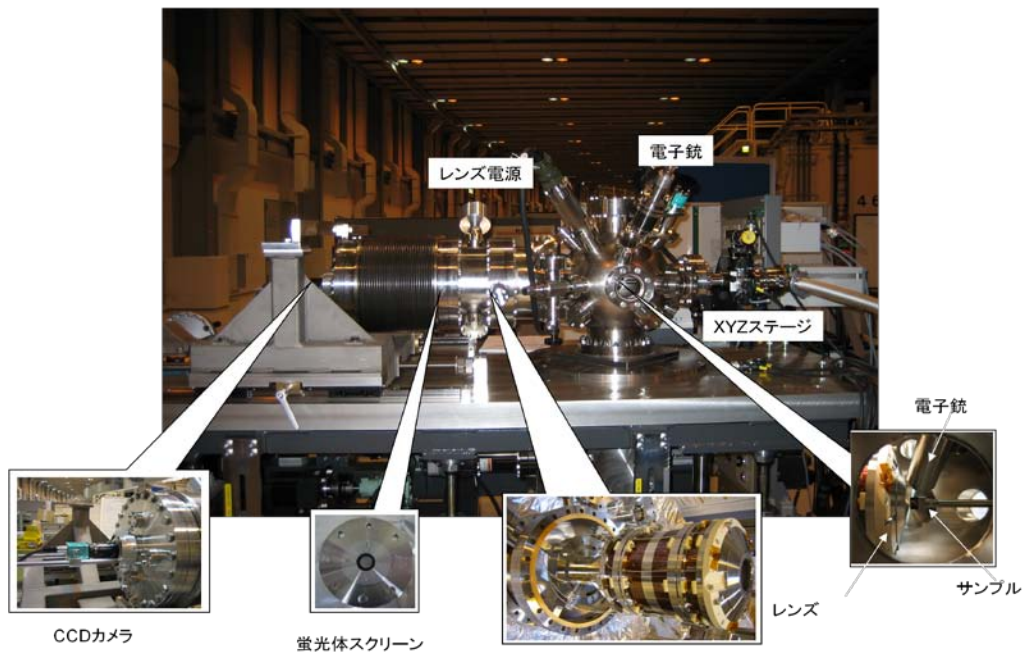


図 3-11 広取込み立体角対物レンズ評価用セットアップ外観写真

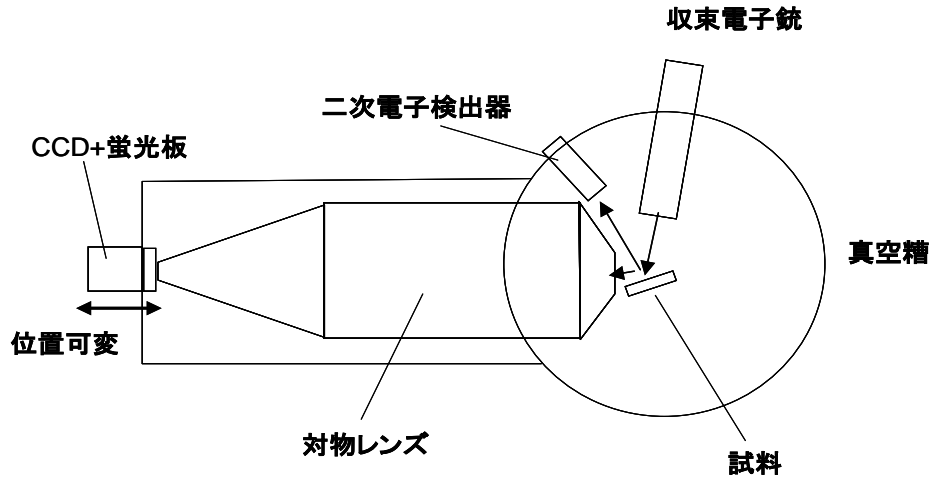
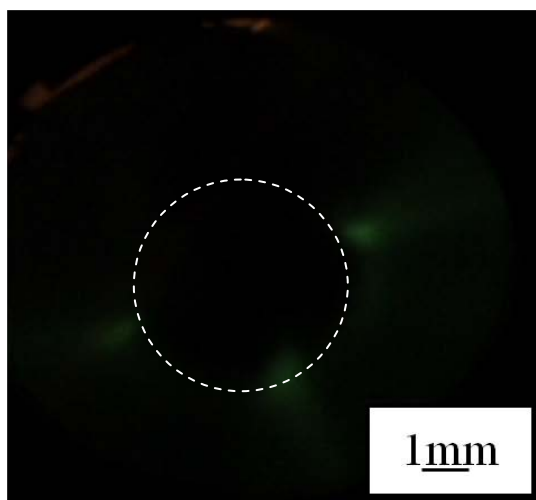


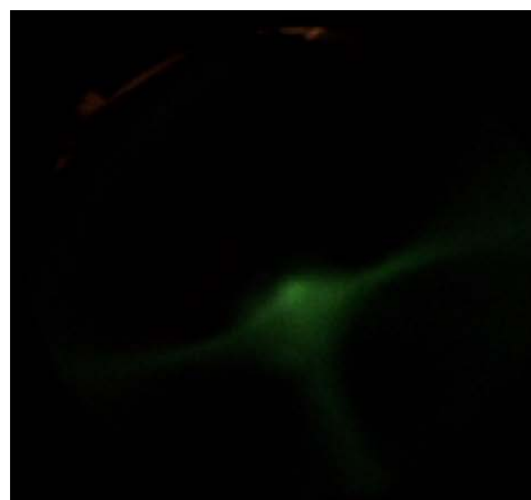
図 3-12 評価装置の模式図

図 3-11 に広取込み立体角対物レンズ評価用セットアップ外観写真、図 3-12 に評価装置の模式図を示す。この対物レンズの特性評価を評価装置によって行った。この装置は、最少電子ビーム径 $2 \mu\text{m}$ が得られる操作可能な収束電子銃と試料からの二次電子検出器を備えていて試料表面からの SED 像を取得できるようになっている。また、試料からの高角度に広がった(準)弾性散乱電子を対物レンズで集めて、その焦点上での集束スポット形状を蛍光板と CCD で観察できるようになっている。この蛍光板と CCD の組み合わせと対物レンズの集束点との距離はチャンバーの外から変えられるようになっている。

図 3-13 にレンズ電圧固定での集光に及ぼす励起電子ビームのエネルギー依存性を示す。この時、レンズの集光条件を 1.9 keV の電子を集光する電界条件し、光源である電子銃のエネルギーを変化させることで、集光像がどのように変化するかを確認した。最適条件で集光サイズが最小になり、エネルギーのシフトに伴って、集光像が広がっていく様子が確認できた。これは、レンズにより任意のエネルギーの電子を選択して電子が集束されているを示しており、静電レンズとして動作することを実証した。



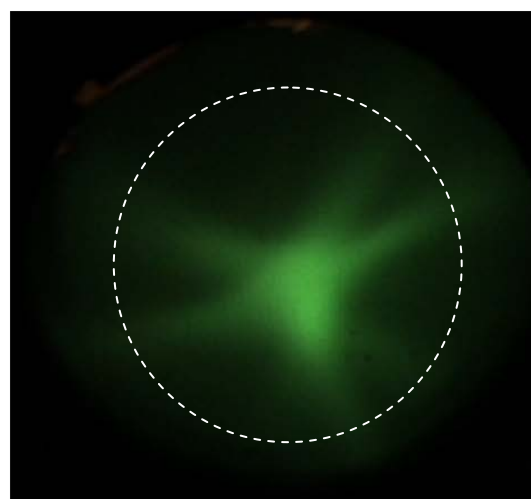
(a)1880eV



(b)1900eV



(c)1940eV



(d)2000eV

図 3-13 集光に及ぼす励起電子ビームのエネルギー依存性

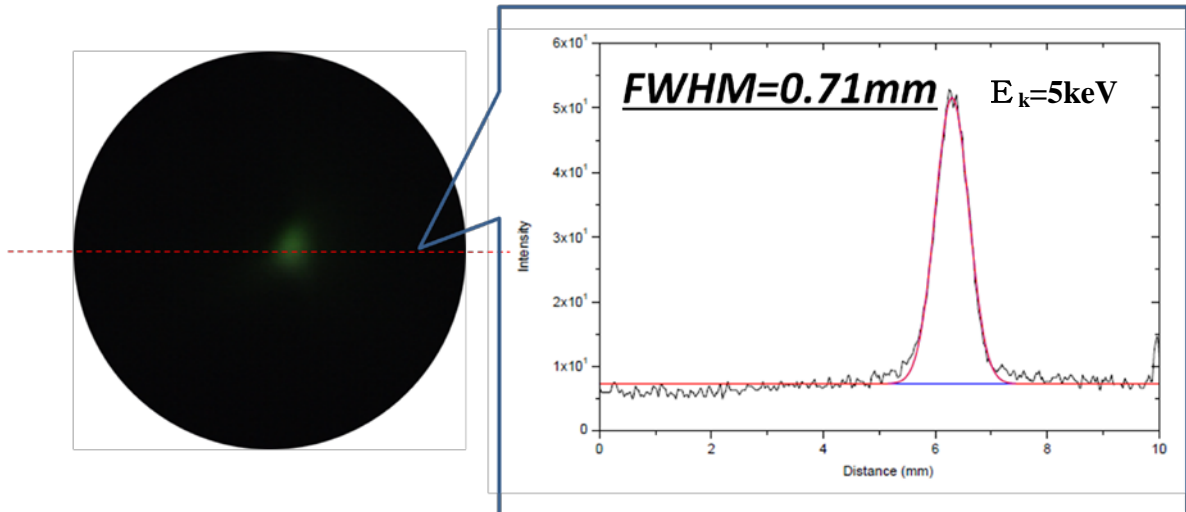


図 3-14 レンズ出口側の集光像、ラインプロファイルによる集光スポットサイズ

集束電子線(電子銃のエネルギー: E_k を 5 keV、ビームサイズ $2 \mu\text{m}$)をステンレス板試料に照射し、(準)弾性散乱電子に対する対物レンズ出口での集光スポット像を CCD で観測したところ図 3-14 に示すように 0.71 mm の集光スポットサイズが確認できた。この集光スポットサイズは、メッシュの穴のレンズ効果による像ボケで説明ができる³³⁾。

これらの結果を踏まえて、レンズの試作を重ねて最終版レンズを作成した。最終の設計では、実際に使用する際の利便性を考慮すると、WD を伸ばしてレンズとサンプルの周囲の空間を広くすることが必要と考えた。現状では、取込み立体角はアナライザーと組み合わせた場合、多少立体角が制限されても装置全体の性能への影響は小さい。そこで取込み立体角を制限することで WD を伸ばす設計した。また、放電対策を強化するために、レンズの電極の距離・形状には細心の注意を払った。さらにレンズの特性のキーポイントとなるメッシュ部の改良も行った。特に形状誤差・透過率の両立を目的に設計・作成を行った。図 3-15 にレンズ概要を示す。取込み立体角を $\pm 50^\circ$ から $\pm 45^\circ$ に変更することで、WD を当初の設計値 10 mm から 13.5 mm 程度に改善した。図 3-15(a)からも分かるように電極形状・電極間の距離を改良することで電極周辺における電界集中が緩和される。図 3-15 (a)(b)より、今回のシミュレーションにおいて球面収差は、 $200 \mu\text{m}$ 程度、拡大率は、5 倍程度である。

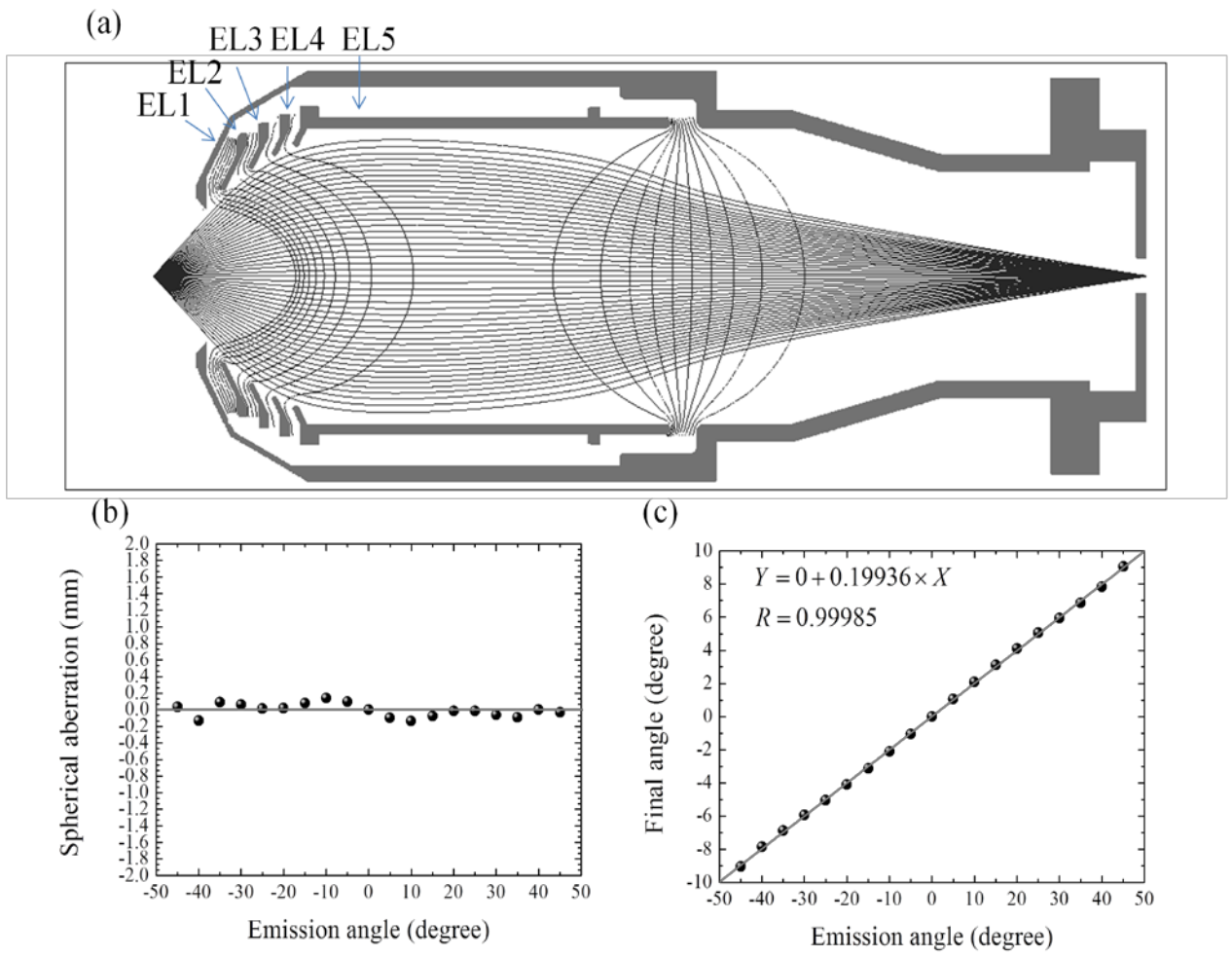


図 3-15 (a)改良後の対物レンズ概要および(b)球面収差、(c)角度保存

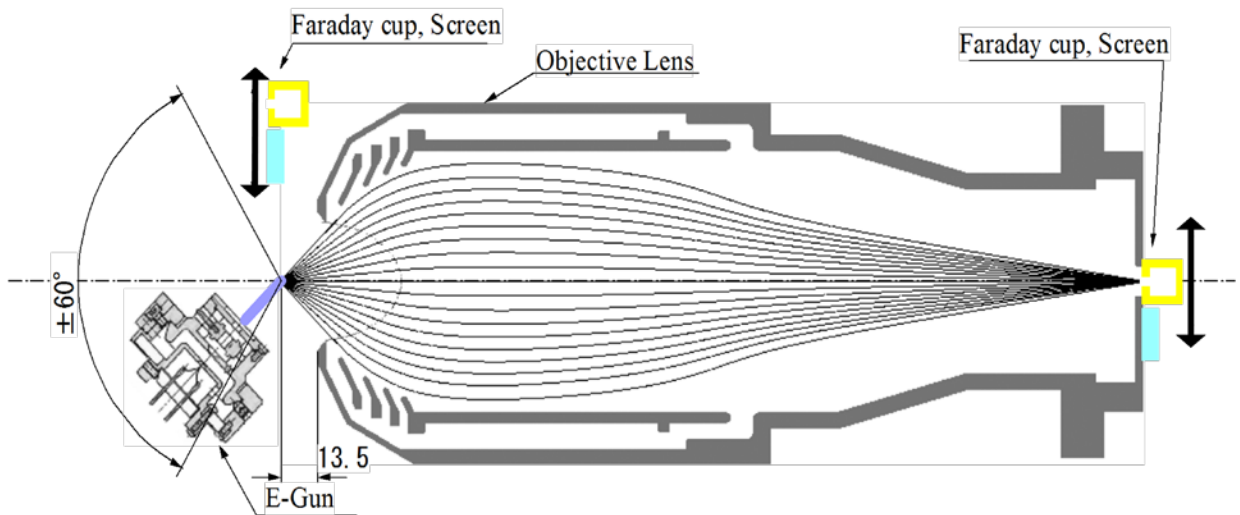


図 3-16 対物レンズ透過特性評価装置の模式図

次にメッシュの開口部がレンズ効果を引き起こし³⁴⁾、電子線の結像に影響を及ぼすことが懸念されたので、図 3-16 に示す対物レンズ透過特性評価装置を作成した。仕様 30 μm (実測では、100 μm)の平行ビームを出射する小型の電子銃を回転ステージの上に乗せ、対物レンズへの入射角を $\pm 45^\circ$ の範囲で可変とした。回転は回転導入器を通じて真空槽の外から行う。対物レンズと上記平行ビーム電子銃の間にはファラデーカップを挿入できるようになっている。また対物レンズの出口焦点位置では蛍光板とファラデーカップを切り替えることが出来る構造となっている。蛍光板上の電子線集束スポットを真空槽の外から CCD カメラで観察できる。電子線の入射角を変えながら、対物レンズの入射側と出射側の電流値の絶対値が測定できるので、電子線の透過率の角度依存性を測定できる。また、集束スポットのボケや光軸からのずれなどから、メッシュの開口部のレンズ効果、メッシュ形状の設計値からのずれによる収差などの評価も可能となる。

図 3-17 に電鍍技術を用いて作成した改良メッシュ電極を示す。全メッシュから部分メッシュに変更することで加工精度の向上とより丈夫な構造にすることを試みた。また、作成後 Au を蒸着することで表面酸化によるワークファンクションの変化やチャージアップ等の抑制が期待される。図 3-18 に 3 次元測定の結果を示す。図 3-18 より、工作精度を $\pm 50 \mu\text{m}$ に抑えられた事が分かる。透過率は、設計上 70%程度にした。以前のメッシュの工作精度が $\pm 100 \mu\text{m}$ であったのに対して、今回のメッシュ電極は精度が向上した。

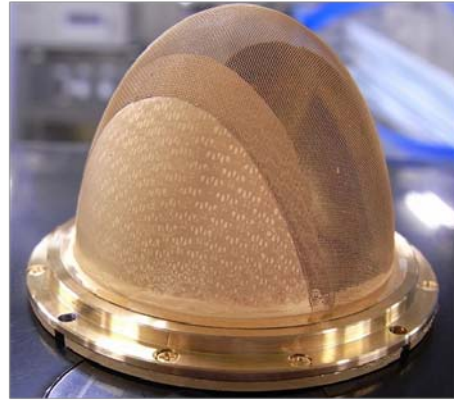
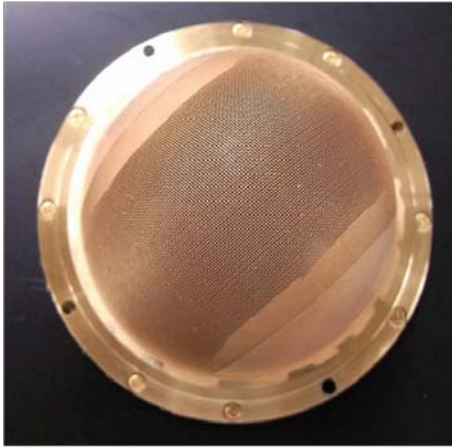
この改良したメッシュ電極を含む広取込み立体角対物レンズを評価装置で評価を行った。評価の条件は、電子銃のエネルギーを 3 keV、電子ビーム径 100 μm で角度範囲をレンズ軸に対して、 $\pm 50^\circ$ の範囲を角度送りステップ 2° で行った。図 3-19 に透過率測定の結果および集光像を示す。透過率は、平均で 69 %を達成し、ほぼ目標値になった。透過率のばらつきは、図 3-19(b)(c)より、メッシュ電極のどこを通過するかで大きく異なることが分かる。メッシュのクロス部では、メッシュワイヤーによって電子が遮られることによって 50%程度に低下するのに対して、メッシュの開口部の中心を通過すると最高で 90%になることが分かった。図 3-20 に実験によって得られた集光像とシミュレーションの結果の比較を示す。実験結果とシミュレーションは概ね同じ傾向の入射角度依存性を示していることが分かる。シミュレーションでは、使用した電子銃のビームサイズと同じ 100 μm とした。

さらに、実験中に集光像のシフトから、各エミッションアングルの球面収差を見積り、シミュレーションの結果と比較を行った。図 3-21 に球面収差について示す。図 3-21 より、 $\pm 35^\circ$ までは、実験値とシミュレーションの結果は、よく一致するが、それ以上の高角度では、実験値の収差が大きくなる。これは、図 3-18(c)のメッシュの形状が少し歪んでいる箇所($\pm 12.5 \text{ mm}$ 付近が $\pm 35^\circ$ に対応している)と一致している。メッシュ

形状が、設計値からの誤差が大きくなると球面収差と色収差が大きくなることを示唆している。

以上の結果から、懸念されたメッシュの開口部のレンズ効果は、光源のサイズがメッシュの開口径より大きい場合、殆んど問題にならないことが分かった。

(a)



10mm

(b)

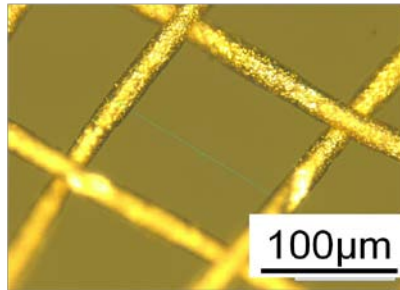


図 3-17 (a)改良メッシュ電極の外観写真、(b)開口部の拡大写真

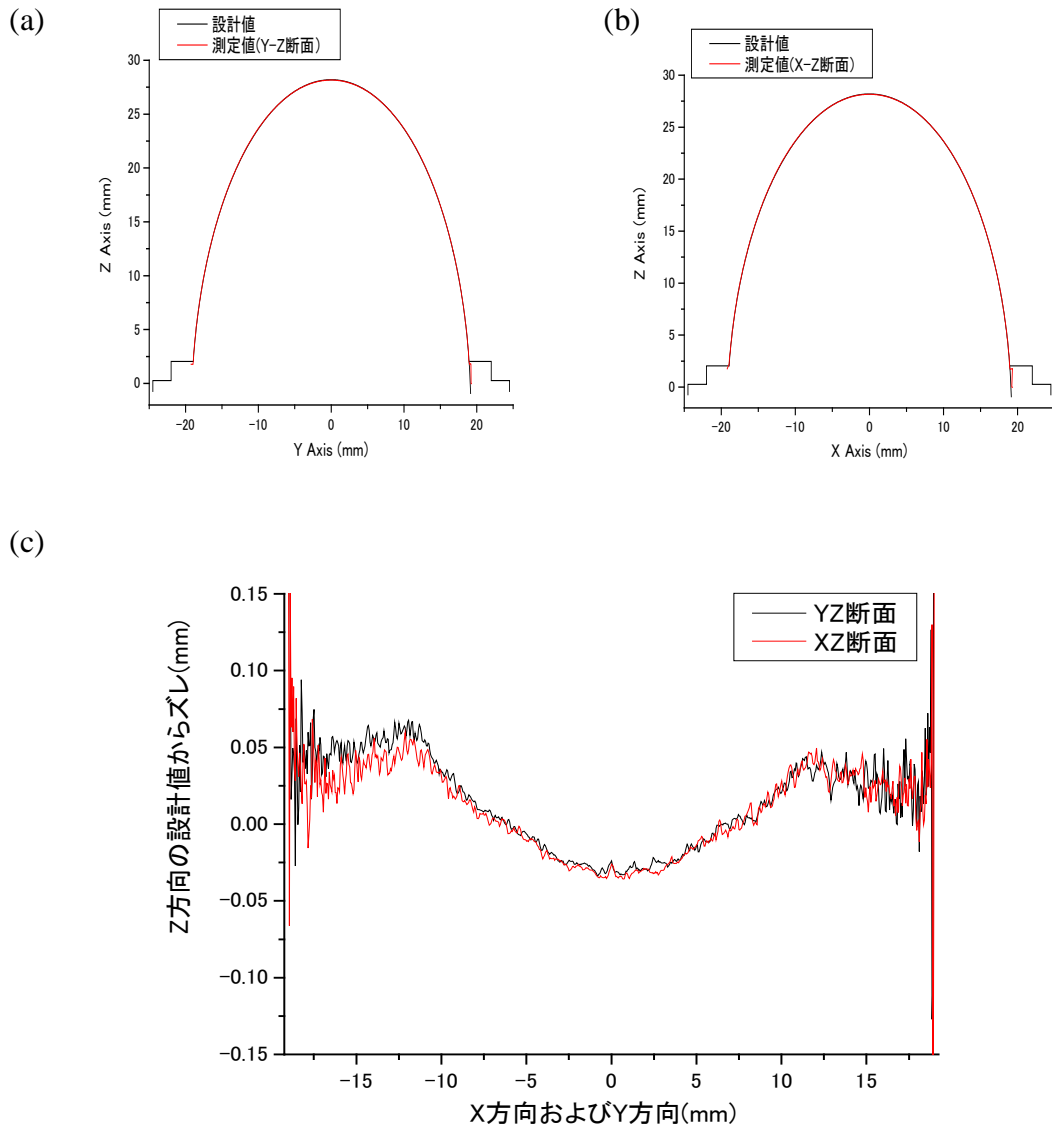


図 3-18 精密 3 次元測定機による測定結果と設計値の比較、(a)YZ 断面、(b)XZ 断面、(c)設計値からの誤差

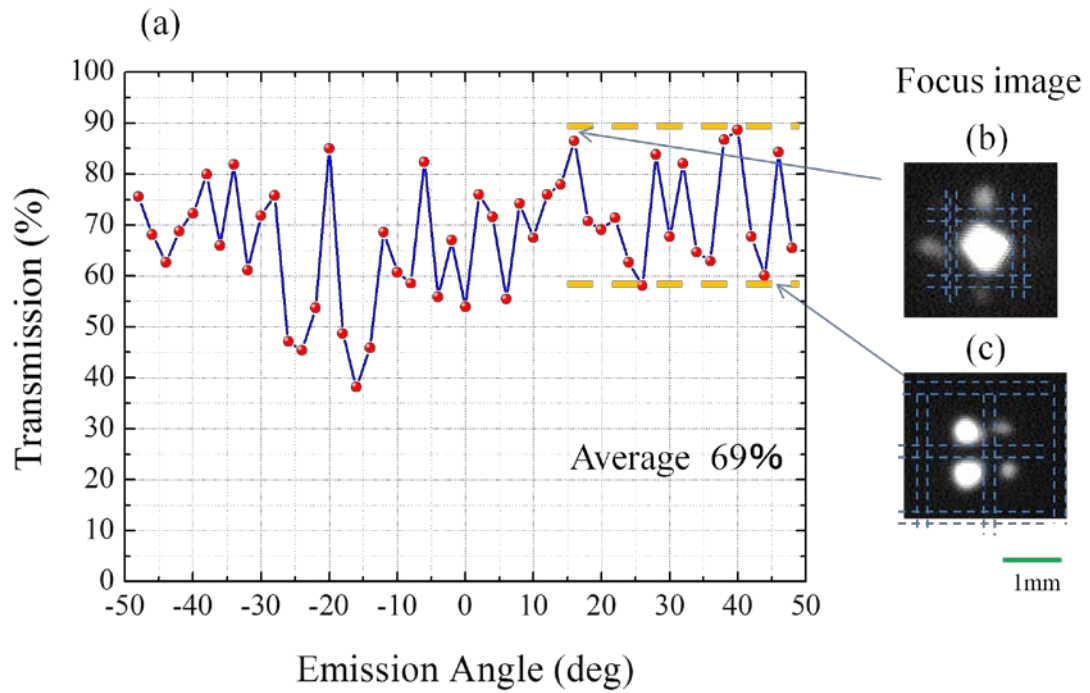


図 3-19 (a)透過率の角度依存性と(b)透過率が高いところの集光像、(c)低いところの集光像

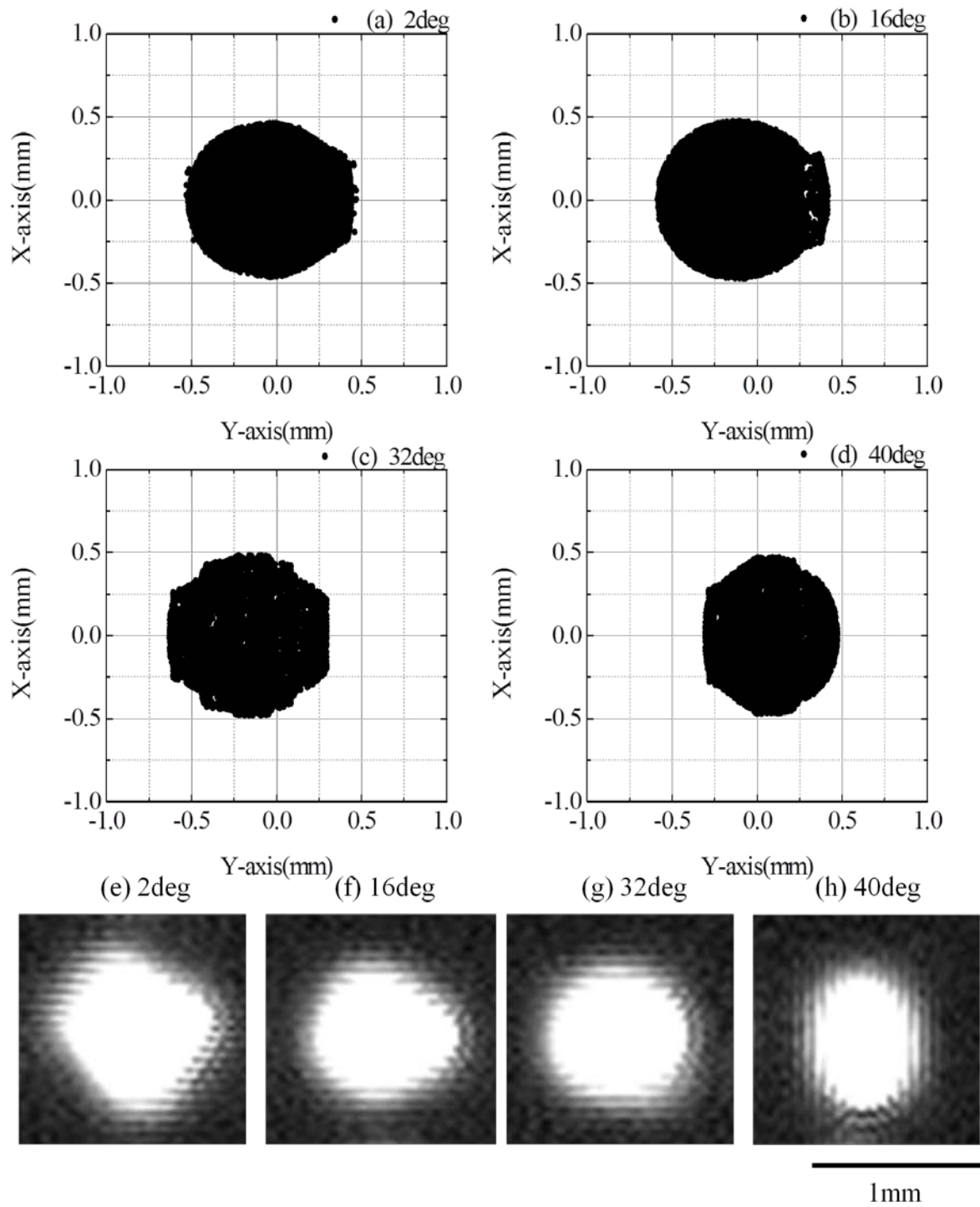


図 3-20 シミュレーションによる集光 (a~d)と像実験の集光像(e~h)

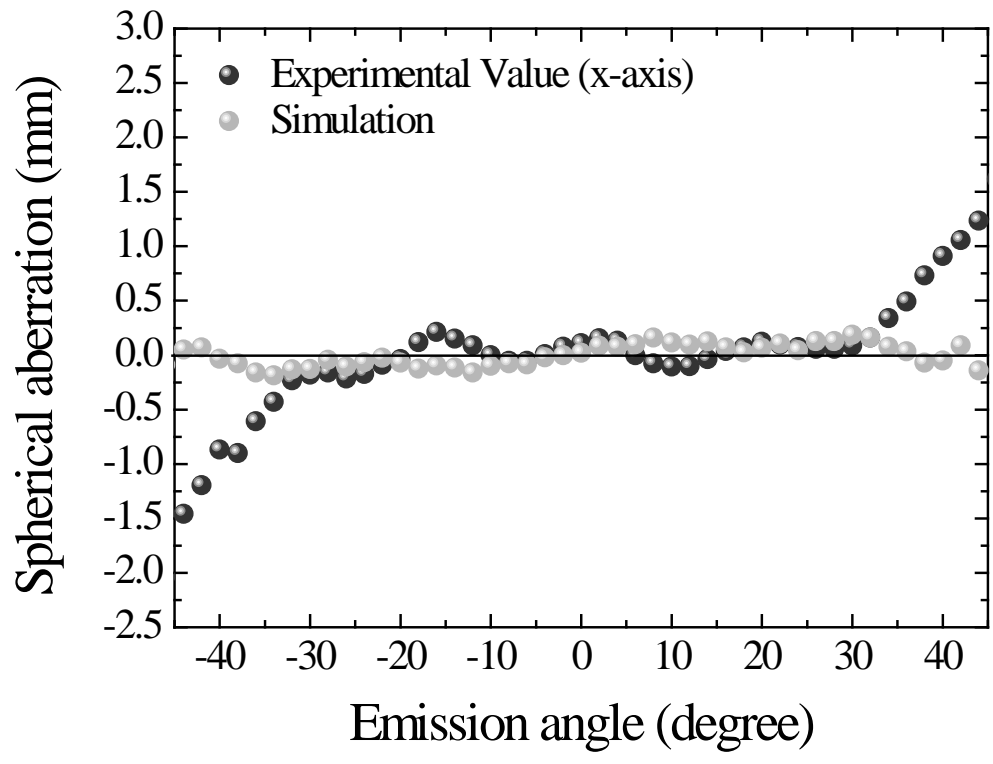


図 3-21 実験値とシミュレーションによる球面収差の比較

3.3 参考文献

- 28) O. Sherzer, Z. Phys., **101**, 593, (1936).
- 29) N. D. Wittels, J. Vac. Sci. Technol., **12**, 1165, (1975).
- 30) A. A. van Gorkum, J. Vac. Sci. Technol., **B 1**, 1312, (1983).
- 31) T. Hanai, M. Hibino, and S. Maruse, J. Electron Microsc., **33**, 329, (1984).
- 32) A. A. van Gorkum and L. C. M. Beirens, J. Vac. Sci. Technol., **A 4**, 2297, (1986).
- 33) M. Kato and T. Sekine, J. Vac. Sci. Technol., **A 13**, 2255, (1995).
- 34) M. Kato and T. Sekine, J. Vac. Sci. Technol., **A 14**, 2, Mar/Apr , 453, (1996).

4. 実験室用 HAXPES 装置の性能評価

4.1 装置全体の構成

開発した実験室用 HAXPES 装置の概略図と写真を図 4-1(a)(b)に示す。本装置は、主に $\text{CrK}\alpha$ X 線源、広取込み立体角対物レンズ、および絶縁性を改良した VG シエンタ社の R4000-10 keV アナライザーで構成されている。X 線源は、位置調整できるように分析チャンバーに取付けた。さらに分析チャンバーには、4 軸の試料マニピュレータを設置した。

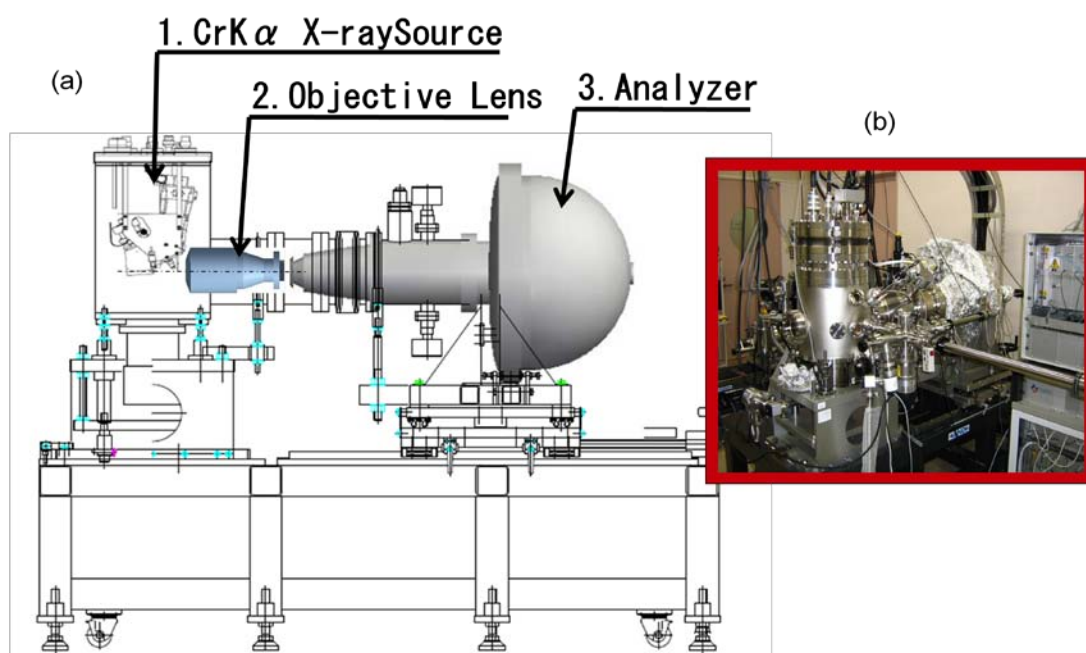


図 4-1 開発した実験室用 HAXPES 装置の概略図と写真

ターゲット上の $\text{CrK}\alpha$ X 線(5414.7 eV)の発生点を楕円の焦点に配し、もう一方の楕円の焦点に回折された $\text{CrK}\alpha$ X 線が集束するようにした。また、ターゲットに照射する電子ビームを走査することで、集束 X 線は試料上を走査することができる。X 線のビーム径は、10 μm (1.25 W)から 200 μm (50 W)の間で可変である。

高い角度分解能をもった広取込み立体角対物レンズは、R4000-10 keV アナライザーの入射レンズの先端に設置した。アナライザーに附属の入射レンズの取込み立体角が $\pm 7^\circ$ に制限されているため、レンズ系とアナライザーの組み合わせ全体の取込み角は $\pm 35^\circ$ である。上記の分析チャンバー、対物レンズおよびアナライザーは個々が独立に可動でき、試料-X 線源-対物レンズ-アナライザーの相対位置を容易に調整できるようにした。図 4-2 に対物レンズと分光器の動作原理を図示した。入射レンズは、ARXPS 測定のために角度分散モードで動作させる。検出器の信号は、エネルギー分散方向は

角度情報を失うが、分散と垂直方向は角度成分を保持するため、試料を回転させずに $\pm 35^\circ$ の範囲の ARXPS 測定が可能である。

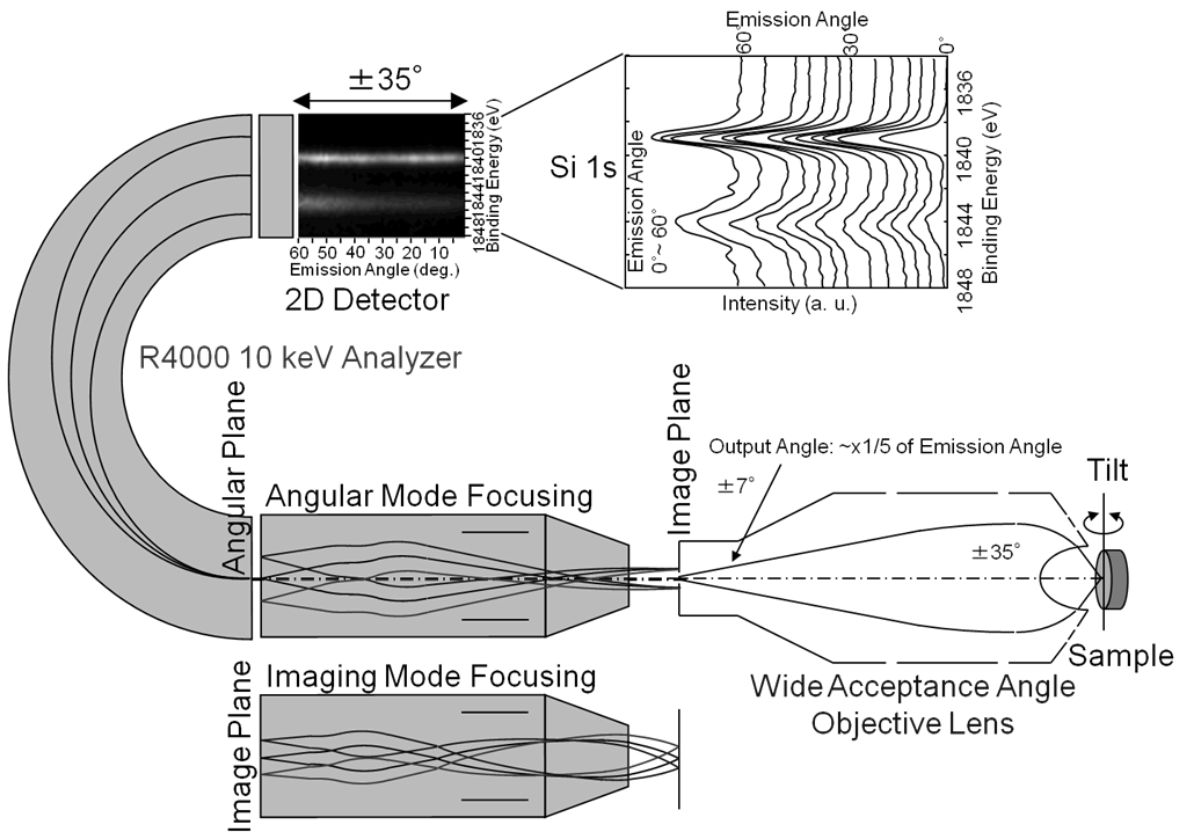


図 4-2 対物レンズと分光器の動作原理

4.2 開発した装置の基本性能評価

装置の基本性能を評価するため、標準試料として Au を Si (001)基板に蒸着して使用した。我々が導入した対物レンズの効果を見積もるため、CrK α X線源を用いて、対物レンズ有無の条件で Au 3d スペクトルを測定して感度を比較した。図 4-3 に Au 3d スペクトルを示す。測定条件は、アナライザー光軸と試料表面のなす角度を 85°、パスエネルギー(Pass Energy: PE) 200 eV、スリット: S2.5 mm とした。表 4.1 に対物レンズの有無による Au 3d スペクトル強度比較の結果を示す。対物レンズを導入することにより、強度が約 7 倍に増加することが分かる。

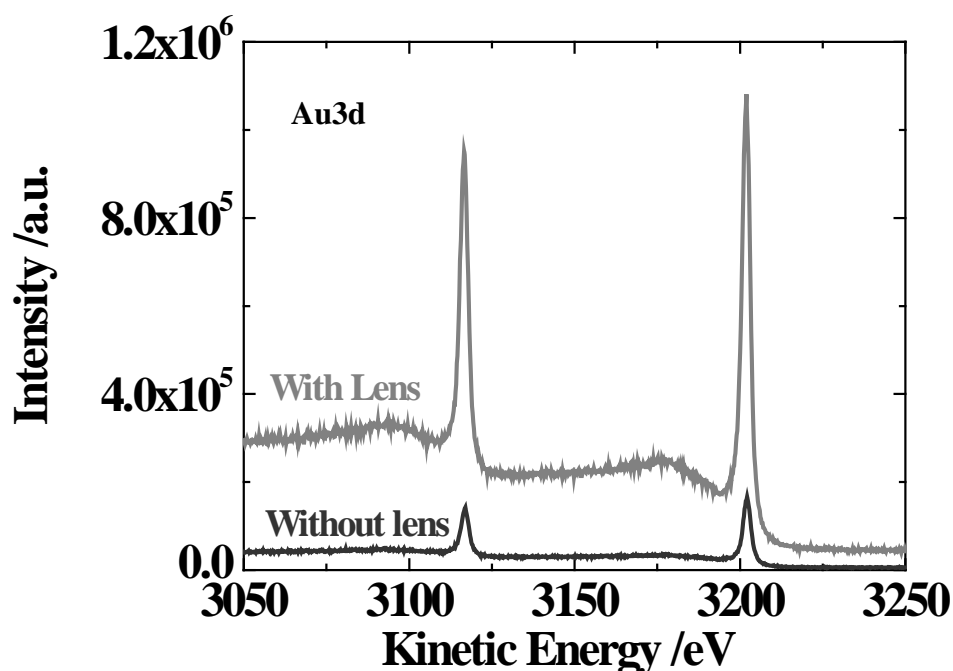


図 4-3 対物レンズの有無による Au 3d スペクトル

表 4.1 対物レンズの有無による Au 3d スペクトル比較

Beam Size (power)	100 μ m(25W)		
	without lens	with lens	ratio
Area	6.76E+05	4.91E+06	7.3
Height	1.55E+05	1.03E+06	6.6
Width(eV)	2.77	2.78	

広取込み立体角対物レンズの最大取込み角度と角度分解能の評価を行うため、図 4-4 (a)(b)に示すような、2.8°間隔でスリット状の穴の空けた半円筒で金試料を覆ったデバイスを用い、スリットを通り抜ける Au 3d_{5/2} スペクトルを測定した。図 4-4 (c)は、分光器のパスエネルギーが 200 eV、入射スリットの幅が 2.5 mm の条件で得られた Au 3d_{5/2} の検出器の 2D イメージで、±35°の角度範囲で測定できることが確認できた。角度方向に強度分布を持つのは、デバイスからの Au 3d_{5/2} 信号強度に角度分布があることと、対物レンズの楕円メッシュの透過率によるものと考えられる。また、図 4-4 (c)のイメージのラインプロファイル(図 4-4 (d))から、0.54°の角度分解能が得られた。

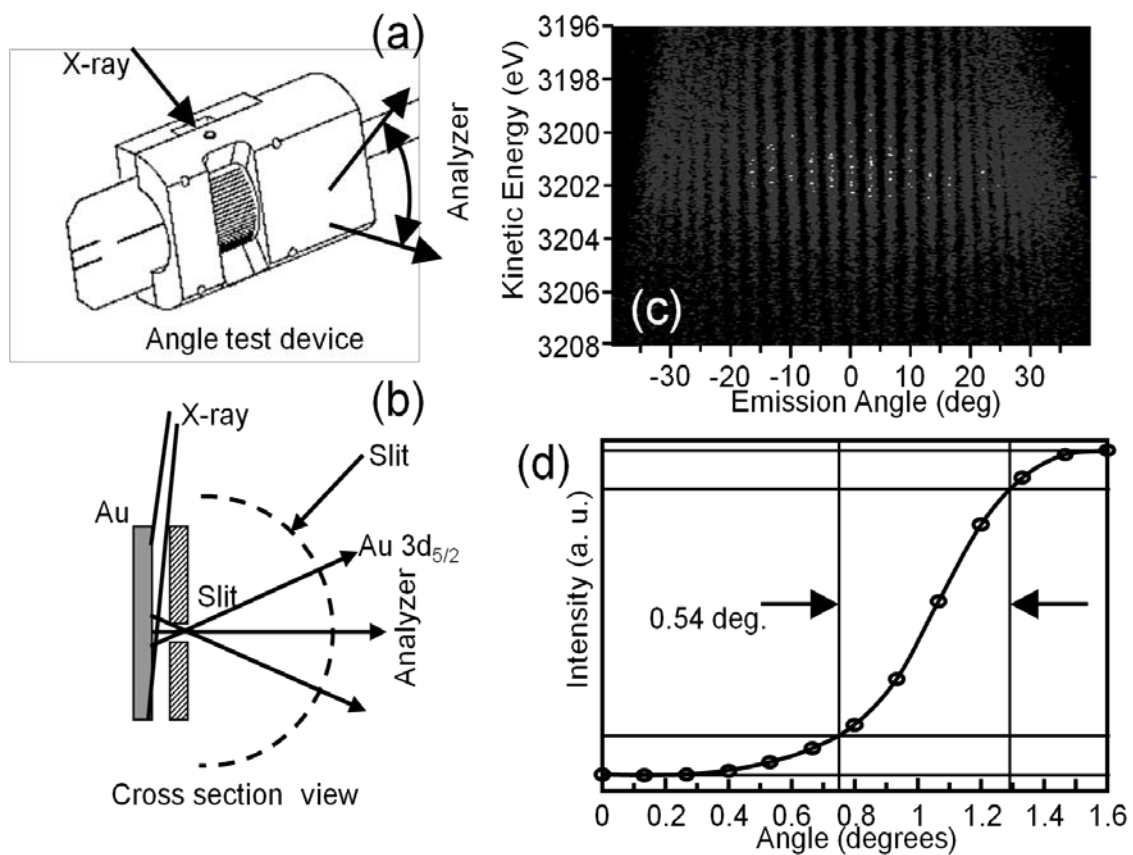


図 4-4 (a)取込み立体角評価治具(b) 取込み立体角評価治具の断面図(c)Au 3d_{5/2} の検出器の 2D イメージ(d)2D イメージのラインプロファイルによる角度分解能

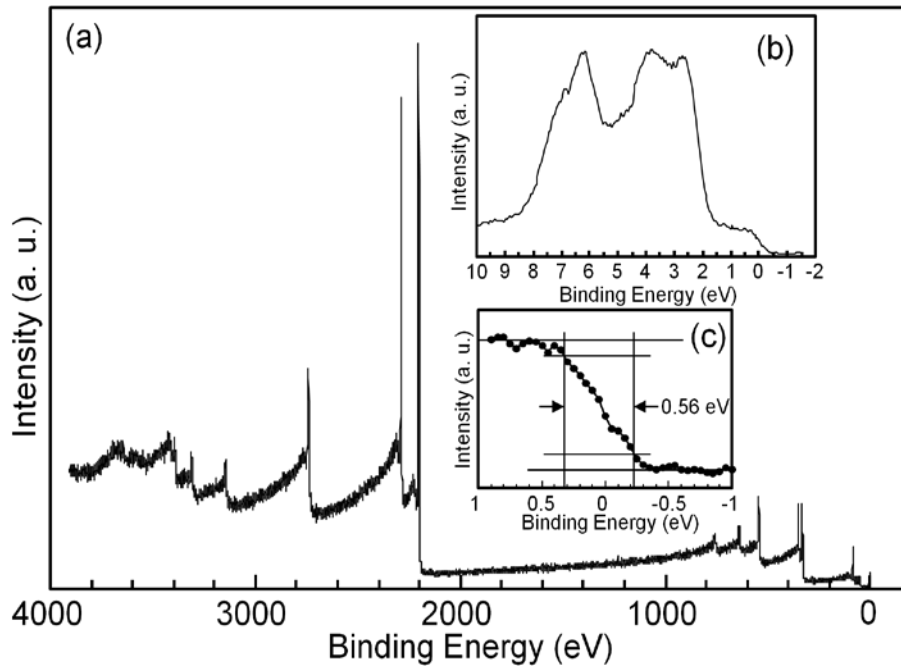


図 4-5 (a)ワイドレンジスペクトル (b)価電子帯スペクトル(c) フェルミ端

本装置の感度とエネルギー分解能を評価するため、清浄な金のワイドレンジスペクトルと価電子帯スペクトルの測定を行った。図 4-5 は、CrK α X 線が ϕ 200 μ m(50 W)、分光器のパスエネルギーが 200 eV、入射スリット幅が 4 mm、アナライザー光軸と試料表面のなす角度を 85°の条件で得られた金のワイドレンジスペクトルである。掃引エネルギー範囲は 3911 eV、エネルギーステップは 0.5 eV(7823 データ点)、1 点当たりの積算時間は 200 ms の条件で、測定時間は約 30 分であった。また、分光器の入射スリット幅が 0.8 mm のときの金の価電子帯スペクトルを図 4-5 (b)に示す。測定時間は約 12 時間であった。同スペクトルのフェルミ端を拡大し(図 4-5(d))、スロープ部における 12-88%強度に対するエネルギー幅で定義した分解能 (ガウス分布の半値幅と等価) は、0.56 eV であった。装置分解能が 330meV であることが既に分かっているので、X 線源のバンド幅をこの分解能から見積ると 450meV となる。この X 線のバンド幅は、楕円分光器の分光結晶の色収差によるものと推測できる。本結果によって、実用的な感度とエネルギー分解能であることが確認できた。

本装置の検出深さ能力を調べるため、膜厚の異なる SiO $_2$ /Si(001)基板試料の測定を行った。CrK α X 線が ϕ 200 μ m(50 W)、分光器のパスエネルギーが 200 eV、入射スリット幅が 0.8 mm、アナライザー光軸と試料表面のなす角度が 80°の条件で測定した Si 1s スペクトルを図 4-6 に示す。図 4-6(e)は、SiO $_2$ (25nm)/Si (001)試料のスペクトルを 10 倍拡大したもので、基板からの Si 1s ピークが 25 nm の SiO $_2$ を通しても観測されている。以上から、HAXPES は高運動エネルギーの電子を選択することにより IMFP が大きくなるため、従来の XPS よりも深い領域からの信号の検出が可能であり、バルク敏感な測定が可能となっていることが検証された。

次に、典型的な測定例として $\text{HfO}_2(4\text{nm})/\text{SiO}_2(1\text{nm})/\text{Si}(001)$ のスペクトルを図 4-7 に示す。 CrK_α X 線が $\phi 200\ \mu\text{m}(50\ \text{W})$ 、分光器のパスエネルギーが $200\ \text{eV}$ 、入射スリット幅が $0.8\ \text{mm}$ 、放出角度が 10° の条件で測定した。それぞれの十分な S/N を得るための測定時間は、(a)ワイドレンジスペクトル:17 分、(b)Hf 3d: 5 分、(c)Si 1s:10 分、(d)価電子帯:12 時間であった。内殻スペクトルであれば、実用的なスループットで測定可能で、価電子帯についても、測定時間を長くすれば十分な S/N で測定可能であることがわかった。

以上の結果から本開発による CrK_α -HAXPES 装置はスループット、エネルギー分解能、角度分解能において十分に実用的な性能を持つものであることがわかった。以降の章ではいくつかの典型的な応用例によって、本装置のフィージビリティをさらに検証する。

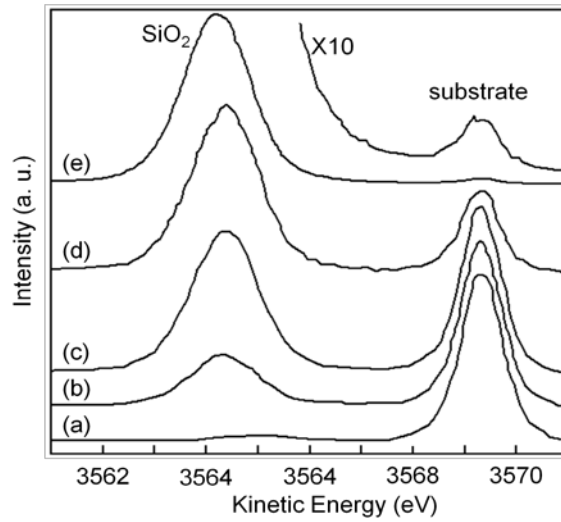


図 4-6 酸化膜厚の異なる Si 基板スペクトル(a) 自然酸化膜(b) 4.1 nm (c) 7.5 nm (d) 10 nm(e) 25 nm

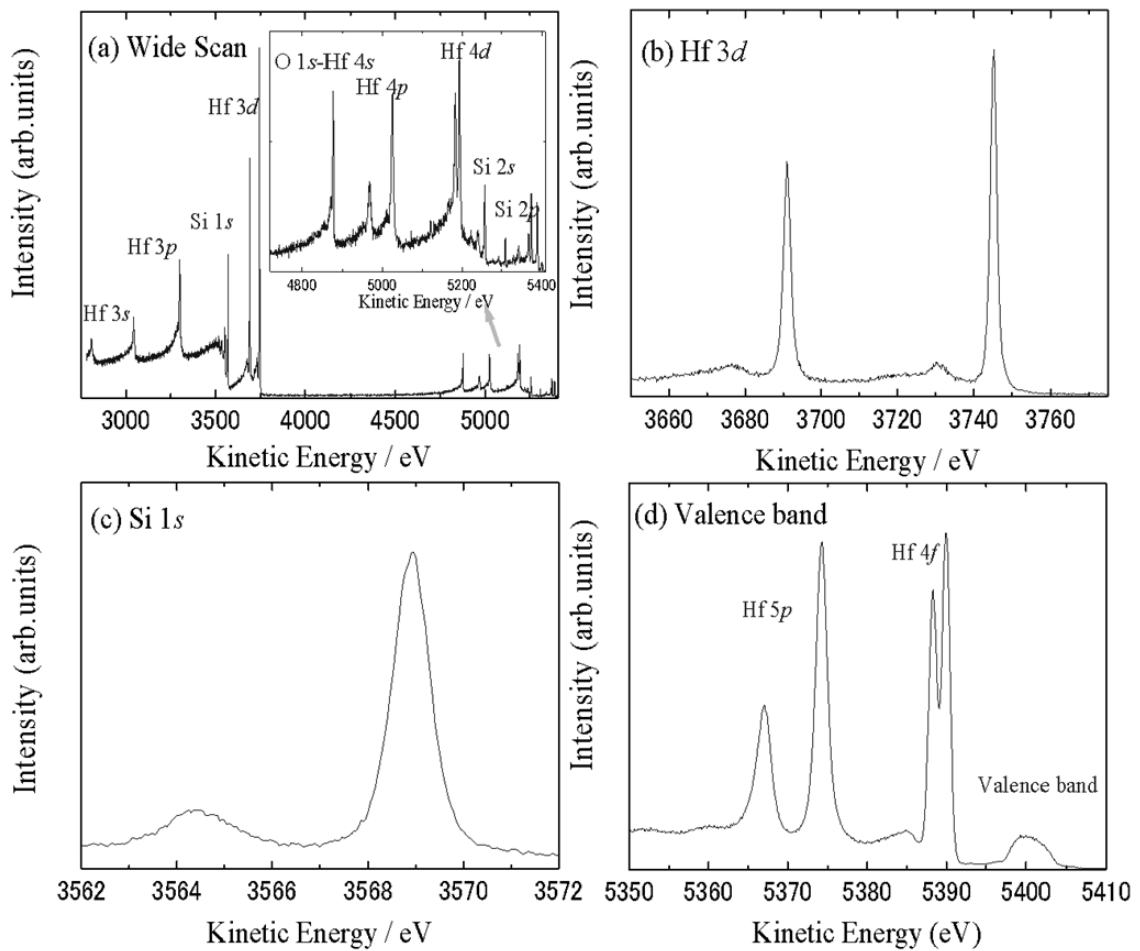


図 4-7 HfO₂(4nm)/SiO₂(1nm)/Si (001)のスペクトル(a)ワイドレンジスペクトル、(b)Hf 3d、(c)Si 1s、(d)価電子帯

5. 角度分解光電子分光

5.1 深さ方向分析

X線光電子分光法(XPS)における強度の角度依存性の測定は、様々な基板上に形成された均一なオーバーレイヤーの厚さを決定するための最も信頼性の高い方法の一つとして広く用いられている。しかし汎用的な XPS(AlK_{α} X線励起: 1.48 keV)は、わずか数 nm 未満の厚さを有するオーバーレイヤーに制限される。この制限は、 AlK_{α} X線によって励起された光電子の脱出深さが浅いことによる。今回開発した装置では前章で検証したように光電子の脱出深さははるかに大きくなるので、従来の XPS に比べてより厚いオーバーレイヤーにも適用できるものと期待される。

5.2 膜厚評価

そこで、本装置におけるフィージビリティをテストする目的で、Si (001)上に形成した 4~25 nm の厚さをもった SiO_2 のオーバーレイヤーの膜厚測定実験を実施した。試料は、Si (001)基板上に標準の工業用熱酸化炉の酸化プロセスにより $50nmSiO_2$ を作製した後、フッ酸によりエッチングを行うことで膜厚の異なる一組の試料セットを用意した。各試料の膜厚はエリプソメトリーによって決定した。また、表面粗さは AFM 測定で 0.09 nm とほぼ原子レベルで平坦であることを確認した。測定は、サンプル法線とアナライザーレンズ軸のなす角度を 60° に固定し、角度分解モードで Si 1s スペクトルの測定を行った。測定時間は、1 スペクトルあたり 1.5 時間である。図 5-1 に測定した Si 1s スペクトルの脱出角度 (Take Off Angle: TOA) 依存性を示す。このスペクトルから、結合エネルギーで 1838 eV が Si 基板のピークであるが、基板が単結晶であるため、X線光電子回折(X-ray Photoelectron Diffraction : XPD) の影響による強度の変調が見られる。膜厚を精度よく求めるためには、この XPD の影響を低減させる必要がある。

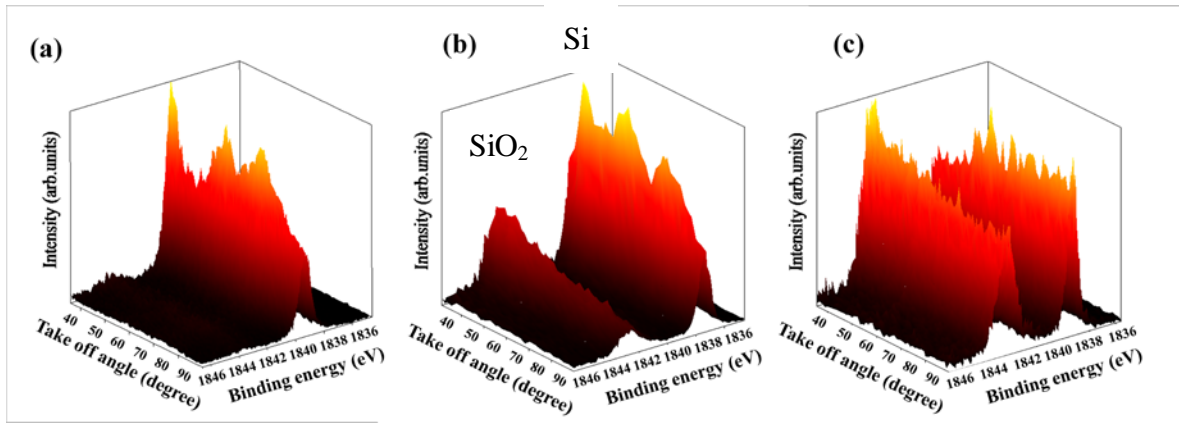


図 5-1 SiO₂ 膜厚の異なる Si 1s スペクトルの TOA 依存性 (a) 自然酸化膜、(b)4nm、(c)7nm

XPD の影響を低下させるために、図 5-2 に示すように、測定中に試料法線を中心に 0.5 回転/分で、面内回転させながら測定を行った。図 5-3 に試料を回転させながら測定した例として、SiO₂(4nm)/Si (001)の測定結果を示す。

この結果を図 5-1(b)と比較すると試料の面内回転を行うことによって、XPD の影響が平均化されて XPD による強度の変調が明らかに低減されていることが分かる。他の試料について同様の測定を行った。

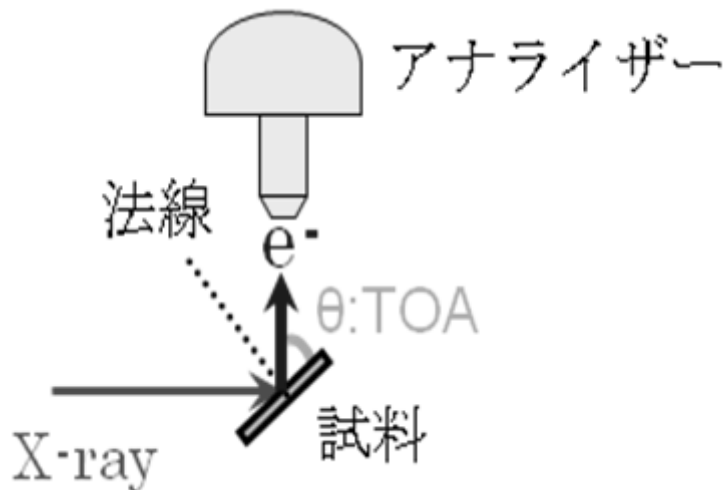


図 5-2 測定のアキの関係

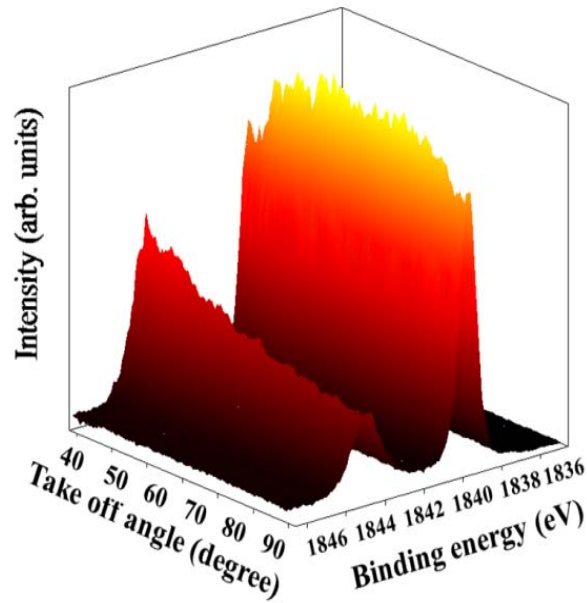


図 5-3 SiO₂(4nm)/Si (001)の Si 1s スペクトルの TOA 依存性(面内回転あり)

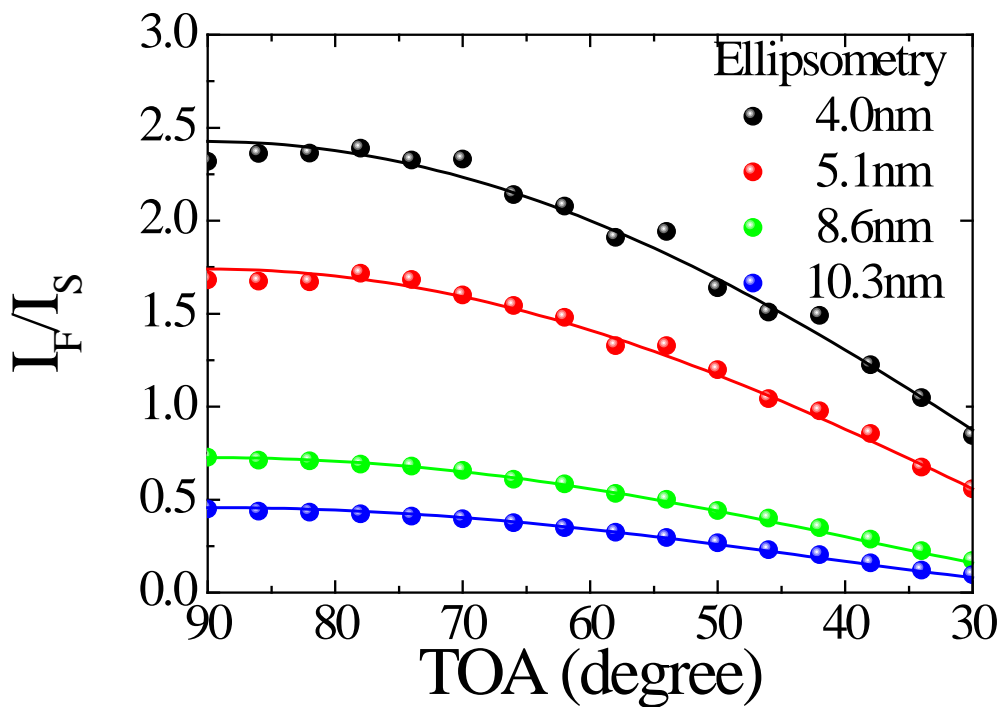


図5-4 SiO₂と基板Si (001)のSi 1sスペクトル強度比のTOA依存性

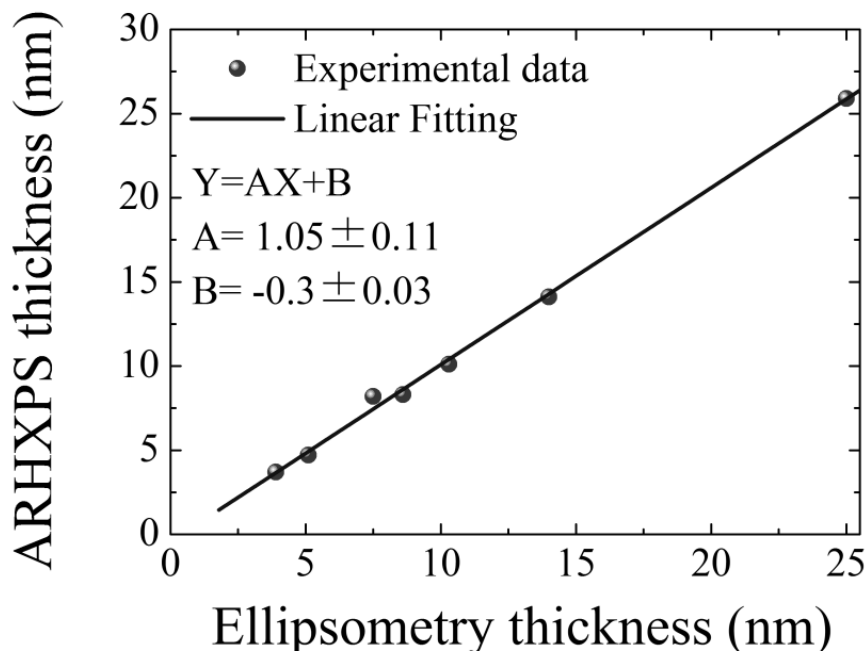


図 5-5 ARHXPS とエリプソメトリーの SiO₂ 膜厚の関係

XPS を用いて膜厚を求める際には、基板物質のピーク強度を I_S 、その上の膜厚 d の薄膜物質のピーク強度を I_F 、検出角度を θ として、式 5.1 に示す薄膜と基板からの光電子放出強度比の式^{35,36)}を用いる。

$$\frac{I_F}{I_S} = \frac{N_F \lambda_F \sin \theta (1 - \exp(-d/\lambda_F \sin \theta))}{N_S \lambda_S \sin \theta \exp(-d/\lambda_F \sin \theta)} \quad \text{式 5.1}$$

ここでは、 N_F と N_S はそれぞれ薄膜と基板の原子密度、 λ_F と λ_S は薄膜中と基板中の電子の減衰長さである。図 5-4 に SiO₂ と基板 Si (001) の Si 1s スペクトル強度比の TOA 依存性を示す。ドットは、実験値である。ラインは、式 5.1 により求めた強度比の角度依存性である。実験値と計算値を最適化するために、 λ_F と λ_S の値の最適化を行いそれぞれ、 7 ± 0.4 nm、 5.6 ± 0.6 nm と求められた。この値は NIST の計算式から求められた値の約 80%にあたる。低脱出角における弾性散乱の影響によって計算値と実験値がこの程度(7~32%程度小さくなる)の差を示すことはよく知られている³⁷⁾。膜厚 d は式 5.2 により求められる。

$$d = \lambda_F \sin \theta \ln \left(\frac{N_S \lambda_S I_F}{N_F \lambda_F I_S} + 1 \right) \quad \text{式 5.2}$$

図5-5に角度分解高エネルギー光電子分光(**Angle Resolved Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: ARHXPS**)とエリプソメトリーのそれぞれの方法で求めたSiO₂膜厚の関係を示す。これより、**ARHXPS**とエリプソメトリーで求めた膜厚は、よく一致することが分かる。このCrK_α X線励起**ARHXPS**は、従来のAlK_α X線励起の場合に比べてはるかに厚い膜厚を非破壊で見積もれることを検証することができた。

5.3 埋もれた界面の膜厚評価

次に深さ方向測定のスキャン電子顕微鏡の目的で、阿部らによって提供された図5-6に示す構造のIr (8 nm)/HfO₂ (2.2 nm)/TG-SiO₂ (0-10 nm) / Si (100)薄膜³⁸⁾の測定を行った。ここでTG-SiO₂層は2.5 mmの長さにとって0~10 nmの範囲でSiO₂膜厚が直線的に変化している。測定条件はCrK_α X線スポットサイズがφ200 μm(50 W)、分光器のパスエネルギーが200 eV、入射スリット幅が0.8 mm、アナライザー光軸と試料表面法線のなす角度は10°であった。

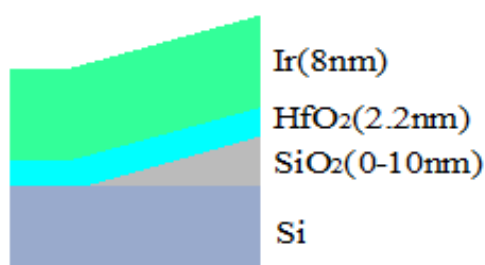


図5-6 Ir (8 nm)/HfO₂ (2.2 nm)/TG-SiO₂ (0-10 nm) / Si (100)薄膜構造

試料を図5-6の矢印の方向(TG-SiO₂層の膜厚変化方向)に0.2 mmステップで動かして測定を行ったときの光電子スペクトルのSiO₂の厚み依存性を図5-7に示す。O 1sスペクトルには主に2つの成分が認められ、それぞれ、SiO₂(~4876 eV)とHfO₂(4878 eV)であると同定した。TG-SiO₂の厚さの増加に従いSiO₂由来ピークの強度は、予想通りHfO₂由来のピークに対して相対的に増加することが確認された。また、HfO₂に相当するピークはエネルギーシフトが見られない。Si 1sスペクトルも基板と酸化物に該当するピークが見られ、基板と酸化物に該当するピークの強度比は、TG-SiO₂の厚さにより変化している。SiO₂のSi 1sピークはTG-SiO₂層の厚さの増加にしたがって低運動エネルギー側へのエネルギーシフトを示している。また、基板のSi 1sピークにも酸化物ピークと同じ方向へのエネルギーシフトが見られた。一方、Hf 3d_{5/2}およびIr 3d_{5/2}ピークは、TG-SiO₂の厚さの変化による違いは見られなかった。

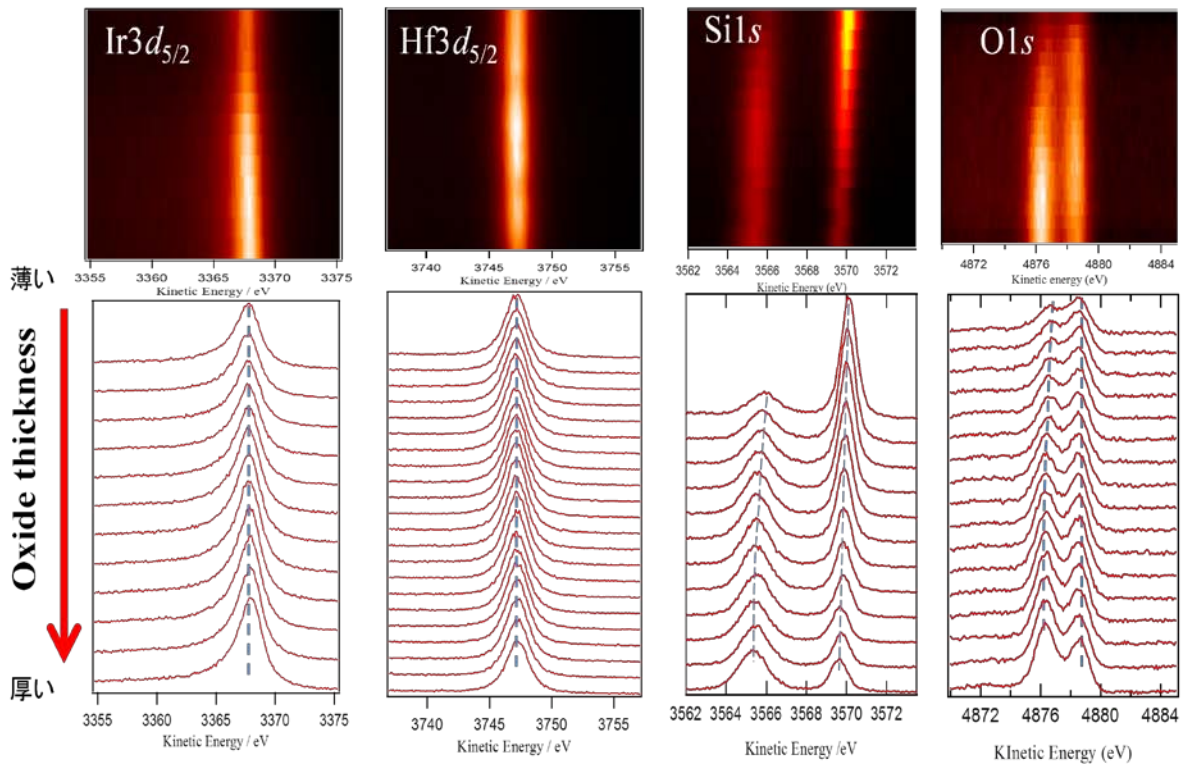


図5-7 Ir (8 nm)/HfO₂ (2.2 nm)/TG-SiO₂ (0-10 nm) / Si (100)試料を200 μ mステップで1軸走査測定した光電子スペクトルのSiO₂の膜厚依存性

次にSi 1sのエネルギーシフトとSiO₂膜厚の関係について検討を行った。SiO₂の膜厚には、式5.2を使用してSi 1sスペクトルのSiO₂成分(3565 eV)とSi基板(3570 eV)の成分の積分強度比から求めた。その解析の結果から見積もった各サンプルポジションにおけるSiO₂膜厚を図5-8に示した。この図より、SiO₂膜厚が設計通りほぼ2.5 μ mの範囲で0から10 nmに直線的に変化していることが確かめられた。このように求めた膜厚とSi 1sピークのエネルギーのシフトの関係をプロットすると図5-9が得られ、膜厚に依存し酸化成分及び基板成分がともにほぼリニアにシフトしている様子が観察できる。この結果から、図5-10に示すように、HfO₂/SiO₂界面に一定量の固定チャージがトラップされており、膜厚に比例したシフトが起こっているものと推察される。また膜厚が大きくなるとシフト量が飽和しているのはSiO₂膜厚が大きくなると界面の質が良くなり、固定チャージ量が減少した結果と考えられる。

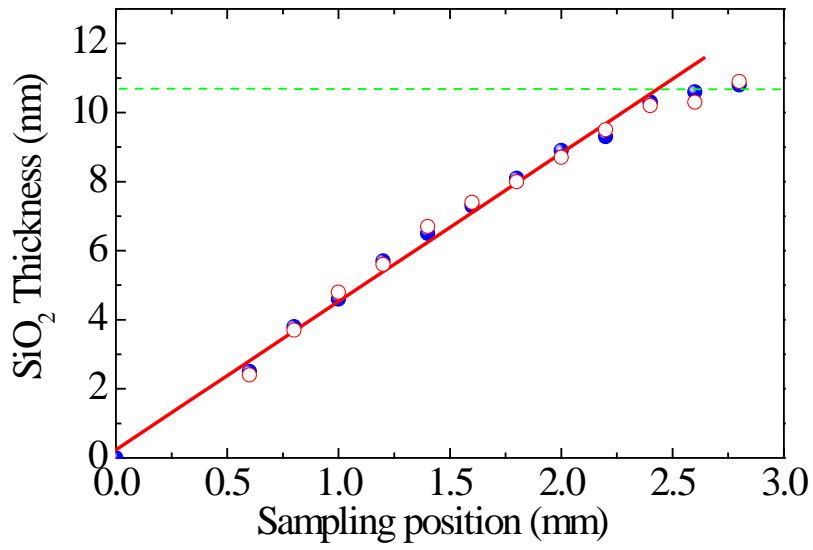


図5-8 各サンプルポジションにおけるXPSスペクトルの強度比から見積ったSiO₂の膜厚

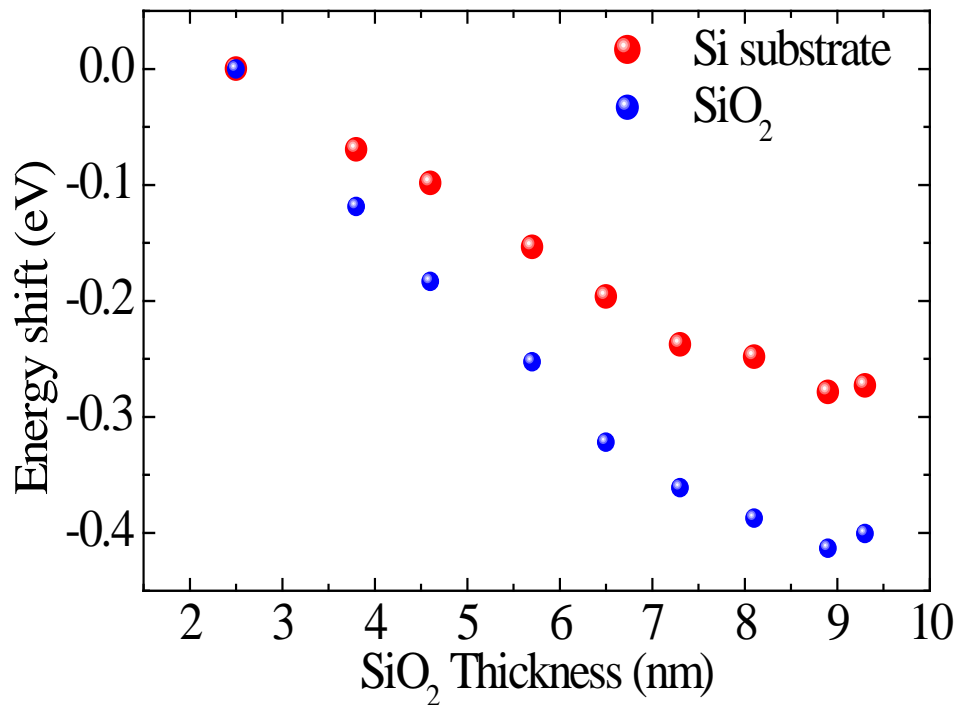


図5-9 SiO₂膜厚とXPSスペクトルのエネルギーシフトの関係

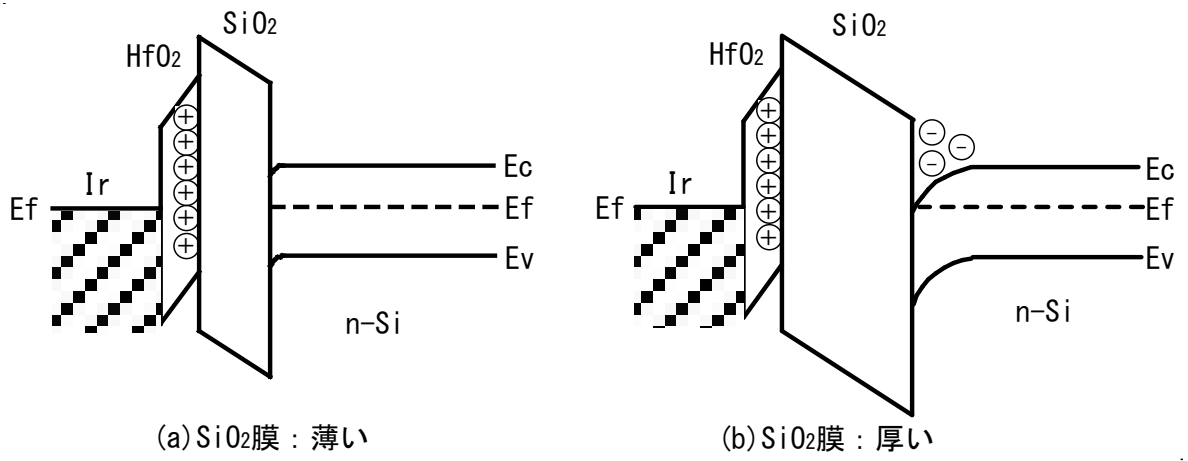


図 5-10 HfO₂/SiO₂ 界面のバンド模式図

5.4 参考文献

- 35) M. P. Seah and S. J. Spencer, Surf. Interface Anal., Vol.33, pp. 640, (2002).
- 36) M. P. Seah and S. J. Spencer, Surf. Interface Anal., Vol.35, pp. 515, (2003).
- 37) C. Powell *et al.* Surf. Interface Anal., **33**, 211-229, (2002).
- 38) Y. Abe, N. Miyata, E. Ikenaga, H. Suzuki, K. Kitamura, S. Igarashi, and H. Nohira, Jpn. J. Appl. Phys., **48**, 041201, (2009).

6. X線光電子回折 (X-ray Photoelectron Diffraction : XPD)

6.1 XPD の特徴

固体表面のキャラクタリゼーションを行う際には、その化学組成と原子構造、さらには化学状態を明らかにすることが必要である。ところが情報を実際に獲得するためには単一の手法では不可能に近く、複数の方法を組み合わせて使用するのが通例である。物質の化学状態を知るための方法と物質の原子構造を知るための方法では、原理的にも装置的にも大変異なることが多いからである。XPD³⁹⁻⁴³⁾は、固体表面の電子状態と、表面原子の配列・構造や吸着構造など固体表面の原子構造の両者を同時に提供してくれる、きわめてユニークな方法である。すなわち、XPS による電子状態解析と、固体表面より放出された光電子の回折現象を利用した構造解析法を一体化することができる。例えば、X線光電子分光法における化学シフトを利用して、特定の原子の化学結合状態識別を行いつつ XPD を測定することにより、特定の化学状態にある原子の結晶構造に関する知見を得ることが可能である。このような情報の取得は他のいかなる手法を用いても不可能である。

6.2 XPD の原理

XPD では、光電子の運動エネルギーを測定する点は XPS 測定同様であるが、さらに光電子の伝播過程に注目し、その結果生ずる光電子の放出角度の異方性を精密に測定するのである。すなわち、特定の原子から放出された電子(波)が周囲の原子による弾性散乱を受けつつ伝播していくが、これらが波として干渉しあい、結果として特定の方向に強く(または弱く)散乱する現象に注目するのである。XPD の測定概念図と測定角の定義を図 6-1 に示した。

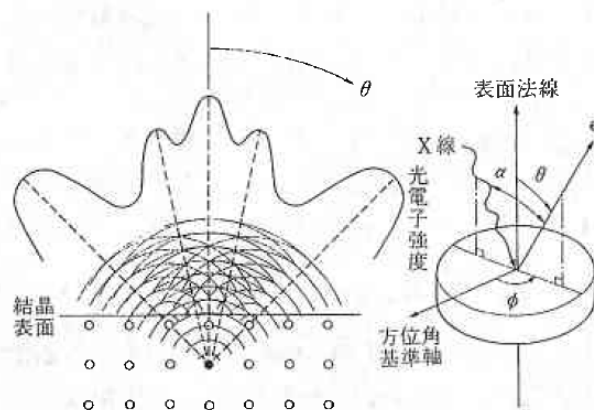


図 6-1 XPD の測定概念図と測定角の定義³⁹⁾

XPD では放出原子からみたとき、それ以外の原子の作る列方向への前方散乱がもっとも顕著で結晶学的なステレオグラム類似の 2 次元パターンが現れ、これに多重散乱電子波の干渉によるパターンが重なる。

硬 X 線励起により光電子の運動エネルギーが 2 keV 以上になると、さまざまな材料の真のバルク情報を抽出できる可能性がある⁴³⁻⁴⁶⁾。硬 X 線光電子回折(Hard X-ray Photoelectron Diffraction: HXPD)に関する詳細は、文献 43 に詳しく解説されている。HXPD の例として、1 測定により得られるスペクトルの例(図 6-2(a))、自然酸化膜で覆われた Si (001)基板(図 6-2(b))、4.1 nm の厚さの SiO₂/Si (001)の基板(図 6-2(c))、7.4 nm の厚さの SiO₂/Si (001)(図 6-2(c))からの Si 1s ピークの HXPD パターンを示す。HXPD パターンは、極角方向は光電子アナライザーを角度分散モードで用いて 60°の範囲で 1.18°ごとにスペクトルの平均をとり、方位角は-45~45°の範囲を 2°ステップで試料を回転させて測定した。得られた XPD パターンを結晶の対称性より回転対称に貼り付け、360°のパターンを作成した。1 パターンの測定時間は、(b)が 22.5 時間、(c)が 45 時間、(d) が 72 時間であった。測定時間が異なるのは、酸化膜厚が厚くなるにつれ、基板からの Si 1s 信号強度が減少するためである。図 6-2(e)にクラスター計算による XPD パターンのシミュレーションの結果を示した。実験パターンとシミュレーションのパターンを前方散乱のピークはよく一致している。シミュレーションおよび実験で得られた Si (001)基板の HXPD パターンの 0°、22°および 44°の方位での極角(放出角)に対する強度分布をおのおの図 6-3(a)、(b)および(c)に示す。このクラスター計算は、5707atom Si 原子での計算で、クラスターサイズは、3 nm 程度である。一方で、実験で得たパターンにおいては、菊池バンドが見られるが、シミュレーションでは、あまりはっきりとは見えない。両者には前方散乱による顕著なピーク構造が現われており、全体としてよい一致が見られる。これは菊池バンドが電子波の干渉によるもので、シミュレーションで再現するにはさらに大きなクラスターを用いて計算する必要があるためと考えられる。図 6-2(c)および(d)に見られるように、酸化膜の厚みが 4.1 nm の試料においても、XPD が明瞭に観測された。酸化膜の厚みが 7.5 nm の試料においても、前方散乱による強度の変調が残存している。以上の結果から HXPD は、従来の AlK_α 励起の XPD よりもバルク敏感性が強く、バルク中の不純物原子の周りの局所構造や、相転移による結晶構造の変化などの研究などの新しい応用の可能性を期待できることがわかった。

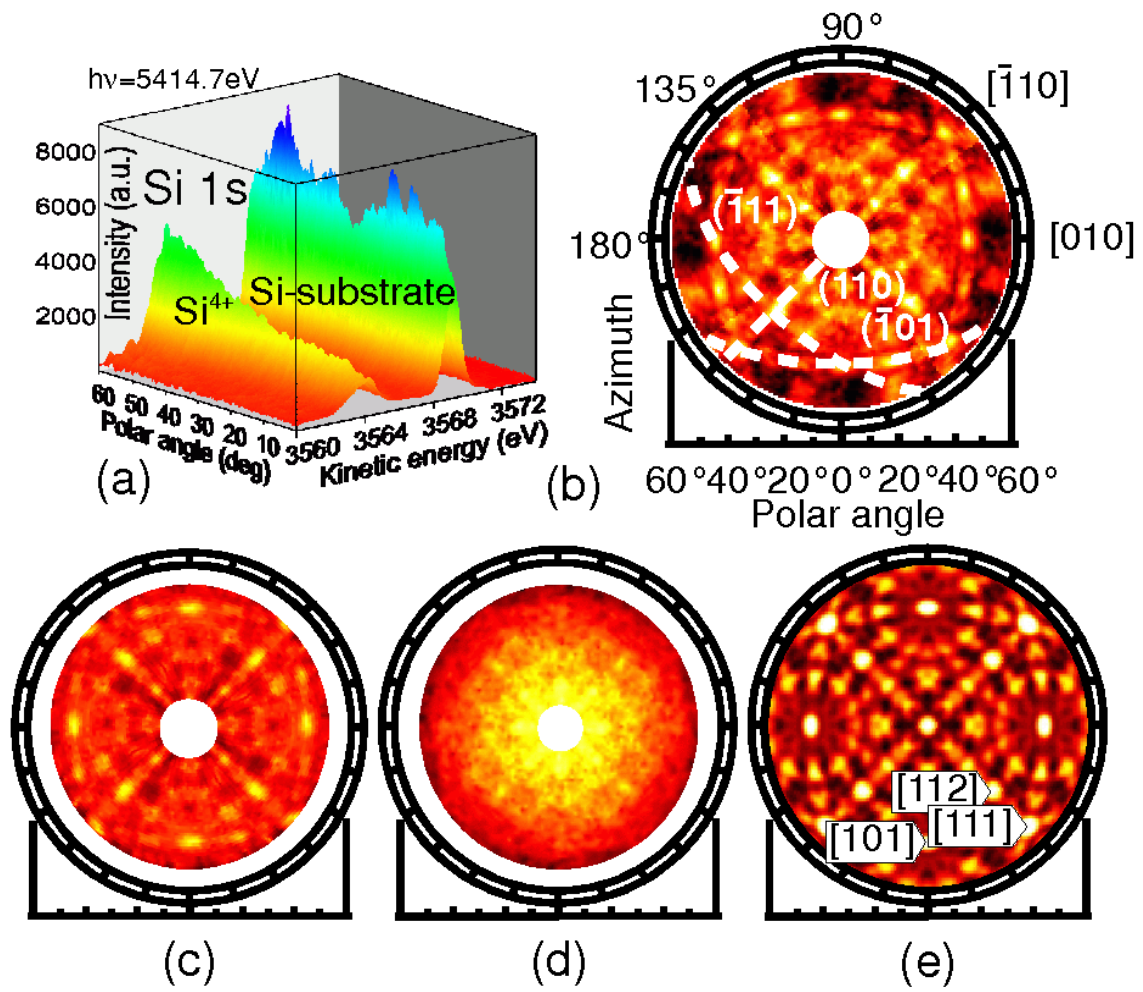


図 6-2 (a) 1 測定により得られるスペクトルの例、(b)自然酸化膜で覆われた Si (001)、(c)4.1 nm の厚さの SiO₂/Si(001)、(d)7.4 nm の厚さの SiO₂/Si (001)、(e)クラスター計算によるパターン

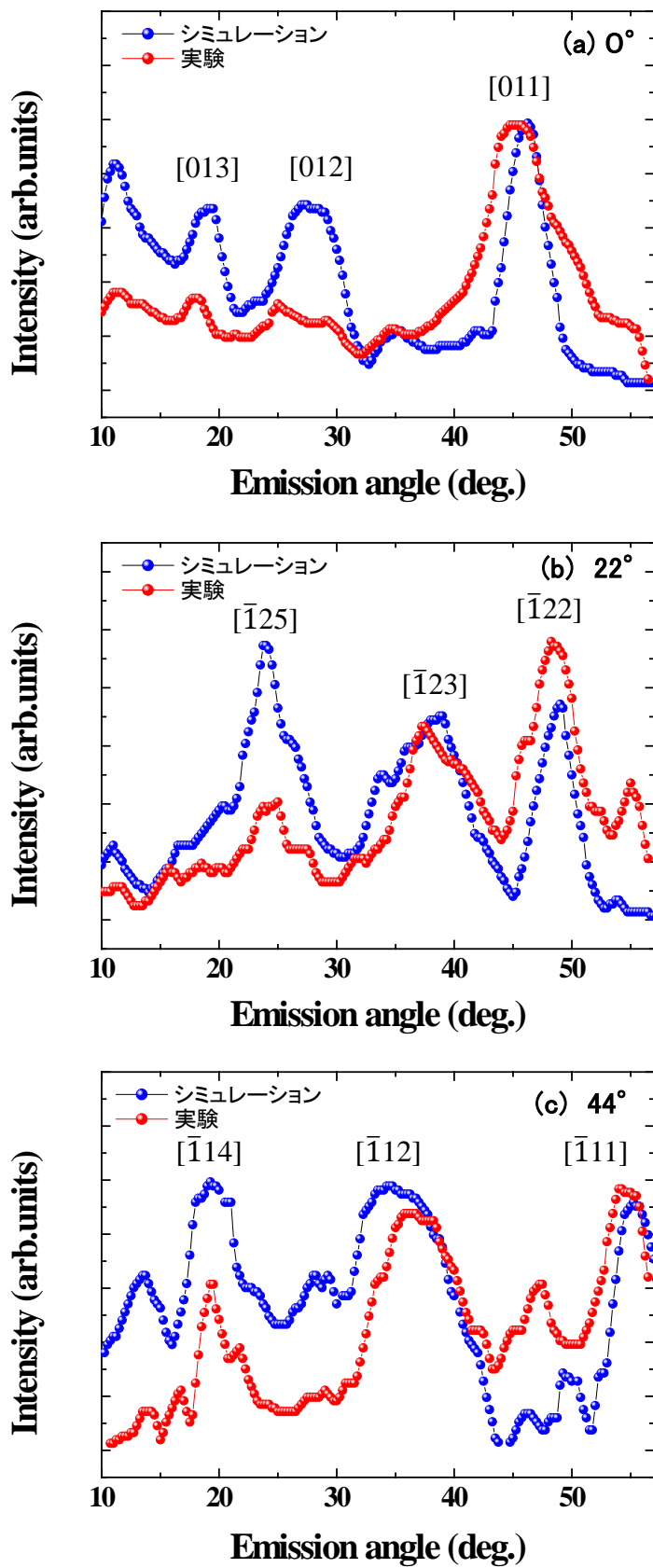


図 6-3 (a) 0°、(b) 22°及び(c) 44°の方位での極角(放出角)に対する強度分布

6.3 ZnO における XPD における O 面と Zn 面の判別

酸化亜鉛(ZnO)は六方晶ウルツ鉱型構造を持つ半導体である。六方晶ウルツ鉱型構造を持つ酸化亜鉛(ZnO)をc 軸に沿って劈開すると、劈開面の一方はZn δ^+ イオンで、もう一方はO δ^- イオンで終端された電氣的極性表面が得られる。このような極性表面は本質的に不安定であるため再構成を引き起こしやすいが、ZnO 極性面は(1 \times 1)構造を保つことが知られている。これら2つの極の構成は一般に(0001)極性と(000-1)極性、あるいは単にC $^+$ とC $^-$ 極性と表記される。結合のイオン性が大きいことからc軸方向に大きな自発分極をもち、かつ圧電性を有する。自発分極および圧電分極は強力な内部電場を生じることから、その制御は電子デバイスへの応用上非常に重要である。

非破壊の結晶の極性の判別は簡単ではない。同軸型直衝突イオン散乱分光(CAICISS)⁴⁷⁾、走査型非線形誘電率顕微鏡法⁴⁸⁾およびX線回折の異常散乱⁴⁹⁾などのいくつかの判別方法がこれまでに試みられている。それぞれの方法には欠点がある。走査型非線形誘電率顕微鏡法は、局所測定に対して有効であり広い面積に適用することには向かない。またキャリブレーション用標準試料を必要とする。また、CAICISSは、高品質の結晶を必要とし、X線回折の異常分散は、膜厚の情報を必要とする。集束電子回折(CBED)⁵⁰⁾と化学エッチング⁵¹⁾は、結晶極性を決定するための適切な技法であるが、ともに破壊的な方法である。

HAXPESは2つの異なる方法でZnO 結晶の非破壊的な極性決定が可能である⁵¹⁻⁵³⁾。1つ目は、価電子帯のスペクトルの形状^{51,52)}、もうひとつが、XPD⁵³⁾である。価電子帯においては、(0001)極性では価電子帯上端部直下に顕著なピークが観測されるのに対して、(000-1)極性ではこのピークは消失する。しかし、(0001)極性に現れるこの価電子帯上端直下のピークが何に起因するかはわかっていない。一方で、Zn 2p_{3/2}とO 1sから生成された光電子を使用するXPDパターンには、光電子のエミッターとなる原子に近接する原子による前方散乱が強く現れるため、各極性面固有の原子配列の違いを判定することができる。しかし、励起エネルギーの低い従来のXPDでは、検出深さが数nm程度と表面敏感で、表面のコンタミネーションの影響を強く受ける。薄膜材料においては化学エッチングやスパッタリングなどの表面清浄化手法は選択エッチングなどのために表面近傍の組成や構造を変えてしまうため、従来XPDは試料極性面決定には使われてこなかった。上記のSiO₂/Si (001)試料におけるHXPD 実験の結果から、この手法を薄膜試料の極性の判別に応用できるものと期待された。そこでZnO単結晶試料を用いて表面清浄化処理を行わないでHXPD測定を行い、極性面決定への応用によってそのフィージビリティの検証を試みた。さらに多結晶薄膜における応用の可能性を調べた。

東京電波株式会社 (東京都) から提供された単結晶ZnOのウェーハをXPD測定に用

いた。このウェーハは、表面化学機械研磨することにより準備され、公称の表面粗さは1 nm未満である。多結晶サンプル ZnOは、Pulse Laser Deposition (PLD)によって、ガラス基板上に成長した薄膜だった。多結晶サンプルは、c軸に平行に成長し、面内方向はランダムな多結晶である。多結晶の極性の制御は、Alをドーピングすることによって制御が可能で、ノンドープの場合には(000-1)極性、1mol%Alをドーピングすると(0001)極性になる⁵¹⁾。

サンプルは、大気中で350°で5分間加熱する前処理によって表面の酸素と炭素の汚染を取り除いた。図6-4 の(a)にサンプル測定の配置、(b)にXPD強度パターンの投影方法を示す。また、サンプルの法線方向を(0001)または、(000-1)とした。

最初に、(0001)極性と(000-1)極性の両方のZn 2p_{3/2}のθ(極角)角依存性を方位角φを10°ステップで測定し、60°周期の6回対称性を確認することを行った。図6-5に(0001)極性のZn 2p_{3/2}のθ角依存性、図6-6(000-1)極性のZn 2p_{3/2}のθ角依存性を示す。これらの結果から、両方の極性において明らかな6回対称性(60°周期)を確認できた。この結果から、φ角度範囲60°を測定すれば十分であることがわかる。そこで、XPDパターンは、図6-4に示したように極角方向は光電子アナライザーを角度分散モードで用いて受入れ角60°の範囲、また方位角については(10-10)を挟んで、-30~30°の範囲を2°ステップで試料を(11-20)をφ軸の中心として回転させて内殻スペクトルの測定を行った。そのうえで極角に関して1.18°ごとにスペクトルの平均をとった。得られたXPDパターンを結晶の対称性より回転対称に貼り付け、360°のパターンを作成した。図6-7に画像処理前後の測定したXPDパターンとcluster model simulations(CM)⁵⁴⁾、Dynamical Bloch wave simulations(DB)⁵⁵⁾の2種類の計算結果を示す。

図6-7 (a) は(000-1) と (0001) 面の実験によって得られたXPDパターンである。Zn 2p_{3/2}とO 1sの強度はアモルファス試料を用いて測定した装置の透過率の角依存性を用いて規格化されている。暗い部分が低光電子強度、明るい部分は高光電子強度を表している。このパターンには、方位角回転機構の運動に起因する系統的なノイズが含まれるので、線形補間とスムージング処理後を行ってこのノイズを取り除いた。図6-7(b)にこの処理後の測定のパターンを示す。(000-1)と(0001)の両方の極性のZn 2p_{3/2} XPD測定パターンとCMおよびDBWシミュレーションは明確に両極性区別でき、非常に良い類似性が全体として表示される。特に、図6-7(b)中の丸中の前方散乱のピークにおいて極性による差が見られ、この特徴はシミュレーションとも一致している。図O 1sについても、測定パターンとシミュレーションの結果はよく一致する。また極性の区別ができる。O 1sの測定データは、光イオン化断面積がZn 2p_{3/2}より小さいため少しS/Nが悪いが、極性の判別には十分である。

多結晶のサンプルのZn 2p_{3/2}とO 1s強度のθ依存性を、図6-8にCM、DBシミュレーションの結果と比較して示す。この多結晶薄膜では結晶粒はc 軸(c-軸)配向しているがそ

れに垂直な結晶軸に関してはランダムに分布していることがわかっている。そこで実験結果と比較すべき理論 XPDプロファイルの θ 依存は図6-8で ϕ 範囲0-360°特定の θ の示すシミュレーションの方位角依存性プロファイルを平均することによって得た。実験とシミュレーション双方に共通して(000-1)極性のZn 2p_{3/2}強度プロファイル、(0001)極性のO 1s強度プロファイルともに特定の極角に特徴的な構造を示している。例えば、(000-1)面ではZn 2p_{3/2}、(0001)面ではO 1s、 θ の強度分布に角度26~27°付近に強度の極小点が見られる。このような特徴を指標にすることによって、c 軸配向した多結晶膜の極性を判別できることがわかった。

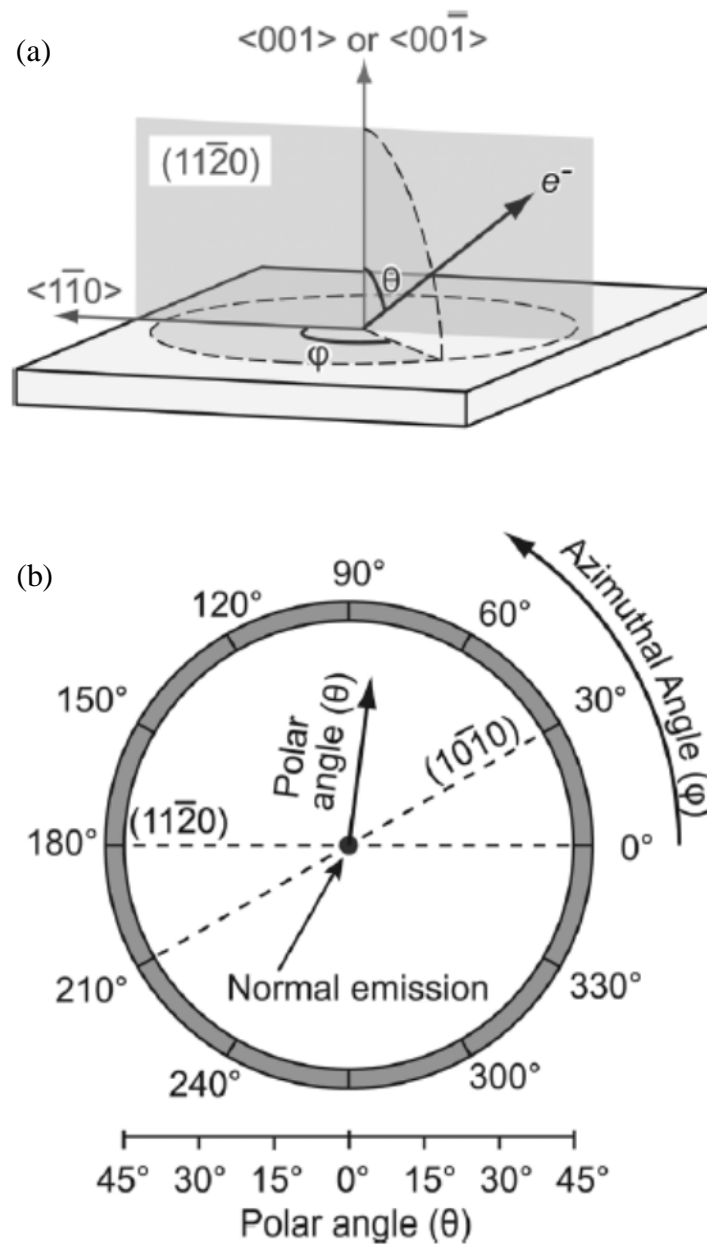


図 6-4 (a)サンプル測定の配置、(b)XPD 強度パターンの投影方法

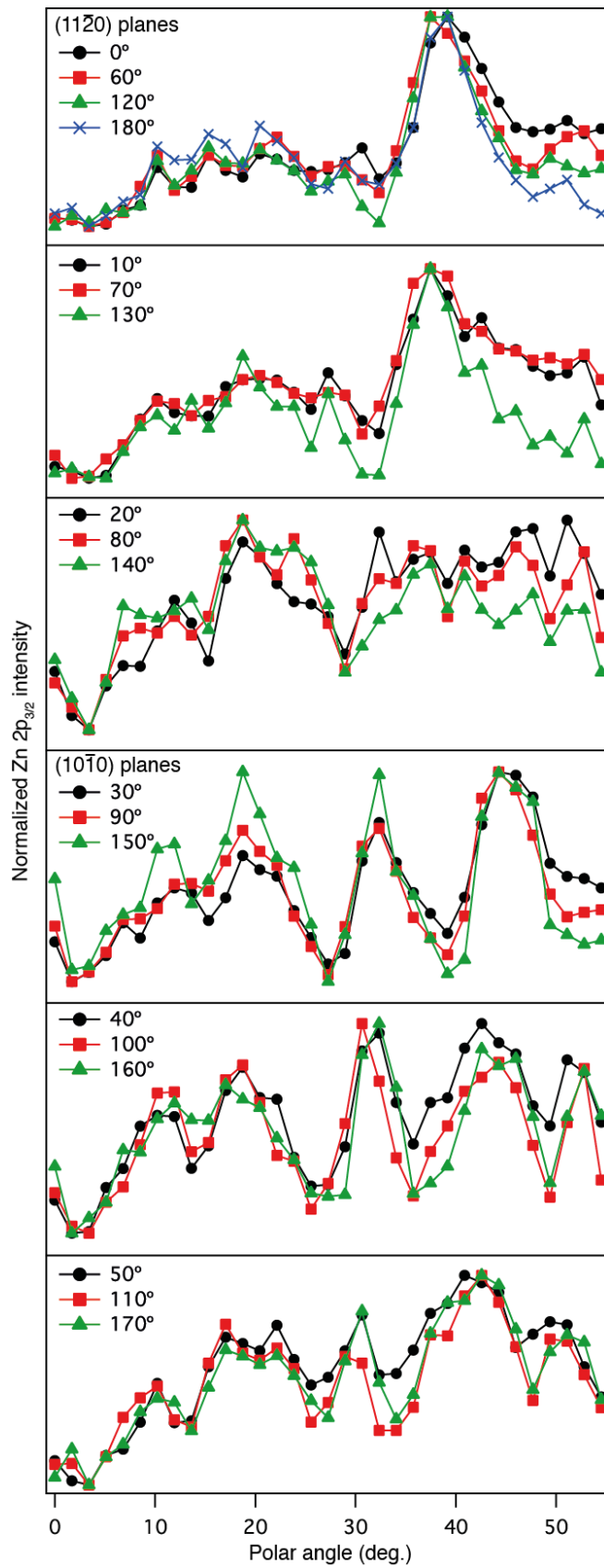


図 6-5 ϕ 角を 10° ステップで測定して 60° ステップと比較した(0001)極性の Zn 2p_{3/2} の θ 角依存性

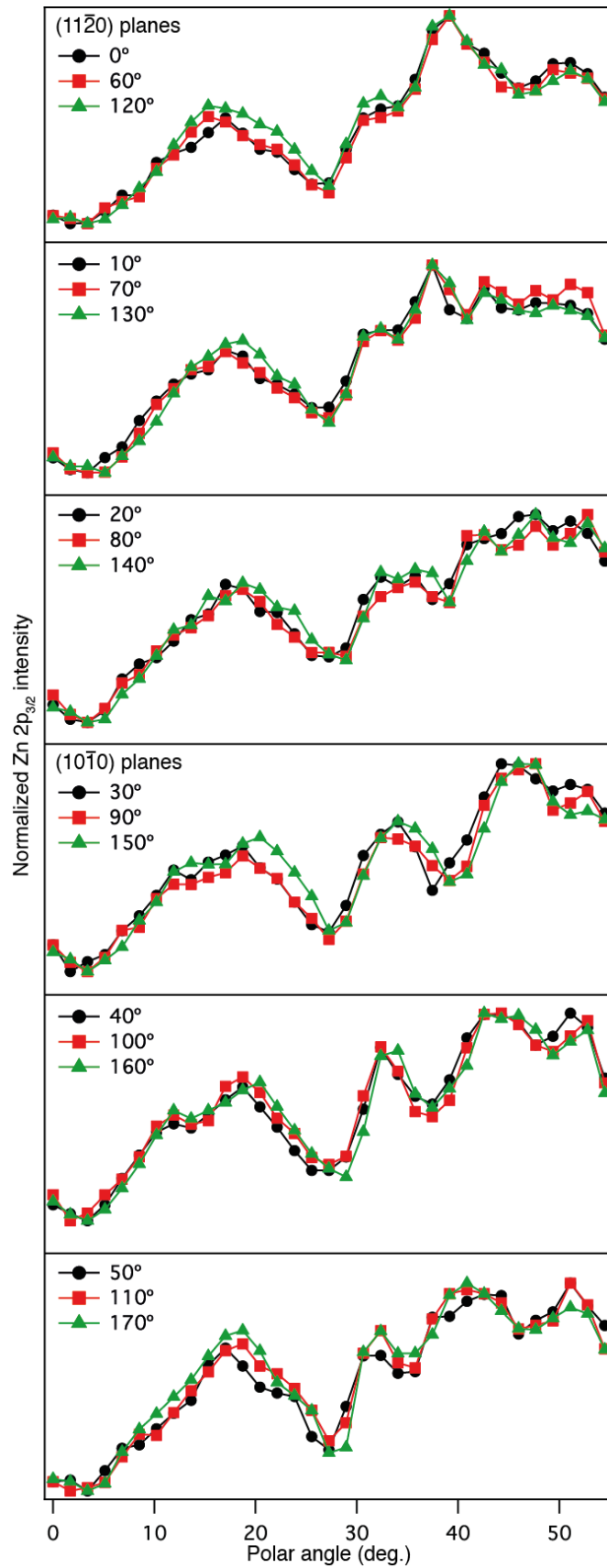


図 6-6 φ角を 10°ステップで測定して 60°ステップに比較した(000-1)極性の O 1s の θ角依存性

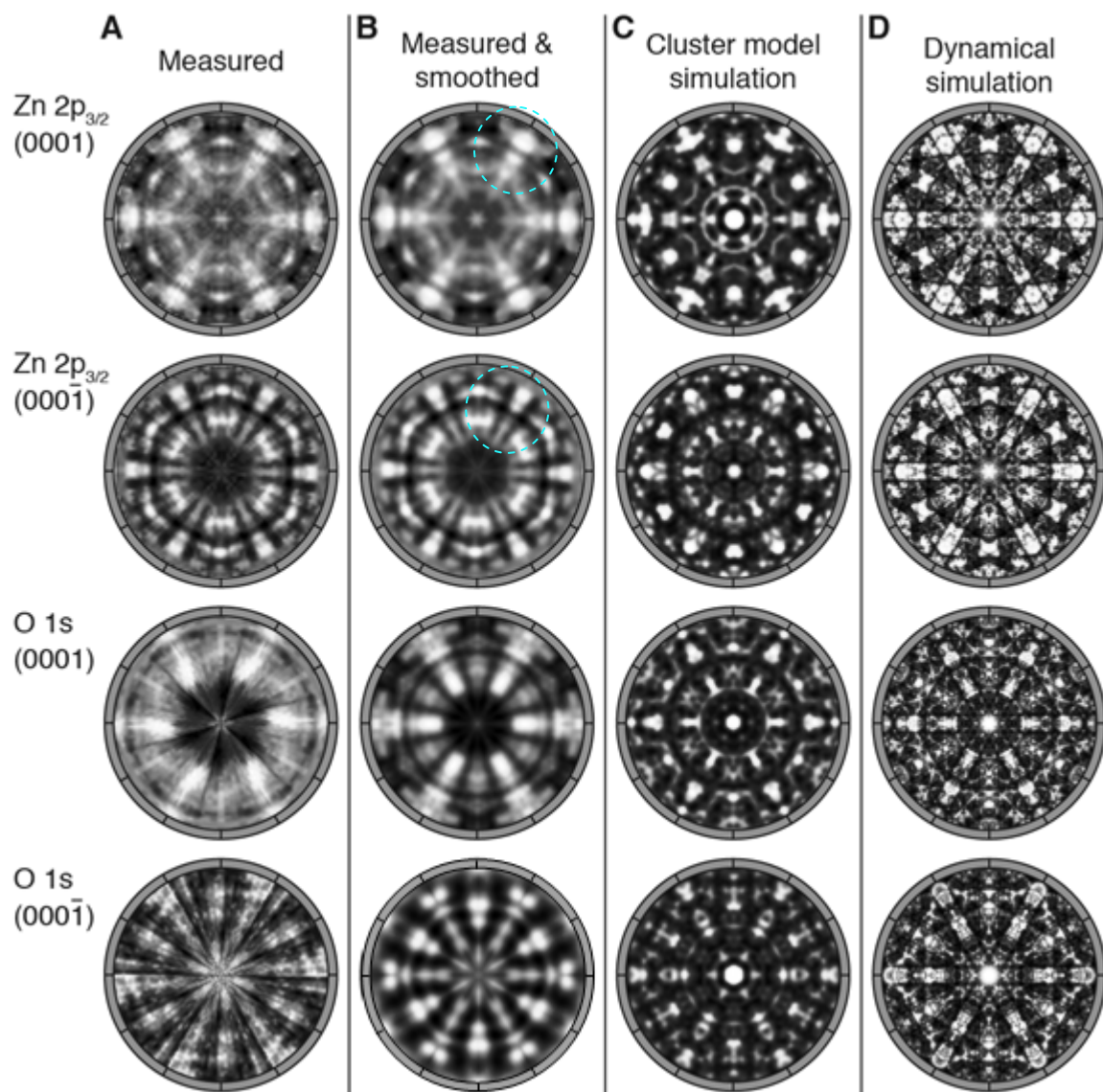


図6-7 (a) 測定したままのXPDパターン、(b) 画像処理後のXPDパターン、(c) CM、(d) DB の2種類の計算結果

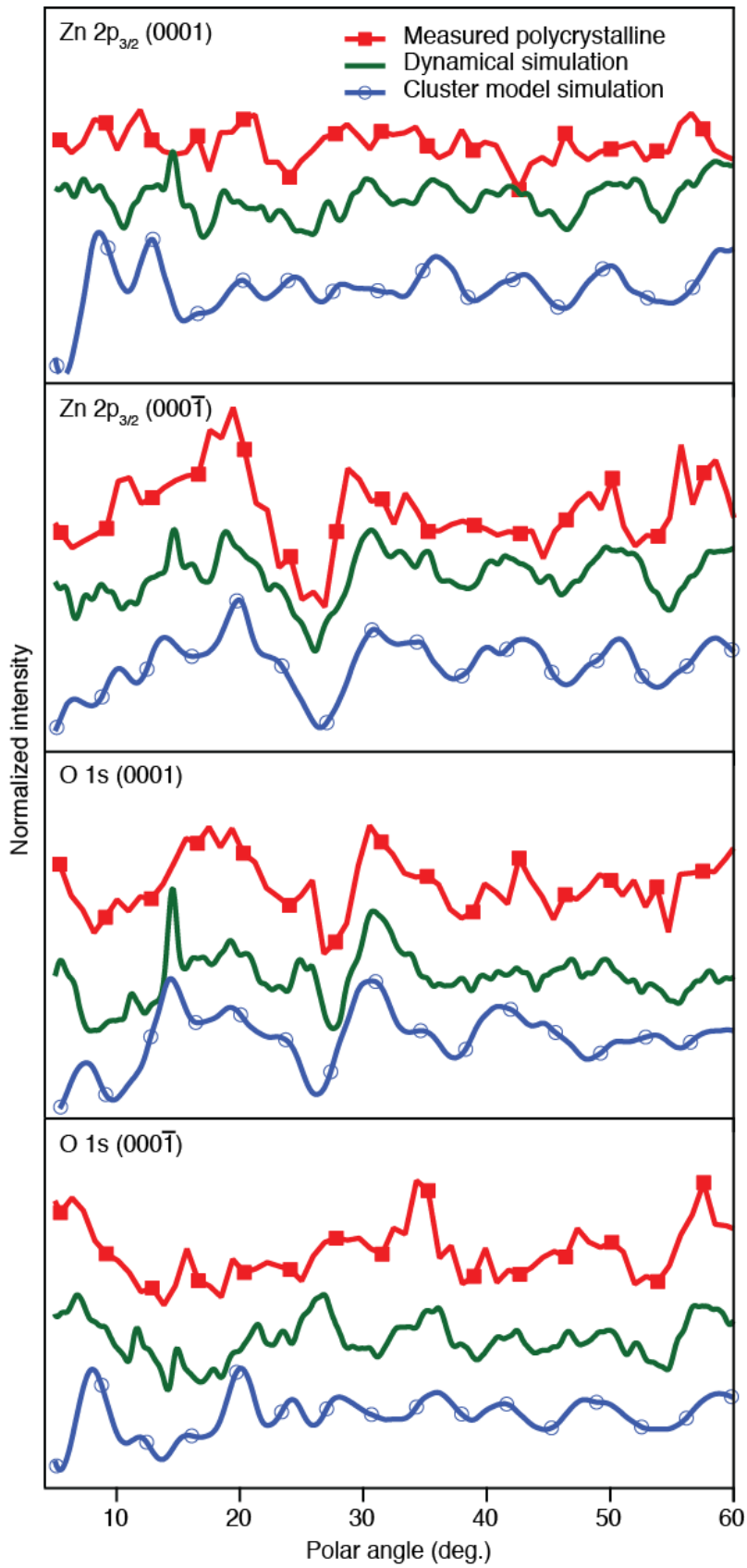


図 6-8 多結晶の Zn 2p_{3/2} と O 1s スペクトルの強度の θ 依存性と CM/DB のシミュレーションの φ 方向を統合した強度の θ 依存性

6.4 参考文献

- 39) 二瓶好正, *ぶんせき*, **1984**, 682, (1984).
- 40) 大門寛, *化学と工業*, **38**, 906, (1985).
- 41) 二瓶好正, *学術月報*, **43**, 29, (1990).
- 42) S.A.Chambers, *Advancse in Physics*, **40**, 357, (1991).
- 43) C.S.Fadley, in *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface and Interface Science, Volume 1: Techniques*(edited by R.Z.Bachrach), Plenum Press, New York, p.421, (1992).
- 44) C. S. Fadley: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **547**, 24, (2005).
- 45) C. S. Fadley: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **601**, 8, (2009).
- 46) A. Winkelmann: *New J. Phys.*, **10**, 113002, (2008).
- 47) H. Maki, N. Ichinose, S. Sekiguchi, N. Ohashi, T. Nishihara, H. Haneda, and J. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 2741, (1999).
- 48) S. Kazuta, Y. Cho, H. Odagawa, and M. Kadota, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 3121, (2000).
- 49) H. Tampo, P. Fons, A. Yamada, and K. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **301-302**, 358, (2005).
- 50) Y. Adachi, N. Ohashi, T. Ohgaki, T. Ohnishi, I. Sakaguchi, S. Ueda, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, J.R. Williams, and T. Ogino, *Thin Solid Films*, **519**, 5875, (2011).
- 51) N. Ohashi, K. Takahashi, S. Hishita, I. Sakaguchi, H. Funakubo, and H. Haneda, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D82, (2007).
- 52) N. Ohashi, Y. Adachi, T. Ohsawa, K. Matsumoto, I. Sakaguchi, H. Haneda, S. Ueda, H. Yoshikawa, and K. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 122102, (2009).
- 53) J.R. Williams, M. Kobata, I. Pis, E. Ikenaga, T. Sugiyama, K. Kobayashi, and N. Ohashi, *Surf. Sci.*, **605**, 1336, (2011).
- 54) T. Matsushita, F. Matsui, H. Daimon, and K. Hayashi, *El. Spec.*, **178**, 195, (2010).
- 55) A. Winkelmann, C.S. Fadley, and F.J.G. de Abajo, *New J. Phys.*, **10**, 113002, (2008).

7. ambient pressure XPS の開発

7.1 ambient pressure XPS の概要

気体や液体の光電子分光、固気界面、固液界面における光電子分光に対する要求は近年ますます強くなりつつある。軟 X 線領域では差動排気や液体ジェットを利用した装置—手法開発が幾つかのグループによって進められている⁵⁶⁾。これらの装置で使われる差動排気システムには光電子アナライザーに要求される高真空度を満たすために、非常に大きな圧力差を確保せねばならず、大型で高価な装置となる。

硬 X 線光電子分光法では放出される光電子の運動エネルギーは励起 X 線エネルギーに応じて高く、したがって物質中での IMFP は長い。特に C や Si のような軽い元素からなる固体内での IMFP は、図 7-1 に示すように 5~8 keV の運動エネルギーの範囲では 8~14 nm 程度あるいはそれ以上に長くなる。したがってこれらの物質の 10~20 nm 厚がもし 1~2 気圧の圧力に耐えられるならばこの膜を窓とした環境セルによって大気圧光電子分光が可能となる。実際にアモルファス C 膜などを使った TEM 観察用環境セルの窓材が開発され⁵⁷⁾、あるいはすでに少し厚目のアモルファス Si₃N₄ 膜については市販されている。

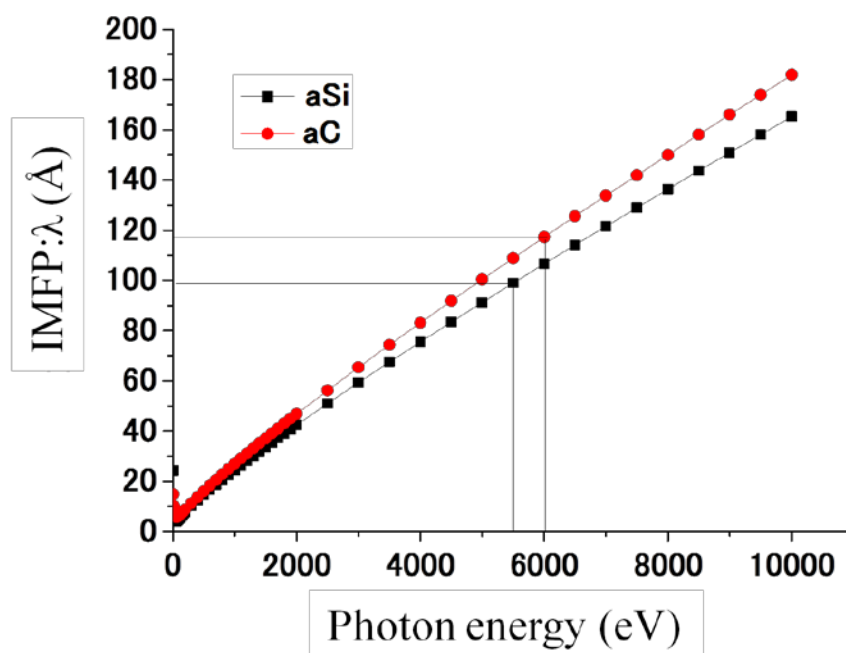


図 7-1 アモルファスシリコンおよびカーボンの IMFP(λ)のエネルギー依存性

この TEM 観察用環境セル⁵⁷⁾を参考にして光電子分光用の環境セルを実現することは比較的容易であることが予想された。この試みはこれまでに報告がなく、しかも実現すれば広い範囲への応用が可能と期待される。上記見通しのもとに HAXPES 用の環境セルを開発して、固気、固液界面における化学反応を調べる手段を世界に先駆けて開発することを目的として進めた。

7.2 セルの開発

セルの窓材には Si、 Si_3N_4 および C のアモルファス膜の使用を検討した。Si および Si_3N_4 に関しては TEM 用窓材を販売している会社(SPI Supplies, <http://www.2spi.com/>) に仕様を指定して作らせた。アモルファス C 膜に関しては名古屋大学川崎グループの指導を受けて同グループが保有する装置を使用して製作した。セルのテスト実験は我々が開発した実験室 HAXPES 装置を利用して行った。

まず、窓材による光電子信号の減衰を調べた。図 7-2 に示すように、 $100\ \mu\text{m} \times 1500\ \mu\text{m}$ のアパーチャーにアモルファス Si 膜が張られた窓を SPI Supplies に作らせた。Au の蒸着膜の上にこの窓材をかぶせて、これを通じて X 線照射、Au 4f スペクトルの測定を行った。図 7-3 に Au 4f スペクトルの窓材膜厚による変化を示す。窓材の厚さが 15 nm でも十分な信号強度が得られることが確かめられた。また、図 7-4 にアモルファス Si 膜の耐圧テストの結果を示す。約 10 nm の膜厚で 1 気圧に耐えられることが判る。

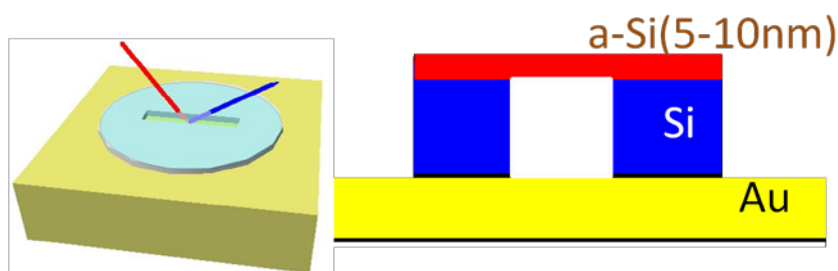


図 7-2 サンプルの模式図

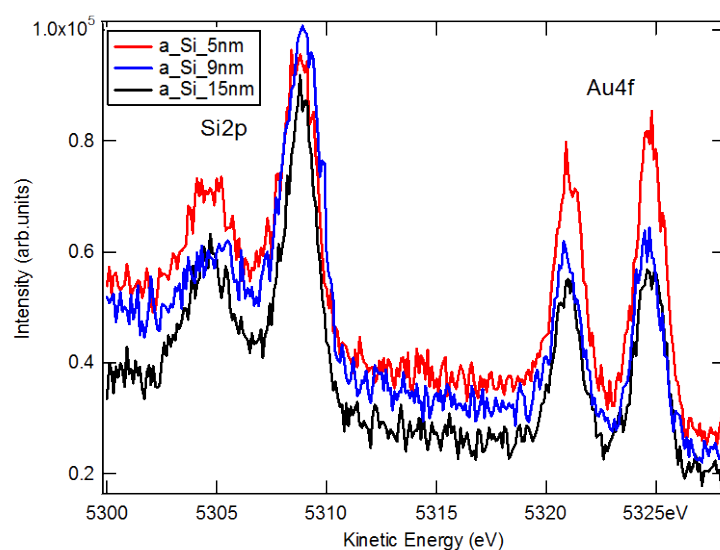


図 7-3 Au 4f スペクトルの窓材膜厚による変化

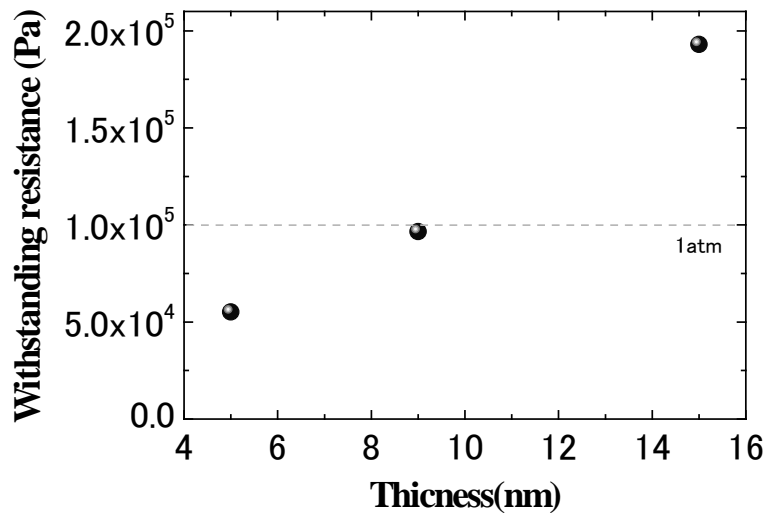


図 7-4 アモルファス Si 膜の耐圧テスト

これらの窓材を用いて 1) フロータイプガスセル、2) 封じきりタイプガスセル、3) 電極付きフロータイプ溶液セル、4) 封じきりタイプ溶液セルなどの異なったタイプのセルを並列的に開発してきた。図7-5にフロータイプガスセルの構造の模式図を示す。励起X線はセルの側壁に設けた孔から10 μm厚のポリイミド薄膜の窓を通してセル内におかれた試験試料の表面に照射される。ここではAuの蒸着膜を用いた。Au試料から放出される光電子は100μm×1500μmの窓を持つ外径3 mmのアーチャーに張られた15 nm厚Si₃N₄アモルファス膜の窓を通してセルの外に取出す。図7-6 (a)にこのフロータイプセルの外観を示す。図7-6 (b)にガスフローの配管模式図を示す。フローの入口と出口に2つの真空計を設置してその圧力読みが等しくなった時点でセルの圧力が定常状態になったことを確認した。アーチャーの長手方向をアナライザー入口スリットの方角に合わせて、光電子の取込みを出来るだけ大きくするようにした。

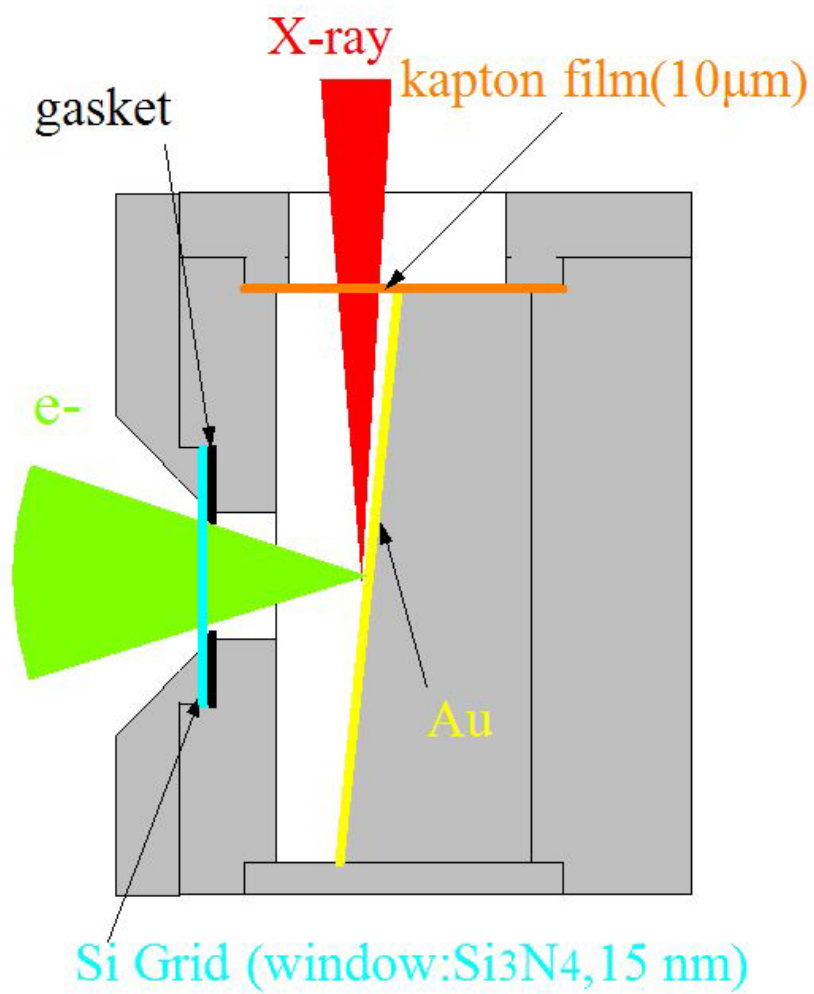
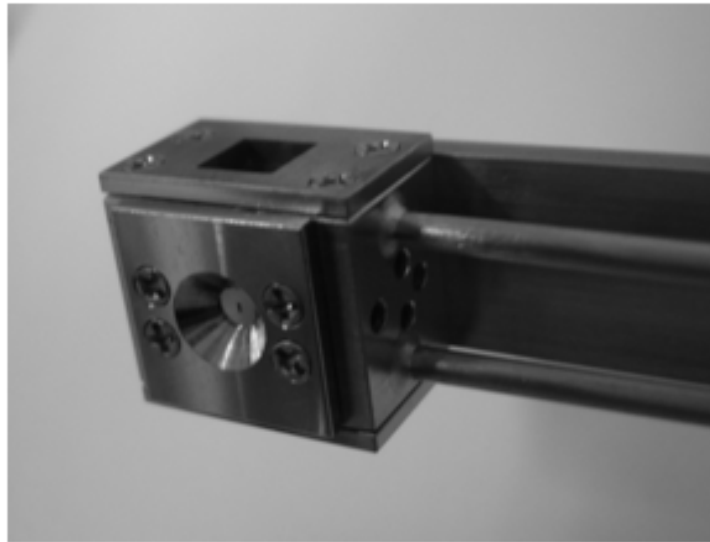


図7-5 フロータイプガスセルの構造模式図

(a)



(b)

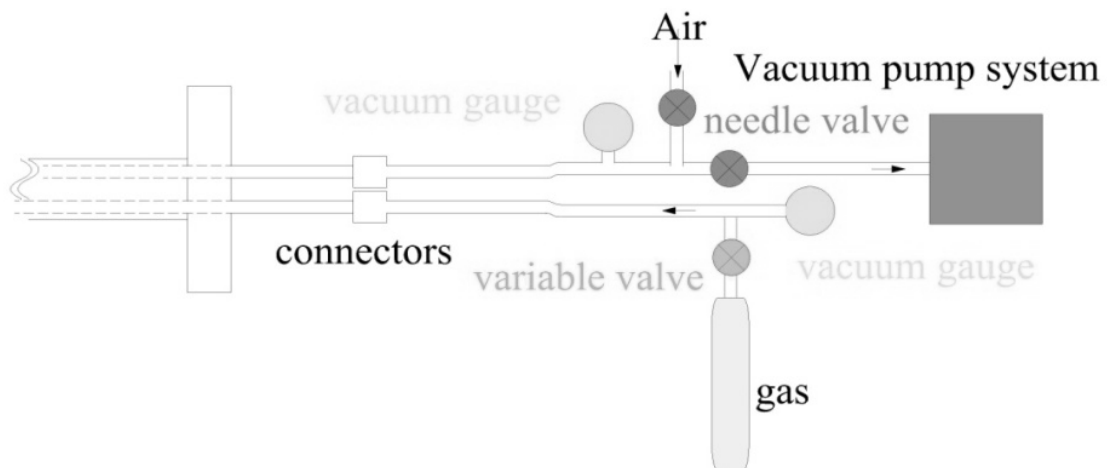


図7-6 (a)フロータイプセルの外観(b)ガスフローの配管模式図

図7-7(a)にAu $3d_{5/2}$ スペクトル(1スペクトルあたりの測定時間:30分)のガス圧依存性を示す。ここでは大気を試験ガスとして用いた。図7-7(b)に示すようにスペクトルの積分強度は、ガス原子による光電子の散乱のため、圧力とともに指数関数的に減少する。この実験では窓とAu試料の間は約2 mmのギャップがあるため空気による吸収が大きく、10 Torr程度の圧力でほぼ光電子信号は減衰してしまうことが判る。さらに高い圧力まで使用可能にするためには、このギャップを出来るだけ小さくする必要がある。具体的には、このギャップを~0.2mmにすることで100torr以上を達成できると考えている。さらに、今後このフロータイプ環境セル

の実際的な実験課題を実行するためには、試料温度の制御、試料界面への電場印加などが出来るようにセルの改良を進めて行かねばならない。高温を得るためには試料固定部分にマイクロヒーターを組み込むことを考えている。また低温側では小型のペルチェ素子を組み込むことも可能と考える。あるいはセルの本体部分に別のガスフロー配管を設けて低温/高温窒素ガスを流して温度制御することも有効であると思われる。

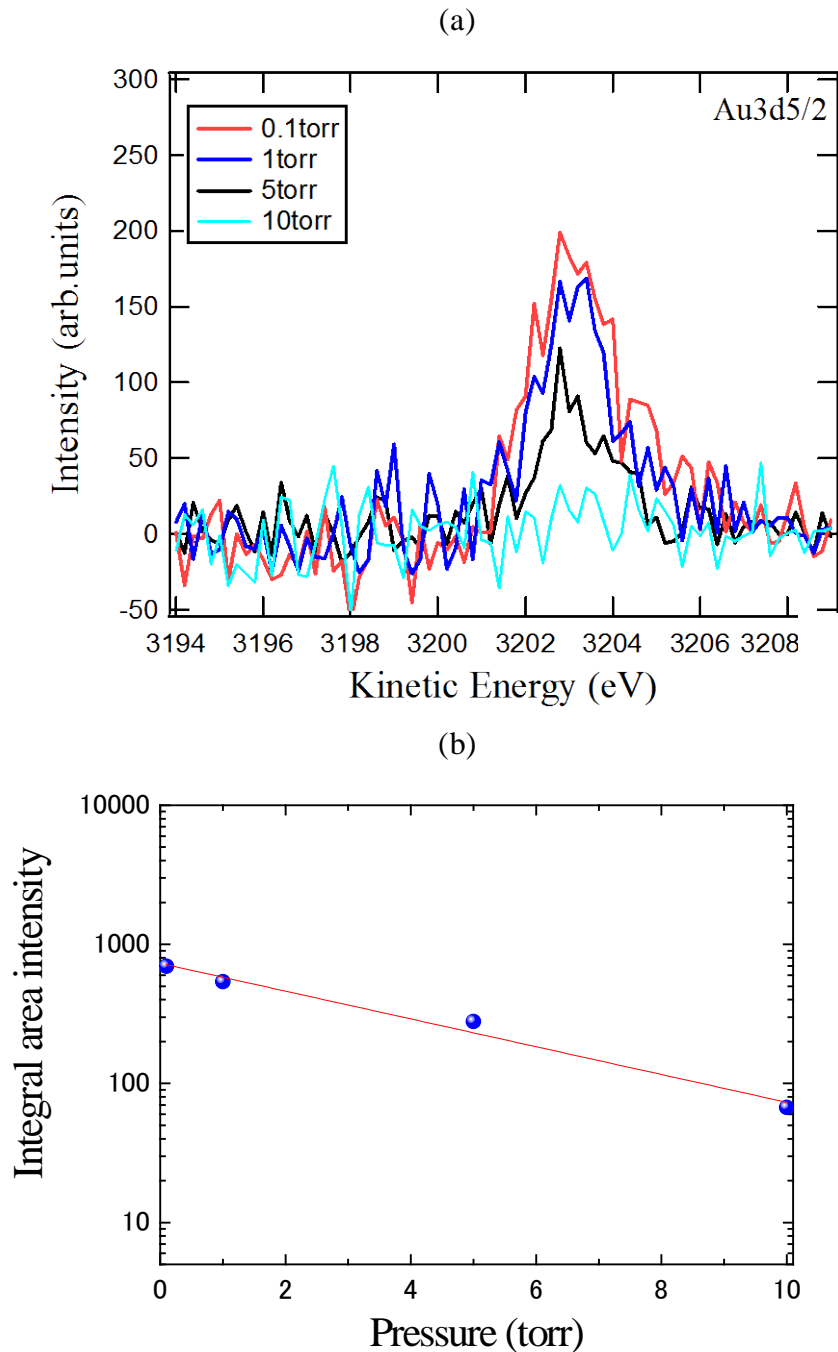


図 7-7 (a)Au 3d スペクトルのガス圧依存性(b)スペクトルの積分強度圧力依存性

7.3 参考文献

- 56) M Salmeron, R Schlogl, Sur. Sci. Reports, **63**, 4, 169-199, (2008).
- 57) T. Kawasaki et al., Rev. Sci. Ins., **80**, 113701, (2009).

8. バイアス印加光電子分光

8.1 バイアス印加HAXPES法の意義

半導体の界面状態は、半導体デバイスの特性に大きく影響する。従って、LSIや太陽電池などの半導体デバイスの高性能化を行うためには界面状態の高度な制御が必要となる。半導体デバイス開発では今までにない新規な界面材料や新規な界面・表面化学反応を用いて、低温で誘電体材料を創生する革新的な新技術の創生が求められている。SiO₂/Si界面に存在するシリコンのバンドギャップ内の界面準位は、MOSトランジスターのしきい電圧シフトなどの影響を及ぼし、VLSIの信頼性を低下させる。従来、界面準位の低減は、水素雰囲気中 300~450°Cでアニールしてシリコンダングリングボンドを水素で終端して Si-H 結合を形成することによってなされていた。しかし、Si-H 結合は 500°C以上の加熱で切断され、また放射線照射によって生成した水素原子が Si-H 結合と反応してシリコンダングリングボンドが形成されるといった問題点がある。シリコンダングリングボンドと選択的に原子・分子レベルで結合する新規な界面化合物(化学結合)を創生する革新的な技術を創生することによって界面準位を消滅させるなどの手法が検討されており、超高安定性、超高信頼性のある半導体デバイスの開発が追求されている。

界面を高度に制御した界面材料や誘電体材料を創生するためには、界面を高感度で分子・原子レベルで観測して高度に制御する必要がある。特に界面準位や欠陥準位は、密度が低くとも半導体デバイスの電気的特性に大きく影響する。したがって低濃度界面状態密度のエネルギー分布を知ることはきわめて重要である。極薄絶縁膜ではリーク電流が大きく、従来の電気容量-電圧(C-V)法、コンダクタンス-電圧(G-V)法などの電気的測定法の利用は困難である。そのために、我々はバイアス電圧印加時の HAXPES 測定を用いて界面準位のエネルギー分布を求め新しい方法^{58,59)}を開発した実験室装置に適用した。この方法では、極薄酸化膜を持つ金属ゲート-酸化物-半導体(MOS)構造を作成し、金属ゲート電極と半導体基板の間にバイアス電圧を印加した状態で半導体の内殻準位スペクトルを観測する。バイアスの印加によって半導体のフェルミレベルがゲート金属のフェルミレベルから離れ、絶縁膜-半導体界面の半導体側の電荷蓄積層(チャンネル)および、バンドギャップ内の界面準位に電荷が蓄積される。この電荷にしたがって、絶縁膜中の電位勾配が変化し、その結果、基板半導体の内殻準位がシフトする。このシフトは界面におけるフェルミ準位のバイアス電圧による動きを反映しているので、これを観測することによってバンドギャップ内に存在する界面準位のエネルギー

ギー分布を求めることができる。この測定方法では、トンネル電流が流れるような極薄酸化膜にも適用でき、等価回路など種々の仮定を用いずにバンドギャップ全領域の界面準位のエネルギー分布を求めることができる。

実験室 CrK_α HAXPES 装置によるバイアス電圧印加 HAXPES 測定の実用性を試すために、Au/SiO₂/Si (001) MOS 構造試料を用いて界面状態の観測を試みた。

8.2 バイアス印加HAXPES法の原理

p型半導体に順バイアス電圧を印加する場合を考察する。n型半導体または逆バイアス電圧の印加については、数式の符号を変えるだけで以下の同様の議論が成り立つ。

図8-1に無バイアス下でのMOS型ダイオードの表面近傍のバンド図を示す。イオン化したドナーのため、半導体の価電子帯、伝導帯、および内殻準位は界面方向で下に曲がる。無バイアス下においても、空乏層電荷、 Q_D^0 、界面準位に存在する電荷、 Q_{is}^0 、および酸化膜/半導体界面に存在する固定電荷、 Q_{fix}^0 、のために酸化膜中に電位勾配、 V_{ox}^0 、が生じる。これらの間の関係は次式で与えられる。

$$V_{ox}^0 = (Q_{is}^0 + Q_D^0 + Q_{fix}^0) / C_{ox} \quad \text{式8.1}$$

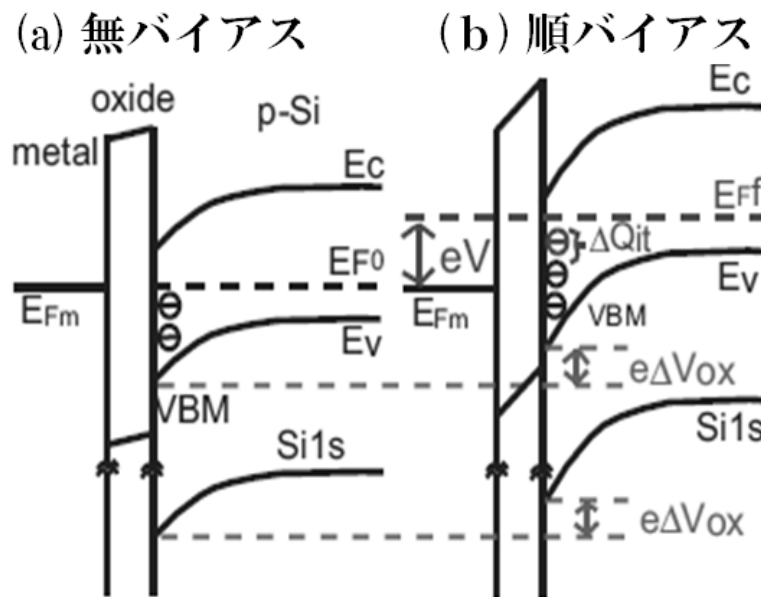


図8-1 XPSを用いて、MOS型ダイオードについて半導体のバンドギャップ内の界面準位のエネルギー分布を求める原理図

ここで、 C_{ox} は酸化膜の単位面積あたりの電気容量である。

$$C_{ox} = \epsilon_{ox} / d \quad \text{式8.2}$$

ここで、 d は酸化膜の膜厚、 ϵ_{ox} は酸化膜の誘電率である。無バイアス下では、フ

フェルミレベル E_F^0 以下に存在する界面準位は電子によって占有されているが、それより上に存在する界面準位は空状態となっている。

一方、順バイアス電圧 V を印加した場合(図8-1 (b))、半導体の擬フェルミレベルが金属のフェルミレベル、 E_{Fm} 、より eV だけ上方に移動し、 E_F^f に位置する。従って、 E_F^f と E_F^0 の間(両者とも半導体上端をエネルギーの基準とする)に存在する界面準位が新たに電子により占有される。その電荷量、 ΔQ_{is} 、は次式で与えられる。

$$\Delta Q_{is} = e \left[\int_0^{E_F^f} \frac{D_{it}(E)dE}{1+\exp\{(E-E_F^f)/kT\}} - \int_0^{E_F^0} \frac{D_{it}(E)dE}{1+\exp\{(E-E_F^0)/kT\}} \right] \quad \text{式8.3}$$

ここで、 D_{it} は界面準位密度、 E は価電子帯上端(VBM)を基準としたバンドギャップ内のエネルギーである。

また、順バイアス電圧の印加によって、空乏層電荷が増加し、その増加量、 ΔQ_D は、

$$\Delta Q_D = (2eN_D\epsilon_S)^{1/2} \left[(V_b^0 - V_S)^{1/2} - (V_b^0) \right]^{1/2} \quad \text{式8.4}$$

となる⁶⁰⁾。ここで N_D はドナー密度、 ϵ_S は半導体の絶対誘電率、 V_b^0 は無バイアス時のバンドベンディングの大きさ、 V_S は半導体に分配されるバイアス電圧である。したがって、順バイアス電圧の印加によって起こる電荷量変化、 $\Delta Q_{is} + \Delta Q_D$ 、のために酸化膜中の電位勾配が変化する。その量は、

$$\Delta V_{OX} = (\Delta Q_{is} + \Delta Q_D) / C_{OX} \quad \text{式8.5}$$

となる。ここで空乏層電荷の増加による酸化膜中の電位勾配の変化量、 $\Delta Q_D / C_{OX}$ は、たとえば、ドナー密度 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のSi MOS型ダイオードに0.5 eVのバイアス電圧を印加した場合、約20 meVであることが計算される。一方、 $\Delta Q_{is} / C_{OX}$ は数百meVに達するため、 $\Delta Q_D / C_{OX}$ は無視できる。また、式8.3のフェルミ分布関数は $kT \ll E_F^f$ の条件では、1におきかえられるので、

$$\Delta V_{OX} = \int_{E_F^0}^{E_F^f} D_{it}(E)dE / C_{OX} \quad \text{式8.6}$$

となる。

半導体のバンド端は酸化膜のバンド端に対し、そのエネルギーが固定されているため、酸化膜中の電位勾配が変化すれば、それと同量バンド端が変化する。半導体の内殻準位と価電子帯(または伝導帯)のエネルギー差は一定であるため、酸化膜中の電位勾配の変化量 ΔV_{ox} 、だけ半導体の内殻準位がシフトする。このシフトをXPSにより観測することが可能である。

一方、バイアス電圧 V 、は酸化膜 ΔV_{ox} 、と半導体 ΔV_s 、に分配されるので、

$$V = -\Delta V_{ox} + V_s \quad \text{式8.7}$$

また、電場印加時のフェルミ準位は、

$$E_F^f = E_F^0 + e\{V - \Delta V_{ox}\} \quad \text{式8.8}$$

の関係がある。ここで、 V 、 V_s の符号は、順バイアスで正、 ΔV_{ox} は下方のバンドエッジシフト、つまり順バイアスで負と定義した。

以上の議論から、内殻準位のシフト量 ΔV_{ox} 、をバイアス電圧 V 、の関数として測定すれば、式8.6から

$$|\Delta V_{ox}| = \left(\frac{e}{\epsilon_{ox}}\right) \left\{ \int_0^{E_F^f} D_{it}(E) dE - \int_0^{E_F^0} D_{it}(E) dE \right\} \quad \text{式8.9}$$

式8.8を用いて式8.9を微分して界面準位のエネルギー分布、 $D_{it}(E_F^f)$ 、を以下のように求めることができる。

$$D_{it}(E_F^f) = \left(\frac{e}{\epsilon_{ox}}\right) \left(\frac{d\Delta V_{ox}}{dE}\right) = \left\{ \left(\frac{d\Delta V_{ox}}{dV}\right) \left(\frac{1}{1 - \frac{d\Delta V_{ox}}{dV}}\right) \right\} \quad \text{式8.10}$$

この式で $\frac{d\Delta V_{ox}}{dV}=1$ の時は $D_{it}(E_F^f)$ は無有限大になる。つまりフェルミ準位のところに無有限大の界面状態密度があれば印加電圧の増加分はすべて酸化膜にかかり、半導体側のポテンシャルは変化しない。したがってチャンネル内の電荷量は変化しないのでトランジスターとしての動作が消失する。

8.3 バイアス印加HAXPES実験によるMOS構造の界面準位評価

測定に用いたMOS試料は市販の熱酸化により作成したSiO₂(50nm)/p-Si (001)をフッ酸エッチングすることによって所定の厚さにした後、表面及び裏面に電極としてAu膜を成膜した。図8-2にバイアス印加サンプルの模式図を示す。試料は、図8-2のようにAu(10 nm)/SiO₂(3.9 or 5.9 nm)/p-Si (001)/AuのMOS構造を持つ。この研究は、東レリサーチセンターとの共同研究でおこなったもので、サンプル準備は東レリサーチセンターが担当した。測定条件は、TOA = 85°、PE=200 eV、バイアス電圧200 meVステップ(-2.5~1.5 V)であった。

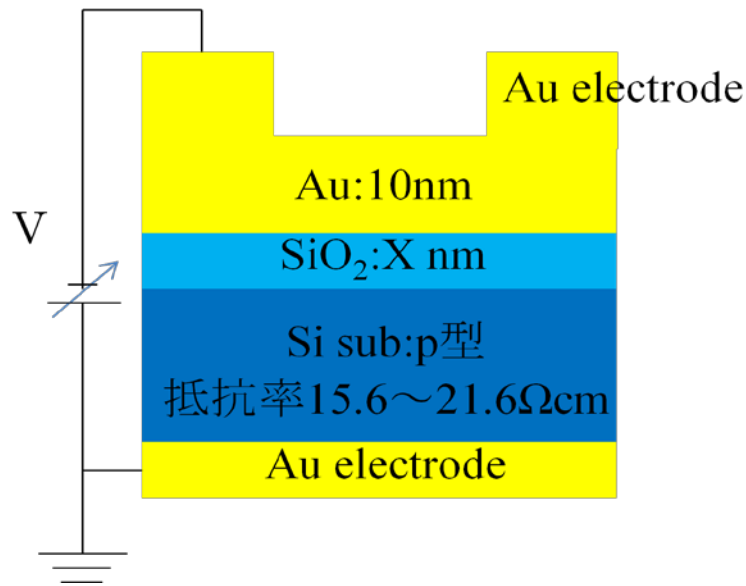


図8-2 バイアス印加サンプルの模式図

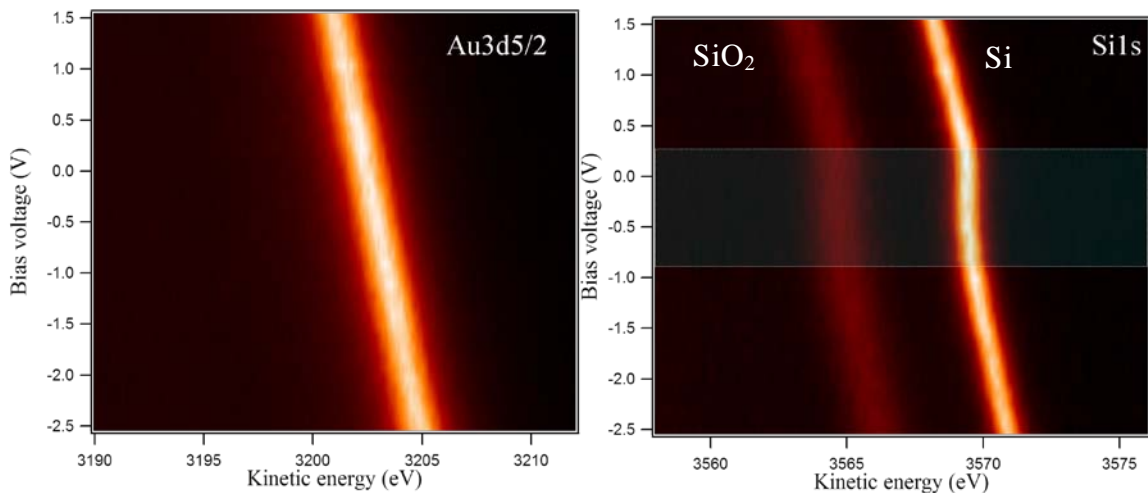


図8-3Au(10nm)/SiO₂(3.6nm)/p-Si (001)/Auの(a)Au 3d_{5/2}スペクトル、(b)Si 1sスペクトルのバイアス電圧依存性

図 8-3 に、Au(10nm)/SiO₂(3.6nm)/p-Si (001)/Au の MOS 構造の Au 3d_{5/2}、Si 1s の XPS スペクトルを示す。図 8-3(b)の低エネルギー側の幅の広いラインが SiO₂ で、高エネルギー側の幅の狭いラインが Si 基板である。印加電圧に依存した酸化膜中でのバンドベンディングが、観測できると予測していたが、今回の実験では観測する事が出来なかった。その要因としては、酸化成分のピーク幅はもともとブロードであるため、印加した電圧値が小さい時にはこの効果は観測できないものと推測した。膜厚をより薄くすれば、印加電圧などの条件によっては、酸化膜中で電位勾配が大きくなり SiO₂ のスペクトルのピークシフトを観測できるものと考えている。図 8-3(a)より、Au 3d_{5/2} スペクトルは、トップ Au 電極に印加した電圧に対応してリニアにシフトしていく様子が分かる。一方、Si 1s スペクトルは、四角で囲んだバイアス電圧範囲でノンリニアなシフトになる。これは、バイアス電圧印加時に Si 1s ピークのシフトは、SiO₂/Si 界面準位に電荷が蓄積することにより起こるからである。Au 3d_{5/2} のシフトと Si 基板の内殻準位のピークシフトの差から、酸化膜にかかる電圧を知ることができる。図 8-4 に V_{ox} のバイアス電圧依存性を示す。

前節で述べたように、V_{ox}を印加電圧Vで微分して、式8.10に代入すれば、界面準位のエネルギー分布を求めることができる。このようにして求めた界面準位の相対状態密度分布を図8-5に示した。このようなピーク状の分布は、欠陥準位が界面準位の原因となる場合観測される⁶⁰⁻⁶³)。これは、Siのダングリングボンド、もしくは、SiO₂/Si界面の欠陥準位と推測される。図8-4および図8-5には膜厚によらず価電子帯上端の少し上にも2つの小さな界面状態の存在が見える。すなわちバンドギャップ内の複数の界面状態の存在が分光的に検出されている。

本手法の新しい応用分野としてこのような界面状態の起源を、プロセスパラメータを変化させるなどして追究してゆくことなどが考えられる。

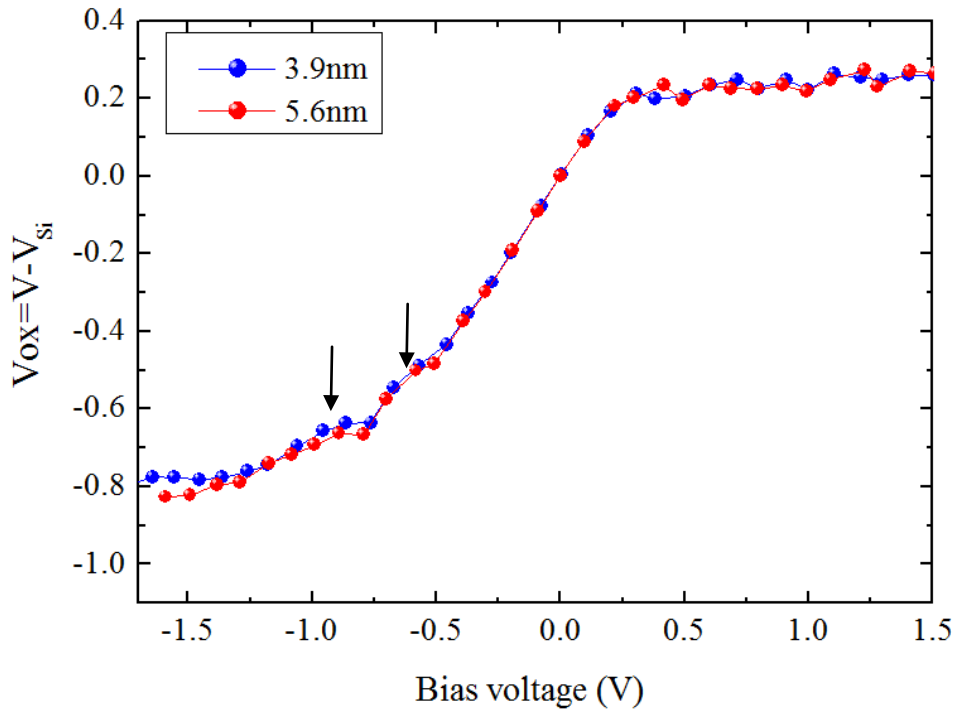


図8-4 SiO₂(3.9、5.9 nm)の各V_{ox}のバイアス電圧依存性

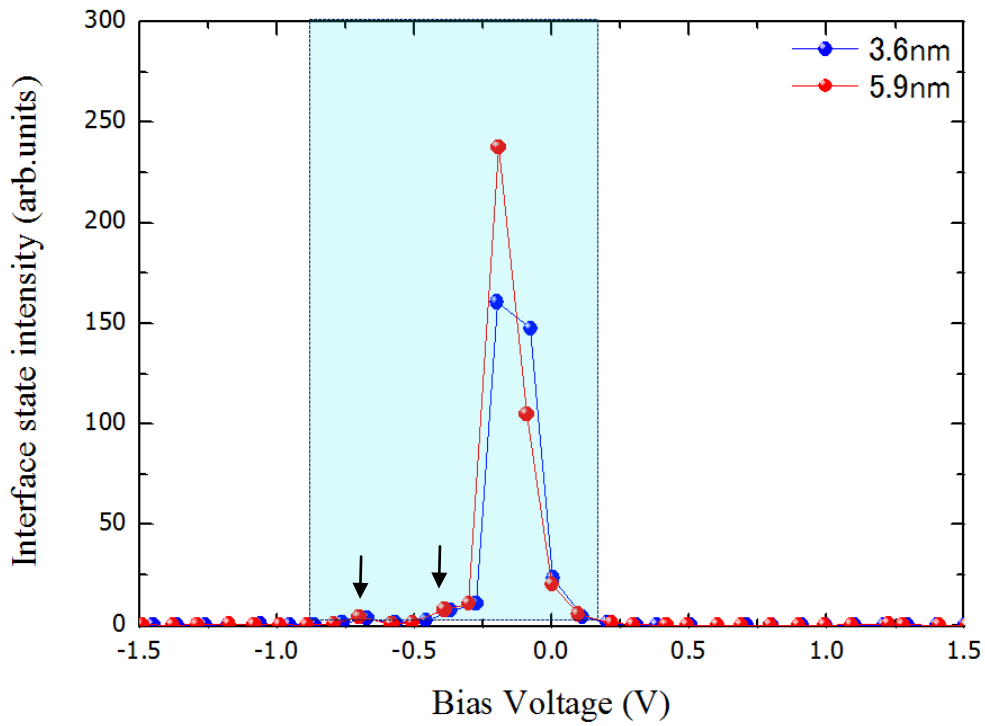


図8-5 界面準位の相対状態密度

8.4 参考文献

- 58) Y. Yamashita, K. Ohmori, S. ueda, H. Yoshikawa, T. Chikyo, K. Kobayashi, e-J. Surf. Sci. Nanotech., Vol. 8, 81-83, (2010).
- 59) 山下良之, 吉川英樹, 知京豊裕, 小林啓介, 表面科学, **32**, 6, 320-324, (2011) .
- 60) S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed., Wiley, New York, (1981).
- 61) H. Kobayashi, A. Asano, S. Asada, T. Kubota, Y. Yamshita, K. Yoneda, and Y. Todokoro, J. Appl. Phys., 83, 2098, 97, (1998).
- 62) T. Kubota, A. Asano, Y. Nishioka, and H. Kobayashi, J. Chem. Phys., 111, 8136, (1999).
- 63) R. B. Laughlin, J. D. Joannopoulos, and D. J. Chadi, Phys. Rev., B21, 5733, (1980).

9. 結言

集束単色化 CrK_α X 線源、広取込み立体角対物レンズ、高エネルギー分光器の構成の実験室用角度分解型 HAXPES 装置の開発を行い、いくつかの典型的試料の測定を行いその性能評価を行った。その結果、感度(Si1s において、5分で十分な S/N である)、エネルギー分解能(0.56eV)および角度分解能(0.54°)すべてにおいて実用上十分な性能を持つことが分かった。20 nm 以上の薄膜物質の深さ情報が検出可能であることが確認できた。これにより、実験室規模でバルク敏感 HAXPES 測定が可能であることが分かった。さらにこの装置の特性を生かした光電子分光法の新しい手法の開発とそのフィージビリティの検証を行った。

以下に具体的なフィージビリティ検証実験結果をまとめる。

1. バルク敏感 XPD・多層膜の評価

XPD と HAXPES を組合せることによって、測定例として SiO_2/Si の酸化膜厚の異なる埋もれた Si 基板の XPD が測定できることを示せた。

2. 角度分解 HAXPES による膜厚測定

4-25nm の範囲で膜厚測定可能で、その結果は、エリプソメトリーの結果とよく一致した。深さ方向の空間分解能は、物質にも依存するが、 $0.1\text{nm}\sim 1\text{nm}$ 程度である。さらにラザフォード後方散乱分光法と組合せることによって多層膜の評価としては、より詳細な解析が可能である。

3. 多層膜の埋もれた層の評価

$\text{Ir (8 nm)}/\text{HfO}_2 (2.2 \text{ nm})/\text{TG-SiO}_2 (0-10 \text{ nm}) / \text{Si (100)}$ の多層薄膜試料を用いて、10 nm 以上埋もれた層の膜厚とバンドベンディングによるエネルギーシフトの評価を行えることを示した。

4. HAXPD による埋もれた層の XPD・ZnO の極性評価

実用的な評価例として ZnO の極性の異なる XPD を測定するよって ZnO の極性を決定方法として有効であることを示した。また、2 種類のシミュレーションとの比較を行い、実験結果と良く一致することが分かり、材料評価の有効な手段と成り得ることが分かった。多結晶薄膜の面極性の決定が可能であることを示した

5. アンビエントプレッシャー光電子分光の開発

薄膜窓を使用した HAXPES 用環境セルの開発に成功し、差動排気を用いないアンビエントプレッシャー光電子分光の可能性を示した。

6. バイアス印加光電子分光の開発

$\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{Au}$ の MOS 構造試料をデバイス動作環境下で、バンドギャップ内の複数の界面状態の存在が分光的に検出可能であることが示せた。

上記のごとく本装置の特性を生かして、従来の光電子分光法では不可能であった様々な応用的な測定手法の開発をおこなってきたが、バイアス印加光電子分光、XPD は、十分実用レベルの実験ができることを実証した。また、アンビエントプレッシャー光電子分光についても、今後さらなる改良が必要ではあるが広い応用の期待できる測定手法になりえることを示した。

本装置は実証機としては十分な性能を示したが、まだ多くの改良改善の余地を持つ。とくにスループットにおいては対物レンズとインプットレンズを一体化することによって光電子捕集効率の向上、および X 線源の冷却効率や励起電子銃の高出力化などによって約 10 倍の改善が可能と考えている。また、X 線源に関しては本開発の過程で複数線源を簡便に切り替えることのできる X 線源の発明がなされている。将来これらを取入れて、より高性能な実験室装置が市販化されることを強く望んでいる。

10. 謝辞

本研究開発は JST 平成 17-21 年度先端計測分析技術・機器開発事業「機器開発プログラム」の補助を受けて実施された「3 次元化学状態分析」プロジェクトの枠内でなされたものです。このご支援に感謝いたします。

同プログラムのプロジェクトリーダーとして物質・材料研究機構ビームラインステーション長小林啓介氏(現：広島大学放射光科学研究センター客員教授)には本プロジェクト期間を通じて研究開発の方向付けとともに研究の基礎を直接ご指導いただきました。またこの間、本研究の実験方針や論文内容についても多大かつ有益なご助言・議論をしていただきました。ここに深く感謝いたします。

本研究の推進ならびに指導教官として数多くのご助言、議論をして頂いた奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科凝縮系物性学研究室大門寛教授に感謝いたします。

副指導教官およびアドバイザーとして、奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科微細素子科学研究室冬木隆教授、凝縮系物性学研究室服部賢准教授、およびナノ構造磁気科学研究室細糸信好准教授にご助言ご指導いただき深く感謝いたします。

「3 次元化学状態分析」プロジェクトにおいては以下の様々な方々の共同研究、ご助言およびご指導を賜りました。

広取込み立体角対物レンズの設計作成にご助言・ご指導いただきました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科凝縮系物性学研究室松田博之氏、László Tóth 氏(現：University of Debrecen)に深く感謝いたします。

X 線源開発においては物質・材料研究機構の岩井秀夫氏、アルバック・ファイ株式会社の鈴木峰晴氏(現：パーク・システムズ・ジャパン株式会社)、田中彰博氏(現：物質・材料研究機構)、山瑞拓路氏、高橋宏明氏には、実験装置設計製作や測定に関して、多大なご協力やご助言を賜り心より感謝いたします。また岩井秀夫氏には電子レンズシミュレーションおよび装置性能評価においてもご指導・ご助言および共同実験をしていただいたことに深く感謝いたします。本プロジェクトの共同研究者として、惜しみないご助力を頂くとともに有意義な議論を頂きました東京都市大学の野平博司教授に深く感謝いたします。

JST「3 次元化学状態分析」プロジェクトのもう一つの開発テーマであるビームラインにおける装置開発を担当した高輝度光科学研究センター池永英司氏、金正鎮氏(現：SAMSUNG)、杉山武晴氏、町田雅武氏(現：VG シェンタ)、孫珍永氏には共通の開発事項や評価実験に関して多大な共同作業、議論、助言などをいただき

ました。深く感謝します。

物質・材料研究機構の国際連携大学院制度による留学生の Igor Píš (現: Charles University in Prague)との光電子回折実験の測定ソフトウェア作成やデータ解析などの共同研究は非常に有益で、HXPDPを利用した新しい応用へとつながっていききました。ここに感謝します。

高輝度光科学研究センターの松下智裕氏、Max-Planck の Aimo Winkelmann 氏、東レリサーチセンター株式会社の宮田洋明氏、小川慎吾氏、安居麻美氏、物質・材料研究機構の田沼繁夫氏、吉川英樹氏、大橋直樹氏、Jesse R. Williams 氏、および安達裕氏、産業総合研究所の阿部泰宏氏、宮田典幸氏には装置性能の評価実験や新しい手法開発において試料提供や有益な議論、ご支援を賜りました。心より感謝いたします。

環境セルの開発において、名古屋大学エコトピア科学研究所の川崎忠寛助教、美浦卓也氏、物質・材料研究機構の増田卓也氏のご協力・ご助言を頂いたことに深く感謝いたします。

本研究においてご助言・議論をして頂きました物質・材料研究機構の上田茂典氏、山下良之氏に心より感謝いたします。

有意義な議論・ご意見を頂いた奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科凝縮系物性学研究室の武田さくら助教、松井文彦助教および在学生の皆様心より感謝いたします。

物質・材料研究機構中核機能部門高輝度放射光ステーション長坂田修身氏には、本論文の執筆にあたり、特段のご配慮・ご助言を頂いたことを心より感謝いたします。

11. 研究業績

発表論文

1. Y. Chino, **M. Kobata**, H. Iwasaki, M. Mabuchi, "Tensile properties from room temperature to 673 K of Mg-0.9 mass % Ca alloy containing lamella Mg₂Ca" *Materials Transactions*, 43 (10), (2002) pp. 2643-2646.
2. Y. Chino, H. Nakanishi, **M. Kobata**, H. Iwasaki, M. Mabuchi, "Processing of a porous 7075 Al alloy by bubble expansion in a semi-solid state" *Scripta Materialia*, 47 (11), (2002) pp. 769-773.
3. M. Mabuchi, **M. Kobata**, Y. Chino, H. Iwasaki, "Tensile properties of directionally solidified AZ91 Mg alloy" *Materials Transactions*, 44 (4), (2003) pp. 436-439.
4. Y. Chino, **M. Kobata**, H. Iwasaki, M. Mabuchi, "An investigation of compressive deformation behaviour for AZ91 Mg alloy containing a small volume of liquid" *Acta Materialia*, 51 (11), (2003) pp. 3309-3318.
5. Y. Chino, **M. Kobata**, K. Shimojima, H. Hosokawa, Y. Yamada, H. Iwasaki, M. Mabuchi, "Blow Forming of Mg Alloy Recycled by Solid-State Recycling" *Materials Transactions*, 45 (2), (2004) pp. 361-364.
6. T. Yanagida, , H. Tanaka, T. Kawai, E. Ikenaga, **M. Kobata**, J.-J. Kim, K. Kobayashi, "Magnetism, microstructure, and photoelectron spectroscopy of Nd_{0.7}Ce_{0.3}MnO₃ thin films" *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73 (13), (2006) art. no. 132503, pp. 1-4.
7. J.J. Kim, E. Ikenaga, **M. Kobata**, , A Takeuchi, M. Awaji, H. Makino, P.P. Chen, A. Yamamoto, T. Matsuoka, D. Miwa, Y. Nishino, T. Yamamoto, T. Yao, "High resolution hard X-ray photoemission using synchrotron radiation as an essential tool for characterization of thin solid films" *Applied Surface Science*, 252 (15), (2006) pp. 5602-5606.
8. J.J. Kim, H. Makino, K. Kobayashi, P.P. Chen, E. Ikenaga, **M. Kobata**, A. Takeuchi, M. Awaji, T. Hanada, M.W. Cho, T. Yao, "Observation of a filled electronic state in

- the conduction band of InN” Solid State Physics, 3, (2006) pp. 1846-1849.
9. C.G. Jin, Y. Sasaki, K. Okashita, H. Tamura, H. Ito, B. Mizuno, T. Okumura, **M. Kobata**, J.J. Kim, E. Ikenaga, K. Kobayashi, “Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HX-PES) study on chemical binding states of ultra shallow plasma-doped silicon layer for the application of advanced UL” Extended Abstracts of the Sixth International Workshop on Junction Technology, IWJT '06, art. no. 1669461, (2006) pp. 116-119.
 10. C.G. Jin, Y. Sasaki, K. Okashita, H. Tamura, H. Ito, B. Mizunol, T. Okumura, **M. Kobata**, J.J. Kim, E. Ikenaga, K. Kobayashi, ”Study on chemical binding states of silicon in conjunction with ultra-shallow plasma doping by using Hard X-ray Photoelectron spectroscopy (HX-PES)” AIP Conference Proceedings, 866, (2006) pp. 546-549.
 11. J. Takaobushi, H. Tanaka, T. Kawai, S. Ueda, J.-J. Kim, **M. Kobata**, E. Ikenaga, M. Yabashi, K. Kobayashi, Y. Nishino, D. Miwa, K. Tamasaku, T. Ishikawa”Fe_{3-x}Zn_xO₄ thin film as tunable high Curie temperature ferromagnetic semiconductor” Applied Physics Letters, 89 (24), (2006) art. no. 242507, .
 12. K. Kobayashi, E. Ikenaga, J.J. Kim, **M. Kobata**, S. Ueda, ”Nanotechnology and industrial applications of hard X-ray photoemission spectroscopy” AIP Conference Proceedings, 879, (2007) pp. 1539-1544.
 13. J.J. Kim, E. Ikenaga, **M. Kobata**, M. Yabashi, K. Kobayashi, Y. Nishino, D. Miwa, K. Tamasaku, T. Ishikawa, ”Hard X-ray photoemission spectroscopy using excitation energies of up to 10 keV for materials science AIP Conference Proceedings, 879, (2007) pp. 1407-1410.
 14. E. Ikenaga, **M. Kobata**, J.J. Kim, A. Wakabayashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, Y. Sakane, T. Ishikawa, S. Komiya, K. Kobayashi, ”Study of adsorption states for lubricant molecule using hard X-ray photoemission spectroscopy” Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 156-158, (2007) pp. 336-339.
 15. T. Yokoya, E. Ikenaga, **M. Kobata**, H. Okazaki, K. Kobayashi, A. Takeuchi,

- A. Awaji, Y. Takano, M. Nagao, I. Sakaguchi, T. Takenouchi, K. Kobayashi, "Core-level electronic structure evolution of heavily boron-doped superconducting diamond studied with hard x-ray photoemission spectroscopy" *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 75 (20), (2007) art. no.205117.
16. T. Yokoya, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, E. Ikenaga, M. Kobata, K. Kobayashi, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, T. Oguchi, "Valence band electronic structures of heavily boron-doped superconducting diamond studied by synchrotron photoemission spectroscopy" *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 17 (1), (2007) pp. 11-20.
17. J.-J. Kim, K. Kobayashi, E. Ikenaga, **M. Kobata**, S. Ueda, T. Matsunaga, K. Kifune, R. Kojima, N. Yamada, "Electronic structure of amorphous and crystalline $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ investigated using hard x-ray photoemission spectroscopy" *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76 (11), (2007)art. no.115124
18. T. Kinoshita, E. Ikenaga, J. Kim, S. Ueda, **M. Kobata**, J.R. Harries, K. Shimada, A. Ino, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, K. Kobayashi, W. Drube, "How is it possible to obtain buried interface information through very thick films using a hard-X-ray PEEM?" *Surface Science*, 601 (20 SPEC. ISS.), (2007) pp. 4754-4757.
19. Y. Toda, H. Yanagi, E. Ikenaga, J.J. Kim, **M. Kobata**, S. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, K. Kobayashi, H. Hosono, "Work function of a room-temperature, stable electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28064}]^{4+}(\text{e}^-)_4$ " *Advanced Materials*, 19 (21), (2007) pp. 3564-3569.
20. J. Takaobushi, , M. Ishikawa, S. Ueda, E. Ikenaga, J.-J. Kim, **M. Kobata**, Y. Takeda, Y. Saitoh, M. Yabashi, Y. Nishino, D. Miwa, K. Tamasaku, T. Ishikawa "Electronic structures of $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M=Mn,Zn) spinel oxide thin films investigated by x-ray photoemission spectroscopy and x-ray magnetic circular dichroism" *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76 (20), (2007)art. no.205108.
21. **M. Kobata**, E. Ikenaga, J.J. Kim, M. Yabashi, K. Kobayashi, D. Miwa, Y. Nishino, , K. Tamasaku, T. Ishikawa, C.G. Jin, Y. Sasaki, K. Okashita, H. Tamura"Hard X-ray

- photoelectron spectroscopy on ultra shallow plasma-doped silicon layers” AIP Conference Proceedings, 893, (2007) pp. 1491-1492.
22. T. Yokoya, H. Okazaki, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, E. Ikenaga, **M. Kobata**, K. Kobayashi, A. Takeuchi, A. Awaji, Y. Takano, M. Nagao, H. Takenouchi, H. Kwarada, T. Oguchi, ”Electronic structures of heavily boron-doped superconducting diamond films” Materials Research Society Symposium Proceedings, 956, (2007) pp. 39-46.
 23. C.G. Jin, Y. Sasaki, K. Okashita, B. Mizuno, **M. Kobata**, J.J. Kim, E. Ikenaga, K. Kobayashi, ”The difference of chemical binding states between ultra shallow plasma doping (PD) and ion implantation (I/I) samples studied by hard X-ray photoelectron spectroscopy” Extended Abstracts of the 7th International Workshop on Junction Technology, IWJT 2007, art. no. 4279944, pp. 49-52.
 24. K. Kimura, K. Nakajima, M. Zhao, H. Nohira, T. Hattori, **M. Kobata**, E. Ikenaga, , J.J. Kim, K. Kobayashi, “ Conard, T., Vandervorst, W.”Combination of high-resolution RBS and angle-resolved XPS: Accurate depth profiling of chemical states” Surface and Interface Analysis, 40 (3-4), (2008) pp. 423-426.
 25. T. Matsunaga, H. Morita, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, Y. Tabata, J.-J. Kim, **M. Kobata**, E. Ikenaga, K. Kobayashi, ”Structural characteristics of GeTe-rich GeTe- Sb₂ Te₃ pseudobinary metastable crystals” Journal of Applied Physics, 103 (9), art. (2008) no.093511.
 26. S. Ueda, H. Tanaka, J. Takaobushi, E. Ikenaga, J.-J. Kim, **M. Kobata**, T. Kawai, H. Osawa, N. Kawamura, M. Suzuki, K. Kobayashi, ”Hard X-ray photoemission spectroscopy combined with magnetic circular dichroism: Application to Fe_{3-x}Zn_xO₄ spinel oxide thin films” Applied Physics Express, 1 (7), (2008) pp. 0770031-0770033.
 27. C.G. Jin, **M. Kobata**, Y. Sasaki, K. Okashita, K. Nakamoto, B. Mizuno, E. Ikenaga, , K. Kobayashi, ”Comparison of chemical binding states between ultra shallow plasma doping (PD) and ion implantation (I/I) combined with Ge pre-amorphization ion implantation” IWJT-2008 - Extended Abstracts 2008 International Workshop on

- Junction Technology, (2008) art. No. 4540014, pp. 43-45.
28. C.G. Jin, **M. Kobata**, Y. Sasaki, K. Okashita, K. Nakamoto, B. Mizuno, E. Ikenaga, , K. Kobayashi, "Comparison of chemical binding states between ultra shallow plasma doping (PD) and ion implantation (I/I) samples by using hard X-ray photoelectron spectroscopy" *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 5 (4), (2008) pp. 932-934.
 29. K. Kobayashi, J.-J. Kim, T. Matsunaga, K. Kifune, E. Ikenaga, **M. Kobata**, S. Ueda, R. Kojima, N. Yamada, "Phase change in $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ investigated by hard X-ray photoemission spectroscopy" *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1072, (2008) pp. 37-41.
 30. C.G. Jin, **M. Kobata**, Y. Sasaki, K. Okashita, K. Nakamoto, B. Mizuno, E. Ikenaga, , K. Kobayashi, "The difference of chemical binding states between ultra shallow plasma doping (PD) and ion implantation (I/I) samples by using hard X-ray photoelectron spectroscopy" *International Conference on Solid-State and Integrated Circuits Technology Proceedings, ICSICT*, (2008) art. no.4734652, pp. 796-798.
 31. **Masaaki KOBATA**, Igor PÍŠ, Hideo IWAI, Hiromichi YAMAZUI, Hiroaki TAKAHASHI, Mineharu SUZUKI, Hiroyuki MATSUDA, Hiroshi DAIMON, Keisuke KOBAYASHI, "Development of the Hard-X-ray Angle Resolved X-ray Photoemission Spectrometer for Laboratory Use." *Analytical Sciences Vol. 26* (2010) , No. 2 p.227
 32. 小畠雅明、岩井秀夫、Igor PÍŠ、吉川英樹、田沼繁夫、田中彰浩、鈴木峰晴、小林啓介、「ラボ用硬X線光電子分光装置の開発」、*表面科学*、vol.31、No.9、pp487-492, 2010
 33. Igor Píš, **Masaaki Kobata**, Tomohiro Matsushita, Hiroshi Nohira, Keisuke Kobayashi, "Hard-X-ray Photoelectron Diffraction from Si(001) Covered by a 0–7-nm-Thick SiO₂ Layer" *Appl.Phys. Express* **3** (2010) 056701
 34. **Masaaki Kobata**, Igor Píš, Hiroshi Nohira, Hideo Iwai, Keisuke Kobayashi, "Application of Cr K α X-ray photoelectron spectroscopy system to

overlayer thickness Determination”

Surf. Interface Anal. 2011, 43, 1632–1635

35. H. Tanaka, I. Satoh, T. Kanki, E. Ikenaga, **M. Kobata**, J.J. Kim, S. Ueda, , K. Kobayashi, ”Nondestructive estimation of depletion layer profile in Nb-doped SrTiO₃ / (La,Ba) MnO₃ heterojunction diode structure by hard x-ray photoemission spectroscopy” Applied Physics Letters, 98 (13), (2011) art. no.133505.
36. I. Bartoš, I. Piš, , **M. Kobata**, K. Kobayashi, M. Cukr, P. Jiříček, T. Sugiyama, , E. Ikenaga, ”Mn incorporation into the GaAs lattice investigated by hard x-ray photoelectron spectroscopy and diffraction” Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 83 (23), (2011) art. no.235327.
37. J.R. Williams, **M. Kobata**, I. Pis, E. Ikenaga, T. Sugiyama, K. Kobayashi, N. Ohashi, “Polarity determination of wurtzite-type crystals using hard x-ray photoelectron diffraction” Surface Science, 605 (13-14), (2011) pp. 1336-1340.
38. J. Fujii, M. Sperl, S. Ueda, K. Kobayashi, Y. Yamashita, **M. Kobata**, P. Torelli, F. Borgatti, M. Utz, C.S. Fadley, A.X. Gray, G. Monaco, C.H. Back, ”Identification of different electron screening behavior between the bulk and surface of (Ga,Mn)As” Physical Review Letters, 107 (18), (2011) art. no.187203.
39. Jesse R. Williams, Igor Pis, **Masaaki Kobata**, Aimo Winkelmann, Tomoyuki Matsushita, Yutaka Adachi, Naoki Ohashi, Keisuke Kobayashi, “Observation and simulation of hard x-ray photoelectron diffraction of zinc oxide attempting to determine crystalline polarity of polycrystalline films with rotation domains” Journal of applied physics, accepted

国際会議発表

- 1) HAXPES2011 DESY, Germany, M.Kobata et al. “Development of ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy”
- 2) ICES-11, Japan, M.Kobata et al. “Development of ARHXPS System using Wide Acceptance Objective Lens and Compact Monochromatic Cr K α X-ray Source”
- 3) VASSCAA-4 , Japan, M.Kobata et al. “Angle Resolved Hard X-ray Photoemission Spectroscopy for 3D Analysis I: Development of Wide Acceptance Objective Lens”
- 4) VUVX2010, Canada, M.Kobata et al. “Development of Laboratory Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy system and Application to Measurement of SiO₂ Thickness on Si(001)”

その他

特許

公開番号 特開 2004-043937

登録番号 特許 4035602

登録日 2007-11-09

特願 2010-080669 X線照射装置および分析装置