

## 論文内容の要旨

博士論文題目 実験室用硬 X 線光電子分光装置の開発

氏名 小島 雅明

### (論文内容の要旨)

X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) は、各種材料の表面分析・評価に広く用いられている重要な分析法である。しかしながら、従来の XPS では光電子運動エネルギーが低いため平均自由行程が短く、試料表面から 2nm 程度の深さまでの化学結合状態の検出が限界である。硬 X 線をプローブに用いる硬 X 線光電子分光 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy : HAXPES) においては、光電子が大きな運動エネルギーを持つので平均自由行程が長く、ゲート絶縁膜等のように膜厚の大きい多層薄膜にも応用できるというメリットがある。しかしながら、励起エネルギーが高くなると光イオン化断面積が急激に減少するという問題があるため、実用化に限界があった。そこで本論文では、実験室においても実用的なスループット (信号強度または感度) とエネルギー分解能で測定可能なラボ用 HAXPES 装置開発を行った。

#### (1) 高輝度でかつ微小スポットが得られる単色 X 線源の開発

アルバックファイ社の Versa Prove の Al K $\alpha$  線源をベースに新たに X 線源を設計した。水冷された Cr ターゲットに集束電子ビームを照射した。分光結晶には Ge (422) を使い、直径 300 mm ローランド円上におかれた楕円湾曲形状に磨いたガラスブロック表面に貼りつけた。ターゲット上の Cr K $\alpha$  X 線 (5414.7 eV) の発生点をローランド円上の湾曲分光結晶の焦点に配し、もう一方の焦点に回折された Cr K $\alpha$  X 線が集束するようにした。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 線は試料上で走査可能である。X 線のビーム径は、10  $\mu$ m (1.25 W) から 200  $\mu$ m (50 W) の間で可変である。

#### 2) 高い角度分解能で広取込立体角を持つ対物レンズの開発

広取込立体角対物レンズは、松田らによって開発された回転楕円体メッシュを用いる広角対物レンズの基本設計を採用し、これを高エネルギー用に改良した。高精度に加工された回転楕円体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を製作し、最大取込立体角 90°を実現した。この対物レンズの性能評価装置を作成し、透過率の入射角度依存性、集束スポットの形状、エネルギー収差などの特性評価を行った。

広取込立体角対物レンズとアナライザーを組み合わせ、 $\pm 35^\circ$ の角度範囲で測定できることを確認した。角度分解能は 0.54°が得られた。分光器の入射スリット幅が 0.8 mm のとき、金の価電子帯スペクトルの測定時間は約 12 時間であった。エネルギー分解能は 0.56 eV と見積もった。本結果から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。

SiO<sub>2</sub> (厚さ 25 nm) /Si (001) 試料基板からの Si 1s ピークが膜厚 25 nm の SiO<sub>2</sub> を通しても観測されていることから、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であることが確認できた。

上記のように、今回開発を行った単色化 Cr K $\alpha$  集束 X 線源、広取込立体角対物レンズ、高エネルギー分光器の構成の実験室 HAXPES 装置は、実用上十分な感度と分解能であることが分かった。また、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 XPS 測定が可能であることを示せた。応用例として、4nm-25nm の SiO<sub>2</sub>/Si (001) における SiO<sub>2</sub> 膜厚測定、多層膜試料評価・高エネルギー光電子回折・バイアス印加 HAXPES・アンビエントプレッシャー HAXPES 用セルの開発に成功した。このように、本研究は実験室での HAXPES 解析を可能とし、数十 nm の深さまでの表面分析に大きな道を拓いた。

## (論文審査結果の要旨)

X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) は、各種材料の表面分析・評価に広く用いられている重要な分析法である。しかしながら、従来の XPS では光電子運動エネルギーが低いため平均自由行程が短く、試料表面から 2nm 程度の深さまでの化学結合状態の検出が限界である。硬 X 線をプローブに用いる硬 X 線光電子分光 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy : HAXPES) においては、光電子が大きな運動エネルギーを持つので平均自由行程が長く、ゲート絶縁膜等のように膜厚の大きい多層薄膜にも応用できるというメリットがある。しかしながら、励起エネルギーが高くなると光イオン化断面積が急激に減少するという問題があるため、実用化に限界があった。そこで本論文では、実験室においても実用的なスループット (信号強度または感度) とエネルギー分解能で測定可能なラボ用 HAXPES 装置開発を行った。

## (1) 高輝度でかつ微小スポットが得られる単色 X 線源の開発

アルバックファイ社の Versa Probe の Al  $K\alpha$  線源をベースに新たに X 線源を設計した。水冷された Cr ターゲットに集束電子ビームを照射した。分光結晶には Ge (422) を用い、直径 300 mm ローランド円上におかれた楕円湾曲形状に磨いたガラスブロック表面に貼りつけた。ターゲット上の Cr  $K\alpha$  X 線 (5414.7 eV) の発生点をローランド円上の湾曲分光結晶の焦点に配し、もう一方の焦点に回折された Cr  $K\alpha$  X 線が集束するようにした。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 線は試料上で走査可能である。X 線のビーム径は、 $10\mu\text{m}$  (1.25 W) から  $200\mu\text{m}$  (50 W) の間で可変である。

## (2) 高い角度分解能で広取込立体角を持つ対物レンズの開発

広取込立体角対物レンズは、松田らによって開発された回転楕円体メッシュを用いる広角対物レンズの基本設計を採用し、これを高エネルギー用に改良した。高精度に加工された回転楕円体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を製作し、最大取込立体角  $90^\circ$  を実現した。この対物レンズの性能評価装置を作成し、透過率の入射角度依存性、集束スポットの形状、エネルギー収差などの特性評価を行った。

広取込立体角対物レンズとアナライザーを組み合せ、 $\pm 35^\circ$  の角度範囲で測定できることを確認した。角度分解能は  $0.54^\circ$  が得られた。分光器の入射スリット幅が 0.8 mm のとき、金の価電子帯スペクトルの測定時間は約 12 時間であった。エネルギー分解能は 0.56 eV と見積もった。本結果から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。

$\text{SiO}_2$  (厚さ 25 nm) / Si (001) 試料基板からの Si 1s ピークが膜厚 25 nm の  $\text{SiO}_2$  を通しても観測されていることから、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であることが確認できた。

上記のように、今回開発を行った単色化 Cr  $K\alpha$  集束 X 線源、広取込立体角対物レンズ、高エネルギー分光器の構成の実験室 HAXPES 装置は、実用上十分な感度と分解能であることが分かった。また、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。応用例として、4nm-25nm の  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (001) における  $\text{SiO}_2$  膜厚測定、多層膜試料評価・高エネルギー光電子回折・バイアス印加 HAXPES・アンビエントプレッシャー HAXPES 用セルの開発に成功した。このように、本研究は実験室での HAXPES 解析を可能とし、数十 nm の深さまでの表面分析に大きな道を拓いたものであり、学術的に大きな意義を有する。よって、審査員一同、本論文が博士 (理学) の学位論文として価値があるものと認めた。