

新しい応用分野を切り開く硬 X 線光電子分光分析装置：「PHI Quantes」

渡邊勝巳^{*1}・山瑞拓路^{*1}・井上りさよ^{*2}

New application fields developed by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy : “ PHI Quantes ”

Katsumi WATANABE^{*1}, Hiromichi YAMAZUI^{*1} and Risayo INOUE^{*2}

^{*1} Department of Research and Development, ULVAC-PHI, INC., 370 Enzo, Chigasaki 253-8522, Japan

^{*2} Analytical Laboratory, ULVAC-PHI, INC., 370 Enzo, Chigasaki 253-8522, Japan

A newly developed “ PHI Quantes ” is introduced, which enables both XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) and HAXPES(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy) by using Al K α and Cr K α , respectively. HAXPES has advantages comparing with ordinary XPS, such as deeper analysis depth to several 10 nm, surface contamination free analysis, non-destructive interface analysis and chemical state analysis by measuring inner shell electron. Some latest applications are also demonstrated to show the capability of “ PHI Quantes ”.

1. はじめに

X 線光電子分光分析法 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) は物質に含まれる元素の電子状態を測定することにより、物質の組成や化学状態を分析する手法である。測定される光電子の運動エネルギーが小さいため得られる情報は表面の数 nm と極めて浅く、表面の情報だけが得られる特長があるため、半導体、電子機器部品、化学製品など広い分野の研究開発に使用されている。一般的な XPS は Al K α 線 (1486.6 eV) や Mg K α 線 (1253.6 eV) など高い光イオン化断面積が得られる軟 X 線が励起源として用いられている。

これに対して、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES : HArD X-ray Photoelectron Spectroscopy) は、硬 X 線 (5 ~ 10 keV) を励起源として使用することにより、一般的な XPS に比べて光電子の運動エネルギーが数倍大きくなり、試料表面のみならず、試料の深い領域からの光電子が検出できる分析手法である。現在、HAXPES は主に放射光を利用した研究例が多く報告されており^{1), 2)}、比較的新しい分析手法として注目を集めている。

一方、放射光施設を利用するときには、時間的、地理的制約があるため、通常の実験室で HAXPES が測定できる装置の開発が強く求められていた。この要求に対して当社では従来の Al 線源とともに、硬 X 線源として Cr K α 線 (5414.9 eV) を用いた装置「PHI Quantes」を開発した。

本稿では HAXPES の特徴、「PHI Quantes」の紹介、およびその応用例について述べる。

2. HXPES の特徴

2.1 情報深さ

HAXPES では 5 keV 以上の高いエネルギーの X 線を使用するため³⁾、検出する光電子の運動エネルギーが大きくなり、物質中での非弾性平均自由行程 (IMFP : Inelastic Mean Free Path) が大きくなる。IMFP が大きくなることにより検出できる光電子の試料表面からの深さがより深くなる。Figure 1 に田沼らによって算出された励起エネルギーによる IMFP の変化を示す⁴⁾。ここで検出深さを IMFP の 3 倍程度とすると、一般的な XPS で使用される Al K α 線や Mg K α 線などの軟 X 線領域での情報深さは数 nm 程度であるのに対し、HAXPES では 10 ~ 数 10 nm 程度の深さの情報が得られることがわかる。

Al K α 線や Mg K α 線を励起源とする従来の XPS では、情報深さが極めて浅いため、試料の表面が炭化水素などで汚染されているときにはその影響を強く受ける。そのためイオンエッチング等を用いて表面汚染を除去す

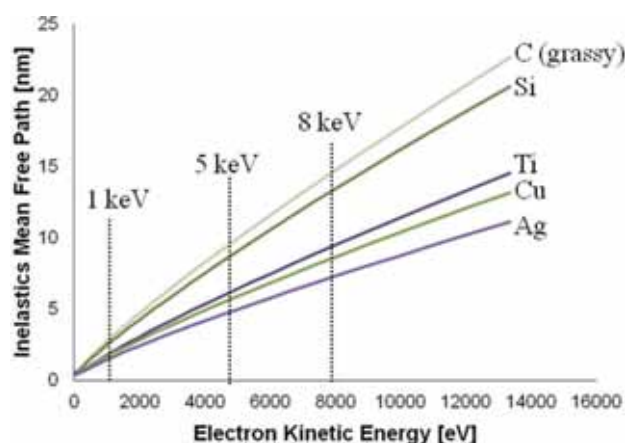


Figure 1 Inelastic mean free path for electron kinetic energies up to 13 keV, for grassy carbon, Si, Ti, Cu and Ag¹⁾.

^{*1} アルバック・ファイ(株) 技術開発部 (〒253-8522 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 370 番地)

^{*2} アルバック・ファイ(株) 分析室 (〒253-8522 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 370 番地)

ることがあるが、このときも試料によってはイオンエッチングによる化学状態へのダメージの影響で正確な分析結果を得られないことがある。一方、HAXPESでは検出深さが数10 nmに達するため、表面汚染が存在する場合でも影響が小さく、試料の電子状態分析が可能である。

2.2 信号強度

Figure 2 にいくつかの元素の光イオン化断面積の励起エネルギー依存性を示す⁵⁾。Figure 2 からわかるように、励起エネルギーが大きくなるにつれて光イオン化断面積は減少する。したがって高いエネルギーを有する硬X線を励起源とするHAXPESでは光イオン化断面積が著しく減少する。例えば、Si 2p_{3/2}において、励起エネルギーが5 keVの場合は励起エネルギーが1 keVの場合に比べて、光イオン化断面積が2桁程度減少する。しかし、励起エネルギーが5 keVでは、1 keVの励起エネルギーでは励起できないSi 1sの測定が可能になる。その光イオン化断面積は、1 keVの励起エネルギーでのSi 2p_{3/2}の光イオン化断面積と同程度かそれ以上である。このように、HAXPESでは光イオン化断面積の減少を内殻電子を測定することにより補うことが可能となる。

3. 硬X線光電子分光装置 - 「PHI Quantes」

3.1 装置の概要

Figure 3 に「PHI Quantes」の外観を、Figure 4 に光学系を模式的に示す。「PHI Quantes」では、Al K α 線源とCr K α 線源を搭載することにより、同一装置でのXPSとHAXPESの両機能を実現し、情報深さの異なる

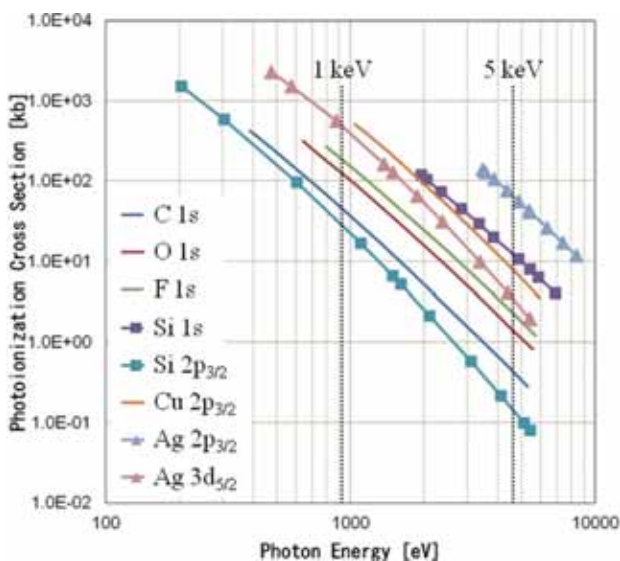


Figure 2 Atomic subshell photoionization cross section of C 1s, O 1s, F 1s, Si 1s, Si 2p_{3/2}, Cu 2p_{3/2}, Ag 2p_{3/2}, and Ag 3d_{5/2}¹²⁾.



Figure 3 Overview of "PHI Quantes".

電子状態情報を得ることを可能にした。この二つの線源による光電子スペクトルは、同一の真空槽内の同一位置で取得可能となっている。

試料は5軸超高真空モーター駆動マニピュレータにより移動し、試料搬送も試料導入室からマニピュレータまでを前述と同様のモーターを用いて行う。分析器は新たに開発した光電子取込立体角が ± 20 度程度の高耐電圧インプットレンズと、6 kV耐圧半球型静電式アナライザーで構成されている。また、スパッタイオンエッチングおよび帯電中和補正に用いるイオン銃、帯電中和補正用低速電子銃が装備されている。

3.2 走査型X線源

Al K α 線とCr K α 線ともに走査型X線源であり、両X線励起は1台の走査型電子銃(最大加速電圧は20 kV)で行う。陽極ターゲット材となるAlおよびCrは超高真空モーター駆動機構により自動的に切り替えられる。Figure 4に示すように、発生したX線は各々のヨハン型単色化結晶を介して試料に照射される。Al K α 線の単色



Figure 4 Schematic diagram of "PHI Quantes" optics.

化結晶は一般的に使用されている石英(100)を用い直径200 mmのローランド球上に配置されている。また、Cr K α 線の単色化結晶にはGe(422)を使用し、直径300 mmのローランド球上、鉛直方向から22度の位置に配置されている。

走査型X線源を採用しているため、試料上のX線照射点から発生する2次電子を取り込みX線走査と同期させることにより、走査X線2次電子像(SXI: Scanning X-ray Image)の観測が可能である。Al K α 線、およびCr K α 線による金グリッド(200LPI)のSXI観察例をFigure 5に示す。走査型X線の空間分解能は20% - 80%のナイフエッジ法で評価し、それぞれ7.5 μ m、15 μ mであった。Figure 5は試料位置を固定した状態でそれぞれX線を切り替えて撮像しており、Al K α 線、Cr K α 線励起によるSXIの中心位置が良い一致を示していることがわかる。両X線の照射径は100 μ mまで任意に調整でき、用途に応じて選択することができる。このSXIを使用することで、実試料上の測定位置の正確性が保証され、さらに試料上における多点分析を行うことが可能となる。また、X線の走査領域における走査点ごとにスペクトルを取得することで、各点毎の化学状態を反

映したケミカルマッピングを取得することが可能である。

3.3 帯電中和補正測定

XPSでは絶縁物測定は日常的に行われており、正確な帯電中和補正は必須である。Figure 6(a),(b)にCr K α 線で測定したPTFEのC 1s, およびF 1sのスペクトルを示す。

測定は1 eVの低速電子ビームと7 eVの低速Ar+イオンビームを同時照射し帯電補正を行っている⁶⁾。測定は共に1sピークで、比較的自然幅が大きいピークであるため、ピーク幅からの帯電中和補正評価は困難であるが、ピーク位置はF 1s, C 1sがそれぞれ689.1 eV, 292.1 eVとなり、データベース値⁷⁾; F 1s: 689.0 eV, C 1s: 292.0 eVと良い一致を示している。また、1sピークに特有な対称性の良いピーク形状が得られていることから、帯電中和補正が正しく機能していると判断できる。これにより、従来の光電子分光装置で使用されていた帯電補正機能がAl K α 線のみならず、硬X線であるCr K α 線でも可能であることがわかった。

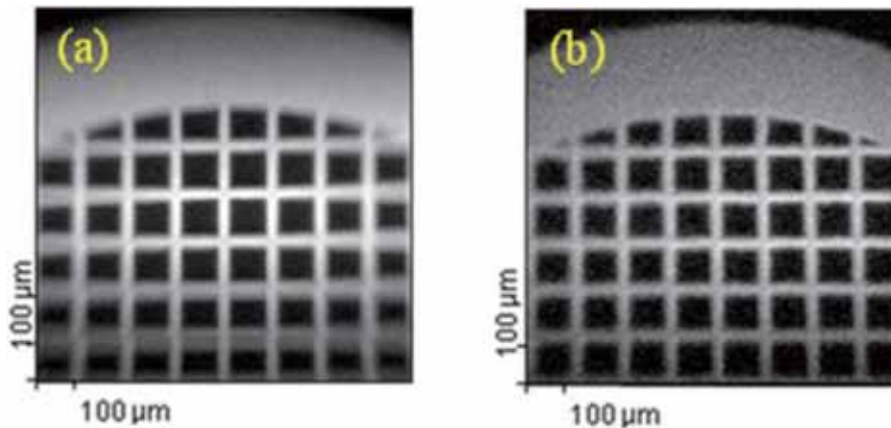


Figure 5 Scanning X-ray Image (SXI) of Au grid 200 LPI using Al K α (a) and Cr K α (b).

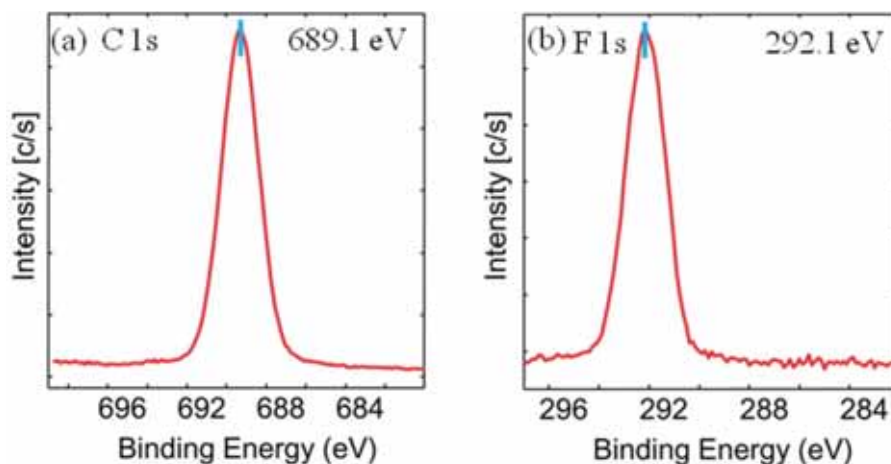


Figure 6 F 1s(a) and C 1s (b) XPS spectra of polytetrafluoroethylene (PTFE) by Cr K α XPS using automated charge neutralization.

4. 「PHI Quantes」の応用例

4.1 情報深さの評価

硬 X 線である Cr K α 線を搭載した最大の特長は分析情報の深さである。そこで、Cr K α 線の情報深さを Al K α 線と比較した測定例を示す。Figure 7 は Al K α 線、および Cr K α 線を用いて膜厚の異なる二種類の SiO₂/Si を測定した結果を示す。この時、アナライザー光軸と試料水平面との取込み角度は 90 度に設定した。SiO₂ の膜厚は 10 nm および 30 nm である。Figure 7 で (a)、(b) が Al K α 線、(c)、(d) が Cr K α 線によるものである。

この試料において、Al K α 線励起の IMFP は 3.7 nm、Cr K α 線では 11.0 nm と見積もられる。この値から情報深さを算出すると、それぞれ、約 11 nm、約 33 nm になる⁸⁾。Al K α 線によるスペクトルである Figure 7 (a) では基板の Si 由来のピークが検出されているが、Figure 7 (b) では基板 Si 由来のピークが検出されていない。対して、Cr K α 線によるスペクトルの Figure 7 (c) では基板の Si 由来のピークが強く検出され、更に、Figure 7 (d) においても基板の Si 由来のピークが検出されており、算出した情報深さと良い整合が見られる。Figure 7 のデータから Cr K α 線による情報深さが、Al K α 線による情報深さよりも十分に深いことが確認できる。

Cr K α 線励起では、軽元素であれば数 10 nm、重い物質であっても 10 nm 以上の情報深さが見込まれ、表面から深い領域の電子状態情報を非破壊で取得可能であることがわかる。また、Figure 7 (c) に見られるように、sub-oxide と考えられる Si⁺、Si³⁺ の構造⁹⁾ が Si 2p_{3/2} ピークと SiO₂ によるピークの間を観測されており、埋もれた界面の電子状態を示唆しているものと考えている。

4.2 銅電極パッドの分析

より実用的な試料として、ハードディスクドライブ内の基板上の銅電極パターンを試料とした。Figure 8 に銅電極の光学顕微鏡像を示すが銅電極上に変色部が存在することがわかる。変色の原因は、銅の価数の違いと酸化膜厚の違いによるものが知られているが¹⁰⁾、一般的な XPS 装置では情報深さが浅いため、変色の有無による違いが見られないことが多い。そのため、変色した箇所の分析はイオンエッチングを用いた深さ方向分析で評価されることがあるが、スパッタリングに伴う銅酸化物の還元のため化学状態を議論するには至らないことが多い。

Figure 8 (b) に測定点の詳細を示す。変色の濃い部分(測定点 X, x)と変色が薄い部分(測定点 Y, y)を選択し、測定点 X, Y を Al K α 線、測定点 x, y を Cr K α 線を用いて測定を行った。今回の測定は帯電中和を使用

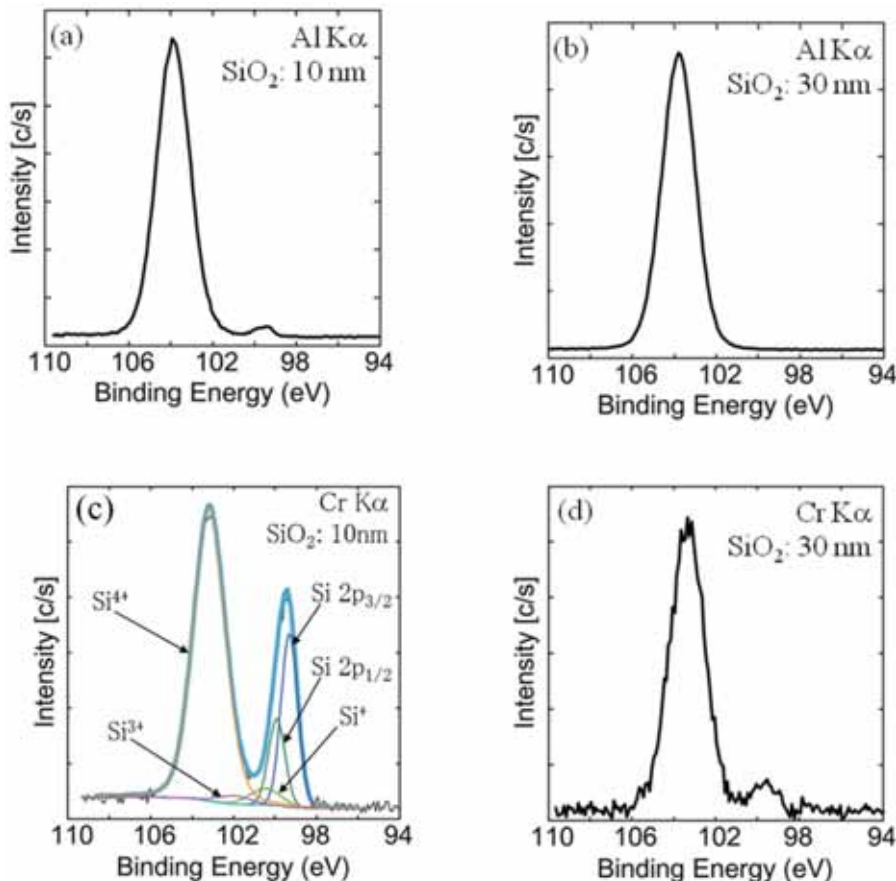


Figure 7 Si 2p Spectra of SiO₂(10 nm)/Si and SiO₂(30 nm)/Si, by using Al K α and Cr K α .

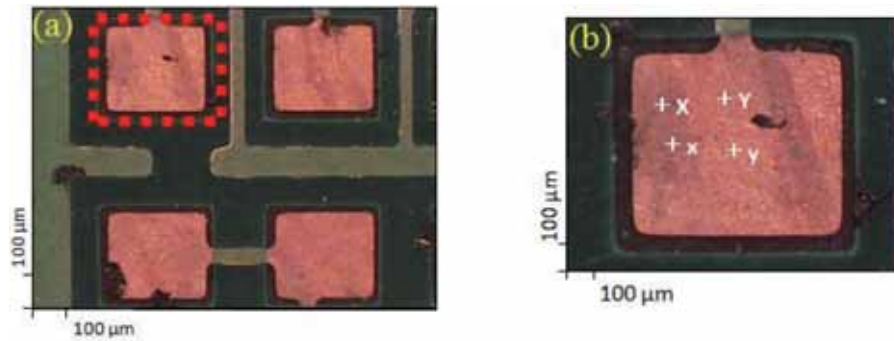


Figure 8 Cu pads on a pattern circuit board (a). The left upper pad in (a) is enlarged in (b). XPS spectra were measured on the points of (X and Y) and (x and y) using Al K α and Cr K α , respectively.

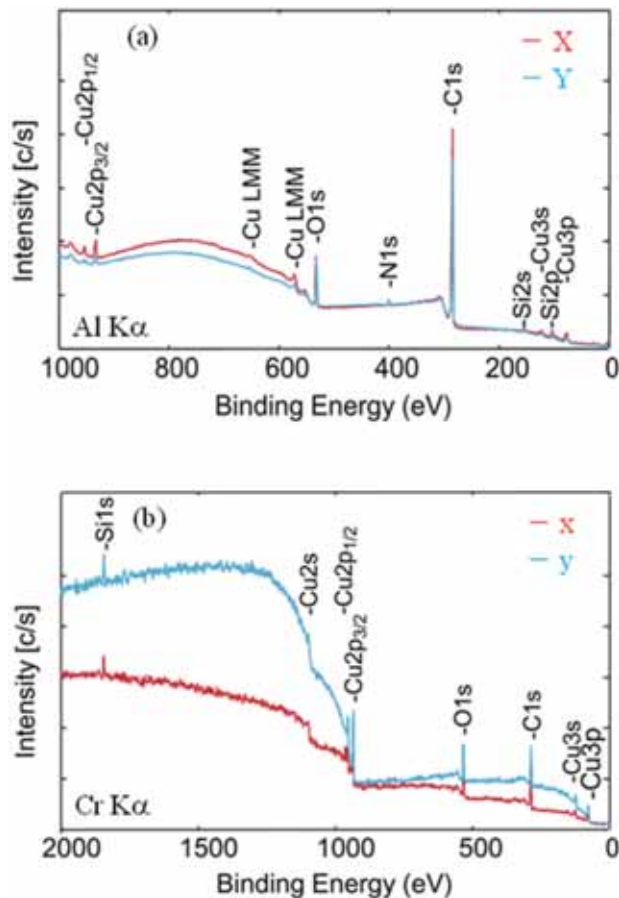


Figure 9 XPS survey spectra by Al K α (X and Y) and Cr K α (x and y). The measurement positions of X, Y, x, and y are indicated in Figure 8.

し、測定を行った。

Al K α 線, Cr K α 線によるサーベイスペクトルを Figure 9 に示す。Al K α 線での測定結果では C 1s ピークが強く見られ、表面が汚染されていることが容易に見てとれる。Cr K α 線によるスペクトルでも同様に C 1s, O 1s, および Si 1s が強く検出されており、表面が汚染されていることがわかる。しかし、検出された元素は N 1s 以外は一致しており、これらサーベイスペクトルでは測定点の間で大きな差は見られなかった。

次に Al K α 線, Cr K α 線で測定した Cu 2p $_{3/2}$ スペク

トルを Figure 10 に示す。Al K α 線で測定した Cu 2p $_{3/2}$ スペクトルでは、各測定点ともに Cu $^+$ と Cu $^{2+}$ のピークが確認され、Cu $^+$ が相対的に多く検出された。しかしながら、測定点による化学状態組成比の差はほとんど見られず、変色の有無による違いは判断できない。一方、Cr K α 線で測定した Cu 2p $_{3/2}$ スペクトルでは、同じく Cu $^+$ と Cu $^{2+}$ のピークが確認されたが、特に変色の濃い測定点 x について Cu $^{2+}$ が相対的に多く検出された。それぞれの X 線源における Cu 2p $_{3/2}$ 光電子の IMFP の理論計算値¹¹⁾ より、Cr K α 線の分析深さは Al K α 線に比べて約 5 倍程度深いことが見積られる。

今回の測定結果から、銅電極パッドでは変色の有無に関わらず、表面近傍に Cu $^+$ が多く存在していることと、変色部には、表面より深い領域に Cu $^{2+}$ が相対的に多く存在しているという結果が得られた。

4.3 SOI (Silicon on Insulator) の分析

前項で PHI Quantes の二つの X 線源を利用することで、情報深さの違いが異なる分析結果を導く例を示した。次に、より明確に情報深さの違いを示す例として SOI 試料を分析した結果を示す。試料は、東洋大学 ナノ・バイオエレクトロニクス研究センター様よりご提供いただいた。

用いた試料の層構造を Figure 11 に示す。試料は、シリコン基板上に厚さ 100 nm の SiO $_2$ 絶縁層、10 nm の Si が堆積されている。なお、本試料は大気中にあつたため最表面に自然酸化層を有する。

Figure 12 に Al K α 線および Cr K α 線を用いて角度分解測定した結果を示す。取出角 (試料面と電子分光分析器のなす角) は両線源ともに 20 度、45 度、90 度とした。取出角が大きいほど試料表面からの情報深さが大きくなる。

Figure 12 の結果から、Cr K α 線では Al K α 線では検出できない SiO $_2$ 絶縁層の情報を取得できていることが分かる。これにより、従来はイオンスパッタエッチングを用いてしか可能でなかった薄膜多層膜の下層あるいは

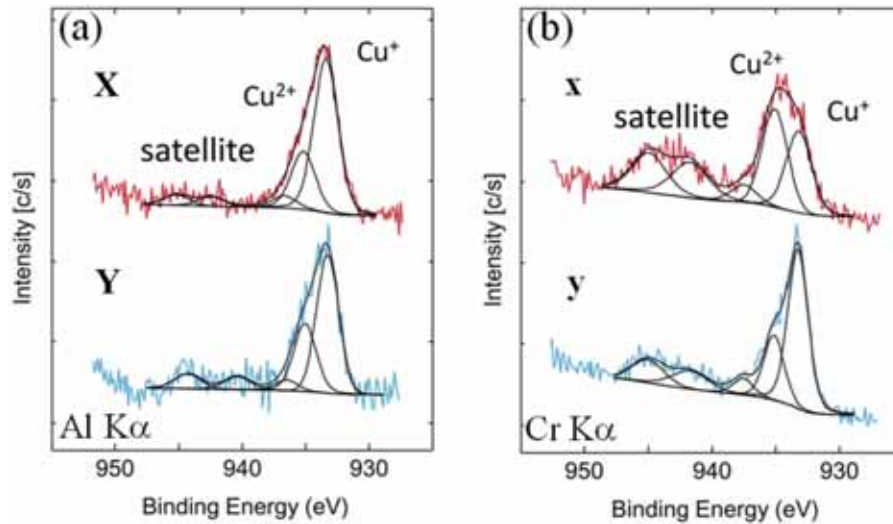


Figure 10 Cu 2p_{3/2} spectra by Al K α (X and Y) and Cr K α (x and y) and results of curve fitting. X, Y, x and y are shown in Figure 8.

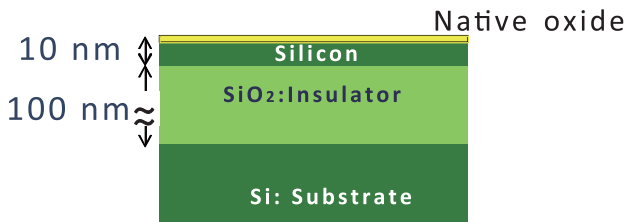


Figure 11 Schematic of SOI sample.

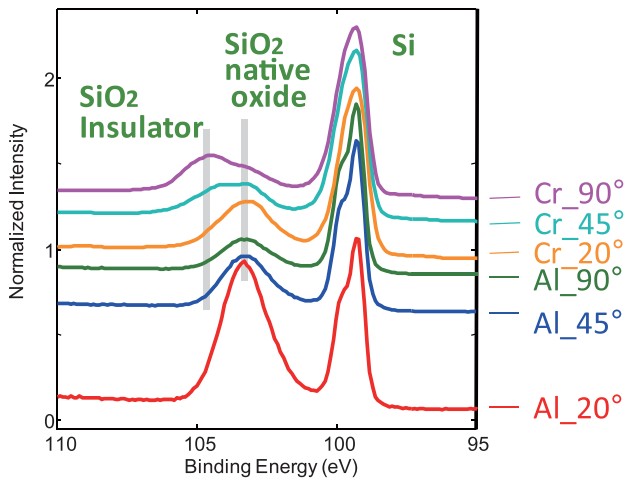


Figure 12 Angle resolved results of shown in Figure 11 by Al K α and Cr K α .

界面を非破壊で分析できることが確認された。

4.4 金属表面の分析

金属元素を分析する際に、光電子ピークとX線励起オージェピークが重畳し、解析を困難にすることがある。Figure 13 に二つのX線源で測定された鉄クロム鋼のサーベイスペクトルを示すが、Al K α 線源では、上述したように高束縛エネルギー側に酸素、クロム、鉄などのオージェ電子の重畳が見られ、光電子ピークの詳細が捉えにくくなっている。一方、Cr K α 線を用いると元素

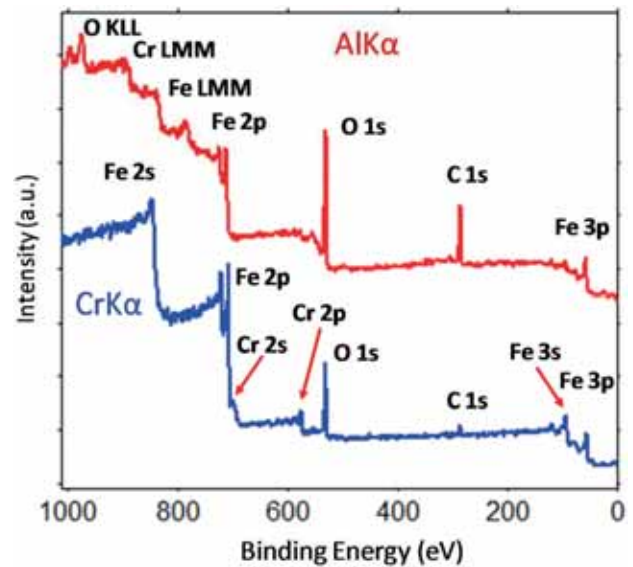


Figure 13 XPS survey spectra of Fe-Cr alloy sample by Al K α and Cr K α .

によって固有の運動エネルギーを持つオージェ電子はさらに高い束縛エネルギー側に移動してしまうため、Al K α で見られたような重畳は見られない。このようにHAXPESでは高いエネルギーを持つX線源を用いることによりオージェピークの重畳を避けることができる。

Figure 14 に Fe 2p と Cr 2p の詳細なスペクトルを示す。いずれのX線源でも酸化物や水酸化物に由来するピークが見られるが、特にAl K α 線の場合にはこれらのピークが顕著である。一方、Cr K α 線ではAl K α 線とは逆に金属元素に由来するピークが顕著である。これらから、鉄クロム鋼の表面には鉄やクロムの酸化物、水酸化物が多く存在し、表面から深い領域(10数nm)では金属状態を保っていると推察できる。

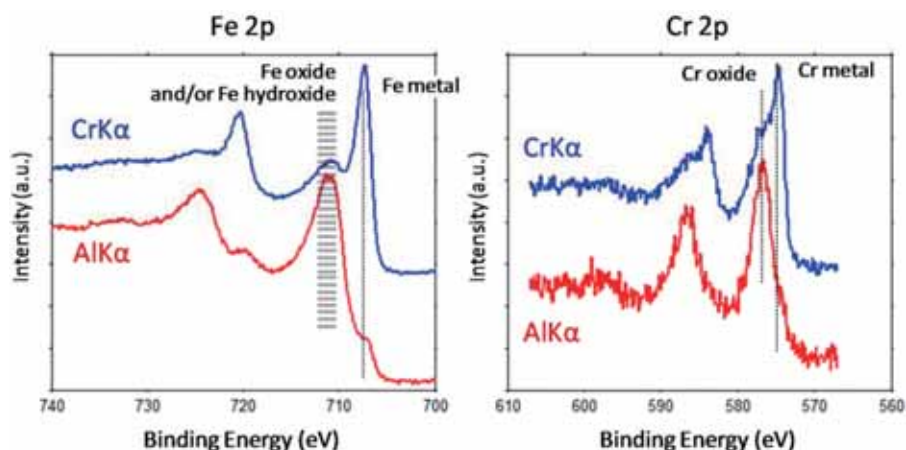


Figure 14 Fe2p and Cr2p spectra of shown in Figure 13.

5. まとめ

従来のXPSに加えて、新たにHAXPESが測定できる新製品「PHI Quantes」について、その概要と応用例を紹介した。

HAXPESは最表面より深い領域の分析ができること、非破壊で表面汚染の影響を受けずに分析ができること、XPSでは測定できなかった内殻電子の状態が分析できることなど大きな可能性を持つ分析法である。さらに二つの線源を有することで両手法の特長を生かした材料評価も可能になる。これまでHAXPESは放射光を用いて測定されてきたが、実験室型HAXPESである「PHI Quantes」の普及によりさらにHAXPESが身近なものになり、また放射光を利用する際の予備測定としても有効なものになることを期待している。

なお、本稿の一部は表面科学誌「実験室系硬X線光電子分光」¹²⁾に投稿した内容を含んでいる。

文 献

- 1) T. Ishikawa, K. Tamasaku and M. Yabashi: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 547, 4(2005)
- 2) 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)
- 3) M. Kobata, K. Kobayashi: Journal of Vacuum Society Japan: 58(2), 43(2015)
- 4) H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal. 47(9), 871(2015)
- 5) M. B. Trzaskovskaya, V. I. Nefedov and V. G. Yarzhevsky: At. Data Nucl. Data Tables 82, 257(2002)
- 6) P. E. Larson, M. A. Kelly: J. Vac. Sci. Technol. A16, 3483(1998)
- 7) J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" ed. by J. Chastain, R. C. King, Jr(Physical Electronics, Inc., 1995)
- 8) H. Ishii, S. Mamishin, K. Tamura, W. G. Chu, M. Owari, M. Doi, K. Tsukamoto, S. Takahashi, H. Iwai, K. Watanabe, H. Kobayashi, Y. Kita, H. Yamazui, M. Taguchi, R. Shimizu and Y. Nihei: Surf. Interface Anal. 37, 211(2005)
- 9) Y. Takata: The Japanese Society for Synchrotron Radiation Research 17, 66(2004)
- 10) Y. Haijima, A. Matsumura, T. Sugiyama, S. Tomonaga, M. Dobashi and I. Koiwa: Journal of The Surface Finishing Society of Japan, 59-12, 92(2008)
- 11) S. Diplas, J. F. Watts, P. Tsakiroopoulos, G. Shao, G. Beamson and J. A. D. Matthew: Surf. Interface Anal. 31, 734(2001)
- 12) H. Yamazui, R. Inoue, N. Sanada, K. Watanabe: J. Surf. Sci. Soc. Jpn., Vol.37, No.4, p150, 2016(in Japanese)



走査型デュアルモノクロX線搭載

硬X線光電子分光分析装置 PHI Quantes



1. CrK α 線(5.4 keV)、AlK α 線(1.5 keV)の2線源を標準装備
深さ情報の異なる2線源を有し、試料に応じた選択が可能

2. 同一照射点で微小分析が可能

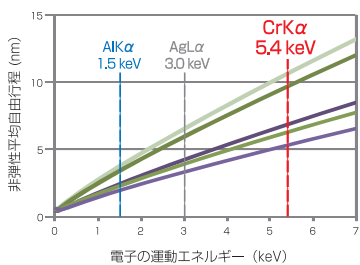
2線源を交互に切り替えて、同一点の異なる深さ情報を分析可能

3. 硬X線測定範囲の定量と定性分析が可能

硬X線測定範囲の定量分析やピーク自動定性が可能

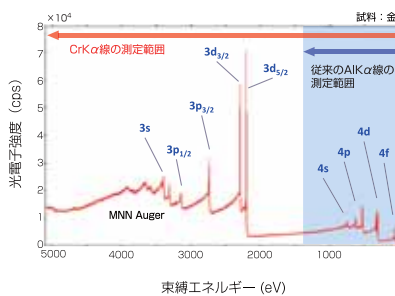
CrK α 線、AlK α 線の深さ情報の違い

CrK α 線に励起できる光電子の運動エネルギーは大きく、固体中(C, Si, Ti, Cu, Ag)の深さ情報はAlK α 線の最大3-4倍に達します。



深いエネルギー準位の測定が可能

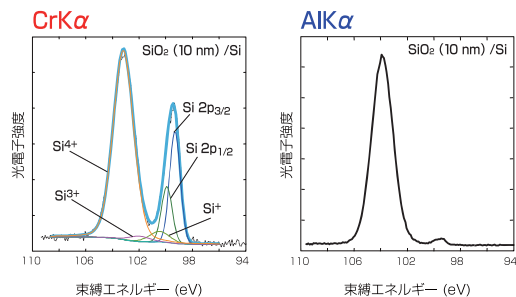
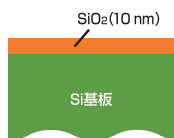
束縛エネルギーで5.4 keVを超える領域から測定可能です。



X線源と分析器の配置図

シリコン酸化膜の測定例

CrK α 線による測定では、基板のSi由来のピークが強く検出されており、厚さ10nmの酸化シリコン膜を通して、基板の情報を取得できることがわかります。



銅電極表面の測定例

CrK α 線の測定結果では、変色の濃い箇所(A)でCu $^{2+}$ のピークが相対的に多く検出され、酸化銅(II)が表面より深い領域に多く存在していることがわかります。

