

微小部X線光電子分光と走査型光電子顕微鏡

二 宮 健・長谷川 正 樹

(株)日立製作所中央研究所 〒185 東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280

(1994年3月25日受理)

Microscopic X-ray Photoelectron Spectroscopy and
Scanning Photoelectron Microscopy

Ken NINOMIYA and Masaki HASEGAWA

Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.
Higashi-Koigakubo 1-280, Kokubunji, Tokyo 185

(Received March 25, 1994)

ウォルター型反射鏡で生成された軟X線マイクロビームを用いて、走査型光電子顕微鏡の研究開発を行っている。真空レプリカ法とエポキシ樹脂による反射面形成とを組合せた反射鏡製作法を新たに開発し、反射鏡を製作した。本反射鏡を放射光ビームラインに設置し、150 eV の軟X線マイクロビームを生成して、微小領域 XPS スペクトル測定と1次元光電子イメージングの基礎検討を行った。数~数十 μm 領域で、酸化膜や有機物のスペクトル測定が可能である。また、全光電子収量を用いてストライプパターンの1次元イメージングを行い、パターンエッジでの信号強度変化量の 25~75% 幅から、イメージングの最高空間分解能 0.9 μm を達成した。

1. はじめに

電子デバイスの微細化や新材料開発の進展に伴い、局所的な化学状態(元素, 結合状態, 組成), 電子状態の分析が不可欠になりつつある。たとえば, 半導体素子上の異物, 不純物の分析, 多結晶材料やディスク材料表面の酸化, 腐食などの局所反応の解析, あるいは複合材料における界面反応の解析など, 数~サブ μm 領域での化学状態分析が要求されている。一方, 電子波や超伝導を利用した新しい電子デバイスの研究開発では, デバイスサイズの領域での電子状態に関する情報が求められている。

X線光電子分光法(XPS)は化学状態や電子状態に関する詳細な情報を与える¹⁾。この点に着目し, XPSを用いた微小領域分析技術(光電子顕微鏡法)の研究開発が進められている^{2,3)}。分析の微小領域化の方式には, (1)電子レンズや磁場レンズを用いて, 試料表面の光電子イメージでの拡大投影像を得る方式^{4,5)}と, (2)軟X線マイクロビームを用いて, 試料表面の走査像を得る方式⁶⁻⁹⁾と

がある。(1)の方式の空間分解能は数~10 μm であり, より高い空間分解能を狙うには, (2)の方式が有利である。

X線マイクロビームの生成には, ゾーンプレート^{6,7)}や多層膜反射鏡⁸⁾, 斜入射反射鏡^{9,10)}などのX線光学素子が用いられている。アンジュレータからの軟X線をゾーンプレートや Mo/Si 多層膜反射鏡で集光し, 空間分解能 0.1~0.3 μm で, Si/SiO₂の化学シフトイメージングや GaAs へき開面の解析が行われている^{11,12)}。また, 斜入射全反射鏡を用いて, μm ~サブ μm レベルの空間分解能をもつ走査型光電子顕微鏡の開発も進められている^{9,13)}。

筆者らは, 軟X線マイクロビームの生成にウォルター型反射鏡を用いた走査型3次元光電子顕微鏡の研究開発を進めている^{10,14-16)}。本顕微鏡は, 従来の走査型光電子顕微鏡に非破壊深さ方向分析機能を付加し, XPS分析の3次元化を目指した新しい顕微鏡である。この顕微鏡開発のために, マイクロビーム化による面分解能向上^{10,15)}と, 非破壊高精度深さ方向分析技術の開発¹⁶⁾とを並行し

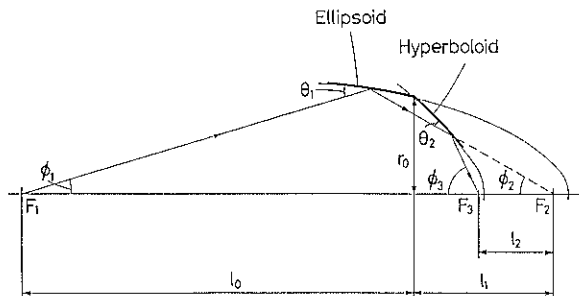


図 1 ウォルター型反射鏡の構成と設計数値

$l_0=1400\text{ mm}$, $r_0=3.4\text{ mm}$, $l_1=83.931\text{ mm}$, $l_2=37\text{ mm}$, $\phi_1=2.9\text{ mrad}$,
 $\phi_2=34\text{ mrad}$, $\phi_3=85\text{ mrad}$, $\theta_1=19\text{ mrad}$, $\theta_2=25\text{ mrad}$

を進めている。本稿では、XPS 分析の面分解能向上に焦点を当て、研究開発の概要を紹介する。

2. ウォルター型反射鏡

ウォルター型反射鏡¹⁷⁾は、一つの焦点を共有する回転楕円面と回転双曲面とから構成される軸対称斜入射全反射鏡である。軟X線波長の違いによる集光特性の変化がなく、低収差で集光光量が多いという特長がある。このことから、本反射鏡を用いた場合、広い波長領域で高い空間分解能をもつ走査型光電子顕微鏡の実現が期待できる。さらに、反射鏡の波長可変性を利用すれば、光電子の脱出深さ制御を利用した非破壊高精度深さ方向分析¹⁸⁾、価電子帯スペクトルを用いての固体のバンド構造決定、あるいは複数の入射光エネルギーを利用しての光電子ホログラフィーによる原子構造解析¹⁹⁾など、多様な解析を行うことが可能である。

ウォルター型反射鏡の模式図を図1に示した。 F_1, F_2 は楕円面の焦点、 F_2, F_3 は双曲面の焦点である。 F_1 の光源から放射された軟X線は、楕円面と双曲面で反射されて F_3 に集光される。実験には縮小率1/29.8と1/21.4との2種類の反射鏡を用いた。縮小率1/29.8の反射鏡の設計数値を図1の説明文中に示した。150 eVで74%、1.25 keV (MgK α)で54%の軟X線反射率が期待できる。

反射鏡の製作のために、X線反射面をエポキシ樹脂で製作する反射鏡レプリカ製作法¹⁹⁾を新たに開発した。反射鏡製作の第1段階は真空レプリカ法^{20, 21)}によるガラスレプリカの製作である。ここでは、一端を封止したパイレックスガラス管内に、反射鏡と同一の外表面形状をもつ金型(WC製)を挿入し、ガラス管内を真空排気しながら全体を加熱する。この加熱によりガラスが軟化して金型に圧着され、金型形状と同じ内面形状をもつガラスレプリカができる。第2段階では、金薄膜(200 nm²)が蒸着された金型をエポキシ樹脂が充填されたガラスレプリ

カ内に挿入して、樹脂による反射面の形成を行う。エポキシ樹脂の硬化過程で金薄膜が樹脂上に接着され、X線反射面を形成できる。

本製作法の特長は、X線反射面を室温で製作できることにある。このため、真空レプリカ法のみを用いる反射面形成に比べ、反射面製作過程での面粗さおよび形状誤差(設計形状からのずれ)の低減が期待できる。また、反射鏡金型材料に関しても、多様な選択が可能である。製作したウォルター型反射鏡の面粗さ(peak-to-valley)は6 nm以下、最大形状誤差は約3 μm (金型形状誤差による)であった。

3. 光電子測定システム

実験には、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の軟X線ビームライン(BL-8 A)²²⁾を用いた。偏向電磁石部分からのシンクロトロン放射光を不等間隔溝平面回折格子分光器²³⁾で分光した後、ピンホール上に集光してウォルター型反射鏡に対する光源を形成した(図2)。1000~20 $\mu\text{m}\phi$ のピンホールが同一のMo薄膜上(10 μm^2)に製作されており、真空外からピンホール径を変えることができる。ピンホールを通過した軟X線の発散角は、水平面内で0.54 mrad、鉛直面内で約1 mradである。先に述べた分光器は、150 eV付近で最大の出射光強度をもつ。光電子信号強度の増大をはかるため、マイクロビームの生成には150 eVのシンクロトロン放射光($\Delta E \approx 1\text{ eV}$)を用いた。

ウォルター型反射鏡はMo製ピンホールから1.4 m離れた位置に設置されている。超高真空チャンバ内に設置された反射鏡と光電子測定システムの概略を図3に示した。先に述べたビーム発散角から、ビームストップ位置での(反射鏡への)入射ビームの大きさを計算できる。たとえば、100 $\mu\text{m}\phi$ のピンホールを用いた場合、入射ビームの大きさは $0.9 \times 1.5\text{ mm}^2$ と小さい。このため、本実験では、反射面の一部分(12時方向)のみを用いてシ

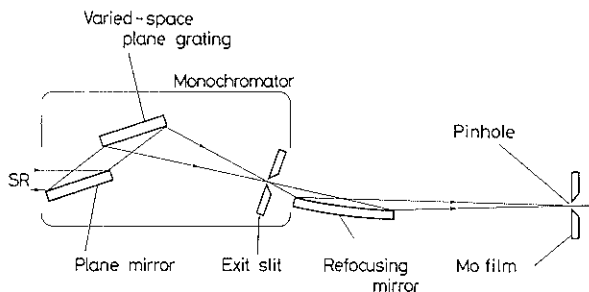


図2 軟X線ビームライン BL-8A (高エネルギー物理学研究所放射光実験施設内)

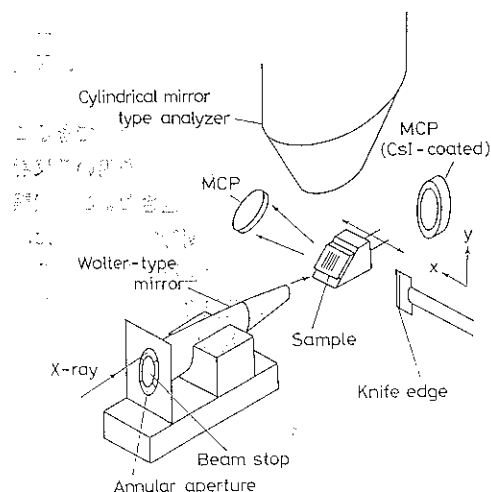


図3 ウォルター型反射鏡と光電子測定システム

ンクロトン放射光を集光した。

x 軸方向に $0.1\mu\text{m}$ 精度で移動可能な試料台上に、測定試料を設置した。軟X線マイクロビームの照射により、試料表面から光電子が発生する。この光電子の検出には、2重円筒型エネルギー分析器 (CMA, PHI-15-255 G) あるいはマイクロチャネルプレート (MCP, F 4655, 浜松ホトニクス) を用いた。CMA 使用時のエネルギー分解能は $1.1\sim 2.8\text{ eV}$ であった。CMA および MCP からの光電子検出信号を計算機に入力して加算、平均化を行い、検出信号に含まれるノイズ成分を除去した。

ビームプロファイルの測定では、反射鏡の焦点位置においてナイフエッジを x 軸もしくは y 軸方向 (図3) に移動させながら、試料台後方の MCP (F 1551-21 S, 浜松ホトニクス) を用いて通過軟X線の強度変化を測定した。この強度変化をナイフエッジの移動量で微分して、軟X線マイクロビームのビームプロファイルを求めた。

4. ビームプロファイルと微小領域 XPS スペクトル

$50\mu\text{m}\phi$ のピンホールで光源を形成し、図1に示されたウォルター型反射鏡を用いてシンクロトン放射光を集光した。得られたマイクロビームの x 軸方向 (球欠面内) のビームプロファイルを図4に示した。ビームプロファイルの半値幅でビーム径を定義した場合、ビーム径 $1.8\mu\text{m}$ が達成されている。このビーム径内に入る軟X線光量は全ビーム強度の約 40% であった。

上記ビーム径は、ピンホール径と反射鏡の縮小率とから計算される値にほぼ一致する。したがって、球欠面内ではほぼ設計値どおりのビーム径が得られている。これに対し、 y 軸方向 (子午面内) のビーム径は、反射面の形状誤差のため¹⁴⁾、 x 軸方向のビーム径に比べ数倍大きく約 $10\mu\text{m}$ で飽和する傾向にあった。より微細なマイクロビームを形成するためには、反射鏡金型の形状誤差の低減 ($<1\mu\text{m}$) が不可欠である。

縮小率 $1/21.4$ の反射鏡を用いて観測した、Si および Al 表面上の自然酸化膜の XPS スペクトルを図5に示

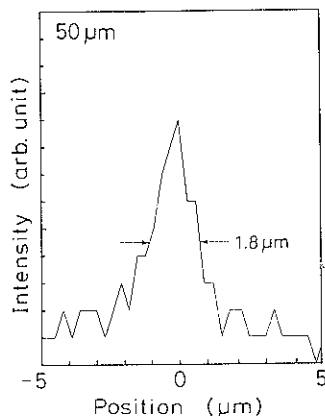


図4 軟X線マイクロビームのビームプロファイル (球欠面内, $h\nu=150\text{ eV}$, $50\mu\text{m}\phi$ ピンホール使用)

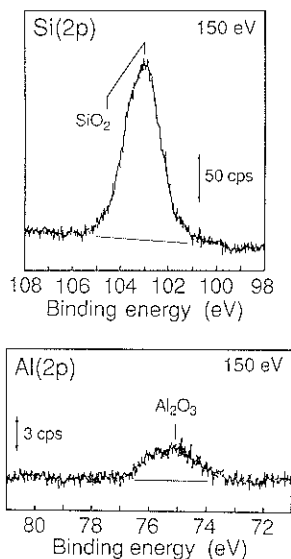


図 5 微小領域 XPS スペクトル
上段: Si, 下段: Al 試料

した。マイクロビームのビーム径は $23 \times 36 \mu\text{m}^2$ (上段) および $4.2 \times 20 \mu\text{m}^2$ (下段) であり、試料への入射軟X線光量は前者が約 $6 \times 10^6 \text{ photons/s}$ 、後者が約 10^6 photons/s であった。SiO₂、Al₂O₃ を示すピークが明瞭に観測されており、数十～数 μm 領域での XPS 測定が可能であることがわかる。より微細なマイクロビームを用いた XPS スペクトルの観測も行っているが¹⁴⁾、試料への入射光量が少ない ($\sim 10^4 \text{ photons/s}$) ため信号強度が小さく、S/N の小さなスペクトルしか得られていない。

図 6 は、マイクロビームを用いて、磁気ディスク表面上の潤滑膜の損傷領域を観察した結果である。潤滑膜に含まれるフッ素原子に着目して、幅約 $300 \mu\text{m}$ の損傷領域の内外で F(2s) スペクトルを観測した。潤滑膜を構成する (CF₂)_n 結合の結合エネルギー位置にピークをもつスペクトルが観察されている。図から明らかなように、損傷領域(A)では、非損傷領域(B)に比べてピーク強度が約半分に減少している。この減少から、損傷領域では潤滑膜の膜厚が数分の1に減少していることがわかる。

5. 光電子イメージング

軟X線マイクロビームで試料表面を走査しながら光電子を検出することにより、試料表面の光電子イメージングが可能である。光電子イメージングには、発生した光電子をエネルギー選択して検出する化学状態イメージングと、エネルギー選択なく検出する全光電子イメージングとがある。以下では、1次元の化学状態イメージングと全光電子イメージングの実験結果について述べる。

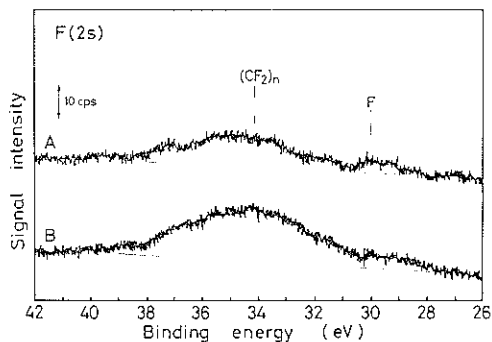


図 6 磁気ディスク潤滑膜の F(2s) XPS スペクトル
A: 損傷領域, B: 非損傷領域

ビーム径 $10 \mu\text{m}$ のマイクロビームを用いて、Si ウエハ上に形成した Au ストライプパターン (パターン幅: (a) $50 \mu\text{m}$, (b) $10 \mu\text{m}$) を x 軸方向に1次元走査した。150 eV では、Si(2p) 光イオン化断面積が Au(4f) 光イオン化断面積に比べて大きいこと²⁴⁾を考慮して、Si(2p) 光電子をパターン検出に用いた。走査に伴う光電子信号強度の変化を図 7 に実線で示した。信号減少量の半値で定義されたパターン幅はそれぞれ $54 \mu\text{m}$, $11 \mu\text{m}$ であり、試料のパターン幅にほぼ一致している。図 8 は、上記 $50 \mu\text{m}$ パターンの中央部にマイクロビームを固定して得た Au(4f) 光電子スペクトルである。Au(4f) のダブル

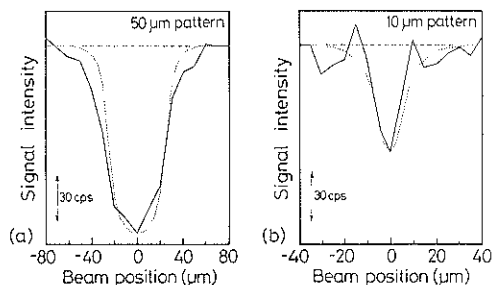


図 7 Au ストライプパターンの走査に伴う Si(2p) 光電子信号強度の変化
パターン幅: (a) $50 \mu\text{m}$, (b) $10 \mu\text{m}$, 実線: 測定値, 点線: ビームプロファイルからの予測値

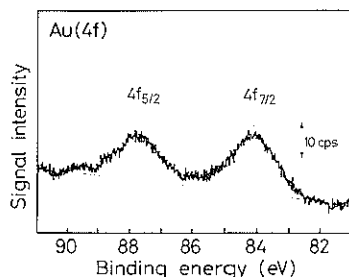


図 8 $50 \mu\text{m}$ パターン中央部で観測した Au(4f) XPS スペクトル

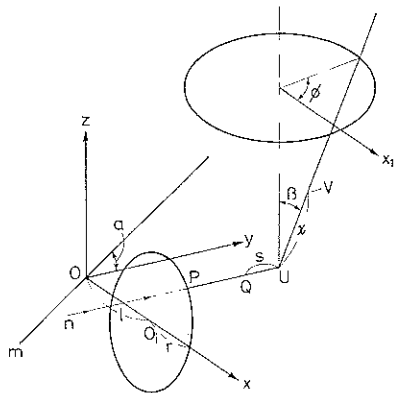


図 9 光電子信号強度変化の予測計算に用いた座標系

ットが明瞭に観測されており、図 7 で検出されたパターンが Au ストライプパターンであることがわかる。

図 7 に示された光電子信号強度変化の妥当性を検討するために、軟 X 線マイクロビームのビームプロファイルを考慮して、ビーム走査に伴う信号強度変化の予測計算を行った。計算に用いた座標系を図 9 に示す。直線 m はストライプパターンの中心軸であり、パターンは直線 m と x 軸とを含む平面上にある。CMA の中心軸は z 軸に平行である。マイクロビームのスポットを k 個の同心楕円で近似し、隣接した同心楕円 O_i, O_{i-1} ($1 \leq i \leq k$) で囲まれた領域内の軟 X 線強度 (f_i) は一様であるとする。

今、1つの楕円 O_i 上の点 P を通過した要素軟 X 線 n が点 Q で Si 試料に入射して、試料内部の点 U で光電子が発生したとする。この光電子は試料内部を走行して、点 V で試料表面から真空中に放出され、CMA で検出される。この座標系において、CMA で検出される Si (2p) 光電子の信号強度 I は

$$I = \int dV \int d\phi \sin \beta N f \sigma T P \exp(-\chi/\lambda) \quad (1)$$

と与えられる¹⁰⁾。ここで、 N は Si の数密度、 f は試料表面への入射マイクロビームの光量、 σ は Si (2p) 光イオン化断面積、 T は CMA の透過率、 P は光電子放出の角度分布を表わす関数、 χ は光電子の固体内部での走行距離、 λ は光電子の脱出深さ、 β は CMA の光電子取り込み角度である。マイクロビームの中心が $x=l$ にあるとして、図 9 に示された定数、変数を用いて (1) 式を計算すると

$$I(l) = \frac{k N \sigma \lambda T \sin \beta \cos \beta}{4 \tan \alpha} \left[2 + \frac{\beta_0}{4} (2 - 3 \sin^2 \beta) \right] \times \sum_i f_i r_i \Delta r_i \int_{\Omega} d\theta \quad (2)$$

得られる。ここで、 $\Delta r_i = r_i - r_{i-1}$ であり、積分は Si が露出している領域 Ω に関して行われる。

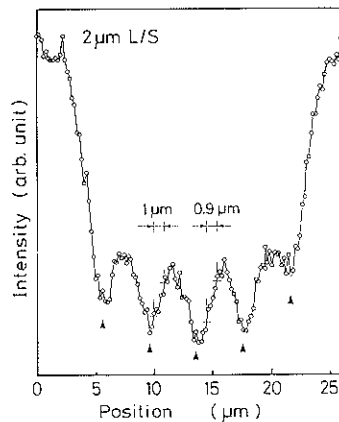


図 10 2 μm ライン/スペースパターンの走査に伴う全光電子信号強度の変化
矢印は Al ラインパターンの中央部を表わす

先のストライプパターンに対して (2) 式から予測された信号強度の変化を、図 7 に点線で示した。50 μm パターンでは、パターン幅の測定値 54 μm に対し予測値は 51 μm であり、測定結果と予測された信号強度変化とはよく一致している。これに対し、10 μm パターンでは、測定値 11 μm に対し予測値 14 μm と、測定結果と予測値とのずれが大きい。一般的には、パターン幅の減少に伴い、測定されたパターン幅と実パターン幅とのずれは大きくなる傾向にある。このことを考慮すると、上記測定値 11 μm は過小評価であり、14 μm 程度のパターン幅が測定されるべきであったと考える。

より微細なパターンの全光電子イメージング (1 次元) も可能である。SiO₂ 上に製作された Al ライン/スペースパターンをマイクロビーム (図 5) で走査しながら、全光電子信号強度の変化を測定した。2 μm のライン/スペースパターンに対する測定結果を図 10 に示した。図中、矢印で示された箇所が各 Al ラインパターンの中心である。Al パターン領域で信号強度が減少していることから、150 eV では、Al の全光電子収量は SiO₂ に比べて小さいと推察する。図 10 から明らかなように、4 本の Al ストライプが明瞭に検出されている。SiO₂ 領域での信号強度を基準にとり中央部の Al パターン領域でのモジュレーションを計算すると約 12% である。斜入射全反射鏡を用いた HASYLAB (独) の走査型光電子顕微鏡⁹⁾ に比べ、約 3 倍高いモジュレーションを達成できた。

Al パターン部分の信号強度変化量の 25~75% 幅から、イメージングの最高空間分解能を求めると、0.9 μm である。この空間分解能は、ゾーンプレートや多層膜反射鏡などを用いた走査型光電子顕微鏡^{6,8)} の空間分解能

(0.1~0.3 μm) と比べると, さらに努力を要する値である。しかし, 全反射鏡を用いた走査型光電子顕微鏡としては, ほぼ第一線級の値であると考ええる。

6. おわりに

3次元化学状態分析技術を開発するために, 軟X線マイクロビームによる化学状態分析の微小領域化と, 非破壊高精度深さ方向分析技術の開発とを並行して進めている。今後の研究課題は, より微細な軟X線マイクロビームの生成と光電子信号強度の増大である。

前者の課題に対しては, 反射鏡の形状誤差低減を進めている。本年度中には, この形状誤差を現状から約1桁低減可能 ($\sim 0.3 \mu\text{m}$) であり, ディープサブ μm 径のマイクロビーム形成が可能と予測している。一方, 後者の課題解決に関しては, 光源の高輝度化と共に, 高い光電子検出効率を有するエネルギー分析器の開発が必要である。光源の高輝度化の観点からは, アンジュレータなどの挿入光源を用いることにより, 光源輝度を $10^4 \sim 10^5$ 倍に高めることが可能である。また, CMA に比べ1桁以上大きな検出立体角をもつエネルギー分析器も提案されている²⁰⁾。これらの要素技術を導入することにより, 今後2~3年以内に, 0.1 μm レベルの微小領域での化学状態, 電子状態分析が可能な走査型3次元光電子顕微鏡の実現を目指している。

走査型光電子顕微鏡やX線顕微鏡の研究開発はますます加速される方向にある。X線マイクロビーム利用技術の発展に期待したい。

謝 辞

X線光学系に関してご指導, ご助言いただいた筑波大学理工学系青木貞雄助教授に感謝いたします。本実験は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の承認 (90Y001, 92Y066, 93Y003) を得て実施された。放射光実験施設のスタッフの方々のご協力に対し, 紙面を借りてお礼申し上げます。

文 献

- 1) I. Lindau and W.E. Spicer: "Synchrotron Radiation Research" (ed. by H. Winick and S. Doniach, Plenum, New York, 1980) p. 159.
- 2) D. Sayre, M. Howells, J. Kirz and H. Rarback: "X-ray Microscopy II" (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- 3) A. G. Michette, G. R. Morrison and C. J. Buckley: "X-ray Microscopy III" (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- 4) B. P. Tonner, G. R. Harp, S. F. Koranda and J. Zhang: Rev. Sci. Instrum. **63**, 564 (1992).
- 5) P. Pianetta, I. Lindau, P. L. King, M. Keenlyside and R. Browning: Rev. Sci. Instrum. **60**, 1686 (1989).
- 6) H. W. Ade: Nucl. Instrum. Methods A **319**, 311 (1992).
- 7) H. Ade, C.-H. Ko, E. D. Johnson and E. Anderson: Surf. Interface Anal. **19**, 17 (1992).
- 8) C. Capasso, W. Ng, A. K. Ray-Chaudhuri, S. H. Liang, R. K. Cole, Z. Y. Guo, J. Wallace, F. Cerrina, J. Underwood, R. Perera, J. Kortright, G. De Stasio and G. Margaritondo: Surf. Sci. **287/288**, 1046 (1993).
- 9) J. Voss, H. Dadras, C. Kunz, A. Moewes, G. Ray, H. Sievers, I. Storzjohann and H. Wongel: J. X-ray Sci. Technol. **3**, 85 (1992).
- 10) K. Ninomiya, M. Hasegawa and S. Aoki: Nucl. Instrum. Methods A **332**, 181 (1993).
- 11) H. Ade, J. Kirz, S. L. Hulbert, E. D. Johnson, E. Anderson and D. Kern: Appl. Phys. Lett. **56** 1841, (1990).
- 12) C. Capasso, A. K. Ray-Chaudhuri, W. Ng, S. Liang, R. K. Cole, J. Wallace, F. Cerrina, G. Margaritondo, J. H. Underwood, J. B. Kortright and R. C. C. Perera: J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 1248 (1991).
- 13) U. Johansson, J. Maatanen, W. Stiefler, R. Nyholm, C. Tornevik and A. Flodstrom: "MAXLAB Activity Report 1992" (MAX-LAB, Lund, 1993) p. 96.
- 14) K. Ninomiya, M. Hasegawa, S. Aoki and K. Suzuki: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 2889 (1991).
- 15) K. Ninomiya and M. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L550 (1994).
- 16) M. Hasegawa and K. Ninomiya: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 4799 (1993).
- 17) H. Wolter: Ann. Phys. **10**, 94 (1952); 286 (1952).
- 18) 大門 寛: 放射光 **6**, 35 (1993).
- 19) M. Hasegawa, H. Taira, T. Harada, S. Aoki and K. Ninomiya: Rev. Sci. Instrum. **65**, 2568 (1994).
- 20) S. Aoki and Y. Sakayanagi: Ann. New York Acad. Sci. **342**, 158 (1980).
- 21) K. Ninomiya, K. Honda, S. Aoki, S. Nishimatsu and K. Suzuki: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 2303 (1989).
- 22) Y. Hirai, I. Waki, K. Hayakawa, K. Kuroishi, Y. Yasuda, N. Kanaya, Y. Satow and S. Sato: Nucl. Instrum. Methods A **327**, 256 (1993).
- 23) M. Itou, T. Harada and T. Kita: Appl. Opt. **28**, 146 (1989).
- 24) J. J. Yeh and I. Lindau: At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1986).
- 25) H. Daimon and S. Ino: Rev. Sci. Instrum. **61**, 57 (1990).