

〔研究〕

レーザープラズマをX線源とする光電子分光法によるSi 2p内殻準位の光電子スペクトル観察

Photoelectron Spectra of Si 2p Core-Level Observed in the ETL-Type XPS System with a Laser-Plasma X-Ray Source

富江 敏尚 近藤 洋行 清水 秀明
T.TOMIE H.KONDO H.SHIMIZU

At the Electrotechnical Laboratory (ETL), a new photoelectron spectroscopy system is proposed to realize sub-micron spatial resolution with a laboratory-size compact system.

Two technological contrivances in the ETL-type system, i.e., filtering of a laser-plasma x-ray source and the time-of-flight electron energy analysis, can improve monochromatization and photoelectron collection efficiencies by several orders in total, enabling fast spectrum acquisition speed.

Prior to the full-scale development of various technologies for the new scheme, the fundamental idea was required to be experimentally demonstrated.

In the present paper, photoelectron spectra of Si 2p core-level photo-excited and analyzed in the ETL-type XPS system are reported. It is demonstrated that a single line at 4.8-nm can be selected using a carbon filter, and that retarding potential gives high resolution in the photoelectron spectra. Chemical shifts of Si core-level in Si, SiN, and SiO₂, and spin-orbit splitting are clearly observed. Even the reconstructed surface states could be noticed in the observed spectrum.

Based on the experimentally estimated x-ray photon flux on sample, the performance of the future sub-micron spatial resolution system is discussed.

§ 1 はじめに

電子準位構造の情報が得られる光電子分光法による材料・デバイスの分析の重要度が増しており、その空間分解能のサブ μm 化が重要な技術課題になっている。分解能のサブ μm 化には、高輝度の光源が必要であり、この数年に欧米での稼働が始まった真空紫外用の第3世代放射光で精力的な研究が進められている¹⁾。

電総研では、レーザープラズマをX線源とする方式の提案²⁾を行っており、この方式により、材料・デ

バイスの評価で極めて重要な作製現場での分析を可能にするコンパクト化を実現するとともに、高空間分解能化に伴って深刻化する計測損傷の軽減化、高速過渡現象の観測、微弱スペクトル成分の感度向上などの点で、放射光を用いる方式を上回る性能を期待している。

電総研方式の技術的な特長は、レーザープラズマから発生する多数の離散的線スペクトルの中の一線をフィルターで分離選択することで単色X線を得ること、X線源のパルス性を活かした飛行時間法で電子分光を行うことである。この二つの特長はそ

KEYWORDS : X線光電子分光法, レーザープラズマ, 飛行時間型電子分光, Si 2p準位, 最表面原子層

れぞれが、従来法と比べ2～3桁の効率向上の効果を持っており、この二つの工夫により、テーブルトップの大きさのシステムでも、大型第3世代放射光施設を用いるシステムに比肩し得る計測速度の確保が可能になる。

電総研方式の実現に、理論的には大きな障害は想定できないが、本格的な研究開発に着手するためには、レーザープラズマをフィルターで単色化して、飛行時間法で電子分光する方式で、実用に堪える高品質の光電子スペクトルが得られることを、実験的に示すことが重要である。

幸いにも、ニコン筑波研究所（今は廃止され東京の本部に移転）の協力が得られて、限られた予算ではあったが、数年に亘って共同研究を行い、原理実証ができた。本論文では、数 ns パルス幅の市販レーザーで生成されたレーザープラズマ X 線源のフィルターによる単色化、その照射による光電子スペクトルの飛行時間型の電子分光での Si の化学結合の分離、Si ウエハーの表面1～2原子層のスペクトル検出などの、共同研究で得られた実験結果を報告する。

§2 実験配置

フィルターによるプラズマ X 線源の単色化と、飛行時間型電子分光による高エネルギー分解能の光電子スペクトル取得の原理実証実験を、Fig.1 の写真に示す装置を用いて行った。真空チェンバー内の配置

を、Fig.2に示す。

2.1 フィルターとターゲット材料

回折格子で分光する場合は、波長の角度分散を利用して分光するので、狭帯域化を進めるほど、指向性の高い光源が必要である。極めて細いスリットを用いることが必要になって光源の利用立体角が小さくなることと、回折効率が10%程度と低いこともあり、指向性の高い放射光でも、光源の利用効率は 10^{-3} 以下と低い。

一方、フィルターによる単色化は光源の立体角を制限することなく分光できるので、発散光源である

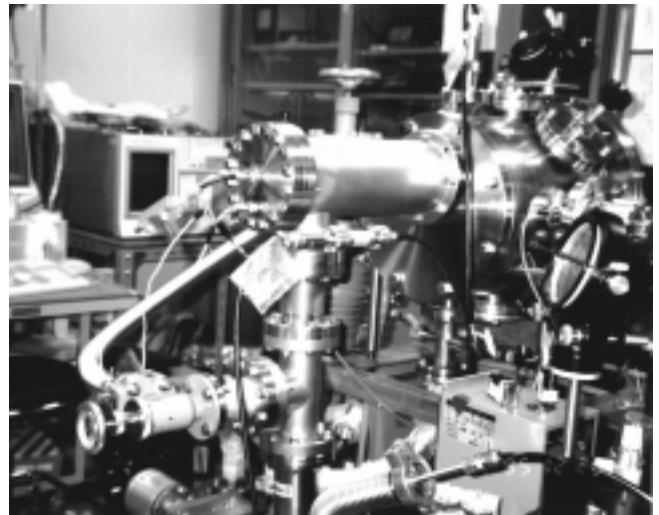


Fig.1 Picture of the experimental vacuum chamber for the demonstration of the ETL-type x-ray photoelectron spectroscopy

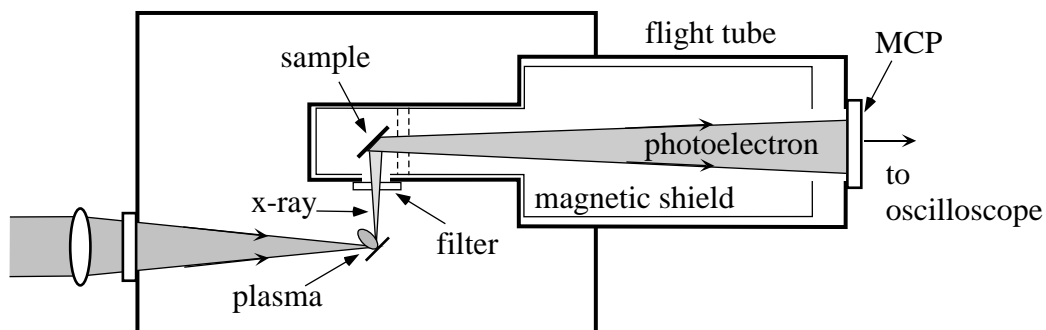


Fig.2 Experimental Configuration

In the photoelectron spectroscopy system with a laser-plasma x-ray source devised at the Electrotechnical Laboratory²⁾, two technological contrivances enable fast photoelectron spectrum acquisition even in sub-micron spatial resolution. They are; monochromatization of x-rays using a filter, and the energy analysis of photoelectrons by the time-of-flight method taking the advantage of the pulsive nature of the source.

レーザープラズマも極めて高い効率で分光できる。

フィルターによる単色化では、選択されるX線の帯域幅は光源自身の特性で決定されるので、十分分離された線スペクトルがフィルターのスペクトルバンド幅内に1~2本だけしか存在しない光源、線スペクトル自体が十分狭帯域である光源、が必要である。レーザープラズマX線源は、それらの要求を満たしている。

ここで報告する原理実証実験では、簡便に利用できる薄膜をフィルターとして利用した。薄膜には種々の材料が利用できるが、光源スペクトルとの関係で、最適な組み合わせが決まる。我々は、炭素フィルターと窒化ホウ素ターゲットの組み合わせを選択した。炭素フィルターとしては、厚さ数 μm のマイラーを用いた。

炭素は4.3nmにK-吸収端があり、それより短波長のX線は大きな吸収を受けて減衰する。長波長側でも、4.4nmから離れるとともに吸収が増大するので、或る程度のバンドパスフィルター効果がある。炭素薄膜で単色化を行うには、4.4nmより長波長に、ただ一本の線スペクトルが存在することが望ましい。この条件に最も合致するのがホウ素であり、水素様のホウ素は、4.86nm(255eV)の強いライマン線以外の全ての共鳴線スペクトルは、波長が4nm以下であり、炭素薄膜によって強く減衰される。このため、窒化ホウ素のロッドをターゲット材として用いた。

2.2 プラズマ生成

ホウ素をターゲットとしてプラズマを生成した時、水素様イオンだけにすることは事実上不可能で、ヘリウム様など他の価数のイオンも同時に存在するが、その存在確率が小さくできれば、実用上は問題がない。水素様のホウ素を発生するためには、レーザーの照射条件の調整が必要である。我々は、市販のYAGレーザー(Spectra Physics, GCR270)の2倍高調波約100mJのエネルギーのパルスで窒化ホウ素ターゲット上に約 $10^{12}\text{W}/\text{cm}^2$ の強度で集光照射した。

飛行時間型の電子分光では、光源のパルス幅でエネルギー分解能が制限されるので、エネルギー分解能の観点からは、プラズマ生成のレーザーパルスは短いほど好ましい。我々の場合、X線ダイオードで測定したX線のパルス幅は2~3nsであった。

X線源と試料の距離は5cm、試料上のX線照射領域の直径は5mmであった。

2.3 飛行管と電子検出器

従来方式のX線光電子分光で一般に用いられている半球型の電子分析器などは、電場中の電子の飛跡の空間分散を利用する。従って、電子を捕集する立体角の大きさと相反する関係にあるエネルギー分解能を高くすると、電子の捕集効率は低くなる。一方、電子の速度を測定して電子分光する飛行時間法では、エネルギー分散が時間軸にあるので、オシロスコープなど電流波形が記録できる計測器を使えば全エネルギー領域の電子が同時に記録できる。また、エネルギー分解能を損なわずに捕集立体角が大きく取れる。このようにして、原理的には、100%の捕集効率も可能である。半球型分析器等との比較では、3桁以上効率が高い電子分光が可能である。X線管や放射光でも、飛行時間法での電子分光が行われることもある。しかし、連続的に発生する電子をパルス状にするため光源の方の利用効率が大幅に低下するので、特別な場合に限られる。レーザープラズマは、元々がパルス光源であるので、何のロスもなく、飛行時間法が採用できる。

飛行時間型の電子分光では、電子は長距離を直線的に運動することが必要である。0.5ガウス程度の地磁気でも電子の軌道が大きく曲げられるので、長さ50cmの飛行管は、パーマロイ製のシールドパイプで数百分の一の磁気遮蔽を行っている。

飛行時間法では、エネルギー分解能が電子検出器の時間分解能、X線源のパルス幅で制限を受けるので、エネルギー分解能の高い電子スペクトルを得るには、あとで示すように光電子の減速が必要である。これを行うために、飛行管内の試料ホルダーの近傍に、電子減速用の電極を備えた。

電子は直径4cmのMCP(マルチチャンネルプレート、浜松ホトニクス、F2225-21SFX)で検出し、電流波形はサンプルレート1GHzで高速デジタイザー(テクトロニクス、DSA602A)に取り込んだ。MCPの時間応答特性は、波長248nmの10psのパルスで評価し、1.5nsの値を得ている。MCPの利得は印加電圧の大きさに調整した。

試料が置かれている飛行管内の真空度は、 10^{-6} Torr

であった。この真空度は、MCP電子検出器のノイズを小さくするに最低必要とされているものである。この真空度では、残留ガス不純物が試料表面に瞬間に堆積するとされており、光電子分光観測のような表面研究においては極めて汚い環境である。特に、4.2で述べるように、最表面の1原子層2原子層に敏感な我々の手法の場合は深刻であり、試料本来の光電子スペクトルが得られない懸念もあったので、汚染に強いことが知られている水素終端処理をしたシリコンウエハーを試料として用いた。これにより、3.2で述べるように、十分に良好な光電子スペクトルが得られた。

§3 実験結果

3.1 プラズマ光源のX線スペクトル

電総研方式に於いては、離散的線スペクトルを発生する光源が必要なので、プラズマ生成条件の最適化を行う必要がある。プラズマ光源のX線スペクトル測定は、1200本/mmの平面結像型回折格子を用いて、Fig.2とは別の実験配置で行った。

窒化ホウ素プラズマから発生するX線スペクトル³⁾をFig.3-(A)に示す。窒素およびホウ素の水素様およびヘリウム様イオンの強い共鳴線と弱い連続スペクトル成分が見える。窒素では、水素様とヘリウム様イオンの共鳴線 (Fig.3-(A)ではN $\text{Ly}\alpha$ とN $\text{He}\alpha$)の強度は同程度であったが、ホウ素の場合は、水素様イオンからの発光強度が倍以上であった。これは、原子番号の小さなホウ素の方がヘリウム様イオンの電離エネルギーが低いために、水素様イオンへの電離が進んでいることを反映している。

厚さ2.4 μm の炭素フィルターを通して記録したX線スペクトルを、Fig.3-(B)に示す。Fig.3-(A)に見える線スペクトルの内、炭素の吸収端(4.3nm)より短波長側のものがほぼ完全に抑制されている。吸収端の長波長側でも、吸収端から離れるに従い透過率が徐々に下がるために、或る程度の選択性があり、ホウ素のHelium- α は残るものの、その相対強度は低くなっている。

この実験は、プラズマ生成条件を最適化すれば、簡単なフィルターを用いることで単色X線が得られることを、実証するために行ったが、実のところ

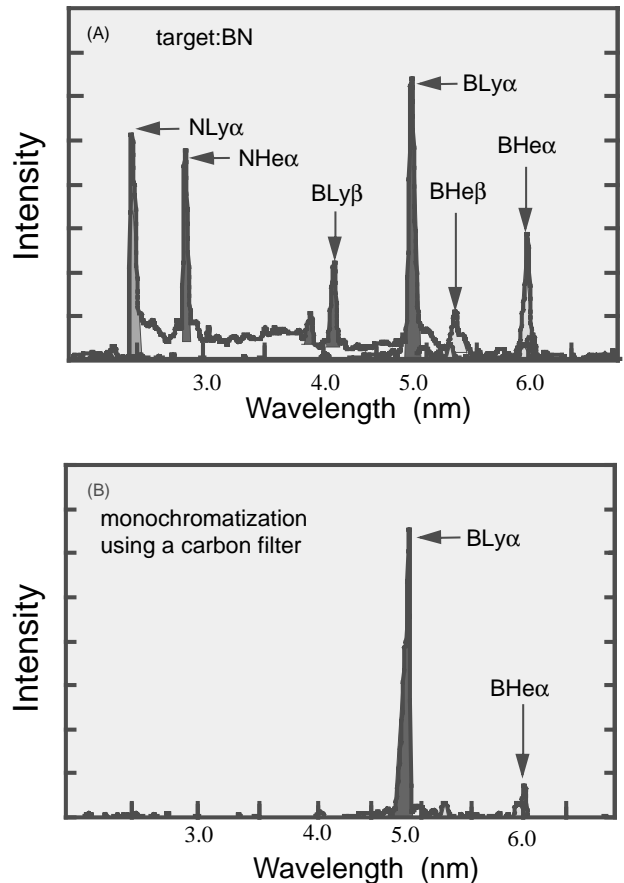


Fig.3 Monochromatization of a laser-plasma x-ray source using a foil filter

(A) : x-ray spectrum of a Boron-Nitride target plasma
(B) : spectrum through a carbon foil.

We can generate a laser-plasma which emits several discrete lines when the irradiation conditions are well designed. (A) shows the x-ray spectrum from a boron nitride target plasma, and (B) demonstrates monochromatization of the above spectrum by using a simple filter, in this case, a carbon foil which has the sharp absorption edge at 4.3-nm.³⁾

は、次に述べる Si ウエハーの光電子スペクトル観察の場合のように、フィルターの使用は必ずしも必須ではない。ホウ素の Lyman- α (4.86nm,255eV) に波長的に近い Helium- β (5.27nm,235eV) の場合でも、光子エネルギーでは 20eV もの開きがあるからである。次に述べるように、光電子スペクトルが現れるエネルギー範囲は数 eV 程度であることが多く、それより大きな差の光子エネルギーであれば、複数の線スペクトルが混在していても、何の支障もない。異なる波長での光電子スペクトル計測が必要な応用もあり、一度にその情報も得られるという観点からは、複数の線スペクトルの混在は、波長的に接近しすぎない限り、むしろ望ましい。

3.2 Si, SiN, SiO₂の識別

X線光電子分光法による分析は、元素の化学結合状態の評価ができることが最大の特長である。照射X線の帯域幅がプラズマ光源自身の特性で決定され、また、飛行時間型の電子分光を行う電総研方式で、どこまでのエネルギー分解能が実際に得られるのか、これは、理論的には予測しがたく、実験的に確かめることが重要である。

X線光電子分光法では、最低限、化学シフトの分離ができる必要がある。この能力を確認するために、水素終端処理したSiウエハー上にストライプ状にSiO₂酸化膜を付けた試料と、SiNをストライプ状にした二つの試料に、Fig.3-(B)に示すスペクトルのX線を照射して、光電子分光測定した。

Fig.4に、減速電場を135Vにして得られた、100ショットのデータを平均化した光電子スペクトルを示す³⁾。メーカーから与えられたMCP利得を仮定すれば、測定された信号の大きさから到達した電子の数が求まる。Fig.4の縦軸には、この様にして求めた1ショットで検出されたエネルギー幅1eV当たりの電子の数である。X線はマイクロビーム化されておらず、数mmの広い領域に照射されているので、SiとSiO₂あるいはSiとSiNのスペクトルが同時に現れる。Si/SiO₂/SiNにおけるSiの2p内殻準位の化学シ

フトが十分に分離できることが確認できた。

Siの2p内殻準位の結合エネルギーは100eV程度なので、光子エネルギー255eVのホウ素のLyman- α でSi2p電子が励起されると、単純には、155eV程度の運動エネルギーを持った電子が真空中に放出される計算になる。実際には、仕事関数により10eV程度のエネルギー低下がある。計算の簡単化のため、飛行距離を60cm、 $E = 100\text{eV}$ とすると、飛行時間は $t = 100\text{ns}$ になり、 $\Delta E/E = -2\Delta t/t$ なので、時間分解能 $\Delta t = 3\text{ns}$ の時にエネルギー分解能 $\Delta E = 6\text{eV}$ になる。従って、このままでは、1eV程度の化学シフトは分離検出できない。しかし、 $\Delta E \propto E^{3/2}\Delta t$ の関係にあるので、減速電界を印加して電子の速度を落として飛行時間 t を長くすれば、エネルギー分解能 ΔE が改善できる⁴⁾。Fig.4では、135Vの減速電場を印加して $E = 10\text{eV}$ 程度になっているので、時間分解能によるエネルギー分解能は、0.2eVにまで改善され、化学シフトの検出が可能になっている。

遅延電場を143eVに大きくして電子エネルギーを5eV以下にすると、さらに詳細な構造が見える。Fig.5に示すように⁵⁾、Si2p内殻準位のスピン軌道分裂(間隔0.6eV)も分離できた。

Fig.5で、実線波形はバルク状態の二つのスピン軌道分裂項の理論的波形である。点で示した観測波形

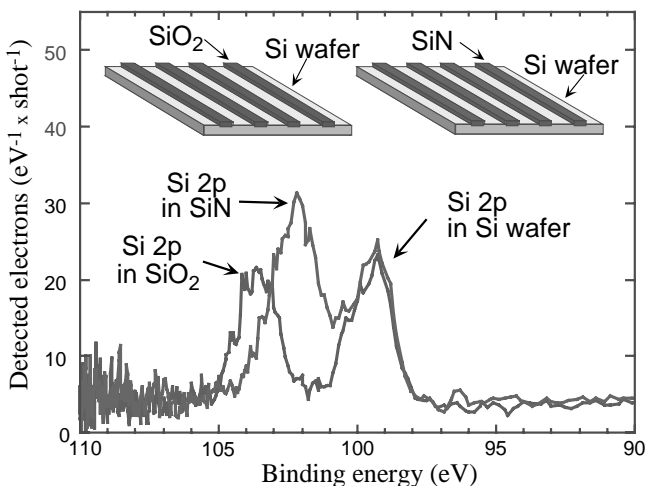


Fig.4 **Chemical shifts of Si 2p core-level observed in a laser-plasma XPS system.**

Chemical shifts of Si 2p core-level in Si, SiN, and SiO₂ were clearly resolved³⁾ with a filtered laser-plasma x-ray source shown in Fig.3-B. The retarding potential to improve the energy resolution in the time-of-flight electron energy analysis was 135 V.

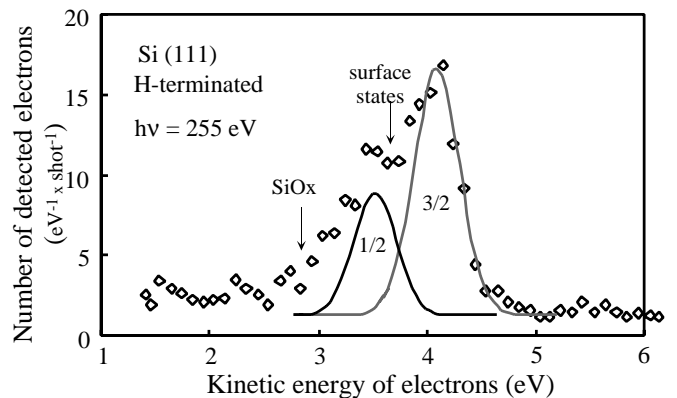


Fig.5 **Observation of spin-orbit splitting of Si 2p core-level**

When the electron kinetic energies were lowered to less than 5 eV with a 143 V retarding potential, further fine structures of Si 2p core-level of a Hydrogen-terminated Si wafer appeared. Spin-orbit splitting of 0.6 eV separation was clearly resolved. Theoretical shape of the spin-orbit splitting of the bulk atoms, which gives near perfect fitting on the high energy side, fails to get reasonable fitting on the lower kinetic energy side without introducing contributions by rearranged Si surface states and SiO_x bondings.

は、高エネルギー側では、理論波形に良く一致しているが、低エネルギー側では、バルク Si のスピ軌道分裂だけでは説明しきれない成分がある。これは、100~200eV の X 線を照射した時に顕著に現れる⁶⁾、表面の結晶構造の再配置⁷⁾に起因するとされているスペクトル成分と考えられる。これらの波形のフィッティングから、光電子スペクトル上のエネルギー分解能は 0.5 eV 以下と見積もられる。

このように、飛行時間型の電子分光でも、減速電場の印加により十分なエネルギー分解能が得られ、材料・デバイスの分析評価に必要な光電子スペクトル波形が得られた。

§ 4 議論

4.1 X線フォトンフラックス

MCP 電子検出器の信号の大きさから、X線の光子数 F が計算できる。

試料から N_{eject} 個の光電子が放出される時、その空間分布が等方的であると仮定すると、距離 L にある直径 d の検出器には、遅延電場が無い時には、 $d^2/8L^2$ の割合の電子が到達する。遅延電場により初期エネルギー E_0 の電子が E_1 に減速される時、飛行管の軸に直交する速度成分は変わらないので、MCP の実効的捕集効率 T_{eff} は E_1/E_0 だけ小さくなり、 $T_{\text{eff}} = d^2 E_1 / 8L^2 E_0$ になる。我々の場合 $d=4\text{cm}$, $L=50\text{cm}$ であり、Fig.4 の場合、 $E_1/E_0 = 1/15$ なので、 $T_{\text{eff}} = 5 \times 10^{-5}$ である。Fig.4 のスペクトルを積分すると、1ショットあたり、約 40 個の電子が MCP に到達しており、試料から放出される電子の数は、 $N_{\text{eject}} = N_{\text{det}} / T_{\text{eff}} = 8 \times 10^5$ という計算になる。

Si 原子の数密度を n , Si 2p 電子の励起断面積を σ , 電子の脱出深さを λ_c と置くと、真空中に放出される電子の数 N_{eject} は、 $N_{\text{eject}} = F n \sigma \lambda_c$ である。 $n = 5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$, $\sigma^{\text{Si}} = 1.7 \times 10^{-18} \text{cm}^2$, $\lambda_c^{(10)} = 0.5 \text{nm}$, を代入すると、 $N_{\text{eject}} = 4 \times 10^{-3} F$ となり、上で求めた N_{eject} から、試料に照射されたフラックス $F = 2 \times 10^8 / \text{shot}$ が得られる。

Fig.3 に示した X 線スペクトルからも、X 線源の輝度が評価できる。使用した X 線フィルムの黒化度から X 線光子数への変換には文献 10 のデータを用い、回折格子の回折効率を 10% を仮定した。この X 線フラックスから、X 線源の面積、パルス幅で規格化するこ

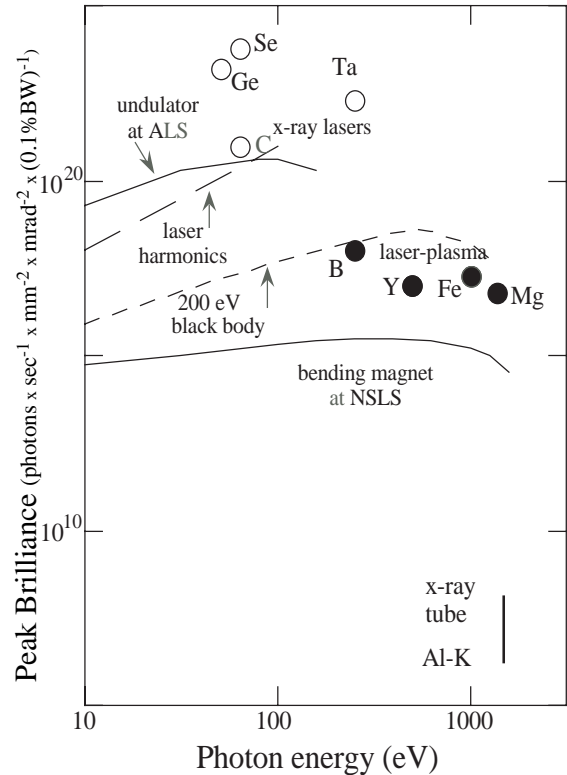


Fig. 6 Peak Brilliance of various x-ray sources.

Peak brilliance of a laser-plasma source is extremely high. However, the emitting duration is as short as a few nanoseconds or shorter, leading to a duty factor as low as 10^{-6} or lower, and hence, some special ideas are required in applying it to photoelectron spectroscopy in which time-averaged brilliance is important.

とで、単位面積、単位時間、単位立体角、単位バンド幅当たりの光子数、つまり輝度が計算できる。それを Fig.6 の中の [B] 印で示す。バンド幅は 0.1% とした。この X 線源の輝度から、フィルターを通して試料上に照射される X 線光子数を計算すると、上で求めた F に近い値が得られる。

放射光を光源として多くの実験が行われており、主な報告例を Table 1 にまとめた。第 3 世代放射光の最近 1~2 年のデータは抜けているが、大きな変化はないと思われる。電総研方式では、まだサブ μm の空間分解能は実現されていないが、原理実証実験で観測された光子数から、将来マイクロビーム化した時のフォトンフラックスが計算できる。それによれば、直径 $0.5 \mu\text{m}$ のマイクロビームの中に、1ショットで 10^5 個の光子が含まれる。Table 1 の右から 2 番目の欄に、レーザープラズマを 300 Hz で繰り返し運転すると計算したフォトンフラックスを基準とし

て、時間平均で何倍の光子フラックスが、放射光を用いるシステムから得られているかを示す。電総研方式は2~3m四方に収まる極めてコンパクトなシステムでありながら、偏向電磁石放射光のそれより2-4桁大きく、アンジュレーター挿入光源と比較しても、表中のMaximum以下の第2世代放射光施設と比肩し得る程度のフォトンフラックスが期待できることが、分かる。電子の捕集効率は、電総研方式で採用が可能な飛行時間型の電子分光法は、放射光で用いる方式のそれより2-3桁高くできる可能性があるため、スペクトル取得速度では、ALS, Elettraといった第3世代放射光施設のアンジュレーター放射光を用いる方式との比較が議論できるレベルにまで達すると期待できる。

4.2 表面への感度

Fig.5 で見たように、我々のシステムでは、表面原子層第1層、第2層に起因すると考えられるスペクトル成分も観測できている。X線管からの2 keV程度のX線を用いた時にはこの成分は殆ど観測できない

が、それは、keV X線励起で放出されるkeVの運動エネルギーが与えられた光電子は、結晶内の比較的深い領域からも真空中に脱出できるので、表面原子層第1層、第2層の寄与が相対的に小さくなるためである。

固体中の電子の非弾性散乱の平均自由行程は、50~100 eVで最小である。例えばGaAs中では¹¹⁾、1 keVの電子の脱出深さは2 nm程度だが、100 eVでは0.3nmになる。

結晶表面の再配置構造など表面原子層第1層、第2層を感度良く検出する場合には、バルク原子からの光電子の寄与を押さえなければならないが、レーザープラズマX線源から波長数nm程度のX線が発生できるので、このX線の励起で発生する光電子はエネルギーが数十eVになり、表面に敏感な分析が可能になる。X線管で発生される1.5 keV前後のX線を用いる場合と比較すると、百数十eVのX線を用いる我々の手法は、3倍~6倍も、表面に敏感である。

微細化が進む半導体回路製作においては、シリコンウエハーの洗浄が重要であり、わずかに原子層1層の有機物汚染の分析評価できることが求められる。我々の方式は、原子層1層の有機物汚染も検出可能で

Table1 Performances of various μ-XPS systems

	photon source	focusing optics /electron analyzer	energy range (eV)	resolution		flux on sample (photons/sec)	relative brightness (time averaged)	dwell time or count rate	
				energy (eV)	space (mm)				
ETL	laser-plasma	Schwarzschild /TOF	<280	(~ 0.3)	(~ 0.5)	(10 ⁵ /shot)	(1 at 300 Hz)		
ALS	micro focus	undulator 5 m long	K-B	BL 7.3.1	1/1500	1	3 x 10 ¹⁰	10 ³	
	MAXIMUM		Schwarz/HSA	BL 6.3.2					
Elettra	SPELEEM	undulator	imaging	45-160 BL 6.2L	0.5	0.025			
	super MAXIMUM		Schwarz/HSA	74,95,110 BL 3.2L	1/3000	0.1	(10 ¹⁰ -10 ¹¹)	(10 ⁵⁻⁶)	
	SR-SPEM		zone plate/HSA	BL 2.2L	0.3	0.1-0.15	10 ⁹	1 x 10 ³	
MAXIMUM at Wisconsin	undulator	Schwarz/CMA	<280	0.25	0.1	(2 x 10 ⁹)	(3 x 10 ³)	0.15s for 0.5 mm & 1000 counts	
X1-SPEM at NSLS	undulator	zone plate /CMA	400-800	1	0.2	5x10 ⁸	30	0.5 s for 60 cnts	
HASYLAB at Hamburg	undulator	ellipsoidal	80-600	1.5	3.5	5x10 ⁹	1	100 counts/s	
MAX I at Lund	undulator	KB &ellipsoidal /CMA	20-150	0.2	2	10 ⁹⁻¹⁰	3 - 30	0.1s, 12min for 5eV span spec.	
KEK	NTT	undulator	Schwarz /CMA	89	0.1	3x10 ⁹	10 ³	130cnt/sec/8meV? at 0.3eV	
	Hitachi	bending	Wolter/CMA	~ 150	1	10 ⁴	3x10 ⁻⁵	0.7 cps for 1.4 x20mm ² & 3eV	
x-ray tube (phi)		bend crysta/ IHSA	1.5 keV	0.5 eV	10 μm		(0.03)	3000 cps for 0.6 eV 300 cps for 0.5 eV	

あるという実験結果¹²⁾も得ている。同じコンパクトシステム同士で比較すると、電総研方式は、現在実用化されているX線管方式に比べて1~2桁高い空間分解能が得られるだけでなく、表面状態への感度も高い。

§5 まとめ

材料・デバイスの電子準位構造が観測できる光電子分光法分析の分解能のサブ μm 化をテーブルトップサイズのシステムで実現する電総研方式のX線光電子分光法の原理実証実験を行った。

本方式の技術的な特長は、レーザープラズマから発生する多数の離散的線スペクトルの中の本をフィルターで分離選択することで単色X線を得ること、X線源のパルス性を活かした飛行時間法で電子分光を行うことである。これらの工夫により、大型第3世代放射光施設を用いるシステムに比肩し得る計測速度の確保が可能になると期待される。

原理実証実験により、窒化ホウ素のターゲットにパルスレーザーを集光照射して生成されるプラズマからのX線スペクトルが、炭素薄膜フィルターを用いることで、ほぼ単色で十分に狭帯域でのX線スペクトルが得られること、そのX線源を用いて飛行時間法で電子分光する方法でシリコンの2p内殻準位化学シフトが十分に分離できること、わずか0.6 eVの間隔のスピ軌道分裂が分離できるだけでなく、

表面原子層第1層、第2層に起因すると考えられるスペクトル成分も観測でき、かなり高品質なスペクトルが得られることが示せた。

また、1ショットで 10^8 個ものX線光子が試料上に照射でき、これから、X線を直径0.5 μm のマイクロビーム化した時も、1ショットで 10^5 個程度のX線光子が照射できると計算され、アンジュレーター放射光に比肩し得る光子フラックスも不可能ではないことが明らかになった。

今後、磁気ボトル¹³⁾など高効率電子捕集技術の開発などを行って、エネルギー分解能を損なわないで電子捕集効率を高くすることが可能という飛行時間法の特長が十分に生かせれば、プラズマ生成の高繰り返し技術その他の技術の開発により、サブ μm 空間分解能の顕微光電子分光観測がかなり迅速に行えるようになるだろう。

参考文献

- 1) M.Marsi *et al.* : J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenomenom. **84** (1997) 73
Ade H *et al.*, Appl. Phys. Lett. **56** (1990)1841.
- 2) 富江：特許第2764505，英国特許，米国特許5569916
- 3) H.Kondo, T.Tomie, and H.Shimizu : Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 2668.
- 4) H.Kondo, T.Tomie, and H.Shimizu : Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 182.
- 5) 富江，近藤，清水：第44回応用物理学関係連合講演会 (1997.3) 28p-Y-10
- 6) A. L. Wachs *et al.* : Phys. Rev. **B35** (1987) 5514.
- 7) E. Landemark *et al.* : Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 1588.
- 8) J.J.Yeh and I.Lindau : At.Data Nucl.Data Tables **32** (1983) 34.
- 9) S.Huefner : *Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1995) p.8.
- 10) E.Miura and T.Tomie : Rev. Laser Engineering **21** (1993) 1011 (in Japanese).
- 11) L.Zommer *et al.* : J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenomenom. **87** (1998) 177
- 12) 近藤，神高，杉崎，山本，富江，清水：第58回応用物理学学会学術講演会 (1997.10) 2p-ZK-4
- 13) P.Kruit and F.H.Read : J.Phys. **E16** (1983) 313.

著者紹介



富江 敏尚
Toshihisa TOMIE
エネルギー部 レーザープラズマ光電子顕微鏡ラボ
E-mail:tomie@etl.go.jp
X線レーザー，高出力レーザー技術及び顕微光電子分光，EUVリソグラフィ，X線顕微法などへのレーザープラズマX線源応用の研究に従事。



近藤 洋行
Hiroyuki KONDO
(株)ニコン 精機カンパニー 半導体露光装置事業部
第1設計部第3開発グループ
E-mail:lkondo.hiroyuki@nikon.co.jp
X線源の調査及び評価，X線応用機器の研究開発に従事。



清水 秀明
Hideaki SHIMIZU
超分子部
E-mail:h.shimiz@etlcomfs.etl.go.jp
光と生物の境界領域の研究(微小生物のレーザー散乱，光による膜電位測定そしてX線による生物観測)に従事。