

新技術紹介

X線光電子顕微鏡法(XPEEM)

眞田則明、田口雅美

アルバック・ファイ (株)、茅ヶ崎市円蔵 370

e-mail : nsanada@phi.com, mtaguchi@phi.com

(2002年2月5日 受付 ; 2002年2月14日 掲載決定)

最近注目を集めている X 線光電子顕微鏡法(XPEEM)を紹介する。市販の XPEEM 装置は、22nm という極めて微小な空間分解能と 0.5eV のエネルギー分解能を示し、実時間の観察ができるという特徴を持つ。現状の XPEEM の装置と応用例を紹介し、実用分析への課題を検討する。

X-ray Photoelectron Emission Microscopy (XPEEM)

N. Sanada and M. Taguchi

ULVAC-PHI, Inc., 370 Enzo, Chigasaki 253-0084, Japan.

(Received February 5, 2002; accepted for publication February 14, 2002)

X-ray Photoelectron Emission Microscopy (XPEEM) is reviewed as a recent new surface analysis technique. The commercial instrument demonstrates with 22nm spatial resolution and 0.5eV energy resolution. The instrumentation and some of the application are briefly overviewed and practical usage is also discussed.

1. はじめに

近年、半導体素子をはじめとする機能材料サイズの微小化に伴い、デバイス作製工程の計測制御や故障解析に支障をきたす事例が増えている。微小領域の分析には、電子ビームをナノプローブに用いる表面分析法が適していることがよく知られている。たとえばオージェ電子分光法は 8nm 程度の空間分解能を有しており、微小部分の元素分析が可能である[1]。しかし、有機・生体材料を非破壊的に観察する場合には、光をプローブとする計測手法が望ましい。

光をプローブとする表面分析法としては、XPS (X-ray photoelectron spectroscopy; X線光電子分光法) が代表的であるが、従来の XPS は微小領域測定が困難であるという欠点を持っていた。そのため、XPS 測定の微小領域化が盛んに行われ[2]、現在では、市販装置で 8 μm ϕ 程度の微小領域でのスペクトル測定

が可能となっている[3]。更なる XPS の空間分解能を向上させる方法としては、2つの手法が上げられる。一つは、X線をマイクロビーム化して照射し、光電子を通常の電子分光器で測定する方法であり[4]、もう一つは、フラットな X線を照射して光電子を拡大投影して分析する方法[5]である。

X線をマイクロビーム化するタイプでは、微小領域測定のデータとして、0.1 μm のスポットサイズが報告されている[6]。また、光電子を拡大して投影するタイプでは、原理的に X線をマイクロビーム化するタイプを上回る可能性があると考えられてきた[7]ものの、実際には 3~10 μm の空間分解能にとどまっていた。

これに対し、22nm という極めて微小な空間分解能を達成して最近大きな注目を集めている表面測定技術に、XPEEM(X-ray Photoelectron Emission Microscopy; X線光電子顕微鏡法)がある。XPEEM の特徴は、実時間の表

面観察ができる点である。また、この装置で 0.5eV のエネルギー分解能で微小領域の XPS スペクトルを測定することも可能である。

XPEEM の原型となる測定手法は、PEEM (Photoelectron Emission Microscopy; 光電子顕微鏡法) である[8]。PEEM は紫外光をプローブとして試料から放出された光電子をレンズで拡大投影し、画像化する手法である。PEEM の空間分解能は 10nm 以下に達するが、PEEM では光電子の運動エネルギー分析はできない。典型的な PEEM の画像のコントラストは、試料の仕事関数の変化である[8]。

PEEM の励起光源にエネルギー可変のシンクロトロン光源を利用した測定法を X-PEEM と呼ぶことがあり (XPEEM と呼ばれることもある) [9,10]、像コントラストは X 線吸収端の構造に基づくものである。X-PEEM は、主として微小領域の XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure、または NEXAFS: Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) の情報を得る手法である[11]。その応用としては、C 1s 吸収端の情報を得た磁気ディスク摺動痕の化学状態[12]、ポリマー表面の観察[13]、Si 2p 吸収端の情報を得たシリコンの酸化状態の面分布測定[14]、Fe K 吸収端を利用した鉄断面の微小領域 EXAFS 測定[15]などが行われている。

一方、1996 年末にイタリアのシンクロトロン放射光施設・ELETTRA のアンジュレータ・ビームラインにおいてエネルギーアナライザを備えた XPEEM 装置が設置されてから、XPS と同等の情報が得られるスペクトロマイクروسコピーとして注目を集めるようになった。この手法は SPELEEM、SPEEM などとも呼ばれるが、最近では、エネルギーフィルタを備えた PEEM 装置の意味に XPEEM が使われるケースが増えている[5,16]。

本稿では、世界最高レベルの性能をもつ、Elmitec 社[17]の XPEEM 装置から得られる情報を解説し、その実用分析応用への課題を検討する。

2. 装置

XPEEM 装置は、エネルギーフィルタを備えた PEEM で、エネルギー分別された光電子イメージや、

スペクトロスコピックな情報が得られる。Figure 1 に XPEEM 装置の概観を示す。スペック性能は、空間分解能 25nm、エネルギー分解能 0.5eV である。

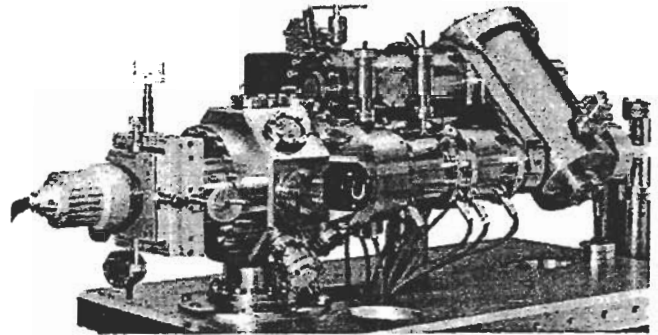


Fig.1 Photograph of a commercial XPEEM instrument.

Fig. 2 に、XPEEM 光学系の概略を示す。XPEEM 装置で重要な要素は、低速電子を取り込むカソードレンズ系とエネルギーイメージングフィルタを含んだレンズ系である。

試料表面から放出された光電子は、試料表面とカソードレンズ間で、18keV まで加速され、放出位置の情報とエネルギーの情報を持ったまま、磁場型三極レンズからなるカソードレンズ系に取り込まれる。二次電子の画像情報を得るだけの PEEM 装置の場合には、この二次電子をスクリーン上に拡大投影するだけであったが、エネルギー分析を行う XPEEM の場合は、トランスファーレンズおよび集光レンズ系で、エネルギーフィルタの入り口直前の集光面に電子を収束させる。阻止電位を印加されてパスイメージングモードで減速した電子は、180 度静電エネルギーフィルタ内で、その速度に応じて偏向軌道の分散を起し、ある一定のエネルギーの電子だけをフィルタの出口付近の分散面に形成することができる。この分散面にスリットを設け、フィルタの軌道中心に集まる電子だけを取り込んで拡大投影することにより、ある特定のエネルギーの光電子からなるイメージを得ることができる (スペクトロスコピック・イメージングモード)。したがって、阻止電位を少しずつ変えながら、同様な測定を続けることにより、電子エネルギーの異なった画像データが集められる。さらに、得られた複数の画像データ上にて、特定の点あるいは領域の強度を各画像が対応するエネルギーに対してプロットすれば、XPS と同様のスペクトルデータが得られる。また、フィルタのエネルギー

分散面のスリットを開き、分散面上の電子をそのままスクリーンに投影することにより、光電子スペクトルを直接得ることもできる(エネルギー分散イメージングモードあるいはアンスキャンモード)。後者の測定モードは、阻止電位を掃引する必要がない。スペクトロスコーピック・イメージングモードは、数十nmレベルの空間分解能のケミカルイメージングとスペクトルの情報が同時に得られる点が特徴である。

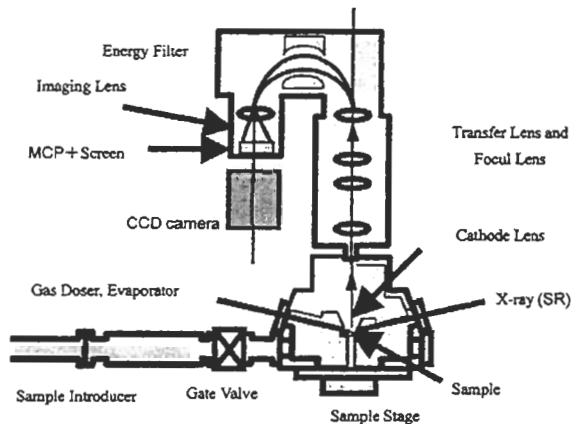


Fig. 2 Schematic of the XPEEM instrument.

3. XPEEMの空間分解能とエネルギー分解能

W(110)表面に約700Kの温度でAgの3次元アイランドを成長させた試料表面のXPEEM像(スペクトロスコーピック・イメージングモード)をFig.3に示した[18]。画像は、65eVのX線(イタリア、ELETTRA放射光施設のアンジュレータービームラインBL6.2)照射による、二次電子の強度を用いて得たXPEEM像である。また、この時のエネルギーフィルタの分解能は1eV以下に設定してある。このXPEEM像には、三次元的に成長して(111)面を形成したフラットなAgのアイランドと、その周囲のAgの単原子層との間に、明瞭なコントラストが現れている。

XPEEMの空間分解能を評価するために、この三次元アイランドのエッジ部の光電子強度をプロットしたものを、Fig.3に示す。エッジでの強度変化が、シャープなエッジがGaussianで広がっているものと仮定すると、空間分解能22nm以下が得られた。これは、われわれの知る限り、現在報告されているXPEEMの最高空間分解能である。

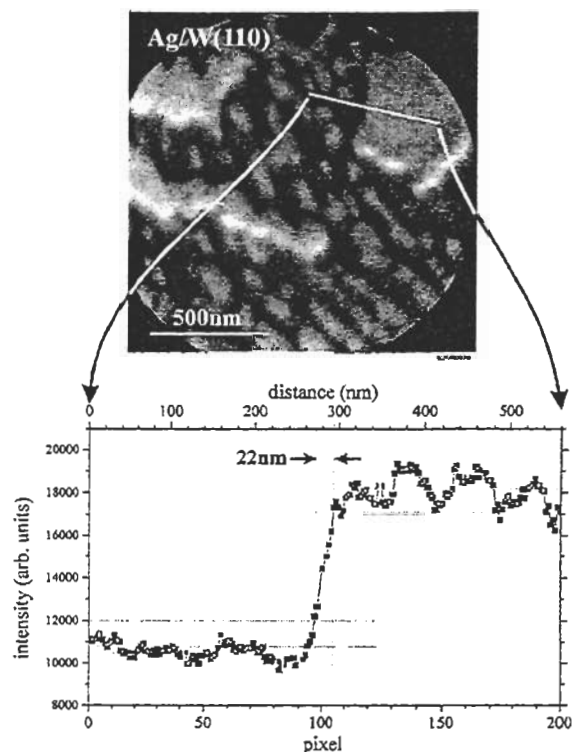


Fig.3 XPEEM image of Ag islands deposited on W(110) at a photon energy of 65 eV. The line analysis gives a spatial resolution of 22nm[18].

次に、W(110)単結晶表面に鉛(Pb)を蒸着し、3次元アイランドを成長させた試料表面のXPEEM像をFig.4に示す。照射X線のエネルギーは、65eVで、Pbの5d軌道(ダブルレット)の内殻電子が励起され、それぞれ5d_{3/2} 43eVおよび5d_{5/2} 45.5eV(運動エネルギー)の光電子として放出される。スペクトル測定は、40枚の画像データをイメージングフィルタのリターディング電位を0.1-0.2eVステップずつ変化させて取り込んだ。これらの画像データ上の2点(Pbの3次元アイランド上、およびPbの単原子膜上の、領域の大きさは共に0.25μm²)のXPSスペクトルもFig.4に示す。このデータのPb 5d_{5/2}ピーク(45.5eV)の半値全幅からエネルギー分解能値0.5eVが得られた(このときの空間分解能は約70nm)。

両領域のピーク強度差は30%あり、それぞれのPbの量の違いがあることを示しており、Pb強度が小さい領域は一原子層程度、強度が大きい領域はPbがフラットなアイランドを形成していると考えられる。後者のPb 5dスペクトルは前者のPb 5dスペクトルに対してそれぞれ0.15eVのエネルギーシフトを示しているが、これは、Pb単原子層が下地のW原子と化学結合した状態を反映した化学シフトとして理解できる。

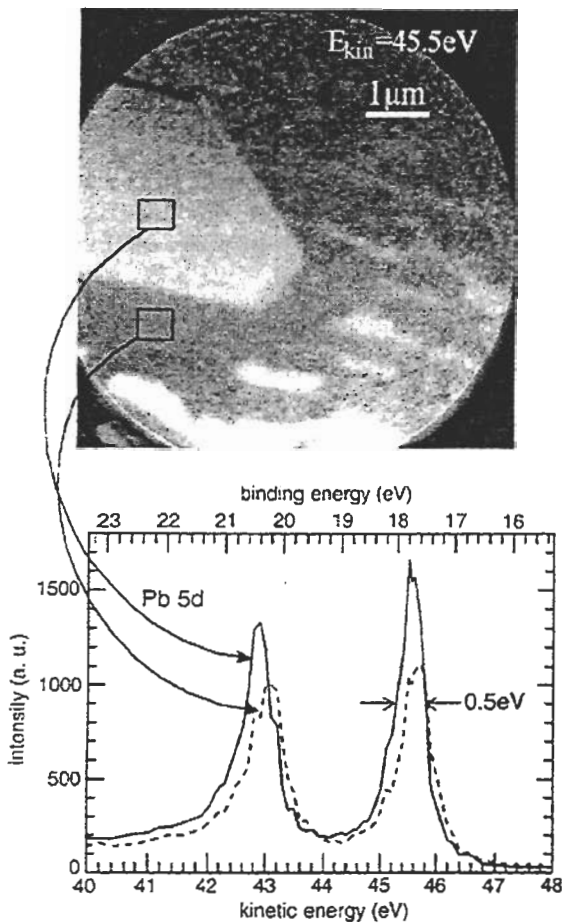


Fig.4 XPEEM image of a W(110) surface with a flat one-monolayer of Pb deposited on it and overlying flat three-dimensional islands of additional Pb. With an exciting photon energy of 65 eV, it is possible to resolve a small chemical shift of 0.15 eV in the Pb 5d lines between these two morphologies with a simultaneous lateral resolution of about 70 nm[18].

4. XPEEM による測定例

[1 $\bar{1}$ 0]方向に4°傾斜させてカットしたSi(001)清浄表面を800°Cに加熱しながらAuを0.6原子層蒸着し、その後、急冷した試料表面をXPEEMで測定した例をFig. 5に示す[19]。このSi(001)清浄表面は4nmおきのダブルステップが並んだテラス構造となっているが、800°CでAuを蒸着することによって表面モフォロジーが変化し、サブミクロンレベルで(001)テラス面と、(119)ファセット面が交代する構造に変化する[20]・21。Si(2p)およびAu(4f_{7/2})の結合エネルギーに相当したXPEEM像は、互いに反転したコントラストとして測定されている(Fig. 5)。Si表面にAuが蒸着されると表面の再構成が生じることはすでに以前の研究から知られている[22]が、このように反転した像が得られたことから、Auの存在によって成長したテラ

スと、バンチングしたステップの存在が明らかになった。テラス面およびファセット面でのAu(4f_{7/2})スペクトル強度を比較すると、40%以上の強度差が見られる。この強度差はAuの被覆量の差を示すものであり、テラスにはAuがより多く存在し、ステップではAuが欠乏していることを示している。また、実時間観察から、Si基板表面に形成された4nmおきのステップ構造(XPEEMでは観察できない)が、Au蒸着により誘発された表面再構成により、バンチングを引き起こし、テラス面とファセット面が形成されることが確認された。この測定例の様に、現状のXPS装置では得られない高い空間分解能の情報がXPEEMにより測定可能になることが示されている。

なお、XPEEMイメージの測定は1画像に対して数秒積算して測定している。また、Fig.5に示したXPSスペクトルは、さまざまなエネルギーで測定したXPEEMイメージを合成して抽出しており、実際にスペクトルを得るには数時間を要している[19]。

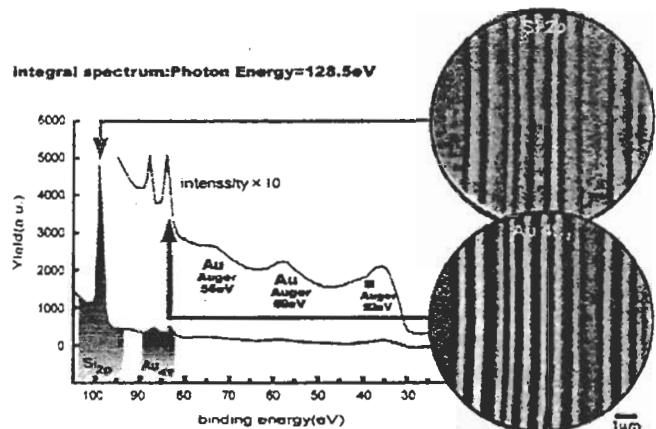


Fig. 5 XPS spectrum, Si 2p and Au 4f_{7/2} XPEEM images after the Au deposition was interrupted and the sample was quenched to room temperature. The photon energy used was 128.5 eV and the kinetic energies corresponds to the images were indicated in the XPS spectra shown as an inset. The field of view is 12 μm.

5. 展望

現在のところ、XPEEMに用いられているX線源はアンジュレータを備えた第三世代シンクロトロン例しかない。国内でいくつか計画されている第三世代軟X線シンクロトロンの建設が推進されることが、XPEEMの応用が広く利用されるためにぜひとも必要である。また、将来においては、新しい強力軟X線源

[23,24]との組み合わせにより XPEEM / XPS の応用範囲が広がっていくこと[25,26,27,28,29]が期待される。

一方、近い将来に実験室レベルで XPEEM を測定できる可能性はあるだろうか。アンジュレータを組み合わせたシンクロトロン放射光の強度を既存の X 線源と直接比較することは難しいが、XPS 程度のエネルギー分解能を想定した場合、シンクロトロン放射光の強度は既存の特性 X 線源と比べてさほど強いわけではない。しかしながら、Yeh らの光イオン化断面積の計算[30]によれば、132.3eV (Y MC)の Si 2pXPS の光イオン化断面積は、4.892Mb (1Mb は 10^{-22}m^2)であり、これは、Al K α による光イオン化断面積 0.011Mb より 2 桁以上高い。これは、同程度の X 線フラックスを想定する限り、既存の X 線源を用いた XPS が空間分解能と感度の点で XPEEM に並ぶのは難しい場合があることを示している。

今回は XPEEM の現状と課題を簡単に紹介した。今後の応用例の増加により、機能材料研究の最前線にその威力が発揮されることを期待したい。

参考文献

- [1] D. H. Narum, J. Vac. Sci. Technol., B 11, 2487 (1993).
 [2] G. A. Garwood, Jr., "The Handbook of Surface Imaging and Visualization", Ed: A. T. Hubbard, pp. 687-704 (CRC press, Boca Raton, 1995).
 [3] P. E. Larson, and M. A. Kelly, J. Vac. Sci. Technol., A 16, 3483 (1998).
 [4] G. Meister and A. Goldmann, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom, 84, 1 (1997).
 [5] E. Bauer, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom, 114/116, 975 (2001).
 [6] 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. DeStasio and G. Margaritondo, Surf. Sci, 287/288, 1046 (1993).
 [7] 尾嶋正治, 高輝度放射光がめざす戦略的応用研究, pp.87-102 (WORDS, 東京 1998).
 [8] E. Bauer, Ultramicroscopy 36, 52 (1991).
 [9] M. E. Kordesch, "The Handbook of Surface Imaging and Visualization", Ed: A. T. Hubbard, pp. 581-596 (CRC press, Boca Raton, 1995).
 [10] A. L. Robinson, "Soft X-ray Spectromicroscopy" (University of California, Berkeley, 1997).
 [11] J. Stöhr and S. Anders, IBM J. Res. Develop., 44, 535 (2000).
 [12] S. Anders, T. Stämmler, W. Fong, D. B. Bogy, C. S. Bhatia, and J. Stöhr, J. Vac. Sci. Technol. A 17, 2731 (1999).
 [13] H. Ade, D. A. Winesett, A. P. Smith, S. Anders, T. Stämmler, C. Heske, D. Slep, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, and J. Stöhr, Appl. Phys. Lett. 73, 3775 (1998).
 [14] G. R. Harp, Z. L. Han, and B. P. Tonner, J. Vac. Sci. Technol. A 8, 2566 (1990).
 [15] Y. Hwu, W. L. Tsai, B. Lai, J. H. Je, G. H. Fecher, M. Bertoro, G. Margaritondo, Surf. Sci., 480, 188 (2001).
 [16] E. M. Gaigneaux, K. Fukui, and Y. Iwasawa, Thin Solid Films, 374, 1 (2000).
 [17] <http://www.elmitec-gmbh.com>.
 [18] Th. Schmidt, S. Heun, J. Slezak, J. Diaz, K. C. Prince, C. Lilienkamp, and E. Bauer, Surf. Rev. Lett., 5, 1287 (1998).
 [19] F. -J. Meyer zu Heringdorf, R. Hild, P. Zahl, Th. Schmidt, B. Ressel, S. Heun, E. Bauer and M. Horn-von Hoegen, Surf. Sci., 480, 103 (2001); *ibid*, 496, 151 (2002).
 [20] 箕田弘喜, 表面科学, 20, 31 (1999).
 [21] F. -J. Meyer zu Heringdorf, D. Kähler, M. Horn-von Hoegen, Th. Schmidt, E. Bauer, M. Copel, and H. Minoda, Surf. Rev. Lett., 5, 1167 (1998).
 [22] V. G. Lifshits, A. A. Saradin, and Z. V. Zotov, "Surface Phases on Silicon" (Wiley, Chichester, 1994).
 [23] 望月孝晏, 表面科学, 20, 140 (1999).
 [24] M. Hentschel, R. Kienberger, Ch. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz, Nature, 414, 509 (2001).
 [25] G. Schönhense, A. Oelsner, O. Schmidt, G. H. Fecher, V. Mergel, O. Jagutzki and H. Schmidt-Böcking, Surf. Sci., 480, 180 (2001).
 [26] 岩本隆, 原田高宏, 森久祐司, 南雲雄三, 藤田真, 林茂樹, 表面科学, 22, 601 (2001).
 [27] 大知涉之, 藤本俊幸, 東康久, 小島勇夫, 第 21 回表面科学講演大会, 3B11 (2001).
 [28] H. Ade, W. Yang, S. L. English, J. Hartman, R. F. Davis, R. J. Nemanich, V. N. Litvinenko, I. V. Pinayev, Y. Wu, and J. M. J. Maday, Surf. Rev. Lett., 5, 1257 (1998).
 [29] 富江敏尚, 近藤洋行, 清水秀明, 表面科学 20, 148 (1999).
 [30] J. J. Yeh and I. Lindau, Atomic Data Nuclear Data Tables, 32, 1 (1985).