最近の表面・界面の 構造解析技術

多様な表面解析技術の中から、特に光電子分光法について最新の技術を紹介する。光電子分光法は非常に有用な状態解析法の一つであるが、微小部 (100 μm 以下) の解析が困難という問題を有していた。30 μm 以下さらには 10 μm 以下の分解能でイメージ観察とスペクトル解析が可能な技術が生まれ、PESM および XPMS と名付けられた装置が実現しつつある。

副島 啓義

Hiroyoshi Soezima

(株) 島津製作所

表面分析あるいは表面解析はその目的も方法も多くのものが認知され、必需の位置を占めている。しかしこの言葉は目的を表わしたものであって方法を具体的に表わしたものではないので、具体的に記述するとすればその方法・名称は非常に多様であり、比較的大きな分類でも数 10 種類、少し細かく記述すれば優に 200 を越えている。そして、より高感度で、より高分解能で (空間分解能もスペクトル分解能も)、より定量的に、より精度良く解析したい、他方、より低コストで、より容易に実施したいという要求の中で、それぞれの手法が進歩し新しい手法が生まれている。限られた紙面の中でこれらを網羅しようとするれば散漫になり過ぎるであろうから話題を絞ることにする。解析の目的・内容を整理すれば、①形状観察 ②成分分析 ③構造解析である。構造解析の定義については必ずしも明確ではないが、原子配列・原子状態・電子状態は少なくとも含まれる。表面 (特に極表面)・界面・微小部の構造解析は、材料の薄層化・多層化・微小化・高密度化・高機能化が進む中で、その重要性を一段と増している。にもかかわらず解析能力の方は①や②に比べて見劣りするというのが現状である。なぜか。答えは単純で、難しいからである。極表面や微小部の構造解析はどうやったらよいかという原理面とその原理を実現する装置構造がともに難しいからである。しかし、それでもここ数年の間にいろいろな提案があり、具体的な方法と装置が姿を見せてきた。これらのうちのいくつかは日本で開発が進んでいることも喜ばしいことである。本稿ではいくつかの手法の簡単な記述と特に光電子分光の新しい技術について紹介を行う。

1. 表面・微小部の構造解析のための、ひとつの共通した考え方

①角度分解：入射電磁波や入射粒子がどの方向から入射し、どの方向に信号が出るかは、回折現象・ブロック効果・シャドウ効果として原子配列に強く影響を受ける。したがって角度は有力な情報である。

②大きい立体角：スペクトルの詳細解析、微量物の解析には信号強度が重要であることはいうまでもない。このためには入射強度を大きくするか検出効率を高める必要がある。後者のためには検出立体角を大きくするのも有効である。なぜなら通常の装置では発生信号のごく一部 (1% 以下の場合も珍しくない) しか検出器に到着していないからである。①と②は原理・構成が逆であるので目的によって使い分けることになる。

2. いくつかの事例

最近開発されたものあるいは開発が進んでいるものには例えば、①球面鏡アナライザ、② CAICISS、③走査 μRHEED 、④光電子分光顕微鏡、などがある。①、②、③はすでにいくつかの報告が出ているので説明は行わないが、ごく簡単にはつぎのとおりである。

副島啓義 (株) 島津製作所
計測本部・部長/KRATOS
Group Plc (Barton Dock Road
Urmston Manchester, M312-
LD England U.K.) 取締役。
1963 年神戸大理学部卒。1963
年島津製作所入社。1979 年阪
大工博。専門は表面分析方法・
機器。＜趣味＞スケッチ、音楽
プレイ、修理、料理

図 1
磁界と光電子の動き

(a) 磁界がない場合

(b) 強磁界がある場合

① Spherical Mirror Analyzer あるいはサリズ SARIEES, Simultaneous Angle Resolve Ion and Electron Energy Analyzer とともに、試料から発生した荷電粒子の、原理上 180 度すべての、実用的にも 120 度程度の全方位検出を同時に可能にするものである。任意のエネルギー粒子のみの発生角度分布がリアルタイムでスクリーン上に写し出される。また角度分離をしないで利用すると数百倍も明るいアナライザとして動作する。今後多方面での利用が期待されている^{1)~5)}。

②同軸型直衝突イオン散乱分光：Coaxial Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy, カイシスと読む。試料最表面の一層あるいは数層の原子配置の立体構造を明快に定量的に解明する。定量的構造解析の最も進んだ期待される方法の一つである^{6)~10)}。

③RHEED (高速反射電子回折；Reflection High-Energy Electron Diffraction) はすでに良く知られている手法で、また良く利用されている。しかし微小部の解析は不可能であった。走査 μ RHEED は名前のとおり微小部 (μm 領域) の解析を可能にしたもので、単に微小部の回折パターンのみならず結晶方位や結晶回転の分布像も得られる^{11)~15)}。これら①②③はすべて日本で考案・開発されている。

3. 光電子分光顕微鏡

X 線光電子分光 (XPS, ESCA) や紫外線光電子分光 (UPS) が表面の状態解析—特に電子状態—に大変重要な役割を果たしていることはいうまでもないが、微小部の解析は非常に困難であった。100 μm 程度の領域の分光分析、10 μm 程度の分解能の光電子像観察はすでに商品レベルで出現しており大きな進歩である。しかし本格的なマイクロアナリシスのためには、10 μm オーダさらには 1 μm オーダの分解能を有し、かつ、十分な強度とエネルギー分解能の光電子スペクトルが得られる装置の出現が待たれる。この実現のために注目される技術がいくつかある。① Beam-

son による「超伝導磁場を用いた拡大」、② Turner による「Image Band Pass Filter (IBPF)」, ③ Walker による「Snorkel Lens」, ④ Page による「Imaging Spherical Mirror Analyzer (ISMA)」などである。①の最初の報告は 1980 年であり、②は 1986 年であって新しくはない。しかし当時は実用的装置を実現する工業技術上の問題などにより、上記目的を達成するには至らなかった。最近になって①と②が組み合わせられて画期的装置が生まれつつある。③によってすでに 30 μm イメージング ESCA が実現した。③と④が組み合わせられて 10 μm イメージング ESCA もいづれ実現するであろう。

3-1. PESM

Photoelectron Spectro Microscopy^{16)~21)}

3-1-1. 強磁界による光電子像の拡大投影

試料面から発生する光電子はさまざまな角度成分とエネルギー成分をもっている。光電子に感ずるスクリーンを単に試料面に近づけても試料像は写らない。この様子を示したのが図 1 の (a) である。ここで、試料を強い磁界の中に置き、試料面と磁界がほぼ垂直になるようにする。光電子の運動方向成分には磁界に対して直角と平行成分があり、直角成分により光電子は磁力線から離れようとするが、常に磁界とこの離れようとする方向の両者に直角な力を受け (フレミングの左手の法則)、磁力線の周りの回転運動を始める。他方、磁界に平行成分により光電子は試料面から離れていく。この様子を示したのが図 1 の (b) である。

図 1 の (b) で非常に重要なのは、試料面から発生した光電子は横方向 (試料の面方向) にはほとんど動かず、試料の異なった場所から発生した光電子は互いの面方向の位置関係を変えずに試料から離れていくことである。そして磁束が段々ひろくにつれ光電子も互いの位置関係を段々ひろいていく。つまり拡大した磁束の中にスクリーンを置けば試料面の光電子像が拡大投影されることになる。

図 2 Image Band Pass Filter の原理

図 3 光電子分光顕微鏡の構成

3-1-2. IBPF

図 2 に示すのが原理図である。Electron Mirror と書かれているのがあるエネルギー以下の電子のみを反射して次段へおくつまり Low-pass である。これらの複数の Low-pass と High-pass filter により任意のエネルギーバンドの電子が取り出される。さらにこれらの filter 群が電場磁場の中に置かれることにより、軌道偏向形のアナライザーとしても作用する。例えば、入り口から入って来た電子が L1 に向かうとき、あるエネルギーより高すぎても低すぎても L1 には到達しない。このようにして非常にエネルギー分解能の高いアナライザーとして機能する。

3-1-3. 装置構成

図 1 (b) の強磁場と図 2 のエネルギーアナライザを組み合わせると、光電子分光顕微鏡が実現する。図 3 に主要な構成要素の配置を示す。ただし光源 (X 線や紫外線) は示していない。試料から発生した光電子は超伝導コイルが作る強磁場によって、その相対位置を拡大しながら IBPF に到達する。IBPF は周りには別のコイルが配置されておりこのコイルによって IBPF の中に均一な平行磁場を作っている。IBPF によって特定のエネルギーのみがセレクトされてスクリーン (検出器) に向かう。IBPF とスクリーンの間にはさらに別のコイルが作る拡大磁場があり、拡大光電子像がスクリーンに投影される。

この PESM は原理上、光電子エネルギーが小さいほど、磁場が強いほど位置分解能が良くなる。装置が

理想的に作られたとすると計算上は次の性能となる。エネルギー分解能はおおよそ $E/\Delta E \approx 1000$ である。

磁場の強さを 7 Tesla, 信号検出の立体角を 20 度とすると、光電子のエネルギー 3 eV, 30 eV, 300 eV に対して、位置分解能はそれぞれ 0.3 μm , 1 μm , 3 μm になる。また、比較的エネルギーの高い 1000 eV の電子を大きな立体角 60 度で検出すると 15 μm に、小さいエネルギー 0.3 eV の電子を 6 度で検出すると 30 nm になる。

3-2. XPMS

(X-ray Photoelectron Micro-Spectroscopy)

3-2-1. Snorkel レンズと電気的走査²²⁾

試料の下方に Snorkel レンズと名付けられた磁場レンズを設置する。このレンズにより試料から発生した光電子は試料上方のスクリーンに拡大実像を結ぶ。このスクリーンの一部に穴を開けておけば、試料の特定部分の信号のみがエネルギーアナライザと検出器へ向い微小部分分析が実現する。従来から試料上方に静電レンズを設けて同様のことが行われてきたが、70 μm 程度が実用的限界であった。主な理由は信号強度が極端に小さくなってしまいうからである。Snorkel レンズがこの問題を解決し 30 μm 以下の微小部に対して実用分析が可能になった。30 μm での強度を従来と比べることは無理であるが (従来は不可能なため値が無い) 70 μm では 20~30 倍である。さらに電気的走査による光電子像も得られるようになった。レンズとエネルギーアナライザの間に走査電極を設け、これによ

(a) メッシュマスクにより CF_2 結合のまま
(b) イオン照射によりグラファイト化している
(データはクレイトス社 Street 氏の好意による)

図4 Ar イオン照射した PVDF のカーボン光電子像

り光電子を2次元走査することにより、走査に同期して試料上の微小点からの信号が順次検出され二次元走査像が得られる。操作感覚はEPMAのX線像と同様である。なお、これらの技術を折り込んだ装置はすでに商品として発売された。

図4は、PVDF (Poly Vinyl Difluoride) 表面をメッシュでマスクし、4 keV Ar イオンを照射した後の光電子像である。 CF_2 結合していたカーボンが照射によりグラファイト化している。

3-2-2. イメージング球面鏡アナライザ: ISMA²³⁾

試料表面の拡大光電子像を静的に得る試みはいろいろ行われており(3-1項もそうであるが)、その多くは静電レンズによる結像形である。しかし、イメージ化することと高エネルギー分解能でスペクトル解析することは矛盾することがいくつかあり、信号強度が弱くスペクトル解析能力が乏しかった。同芯3球面のアナライザ ISMA がこの問題を大幅に改善した。大・中・小3半球から成るこのアナライザは中半球がグリッドになっており、信号は小半球と中半球の間から入る。イメージの場合の信号はグリッドを通り抜けて、中半球と大半球により中エネルギー分解能で得られ、高エネルギー分解能でスペクトルは小半球と中半球により、通常の静電半球アナライザと同様に得られる。この ISMA と Snorkel レンズを組み合わせることによりリアルタイムのイメージングと高感度スペクトル解析が同一視野に対して実現することとなった。

簡単過ぎる記述になってしまったが、高分子材料の解析により特に有用な XPS (ESCA) を中心に、本格的なマイクロアナライザとして機能する最新の技術を紹介した。今後画期的なアプリケーションが進むことを願ってやまない。

文 献

- 1) H. Daimon: *Rev. Sci. Instrum.*, **59**, 545 (1988)
- 2) 大門 寛, 井野正三: *真空*, **31**, 954 (1988)
- 3) H. Daimon, S. Ino: *R.S.I.*, **61**, 57 (1990)
- 4) H. Daimon, S. Ino: *Proc. IVC-11/ICSS-7 in Cologne* (1989)
- 5) 大門 寛, 加藤 勲, 銭谷福男, 副島啓義: *島津評論*, **47**, 5 (1990)
- 6) M. Katayama, E. Nomura, N. Kanekama, H. Soejima, M. Aono: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B33**, 857 (1988)
- 7) 青野正和: *応用物理*, **55**, 377 (1986)
- 8) 青野正和, 片山光浩: *応用物理*, **57**, 1686 (1988)
- 9) 青野正和, 片山光浩: *表面科学*, **10**, 676 (1989)
- 10) 林 茂樹, 丸井隆雄, 寺本 晃, 谷口純一, 梶川鉄夫, 副島啓義, 野村英一, 片山光浩, 青野正和: *島津評論*, **47**, 11 (1990)
- 11) 坪内和夫, 益 一哉, 田中正則, 大見忠弘, 御子柴宣夫, 林 茂樹, 丸井隆雄, 寺本 晃, 梶川鉄夫, 副島啓義: *島津科学計測ジャーナル*, **1**, 2, 50 (1989)
- 12) K. Tsubouchi, K. Masu, M. Tanaka, Y. Hiura, T. Ohmi, N. Mikoshiba, S. Hayashi, T. Marui, A. Teramoto, T. Kajikawa, H. Soejima: *Extended Abstracts 21st Conf. Solid State Devices and Materials*, 217 (1989)
- 13) K. Tsubouchi, K. Masu, M. Tanaka, Y. Hiura, T. Ohmi, N. Mikoshiba, S. Hayashi, T. Marui, A. Teramoto, T. Kajikawa, H. Soejima: *Japan. Jour. Appl. Phys.*, **28**, L2075 (1989)
- 14) 丸井隆雄, 林 茂樹, 寺本 晃, 梶川鉄夫, 副島啓義, 坪内和夫, 益 一哉, 田中正則, 樋浦洋平, 大見忠弘, 御子柴宣夫: *日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会第62回研究会資料*, No.703 (1989)
- 15) 坪内和夫, 益 一哉, 田中正則, 樋浦洋平, 大見忠弘, 御子柴宣夫, 丸井隆雄, 林 茂樹, 寺本 晃, 梶川鉄夫, 副島啓義: *島津評論*, **47**, 23 (1990)
- 16) G. Beamson, H.Q. Porter, D.W. Turner: *J. Phys.*, **E13**, 64 (1980)
- 17) G. Beamson, H.Q. Porter, D.W. Turner: *Nature*, **290**, 556 (1981)
- 18) D.W. Turner, I.R. Plummer, H.Q. Porter: *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **483**, 354 (1986)
- 19) D.W. Turner, I.R. Plummer, H.Q. Porter: *Rev. Sci. Instrum.*, **1988**, 59, 45
- 20) D.W. Turner: *Chemistry in Britain Aug.*, 797 (1987)
- 21) 副島啓義: *応物スクールテキスト 1991 春期*
- 22) A.R. Walker: UK 特許 GB8609740, USA および日本申請中
- 23) S.C. Page: UK 特許 GB2244369A, USA および日本申請中