



光ビームプラットフォーム X線光電子分光ラウンドロビン実験(2020-2)

岡岡 武文¹, 安野 聡², 陰地 宏^{1,3}, 柴田 佳孝¹, 上原 康¹, 渡辺 義夫¹

¹ 科学技術交流財団, ² 高輝度光科学研究センター, ³ 名古屋大学

キーワード: 光電子分光, HAXPES, 有効減衰長さ, 相対感度係数, 光ビームプラットフォーム

1. 背景と研究目的

硬 X 線光電子分光 (hard X-ray photoelectron spectroscopy; HAXPES) は、通常の軟 X 線を用いる実験室系 XPS と比較して分析深さが大きいので、多層構造を有する半導体デバイスや、二次電池・触媒材料の評価に広く利用されている。HAXPES をより実用的な分析手法にするためには、定量分析に必要な相対感度係数のデータベース構築と有効減衰長さの実測データ拡充が課題となっている。これに関し、光ビームプラットフォーム事業では、Aichi SR (BL6N1) と SPring-8 (BL46XU) が連携し、3 – 10 keV の励起 X 線エネルギーを用いた標準試料の HAXPES 測定実験を進めている[1-6]。これまでに Pt, SiO₂, TiO₂ における有効減衰長さ解析のためのデータ取得を進めてきたが、今回は Al₂O₃ 膜でのデータを追加するための測定を行った。また、相対感度係数データの拡充を目的として主に酸化物試料の測定も併せて行った。詳細な解析は今後進めるが、ここでは得られたスペクトルデータの一例を報告する。

2. 実験内容

測定試料を Table 1 にまとめた。有効減衰長さ解析用の試料は Si 基板上に薄膜を堆積させた構造の Al₂O₃ / InGaZnO / Si である。InGaZnO 膜厚を 200 nm で固定し、Al₂O₃ 膜厚を 0 – 200 nm の範囲で変えたものを準備した。一方、相対感度係数解析用の試料は SrO / KB, ZrO / KB, CeO₂ / KB, GeO₂ / KB, RuO / KB, SrTiO₃ である(“/KB”はケッチェンブラック(KB)との混合を意味する)。粉末状で帯電の恐れがあるものについては、これまでの実験[1-6]と同様に KB と混合した。前回の実験[7]で試みたように、アルミパンの底部に少量のカーボンテープを予め貼り付けておき、混合粉末をこのテープごとハンドプレスにて成形した。これにより試料搬送中の振動等による試料剥がれを回避することができた。

Table 1. 測定試料リスト(“/KB”を付記した試料は帯電対策としてケッチェンブラックを混合)

試料	測定領域	試料形状, 備考
Au	Au 4f	板状 (較正標準)
Al ₂ O ₃ / GaZnO / Si	wide, Al 1s, Al 2s, In 3p, In 3d, In 4s, Ga 2s, Ga 3s, Ga 3p, Ga 3d, Zn 2s, Zn 2p, Zn 3s	Al ₂ O ₃ 膜厚: 2.5, 5.0, 7.5, 200 nm, InGaZnO 膜厚: 200 nm
InGaZnO / Si	wide, In 3d	InGaZnO 膜厚: 200 nm
SrO / KB	wide, Sr 2s, Sr 2p, Sr 3d, O 1s	粉末, アルミパンで成形
ZrO / KB	wide, Zr 2s, Zr 2p, Zr 3d, O 1s	粉末, アルミパンで成形
CeO ₂ / KB	wide, Ce 3d, O 1s	粉末, アルミパンで成形
GeO ₂ / KB	wide, Ge 2s, Ge 2p, Ge 3d, O 1s	粉末, アルミパンで成形
RuO / KB	wide, Ru 3s, Ru 3p, Ru 3d, O 1s	粉末, アルミパンで成形
SrTiO ₃	wide, Sr 2s, Sr 2p, Sr 3d, Ti 2s, Ti 2p, O 1s	板状 (単結晶)
MoS ₂	wide, Mo 2p, Mo 3d, S 1s, S 2s	薄片*

*MoS₂ 結晶母材をピンセットで分割し薄片化したものを観察室に導入

励起光としては、蓄積リングの常伝導偏向電磁石から放射される白色光を、Ni コート Si ベンドシリンドリカルミラーにより集光と高次光除去を行った後、Si(111) の二結晶分光器で単色化した X 線を用いた。ミラーのベンド

は、通常の集光条件から弱めることで二結晶分光器への入射光を平行に近付ける「高エネルギー分解能モード」条件にした。X線エネルギーは 3 keV とし、X線の試料への入射角を 55°(直入射が 0°), 光電子の脱出角 (take-off angle; TOA) を 90°(直出射)とした。光電子の検出には静電半球型電子分光器 (SPECS PHOIBOS 150 CCD)を用いた。分析器のパスエネルギーを wide 測定では 50 eV, 各内殻準位の測定では 20 eV とし、分析器のスリット条件は 7 mm × 25 mm curved とした。測定は室温で行い、測定中の真空度は 10⁻⁷ Pa 台であった。

3. 結果および考察

結果の一例として、有効減衰長さを見積もるために測定した Al₂O₃ / InGaZnO / Si 試料の Ga 2p_{3/2} のスペクトルを Fig. 1(a)に示す。上部被膜である Al₂O₃ の膜厚をパラメータとし、4本のスペクトルを重ねて表示した。なお、バックグラウンド処理はしていない。Al₂O₃ 膜厚が 0 nm ("w/o Al₂O₃")から 7.5 nm まで増加するのに伴い、ピーク強度が減衰している。膜厚 200 nm では InGaZnO からの信号は検出されなかった。スペクトル面積は Al₂O₃ 膜厚の増加に伴い指数関数的に減少する傾向を示している。また、前回までのラウンドロビン実験で得られた他の上部被膜材料 (SiO₂, TiO₂) の場合と比較した Ga 2p_{3/2} スペクトルを Fig. 1(b)に示す。上部被膜の厚さは 7.5 nm で揃えてある。バックグラウンド処理はしていないが、信号強度は各測定の前を取得した Au 標準試料の Au 4f_{7/2} スペクトル強度で規格化している。スペクトル強度の大きい順に SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ となっており、この傾向は TPP2M モデル式から計算される IMFP 値の大小順と合っている。定量的な検討を今後進めていく予定である。

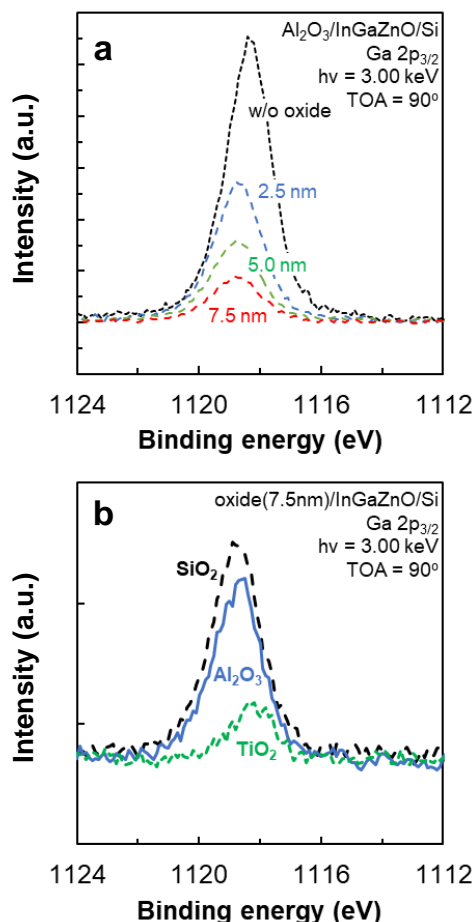


Fig. 1 (a) Al₂O₃/InGaZnO/Si 試料における Ga 2p_{3/2} スペクトルの Al₂O₃ 膜厚依存性, (b) Ga 2p_{3/2} スペクトルの上部被膜材料(膜厚 7.5 nm)依存性

4. 参考文献

1. AichiSR 2016 年度公共等利用成果報告書 201606007.
2. AichiSR 2017 年度公共等利用成果報告書 201703013, 201706108.
3. 平成 30 年度 SPring-8 放射光施設横断産業利用課題・一般課題(産業分野)実施報告書 2018A1965.
4. AichiSR 2018 年度公共等利用成果報告書 201803040, 201806087.
5. AichiSR 2019 年度公共等利用成果報告書 201902011, 201906030.
6. Surf Interface Anal. 2020; 1–6. (<https://doi.org/10.1002/sia.6855>).
7. AichiSR 2020 年度公共等利用成果報告書 202002077.