

# BL47XU 光電子分光・マイクロCT

BL47XUは標準アンジュレータを光源とし、液体窒素冷却二結晶分光器を用いた単色X線ビームラインである。主として硬X線光電子分光とマイクロCTの二つの手法を用いた利用実験に供されている。

## 1. 硬X線光電子分光

BL47XUの硬X線光電子分光 (Hard X-ray Photoemission Spectroscopy : HAXPES) 装置は、バルク敏感性を生かし、埋込まれた界面における化学結合状態の非破壊観測を目的とした実験ステーションである。本年度も本特徴を十分に活かしたユーザー利用が活発に行われ、円滑に支援が行われた。特に産業利用におけるHAXPESは前年度からBL46XUでもユーザー利用展開されるに至り、新規ユーザーの増大など大きな広がりを見せている。また12条課題としてJSTによる支援を受けた研究（2005-2009年度、3次元化学状態走査硬X線光電子顕微鏡装置の開発：研究代表者 小林啓介（NIMSビームステーション長））が行われた。本報告では、本年度までに実施した測定技術開発について示す。

## 1-1 開発の概要

空間分解能1  $\mu\text{m}$ の集光X線を利用した微小領域計測および、さらなるハイスループット、角度分散情報の総取得を可能にする硬X線光電子分光法の測定技術開発を行っている。また利用展開を広げるだけでなく、本開発装置を利用した角度分解型光電子計測を通じ、新たな現象を探索することを目的としている。

カークパトリック・バエズ (Kirkpatrick-Baez: K-B) 配置型集光ミラーを用いた集光X線を利用した研究ではデバイス上に作製された微細パターン（反応する電極、基板を井戸化することにより高集積化を図るSi-LSI多層薄膜等）の走査計測法を開発してきた。また角度分解型光電子測定を利用した研究では、光電子の脱出角依存を利用した深さ方向計測を一度に行う広い捕集立体角を持った広角対物レンズ装置の開発を行ってきた。開発した広角対物レンズとK-B集光X線技術を組み合わせ、試料を2次元走査する事により微細パターンをもつ試料の測定角度を変えずに分析し、深さ方向の化学状態分布を取り込んだ3次元化学結合状態マッピングが可能となる<sup>[1-1]</sup>。図1-1に広角対物レンズとK-Bミラーを総合的に組み合わせ、評価実験を行った際の全体写真と概要図を示す。

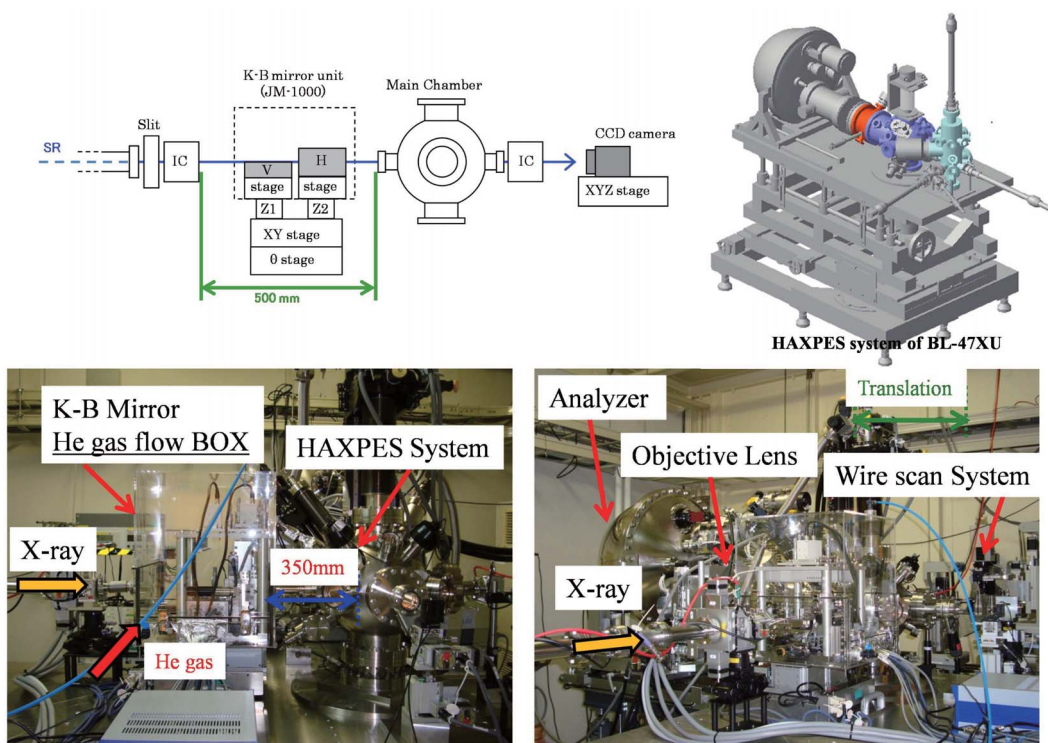


図1-1 広角対物レンズとK-Bミラーを総合的に組み合わせたハッチ内全体写真と概要図

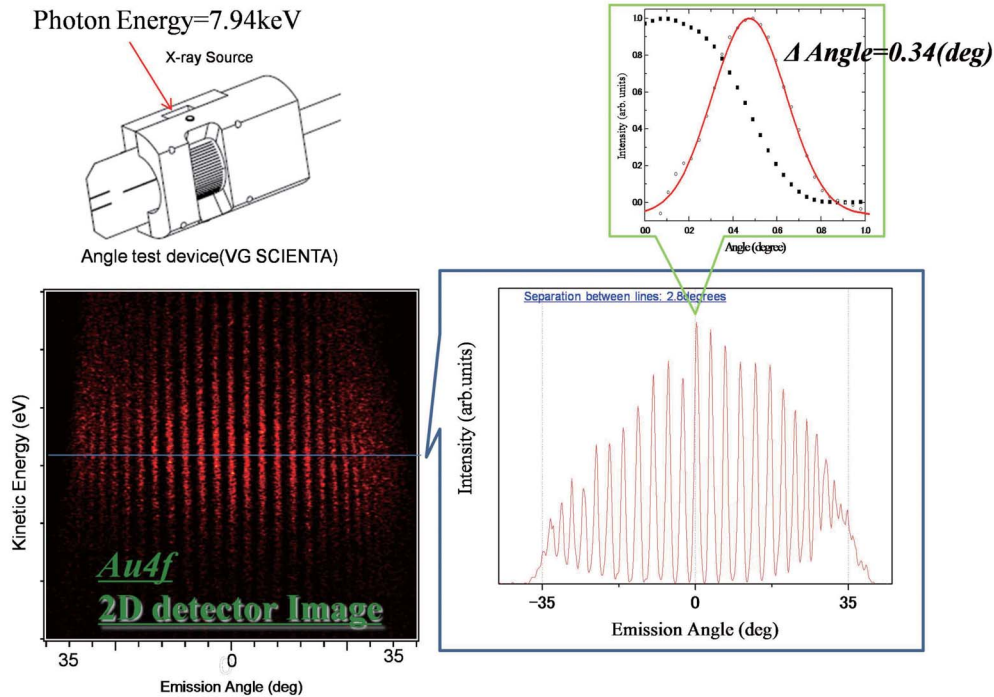


図1-2 角度分散の評価結果。角度分散評価スリットを通した2D detector image図

### 1-2 広角対物レンズの開発

広角対物レンズの開発では既設の光電子分光アナライザー（VG SCIENTA社製 R-4000、捕集立体角 $\pm 7^\circ$ ）の前段部に $60^\circ$ 以上の広い捕集立体角を持った広角対物レンズを設置し、さらなるハイスループット化を実現するとともにアナライザーを回転させることなく角度分散の情報を取得する。広角対物レンズの特徴は捕集立体角 $\pm 35^\circ$ でWorking Distance (WD)が10 mmと非常に小さい点にある。また回転楕円形状メッシュを採用し、多段球面メッシュを用いた場合に発生する透過光電子の捕集強度の減少をおさえている点が特徴として挙げられる<sup>[1-2]</sup>。この回転楕円形状メッシュの形状誤差・変化およびWDが球面収差に大きく影響することが分かり、球面収差に起因するエネルギー分解能の劣化を小さくする調整を行った結果、従来よりも光電子捕集強度が2倍程度向上したことを確認した。図1-2に角度分散を評価した結果を示す。この結果から、 $\pm 35^\circ$ の総捕集立体角が実現していることを確認し、角度分解能を $0.34^\circ$ と評価した。この評価結果は脱出角依存性から深さ方向の化学状態分布を知る上で重要な情報である。

HfO<sub>2</sub> (4 nm)/SiO<sub>2</sub> (1 nm)/Si試料に対して、Si酸化成分の光電子放出角依存（TOA）について測定した結果から、試料角度は $50^\circ$ と一定に保ったまま、TOAが $75^\circ$ から $25^\circ$ までの角度を一度に観測できることが分かった。Si 1s基板ピークで強度を規格化した結果から、表面近傍に酸化膜成分の顕著な増加を確認でき、試料角度を変えずに放出角度・深さ情報を一度に取得、観測するに到った。各内殻準位で抽出した各成分強度の角度依存性を図1-3に示す。こ

の結果から放出角度ごとのSiO<sub>2</sub>膜厚に関して定量評価を行ったところ、平均膜厚が1.0 nmとHRBSで検証した膜厚と一致し、試料角における捕集効率の違いを気にすることなく高精度での試料膜厚の定量評価が可能となったことが分かった（図1-3、表参照）。また一度に多量の角度分散情報を取り込めることから、データ解析が複雑となることが問題である。これを解消し、測定中でも解析を行えるように深さ分析の自動システム構築を行っている。

### 1-3 K-B配置ミラー集光調整システムの導入

K-Bミラーの導入は1  $\mu\text{m}$ ～サブミクロンのビームサイズを達成することを目標としている。焦点距離が350 mmのミラー作製を本年度に実現し、HAXPES装置から伝わる真空排気による振動の軽減と配置空間干渉を解消するため、HAXPES架台と分離させたK-Bミラーシステム架台を新たに開発した。この結果、焦点位置で垂直 $0.98 \mu\text{m}$ ×水平 $1.0 \mu\text{m}$ 程度の集光スポットを実現した。K-Bミラー受光面積制限により放射光のフラックスが通常の1/5程度に減少する（ミラー長=100 mm、glancing angle=3 mrad）が、上記開発した広角対物レンズと組み合わせることで、光電子捕集効率の増大効果により、どちらの構成要素も用いない通常の光電子捕集強度に比べ0.4倍程度の減少に抑えられることを見出した。これにより効率良く光電子捕集が行えることが分かった。光強度減少については大気圧部（1.5 m程度）の見直しとK-Bシステム全体をHeガスフローすることを検討し、約1.6倍の強度増加を達成している（図1-1、写真参照）。本K-Bミラーシステムは2010年度から供用を

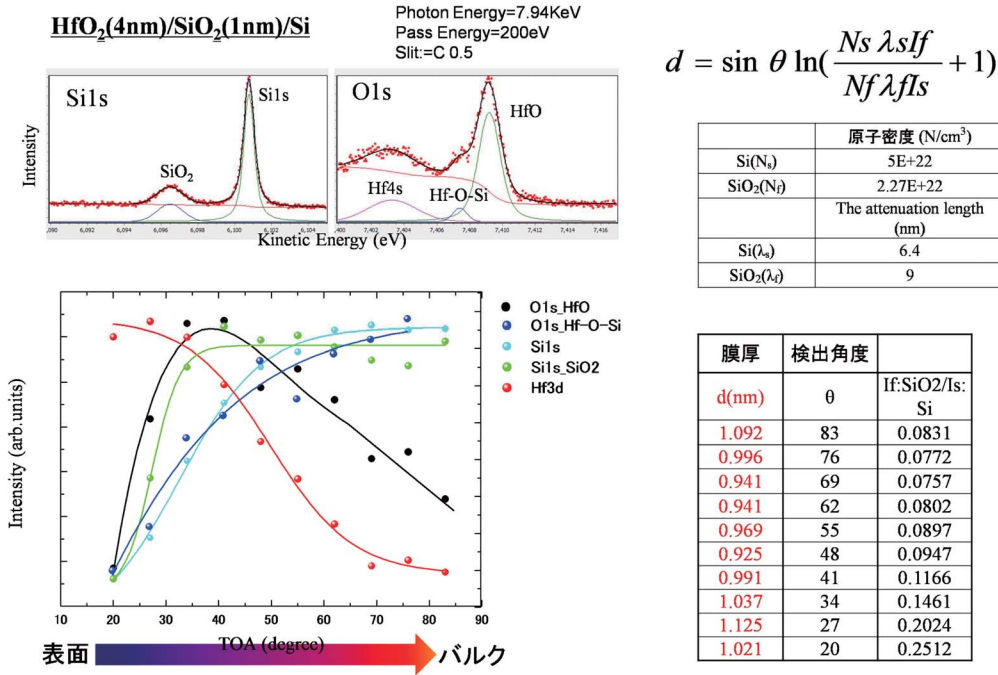


図1-3 多層膜試料HfO<sub>2</sub> (4 nm)/SiO<sub>2</sub> (1 nm)/Siの抽出した各成分強度の角度依存性とSiO<sub>2</sub>膜厚定量評価結果 (表)。HRBSで検証した膜厚と一致し、高精度での試料膜厚の定量評価が可能となった。

開始する予定である。

これらの開発により、半導体界面における電荷トラップ密度の深さプロファイルを分析し、電荷トラップを抑制するプロセス設計指針に貢献できる。また本開発した技術は適応が広く、電極/絶縁体、電極/強相関酸化物、有機物/金属などのデバイス界面構造を分析、およびそれを制御した新構造素子の提案に貢献できるものと期待される。

参考文献

- [1-1] K. Kobayashi et al.: Nuclear Instrument and Methods in Physics Research A **601** (2009) 32-47.
- [1-2] H. Matsuda et al.: Physical Review E **71** (2005) 066503.

利用研究促進部門 応用分光物性グループ  
材料電子状態解析チーム  
池永 英司、室 隆桂之

2. マイクロCT

本ビームラインではマイクロビームによる走査型顕微鏡、μ-回折、μ-XAFS、投影型マイクロCT、さらにより高分解能を目指したX線結像顕微鏡トモグラフィー等の利用実験が行われている。本ビームラインの結像顕微鏡はフレネルゾーンプレート (FZP) を対物レンズとした光学系である。結像顕微鏡では空間分解能を規定するのは対物レンズだけではなく、照明光学系によって結像特性が大きく変化する。FZP対物レンズでは結像に寄与する一次回折光だけでなく、ゼロ次や高次、負次数回折が同時に存在するた

め、単純な照明系では結像顕微鏡として機能しない。

FZP対物レンズ顕微鏡で可能な照明系としては、off-axis 平行光照明と臨界照明が多く使われている。Off-axis照明の問題点は、視野内でoptical transfer functionが大きく変化するることである。辺縁部では強いエッジ強調偽像が現れることもあって、吸収コントラストトモグラフィーには適していない。臨界照明は多くの第二世代放射光軟X線結像顕微鏡で使われているが、低エミッタンス光源と組み合わせた場合、視野が非常に狭くなる問題があり、実用的ではない。低エミッタンス光源に適した照明系としてはNiemannらによって開発されBESSY-IIの軟X線結像顕微鏡で使われている回転ミラー光学系によるHollow-cone照明が知られている<sup>[2-1]</sup>。我々のグループでもこの回転ミラー照明系を開発したが、装置の複雑さと調整の難しさから、BL47XUのような多目的ビームラインでは実用的でない判断せざるを得なかった。そこで回転ミラーに代わる照明系として、等間隔回折格子を組み合わせたsector condenser zone plate (sector-CZP) を開発して、BL47XUの硬X線結像顕微鏡に利用している<sup>[2-2]</sup>。このsector-CZPは回転ミラー照明と同様にケーラー照明と等価な照明光学系となり、均一な視野が得られている。しかしながら、巨視的には均一な視野であるが、コヒーレンスが良いSPring-8のアンジュレータ光源では微視的にはスペckルノイズが強く、スペckルを打ち消すための拡散板が必要であった<sup>[2-2]</sup>。拡散板の使用はビーム強度の損失だけでなく、迷光の原因となるので望ましくない。そこで、sector-CZPにおける光学特性を保ちつつスペckルノイズを除去して均一な視野を得るため



に、sector-CZPを光軸回りに回転させる照明系を開発した。

図2-1に回転コンデンサー照明を組み込んだ結像顕微鏡光学系の構成を示す。結晶分光器により単色化されたビームはビームラインの全反射ミラーにより高次光を除去して結像顕微鏡装置に導入される。この全反射ミラーにはビーム断面を軸対称に成形する役割もある。光源の特性により、実験ステーション位置では水平1 mmに対し、垂直ビームサイズは0.5 mm程度である。全反射ミラーを弾性bend機構により凸円筒面形状にすることよりビーム断面を垂直方向に拡大し、実験ステーション最上流で約1 mm×1 mmのビーム断面に成形し、直径1 mmのCZPを用いた軸対称照明を可能としている。

CZP回転機構は図2-1に示すように、He封入したチェン

バー内にCZPを固定し、チェンバー全体を回転ステージで光軸回りに回転させる構造である。CZPをHe雰囲気中で用いるのは放射線損傷の低減のためである。回転ステージはステッピングモーター駆動により最大3回転/秒の任意速度の定速回転が可能である。安定な視野を得るためには、露光時間とCZPの回転を同期させる必要がある。露光時間内に整数倍の回転をする条件が理想的であるが、CT計測のような連続測定では、露光時間が1回転の時間より短い場合でも1フレーム毎に1回転の条件を満たせばほとんど同等の安定性が得られている。

図2-2に回転sector-CZPをによる結像顕微鏡像の一例を示す。Sector-CZPは周期長400 nm、内接円直径1 mmの八角形であり、ゾーン材料はタンタル1.6 μm厚である。CZPの一次

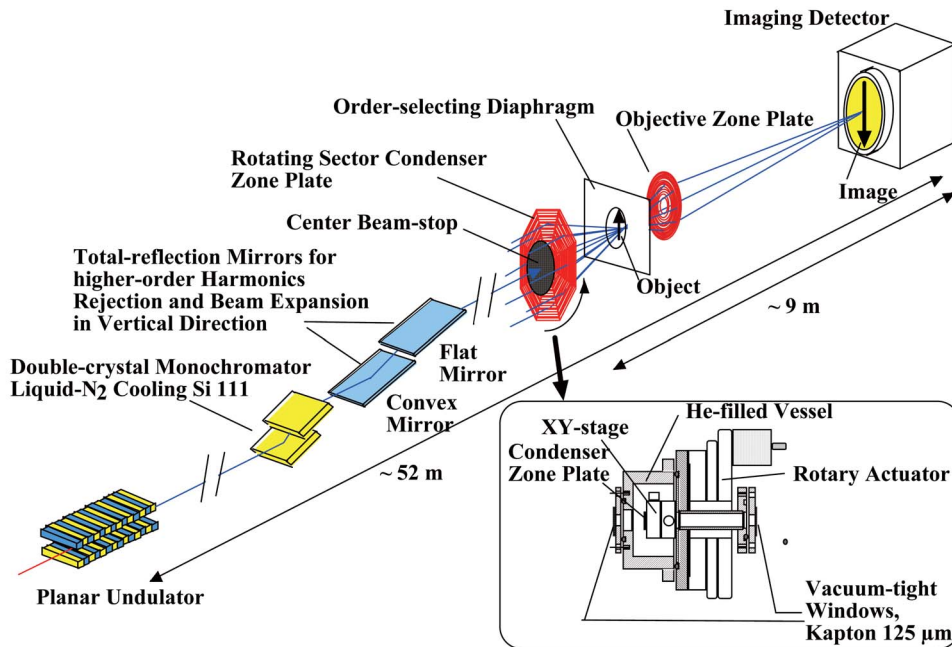


図2-1 回転コンデンサー照明系を用いたBL47XUにおける結像顕微鏡/マイクロCTの装置構成

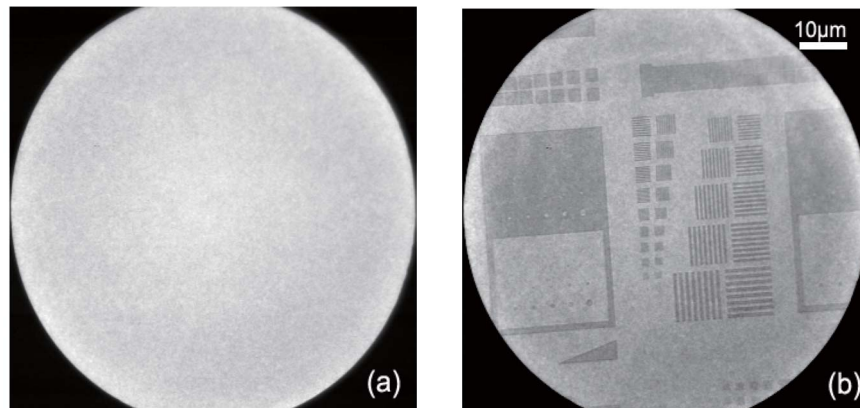


図2-2 回転多角形コンデンサーゾーンプレート照明系を用いたX線結像顕微鏡像。(a) 試料の無いflat-field image、(b) 分解能評価用テストパターンの画像。(b)の画像はflat-field補正を行っていない像である。X線エネルギー：8 keV。露光時間：1秒。コンデンサー回転速度：1回転/秒。

回折のみを取り出すため、センターストップ(直径0.5 mmのハンダ球)と試料直前のダイヤフラム(直径100  $\mu\text{m}$ )を使用している。対物レンズは直径155  $\mu\text{m}$ 、最外線幅100 nm、8 keVでの焦点距離100 mmであり、ゾーン材料はタンタル1  $\mu\text{m}$ 厚である。8 keVでのX線光学系の倍率は約70倍である。検出器はシンチレータスクリーンと冷却CCDカメラ(浜松ホトニクス、C4880-41S)をリレーレンズで結合した可視光変換型CCD検出器であり、最終的な顕微鏡像の画素サイズはX線エネルギー8 keVで48 nmであった。図に示すように殆どムラのない均一な視野が得られており、分解能評価用テストパターン(Ta 0.5  $\mu\text{m}$ 厚)の画像ではflat-field補正を行うことなく十分な精度の画像が得られている。Blank imageに僅かに残っている不均一性は、検出器であるビームモニタ(AA20)の蛍光面(P43, powder screen 厚さ10  $\mu\text{m}$ )の粒状性に起因するものと考えられる。

#### 参考文献

- [2-1] B. Niemann, P. Guttman, D. Hambach, G. Schneider, D. Weiss and G. Schmahl : AIP CP**507** (2000) 440.  
[2-2] Akihisa Takeuchi, Kentaro Uesugi and Yoshio Suzuki, Journal of Physics: Conference Series **186** (2009) 012020.

利用研究促進部門 バイオ・ソフトマテリアルグループ  
鈴木 芳生、竹内 晃久  
上杉 健太郎、星野 真人