

固体中からの電子放出時にサブナノ領域の深さにおける相互作用の評価

鈴木 峰晴^a, 荻原 俊弥^a, 北田 隆行^a, 安藤 洋^a, 田中彰博^b, 眞田 則明^b, 木村昌弘^c,
VLAICU Aurel Mihai^d, 吉川 英樹^d, 福島 整^d, 田沼 繁夫^d

^aNTTアドバンステクノロジー、^bアルバック・ファイ、^cスプリングエイトサービス、
^d独立行政法人物質・材料研究機構

背景

ナノテクノロジー分野においては、キャラクター化が従来に増して一層重要な役割を果たしている。その際、平面方向の空間分解能を期待して、透過電子顕微鏡やプローブ顕微鏡が用いられている。しかし、深さ方向でのナノ領域検出の観点からは、透過電子顕微鏡は試料厚さの数 10 nm の平均情報を与え、プローブ顕微鏡は最表層のみである。一方、電子分光法は平面方向の空間分解能はひくいものの、深さ方向の検出深さは、検出電子の運動エネルギーの関数としての平均自由行程で決まり、数 nm 程度が典型的な領域である。

光電子分光法による深さ数 nm 領域の定量的分析では、これまで着実に定式化が進められてきており、一次近似的にはほぼ完成し、より精度を高める段階に入っていると考えられてきた。しかし最近、金属系と酸化物系を比較することで、電子が固体中から真空中に放出される際の表面励起現象がかなりの割合で光電子強度に影響することが分かってきた[1]。

この現象は、励起光のエネルギーが固定された通常の光電子分光法では、他のパラメータに組み込まれてしまい、とらえられない。しかし、エネルギー可変である放射光を用いることでエネルギー依存性が明らかにでき、従来の関数に新たな変数が必要であることが初めて結論できる。今回、SPring8 の高輝度光を利用することで広範囲のエネルギー依存性を測定でき、高エ研 PF での低エネルギー領域の実験結果とよい連続性を有する結果をえることができた。

実験

試料は Si(100) 基板で、(a) 表面汚染層および酸化膜を化学的処理で除去した清浄表面試料、(b) 同基板上で厚さ 100 nm に熱酸化した試料の 2 個を用意した。実験は、SPring-8 BL15XU に設置されている角度分解光電子分光装置 (DAPHNIA) で、励起エネルギーは 2300 eV から

4850 eV の間で変化させた。

表面励起現象は、両試料の測定条件をできる限り一致させ、曖昧さをもったパラメータを同一にすることで明らかにすることができる。そこで、装置の幾何学的配置、スペクトル測定条件を固定した。放射光のゆらぎを無視可能かどうかを常にモニタしつつ、2 個の試料を交互に測定した。

結果と考察

一般的に、光電子強度は

$$I = I_0 \Delta\Omega \sigma_x W(\theta, \beta) S N \lambda \cos \alpha. \quad (1)$$

と表される。ここで、 I_0 は励起光の光子束、 $\Delta\Omega$ は検出装置の検出立体角、 σ_x は対象元素 x のイオン化断面積、 $W(\theta, \beta)$ は弾性散乱効果を考慮した光電子の放出角度依存性、 S は実効的な検出面積、 N は対象元素の原子密度、 λ は光電子の非弾性平均自由行程、 α は光電子検出角度である。前述したように、式中のすべてのパラメータを明確に定義することはできないので、一般的には未知試料および標準試料からのスペクトル強度の比をとることで、不確定なパラメータを消去する手法がとられる[2]。

代表的なスペクトルを図 1 に示す。光電子の検出角度は 55 度に固定され、放出角度依存性が最も弱い条件となっている。また、各励起エネルギーでのスペクトル強度は、金属成分側がほぼ一定に高さになるように規格化した。図から明らかなように、励起光 200 eV では酸化膜からの強度の方が強いが、励起エネルギーが高くなるに連れ、酸化膜からの強度が相対的に弱くなっていることが分かる。

清浄表面と酸化膜からのスペクトル強度の比をとると、式(1)では σ_x 、 N 、 $Q(E)$ のみが残る。なお、 $Q(E)$ はエネルギー依存性のある弾性散乱効果を表している。図 2 には、図 1 に示したスペクトルから Shirley 法によりバックグラウン

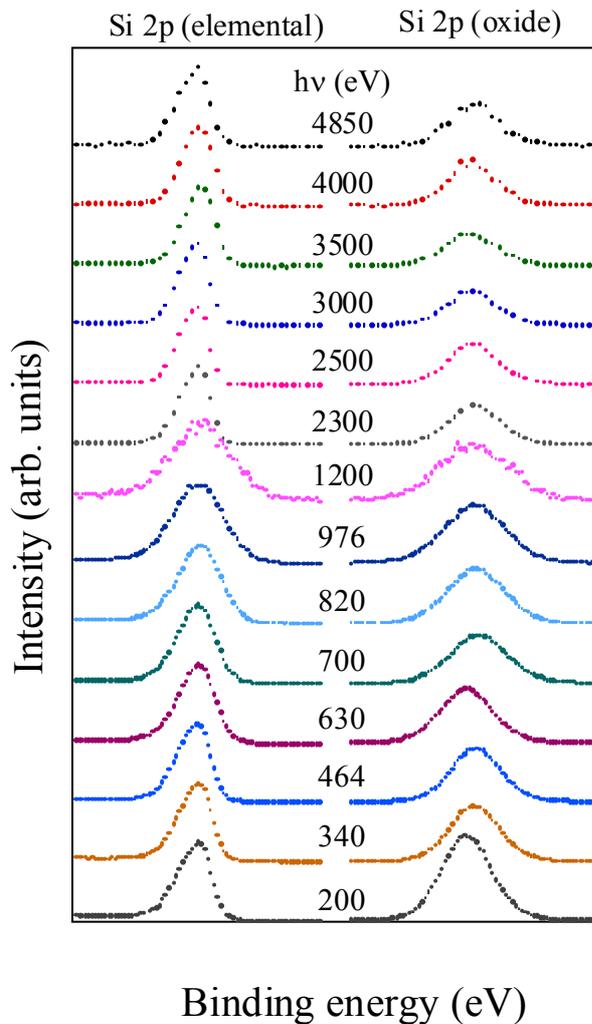


図1
Si 2p スペクトル。各励起光エネルギーに対応して左側が清浄表面、右側が酸化膜表面から得られたもの。励起エネルギー1200 eV 以下は高エ研 PF BL-13C、2300 eV 以上が SPring8 BL-15XU で測定された。

ドを除去した後に面積から求めた強度比をプロットした。

図1から予想されるように、光電子の運動エネルギーが低い時には酸化膜からの強度が大きく、エネルギーが高くなるにつれ比も増大し、1000 eV 以上ではほぼ一定となる。PF の結果と SPring8 の結果は完全には連続となっていないが、概括的議論には十分な傾向を示している。

式(1)から比として消去可能な項を除くと、

$$\frac{I(Si^{el})}{I(Si^{ox})} = \frac{\sigma^{el}(E) Q^{el}(E) N^{el} P^{el}(E)}{\sigma^{ox}(E) Q^{ox}(E) N^{ox} P^{ox}(E)} \quad (2)$$

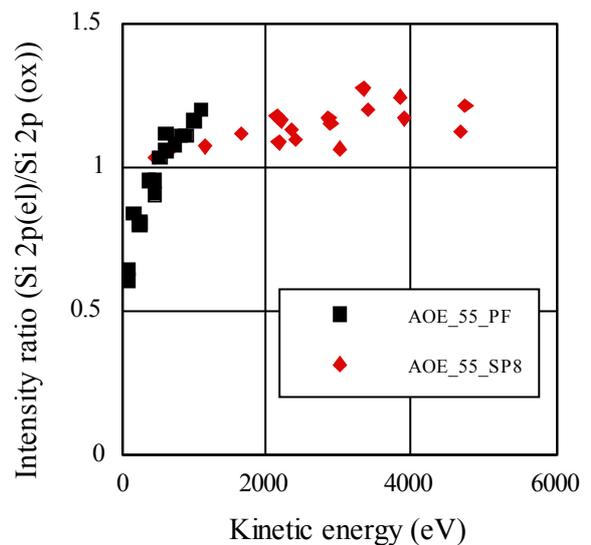


図2
Si 2p スペクトルの相対強度 ($I(\text{elemental}) / I(\text{oxide})$)。低エネルギー領域は高エ研 PF、高エネルギー領域は SPring8 での結果。

となる。ここで、 $P(E)$ として式(1)のパラメータでは説明できない要素を表す項を新たに導入した。

式(2)では、原子密度 N にはエネルギー依存はない。また、 σ_x は金属系と酸化物で正確には異なっているが、同一スペクトル線が酸化状態によって、大きく変化し、しかも強度比が逆転(“1”を横切る)するとは考え難い。すると、式(2)では、 $Q(E)$ 、 $P(E)$ の項のみが残ることになる。しかし、弾性散乱効果では図2に示す大きな傾向を説明しきれず[3]、式(1)に付加した $P(E)$ 項を無視できなくなる。

現状では最終的に結論するには至っていないが、付加項を与える最も大きな要因は、金属系で強く生じる表面励起効果だと考えられる。詳細は、低エネルギー側の損失ピークの解析、他の材料系との比較、理論的考察を進めることで明らかになるであろう。また、本解析法は、酸化物中に孤立した金属ドット等の定量的解釈にも役立つことが期待できる。

参考文献

- [1] 鈴木、田沼、C. J. Powell、第21回表面科学講演大会、早稲田大学 (2001)。
- [2] 例えば、「X線光電子分光法」6.1章、表面科学会編、丸善 (1998)。
- [3] 田沼、鈴木、C. J. Powell、第21回表面科学講演大会、早稲田大学 (2001)。