

最表面原子層を分析する光電子分光装置 EUPS の開発

— レーザー生成プラズマ光源の実用化技術開発と EUPSが見せる材料最表面の魅力 —

富江 敏尚^{1, 2*}、石塚 知明²

レーザープラズマ光源の最有望応用技術として極端紫外光励起光電子分光法、EUPS、の原理を考案してから、4半世紀が過ぎた。最表面原子層の超微量汚染の検出、バンド曲がり、表面のキャリア密度の評価、導電率の評価等、他の手法では困難な分析がEUPSで可能になっており、触媒活性との良い相関が得られるなど、材料の有用な分析手段になっている。ユーザーの課題解決のために生まれた分析法が多く、ユーザーによりEUPSが高度化されたと言える。EUPSの着想に至るまでの経緯、実用装置にするための要素技術の選定と構成、従来の光電子分光にはない新たな分析法を可能にしたのはEUPSのどのような特徴によるか、などを記述した。

キーワード: レーザー生成プラズマ、EUPS、飛行時間法、最表面原子層、バンド曲がり、キャリア密度、二次電子

Development of EUPS for analyzing electronic states of topmost atomic layer

—Materialization of laser-produced plasma source application and EUPS observed fascinating surface—

Toshihisa TOMIE^{1,2*} and Tomoaki ISHITSUKA²

A quarter century has passed since the principle of EUPS (extreme UV excited photoelectron spectroscopy) was invented as the most promising application of a laser-produced plasma source. EUPS enables analysis of electronic states of the topmost atomic layer, band bending of semiconductors, estimation of carrier density, and evaluation of electrical conductivity from secondary electron signals. These newly emerged analyses provide useful information for developing catalysts, protective insulators and other materials. These new analyses were born when problems needed to be solved were brought in by users. We can say that EUPS was sophisticated by the needs of users. In this paper we describe the historical background leading to the invention of the principle of EUPS, the selection and development of the component technologies those constitute the EUPS system, and the birth processes of novel analyses those emerged.

Keywords: Laser-Produced Plasma, EUPS, time-of-flight, topmost atomic layer, band bending, carrier density, secondary electron

1 はじめに

1.1 光電子分光の新たな応用を切り拓くEUPS

パルスレーザー生成プラズマ (LPP: Laser produced plasma) 光源の応用として、極端紫外光励起光電子分光法、EUPS (EUV excited photoelectron spectroscopy)、を考案^[1]したのが1992年。それ以来四半期にわたって、装置開発および応用分野の開拓を行ってきた。EUPS分析を普及するためユーザーの獲得に努めたが、ユーザーの要求に応える中で、EUPSの潜在能力が引き出され従来の光電子分光法では困難あるいは不可能な種々の分析が可能になっている。EUPSに素晴らしい多くの潜在能力があったことは、原理を考案した者の大きな喜びである。人々の

生活水準を維持発展するために今後開発すべきデバイス・材料は、従来の簡単な改良ではなく、革新的な性能が求められるだろう。EUPSが、技術イノベーションを促進する革新的分析技術の一つになる、と期待できる。

現在、文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム事業^[2]の中の微細構造解析プラットフォームの分析装置の一つとして、図1に示すEUPSシステムを公開し、一般ユーザーの利用に供している。この論文では、EUPSの実用化に至る過程、EUPSの構成、および、EUPSが開拓した新しい分析法について述べる。

1.2で、EUPSの考案に至るまでのLPP応用の研究の歴史の概略を述べ、1.3でLPPの光源としての特徴を述べ

1 中華人民共和国 長春理工大学、2 産業技術総合研究所 ナノエレクトロニクス研究部門 〒305-8568 つくば市梅園1-1-1 中央第2
1. Changchun University of Science and Technology, People's Republic of China No.7089 Weixing Road, Changchun, Jilin 130022, China,
2. Nanoelectronics Research Institute, AIST Tsukuba Central 2, 1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8568, Japan * E-mail: t-tomie@aist.go.jp

る。2章で、LPPを光源とするEUPSを実用装置にするための工夫を述べ、3章で現在の実用機に至るまでのプロトタイプ機の歴史を述べ、4章で現実用機を構成する要素技術の詳細を述べる。5章に、EUPSが開拓してきた新分析法の紹介を行う。

1.2 レーザー生成プラズマ光源の研究の歴史

まず、実用化されているおそらく唯一のLPP応用技術であるEUPSの考案に辿り着くまでの経緯を述べる

パルスレーザーを固体に集光照射すると、熱伝導による冷却が起きる前にエネルギーが注入できるため、超高温状態になる。数百万度も可能である。このような高温状態では、固体は電子と多価イオンからなるプラズマ状態になる。密度が高く温度が高いため、超高圧も得られる。プラズマが高速で吹き出し、その反作用でレーザー照射された固体ターゲットが押され、これは宇宙空間でのロケットの推進力として利用可能である。物質を吹き出す反作用で内部を圧縮して超高密度状態を作り出して核融合を起こそうという、慣性核融合と呼ばれる方式のアイデアは、Maimanによるレーザー発振の報告^[3]以降に現実味を帯びた。1 kJのエネルギーで注入エネルギーと核融合エネルギーが等しくなるブレークイーブンが得られる可能性があるという、1972年のNuckollsらのNature論文^[4]は、世界中に大きな衝撃を与えた。オイルショック直後と言う時代背景もあっただろう、産業技術総合研究所(産総研)の前身の研究所の一つである電子技術総合研究所(電総研)でも3つの研究室がグループを作って慣性核融合に向けた研究が始められた。著者の一人(TT)は、その研究要員として採用され、慣性核融合のための大出力ガラスレーザーシステムの開発に携わった。その発振器であるガラスレーザー発振器の研究を行う中で、共振器内パルス圧縮現象を発見解明した^[5]。これはこの後で登場するフェムト秒レーザー発振の原理の現象である。当初は1 kJ程度のパルスレー

ザーで核融合が可能と言われたが、その後数MJが必要と言うことになった。このような超巨大レーザーを必要とする研究の小研究グループでの継続は難しいと考えた著者は、開発した大出力レーザーを用いるプラズマ応用の研究に方向転換した。

レーザーの登場後間もなくLPPからのkeV X線の発生が確認され^[6]、電気からレーザーへの変換効率を含めてX線管X線源と同程度の変換効率になるとの計算も示された^[7]。これまでに数多くのLPPの高輝度X線源としての利用研究がある。著者も、いくつかの応用研究を試みた。半導体素子の微細化法としてX線等倍露光^[8]が提案され、技術開発はもっぱら放射光を用いて行われたが、LPPも等倍露光用光源の候補とされた。著者が最初に行ったLPP研究が、X線等倍露光光源用としてであった。産業用光源にするには、ほぼ等方的に放射されるX線を捕集するX線反射鏡が必須条件との考察が、短い期間だった著者自身の研究の成果だった。

次に行ったのは、生物の微細構造を見るX線顕微鏡研究であった。生きている環境では、生物は大量の水を含んでいる。4.4 nm(炭素のK吸収端)と2.3 nm(酸素のK吸収端)の間の波長のX線を用いれば、水(酸素)の影響を抑制して、生物の構造を形成する炭素の分布、つまり、生物の構造が見える、と言う意味で、その波長領域は“水の窓”と呼ばれる。電子顕微鏡で生物を観察するためには、水分を除去する処理が必要であるが、“水の窓”X線を用いれば、生きている環境での生物の構造が見える、と言う論理である。強力なX線源である放射光で多くのX線顕微鏡研究が行われている。

LPPがX線顕微鏡用の光源として重要なのは、パルス光源でありかつ超高輝度光源であるからである。X線吸収でX線像を得る時には、空間分解能の4乗に反比例して試料が吸収するエネルギー密度が増大する^[9]。1 μm空間

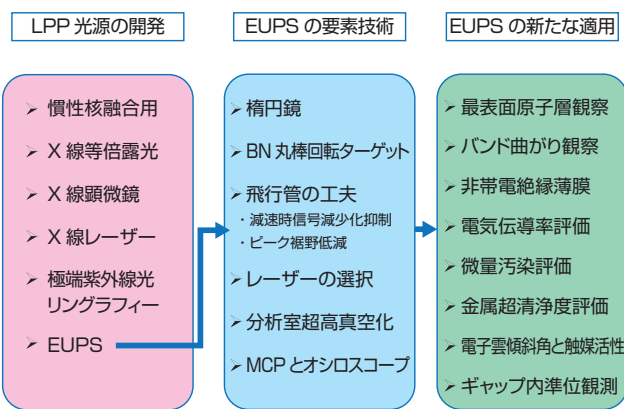


図1 試料分析に公開しているEUPS2号機とEUPS開発の過程、構成、新たな適用

分解能での吸収エネルギー密度は、生物の致死量数 Sv (数 J/kg) 程度になる。つまり、医療診断では分解能を高くし過ぎてはいけない。LPP は、このような超高密度の X 線をナノ秒程度の短パルスで供給可能である。数十 nm の空間分解能では、必要な線量があまりにも高すぎてごく短時間で生物試料が爆発する。著者らは、ステレオ X 線像撮影で、生物試料が 60 ns 程度で蒸発することを示した^[10]。著者らの 0.5 ns のパルス幅の LPP の密着法露光 X 線像に 50 nm 程度の構造が見えた^[11]が、熱衝撃で破壊される前の、真の構造、と言える。

百万度程度の高温でかつ急激に電子状態が変化する LPP では、真空紫外域に反転分布の生成が可能で^{[12][13]}、いわゆる“X 線レーザー”が可能である。著者 (TT) は、1986 年の 1 年間、英国で X 線レーザーの研究チームに加わって^{[14][15]} 経験を積んで帰国後、日本での研究を開始した。“水の窓” X 線レーザー用の LPP の生成には、日本でただ一つ程度の規模の超巨大レーザーシステムが必要である。他の手法では不可能な生きた状態の構造が撮影できる、とは言え、巨大レーザーを使うことが正当化できるか、生物学研究に、巨大な研究費に見合う貢献ができるか、と言う課題があった。またそれは世界中の X 線レーザー研究者の課題でもあった。

X 線顕微鏡以外への X 線レーザーの応用の可能性を探る国際会議が米国で開かれた^[16]。プロシーディングスを読んで表面研究への応用の可能性を初めて知った著者は、自らの考察も加え、X 線レーザーの最高の応用は光電子分光である、と国際会議で主張する^[10]に至った。理由は、スペクトル幅が極めて狭いという X 線レーザーの最大の特長が最大に活かされるから、であった。X 線顕微鏡用 X 線レーザーでは、水の窓以外の波長は無意味で、1 ショット照射で試料が破壊されるために繰り返しは無用で、パルス幅は 1 ns 以下が必要である。光電子分光では、どのような波長でも使用可能であり、スペクトルの S/N 比は検出電子総数で決まるので、積算光子数を大きくするために繰り返し率が高いことが重要である。

光源を X 線レーザーにする必然性はなく LPP 光源で十分であり、さらに、実用化には小型化が必須条件と言うことで、著者 (TT) の研究は、X 線レーザー研究から LPP 光源による光電子分光の実用化の研究に、再び転向し、現在に至っている。

1990 年代半ばから、LPP の重要な応用分野として登場したのが、極端紫外光 (EUV: Extreme Ultraviolet) リソグラフィー (EUVL) である^[17]。半導体素子の進歩が今日の情報社会を作り上げているが、それは寸法の縮小による集積度の増大によるものであり、それを可能にしたの

は、回路パターン of 縮小転写技術であるリソグラフィー技術の進歩である。リソグラフィーの進歩は、露光波長の短波長化でなされた。KrF レーザーの 248 nm から ArF レーザーの 193 nm へと短波長化が進んだが、光学材料の透過波長の限界により、それ以上の短波長化は困難とされ、反射光学系を用いる EUVL の技術開発が行われた。Mo/Si 多層膜反射鏡で高い反射率が得られる 13.5 nm の光源として、錫 (Sn) の LPP 光源が開発され、米、欧、日、巨大国家プロジェクトとして開発が行われた。現在では、100 W を越える 13.5 nm パワーが得られると報告されている。驚異的な数字であるが、未だに、EUVL で作られた半導体素子は市場にない。それは、光源開発の進歩の速度が、半導体素子の微細化の進展に伴う平均パワーの増大の要求に間に合っていないからである。量産工場への導入には、いまや数百 W が必要と議論されている。X 線顕微鏡に絡んでの LPP 光源の数少ない研究者であった著者 (TT) は 1990 年代半ばから EUVL に関わった^[17]。20 年にわたって EUVL に深く関わってきた者として、要求される EUV パワーの増大が止まってきて、いつか、EUVL が実用化されると期待する。

1.3 LPP 光源の特徴

LPP 光源^{補足¹}の長所は、ターゲットの選択によりスペクトルが変えられる、短パルスである、図 2 下図^[18]に示す様に輝度が極めて高い、点光源などである。欠点は、図 2 上の写真に見る様に、大量の汚染物 (微粒子、プラズマ) が放出される、発光している時間が短い、四方に発散する光源であるため捕集が容易でない、などである。

図 2 の下図は、いくつかの X 線源のピーク輝度の比較である。ピーク輝度は、光源の単位面積から単位立体角あたり単位バンド幅あたり単位時間に放出される光子数で定義される。黒丸のデータは著者らの実験で得られた値で、温度が 200 eV の黒体放射の輝度に近い。この輝度は、偏向電磁石放射光のそれより 2-3 桁大きい。LPP は、X 線管 X 線源と比べると 10 桁近く高輝度である。アンジュレータ放射光は LPP より 5 桁近く明るい。デューティ比が極めて小さく時間平均輝度は高くないものの、超短パルスレーザーの高次高調波や LPP を用いる X 線レーザーも瞬時輝度としてはアンジュレータと同程度である。

EUVL^{補足²}においては、点光源であることが LPP の重要な特長である。発散光源である欠点は、 π ステラジアンという極めて大きな捕集立体角の捕集鏡の開発で克服された。発光している時間の短さは、繰り返し率を 10 kHz 以上にすることで、克服されている。

あらゆる LPP 応用で、最大の課題は、ターゲットから発生する微粒子およびプラズマによる周辺光学素子の汚染の

抑制であり、EUVL 用の LPP 開発においても、最大の課題は汚染の抑制である。液化 Xe 等、室温で気体の材料をターゲットに用いれば、付着による汚染が解決できる、と言うことで、EUVL 開発が本格化した経緯がある^[17]。

プラズマによる汚染では、ターゲット材原子の付着のみに注目が集まるが、実は、高速イオンによる周辺材料のスパッタの方が深刻である。放電光源では、スパッタによる電極の消耗が激しい。錫は、付着するので汚い LPP 用ターゲット材料として悪名高いが、実は、EUVL 用の材料として最適である。理由の一つは、多層膜鏡の表面への錫蒸気の付着と高速錫イオンによるスパッタを釣り合わせることで、原理的には、可能だからである。これを利用して、多層膜鏡の長寿命化が図れる。

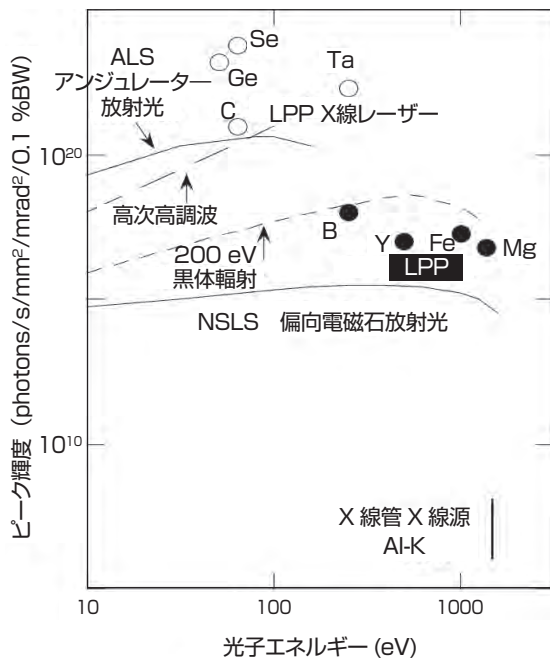
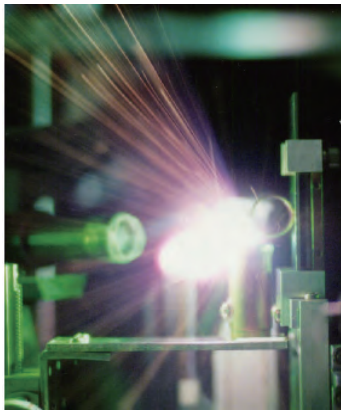


図2 (上)ある LPP の写真。デブリ対策が実用化の最大課題。(下) 各種光源の瞬時輝度の比較^[18]。LPP は、偏向電磁石を 2-3 桁上回り、X 線管の 10 桁近い輝度の光源。但し、持続時間がナノ秒程度と短いのので、工夫がないと、利用できる時間平均光源パワーが極めて低い。

2 EUPSの考案

2.1 光電子分光用光源に求められること

光電子分光は、図 3 に示す様に、光励起で物質外に放出された電子のエネルギーを測定することで物質内の電子状態の情報を得る分析法である。電子励起のオージェ電子分光との比較では、エネルギー分解能の高さが特長であるが、多くの分析において、1 eV 程度の分解能があれば十分である。ちなみに、材料分析に広く用いられている XPS^{補足 3} の通常の分解能は 0.8 eV であり、高分解能 XPS では 0.3 eV が得られる。EUPS では、0.3 eV の分解能を確認している。

高いエネルギー分解能の光電子スペクトルを得るには、狭帯域スペクトルの励起光源と、エネルギー分解能の高い電子分光器が必要である。統計雑音を小さくするため、大きな積算カウント数が必要である。

LPP を光源とする光電子分光の研究を別のグループが行っていた^[19] が、良好な光電子スペクトル波形を得るための積算時間が極めて長かった。レーザーのパルス幅が 10 ns で発光時間が同じであれば、10 Hz 繰り返しのレーザーを使って、千万分の一の時間しか光らない。繰り返し率が 1 kHz のレーザーを使っても、十万分の一の時間しか光らない。図 2 に見る様に瞬時のピーク輝度が極めて高くても、時間平均光子束は低い。LPP が光電子分光の実用的光源になれるはずがない、が EUPS の原理を学会発表した時の反応であった。

2.2 EUPSの工夫

EUPS では、デューティ比が小さいという LPP の短所を

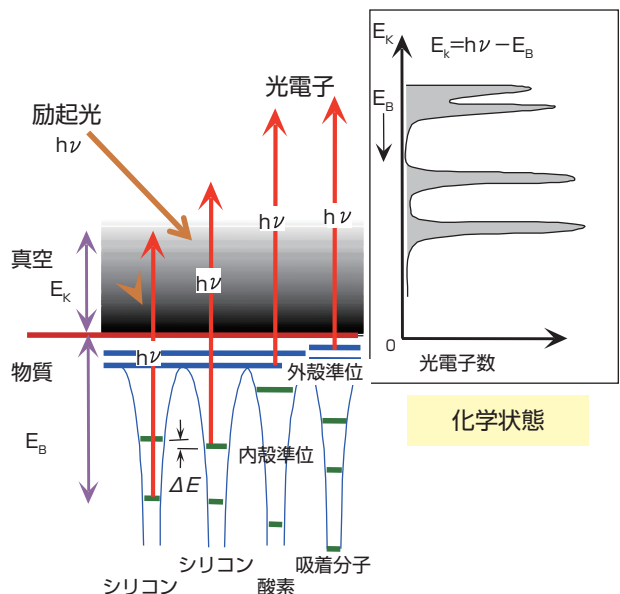


図3 光電子分光の原理
特長である高いエネルギー分解能のため、励起光の狭帯域性と電子分光の高エネルギー分解能が求められる。

二つの工夫により克服した。一つが、狭帯域スペクトルを得るのに分光器を用いないこと。もう一つが、飛行時間法 (TOF: Time-of-flight) の電子分光である。

放射光施設では、試料に到達する光子フラックスは、放射光から放出されるフラックスよりかなり低い。それは、連続スペクトルから狭帯域スペクトルを得るための回折格子分光器の透過率が極めて低いからで、分光器の挿入で光量が4-5桁も低下する。LPPでは、ターゲットとレーザー照射条件の適切な選択で、狭帯域線スペクトルの発光が可能である。単一の線スペクトルは得られないが、図4に見る様に、適切なフィルターがあればほぼ単一の狭帯域線スペクトルが選択できる。数桁の分光器挿入損失が減らせるため、10 Hzの繰り返し率でも放射光を用いる場合と遜色のない、試料上光子フラックスが得られる^[18]。

TOF電子分光の採用は、LPPの欠点とされた短パルス性を、長所に変えた。

TOFでは、図5に示す様に、パルスの発生する電子を、一定距離を飛行させたのち、時間分解能を有する検出器

で検出して電子の速度分布を得る。

時間的に連続的に電子が発生する場合には、二重半球や二重円筒等の構造の電極間に電界を印加し、電界による電子の軌道の偏向度合いが電子の速度で異なることを利用して電子のエネルギーを識別する。複数の電子検出器を設けて、複数のエネルギーの電子を同時に検出する工夫が凝らされるが、基本的には、あるエネルギーの電子の検出中には、他のエネルギーの電子を捨てることになり、検出効率が極めて低い。一方、TOFでは、1回の測定で、すべてのエネルギーの電子を検出するので、電子の検出効率が高い。全立体角を捕集する検出器を用いての100%の検出効率も、原理的には、不可能ではない。1原子当たり10,000個以下の内殻励起で起きると考えられる放射線損傷の抑制のため、検出効率の高さは決定的に重要である^[18]。検出効率が高いと励起強度が抑えられるので、励起強度に比例する帯電の抑制にもTOF法の採用は有用である。

パルス光源であることは、デューティ比が小さくなるためLPPの欠点、とされてきたが、高い検出効率のTOF法

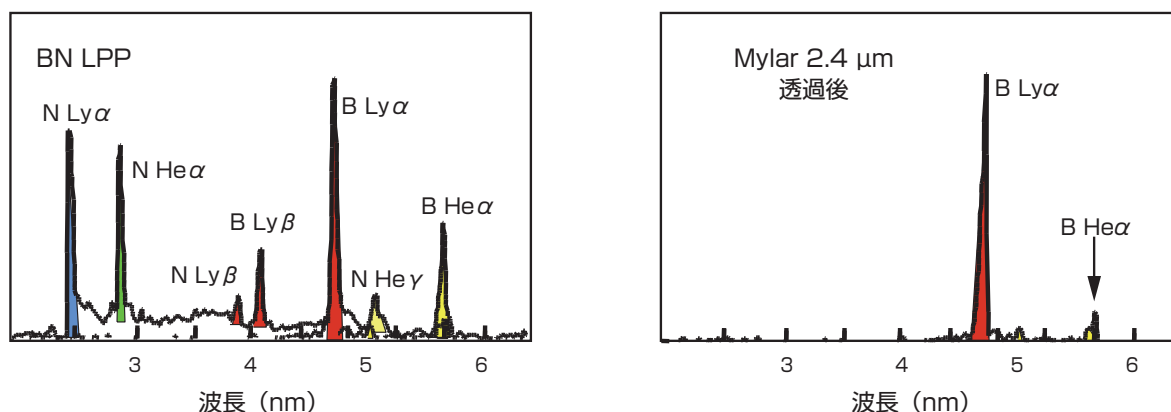


図4 EUPSで用いているLPP光源のスペクトル^[22]
窒化ボロンLPPの発光スペクトル(左)は、マイラー薄膜透過後はほぼ単色(4.86 nm)になる(右)。フィルターによる分光損失は小さい。

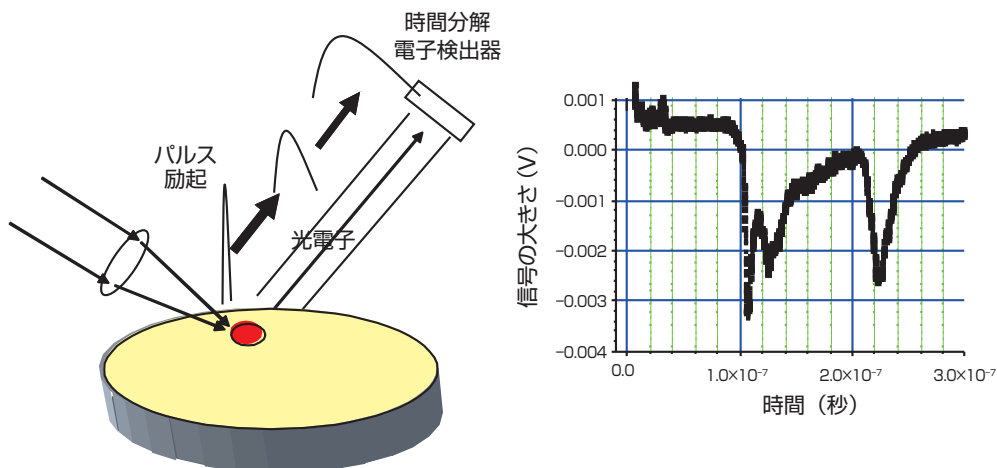


図5 飛行時間法 (TOF) の電子分光は、全エネルギーの粒子が同時に検出できるので検出効率が高い。

が採用できることから、逆に、光電子分光に適した重要な長所である。レーザーの高次高調波を用いての TOF 法電子分光の研究例はあった^[20]が、LPP で TOF を採用したのは EUPS が初めてである。

3 EUPSプロトタイプ機の歴史

EUPS の基本原理は、特許^[1]に記載されているが、実用化には、いくつもの要素技術の開発と高度化が必要であった。EUPS 用の LPP のターゲット材料は、ほぼ一意的に決まる。

あらゆる LPP 応用の最大の課題は、汚染物の遮蔽である。光電子分光においては、試料表面の 1 原子層の汚染も避ける必要があり、プラズマからのあらゆる物質を完全に遮断するフィルターの使用が必須である。EUV 光が透過しなければならぬので、第 1 の必要条件としてフィルターは超薄膜である必要がある。その一方、プラズマや微粒子等を遮断しなければならぬので、第 2 の必要条件としてフィルターには機械的強度が求められ、一定の厚さが必要である。さらには、プラズマからの物質の遮断によりフィルターに大量の物質が付着し破損するので、頻繁な交換が必要になる。このため、第 3 の条件として安価であることも、実用上、極めて重要である。

この 3 条件を満たす材料として、炭素ポリマー膜を選定した。商品名でもある mylar は、1.4 μm の厚さの膜がかなりの安価で購入できる。

炭素の K 吸収端 4.4 nm の長波長側の近傍の波長であれば、mylar 膜を高い透過率で透過できる。水素様ボロンイオンの Lyman α 線の波長は 4.86 nm であり、mylar と非常に相性が良い。ボロンプラズマ中にはヘリウム様イオン等いろいろな価数のボロンイオンが存在するが、それらの線スペクトルの波長は長く、mylar による大きな吸収を受け、実用上無視できる大きさになる。ボロンを含むロッド状の材料として窒化ボロン (BN) ロッドがある。窒素プラズマの発光は炭素の K 吸収端の短波長側にあり、mylar 膜で大きな吸収を受け、光電子分光測定に大きな影響を与えない。

十分に膜厚が薄く安価な mylar 膜を透過できる波長領域に強い線スペクトルを発するボロンと言う元素が存在し、それが、ロッドと言う形状で合理的な価格で供給されている。これらは、EUPS の実用化のために天が与えた幸運である。

従来の光電子分光装置とは異なる構成であることを明示するため、2001 年に、EUV excited photoelectron spectroscopy から、EUPS と名付けた。

3.1 1号機

1990 年代半ばから、EUPS の開発を開始した。基本原理の検証実験用の 1 号機では、磁気シールドを施した長さ 50 cm の飛行管中に測定試料を置き、数 cm に近接させてプラズマを生成するターゲットを置き、その上にパルスレーザーを集光してプラズマを生成した^[22]。パルスエネルギーは 100 mJ であった。ターゲットに BN 板を用い、試料とプラズマとの狭い間に挟んだ mylar 薄膜で、水素様ボロンイオンの Lyman α 発光線を選択して試料照射し、飛行管に 135 V の負の電位を印加して運動エネルギーが 150 eV 程度の Si2p からの光電子を 15 eV 程度に減速し、減速により飛行時間を長くして、時間分解能で制限されるエネルギー分解能を高くして、96 ショットの時間波形を積算して得た Si2p 電子の光電子スペクトルで、Si 基板、SiO₂、SiN による化学シフトが分離して観測され^[23]、EUPS の原理が確認できた。mylar 薄膜は真空分離の役割も果たし、プラズマ空間の真空度は 10⁻³ Pa 程度で、試料空間の真空度は 10⁻⁴ Pa 程度であった。

1 号機の経験で EUPS の実用化のための課題が抽出できた。最大の課題は、波長選択および真空分離に用いる mylar 薄膜の交換であった。試料上の EUV 強度を弱くしないために LPP を試料に接近させる必要があった。すると、mylar 薄膜はターゲットからの汚染物によりたちまち汚れて交換が必要になった。さらに、試料とプラズマの間が狭いため、mylar 薄膜の交換が極めて困難であった。

3.2 3号機と4号機

1 号機の経験を経て製作したのが、現在稼働中の 2 号機である。次章に述べるように要素技術は次々と改良したので、最初の 2 号機の要素自体は残っていないが、基本構成は変わっていない。2 号機とは基本構成の異なるプロトタイプ機も製作してきたので、先に、簡単に述べる。

3 号機では、電子の捕集効率を大きくできると期待された磁気ボトル^[用語1]の有用性を検証した。目論んだ性能は得られず磁気ボトルの採用を止めた。

4 号機では、空間分解能を追求した。シュバルツシルト集光鏡^[用語2]を用いて、サブミクロンビームを形成し、1 ミクロンを切る空間分解能の光電子像の取得に成功した。

シュバルツシルト鏡を構成する凸面鏡と凹面鏡の表面には、垂直入射率を高くするために多層膜の成膜が必要である。利用できる波長は、Mo/Si の場合の 13 nm の若干長波長側または、技術は Mo/Si ほどは熟してはいないが La/B4C 多層膜の 6.7 nm 近傍等に限られる。LPP では、その波長で、孤立した強力な線スペクトルを発光させるのは困難であるためエネルギー分解能はそれほど高くできない。また、光源の利用立体角が小さく、1 ショットの試料上の光子数が少ないため、実用的な計測速度にするには、

光源の 10 kHz 程度の高繰り返しが必要である。調査した範囲で、ミクロン程度の空間分解能には、技術の困難度に見合う需要は見い出せず、シュバルツシルト集光鏡を用いるシステムの開発は止めた。

4 実用機を構成する要素技術

1号機での経験を経て設計した、現在稼働している EUPS2 号機では、大きく3つの変更を行った。一つが、試料とプラズマの間に楕円鏡を挿入することであった。二つ目は、ターゲットを板から棒に変えたことである。三つ目は、飛行管を鉛直に立てることであった。構成図を図6に示す。

4.1 楕円鏡の使用

実用の光電子分光装置においては、長時間の連続運転が必須である。これは、大量の汚染物を放出する LPP の応用において、極めて困難な要求である。真空分離用の薄膜の汚染速度を大幅に低減する必要があるが、プラズマと真空分離用薄膜の距離を大きくするのが第1の手段である。

このために、長軸距離が 70 cm の楕円鏡でプラズマの像を試料に転写する構成にした。楕円鏡とプラズマの間に十分なスペースが生まれたので、mylar 膜は、プラズマからの距離を 10 cm にした。さらにいくつかの工夫を行うことで、現在は、1週間程度、mylar 膜の交換なしでの測定が行えている。

楕円鏡には、4.86 nm 光の反射率を高めるため、Ni/C 多層膜の成膜を施しており、設計値は、ピーク反射率 25 % でスペクトル幅 0.5 nm である。

4.2 BN丸棒回転ターゲット

固体にパルスレーザーを集光してプラズマを生成すると、高温に加熱された部分が吹き飛び、後に、数十ミクロンの穴ができる。その穴にレーザーを集光すると、生成されるプラズマの密度が低くなって、発光強度が大きく低下

する。発光強度を保つには、平坦な箇所にレーザーを集光する必要がある。1号機では、平板を水平および鉛直に走査して、平坦部にレーザー集光したが、平板の走査機構が複雑になることと、大きな容積が必要になることから、丸棒ターゲットに変更した。2号機では、丸棒ターゲットを回転させながら上下運動(螺旋運動)させることでターゲット交換なしで1週間程度の長時間使用ができています。

4.3 飛行管の工夫

飛行管は、1号機では水平に置いたが、2号機では、鉛直に立てる配置にした。これは、試料を水平に置くためである。試料ホルダーを水平にしたことで、ロードロック室からの試料搬送が容易になった。試料を水平で受け取ったマニピュレーターには5つの自由度があり、5.6で後述の様に、試料への 4.86 nm 光の入射角が変えられる。通常の EUPS 測定では、信号を大きくするため、入射角を 10 度に行っている。

電子の質量を m_e 、運動エネルギーを E と置けば、速度 v は $v = (2E/m_e)^{1/2}$ であり、飛行距離が L の時の飛行時間 t は、 $t = L (m_e/2E)^{1/2}$ である。運動エネルギーが 100 eV の電子の速度は 6×10^8 cm/sec であるので、飛行距離が $L = 48$ cm の時の飛行時間は、 $t = 80$ ns である。

時間分解能が Δt の時のエネルギー分解能 ΔE は、

$$\Delta E = -2 (\Delta t/t) E \propto \Delta t E^{3/2}$$

であり、時間分解能が $\Delta t = 3$ ns の時、100 eV 電子のエネルギー分解能は、 $\Delta E = 2 \times 100 \times 3 / 80 = 7.5$ eV になる。光電子分光としては極めて不十分である。100 eV の電子を 10 eV に減速すれば $\Delta E = 0.24$ eV になり、これは十分に高いエネルギー分解能である。TOF では、高いエネルギー分解能を得るため、電子を減速させて測定する。試料が接地されていれば、飛行管の電位を -90 V にすることで、100 eV の電子が 10 eV に減速される。

電子を減速することでエネルギー分解能は高くなるが、電子を減速すると信号が小さくなるという問題が発生した。また、ピークの低エネルギー側が大きく裾を引き波形を損なう問題も発覚した。良好な光電子分光スペクトルの取得を妨げるこれらの問題は、特許を取得した二つの工夫により解決した。

4.3.1 減速時の信号の減少問題の解決

平板電極で電子を減速すると信号が減少する原因は、MCP^{用語3} 検出器に向かう速度は小さくするが、直行する方向の速度は変わらないため、MCP に向かっていった電子が壁に向かう(検出器で検出される立体角が小さくなる)から、と考えた。この問題を解決するため、図7に示す様に、減速電極に曲率を持たせる考案を行った^[24]。ビームが照射する位置と曲率中心が一致すれば、減速しても電子の運動の

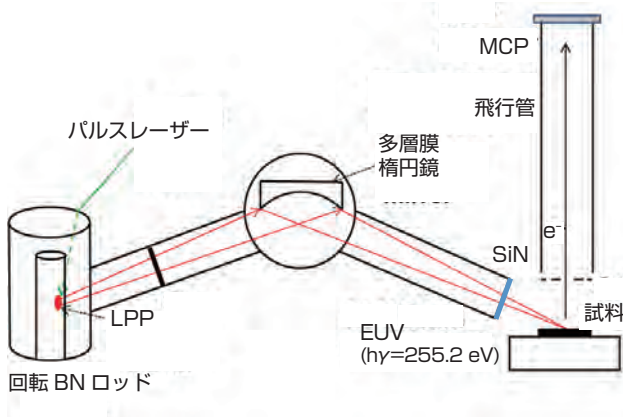


図6 EUPS2号機の構成図

向きは変化せず、検出器の捕集立体角は変化せず、信号の大きさは変化しない。電子発生源を曲率中心より外に置けば、減速電界の印加により、円筒壁に向かう速度成分がより大きく減速され、電子を円筒の中心方向に曲げる“凸レンズ効果”を持たせることもでき、信号を大きくすることができる。

4.3.2 ピークが裾を引く問題の解決

TOF 信号には、鋭く立ち下がるべきピークの後に、緩やかに減衰する大きな信号が付随した。この信号の由来は、何年もの間不明であったが、いくつかの実験により、飛行管壁から発生することを突き止めた。

EUV 照射された試料から発生する光電子は広い角度に放出する。その一部が MCP に直接到達するが、大半の電子は、飛行管壁に衝突する。すると飛行管壁から低エネルギーの二次電子が発生する。二次電子の速度は遅いので、試料から直接 MCP に捕集される光電子が到達した後に、飛行管壁から発生する二次電子が MCP に到達する。飛行管壁から発生する二次電子も広い角度分布を持って放出され、MCP に到達する二次電子の割合は、MCP に近い飛行管壁では多く、遠ざかるに従って少なくなる。MCP から遠いほど到達遅れが大きい。これが、ピークの後に付随する緩やかに減衰する成分の起源である。このように推測した。

上の考察から、飛行管壁の二次電子が MCP に到達しないようにする図 8 に示す工夫を行った^[25]。検出器の近隣の飛行管出口の近くに、試料から放出される光電子は遮蔽せず、飛行管壁から発生する二次電子は MCP に届かない

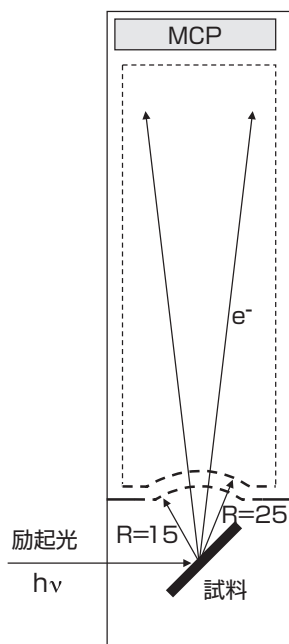


図7 高エネルギー分解能分光のための電子の減速時に信号が減少する問題を解決するため、減速電極に曲率を与えた^[24]。

様に、複数のつばを設置した。もう一つの工夫は、飛行管壁を板ではなくメッシュにしたことである。メッシュの開口率を大きくして、メッシュから発生する二次電子量を大きく減じた。さらに、メッシュ線は曲率を持っているので、メッシュで発生する二次電子の殆どが MCP には向かわない。この二つの工夫により、大きなピークの後の裾が、ほぼゼロにできた。

4.4 レーザーの選択

LPP 生成用のレーザーも 1 号機とは異なる、繰り返し率可変で、良好な波形のパルスが供給できる、Coherent 社の Infinity という名称のレーザーを用いている。Infinity は、誘導ブリュアン散乱 (SBS) 鏡^[4]を持っていることが特徴である。SBS 鏡により、パルス波形がパルス幅 3 ns のきれいなガウシアンである、空間パターンが TEM₀₀ モードである、繰り返し率 100 Hz までの繰り返し率およびパルスエネルギーに依らずビームパターンおよびパルス波形が良好である。これらは、科学実験、特に LPP 生成にとって極めて重要である。

1 号機で用いた Q-switch YAG レーザーは、広く用いられるレーザーの一つである。SBS 鏡を備えていないため、一定の出力パワーでの運転が要求され、繰り返し率およびパルスエネルギーを変えると、レーザービームの時間および空間波形が変化する。パルス幅は 10 ns 程度であり、Q-switch の電気パルスを工夫することで、2.5 ns のパルスが得られるが、両サイドにも小さなパルスが伴い、単一ガウシアンではない。Infinity では 1 パルスエネルギー 30 mJ で十分に大きな光電子信号が得られるが、1 号機で使っ

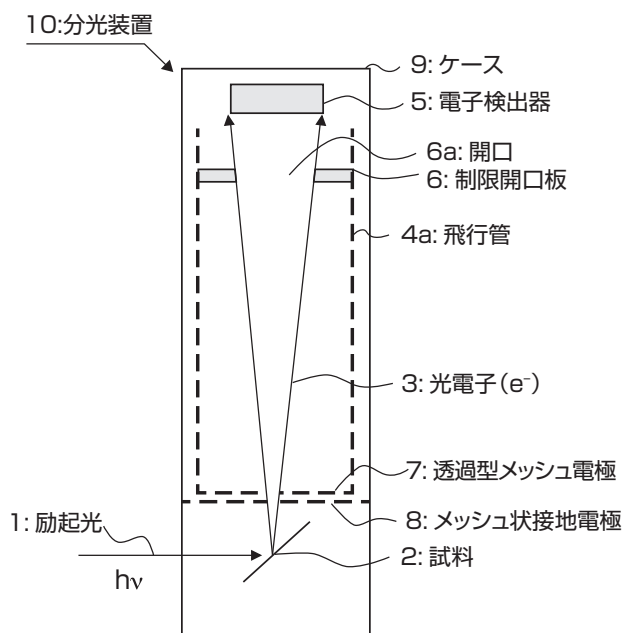


図8 飛行管壁から発生するノイズの通減法^[25]

た YAG レーザーを用いると、同じ EUV 強度を得るのに、100 mJ 程度が必要である。ターゲットからの汚染物質の発生量はパルスエネルギーに比例し、mylar 膜の汚染速度も大きくなる。安全面から、視感度の高い 532 nm 光を用いることは 1 号機と同じである。

4.5 100 nm 厚の SiN フィルターを用いた分析室の超高真空化

mylar 膜を用いて、LPP 空間と楕円鏡空間の真空分離を行っているが、mylar 膜による真空の分離度は 6 桁程度であり、楕円鏡空間の真空度は 10^{-4} Pa にとどまる。プラズマの被ばくにより mylar 膜が劣化し、真空分離度が低下する。楕円鏡空間が 10^{-2} Pa に達すると mylar 膜を交換するようにしている。

楕円鏡空間が 10^{-2} Pa でも分析室の真空度が 10^{-7} Pa 程度に保てる様に、楕円鏡空間と分析室の間を SiN 薄膜で真空分離している。SiN 膜の 4.86 nm における吸収係数は大きいので、SiN フィルターによる EUV 光の減衰を小さくするため、SiN の膜厚は 100 nm あるいは 50 nm にしている。4.86 nm における透過率は、mylar 3 μm が 17 % で SiN 100 nm が 48 % であり、楕円鏡の NiC 多層膜の反射率は 25 % であるので、総合透過率は、2 % の計算である。

4.6 MCP とオシロスコープ

TOF では、時間分解能がエネルギー分解能を制限するため、電子を検出する MCP と電子流を記録するオシロスコープには高時間分解能が要求される。両方ともに 1 ns 程度の時間分解能を有する製品を選択した。大きな信号とするために、電子の捕集立体角が大きい必要があり、直径 40 mm の MCP を選択した。市販品で著者が知っている最大の大きさである。

通常の光電子分光装置では、検出される電子の出現の時間間隔が長いので、デッドタイムが数 μs のカウンティング検出器が使用できる。EUPS では、200 ns の時間で数十の光電子、3 μs の時間で数万の二次電子がやってくるので、通常のカウンティング検出器は使用できない。オシロスコープを用いて電流として検出している。測定後のデータ処理時間を短縮するため、オシロスコープ上で数十から数百ショットの信号を平均させて出力している。

4.7 事象計数モード

最近、微小信号の測定をする機会が増えた。信号が微小になると、統計ノイズを減らすべく積算数を増やしても良好なスペクトル波形が得られないことが大きな問題になった。

これは、信号ケーブル、オシロスコープ内部等、信号系に乗るノイズが原因だと考えた。MCP の利得は大きいので、1 電子の信号はノイズよりも十分に大きい。しかし、複

数ショットで同じ時刻に現れる確率は極めて低い。一方ノイズは毎ショット同じ時刻に出現する。このため、多数ショット信号の平均を行うと、電子の信号がノイズに埋もれてしまうと考察した。複数ショットの平均をせずに、全ショットの TOF 信号を記録して各ショット信号のノイズ処理をすれば、この問題が解決できる。

我々が選択したオシロスコープには、0.1 ns のサンプリング間隔で 1 μs の間持続する 10 ~ 50 Hz で発生する全ショットの信号を記録するモード、sequential mode、が備わっている。ごく最近、微小信号の計測時には、sequential mode で測定するようにしている。ただし、データ量が膨大になり、オシロスコープからのデータ出力時間がかなり長くなり、また、データサーバーの容量も大量に消費するため、特殊用途に限定している。

sequential mode で取得したデータを、一定レベル以上の信号を一つのイベント(事象)とし、イベントを計数して、スペクトル描画する。イベントカウンティングでは、ほぼ統計ノイズのみになると期待できる。これにより、5.7 で紹介するように超微弱構造も観測できるようになった。

5 EUPS で新たな光電子分光分析法の開拓

— ユーザーの要求が装置を高度化 —

構成要素の選択と統合されたシステムは、世界で唯一の装置であるが、世界で唯一なだけでは、広く使ってもらえないことは承知していた。自らがユーザーとなって、EUPS ならではの知見が得られることを示さないと、一般ユーザーは使ってくれないことを承知していた。このため、装置としてほぼ完成した後の 10 年間、さまざまな試料の EUPS 観察に挑戦してきた。

しかし、自ら考案した EUPS を正当に評価していなかったことには、思いが至らなかった。多くのユーザーに声をかけ、声をかけられ、彼らの問題を解決すべく取り組む過程で EUPS の潜在能力が引き出された。ユーザーにより EUPS は高度化された。ユーザーの要求で、新たな分析法が誕生し、また、装置の改良が行われた。この関係を図 9 に示す。

EUPS では、従来の光電子分光法では不可能あるいは

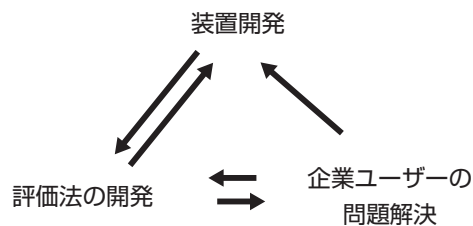


図 9 EUPS 高度化のプロセス

困難な以下の分析が可能である^[26]。

1. 最表面原子層の電子状態の分析
2. 半導体のバンド曲がりの評価
3. 帯電中和せずに絶縁薄膜の分析
4. ナノ粒子金属表面の清浄度の評価
5. ナノ粒子表面の電気伝導率の評価
6. 電子雲の傾斜角の評価

5.1 最表面原子層の観察

EUPSの装置開発を始めた当初、複数の人から、波長4.86 nmは長すぎる、炭素と酸素の1sが見えないことや深い内殻電子が見えないことは、光電子分光として重大な欠陥である、というコメントを貰った。255 eVの光子エネルギーがあれば、C、N、F以外の内殻は見える、と回答していたが、4.86 nmこそが有用な波長であることに気づいたのは、いろいろな試料の分析を始めてからであった。

EUPSの最初の試料としてSiウエハーを観察した。自然酸化膜のSi2pしか見えず基板Siは見えなかった。弗酸処理して初めて基板のSi2pが見えたが、自然酸化膜のSi2pは容易には消えず、EUPSでは汚染物しか見えない、と言う批判があった。しかし、これは醜いアヒルの子であった。通常は見えない汚染物の信号がとても大きいのは、表面分析において極めて有用であった。

図10にパナソニック社が行った汚染分析の例を示す^[27]。

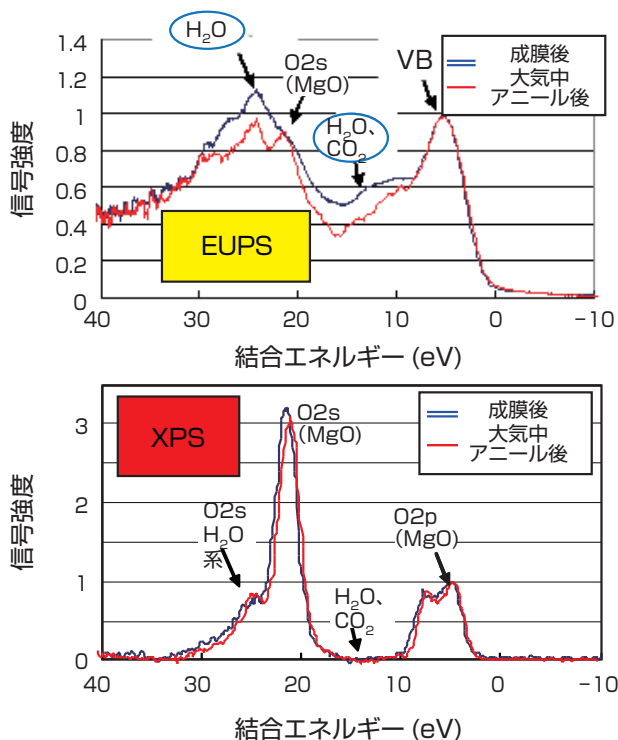


図10 プラズマディスプレイの電極保護絶縁膜の汚染低減化プロセス開発用の汚染分析のEUPSとXPSの感度比較^[27]

彼らは、プラズマディスプレイの電極の絶縁保護膜の性能向上のため、汚染を低減する製造プロセスの改良を行っていた。従来、XPSで絶縁保護膜の汚染の評価を行っていたが、汚染に起因する信号が小さかった。同社は分析展でEUPSを知り、サンプル試料の評価でEUPSの感度を確認したのち、我々と共同研究を行った。同一試料をXPSで見た場合とEUPSで見た場合の比較が図10である。EUPSの感度が高いことが分かる。種々のプロセスでの汚染の評価を行い、EUPS分析の結果を基に製造プロセスの改良が行われた、との報告を受けている。

産総研研究者から提供された試料のEUPSスペクトルを図11に示す。Siウエハーを弗酸処理して表面の自然酸化膜を除去して見える基板のSi2p信号は、厚さ2.1nmのSiO₂が成膜された試料では10%位でしかなく、4.9 nmのSiO₂膜を通しては、殆ど見えない。基板のSi2p信号のSiO₂膜厚依存から、EUPSでは、表面から0.5 nm程度しか観察されることが分かる。一方XPSでは、SiO₂ 2 nmでは基板信号の方が大きいことから、数nmの深さの平均を見ることが分かる。

深さ分解能の違いは、観測する光電子の運動エネルギーの違いによる。物質中でエネルギーを失わないで真空中に脱出する“脱出深さ”は、物質の依存は小さく、数十~100 eVで最も小さく、0.5 nm程度である^[28]。XPSで見るとき

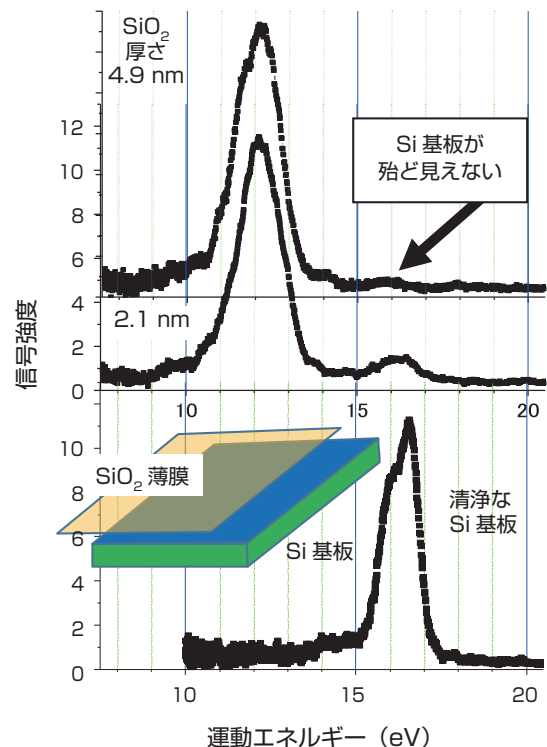


図11 EUPSの深さ分解能は、厚さ2.1 nmのSiO₂膜を通して見える下地信号の大きさから、0.5 nm程度と評価。一原子層は0.3 nm程度であり、最表面原子層の情報が得られる。

の Si2p 電子の運動エネルギーは 1 keV より大きく、脱出深さが数 nm になる。EUPS で確認した脱出深さを図 12 に示す^[29]。電子の運動エネルギーが小さくなると、絶縁物では脱出深さが急激に増大する。

最表面原子層の情報を得るには EUPS で用いている 200 eV 前後の光子エネルギーが最適と言うことに、原理考案時には思いが至らなかった。

5.2 半導体のバンド曲がりの観察

EUPS による光電子分光分析の最初の試料として Si ウエハーを選び、n 型、p 型の識別ができるかどうかを試みた時、n 型と p 型では Si2p のピーク位置が異なっていたが、ドーピング^[5] 依存によるフェルミ準位の変化とは一致しなかった。また、照射強度を変えるとピーク位置が変化することに気づいた。これが、バンド曲がり^[6] を観測していることに理解が至ったのは、数年後であった。EUPS では、超高密度のパルス励起を行っているため、他の光源では不可能な、曲がったバンドの平坦化により生じた現象であった。

Si ウエハー上に製膜した厚さ 12 nm の HfO₂ 膜を EUPS で測定すると、Hf4f ピーク位置が、EUV の励起強度に依存した。強い励起での測定を続けると、ピーク位置が低運動エネルギー側にシフトした。シフトが飽和したのち、強度を変えて測定すると、強度依存ピークシフトがさらに大きくなった^[30]。

絶縁膜中に正電荷が捕獲されると、その電界により Si 表面の電子のポテンシャルが下がり、光電子スペクトルのピークが低運動エネルギー側にシフトする。EUV 照射で捕獲正電荷が増え、帯電シフトが増大するが、すべての捕獲中心が電荷を捕獲し終わると、帯電シフトが止まる。

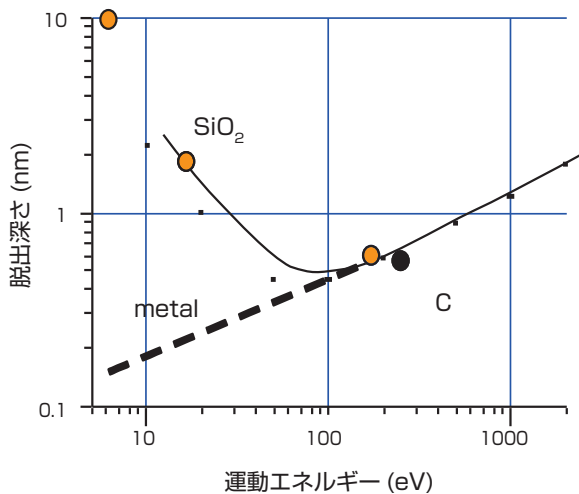


図 12 物質依存が小さいとされる、エネルギーを失わずに脱出できる深さの電子の運動エネルギー依存を、EUPS で検証^[29]。100 eV 以下では、物質依存が大きく“ユニバーサル”曲線は存在しない。

試料を EUV 励起すると、Si 中に電子・正孔対が作られる。絶縁膜中の電荷が作る電界のため、電子は絶縁膜/Si 界面に、正孔は Si 内部に流れる。分離した電子と正孔が作る電界は、絶縁膜中に捕獲された電荷が作る電界を打ち消す。EUV 励起強度を大きくして電子・正孔対を大量に生成すれば、絶縁膜中の電荷が作る電界を完全に打ち消すこともできる。つまり、曲がったバンドが平坦化できる。

絶縁膜中に捕獲された電荷の面密度を $10^{12} / \text{cm}^2$ とすると、バンドの平坦化には同程度以上の電子・正孔対が必要である。電子正孔対の寿命を 10 ns とすると、 $10^{12} / \text{cm}^2 \text{ sec}$ で電子正孔対を生成する必要がある。しかし、姫路にある日本で一番強力な放射光施設である SPring-8 の硬 X 線アンジュレータでも、光子フラックスは $2 \times 10^{16} \text{ photons} / (\text{cm}^2 \text{ sec})$ であり、検出可能なほどにバンド曲がりに影響を与えることはできない。一方、EUPS では、1 パルスでの試料上の光子密度は $3 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ 程度と見積もっており、255 eV 一光子で 10 個以上の電子・正孔対が生成されるとすれば、 $3 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ 程度の電荷によるバンド曲がりも平坦化することが可能である。

超高輝度パルス光源を使えば半導体表面の重要な分析法であるバンド曲がりの評価が可能になる。このことに、EUPS 考案時に思いが及ぶはずもなかった。

5.3 絶縁薄膜は帯電しない

XPS では絶縁材料の帯電が大きな問題で、帯電中和のため中和銃を備えるのがほぼ必須になっていることは承知していたが、EUPS2 号機には中和銃は備えていない。絶縁物の帯電が気になり、SiO₂ 薄膜の帯電を調べたところ、大して帯電しない。

厚さ 100 nm の熱酸化膜を観測すると、時間とともに Si2p がシフトしたが、3 eV 程度のシフトで飽和した。この後に、ごく微小電流でイオン照射して大きく帯電させた。その後で試料を EUPS 測定すると、25 eV 程度あったピークシフトが急減し、10 eV 程度のシフト位置で飽和した。その次に赤外線でも 1000 °C 近くに加熱した後に EUPS 測定すると、帯電はほぼ完全に消滅していた。EUPS 測定を続けると帯電シフトを始めたが、その大きさはわずか 0.1 eV であった^[31]。

電子が真空中に放出された後に残された正孔が、絶縁膜中を流れないために絶縁膜は帯電する、と光電子分光の教科書は説明するが、図 13 から、薄膜においてはこの説明は間違いである。図 13 の結果は、以下のように説明できる。

イオン照射で 25 eV もの帯電シフトをしたことから、実験で使った SiO₂ は高い絶縁耐力 (>4 MV/cm) を有する

ことが分かる。EUPS 測定により帯電シフトが小さくなったことから、EUV 照射が SiO₂ の絶縁耐力を下げたことが分かる。EUV 照射により電子・正孔対が作られ、これが絶縁薄に導電性を与え、蓄積された電荷も放出される、と説明できる。同様の現象は XPS や電子顕微鏡でも起きていると考えるが、絶縁薄膜が導電性を付与されると言う議論は、我々が初めてと考える。

まず、イオン照射による大きな帯電シフトの EUV 照射による減少が 10 eV にとどまったこと、第二にその帯電が赤外線加熱アニールで完全に消滅したこと、第三に EUV 照射による帯電シフトが、初期には 3 eV であったのに対して、高温アニール後はわずか 0.1 eV にとどまったこと、この 3 つから、絶縁膜の帯電シフトは、電荷捕獲中心の数で決まることが推測できる。電荷捕獲中心の数は、イオン照射後 > 初期 > 高温アニール後、と言える。

帯電シフトの大きさは、電荷捕獲中心の数と言う重要な特性を与える重要な情報であり、中和で消してはならないことが分かる。

5.4 帯電シフトからの電気伝導率の評価

ガラス板等厚さが 1 μm 以上の絶縁物は、EUV 光が透過しないので、導電的になることはなく、EUV 照射で電子が真空中に放出され、帯電する。

あるとき、触媒の分析を依頼され、室温で測定したところ、スペクトル構造が全く見えなかったが、温度をあげると次第にスペクトル構造が現れた。温度をあげるとピーク位置が高運動エネルギー側にしたことから、帯電が減っていったことは分かったが、触媒の種類により、帯電シフトの温度依存性が異なっていた。その結果を図 14 に示す。

帯電シフトは、電気伝導率と関連付けられる。

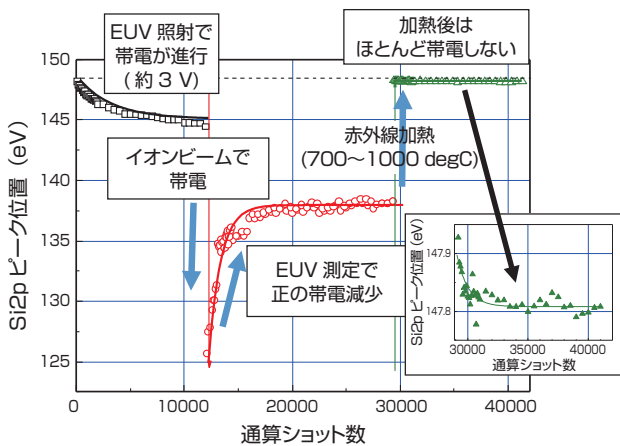


図 13 試料から電子が飛び出るから絶縁物は帯電するという、光電子分光の世界の「常識」を打ち破る実験
イオンで大きく正に帯電させた厚さ 100 nm の SiO₂ のシフト量は、EUV 測定により、逆に減った。EUV 照射により試料が光導電性を帯びたためと解釈できる。

厚さ d 、面積 S の試料を、電気容量が C 、リーク抵抗が R の電気回路に置き換えると、表面にたまった電荷 Q は、時定数 $\tau = CR$ で減衰する。 C と R は、電気導電率 ρ および誘電率 ϵ を用いて、 $C = \epsilon S/d$ および $R = \rho d/S$ で与えられるので、 $\tau = CR = \epsilon/\rho$ になる。つまり、放電の時定数 τ は試料の形状 (S & d) に依存しない。誘電率は物質により数倍程度しか異ならずまた同一物質で大きくは変化しないが、一方導電率は桁も変化する。したがって、放電時定数を測れば、電気伝導率が求まることになる。

光電子分光では、電子が真空中に放出され正電荷が試料に残されて、絶縁物の表面に正電荷が蓄積されピークシフトする (図 15) が、時定数 τ のリークにより、蓄積電荷量は飽和する。1 ショットでの帯電シフトの大きさを V_0 、パルス間隔を ΔT と置けば n ショット後のシフトの大きさ V は、

$$V = V_0 (1 - \exp(-\Delta T / \Delta)) / (1 - \exp(-\Delta T / \tau))$$

で与えられ、飽和値 ($\equiv V_0 (\tau / \Delta T)$) は時定数 τ に比例する。1 ショットでの帯電シフトの大きさ V_0 は、試料の形状で決まる C とパルスエネルギーに依存するが、校正しておけ

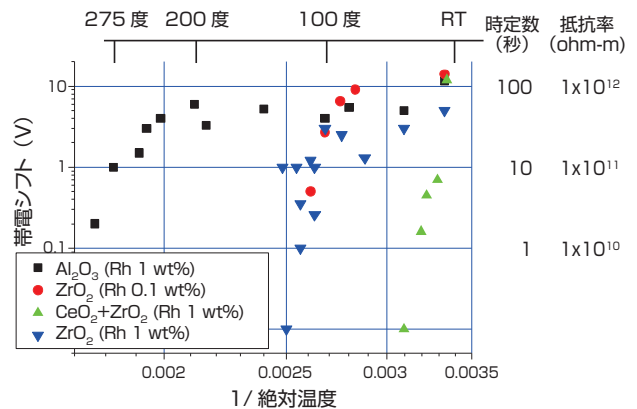


図 14 帯電シフトから見積もった電気伝導率と触媒活性に相関が認められた

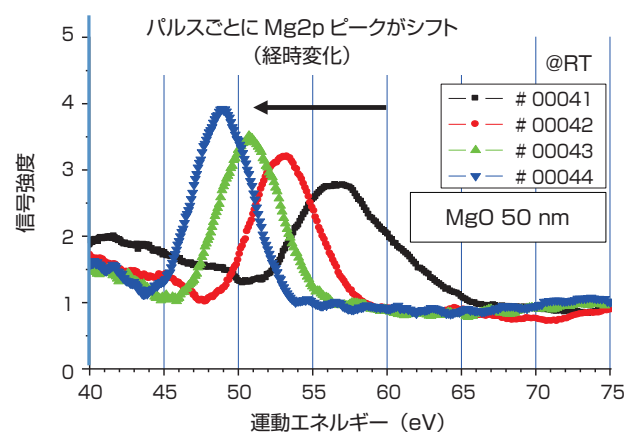


図 15 厚さ 50 nm の MgO の Mg2p ピークが測定毎にシフト。シフトの時定数から、電気伝導率が求まる。

ば、帯電シフトの大きさから時定数が得られ、誘電率が既知であれば、電気伝導率の絶対値が得られる。

この手法は、微粒子等あらゆる形状の材料に適用できる点が利点であり、粉末触媒の触媒活性と伝導率の相関の研究の手段として用いている^[32]。

5.5 ユーザーの要望で始めた二次電子の測定

プラズマディスプレイの電極の絶縁保護膜の分析を EUPS で行ったパナソニック社の研究者から、真空準位を見たいと要望が出されて始めたのが、二次電子の測定である。試料のポテンシャルが可変できるように、マニピュレーターおよび試料ホルダーの構造の改良を行った。

5.5.1 真空準位 (仕事関数) 評価

光子のエネルギーを貰って原子から飛び出た (一次) 電子は、周りの原子と衝突し、その原子から新たな電子 (二次電子) をたたき出し、エネルギーを若干減らす。エネルギーを減らした一次電子は、周囲の原子と次々と衝突して、次々と二次電子をたたき出し、エネルギーを失っていく。二次電子も、同様に、周囲の原子と次々と衝突して、新たな二次電子を生成する。雪崩的に大量の二次電子が生成され、試料中に二次電子の海ができる。真空準位を越える運動エネルギーの二次電子が検出されるので、二次電子のエネルギースペクトルのカットオフ位置から、真空準位が得られる。

Si ウエハーの上に 10 nm の厚さの TaN と W 薄膜を成膜した試料の二次スペクトルの例を図 16 に示す。TaN の場合には、2.6 eV に鋭いエッジがあり、W の場合には 3.5 eV に鋭いエッジがある。これから、W の真空準位は TaN の真空準位より 0.9 eV 高いことと、基板との間の SiO₂ の有無は、真空準位を変えないこと、が分かる^[33]。

運動エネルギーが小さな電子は、試料を取り囲む空間のごくわずかの浮遊電界や磁界で、運動が影響を受けて、検出器に届く量が影響を受けるので、これを避けるために、

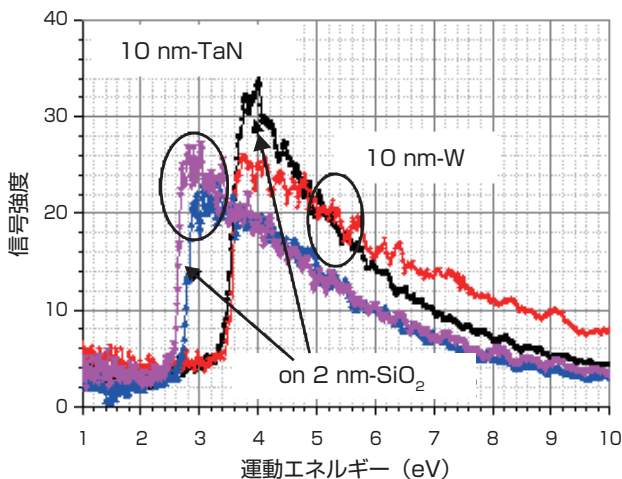


図 16 厚さ 10 nm の TaN と W の二次電子スペクトル

試料に負電位のバイアスをかけて、電子を加速して測定する。図 16 では、試料に -2 V のバイアスをかけて測定した。

二次電子スペクトルの測定では、数十 meV の非常に高いエネルギー分解能で数十 eV の広い領域を測定することがしばしば必要である。このような超多数チャンネルの測定は TOF 法が最も得意とする測定である。

5.5.2 二次電子強度で、金属の超清浄度の判別やキャリア密度の評価

以上は、ユーザーの求めに応じた活用法であるが、試料により、二次電子の強度が異なることに気づいた (図 17)。金属で信号が小さく、絶縁物で信号が大きいため、二次電子の信号強度の違いは、低エネルギー電子の脱出深さの違いによるものである、と解釈した。

絶縁試料の場合に、二次電子のエネルギーがバンドギャップより小さくなると、新たな励起ができなくなるので、それ以上エネルギーを失わないで、試料表面に達し、真空に脱出できる。

一方、金属では、連続バンドの中にフェルミ準位があるので、二次電子のエネルギーがどんなに小さくなくても、価電子帯電子が励起でき、どこまでもエネルギーを失う。試料表面のごく近傍にある原子で作られた二次電子のみが、エネルギーを失う前に試料表面に達して真空に脱出できる。したがって、金属中での低エネルギー電子の脱出深さはとても浅く、金属の二次電子強度は小さくなる。

これを利用して、図 18 に示す様に、超薄膜の金属性が評価できる。下地からの透過電子の影響を小さくするため二次電子強度の小さい W を 100 nm 成膜し、その上に TaN の膜厚を変えた試料を準備した。二次電子信号強度は、TaN 10 nm で最も小さく、薄くなるにつれ増大し、TaN 1 nm では、10 nm の 4 倍になった。これから、膜厚が小さくなると金属性が弱まること分かる^[34]。

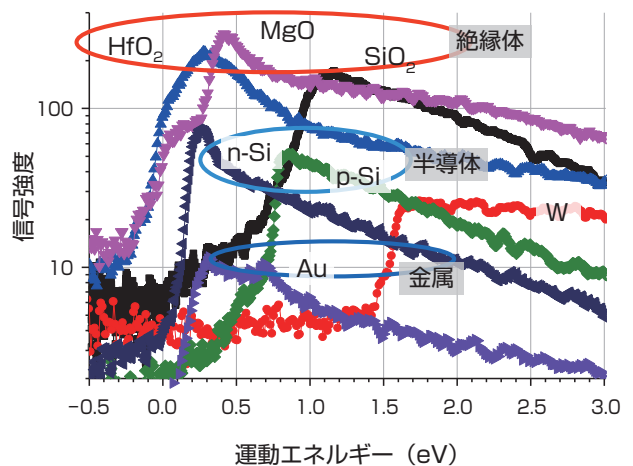


図 17 二次電子信号強度は、絶縁体>半導体>金属の順

この分析手法で、有機半導体レーザー材料のドーピングによるキャリア密度の定性的な議論ができる。光デバイス用有機半導体材料では、ドーピングを行うことで、キャリア密度をあげ、そしてフェルミ準位を制御して、電気抵抗が下げられ、それにより高い注入電流密度の実現が可能になる、と期待される。2%のCs₂CO₃をドーパントとしたn型のAC5-CF₃の二次電子スペクトルは、非ドーブ試料と比べて、カットオフ位置が0.9 eV小さくなるとともに、信号強度が半分になった。ドーピングは、真空準位を基準にしてフェルミ準位を0.9 eV上げ、そして、キャリア密度を大きくしたことを示す。ちなみに、AC5-CF₃に比べて仕事関数が1 eV大きいAC5の二次電子強度は、AC5-CF₃の2倍であった^{[35][36]}。

5.6 電子雲の傾斜角と触媒活性の相関

LPPからの発光は無偏光であるが、EUPS2号機では、その配置から、偏光励起と同じ測定になる。水平にEUV光照射を行い、電子を鉛直方向で検出するため、水平に振動する電場(s偏光)で揺すられる電子は検出されず、p偏光で励起される電子のみが検出される。スペクトル強度の角度依存から、電子雲の角度依存が見える(図19)。

電子雲の角度依存は、最初にSiウエハーで検出された。Si3pの向きが、Siの結晶面方位によって異なった。

後述の粉末試料で、光電子スペクトルに角度依存が見えた時は、大きく驚いた。電子雲の向きは結晶面で決まると考えられる。とすると、個々の粒子の結晶面の向きがランダムな粉末試料では角度依存がなくなる。ところが粉末試料でも角度依存が見えた。ということは、電子雲の向きが、結晶面ではなく、外形で決まることを意味し、極めて興味深い。これは、最表面原子にのみ期待できることであり、数nm内部まで見てしまうXPSでは見えないということになる。

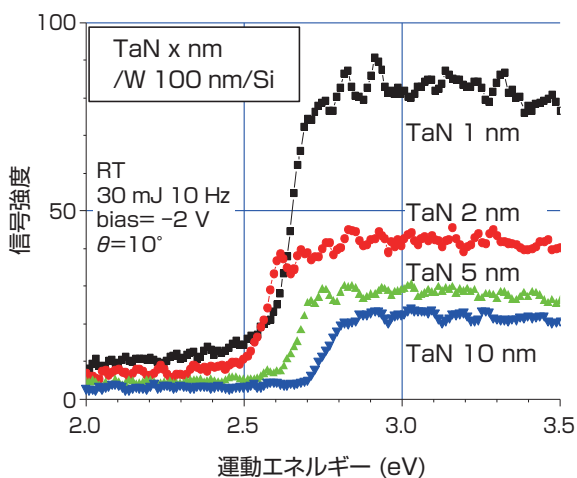


図18 TaN超薄膜の二次電子スペクトル^[33]
TaN膜が薄いほど信号が大きくなることから、TaN膜は薄いと電子密度が低いと言える。

自動車の排気ガスの浄化触媒として用いられるZrO₂粉末について、添加する貴金属を変えた7種類の試料のZr3d光電子ピークを測定したところ、最大強度になる角度が異なり、水性ガスシフト反応CO+H₂O ⇌ CO₂+H₂の触媒活性と、非常に良い相関が見られた^[37]。ガス分子の分解能率と触媒原子の電子雲の傾斜角との相関が見つかったのは、おそらく初めてのことである。触媒機構の理解に重要な情報を与えると期待できる。これも、最表面原子層を見るEUPSならではの分析である。

5.7 伝導帯とギャップ内準位^{用7}の観測

図20は、4つの試料のフェルミ準位近傍の光電子スペクトルである。4.6で述べたように、ごく最近、オシロスコープをsequential modeで用いての事象計数のデータ取得ができるように改良を行った。このため、極めて微弱な構造も観測できるようになった。その結果、光源に含まれる連続スペクトルの影響を取り除くこともできるようになった。図4のスペクトルを入念に眺めると、4.86 nm光は、微弱な連続スペクトルの上に乗っている。この寄与をこれまでは無視してきたが、フェルミ端等の鋭い構造の観測時には、この寄与が見えてくる。図20は、連続スペクトルの影響を取り除いた後のスペクトルである。4つの試料の信号の大きさは異なり、それぞれのピーク値で規格化してある。

図20の左図に見るように、Pt、Pdにはdバンド中にある鋭いフェルミ端が見える。縦軸を拡大して表示した右図に見るように、フェルミ準位以外にも1~2%の大きさの信号が見える。

厚さ100 nmのSiO₂では、横軸22 eVの位置にあるフェルミ準位の5 eV下で鋭く落ちる価電子帯上端とフェルミ準位の間に、2%程度の大きさの平坦な構造が見える。SiO₂100 nmの上に成膜したHfO₂の場合は、価電子帯上端位

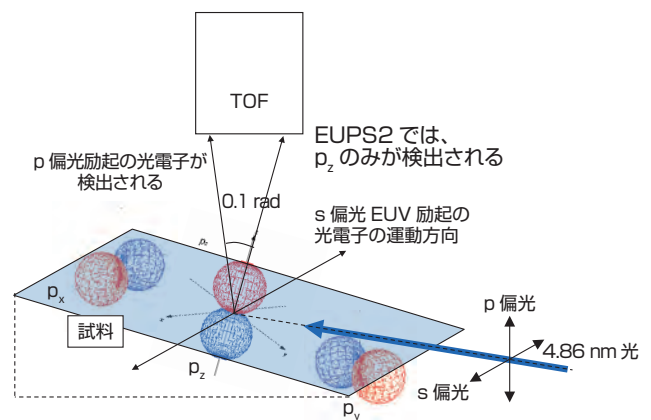


図19 EUPS2号機では、水平照射のp偏光で励起された電子が、鉛直に設置した検出器で検出される。

置が明確でないほどにフェルミ準位近傍の信号が大きい。

試料によって大きさとスペクトル形状が異なっているの
で、観測された伝導帯電子信号は本物であると考えが、
極めて小さい信号であるので、本物であると断定するには、
今後の研究が必要である。

バルク金属の伝導帯電子の寿命は、 $<1 \text{ fs} \sim 100 \text{ fs}$ である
と報告されている^[38]が、表面準位の寿命はかなり長
くなると思われる。3 ns パルスでかつ超高密度励起を行う
EUPS では、寿命が 3 ns 程度以上にすれば過渡準位が
観測されても不思議ではない。表面・界面にできるギャッ
プ内準位と伝導帯準位は材料の物性に大きな影響を与える
と考えられ、その分析は重要である。

6 おわりに

狭帯域線スペクトルを発する、そして短パルスである、
と言う LPP 光源の特徴を最大に活かした応用が、EUPS
である。そのことで、LPP 光源応用の、おそらく初めての
実用化技術になった。分光器を用いずに狭帯域光を得る、
そして飛行時間法で電子分光を行う、のが、基本的に重
要な構成技術である。しかし、真に実用化に至る迄には、
多くの要素技術の開発が必要であった。実用的分光装置
にするための構成の過程を紹介した。

LPP 光源応用の最大の課題である汚染物の遮断を、BN
ロッドを LPP 生成のターゲットに用いて安価な mylar 膜を
フィルターに用いることで、実現した。汚染物遮断フィルタ
ーの頻繁な交換を容易にすることを、楕円鏡の導入で解決し
た。回折格子を挟まないことで、放射光を用いる場合と同
程度の試料上の時間平均フラックスが得られている。LPP
光源のパルス性を活かした分光法として TOF 法を採用し
たが、実際に装置にすると紙の上では予想できなかった問
題が発生したが、飛行管の工夫で問題を解決した。

実際の試料の測定を始めると、次々と予想外の現象が
出現した。それらを一つ一つ理解していくことで、従来の
光電子分光法では行われていない、新たな分析法が生ま
れた。最表面原子層の極微量汚染、欠陥の検出、絶縁薄
膜の帯電中和なしでの測定、帯電シフトを利用した電気伝
導率評価、最表面原子の電子雲の傾斜角、二次電子強度
からのフェルミ準位近傍電子密度の評価、金属粒子表面の
超清浄度評価等である。

次世代半導体研究センター当時に装置が完成し、また、
半導体関連の研究者を多く知っていることから、当初は半
導体試料を中心に測定を行ったが、意欲的な外部ユーザ
ーの出現で、半導体以外の試料の測定が大半、に変わっ
ている。EUPS が最表面原子に関する種々の知見を与えるこ
とから、最表面原子で反応が起きる触媒現象の分析に最も
威力を発揮すると考えられる。実は最表面原子が決定的な
役割を果たしていると言うことが明らかになる触媒以外の
分野があれば、その分野でも威力を発揮する。そのような
新たな分野の発見には、多様なユーザーの参加が必要であ
る。EUPS ならではの新分析法の多くは、ユーザーから持
ち込まれる試料の分析の中で生まれた。光電子分光の経
験がなく EUPS 開発を始めた著者に、従来にはない新た
な光電子分光分析法が予想できるはずもなく、EUPS の素
晴らしい潜在力が引き出したのは、意欲的なユーザーが現
れてくれたからであった。“ユーザーの要求が装置を高度化す
る”は、広く適用できる原理の様に思える。

既存の光電子分光法である XPS および UPS とは、ユー
ザーフレンドリ性は比較にならない。これは、著者の手に
負えるものではなく、製品化しての広い普及が必要である。
しかし、EUPS を製品化に持ち込むまでは、考案者の責任・
義務であろう。

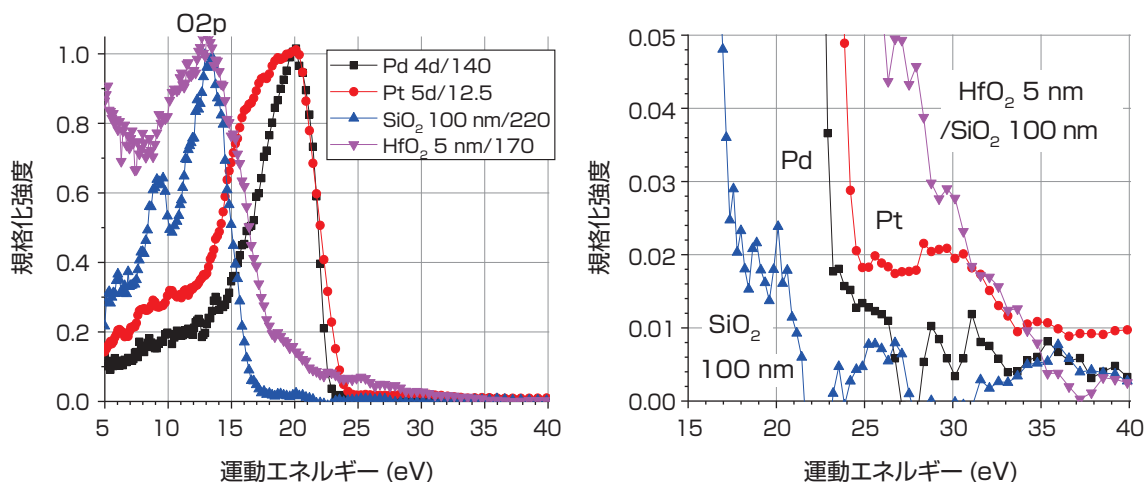


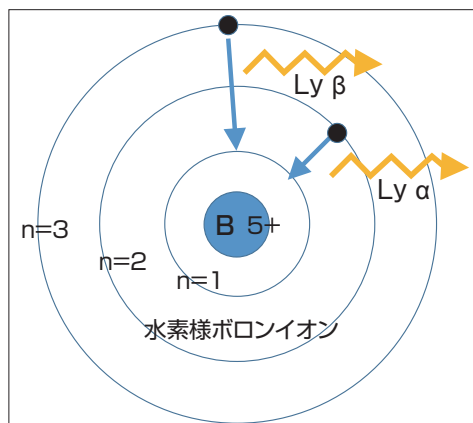
図 20 Pd、Pt、SiO₂、および HfO₂ のフェルミ準位近傍の光電子スペクトル
ピーク信号で規格化して表示。縦軸を拡大して表示した右図で、1% 前後の強度の伝導帯信号が認められる。

謝辞

X線顕微鏡の研究を行っていた当時の木村錫一極限技術部長の“LPPを産業応用できないのか?”この言葉がなかったら、EUPSの開発の着手はなかった。紙の上のアイデアであったEUPSを、Si2pスペクトルが得られるまでの装置(1号機)に組み上げたのは、ニコンから電総研に何年も常駐で研究をしてくれた近藤洋行氏である。彼を電総研に派遣して頂いたニコンの永田浩氏、飯塚清氏がいなければ、EUPS研究は離陸しなかった。X線顕微鏡研究の共同研究者である清水秀明氏の強力な支援がなければ、大きな研究費を得て装置開発が進んだ科学技術振興調整費に応募できるだけの成果は得られなかった。それがなければ、産総研になってから始まったMIRAIプロジェクトに、廣瀬プロジェクトリーダーによって加えて頂くこともなく、現2号機の開発はなかった。そのほかにも、ポスドク、試料提供者、ユーザー含め、数限りない方々の支援のおかげで今日に至っている。EUPSは今も成長し続けているが、それを支えてくださる方々がいる。多くの方々のご厚意には感謝しきれない。

補足説明

補足1:LPPからのX線発生機構:自由電子が完全電離ボロンイオンに捉えられ、主量子数 $n=2$ から主量子数 $n=1$ に遷移するとき、4.86 nmのLy α 線が放出される。EUPSでは、完全電離ボロンイオンが十分な量存在し、かつ、自由電子が十分に高速に再結合する、適切な温度になるよう、レーザーの集光密度を調整する。発光強度は、イオンの密度と電子の密度の積、つまり、プラズマの密度の自乗に比例するので、プラズマの密度が高いほど発光強度が大きくなる。一方で、密度が高すぎると自己吸収が大きくなり、輝度が飽和し、線スペクトルの幅が広がる。極限の輝度が「黒体放射」輝度であり、高密度の極限では、スペクトル構造が消えて、平坦なスペクトル構造になる。



造になる。EUPSでは、励起EUV光のスペクトル幅はLPPの発光スペクトルで決まるので、プラズマ密度を高くし過ぎてはいけない。一方で、強い発光が欲しいので、ある程度の密度が欲しい。LPPの密度は、励起レーザーの波長によって異なる。YAGの2倍高調波0.53 μm は、狭帯域の4.86 nm光の発生には適当な波長と思われる。

補足2:リソグラフィー用と光電子分光用LPPの相違:光電子分光とリソグラフィーでは光源への要求が大きく異なる。EUVL用光源では、取り出せるEUVパワーの大きさ、パワー変動の小ささ、レーザーからEUVパワーへの変換効率の高さ、さらには、一年等の長期にわたるメンテナンスフリー性等が求められる。一方、光電子分光用光源では、スペクトル幅の細さが最も重要である。パワー変動の小ささ、変換効率の高さ、メンテナンスフリー性は、あれば好ましいが、必須要件ではない。EUPSでは、分光器を用いないため、LPPの発光スペクトルに狭帯域性を要求する。EUVL用光源では、利用パワーを大きくするため多層膜反射スペクトルの全幅(2%ほど)を埋める幅広い発光が求められるが、EUPSでは、0.1%程度の狭帯域発光が求められる。TOF法では、エネルギー分解能が時間分解能で決まるため、光源の発光時間はなるべく短いことが望ましく、EUPSでは、3 nsである。一方、リソグラフィー用光源では、パワーを大きくするため、パルス幅はなるべく長いことが好ましい^[21]。数十nsのパルス幅が用いられている。このため、リソグラフィー用光源とEUPS用光源では、レーザーの選定、照射条件、ターゲット材料、構造、供給法等、あらゆることが異なる。ターゲット材料は、EUVLではSnが用いられ、EUPSではBNを用いている。EUPSでは、丸棒ターゲットを用いているが、EUVLでは液滴を用いる。EUPSでは、パルス幅3 ns、波長0.53 μm 、繰り返し率10HzのYAGレーザーを用いるが、EUVL用光源では、波長1 μm のYAGレーザーあるいは波長10.6 μm のCO₂レーザーが用いられる。EUPSでは単一パルスだが、EUVL用光源ではプレパルスの使用が必須である。二つの応用で、全く別のLPP光源であり、一方の光源技術開発は、他方には役立たない。

補足3:EUPSとXPSの比較:今日材料開発において必須になっているXPS分析であるが、我田引水的に言えば、元素分析にとどまっている。この論文で紹介したような、材料の性能発現の本質に迫る、最表面現象の魅力を捉える分析は、行われていない。ただ

し、深い内殻が励起できるために元素分析に威力を発揮するXPSにEUPSが置き換わることはない。EUPSの製品化技術が進んだ場合、価格的には、EUPSが安価になると考えられる。

用語の説明

用語1: 磁気ボトル: 瓶様の構造の磁力線配置。1テスラ以上の磁束密度の瓶の口に試料を置いて、電子を磁力線に巻き付け、磁力線を断熱的に広げれば、電子の運動エネルギーは変えずに、運動の方向のみが変えられるので、瓶の底の位置に置いた電子検出器で電子の拡大像が得られるというアイデア。期待したTOFが観測できなかったのは、3号機に用いた磁気ボトルが十分な性能を持っていなかった可能性があり、今後の開発で成功する可能性はある。しかし、磁束密度を1テスラ以上にするために、試料を設置できる空間が1 mm以下にならざるを得ず、測定可能な試料が極めて限定されることに気づき、磁気ボトルの採用を断念した。

用語2: シュバルツシルト鏡: 微小径への集光には、光学収差を小さくする必要があり、垂直入射が求められる。凹面鏡と凸面鏡を組み合わせた垂直入射光学系であるシュバルツシルト鏡では、サブミクロン分解能が可能。しかし、X線多層膜で大きな垂直反射率を得るのは容易ではなく、唯一Mo/Siの多層膜で70 %程度の高い垂直入射反射率が得られている。10枚以上の多層膜鏡が用いられるEUVLで13.5 nmが選択されたのは、これが理由である。

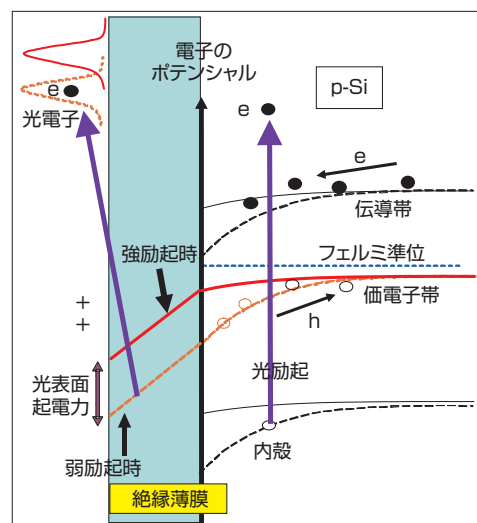
用語3: MCP (Microchannel Plate): 高速の粒子検出器。内径が10 μm 前後の毛細管 (microchannel) を多数束ねた円形あるいは矩形のガラス板の両面に2 kV程度の電圧を印加し、粒子の衝突でMCP表面に発生する二次電子を毛細管に導き、数桁の増幅をする。 10^7 以上の増倍率で単一電子の検出も可能。立ち上がり時間が1 ns以下の高速応答性が特徴であり、電子のTOF分光には必須。

用語4: 誘導ブリュアン散乱 (SBS) 鏡: 入射波と位相が反転した (位相共役) 反射波が発生すると、両波の干渉により物質中に回折格子状の音波が発生する。音波を介するレーザーの後方散乱、誘導ブリュアン散乱 (SBS:stimulated Brillouin scattering) 、では、歪んだ媒質を通過することで受ける入射波の波面歪と反射波の波面歪は逆位相であるので、強励起による光学歪を受けたレーザー媒質を往復しても、戻ってくるレーザービームの波面歪は大して大きくならない。SBS鏡を用いれば、良質のレーザービームが得られる。

用語5: 半導体へのドーピング: 電子の存在確率が50 %になるエネルギー位置であるフェルミ準位は、純半導体ではバンドギャップの中心である。ショットキー障壁の高さの制御等のためのフェルミ準位の位置の調整のために、不

純物を混入 (ドーピング) する。電子を供給する不純物をドーピングすると、フェルミ準位が伝導帯の底に近づきn型半導体になり、電子を受け取る不純物をドーピングすればp型半導体になる。

用語6: バンド曲がり: 非常にしばしば、界面に電荷が捉えられ、あるいは金属と半導体の間に挟んだ絶縁膜中に電荷が捕獲され、半導体の伝導帯底等の、界面でのバンドの位置が、バルクでの位置と異なる。すると、目論んだキャリア移送の制御性が損なわれ、デバイス性能が低下する。バンド曲がりの大きさを知ること、意図しないバンド曲がりを小さくすることは、デバイス開発においてとても重要である。EUPSでは、強励起することでバンドの平坦化が可能であるので、弱励起時との光電子スペクトルの位置の差から、バンド曲がり が評価できる。



用語7: ギャップ内準位: 結晶では、周期性により、エネルギー準位が価電子帯と伝導帯に分離し、エネルギーギャップができる。ところが表面・界面では奥行き方向の周期性が失われるため、バンドの境界が曖昧になり、バルク中のエネルギーギャップ内にあたるエネルギー位置にも電子の準位が発生する。キャリアの移送特性に大きく影響すると考えられるので、ギャップ内準位の位置および量の評価は重要である。特に、最表面原子の上で反応が起きる触媒においては、触媒活性に決定的な役割を演じている可能性がある。

参考文献

- [1] 特許「光電子分光方法」, 第2580515号 (1996). 特許「電子分光方法とこれを用いた電子分光装置」, 第2764505号 (1998). Electron spectroscopy apparatus: US Patent No.5569916 (1996).
- [2] NanotechJapan: <http://nanonet.mext.go.jp/>, 閲覧日2016-05-17.
- [3] T. H. Maiman: Stimulated optical radiation in ruby, *Nature*, 187, 493–494 (1960).

- [4] J. Nuckolls, L. Wood, A. Thiessen and G. Zimmerman: Laser compression of matter to super-high densities: Thermonuclear (CTR) applications, *Nature*, 239, 139–142 (1972).
- [5] T. Tomie: Picosecond pulse generation by self-phase modulation in an actively mode-locked and Q-switched phosphate glass laser, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24, 1008–1017 (1985).
- [6] P. Langer, G. Tonon, F. Floux and A. Dugauze: Laser induced emission of electrons, ions, and X rays from solid targets, *IEEE J. Quantum, Electr.*, 2 (9), 499–506 (1966).
- [7] M. J. Bernstein and G. G. Comisar: X-ray production in laser-heated plasmas, *J. Appl. Phys.*, 41, 729–733 (1970).
- [8] D. L. Spears and H. I. Smith: X-ray lithography: A new high resolution replication process, *Solid State Technol.*, 15 (7), 21–26 (1972).
- [9] T. Tomie, H. Shimizu, T. Majima, T. Kanayama, M. Yamada and E. Miura: Flash contact x-ray microscopy of biological specimen in water, *Proc. SPIE*, 1741, (1993).
- [10] T. Tomie, H. Kondo and H. Shimizu: Application of X-ray laser to photoelectron micro-spectroscopy, *Inst. Phys. Conf.*, 151, 520–527 (1996).
- [11] T. Tomie, H. Shimizu, T. Majima, M. Yamada, T. Kanayama, H. Kondo, M. Yano and M. Ono: Three-dimensional readout of flash X-ray images of living sperm in water by atomic-force microscopy, *Science*, 252, 691–693 (1991).
- [12] L. I. Gudzenko and L. A. Shelepin: Negative absorption in a nonequilibrium hydrogen plasma, *Sov. Phys. JETP*, 18, 998–1000 (1964).
- [13] AG Molchanov: Lasers in the vacuum ultraviolet and in the x-ray regions of the spectrum, *Sov. Phys. Usp.*, 15, 124–129 (1972).
- [14] C. Chenais-Popovics, R. Corbett, C. J. Hooker, M. H. Key, G. P. Kiehn, C. L. S. Lewis, G. J. Pert, C. Regan, S. J. Rose, S. Sadaat, R. Smith, T. Tomie and O. Willi: Laser amplification at 18.2 nm in recombining plasma from a laser-irradiated carbon fiber, *Phys. Rev. Lett.*, 59 (19), 2161–2165 (1987).
- [15] M. Grande, M. H. Key, G. Kiehn, C. L. S. Lewis, G. J. Pert, S. A. Ramsden, C. Regan, S. J. Rose, R. Smith, T. Tomie and O. Willi: Measurement and detailed analysis of single pass gain at 81 Å in a recombining laser produced fluorine plasma, *Opt. Commun.*, 74, 309–312 (1990).
- [16] R. London, D. Matthews and S. Suckewer eds.: *Proc. Applications of X-ray Lasers*, (1992).
- [17] T. Tomie: Tin laser-produced plasma as the light source for extreme ultraviolet lithography high-volume manufacturing: history, ideal plasma, present status, and prospects, *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS*, 11 (2), 021109 (2012).
- [18] T. Tomie, H. Kondo, H. Shimizu and P. Lu: X-ray photoelectron spectroscopy with a laser plasma source, *Proc. SPIE*, 3157, 176–183 (1997).
- [19] S. Aoki, T. Ohchi, S. Sudo, K. Nakajima, T. Onuki and K. Sugisaki: X-ray photoelectron spectroscopy using a focused-laser-produced plasma X-ray beam, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, L1574–L1576 (1993).
- [20] T. Munakata, E. Ishikawa, I. Kinoshita and T. Kasuya: Scanning photoelectron spectromicroscope based on coherent vacuum ultraviolet radiation, *Rev. Sci. Instrum.*, 62, 2572–2578 (1991).
- [21] T. Aota and T. Tomie: Ultimate efficiency of extreme ultraviolet radiation from a laser-produced plasma, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 015004, (2005).
- [22] H. Kondo, T. Tomie and H. Shimizu: Time of flight photoelectron spectroscopy with a laser-plasma x-ray source, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (2), 182–184 (1996).
- [23] H. Kondo, T. Tomie and H. Shimizu: Observation of chemical shifts of Si 2p level by an x-ray photoelectron spectroscopy with a laser-plasma x-ray source, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (21), 2668–2670 (1998).
- [24] 特許「飛行時間型分析装置」, 第4431698号 (2010).
- [25] 特許「飛行時間型エネルギー分光装置」, 第4936375号 (2012).
- [26] T. Tomie, T. Ishitsuka, T. Ootsuka and H. Ota: Observation of work functions, metallicity, band bending, interfacial dipoles by EUPS for characterizing high-k/metal interfaces, *AIP Conf. Proc.*, 1395 (1), 148 (2011).
- [27] 森田幸弘, 寺内正治, 中山貴仁, 吉野恭平, 山内康弘, 西谷幹彦: PDP用保護膜材料の評価技術, *月刊ディスプレイ*, 12, 62 (2011).
- [28] M. P. Seah and W. A. Dench: Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, *Surf. Interface Anal.*, 1 (1), 2–11 (1979).
- [29] 石塚知明, 大塚照久, 葛西彪, 太田裕之, 富江敏尚: 金属中の数eV電子の非弾性平均自由行程のEUPSによる評価, 第57回応用物理学会関係連合講演会, 神奈川工科大学, (2011), 25p-KW-7.
- [30] 富江敏尚, 葛西彪, 岩住ひろ美, 片山俊治, 井上真雄, 朝山匡一郎: EUPSで測定したHfSiON/Siのバンド曲がりの膜厚依存性, 第54回応用物理学会関係連合講演会, 青山学院大学, (2007), 28p-ZH-2.
- [31] 大塚照久, 石塚知明, 葛西彪, 森田行則, 秦信宏, 富江敏尚: 光電子分光測定におけるSiO₂薄膜の帯電シフトの機構, 第71回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, (2010), 16p-S-17.
- [32] M. Nagata, T. Yamada, R. Ando, I. Kim and T. Tomie: Surface conductivity measurement of catalyst materials by EUPS and its correlation to catalyst performance, *SAE Int. J. Engines*, 9 (3), (2016).
- [33] 大塚照久, 石塚知明, 葛西彪, 太田裕之, 富江敏尚: EUPSを用いたTa₂NとWの仕事関数の評価, 57回応用物理学会関係連合講演会, 東海大学 湘南キャンパス, (2010), 19p-C-7.
- [34] 石塚知明, 大塚照久, 葛西彪, 太田裕之, 富江敏尚: 二次電子の観測によるTa₂N薄膜の金属性の膜厚依存の評価, 第57回応用物理学会関係連合講演会, 東海大学 湘南キャンパス, (2010), 19p-C-9.
- [35] Y. Kawaguchi, F. Sasaki, H. Mochizuki, T. Ishitsuka, T. Tomie, T. Ootsuka, S. Watanabe, Y. Shimoi, T. Yamao and S. Hotta: Electronic states of thiophene/phenylene co-oligomers: Extreme-ultra violet excited photoelectron spectroscopy observations and density functional theory calculations, *J. Appl. Phys.*, 113, 083710 (2013).
- [36] F. Sasaki, Y. Kawaguchi, H. Mochizuki, S. Haraichi, T. Ishitsuka, T. Ootsuka, T. Tomie, S. Watanabe, Y. Shimoi, T. Yamao and S. Hotta: Effects of pn doping in thiophene/phenylene co-oligomers thin films, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 620 (1), 153–158 (2015).
- [37] 石塚知明, 伊藤友章, 永田誠, 富江敏尚: 排気ガス浄化用粉末触媒の電子雲の傾斜角と触媒活性の相関, 第57回応用物理学会関係連合講演会, 東海大学 湘南キャンパス, (2010), 18p-P-14.
- [38] M. Bauer and M. Aeschlimann: Dynamics of excited electrons in metals, thin films and nanostructures, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.*, 124, 225–243 (2002).

執筆者略歴

富江 敏尚 (とみえ としひさ)

電総研および産総研で、大出力ガラスレーザー技術開発、X線顕微鏡、X線レーザー、光電子分光、EUVL用光源等の研究に従事。1986年科学技術庁原子力関係長期留学制度で英国ラザフォードアップルトン研究所の客員研究員。EUPS、X線屈折レンズ、多層膜マスクブランク欠陥検査法などを発明。産総研研究顧問、NEDOプログラママネージャー、産総研招聘研究員を経て、中華人民共和国の海外専門家“千人計画”に採択され、2014年7月より3年間長春理工大学の特聘教授。2015年4月に国家特聘專家の称号。光電子顕微鏡PEEMとフェムト秒レーザーを用いたAu-TiO₂ナノ粒子系におけるキャリアダイナミクスの研究およびEUV光源の研究の指導。産総研客員研究員としてEUPS研究を継続。この論文ではEUPSの発明、実用装置化技術開発、光電子分光新応用技術の開拓を担当。



石塚 知明 (いしづか ともあき)

1992年茨城大学大学院工学研究科修士課程修了。同年、日立マクセル(株)入社。2008年産総研テクニカルスタッフ。以来、一貫して、EUPS測定に従事。現在、EUPS等の機器開発研究および開発機器を用いた支援業務(微細構造解析プラットフォーム事業を含む)に従事。この論文では5章で紹介したデータの大半の測定を担当。



査読者との議論

議論1 全体について

コメント(小林 直人:早稲田大学)

この論文は長年にわたって熱心に研究開発を行ってきたレーザー生成プラズマ(LPP)光源の実用化に向けた光電子分光法開発と種々の応用に関する論文で、LPP光源の初期の目標設定から徐々に新たな光電子分光法の確立とそのさまざまな先端的应用に至る経緯が詳細に述べられており、科学的および工学的価値が十分ある論文だと思います。これはLPP光源という技術シーズの特徴と利点を活かして実用に結びつける典型的な「シーズ駆動型の研究」であったと言えますが、その実用化にあたってはさまざまなユーザーの声が大きな役割を果たしたと記されています。これらのユニークな技術構成の方法とプロセスはシンセシオロジーに相応しい論文であると言えます。

コメント(藤井 賢一:産業技術総合研究所)

表面や表面汚染状態の分析においてX線光電子分光法(XPS)が近年多用されるなかで、その光源としてパルスレーザー生成プラズマに着目し、極端紫外光励起光電子分光法(EUPS)の開発に至った経緯やその効果的な応用について記述したこの論文の価値は極めて高いと思います。

回答(富江 敏尚)

詳細に読んで頂き、この論文に多数の有益なコメントを頂きました。どれも適切と同意します。最後に用語説明を行う等ご提案頂い

た幾つかの構成の改善もしました。ご提案の副題は魅力的であり、使わせて頂きます。

議論2 LPP光源について

コメント(藤井 賢一)

この技術を一般の技術者や研究者にも広く知ってもらうためには、光源としての生成原理について、よりわかりやすく説明する必要がありますかと思えます。1.2節(レーザー生成プラズマ光源の研究の歴史)において、その概要が説明してありますが、LPPに用いられる励起用レーザーはどのようなものなのか、そこからどのようなメカニズムで極端紫外光が発生するのか、などについて図を交えながら解説すると読者の理解が深まると思えます。

回答(富江 敏尚)

レーザーの選定は重要であり、「4.4 レーザーの選択」で、次のような必要項目を挙げてあります。すなわち誘導ブリュアン散乱(SBS)鏡等を道用いてパルス波形がパルス幅3 nsのきれいなガウシアンであること、空間パターンがTEM00モードであること、繰り返し率100 Hzまでの繰り返し率およびパルスエネルギーに依らずビームパターンおよびパルス波形が良好であること、などが重要です。ご提案により、文末に幾つかの補足説明を追加しました。

議論3 今後の展望について

コメント(小林 直人)

新たに開拓したEUPSは、さまざまな物質表面の新しい観察手段を提供したことがわかります。特に最表面の電子の振る舞いについて従来にはない新たな知見が得られています。今後、科学的および工学的にどのような分野への応用が期待されるのでしょうか？

回答(富江 敏尚)

「6 おわりに」に、以下の記述を追加しました。

「EUPSが最表面原子に関する種々の知見を与えることから、最表面原子で反応が起きる触媒現象の分析に最も威力を発揮すると考えられる。」

議論4 商用機について

コメント(小林 直人)

これだけ多くのユーザーの利用によって技術が高度化されたのですから、メーカーの力で商用機が出て良いかと思われそうですが、そのような動きはありましたでしょうか。もしあまり芳しくないとしたら商業化のための隘路は何でしょうか？

回答(富江 敏尚)

10年前には、分析メーカー行脚をしましたが、反応は芳しくありませんでした。最近のユーザーからは、製作するとどれくらいかかるか、と言う質問が複数あり、五千万円ならば安い、と言う声も聞きました。具体的な話には進展していません。

EUPS分析で製造プロセスを改善したと聞くパナソニックさんはPDP事業から撤退したため、宣伝をお願いすることができませんが、EUPS分析により事業が発展した、と言う事例を幾つか作り、それが広まれば、製品化の要求が強くなると考えます。製品化に至る前の、基礎的なデータの科学論文雑誌への掲載が少ないことが知名度が低くどまっている最大の原因であり、大いに反省すべきですが、最近、ユーザー執筆の論文が出始めており、徐々に知名度が高まると期待します。それにより、商品化も具体化する、と期待します。6 おわりに、に書いたように、EUPSを製品化に持ち込むまでが私の責任です。