

HAXPES 標準化に向けた放射光ラウンドロビン実験 Round Robin Experiments for HAXPES Standardization

陰地 宏^{a,c}, 安野 聡^b, 須田 耕平^c, 柴田 佳孝^c, 横溝 臣智^d, 上原 康^c
Hiroshi Oji^{a,c}, Satoshi Yasuno^b, Kohei Suda^c, Yoshitaka Shibata^c, Mitsutoshi Yokomizo^d, Yasushi Uehara^c

^a名古屋大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^c(公財)科学技術交流財団, ^d(株)コベルコ科研
^aNagoya University, ^bJASRI, ^cAichi Science & Technology Foundation, ^dKobelco Research Institute. Inc

光ビームプラットフォーム事業において、SPRING-8 BL46XU と AichiSR BL6N1 の両ビームラインで HAXPES ラウンドロビン実験を実施している。①組成定量のための各励起エネルギーにおける相対感度係数のデータベース開発及び②有効減衰長さの実測評価の 2 点に着目した測定を両施設で進めており、本課題で行った実験もその一環である。本報告書では、今回得られたデータを含めた上記①、②に対する進捗状況について報告する。

キーワード： HAXPES、相対感度係数、有効減衰長さ、光ビームプラットフォーム事業

背景と研究目的：

通常の実験室系 XPS よりも分析深さが深い硬 X 線光電子分光の存在は、最近では広く認知されるようになった。しかしながら、定量評価のための相対感度係数のデータベースが存在しないことや、分析深さに関する実測データが不足している、といった課題がある。それらの解決を最終目標として、光ビームプラットフォーム事業では、SPRING-8 の BL46XU 及び AichiSR の BL6N1 において、励起エネルギー 3–10 keV の光電子スペクトルの収集を進めている[1]。

前者の課題に対しては、酸素を含む化合物の光電子スペクトルを収集し、O 1s ピークを基準とした各励起エネルギーにおける相対感度係数のデータベースを開発することを目標とし、これまで酸化物を中心とした種々の試料の測定を行ってきた。後者の課題に対しては、各種試料における有効減衰長さの実測データを蓄積するために、これまで種々の基板上に薄膜を製膜した試料を作製し、それらの試料における薄膜と基板からの光電子スペクトルの測定を行い、有効減衰長さの実測データを蓄積している。

本実験課題で行った実験も、それらの取り組みの一環である。本報告書では、今回得られたデータの解析結果を含めた、これらの課題に対する取り組みについての現在の進捗状況について報告する。

実験：

励起光エネルギー 5.95、7.94 及び 9.92 keV の測定は BL46XU で行っている。電子分光器としては Scienta Omicron R4000 L1-10kV を使い、電子分光器の設定はパスエネルギー 200 eV、スリット形状は 0.5 mm × 30 mm とし、入射角 10°、光電子検出角度 (TOA) 80°で測定している。

励起光エネルギー 3 keV の測定は AichiSR BL6N1 で行っている[2,3]。電子分光器としては SPECS Phoibos 150 CCD を使い、パスエネルギー 20 eV、スリット形状は 7 mm × 25 mm, curved、入射角 55°、TOA 90°の条件で測定を実施している。

今回の実験では、相対感度係数データベース開発用として、SiO₂ (300 nm)/Si、LiF、KCl、GaN、KTaO₃、ZnSe (以上、板状試料)、TiO₂、VO₂、Cr₂O₃、Nb₂O₅、Ga₂O₃、Fe₂O₃、CoO、CuO、In₂O₃、SnO₂ (以上、粉末) の 16 試料について、励起エネルギー 5.95 及び 9.92 keV のデータを取得した。試料帯電が懸念される粉末試料については、導電性炭素粉末 (ケッチェンブラック) と混合しペレット状にしたものを測定に供した。有効減衰長さの実測評価用としては、Mo/InGaZnO₄ (200nm)/Si 基板 (Mo 膜厚 : 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 20, 200 nm) について、7.94 keV 励起のスペクトルを測定した。

結果および考察：

① 組成定量のための各励起エネルギーにおける相対感度係数のデータベース開発

図 1 に励起エネルギー5.95 及び 9.92 keV で取得したケッチェンブラックを混合した TiO₂ 試料及び Nb₂O₅ 試料の Ti 2p 及び Nb 3d スペクトルを示す。それぞれのメインピーク (Ti 2p_{3/2}、Nb 3d_{5/2}) のピーク値を見ると文献値[4]の TiO₂(Ti 2p_{3/2}: 458.3~459.3 eV) 及び Nb₂O₅(Nb 3d_{5/2}: 207.0~208.1 eV) と値がほぼ一致しており、励起エネルギーに依らず帯電の影響がほとんど無く測定ができている事が認められた。他酸化粉末試料についてもケッチェンブラックを混合させる事で帯電を抑えた測定が可能である事を確認している。

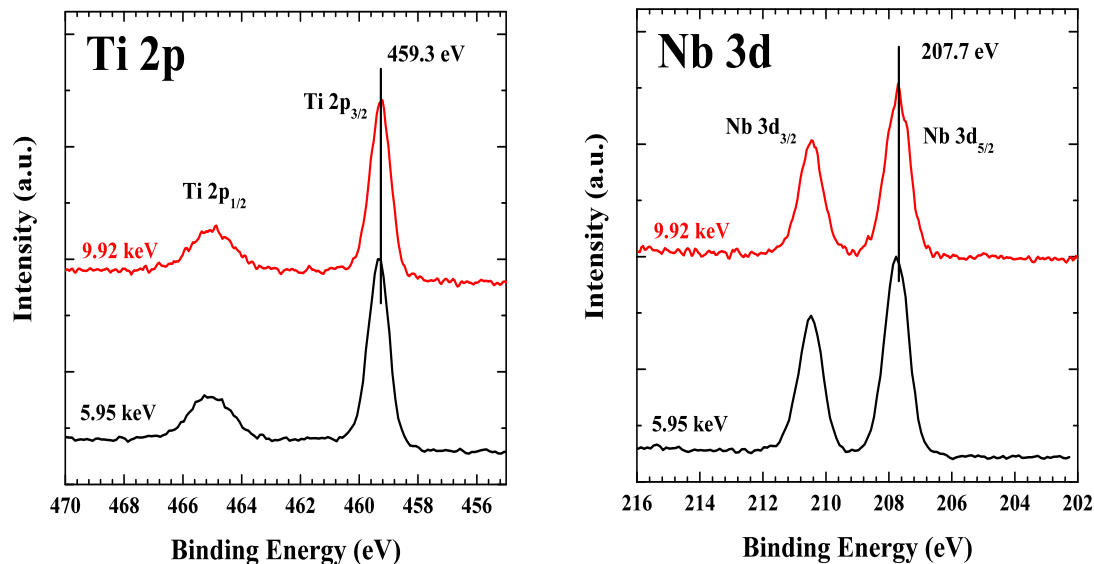


図 1. ケッチェンブラックを混合した TiO₂ 試料(Ti 2p) 及び Nb₂O₅ 粉末試料(Nb 3d) の HAXPES スペクトル(励起エネルギー : 5.95 及び 9.92 keV)

図 2 に今回の測定結果から O 1s を基準ピークとして 1s 軌道及び 2p_{3/2} 軌道の相対感度係数を求めた結果(実測値)を示す。ピーク面積の算出時のバックグラウンドの推定には Shirley 法を用いている。また図 2 には計算値による相対感度係数も併せて示す。計算値は Wagner ら[5]の化合物における相対感度係数の考え方を基に、以下の式(1)から求めた。

$$\frac{S}{S_{O1s}} = \frac{(d\sigma/d\Omega)\lambda}{(d\sigma/d\Omega)_{O1s}\lambda_{O1s}} \left(\frac{E}{E_{O1s}} \right)^{-1} \quad (1)$$

ここで S は各元素準位における相対感度係数、 $d\sigma/d\Omega$ は光イオン化微分断面積、 λ は光電子の非弾性平均自由行程(IMFP)、 E は各軌道スペクトルの運動エネルギーを示している。 $d\sigma/d\Omega$ は光イオン化断面積[6]及び非対称パラメータ[7]を今回の実験条件に合うようにスケールして算出し、光電子の IMFP は TPP-2M 式[8]から求めた値を使用している。図 2 より、各準位、各励起エネルギーにおいて実測値及び計算値ともに結合エネルギーが増加するのに伴って相対感度係数の値が大きくなる傾向が認められる。また実測値と計算値の値については、概ねよい一致を示しているが、一部の領域では差異が認められる。特に各励起エネルギーとも 1s 準位の結合エネルギーが高い領域(4~8 keV 近傍)で差異が著しく、計算値に比べて実測値が低い事が分かる。この要因として、同領域は運動エネルギーが低いため光電子の IMFP が小さく、表面コンタミネーション等の影響を受けて値が低くなっている可能性が考えられる。今後、ダメージの無い表面クリーニング等による再評価を行う必要があると考えている。

運動エネルギーの低い領域を除けば、両励起エネルギーともに実測値と計算値はよく一致しており、今回の結果から 1s 軌道と 2p_{3/2} 軌道については、式(1)と適切なパラメータを組み合わせることで実測値に近い相対感度係数を求められることが示された。

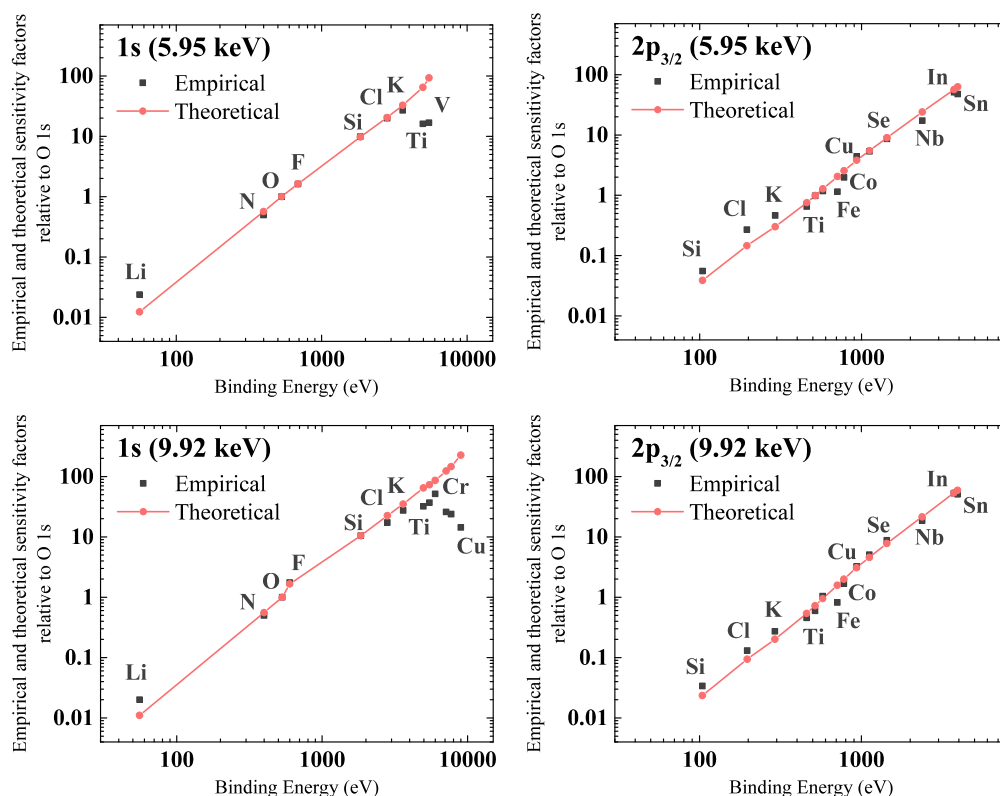


図 2. 1s 軌道及び 2p_{3/2} 軌道の相対感度係数の実測値と計算値の比較
(励起エネルギー：5.95 及び 9.92 keV)

②有効減衰長さの実測評価

有効減衰長さの実測評価用に取得した Mo/InGaZnO₄(200nm)/Si 基板 (Mo 膜厚：0, 2.5, 5, 7.5, 10, 20, 200 nm) における Zn 2p_{3/2} 及び Mo 3d スペクトルを図 3 に示す。Mo の膜厚が厚くなるのに従い、下地の InGaZnO₄ 層からの Zn 2p_{3/2} ピークが減弱し、Mo 膜からの Mo 3d ピークが増加する様子が分かる。現在のところ Mo 膜厚の正確な値が把握できていないため、今後、X 線反射率(XRR)による Mo 膜厚の評価を行い、各準位のピーク面積から Mo における有効減衰長さの実測値を求めていく。

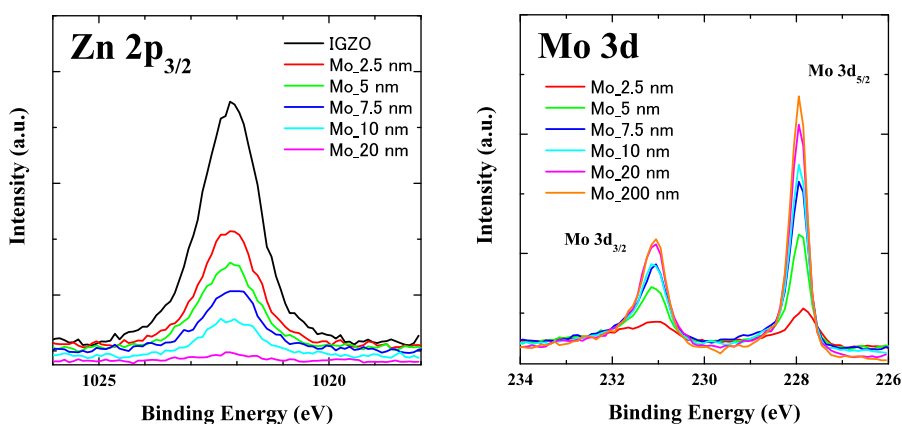


図 3. Mo 膜/InGaZnO₄ における Zn 2p_{3/2} と Mo 3d の HAXPES スペクトルの Mo 膜厚依存性
(励起エネルギー7.94 keV)

今後の課題：

相対感度係数と計算値の傾向はよく一致しているものの、差異が認められる領域も認められた。特に運動エネルギーの低い領域は表面コンタミネーションの影響を受けている可能性があり、低速 Ar⁺イオンによる表面クリーニングなどを検討する必要がある。その他、実測値の誤差の算出や計算値に適用する各種のパラメーター(装置関数など)の妥当性の検討も行っていく必要があると考えている。

有効減衰長さ評価については、Mo 膜厚の正確な評価と、酸化物など他材料での評価を行っていく。

参考文献：

- [1] S. Yasuno, *et al.*, *Surf. Interface Anal.* **50**, 1191 (2018).
- [2] 陰地ら、AichiSR 2018 年度公共等利用成果報告書、実験番号：201803040 及び 201806087.
- [3] 須田ら、AichiSR 2019 年度公共等利用成果報告書、実験番号：201902011.
- [4] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, Version 4.1, National Institute of Standards and Technology, (2012), doi:10.18434/T4T88K, (2019 年 10 月 6 日閲覧).
- [5] C. D. Wagner, *et al.*, *Surf. Interface Anal.* **3**, 211 (1981).
- [6] J. H. Scofield, *Lawrence Livermore Lab. Rept.*, UCRL-51326_ (1973).
- [7] M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov and V. G. Yarzhevsky, *At. Data Nucl. Data Tables* **77**, 97 (2001).
- [8] S. Tanuma, *et al.*, *Surf. Interface Anal.* **43**, 689 (2012).