

実験室系 HAXPES の最適利用条件開発のための同一試料比較測定 Comparative Measurements of the Same Sample between Lab-HAXPES and Synchrotron-HAXPES for Establishment of Appropriate Lab-HAXPES Conditions

神岡 武文^a, 西原 達平^a, 金井 皓輝^a, 小原田 賢聖^a, 町田 英明^b, 小椋 厚志^a
Takefumi Kamioka^a, Tappei Nishihara^a, Hiroki Kanai^a, Masato Koharada^a,
Hideaki Machida^b, Atsushi Ogura^a

^a明治大学, ^b気相成長株式会社
^aMeiji University, ^bGas-Phase Growth Ltd.

実験室系 HAXPES (Lab-HAXPES) の分解能、フラックス、入射光エネルギーの違いに由来する測定結果の違いを SPring-8 HAXPES と定量比較することを目的とし、標準試料として Au、Ag SiO₂/Si 構造試料を用いて各装置の基礎評価を進めている。現状の課題とともに報告する。

キーワード： 実験室系 HAXPES、Au、Si 酸化膜、分解能、相対感度係数

背景と研究目的：

現在、先端電子デバイスのほとんどは多層構造を有する。例えば結晶シリコン (c-Si) 太陽電池デバイスにおいては、Si 基板の上にパッシベーション膜を堆積し、さらに、一層以上のキャリア選択膜、反射防止層、および、電極層が堆積される。それら各材料のポテンシャルを最大限引き出すためには、異種材料界面の電気的・化学的物性の制御が必要である。そのためには、界面における化学結合状態を明らかにし、デバイス特性を決めるメカニズムを理解することが重要である。

多層構造デバイス中の埋もれた界面の化学結合状態評価は、放射 X 線エネルギーの小さい従来の実験室系軟 X 線光電子分光法 (XPS) では極めて困難である。そこで最近、放射 X 線エネルギーが約 3 keV 以上の (硬 X 線光電子分光法) HAXPES がとくに注目されている[1]。ただし、本測定は大型放射光施設 SPring-8 をはじめとする放射光施設での実施に限られていた。これに関して、我々のグループでは、最近開発された「実験室系 HAXPES (Lab-HAXPES)」を導入した (シエンタオミクロン社製)。Lab-HAXPES は、X 線源に液体 Ga の Ga K α 線を使用し、そのエネルギーは約 9.25 keV である。X 線強度は測定における検出深さを決める。HAXPES は従来 XPS の数倍の検出深さを有し、Lab-HAXPES はさらに大きい。一方、本装置独自の特徴として、角度分解情報 (様々な角度における光電子信号) を 1 回の測定で取得可能であることが挙げられる。

このような Lab-HAXPES の利用が拡大すれば、放射光施設における測定効率と質の向上に繋がる。実験室系 HAXPES ではマシンタイムの制約が緩和されるため、前もって測定条件等の絞り込みが期待できる。しかし、Lab-HAXPES はまだ世に出たばかりであり、信頼性が十分確認されているわけではない。本課題では、Au 等の代表的な標準試料の他、半導体デバイス構造でデータベースのもっとも揃った SiO₂/Si 構造試料を様々な条件で評価し、Lab-HAXPES との測定・解析結果と比較する。両 HAXPES における相違点、すなわち、フラックス、放射 X 線エネルギー、および、分解能が測定結果に与える影響を定量し、Lab-HAXPES と放射光 HAXPES の適格なすみわけ指針を明示し、この分野のさらなる利用拡大に資することを目的とする。

実験：

標準試料としての Au、Ag には、SPring-8 BL46XU において校正に用いている薄膜構造のものを用いた。SiO₂/Si 構造試料は、酸化膜厚の異なる 3 水準 (10、20、30 nm) のものを準備した。励起光源には、アンジュレータから発生する準白色光をシリコン二結晶分光 (111) 面とその下流に位置するシリコンチャネルカット結晶の (444) 面により単色化したものを用いた。励起光エネルギーは 7939 eV であった。励起光の入射角度 (試料表面から計った角度) は 10° とした。光電子アナライザーには VG-Scienta4000 を使い、アナライザー入口のスリットサイズは curved 0.5 mm とした。

パスエネルギーは 50、100、200、および、500 eV と変化させた。光電子脱出角度 (take-off angle : TOA) は 80°とした。中和銃は使用しなかった。

結果および考察：

各パスエネルギーにおける分解能を算出するために、標準 Au 試料の EF スペクトルの解析を行った (図 1)。図 1(a)は、パスエネルギー50 eV での解析結果である。フィッティングには Voigt 関数を用いた。この条件でのエネルギー分解能は 0.192 eV であった。図 1(b)は、各パスエネルギーによる分解能の差を表すグラフで、見積もられた分解能の値を表 1 にまとめた。現在、実験室系 HAXPES において同条件での測定を進めている。装置の仕事関数値が異なるため、エネルギー軸の補正等も考慮した分解能の算出、および、比較を系統的に行う予定である[3]。

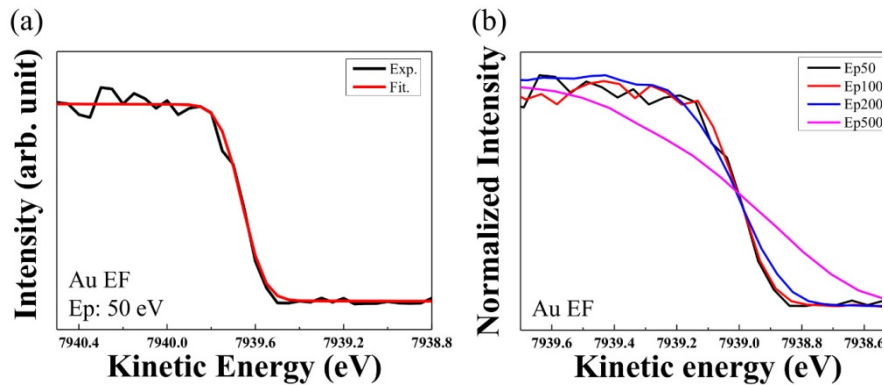


図 1. 標準 Au 試料の EF スペクトル. (a)パスエネルギー50 eV (実験値とフィッティング関数). (b)各パスエネルギー依存性.

表 1. パスエネルギーおよび分解能

pass energy (eV)	energy resolution (eV)
50	0.192
100	0.199
200	0.269
500	0.709

SiO₂/Si 構造試料の測定結果から、Si 1s スペクトルにおける SiO₂ の Si-Si 結合からの相対感度係数を算出した。この係数は、Si 1s スペクトルの基板と酸化膜由来のピーク強度比を用いて酸化膜厚を見積もる際に必要となる値である。しかし、励起光源による差異がどの程度あるのかが不明であった。そこで、Al K α 光源を用いて得られた既知の値 (0.828) と比較した。実際に相対感度係数を算出したグラフを図 2 に示す。このグラフの傾きが相対感度係数に対応する。相対感度係数算出式に基づくと、相対感度係数が正確な場合、酸化膜厚に対して線形特性になるはずだが、今回の測定結果は線形特性から外れている。これは、酸化膜厚の異なる試料で一部成膜方法が違うことの影響 (性状の違い) が現れた可能性がある。今後は、成膜方法を統一し、酸化膜厚条件範囲をより広げた試料を準備し、Lab-HAXPES での測定も合わせて進める予定である。

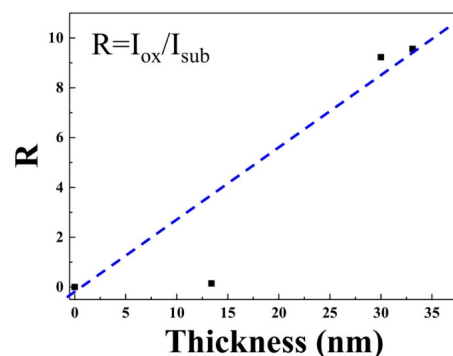


図 2. SiO₂/Si 構造試料の Si 1s スペクトルにおける基板および酸化膜由来のピーク強度比の酸化膜厚依存性.

参考文献：

- [1] T. Nishihara, T. Kamioka, H. Kanai, Y. Ohshita, S. Yasuno, I. Hirose, and A. Ogura, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **8**, Q101 (2019).