

エクステンデッド・アブストラクト

## XPS における深さ方向分析の新しい展開

富塚 仁,<sup>\*1</sup> 町田 雅武,<sup>1</sup> 大岩 烈<sup>1</sup>

<sup>1</sup> シエンタオミクロン株式会社

〒140-0013 東京都品川区南大井 6-17-10 大森レインボービル 5F

\* [Hitoshi.Tomizuka@ScientaOmicron.com](mailto:Hitoshi.Tomizuka@ScientaOmicron.com)

(2018 年 2 月 9 日受理 ; 2018 年 2 月 23 日掲載決定)

## New Development of Depth Profiling in XPS

Hitoshi Tomizuka,<sup>\*1</sup> Masatake Machida,<sup>1</sup> and Retsu Oiwa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Scienta Omicron, Inc.

Omori Rainbow Building 5F, 6-17-10 Minami-Oi, Shinagawa-ku, Tokyo, Japan

\* [Hitoshi.Tomizuka@ScientaOmicron.com](mailto:Hitoshi.Tomizuka@ScientaOmicron.com)

(Received: February 9, 2018; Accepted for publication: 23 February, 2018)

# 目次

1. 高エネルギーX線源を用いた  
Lab.ベースのHAXPES
2. アルゴンのGCIBガスクラスタイオン銃を  
用いた深さ方向分析(無機物?)

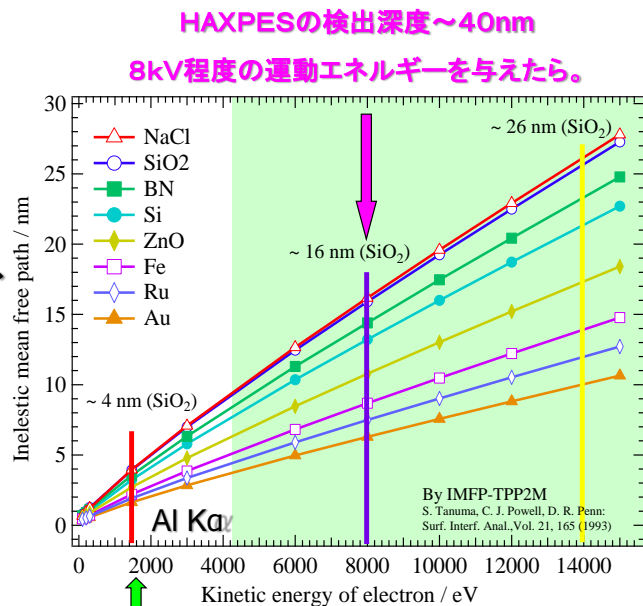
## XPSの深さ方向分析に関して

1. HAXPES ( HArD X-ray Photo Electron Spectroscopy )  
高エネルギーの励起X線 → 光電子のKE増加 → 深い情報  
高耐電圧・高感度のアナライザー  
高エネルギー、大きなワットテージのX線源  
イオン化断面積の減少(感度の減少)、  
より深い内殻軌道の利用(浅くなる)、  
試料の角度を動かさない角度分解測定モードの利用
2. イオンスパッタ  
ダメージの低減でガスクラスタイオン銃の利用  
ダメージ層は浅く有機物は掘れるが  
無機物が掘れない。  
低クラスター化

## 1. HAXPES – 検出深さ

励起X線のエネルギーが大きくなると。  
↓  
光電子の運動エネルギーが大きくなり、  
情報深さが大きくなる。

- 深い領域や埋もれた界面の分析が可能
- 表面の酸化や汚染に鈍感になる。

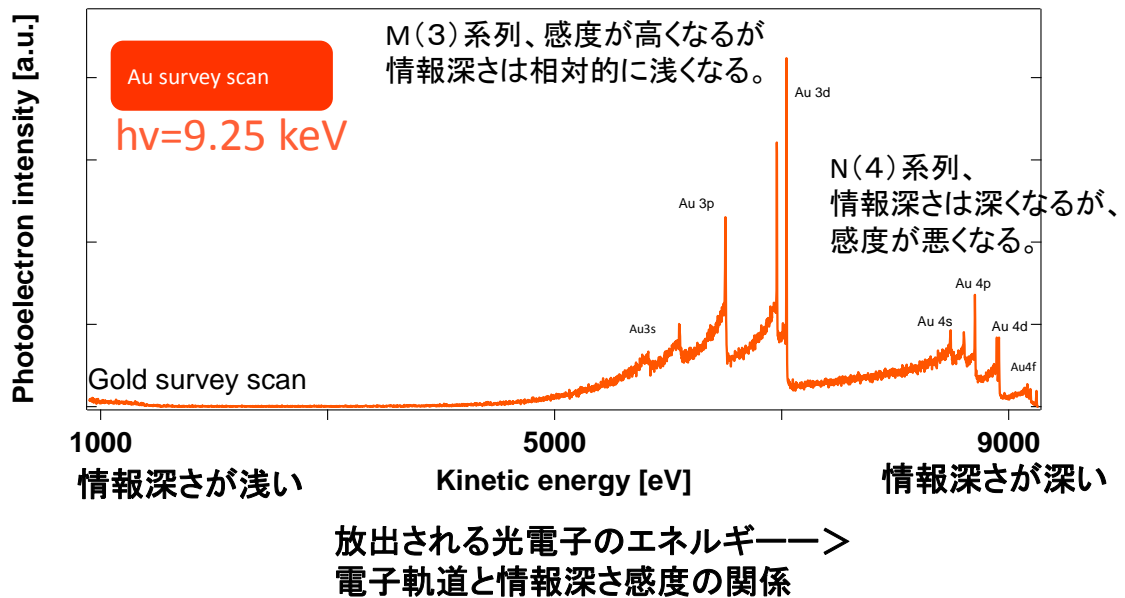


通常のXPSの検出深度~10nm

# 1. HAXPES – データの検討

	Al 1.5keV		Ag 3.0eV	Cr 5.4keV	Ga9.2keV	SPring8-14keV	
軌道	B.E.	K.E.	KE	KE	KE		
Si 2 p	0.1keV	1.4keV	2.9keV	5.3keV	9.1keV		
Si 1 s	1.8keV	×	1.2keV	3.5keV	7.4keV	12.2keV	
軌道	SiO2 IMFP						
Si 2 p	4nm		7nm	12nm	18nm		
Si 1 s	×		3nm	8nm	15nm	23nm	
軌道	相対的な感度係数						
Si 2 p	10		1	0.1	0.01		
Si 1 s	×		100	15	0.7		
軌道	検出深さ/IMFP						
Si 2 p	10nm/4nm		30nm/12nm				
Si 1 s	×				120nm/23nm		

## 1. HAXPESの一例 (Ga K<sub>a</sub> を用いた金表面の測定)



## 1. HAXPES – データの検討

Gaの特性X線(9.2kV)、金試料、Au3d(内殻、2.2kV–運動エネルギー7keV)、

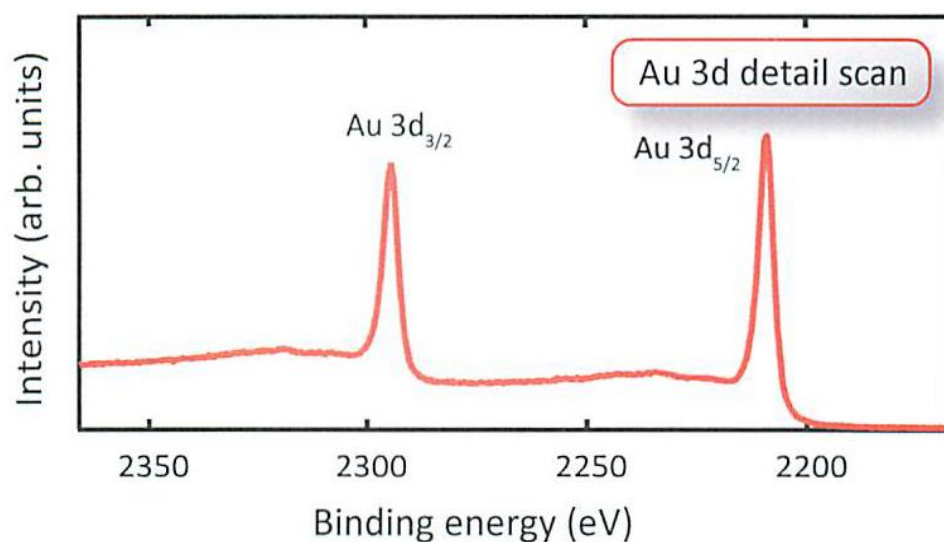


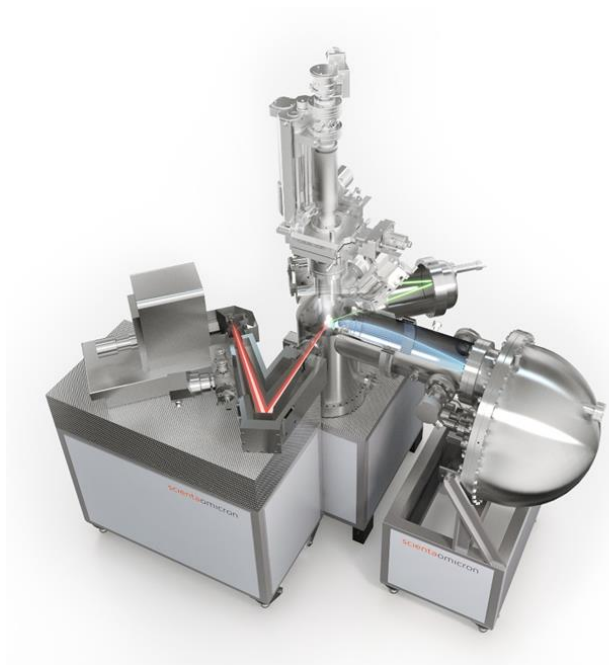
Figure 4. Au 3d spectrum acquired in 25 minutes with kinetic energies around 7 keV.

## 1. HAXPES – データの検討 (研究機関)

Customer	納入場所	アナライザー	アナライザー耐圧	X線源その他
Dr.Ikenaga	SR(SPring-8 BL09)	R4000	10kV	
Dr.Ueda	SR(SPring-8 BL15)	R4000	10kV	
Dr.Ueda	SR(SPring-8 BL15)	R4000	10kV	
Sunbeam	SR(SPring-8 BL16)	R4000	10kV	
Dr.Oura	SR(SPring-8 BL19)	SES2002	10kV	
Dr.Kisu	SR(SPring-8 BL19)	EW4000	10kV	
Dr.Yokoyama	SR(SPring-8 BL24)	HiPP-2	10kV	Mg, Al Dual
Dr.Kiuchi	SR(SPring-8 BL28)	EW4000	10kV	Al, Ag, Mono
Dr.Kiuchi	SR(SPring-8 BL28)	R4000	10kV	
Dr.Takagi	SR(SPring-8 BL36)	HiPP-2	10kV	
Dr.Yasuno	SR(SPring-8 BL46)	R4000	10kV	Al, Ag Dual
		HV-CSA	15kV	
Dr.Ikenaga	SR(SPring-8 BL47)	R4000	10kV	
Dr.Kobata	J A E A	R4000	10kV	Cr, Mono
Dr.Masuda	N I M S	EW4000	6kV	Cr, Mono
Dr.Makino	高知工科大学	EW4000	10kV	Cr, Al, Mono
Dr.Adachi	東北大学	HiPP-2	10kV	Cr, Al, Mono+VUV
Dr.Yoshida	静岡理工科大学	HV-CSA	15kV	メスバウアー

HAXPES-Lab Overview

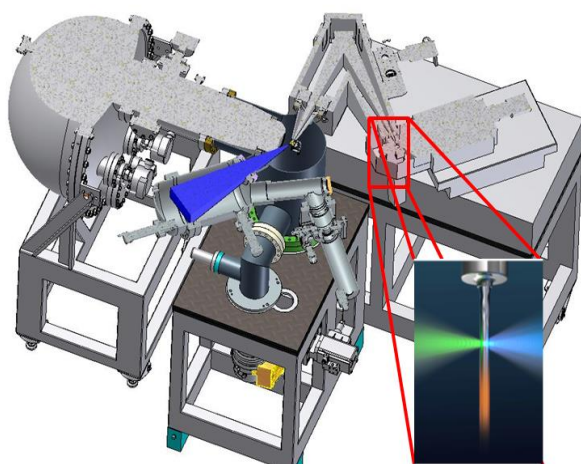
## 1. HAXPES-Lab (現在開発中)



### Haxpes-Labの特徴

- 9.25 keV Gaモノクロ X線源 搭載
- 耐電圧10 keVのアナライザー 搭載
- 角度分解モード、積分モード 可能
- 1.5 keV Alモノクロ(オプション)
- 3.0 keV Agモノクロ(オプション)

## 1. Ga 液体金属ジェット X線源(1)

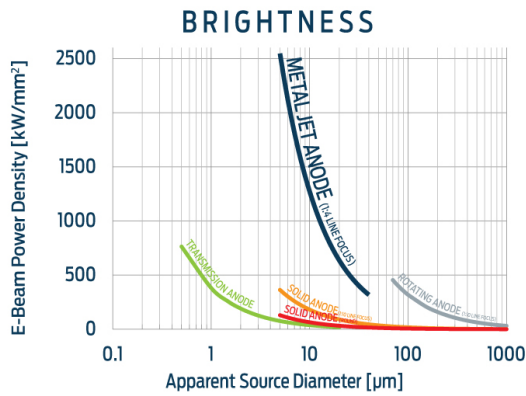


### X線源の特徴

- 9.25 keV Ga 液体金属ジェット X線源
- 内殻も十分に励起でき深い情報も取得できる。
- すでに、XRDの分野では利用されているX線源

液体のGaのジェットに細く絞った電子線を照射してGaの特性X線を発生させる。

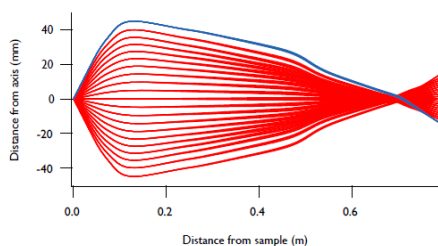
## 1. Ga 液体金属ジェット X線源(2)



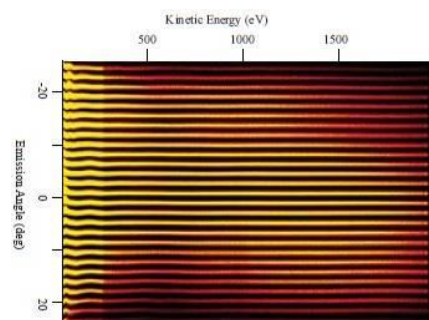
通常の固体アノードのX線源ではアノード自体の溶融と蒸発により電子衝撃の電子線密度に限界がある。

Ga 液体金属ジェット X線源はこのような制限がなく、HAXPES用の高輝度なX線を供給することができる。

## 1. EW4000アナライザーの特徴



取り込みレンズの電子軌道計算例



角度分解モードでの検出器における各取り込み角度-運動エネルギーの測定例

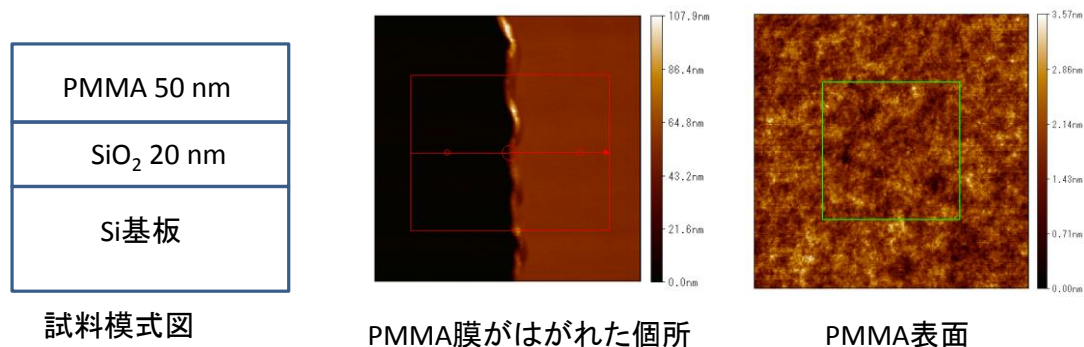
- ・広い取り込み立体角  
±30 degrees
- ・積分モード と  
角度分解モード  
の切り替え可能

## 2. アルゴンのGCIBガスクラスターイオン銃を用いた深さ方向分析

アルゴンクラスターイオン銃は

- \* 有機物に対しては  
低ダメージ、スパッタイールドが高い  
電荷移動損傷が少ない  
(クラスター100で1/100)
- \* 無機物に対しては  
低ダメージ、**スパッタ速度が遅い**  
**(100eV/Arのエネルギーで1/40程度)**

### 2. 実験例 試料 PMMA/SiO<sub>2</sub>/Si 共同研究、JEOL島さん、表面分析で発表

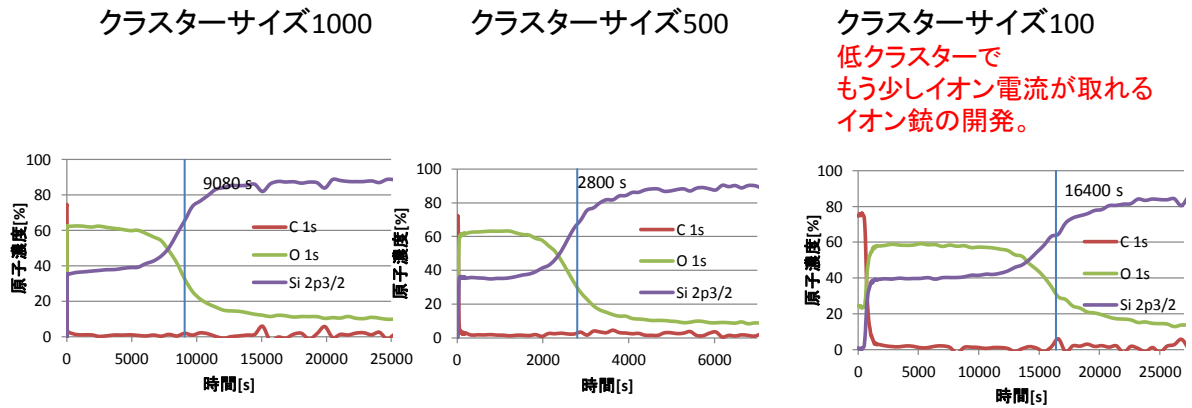


試料は20 nmの熱酸化膜を形成したSiウエハー上にPMMAを50 nmスピコートしたものを切りだして用いた。

測定は試料上でPMMA膜がめくれたところの段差を測定し、50 nmの厚さがあることを確認した。

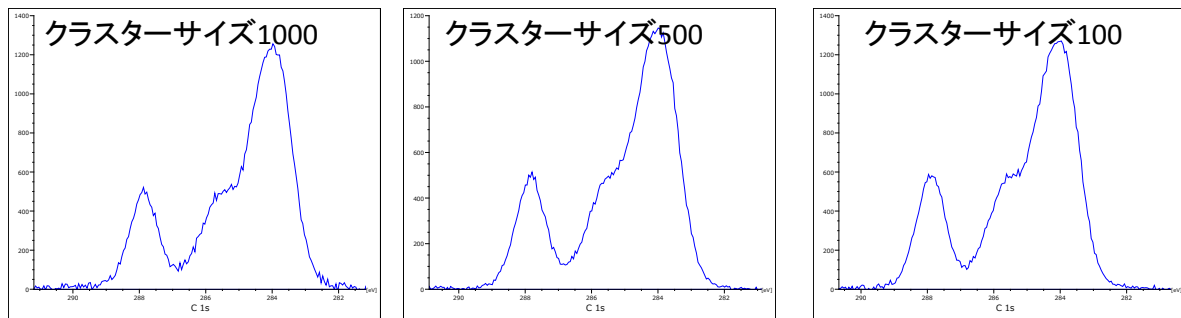
試料の中央での粗さはRMSで0.44 nm程度であった。

## 2. 実験例 PMMA/SiO<sub>2</sub>の深さ方向分析

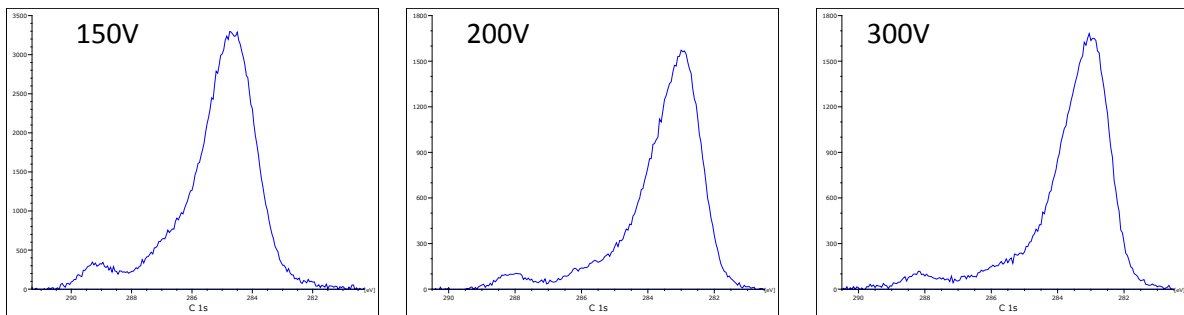


加速電圧[kV]	クラスターサイズ	エッチングレートSiO <sub>2</sub> [nm/min]	イオン電流 [nA]	エッチングレート / イオン電流	エッチングレート比 (PMMA/SiO <sub>2</sub> )
10	1000(10eV/Ar)	0.2	69	0.003	750
10	500(20eV/Ar)	0.5	74	0.007	172
10	100(100eV/Ar)	0.1	2	0.050	40

## 2. 実験例 PMMA層 ピーク形状の確認 C1s クラスターイオン銃(クラスターサイズ依存性)



### 通常のイオン銃(加速電圧依存性)



PMMAを10 nmエッチングしたのち高エネルギー分解能測定を行った。

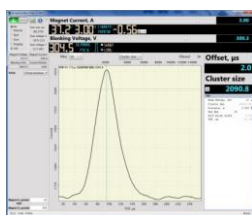
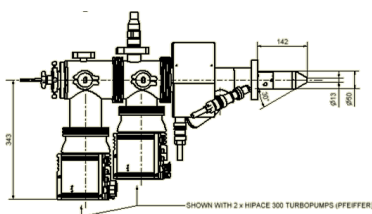
X線源:単色化AlK $\alpha$

パスエネルギー:5 eV



## 2. アルゴンガスクラスターイオン銃 GCIB 10Sの紹介

(コンポーネント供給いたします。) 主な特徴！

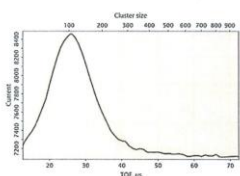


- さまざまな装置に装着可能
- 取付フランジ ICF114
- クラスターサイズ  
**Ar500からAr3000**
- 飛行時間測定による  
クラスターサイズ測定機能搭載  
クラスターサイズの簡単調整
- ビーム位置調整用の  
イオン電流像測定機能搭載
- 深さ方向分析用にTTL信号で  
ON/OFF制御可能

## 2. 新しいオプションの紹介

**GCIB 10S LCM**

Low Cluster Modification Kit



### Contents

The kit comprises the following:

- ◆ Nozzle Assembly with 70 μm aperture
- ◆ 700 μm Skimmer Aperture
- ◆ 2 x Spare O-rings

### Performance:

- ◆ Cluster Range: Ar100 to Ar1500
- ◆ Max Current @  
Min. Cluster Size: 5 nA
- ◆ Max. Current @  
Max Cluster Size: 3 nA