

三次元 nano-ESCA の開発

堀場弘司^{1,3}, 中村友紀¹, 豊田智史¹, 組頭広志^{1,3}, 尾嶋正治^{1,3}

¹東大院工, ²JST-CREST, ³東大放射光機構

1. はじめに —三次元 nano-ESCA とは—

近年のナノテクノロジーの進歩により、ナノレベルでの空間分布情報を得る分析手法への要請が益々高まっています。特に光電子分光法は、物質の化学結合状態・電子状態を直接的に調べることの出来る強力な手法ですので、これに三次元的な空間分布情報を得る手段を付加できれば、非常に優れた分析手法となります。

これまでに、光電子分光法を用いて、物質の二次元的な化学結合状態・電子状態の空間分布を調べる手法として、走査型光電子顕微鏡 [1, 2] があります。これは、励起光をフレネルゾーンプレート (FZP) で集光して試料に照射し、試料上を走査することによって (実際には試料を走査することが多いですが) 試料表面二次元面内の電子状態をマッピングします。しかし、これだけでは試料の深さ方向分布を見ることは出来ません。

そこで、試料の深さ方向分布を同時に得るために、光電子スペクトルの放出角度依存性を測定します。光電子スペクトルは放出角度により表面敏感性が変わりますので、脱出深さの異なるたくさんのスペクトルを取得することにより、深さ方向分布を得ることが出来ます。しかしながら、試料の角度を走査することは、面内の位置を保証できなくなってしまいますので不可です。そのために、光電子放出角度依存性は、光電子アナライザの方で一括取得する必要があります。

このように、ナノビームの走査による面内分布の測定と、広角度の光電子放出角度依存性を同時に測定することにより、物質の三次元的な化学結合状態・電子状態の空間分布を直接観察しようというのが、この三次元 nano-ESCA のコンセプトです。目標値としては、空間分解能 50 nm 以下、光電子放出角度依存性は 60° の一括取得を目指しています。

今回我々は、PF の新しいビームライン BL-16A の高輝度軟 X 線を利用して、この三次元 nano-ESCA の開発を行いました。包括的な装置の内容については、今後他の論文や記事でご紹介する機会があると思います。本記事では限られた紙面の中で、普通の論文には書かれないような、細かい・されど重要な、設計指針や実験遂行上のノウハウを書き記しておきたいと思います。

2. 光学系の設計 —どこが困難か—

前述した三次元 nano-ESCA の設計思想を一言で言うと、「走査型光電子顕微鏡に角度分解アナライザを組み合わせる」ということとなります。口で言うと非常に簡単に聞こえるのですが、当然既存の走査型光電子顕微鏡に角度分解アナライザを取り付ければ完成する、というものではありません。本装置の光学系設計で一番頭を悩ませたのは、空

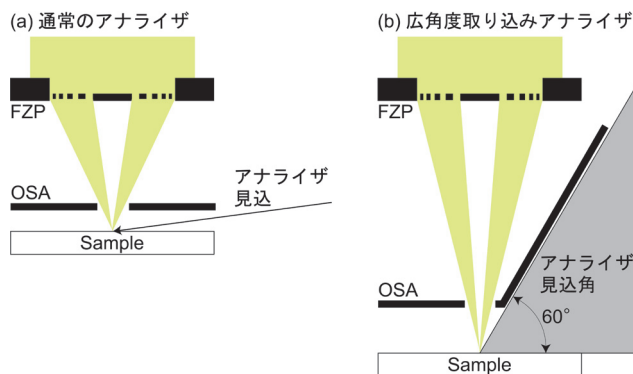


Figure 1 Schematic illustrations of optics in case of (a) conventional scanning photoelectron microscope and (b) three-dimensional (3D) nano-ESCA.

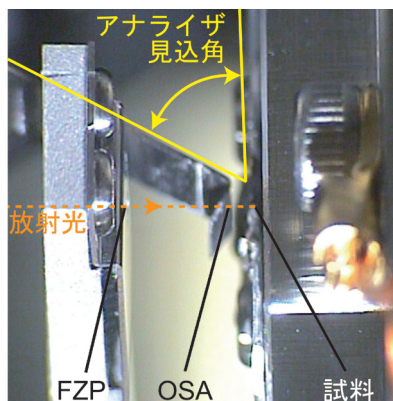


Figure 2 Photograph of optics in the vacuum chamber of 3D nano-ESCA.

間的な制約であり、これを Fig. 1 の模式図を用いて説明したいと思います。FZP での集光を行うためには、試料の前面に FZP とアパーチャー (OSA) を設置する必要があります。透過型の X 線顕微鏡であれば、検出器は試料の後方に置けば良いので、前方にはスペースが必要なく、ぎりぎりまで光学系を近づけることが出来ます。この FZP と試料の距離が近いほど、集光サイズを小さくすることが容易になります。一方で光電子を検出するためには、試料前方から光電子が通過してくるスペースが必要となり、その分試料と OSA の間には隙間が必要となります。

さて、ここで 60° の取り込み角度を実現しようとする、試料表面を望む 60° の範囲で一切の障害物がないことが前提になります。こうなると、OSA のみならず、FZP と見込角空間の干渉さえ問題になってきます。また、OSA の内側に光が当たって放出される光電子がアナライザに入ってしまうという影響も考えられます。そこで FZP は基板の端ぎりぎりに作製してもらい、OSA は山型に折った短冊の頂点にピンホールを開けるという加工をしてもらいました。それでも、FZP- 試料間の距離は、5 mm が精一杯と

いうところです。実際の装置内での配置は、Fig. 2の写真のようになっています。

このような制約の中で、長い焦点距離と小さな集光サイズを両立するには、FZPのパラメータもかなり極限的なものが求められます。一般にはFZPの焦点距離は直径(2r)と最外殻ゾーン幅(Δr)の積で決まり、集光サイズは後述しますが、最も効いてくるのはΔrの値です。(ただし、2rが非常に大きくなってくると、集光サイズに影響してきます。)今回我々の装置では、Δr = 35 nm, 2r = 200 μmのFZPを採用しました。近年このようなナノパターンも作製技術が進み、市販品でもかなり高性能のFZPが入手出来るようになっていますが、今回のような厳しいパラメータになると、まだまだ非常に高額なものです。このFZPで、光のエネルギー800 eVにおいて焦点距離が4.5 mmとなります。焦点距離は光のエネルギーに比例しますので、これ以下のエネルギーでは、焦点距離が短すぎて配置的に使用できません。

ゾーンプレートにおける集光サイズは、次の式で表されます [3]。

$$\delta_m = \sqrt{\left(\frac{1.22 \times \Delta r}{m}\right)^2 + \left(\sigma \frac{q}{p}\right)^2 + \left(2r \frac{\Delta E}{E}\right)^2} \dots (1)$$

(mはゾーンプレートの回折次数)

第一の項は、ゾーンプレートの開口比、第三の項は色収差の項になり、それぞれΔrと2rが関係しています。我々のFZPの場合、第一の項は43 nm、第三の項はエネルギー分解能(E/ΔE)10,000において20 nmとなります。従って、第二の項を15 nm以下にすれば、理論集光サイズ50 nmが達成されます。

第二の項は、FZP-試料間の距離(q)は、FZPの焦点距離で決まっていますので、光源サイズ(σ)と光源からFZPまでの距離(p)で決まる値になります。つまり、光源サイズが小さく、光源からFZPまでの距離が遠ければ、それだけ集光サイズを小さくすることが可能になります。ただし、光源-FZP間の距離はむやみに延ばせばいいというものではなく、光源からの距離が遠くなるほど、光は発散していきますので、FZPを通過する光量がどんどん減ってしまいます。

極限の空間分解能を目指すのであれば、発散角の十分小さな光源を用い、光源と装置の距離を出来るだけ遠ざけることが必要となります。ただしこの場合には、空間分解能を落としてでも、もっと光量が欲しいという要請には応えられなくなります。ですから、実験に合わせて汎用的に空間分解能と光量を変えたいという目的ならば、むやみに距離を離すよりも、光源の発散角にあった距離に装置を設置し、光源サイズをピンホール等で制限して可変にするという方針が、より使いやすいのではないかと思います。

3. 装置

光学系の設計が終わり、実際に完成した装置をFig. 3に示します。光学系ステージは前面のフランジから試料に

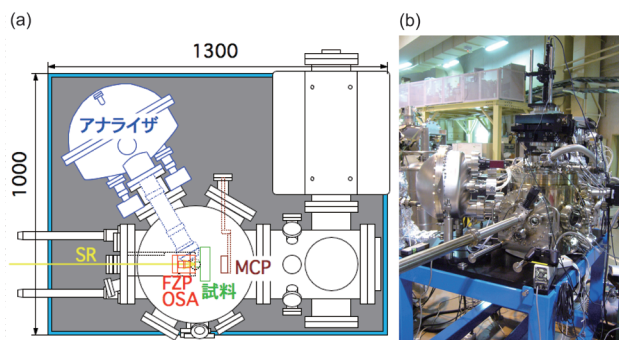


Figure 3 (a) Schematic illustration of top view of 3D nano-ESCA. (b) Photograph of 3D nano-ESCA at PF BL-16A.

向かって伸びており、その先端にピエゾアクチュエータ駆動の3軸調整機構 [4] が2つ置かれ、それぞれにFZPとOSAが取り付けられています。試料は、上面フランジのマニピュレータ先端に、面内走査用の2軸ピエゾステージが取り付けられ、その上に試料ホルダが搭載されています。光電子アナライザはVG Scienta R3000を採用し、現在の仕様では取り込み角度±18°です。

4. 光軸調整

いよいよ実験を始めるにあたり、まず光軸調整が必要となります。すなわち、放射光の光軸上にFZPとOSAを正確に設置し、更にその焦点位置に、これまた試料表面を正確に持って行く必要があります。非常に難しい作業のように思われましたが、原理さえつかめば意外と簡単に調整できました。試料の後方に光モニタ用のMCPが設置してありますが、これが非常に重要です。

まずMCPスクリーンで光の像を見ながら、FZPを光軸上に挿入していきます。光がFZPを通過すると、焦点に集光するわけですが、焦点からずっと後方に離れたスクリーン上では真円状に広がっていきます。FZPのみでは、0次光や高次光も同時に通過してきますので、スクリーン上には多重のリングパターンが現れます。この状態で、次にOSAを同様に光軸上に挿入していきます。FZPとOSAの軸がぴったりと合えば、0次光と高次光のリングのみが消

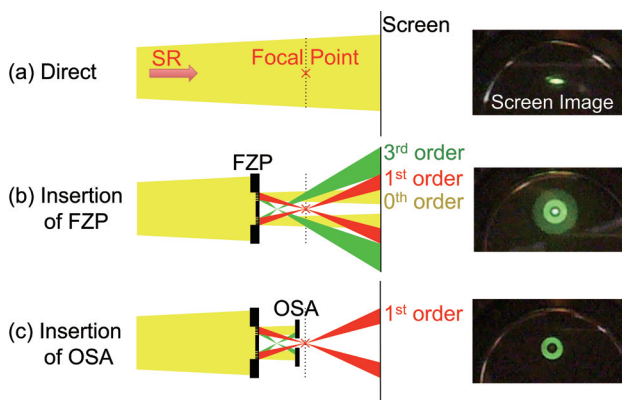


Figure 4 Schematic illustrations and screen images of (a) direct beam, (b) beam through the FZP, and (c) beam through the FZP and OSA.

え、1次光のリングのみが残ります。光軸の調整はこれで終了、慣れてくれば数分で終わる作業です。ただし、この調整を行うために、絶対に忘れてはならないのが、「試料部分には必ず後方に光を通過させられる穴を設けておくこと」です。最初の立ち上げ実験の際に、試料ホルダに穴を開け忘れ、泣く泣く真空をブレイクして工作室に走ったことがありました。

最後にこの焦点位置を探し出し、そこに試料を置くわけですが、こればかりは実際の試料をスキャンして探すしかありません。FZP-試料間の距離を変えながら、何らかの像を取っていき、それが最もシャープになる場所を探します。試料を横に移動させても、凹凸がある場合や斜めにマウントされてしまっている場合には距離が変わってしまいますから、最終的には取りたい像を見ながら微調整することになります。

5. 測定結果

このようにして、実際の測定が可能となりません。まず空間分解能の評価を兼ねて、Auメッシュの測定を行い、エッジのラインスキャンの結果から、今回の測定における空間分解能は約250 nmと求められました。この値は前述の集光サイズの式における第二の項でほとんど決まっている値だと考えられますので、今回の実験条件 ($p = 1.2$ m) を代入しますと、 $\sigma \sim 50 \mu\text{m}$ となり、これは予想される光源のスポットサイズと同程度ですので、ほぼ理論限界の集光が達成できていると考えられます。

この実験条件において、MOSFET デバイス構造のテスト測定を行った結果を Fig. 5 に示します [5]。400 nm 幅の poly-Si 電極のパターンが明瞭に観測されていることがわかります。スペクトル形状を詳細に見ると、poly-Si 部分と単結晶 Si 基板との違いが区別できたり、 HfO_2 膜中に Hf-Si 結合が存在している部分が見つかったりと、非常に高い精度で化学結合状態の空間分布が測定できていることがわかりました。更に、取り込み角度 $\pm 10^\circ$ の範囲で角度依存性一括測定にも成功し、エッチング速度の差による HfO_2 膜のわずかな膜厚の違いなどに対する情報も得られ始めています。

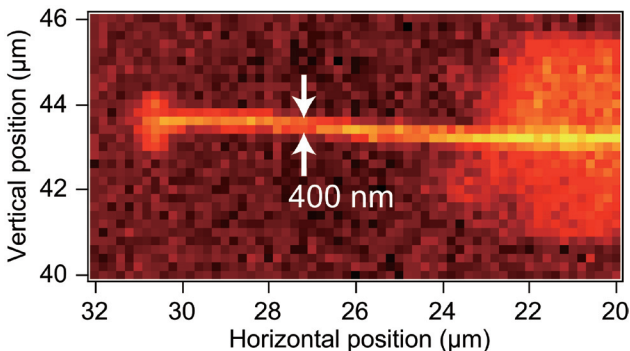


Figure 5 Intensity map of Si 2p photoelectron for poly-Si gate electrode/ HfO_2 /Si MOSFET structures with the gate width of 400 nm.

6. おわりに

本稿では、PFで行った三次元 nano-ESCA の立ち上げ実験について、主に測定開始までの道のりとそこで得たノウハウ等を紹介させていただきました。今後更なる装置性能の向上に向けて、空間分解能の向上、取り込み角度範囲の向上、安定性や振動対策、そして最も頭を悩ませる大量データの処理方法、等々、取り組むべき課題は非常に多いです。しかし現状の装置でも有益な情報が得られており、今後の性能向上により更にその有用性は高まっていくことが期待されます。

本研究を行うにあたり、PFの雨宮健太先生には大変お世話になりました。PFにおける実験は、課題番号 2008U004 において行われました。また、テスト測定に使用した MOSFET デバイス構造は (株) Selete にご提供いただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] L. Casalis *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **66**, 4870 (1995).
- [2] I. -H. Hong *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. A **467-468**, 905 (2001).
- [3] S. Günther *et al.*, Prog. Surf. Sci. **70**, 187 (2002).
- [4] 使用しているステージは、Kleindiek 社製サブステージ LT6820XEYEZE-UHV (<http://www.ads-img.co.jp/products/kleindiek/lt.html>)
- [5] 中村他, 第 70 回応用物理学会学術講演会 10a-ZF-12 (2009).