

# コインシデンス分光法による複合表面解析

間瀬 一彦

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

## 1. 研究のねらい

表面に軟X線を照射すると、内殻電子励起、オージェ過程、イオン脱離が起きる(図1)。内殻光電子とオージェ電子の運動エネルギーは元素固有の値を取り、化学的環境も反映するため、X線光電子分光(XPS)、オージェ電子分光(AES)は試料表面の組成・化学状態分析法として広く利用されている。また、脱離イオン測定は表面水素の検出に利用されている。しかし、これら3つの過程は100fsの時間内に起きる一連の過程であり、その全体像を明らかにするにはオージェ光電子コインシデンス分光(APECS)と光電子-光イオンコインシデンス(PEPICO)分光、オージェ電子-光イオンコインシデンス(AEPICO)分光が不可欠である。また、コインシデンス分光法を利用すると、表面の組成と化学状態ばかりでなく、化学結合状態や局所電子状態などの情報も得られる。本研究の目的は

1) 高感度高分解能電子-イオンコインシデンス(EICO)分光法  
 2) 高感度高分解能オージェ光電子コインシデンス分光法(APECS)  
 という2つの新しい表面計測分析法を開発することによって、ナノテクノロジー、材料科学、環境科学など幅広い分野の科学技術に貢献することである。

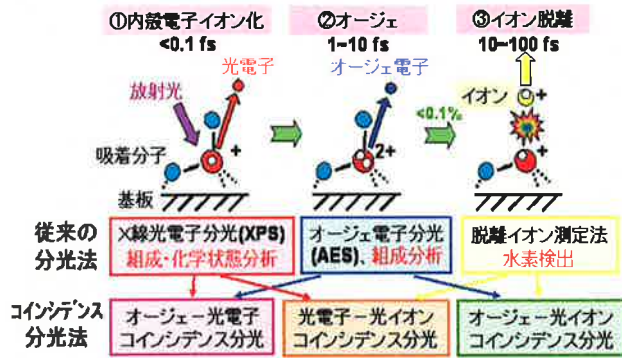


図1. オージェ刺激イオン脱離過程(上)とX線光電子分光法(XPS)、オージェ電子分光法(AES)、脱離イオン測定法、コインシデンス分光法(下)

## 2. 研究成果

2007年にAPECSとPEPICO分光、AEPICO分光の3種類の測定を1台で行なうことができる電子-電子-イオンコインシデンス分光装置を世界に先駆けて完成した(図2)。本装置は同軸対称鏡型電子エネルギー分析器(ASMA、エネルギー分解能( $E/\Delta E$ ) $\sim 80$ )と円筒鏡型電子エネルギー分析器(CMA、 $E/\Delta E \sim 20$ )、飛行時間型イオン質量分析器(TOF-MS)などから構成されている。

本装置を用いて、熱酸化によって作製した $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜の $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Si}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{1+}$ 、 $\text{Si}^0$ サイトを識別してSi L<sub>23</sub>VVオージェスペクトル(Si-L<sub>23</sub>VV-Si<sup>n+</sup>-2p APECS, n=0, 1, 2, 3, 4)を測定することに成功し、1) Siの酸化数が増すにつれて価電子帯の結合エネルギーが大きくなる、2) 同じ化学状態の $\text{SiO}_2$ でも超薄膜の $\text{SiO}_2$ はバルクの $\text{SiO}_2$ よりもバンドギャップが狭くなる、3)  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ と $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ では局所価電子状態の膜厚依存性が異なる、などを明らかにした。本研究成果はMOS電界効果型トランジスター

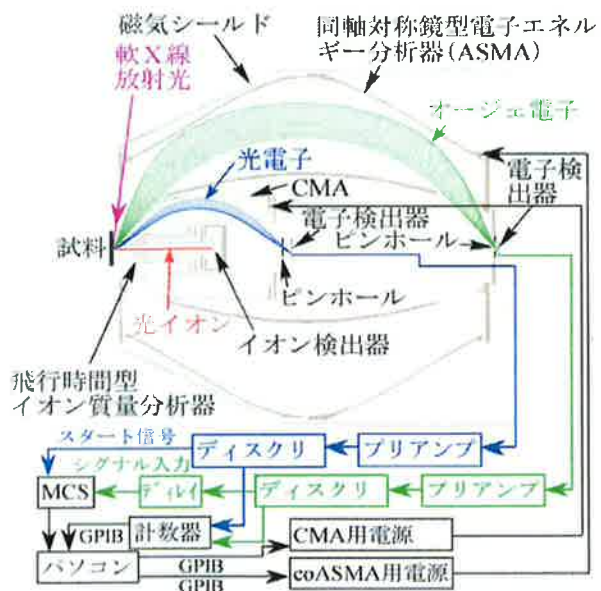


図2. 電子-電子-イオンコインシデンス分光装置

(MOS-FET)の酸化絶縁膜におけるリーク電流発生機構を理解するうえで役立つと期待される。

また、表面吸着分子の特定サイトの内殻電子を励起したときのサイト選択的イオン脱離過程の研究を行なった。一例として、表面上に凝縮した $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ の研究を紹介する。この分子の $\text{SiF}_3$ -サイトのSi (Si[F])と $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ サイトのSi (Si[Me])は化学的環境が異なるため、Si[F] 2p光電子とSi[Me] 2p光電子の運動エネルギーには3.4eVの差がある(化学シフト)。この化学シフトを利用すると、Si-L<sub>23</sub>VV-Si-2p APECSによって、Si[F] 2pイオン化由来のSi LVVオージェスペクトルとSi[Me] 2pイオン化由来のSi LVVオージェスペクトルを選別して測定することができる。同様に、Si 2p PEPICO分光によって、Si[F] 2pイオン化由来のイオン脱離スペクトルとSi[Me] 2pイオン化由来のイオン脱離スペクトルを選別して測定することができる。さらに、Si LVVAEPICO分光も組み合わせることにより、Si[F] 2pあるいはSi[Me] 2pイオン化からオージェ過程を経由してイオン脱離に到るダイナミクスを定量的に解明できた(図3)。

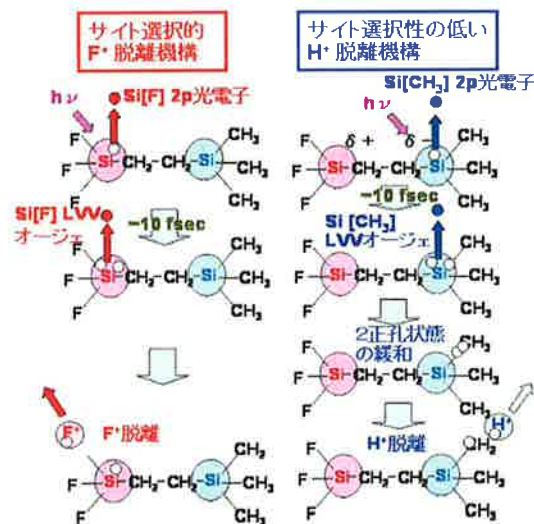


図3. 3種のコインシデンス分光によって解明された凝縮 $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ のSi[F] 2pとSi[Me] 2pをイオン化したときのイオン脱離ダイナミクス

### 3. 主な発表

#### 論文

1. T. Kakiuchi, E. Kobayashi, K. K. Okudaira, N. Fujita, M. Tanaka, and K. Mase, "Construction and Evaluation of a Miniature Electron Ion Coincidence Analyzer Mounted on a Conflat Flange with an Outer Diameter of 114 mm", Analytical Sciences, in press.
2. T. Kakiuchi, E. Kobayashi, N. Okada, K. Oyamada, M. Okusawa, K. K. Okudaira, and K. Mase, "Development of an electron electron ion coincidence analyzer for Auger photoelectron coincidence spectroscopy (APECS) and electron ion coincidence (EICO) spectroscopy", J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **161**, 164-171 (2007).
3. E. Kobayashi, K. Mase, A. Nambu, J. Seo, S. Tanaka, T. Kakiuchi, K. K. Okudaira, S. Nagaoka, and M. Tanaka, "Recent progress in coincidence studies on ion desorption induced by core excitation", J. Phys.: Condens. Matter, **18**, S1389-S1408 (2006).

#### 招待講演

1. Kazuhiko Mase, "Core excitations, Auger decays, and ion desorption of surface molecules studied by Auger-photoelectron and electron-ion coincidence spectroscopy", International Conference "Many particle spectroscopy of atoms, molecules, clusters and surfaces", Rome Italy, June 22-24, 2006.

### 4. その他

#### 特許

1. 間瀬一彦、小林英一、南部 英、「電子-電子-イオンコインシデンス分光器、電子-電子-イオンコインシデンス分光法、電子-電子コインシデンス分光法、及び電子-イオンコインシデンス分光法」、特願 2005-161509、出願日：2005年6月1日、特開 2006-339002、公開日 2006年12月14日、出願人：高エネルギー加速器研究機構

#### 受賞

1. 日本真空協会 第29回真空技術賞(平成16年度)受賞、2004年10月27日。受賞者：漁 剛志、上野信雄、奥平幸司、小林英一、田中健一郎、長岡伸一、間瀬一彦、森 正信、吉田啓晃、受賞業績：「電子-イオンコインシデンス分光装置の開発」