総合論文*

斜出射 X 線測定と走査型トンネル顕微鏡を用いる局所表面分析

辻 幸一**

Localized surface analysis by grazing-exit X-ray spectrometry and
a scanning tunneling microscope

Kouichi TSUJI**

**Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

(Received 8 April 2002, Accepted 10 June 2002)

Grazing-exit X-ray spectrometry, in which characteristic X-rays are measured at small takeoff angles, has been applied to several analytical methods: X-ray fluorescence (XRF), electron probe microanalysis (EPMA) and particle-induced X-ray emission (PIXE). It was found that the X-ray background intensity is reduced under grazing-exit conditions; as a result, the surface sensitivity is improved. Grazing-exit X-ray spectrometry is useful for surface, thin-film and particle analyses. It is possible to evaluate the density and thickness of thin films. Since the exciting probe can irradiate a sample surface at 90 degrees, localized surface and thin film analyses are possible. In addition, an experiment combining a scanning tunneling microscope (STM) and the X-ray analytical technique has been studied as a new type of micro-analytical method.

Keywords : grazing-exit; XRF; EPMA; PIXE; STM.

1 はじめに

21 世紀はナノテクノロジーの時代と言われる。原子レベルで制御された材料を用いることにより、これまでにない機能を有する新たな材料が開発研究されている。この材料の機能に原子分子の種類が影響を与えることはいうまでもない。つまり、例えば Al で構成すべきところで Si を用いたのでは、設計どおりの機能は得られない。同様にデバイスの微細化に伴ってこれまでは問題にならなかった微量不純物元素の影響が顕在化してくる。よって、ナノテクノロジーにはこれまで以上に微小領域の元素分析が求められてくる。

蛍光 X 線分析 (XRF) は「非破壊」「測定環境を選ばない (真空を必要としない)」「比較的定量解析が容易」といった特徴を有する。ナノテクノロジーにおいて生体関連物質はますます重要となってくことを考えると、「大気圧

下で非破壊的に」分析できるという利点がクローズアップされてくる。一般に XRF は試料表面から数十 μm 深さまでのバルク分析と考えられている。しかし、X 線全反射現象を利用すれば分析深さを数 nm に限定できる¹⁾。しかも、全反射蛍光 X 線分析 (TXRF)²⁾ では一次 X 線による散乱を減らすことができ、かつ検出器に対する立体角を大きく取れるという特徴がある^{3)~5)}。よって、TXRF 法は高感度な表面分析法であり、特に半導体ウェハの汚染物質の分析には欠くことのできない手法となっている⁶⁾。一方、X 線の全反射が生じる入射角 (ここでは試料表面からの角度で定義) と同様な取り出し角度で蛍光 X 線を測定しても、表面分析が可能であることが報告されている^{7)~10)}。この方法の特徴や応用例について本論文で紹介する。

また、電子線プローブマイクロアナリシス (EPMA) も材料開発に欠かせないツールの一つである。電子線は比較的容易にサブ μm 以下のプローブ径に絞ることができるため、局所的な元素分析が可能となる。しかし、通常の条件下では EPMA による分析深さは数 μm であり、XRF よりは浅いものの表面分析とは言いがたい。最近、EPMA に斜

* 東北支部創立 50 周年記念

** 東北大学金属材料研究所: 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

Fig. 1 Experimental setup used for grazing-exit X-ray fluorescence

The incident angle of the primary X-rays and the take-off angle of X-ray fluorescence are controlled by the stepping motor controlled stages ϕ and χ , respectively. After the angle between X-ray beam and the direction for X-ray detection was set at 90 degrees, X-ray fluorescence was measured.

出射 X 線測定を適用することにより、局所的な表面分析が可能であることが示された¹¹⁾¹²⁾。この方法についても本論文で紹介する。

もちろん、材料分析においては表面の汚染の影響を受けないバルク分析が必要な場合も多い。しかし、バルク分析から表面分析までこなせるのであれば、その分析法の応用範囲は大きく広がっていくものと期待される。このような観点から斜出射 X 線分析の研究は重要であると考えられる。

ナノテクノロジーにおいて、走査型トンネル顕微鏡 (STM) の果たす役割は大きい。STM を用いると試料表面の形状を原子レベルで観察できる。しかし前述のように、原子配列だけでなく、化学的な情報、つまり元素の識別ができることが今後非常に重要になってくる。元素分析をする方法は質量分析とスペクトロスコピーに大別できる。非破壊的に大気圧下で分析する方法として X 線分析はユニークな特徴を有している。そこで、STM と X 線分析を組み合わせた実験を試みているのでこれについても紹介したい。

Fig. 2 Observation depth as a function of takeoff angle for X-ray fluorescence of Au $L\alpha$, which is emitted from Au layer deposited on Si

Four curves were calculated at different incident angles for Mo $K\alpha$.

2 斜出射 XRF

2.1 実験装置

基本的な装置構成は従来の XRF と同じであり、Fig. 1 に示すように、X 線源、試料、検出器から成る。従来の XRF と異なる点は、出射角（取り出し角）の制御である。蛍光 X 線強度の出射角依存性は試料表面から 1 度以下の出射角で激変するため、少なくとも 0.01 度以下の精度で角度を制御する必要がある。出射角を変化させる方法は、試料を回転させる方法や検出器を移動させる方法などが考えられるが、いずれにせよ、現在のステッピングモーター駆動の回転ステージやゴニオメーターの性能からすれば、0.01 度以下の制御は困難ではない。Fig. 1 に示される斜入射・斜出射蛍光 X 線装置では、出射角だけでなく、一次 X 線の入射角も独立して制御できるように設計されている¹³⁾。円弧状の出射角 (χ) 制御用アームに取り付けたエネルギー分散型 X 線検出器 (EDX) を、試料を中心にして回転移動させることで出射角を変化させている。限定した出射角度での蛍光 X 線を測定するために、試料と X 線検出器の間に 2 枚のスリットを挿入し、このスリットも検出器と一緒に移動させている。

2.2 表面分析例

2.2.1 分析深さ 分析深さは一次 X 線の入射角と蛍光 X 線の出射角で制御することが可能である。Fig. 2 は観測深さの出射角度依存性を様々な入射角度の下で計算した結果である¹⁴⁾。分析深さは角度に対して直線的には変化せず、ある臨界的な角度を境にして大きく変化することが分かる。出射角におけるこの臨界角度は、観測する蛍光 X 線がその試料に斜入射する際の全反射臨界角に等しい。この図から入射角と出射角の両方を臨界的な角度以下に設定

Fig. 3 Calculated Au L α intensity as a function of takeoff angle

Au thin layers of different thicknesses on Si wafer were assumed.

することにより、極最表面分析が可能となることが分かる。

2・2・2 薄膜試料の膜厚評価 薄膜の膜厚制御は薄膜の性能に直接的に影響を与える重要な要因である。斜出射 X 線測定では蛍光 X 線の出射角依存性を解析することにより、薄膜の膜厚の評価が可能である。Fig. 3 はシリコンウェハー上の金薄膜に対する Au L α 強度の出射角依存性曲線の計算結果である。Au の膜厚が 1 nm と非常に薄い場合は 3 mrad 近傍にピークが現れており、膜厚が厚くなると高角度側にピークが見られる。これらのピーク位置は基板の密度に依存しており、膜厚が 1 nm の場合は Si の密度を反映しているため低角度にピークが現れている。Fig. 3 の計算結果によく一致した実験結果（蛍光 X 線強度の角度依存性）が得られている¹⁵⁾。

2・2・3 表面密度の評価 薄膜試料の製造方法や製造条件によって、薄膜試料の密度がバルクの密度と異なる可能性は大いにある。X 線反射率測定などによって薄膜試料の密度評価が可能であるが、斜出射 X 線測定の特徴は、マイクロビームを用いることによって局所的な薄膜の密度評価が可能である点である。薄膜試料は膜厚・密度ともに試料全面で均一とは限らず、むしろある分布を示すことのほうが多い。よって、斜出射 X 線分析による局所的な薄膜の密度の評価は、有効な方法になっていくと考えられる。X 線の屈折率 n は次のように表される：

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (1)$$

$$\delta = N_A(\rho/A)r_e\lambda^2(Z+f')/(2\pi) \quad (2)$$

$$\beta = N_A(\rho/A)r_e\lambda^2 f''/(2\pi) \quad (3)$$

ここで N_A はアボガドロ定数、 ρ は密度、 A は原子量、 r_e は古典電子半径、 λ は X 線波長、 Z は原子番号、 f' と f'' は異常散乱因子である。全反射臨界角 (θ_c) は Snell の関

係式から式 (4) で表される：

$$\theta_c \equiv \sqrt{2\delta} \quad (4)$$

二つの X 線波長 λ_1 , λ_2 を考えると、二つの X 線に対する臨界角の差を次のように扱うことができる：

$$\Delta\theta_c(\lambda_1, \lambda_2) = \theta_c(\lambda_1) - \theta_c(\lambda_2) \quad (5)$$

$$\Delta\theta_c^2(\lambda_1, \lambda_2) = \rho \frac{N_A r_e}{A\pi} \left\{ \lambda_1^2 (Z + f'_{\lambda_1}) + \lambda_2^2 (Z + f'_{\lambda_2}) - 2\lambda_1 \lambda_2 \sqrt{(Z + f'_{\lambda_1})(Z + f'_{\lambda_2})} \right\} = \rho \times F(\lambda_1, \lambda_2, f'_{\lambda_1}, f'_{\lambda_2}) \quad (6)$$

式 (6) から分かるように、 $\Delta\theta_c^2$ と F をプロットすれば、得られる直線の傾きから密度が評価できる¹⁶⁾。以上の解析は X 線の斜入射測定でも出射測定でも適用できる。ただ、X 線斜入射実験の場合、異なる二つの X 線波長を準備しなければならず、実際には困難であるのに対して、斜出射測定の場合はエネルギー分散型の検出器を用いれば、異なる二つ以上の X 線波長を同時に測定できるという特徴を有する。Fig. 1 の装置を用いて Ni 薄膜の密度を評価した例を示す。Ni 薄膜上には 1 nm 以下の非常に薄い Au を真空蒸着させた。前節で述べたように、1 nm 以下と非常に薄い薄膜の場合、この薄膜からの蛍光 X 線の角度依存性において観測されるピーク位置（出射角度）は、ほぼ下地の Ni 薄膜の密度を反映した全反射臨界角 (θ_c) に等しい。そこで、Au L α , Au L β , Au L γ の出射角度依存性を測定し、式 (6) によって解析した。Fig. 4 に示されるように、 $\Delta\theta_c^2$ と F は直線関係にあり、この傾きから Ni 薄膜の密度として 7.37 g/cm³ が得られた¹⁶⁾。

3 斜出射 EPMA

3・1 実験装置

斜出射 EPMA の装置は通常の EPMA と同じく、走査型電子顕微鏡 (SEM) (電子源、試料、真空チャンバー) と EDX から成る。斜出射 XRF と同様に射出角の制御が重要である。Fig. 5 に斜出射 EPMA 装置の一例を示す¹⁷⁾。SEM と Z ステージに取り付けた EDX はフレキシブルなステンレス製チューブによって結合されている。よって、真空チャンバー内で SEM の検出部を上下に移動させることができ、これにより電子線励起の特性 X 線の取り出し角度を変化させる仕組みである。試料-EDX 間の距離はおよそ 100 mm であり、EDX を取り付けたステッピングモーター駆動のステージの最小移動距離は 0.5 μ m なので、この装置の場合、約 0.0003 度での射出角度の制御が可能である。

Fig. 4 Relationship between $\Delta\theta_c$ and F

To evaluated the density of Ni film, Au ultrathin layer (thickness: 1 nm) was deposited on the Ni film.

Fig. 5 Experimental setup used for grazing-exit EPMA

The EDX detector was attached on the Z-linear stage to change the exit (takeoff) angle of characteristic X-rays. A slit (0.2 mm in width) was attached on the top of the EDX detector.

3・2 斜出射条件下での EPMA-X 線スペクトル

EPMA で観測される X 線スペクトルが、出射角度（取り出し角度、もしくは、X 線検出角度）によってどのように変わるかを示す。試料は Ti-Cr の合金薄膜で厚さ 10 nm であり、この薄膜を Si ウェハ上に蒸着した Au 薄膜（膜厚：約 100 nm）上に作製したものである。Fig. 6(a) は通常の EPMA の条件、つまり出射角度 45 度程度で測定した結果である。主に検出されたのは Au の特性 X 線で、基板である Si からの特性 X 線 Si K α も観測されている¹⁸⁾。最表面に存在する Ti や Cr の特性 X 線強度は非常に弱く、大きなバックグラウンドの影響のため、定性分析さえ困難

Fig. 6 EPMA X-ray spectra measured at different exit angles of 45 degrees (a), 0.75 degree (b) and 0.17 degree (c)

The sample is Ti-Cr binary alloy layer (thickness: 10 nm) deposited on Au layer (about 100 nm) on Si substrate.

である。Fig. 6(b) は出射角度 0.75 度での X 線スペクトルである。Si K α は消失し、バックグラウンドも大きく減少している。最表面の Ti や Cr からの特性 X 線 Ti K α , Cr K α が明確に観測されている。更に、出射角度を 0.17 度と小さくすると Ti K α , Cr K α のみが観測される {Fig. 6(c)} が、その強度は小さく、分析条件としては好ましくない。つまり、最適化された斜出射条件で X 線分析することにより、EPMA スペクトルにおけるバックグラウンド

Fig. 7 GE-EPMA X-ray intensities are calculated by combining both the calculation of the depth distribution of the x-ray production obtained by Monte-Carlo simulation (a) and the calculation of grazing x-ray emission using a multi-layered model (b)

X-ray depth distribution for Si $K\alpha$ emitted from a Si wafer is shown in Fig. 7 (c). The final equation for GE-EPMA X-ray intensities is described below the Fig. 7 (b).

を大きく下げることができ¹⁹⁾, 数 nm という薄い薄膜試料であっても十分測定できることが分かった¹⁸⁾.

3.3 強度解析

EPMA の斜出射条件下での強度計算は, 電子線による試料内部での X 線発生強度の深さ分布 {Fig. 7(a)} と, 表面・界面での反射・屈折を考慮した斜出射条件下での電場強度計算 {Fig. 7(b)} とを組み合わせるにより計算した¹³⁾. 電子線励起の X 線強度の深さ分布関数 $\phi(\rho z)$ は, モンテカルロシミュレーション曲線により良く説明できることが報告されている²⁰⁾. Fig. 7(c) には Si ウェハに対するモンテカルロシミュレーションによる Si $K\alpha$ 強度の深さ分布を示している. 最終的には Fig. 7(b) 下に示されるような式で EPMA-X 線強度を射出角度の関数として計算した.

3.4 局所薄膜解析

薄膜試料に対しては膜厚や密度の評価が重要であるが, X 線反射率測定など斜入射 X 線法では局所的な薄膜解析は困難である. 斜出射 EPMA では電子線を試料に垂直入射できるため, 電子ビームサイズに限定される局所的な解析が可能となる点が特徴である. Fig. 8 の挿入図に示したような, シリコンウェハ上に作製した Au-Ag 薄膜に対して, 斜出射 EPMA による局所薄膜解析を試みた²¹⁾²²⁾. 測

Fig. 8 X-ray intensities of Au $L\alpha$ and Ag $L\alpha$ are shown as a function of exit angle

定点 (電子ビーム照射点) を Au や Ag 上に固定し, 特性 X 線の射出角度依存性を測定した結果を Fig. 8 に示す. 前節で述べた方法で計算した強度曲線を実線で示している. この計算には薄膜の膜厚や密度がパラメーターとして入っており, 実験結果とのフィッティングによって Au や Ag の膜厚と密度を評価した. 最終的には Ag: 40 nm, 8.0 g/cm³, Au: 80 nm, 15.0 g/cm³ と評価された.

Fig. 9 X-ray spectra measured by GE-PIXE for aerosol sample collected on the Si substrate
Measured exit angle is 4.4 degrees (a) and 0.4 degree (b).

4 斜出射 PIXE

斜出射 X 線測定は、荷電粒子励起 X 線発光 (particle-induced X-ray emission, PIXE) 法にも応用した。PIXE は高感度な X 線分析法として知られている。特に EPMA と比較して連続 X 線バックグラウンドが低いことが特徴であり、大気中エアロゾルなどの微量の試料に多くの適用例がある。しかし、低エネルギー側では依然大きなバックグラウンドが観測される。斜出射 PIXE 測定では、プロトンビームを試料に垂直に照射し、特性 X 線を斜出射角で測定した。出射角は試料を回転させることにより制御した。Fig. 9(a) はシリコンウェハ上に捕集したエアロゾルに対して、出射角度 4.4 度で測定した PIXE スペクトルである。大きなバックグラウンドのために、エアロゾル中の微量元素の確認が困難である。Fig. 9(b) は同じ試料を出射角度 0.4 度で測定した結果である。バックグラウンドが減少し、結果としてエアロゾル中の Ca, Fe, Zn などが高感度に測定された。その他、薄膜試料などの結果は文献²³⁾を参照していただきたい。

Fig. 10 Experimental setup for the measurement of X-ray induced STM tip current at synchrotron radiation facility

5 X 線照射—STM 実験

X 線を固体試料に照射すると、試料表面から光電子が放出される。X 線光電子分光法では、この光電子のエネルギーを分析することにより、元素分析や状態分析を行っている。STM の試料に X 線を照射すると、トンネル電流とは異なる X 線誘起の探針電流が観測される²⁴⁾。大気中での実験では探針近傍の分子の電離の影響などもあり、試料から放出された光電子を捕らえているのか明確ではなかったが、超高真空中での実験により、光電子が STM の探針で捕らえられて探針電流として検出されていることが確認された²⁵⁾。STM 探針には光電子をエネルギー分析する能力はないので、照射する X 線のエネルギーを変えることにより元素分析を試みた。Fig. 10 に示すように、放射光施設 (茨城県つくば市、高エネルギー加速器研究機構) において実験を行った。用いた試料は Ni-Au のメッシュ試料である。Fig. 11 に Ni K 吸収端, Au LIII 吸収端近傍で、エネルギーを変えたときの X 線強度で規格化した探針電流を X 線エネルギーの関数として示している²⁶⁾。各吸収端で探針電流が増加していることが分かり、STM による表面形状の観測とともに、元素分析の可能性が示された。

6 ま と め

斜出射 X 線測定による局所表面分析の応用例と、STM を用いた元素分析の研究について述べた。現在の個々の機器分析法の限界を開く一つの方法は、分析法の複合化ではないだろうか。ただ、単なる組み合わせではなく、複合化により新しい特徴を有する分析法を探っていく必要がある。繰り返しになるが、X 線分析は大気圧下で非破壊的

Fig. 11 STM tip current as a function of X-ray energy measured for Ni-Au thin layers

The STM tip current, which was normalized by the primary X-ray intensity (I_0), increased at absorption edges of Ni K and Au LIII.

に元素分析ができるというユニークな特徴を有している。更に、機器分析の将来を考えると、より微小領域の分析はますます重要となっていく。STM に代表される走査プローブ顕微鏡は、ナノサイエンスに欠かせない手段であり、X 線分析と走査プローブ顕微鏡を組み合わせる研究を継続していくとともに、分析法の改良についても取り組んでいきたい。

放射光施設での実験では杉山和正助教授（東京大学）、斜出射 EPMA の実験では Z. Spolnik 博士や R. Van Grieken 教授（アントワープ大学）、PIXE の実験では故 R. Vis 教授（アムステルダム自由大学）、STM の実験では櫻井利夫教授（東北大学）と長谷川幸雄助教授（東京大学）、X 線分析全般については広川吉之助博士（東北大学名誉教授）にお世話になりました。改めて感謝致します。

（2001 年 12 月、日本分析化学会東北支部創立 50 周年記念講演会で一部発表）

文 献

- 1) L. G. Parratt: *Phys. Rev.*, **95**, 359 (1954).
- 2) Y. Yoneda, T. Horiuchi: *Rev. Sci. Instrum.*, **42**, 1069 (1971).
- 3) P. Wobrauschek, H. Aiginger: *Anal. Chem.*, **47**, 852 (1975).
- 4) A. Iida, A. Yoshinaga, K. Sakurai, Y. Gohshi: *Anal. Chem.*, **58**, 394 (1986).
- 5) R. Klockenkämper (Ed.): "Total-Reflection X-ray Fluorescence", (1997), (John Wiley and Sons, New York).
- 6) 森 良弘: 理学電機ジャーナル, **32**, 41 (2001).
- 7) S. Hasegawa, S. Ino, Y. Yamamoto, H. Daimon: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 153 (1985).
- 8) R. S. Becker, J. A. Golovchenko, J. R. Patel: *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 153 (1983).
- 9) Y. Sasaki, K. Hirokawa: *Appl. Phys. A*, **50**, 397 (1990).
- 10) K. Tsuji, K. Hirokawa: *Spectrochim. Acta B*, **48**, 1471 (1993).
- 11) K. Tsuji, K. Wagatsuma, R. Nullens, R. Van Grieken: *Anal. Chem.*, **71**, 2497 (1999).
- 12) 辻 幸一: まてりあ, **39**, 586 (2000).
- 13) K. Tsuji, K. Wagatsuma, K. Hirokawa, T. Yamada, T. Uta: *Spectrochim. Acta B*, **52**, 841 (1997).
- 14) K. Tsuji, S. Sato, K. Hirokawa: *J. Appl. Phys.*, **76**, 7860 (1994).
- 15) K. Tsuji, S. Sato, K. Hirokawa: *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 4847 (1995).
- 16) K. Tsuji, K. Wagatsuma: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L1535 (1996).
- 17) K. Tsuji, Z. Spolnik, T. Ashino: *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 3933 (2001).
- 18) Z. Spolnik, K. Tsuji, K. Saito, K. Asami, K. Wagatsuma: *X-ray Spectrometry*, **31**, 178 (2002).
- 19) K. Tsuji, Z. Spolnik, K. Wagatsuma: *Spectrochim. Acta B*, **56**, 2497 (2001).
- 20) V. D. Scott, G. Love, S. J. B. Reed (Ed.): "Quantitative Electron-Probe Microanalysis", (1995), (Ellis Horwood, London).
- 21) Z. Spolnik, J. Zhang, K. Wagatsuma, K. Tsuji: *Anal. Chim. Acta*, **455**, 245 (2002).
- 22) K. Tsuji, K. Saito, Z. Spolnik, K. Wagatsuma: *Spectrochim. Acta B*, in press.
- 23) K. Tsuji, Z. Spolnik, K. Wagatsuma, R. E. Van Grieken, R. D. Vis: *Anal. Chem.*, **71**, 5033 (1999).
- 24) K. Tsuji, K. Hirokawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L1506 (1995).
- 25) K. Tsuji, Y. Hasegawa, K. Wagatsuma, T. Sakurai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1271 (1998).
- 26) K. Tsuji, K. Wagatsuma, K. Sugiyama, K. Hiraga, Y. Waseda: *Surf. Interface Anal.*, **27**, 132 (1999).

要 旨

特性 X 線を試料表面からすれすれの取り出し角度で検出する斜出射 X 線分析法を XRF, EPMA, PIXE に適用した。斜出射測定により連続 X 線バックグラウンドが減少するとともに表面敏感性が向上し、薄膜分析、表面分析、微粒子分析に有効であることが分かった。薄膜分析においては膜厚や密度の評価が可能である。斜出射法では励起プローブを垂直入射できる。よって、プローブサイズで限定される微小領域の表面・薄膜分析が可能となる点が特徴である。また、STM に X 線分析を組み合わせる実験を行い、新しいタイプの微小領域での元素分析法として研究を進めている。