技術論文

全反射 X 線光電子分光法によるシリコンウェハー上微量 元素分析

飯島 善時^{®*}, 三好 康介^{**}, 斎藤 修一^{**}

Ultra-trace element analysis on Si wafer surface by total reflection X-ray photoelectron spectroscopy

Yoshitoki Iijima^{*}, Kousuke Miyoshi^{**} and Syuichi Saito^{**}

^{*}Application and Research Center, Electron Optics Division, JEOL Ltd., 1-2 Musashino 3-chome, Akishima-shi, Tokyo 196-8558

^{**}Crystal Technology Development Laboratory, ULSI Device Development Laboratories, NEC Co., 1120, Shimokuzawa, Sagamihara-shi, Kanagawa 229-1198

(Received 5 February 1998, Accepted 3 August 1998)

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is an effective method for analyzing the chemical bonding state of material surface. The detection limit of XPS, however, is inferior to other analyzing methods, such as SIMS and TXRF. The total reflection XPS (TRXPS) is a method for improving the detection sensitivity. In this study, we examined the validity of TRXPS for the analyzing the contamination on a Si wafer surface. In this experiment, the glancing angle of X-ray(Al-K α) was 1.1°, which satisfied the total reflection condition. The samples used were Si wafers contaminated by Fe and Cu. The detection limit of TRXPS was found to be $9E+10$ atoms/cm² for Fe and Cu, which was improved by 40 times in comparison with that of the normal-type XPS. Accordingly, it can be said that TRXPS is a very effective method for the analyzing the contamination on a Si wafer.

Keywords : total reflection photoelectron spectroscopy; XPS; TXRF; Si wafer; Fe; Cu; detection limit; sampling depth.

1 緒 言

X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) は各種材料表面における組成・化学結合状態分析を行う上で、はん用性に富んだ分析法である。そのため材料開発、表面評価手法として多くの産業分野で使用さ

れている。しかし検出限界が $1E+14 \sim 1E+13$ atoms/cm² と不十分であり、ミクロン領域以下の測定が困難であるなど測定上の多くの問題を抱えている。現在半導体分野では Si ウェハー上の極微量の金属、有機化合物の測定がウェハーの洗浄法、及び高密度のデバイスを開発する上で重要となってきた^{1)~3)}。これら極微量元素量は金属で $1E+10$ atoms/cm² オーダー、有機化合物で $1E+11$ atoms/cm² である。そのため表面分析法としては極微量元素を高感度で測定できる方法が求められている。現在主に極微量の元素分析に用いられている分析法

^{*} 日本電子(株)電子光学器機技術本部応用研究センター:
196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2

^{**} 日本電気(株)ULSI デバイス開発研究所結晶開発部:
229-1198 神奈川県相模原市下九沢 1120

は全反射蛍光 X 線分析 (total reflection fluorescence X-ray, TXRF) 及び飛行時間型二次イオン質量分析法 (time of flight secondary ion mass spectrometry, TOF-SIMS) である。TXRF は金属に対し $1\text{E}+9\text{ atoms/cm}^2$ と低検出限界を有しているが⁽⁴⁾⁽⁵⁾、炭素、窒素など軽元素は検出できない。一方、TOF-SIMS は有機化合物系汚染物を高感度で測定できるが、イオン照射のため Si ウェハ表面を破壊する。又、測定真空度などの測定環境の違いにより、得られる結果が異なる等の問題が生じる。以上のことより XPS を用いる Si ウェハ表面分析への期待が高まってきている。XPS は非破壊測定で、かつ高エネルギー分解能測定ができることから、前述した検出限界を改善することにより Si ウェハ上の各種汚染物の分析に有効な手法となりうる。XPS の高感度、低検出限界測定を可能にする方法として、静電レンズ系及び光電子検出器を改良する方法と P/B (peak/background) 比を向上させる方法、すなわちバックグラウンドの少ないスペクトルを取得する方法が考えられる⁽⁶⁾。前者は光電子の高感度検出を可能とするため、スペクトルの S/N は著しく向上するが、検出限界は数倍程度の改善にとどまっている。XPS の検出方式はパルスカウンタ法を用いているため、検出限界 (DL) は式 (1) で求まる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

$$DL = k \cdot (B)^{1/2} / S^2 \quad (1)$$

k : 定数, B : バックグラウンド強度, S : ピーク強度

式 (1) よりエネルギーアナライザ系の改良なく DL を向上させるにはバックグラウンド強度が低下したスペクトルを求めれば良い。XPS では照射 X 線が試料内部数 μm と深く侵入するため、試料内部より非弾性散乱電子が多く発生し、これが XPS スペクトルのバックグラウンドを形成している。よって照射 X 線を試料内部深くに侵入させなければ、発生する非弾性散乱電子が減少し P/B が向上できる。すなわち検出限界を著しく改善できる。この技術として全反射 XPS (total reflection X-ray photoelectron spectroscopy, TRXPS) がある⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

全反射条件を用いた XPS 測定法は 1972 年に Henke により提案され⁽¹¹⁾、その後 Mehta らにより表面分析に応用されたが⁽¹²⁾⁽¹³⁾、TRXPS により測定された光電子スペクトルは Chester らが 1994 年に報告するまではなかった^{(14)~(17)}。Chester らは X 線として Mg $K\alpha_{1,2}$ 線を用い、スリットにより X 線を平行にし、そして試料面に対し X 線を臨界角以下で入射させて全反射条件を満足させた。彼らはこの方法により GaAs の As 表面偏析を X 線

の入射角度を変化させ測定した。しかし彼らは使用した X 線源が弱かったため、TRXPS 測定を端的に表す広域スペクトル (ワイドスペクトル) を示せなかった。一方、河合らはシンクロトロン放射 (SR) 光を光源として用いた TRXPS 測定を行い、Cu フタロシアニン系多層膜の厚み測定を試みた⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。河合らはワイドスペクトルを示しているため、初めての TRXPS 測定は河合らによると言える。しかし通常使用されている XPS 装置を用いての測定報告例は少なく⁽²⁰⁾、ましては TRXPS 法を用いた Si ウェハ表面汚染物の測定例はない。本研究では Al $K\alpha$ 単色 X 線源による TRXPS 法を用いて Si ウェハ上の Fe 及び Cu 極微量の汚染物測定を行い、その検出限界について検討を行った。その結果、通常使用されている XPS (はん用 XPS) に比べ検出限界値が約 40 倍向上した。

2 実験方法

測定に用いた X 線光電子分光装置 (JPS-9000MC, JEOL 製) の概略図を Fig. 1 に示す。TRXPS の原理は TXRF 法と同様である。X 線を試料面に対し全反射の臨界角以下の視射角で入射する。このとき、X 線は試料内部にほとんど侵入することなく反射されるので、試料表面より放出される光電子をエネルギーアナライザで測定するのが TRXPS である。X 線の全反射条件下で XPS 測定を行うため、励起 X 線をライン状の平行性の良いものにし、バックグラウンドを低減するために単色 X 線を励起源とした。Fig. 1 に示すように本実験に用いた JPS-9000MC は分光結晶が試料ステージに対し水平方向に配置されており、又 X 線ターゲット前に X 線の照射幅を調整するためのスリットがおかれている。ライン状の X 線ビームを試料表面に照射するために、分光結晶の角度及びスリットの位置を調整することにより平行性の良い X 線ビームが得られた。又、X 線の試料面への入射角度が臨界角 (θ_c) 以下になるようにステージの角度調整を行い、X 線の全反射条件を満足させた。臨界角 θ_c は式 (2) で求められる⁽⁴⁾。

$$\theta_c = \{5.4 \times 10^{10} \cdot (Z\rho/A) \cdot \lambda^2\}^{1/2} \quad (2)$$

Z : 反射基材の原子番号, ρ : 反射基材の密度, A : 反射基材の質量数, λ : 入射 X 線の波長 (本実験で使用した X 線 Al $K\alpha$ のときは $\lambda = 0.834\text{ nm}$)

式 (2) より Si ウェハに対する Al $K\alpha$ 線の臨界角 θ_c を求めると

Fig. 1 Schematic illustration of total reflection X-ray photoelectron spectroscopy
Arrangement of X-ray source, crystal and sample stage in JPS-9000MC

$$\theta_c = 1.15^\circ$$

となる。

従って、この臨界角 θ_c 以下で X 線を入射できるように、試料ステージの傾斜角度をステッピングモーターにて調整した。本実験における X 線の視射角は 1.1° とし、このとき試料表面上での X 線照射領域は 3 mm (横方向) $\times 10 \text{ mm}$ (縦方向) であった。

試料としては CZ 基板を RCA 洗浄した後、Dip 法により Si 基板表面に Fe 及び Cu を定量汚染させたものを使用した。汚染溶液は RCA 洗浄液中に Fe、Cu の化学分析用標準液を添加したもので、それぞれの成分は鉄・硝酸 (0.2 mol/l)、銅・硝酸 (0.2 mol/l) であった。汚染量は $1\text{E}+10 \sim 1\text{E}+13 \text{ atoms/cm}^2$ になるように調整した。汚染した Si ウェハーを TRXPS 及び TXRF でそれぞれ測定を行い、TRXPS の検出限界について検討を行った。TRXPS の測定条件は次のとおりである。X 線出力は 300 W (10 kV , 30 mA)、測定のエネルギ分解能はワイドスペクトルの場合 $\text{Ag}3d_{5/2}$ ピークで 1.5 eV 、狭域スペクトル (ナローズペクトル) の場合 $\text{Ag}3d_{5/2}$ ピークで 1.2 eV 以下であり、測定時間は 1 試料当たり $720 \sim 1440 \text{ 秒}$ である。測定真空度は $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 以下であった。TXRF 測定にはテクノス製 TREX610 を用い、使用 X 線アノードは W、出力 6 kW (30 kV , 200 mA)、視射角は 0.05° 、測定時間は 1 試料当たり 500 秒 とした。

Fig. 2 TRXPS and normal XPS wide scan spectra of Si wafer in several weeks after HF cleaning

3 結果と考察

Fig. 2 に本実験に用いた装置で測定した TRXPS スペクトルを示す。図には比較のためはん用 XPS (normal XPS) で測定したスペクトルも示す。試料はフッ化水素酸洗浄後、大気中に長時間保管した Si ウェハーである。図の各スペクトルは O 1s 光電子ピーク強度で規格化したものである。各スペクトルで検出されている元素ピークは O 1s, C 1s, Si 2s と Si 2p ピークである。又、微量であるが N 1s ピークも検出されている。図に示すよう

Table 1 The amount of contamination of Fe and Cu measured by TXRF, and the photoelectron intensity of Fe and Cu after intensity calibration

Fe($\times E + 10$ atoms/cm ²)	Fe2p _{3/2} peak intensity (cps $\times$ eV)	Cl _s /Si2p	Calibrated Fe2p _{3/2} peak intensity (cps $\times$ eV)
342.4	30.43	1.290	39.25
100.5	25.60	1.000	25.60
12.57	10.00	1.770	17.70
Cu($\times E + 10$ atoms/cm ²)	Cu2p _{3/2} peak intensity (cps $\times$ eV)	Cl _s /Si2p	Calibrated Cu2p _{3/2} peak intensity (cps $\times$ eV)
4213	31.11	1.430	44.48
23.76	10.26	1.000	10.26
9.070	6.550	1.510	9.890

に TRXPS 測定スペクトルではバックグラウンド強度が著しく減少しており、X 線の全反射条件を満足していることが示された⁹⁾²¹⁾。全反射条件下における X 線の侵入深さ (L_{tot}) は以下の式 (3) で表される²²⁾。

$$L_{\text{tot}} = 1/2k(\theta_c^2 - \theta_0^2)^{1/2} \quad (3)$$

θ_0 : X 線入射角, k : 試料中での X 線の波数

式 (3) は入射 X 線の試料中での吸収を考慮していないが、式 (3) を用いて Al K α の L_{tot} を求めると $\theta_0 = 1.1^\circ$ で

$$L_{\text{tot}} = 7.2 \text{ nm}$$

となる。

一方、この L_{tot} を用いて TRXPS における分析深さ d は式 (4) で表される¹⁶⁾。

$$1/d = \cos \theta_c / \text{IMFP} + 1/L_{\text{tot}} \quad (4)$$

θ_c : 光電子の脱出角度

本実験での θ_c は 88.9° である。ここで Si 2p ピークの場合を考えると、SiO₂ の場合、非弾性平均自由行程 (inelastic mean free path, IMFP) = 3.4 nm である²³⁾²⁴⁾。よって、 $d = 5.8$ nm となり、TRXPS 測定では X 線の侵入深さと光電子の脱出深さの間に大きな差がないことが分かる。

Fig. 2 のスペクトルは全反射条件下では X 線の侵入深さが浅いため、バックグラウンドに寄与する試料内部より発生する非弾性散乱電子が著しく減少したものである。又、TRXPS 測定では O 1s ピーク強度に対し C 1s ピーク強度が増加し、Si 2s, Si 2p ピーク強度が減少していることが観測された。これらの結果は本実験が

Fig. 3 TRXPS wide scan spectrum

The amount of Fe contamination is $1.01E + 12$ atoms/cm²

TRXPS 測定条件を満たしているため、極表面を高感度で測定した結果である。Table 1 に TXRF で測定した各試料表面の Fe, Cu 汚染量を示す。表に示すように各元素の汚染量は $1E+10 \sim 1E+13$ atoms/cm² である。TRXPS を用いてこれらの量が観測された同一の場所を測定した。Fig. 3 に Fe 量 $1.01E + 12$ atoms/cm² 汚染させた際のワイドスペクトルを示す。検出されているピークは O 1s, C 1s, Si 2p 及び Si 2s 光電子ピークであるが、図に示すように Fe 2p スペクトルが検出されるエネルギー領域において、ごくわずかであるが、Fe 2p_{3/2} ピークが検出されている。図のワイドスペクトルは積算回数が 2 回 (200 ms/1 point) と少ないため、S/N (シグナル/ノイズ) が低下しているが、ピークの確認ができる程度には Fe が見いだされた。積算回数を増加させ、S/N を改善すれば Fe 2p_{3/2} 光電子ピークを検出することが可能である。Fig. 3 のワイドスペクトルにおいてバックグラウンドが低下した。

Fig. 4 Fe $2p_{3/2}$ narrow scan spectra of TRXPS Fig. 6 Photoelectron signal intensity of Fe ($1.44E+10$ atoms/ cm^2) Fig. 5 Photoelectron signal intensity of Fe ($1.26E+11$ atoms/ cm^2) Fig. 7 Cu $2p_{3/2}$ narrow scan spectra of TRXPS

Fig. 4 に Table 1 に示す各 Fe 量における Fe $2p_{3/2}$ ナロースペクトルを示す。図に示すように $3.42E+12$ atoms/ cm^2 量では Fe $2p_{3/2}$ が明確に検出されており、 $1.26E+11$ atoms/ cm^2 まで Fe $2p_{3/2}$ ピークとしてピーク形状、エネルギー値が明確に示されている。Fig. 5 に Fe 汚染量が $1.26E+11$ atoms/ cm^2 のスムージング前後の Fe $2p_{3/2}$ スペクトルを示す。図の実線は標準偏差 1σ を持つランダムノイズの範囲である。図の斜線部は信号の平均に対して 2.5σ の領域を示している。図に示すようにランダムノイズ領域（標準偏差 1σ ）に比べピークの出現領域で明確に差が見いだされている。従って、前述したように Fe 汚染量 $1.26E+11$ atoms/ cm^2 のピークを Fe $2p_{3/2}$ ピークと見なすことができる。Fig. 6 に Fe 汚染量 $1.74E+10$ atoms/ cm^2 のスムージング前後の Fe $2p_{3/2}$ スペクトルを示す。図に示すように測定エネルギー領域で検出されたすべての光電子信号がランダムノイズ領域 (1σ) 内に存在しており、この結果 Fe 汚染量

$1.74E+10$ atoms/ cm^2 の試料では測定された光電子信号を Fe $2p_{3/2}$ 光電子ピークと見なすことはできない。従って、本実験で用いた試料で Fe が明確に検出される量は $1.26E+11$ atoms/ cm^2 までであった。Fig. 7 に Table 1 に示す各 Cu 量における Cu $2p_{3/2}$ スペクトルを示す。図に示すように Cu $2p_{3/2}$ ピーク形状及びピークエネルギー値が Cu に帰属できるスペクトルは $9.07E+10$ atoms/ cm^2 までであった。Fe の場合と同様に解析した結果、Cu 汚染量に関しては $9.07E+10$ atoms/ cm^2 までを光電子スペクトルと確認した。

Table 1 に Fig. 5, 7 で観測された Fe $2p_{3/2}$, Cu $2p_{3/2}$ ピークの汚染量に対する面積強度を示す。表に示すように得られたピーク面積強度は極微量である。今回の実験のように極微量元素を対象とする際には試料表面汚染が微量元素ピーク強度へ影響を与える。Table 1 に各試料に対する C 1s/Si 2p ピーク強度比も示した。表に示す

Fig. 8 The calibration curve of Fe and Cu

ように試料間で C 1s/Si 2p 強度比が異なっていることより、表面汚染量に違いがあることが分かる。RCA 洗浄のみでの表面汚染量を本実験条件下で TRXPS 測定を行ったところ、表面汚染に由来する C 1s ピークは検出されなかった。従って、汚染は Si ウェハー基板に由来のものではない。よって表面汚染は試料輸送中発生したものとして考えられる。汚染量が C 1s 強度に比例し、又 Fe 2p_{3/2}, Cu 2p_{3/2} ピークが汚染量に反比例すると仮定し、表面汚染量の影響が各試料間で一定になるように強度比を基に面積強度補正を行った結果も Table 1 に示した。又、Fig. 8 に Table 1 の結果を基に Fe, Cu 量に関する検量線を示す。図に示すように Fe, Cu それぞれ濃度に対し良い直線性を示している。このことから汚染中には Fe, Cu とも存在しないことが分かる。

Fig. 8 に示した検量線が理論的に合うかを式(5)に示す汚染量 γ を求める式より検証を行った²⁵⁾²⁶⁾。

$$Y_m/Y_s = (\mu_m M_s \gamma) / (N \cos(\phi) \mu_s \rho \lambda) \quad (5)$$

Y_m : 汚染物光電子ピーク強度 (面積), Y_s : 基板光電子ピーク強度 (面積), μ_m : 汚染物光イオン化断面積, μ_s : 基板光イオン化断面積, M_s : 基板分子量, ϕ : 光電子の検出角度, ρ : 基板密度, λ : 基板の IMFP, N : アボガドロ数

式(5)を用いて, Cu, Fe の TXRF で求めた汚染量 $2.376E+11$ atoms/cm², $1.257E+11$ atoms/cm² 試料について γ を求めたところ, Cu: $1.6E+11$ atoms/cm², Fe: $1.00E+11$ atoms/cm² となり、ほぼ一致した。

以上の結果より、本実験に用いた TRXPS 装置における Fe 及び Cu の検出限界は $9E+10$ atoms/cm² 近傍であることが示された。次に Fig. 2 における N 1s ピーク

Fig. 9 Cu 2p_{3/2} narrow scan spectra of normal XPS

及び式(1)を用いて、XPS 測定における DL を求めると以下のとおりになる。

はん用 XPS 測定 (DL) $N = 0.289k$ (このとき, $S^2 = 338$ cps, $B = 9587$ cps)

TRXPS 測定 (DL) $T = 0.074k$ (このとき, $S^2 = 852$ cps, $B = 4061$ cps)

k は定数であるから、

$$(DL) N \approx 40 (DL) T \quad (6)$$

となる。従って、TRXPS では約 40 倍検出限界が向上することが予想される。一方、本実験で用いた Cu 汚染試料 (a) $2.38E+11$ atoms/cm² 及び (b) $4.21E+13$ atoms/cm² をはん用 XPS 測定した結果を Fig. 9 に示す。測定条件 (積算回数, データ取り込み時間, X 線出力) は TRXPS 測定と同一である。図に示すように Cu 濃度が $4.12E+13$ atoms/cm² では Cu 2p_{3/2} ピークは十分に検出されている。これに対し、 $2.38E+11$ atoms/cm² の場合はピークと判別することは困難である。Fig. 9 の結果より、はん用の XPS の DL は $1E+13$ atoms/cm² 前後とし、式(6)より本実験条件下の TRXPS の DL を推定すると $2.5E+11$ atoms/cm² 以下となり、Fig. 8 の結果と良く一致した。

以上の結果より TRXPS の DL は同一エネルギーアナライザー系を用いた場合、従来法における値 ($1E+13$ atoms/cm²) に比べ約 40 倍向上している。

本報告は試料最表面を高検出限界で測定する方法としての TRXPS を用いて、Si ウェハー上の Fe, Cu 汚染物

測定を試みた。

その結果以下の事項が判明した。(1) DL は Fe, Cu 汚染物で $1\text{E}+11 \sim 9\text{E}+10 \text{ atoms/cm}^2$ である。(2) その結果, 従来の XPS では困難であった Si ウェハー上の極微量化学汚染物成分の測定が可能となった。

以上の結果から, TRXPS は従来法に比べ著しく XPS 測定の性能, DL を向上でき, 新しい表面分析法として今後半導体産業での応用が広がることを期待される。しかし, 本実験では検出限界値として $1\text{E}+11 \sim 9\text{E}+10 \text{ atoms/cm}^2$ が得られたが, 今後の ULSI の高集積化に伴う Si ウェハーのクリーン化が進行する中では, 一層の改善が望ましい。今後は更に TRXPS の高感度分析への対応を検討する必要がある。

文 献

- 1) A. S. Maeda, M. Ogino: EXtended Abstracts of 169th Electrochemical Society Spring Meeting, (Electrochemical Society, Pennington, NJ), Vol. 86-1, p. 372 (1986).
- 2) 林 輝幸, 斎藤美佐子, 若林 剛, 若山恵英, 小林貞雄: 第 57 回応用物理学会学術講演会予稿集, p. 634 (1996).
- 3) 杉本文利, 岡村 茂: 第 57 回応用物理学会学術講演会予稿集, p. 635 (1996).
- 4) 西萩一夫, 山下 昇, 藤野允克, 谷口一雄, 池田重良: X 線分析の進歩, **22**, 121 (1991).
- 5) 薬師寺健次, 大川真司: X 線分析の進歩, **24**, 97 (1993).
- 6) 小島勇夫: *J. Surf. Anal.*, **2**, 309 (1996).
- 7) J. Cazaux: *Surf. Sci.*, **140**, 85 (1984).
- 8) J. Cazaux, O. Jbara, K. H. Kim: *Surf. Sci.*, **247**, 360 (1991).
- 9) J. Kawai, S. Hayakawa, Y. Kitajima, K. Maeda, Y. Gohshi: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **76**, 313 (1995).
- 10) J. Kawai, H. Adachi, Y. Kitajima, K. Maeda, S. Hayakawa, Y. Gohshi: *Anal. Sci.*, **13**, 797 (1997).
- 11) B. L. Henke: *Phys. Rev.*, **A6**, 94 (1972).
- 12) M. Mehta, C. S. Fadley: *Phys. Lett.*, **55A**, 59 (1975).
- 13) M. Mehta, C. S. Fadley: *Chem. Phys. Lett.*, **46**, 225 (1977).
- 14) M. J. Chester, T. Jach: *Phys. Rev. B*, **48**, 17262 (1993).
- 15) M. J. Chester, T. Jach, S. M. Thurgate: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **11**, 1609 (1993).
- 16) T. Jach, M. J. Chester, S. M. Thurgate: *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 339 (1994).
- 17) T. Jach, M. J. Chester, S. M. Thurgate: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A347**, 507 (1994).
- 18) J. Kawai, S. Kawato, K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Matsushige, Y. Kitajima: *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1 (1995).
- 19) J. Kawai, H. Amano, K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Matsushige, Y. Kitajima: *Spectrochim. Acta*, **B52**, 873 (1997).
- 20) K. Nisawa, K. Okuda: *J. Surf. Anal.*, **1**, 213 (1995).
- 21) J. Kawai, M. Takami, M. Fujinami, Y. Hashiguchi, S. Hayakawa, Y. Gohshi: *Spectrochim. Acta*, **B47**, 983 (1992).
- 22) 菊田星志: “X 線回折・散乱技術 (上)”, (1992), (東京大学出版会).
- 23) S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn: *Surf. Interface Anal.*, **17**, 927 (1991).
- 24) 飯島善時, 園田信夫: クリーンテクノロジー, **2**, 39 (1992).
- 25) A. F. Carley, M. W. Roberts: *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **363**, 403 (1987).
- 26) E. T. Paul Benny, J. Majhi: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **58**, 261 (1991).

要 旨

X 線光電子分光法 (XPS) は材料表面の化学結合状態分析に対し有効な方法である。しかし, XPS の検出限界は二次イオン質量分析法 (SIMS) や全反射蛍光 X 線分析法 (TXRF) などに比べ著しく悪い。全反射 XPS (TRXPS) は検出感度向上に対し有効な方法と考えられている。本研究では TRXPS の検出限界を Si ウェハー上の汚染物測定から検討した。Si ウェハー上に Fe と Cu をそれぞれ定量汚染させた試料を用い, X 線 ($\text{AlK}\alpha$) を試料面に対し 1.1° と全反射条件にて XPS 測定を行った結果, TRXPS における検出限界は Fe, Cu とともに $\sim 9\text{E}+10 \text{ atoms/cm}^2$ で従来の XPS 測定法に比べ約 40 倍向上した。以上の結果より TRXPS は Si ウェハー上の極微量汚染物分析に有効であることが示された。