X 線反射投影を用いた埋もれた薄膜界面の可視化[†]

桜井 健次^{1,2}・蔣 金星^{2,1}

¹(国)物質・材料研究機構 ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2-1

²筑波大学 ☎ 305-0006 茨城県つくば市天王台 1 丁目 1-1

(2017 年 4 月 10 日受付; 2017 年 4 月 28 日掲載決定)

Visualization of Buried Interfaces of Thin Films by Using X-ray Reflection Projections

Kenji SAKURAI^{1,2} and Jinxing JIANG^{2,1}

¹National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

²Tsukuba University, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-0006

(Received April 10, 2017; Accepted April 28, 2017)

Exotic functions of thin films are quite often connected to the unique atomic and molecular features of buried layers and interfaces. In reality, the structures are far from uniform, but seeing such inhomogeneity is extremely difficult. The present research concerns how to solve the difficulty. The novel technique developed is the X-ray reflectivity imaging. While ordinary X-ray reflectivity gives very precise information on the electron density profile along the depth in thin films, the method can have some imaging capability, by combining with the image reconstruction scheme. Some practical applications will be reported.

KEYWORDS : X-ray reflectivity, buried interface, projection, visualization, image reconstruction

1. は じ め に

薄膜の機能は、その膜構造、界面構造に左右されることが多く、構造を評価、検証する技術は不可欠である。現状、電子顕微鏡等による断面観察が有力であるが、そのような断面方向の構造が試料内の位置により異なることが多くあり、不均一さの解析もきわめて重要である。特に非破壊的な測定法の登場は長く待望されていた。

本研究では、埋もれた界面を非破壊的に可視化するために、X 線が薄膜の表面、界面で反射する際に生じる投影像を用いた技術開発を継続的に行っている^{1~6)}。最近、保護層に埋もれたラインパターン、厚さの異なるドット、密度の異なるラインパターン等の非破壊的な可視化や識別が行えること⁴⁾、さらに微小ビームを使用せずに微小領域の X 線反射率のプロファイルの取得も可能であること⁶⁾などを報告した。本論文では、(1) 異なる深

さに異なるパターン形状の金属超薄パターンがあるときの重なりエリアの非破壊的な可視化、(2) コントラストが必ずしも大きくない接着剤の紫外線硬化部の識別の二つの未発表の事例をとりあげて議論する。

2. 実 験 方 法

2.1 X 線反射率法について

物質の表面に入射したあらゆる電磁波は Snell の法則⁷⁾に従い、反射、屈折する。X 線は、物質を構成する電子の結合に関与する種々の共鳴周波数よりも高周波の電磁波であることから、ほとんどの物質の屈折率が 1 より小さく、しかし非常に 1 に近い値を持つ。そのため、平坦かつ平滑な物質表面に全反射臨界角よりも浅い角度で入射した X 線は物質の外部で光学的な全反射を生じる^{8~12)}。

X 線反射率とは、全反射条件近傍での反射 X 線強度と入射 X 線強度の比のことであり、5~8 桁またはそれ以上に及ぶログスケールで表現される。X 線反射率は、ほとんどの場合、単色 X 線と位置分解能を持たないポ

[†] 第 36 回表面科学学術講演会 (2016 年 11 月 29 日~12 月 1 日) にて発表

E-mail : sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

イント・ディテクターを用い、微小角度域での $\theta/2\theta$ 角度走査を行って取得されている。そのデータ解析によって、深さ方向の電子密度の分布（多層膜であれば各層の密度、膜厚、各界面のラフネスなど）が求められる。X 線反射率法の実験、データ解析法等についてのさらに詳しい内容は、教科書¹³⁾や解説¹⁴⁾を参考にして頂きたい。

2.2 X 線反射投影による界面可視化

X 線反射率法による薄膜の解析では、他の X 線技術を用いる場合と同様、暗黙のうちに試料の均一性を前提としてデータを取り扱い、議論している。しかし、現実には構造に関心を持ち、解析を必要とする薄膜は、必ずしも均一ではない。さまざまな機能や物性の差異は、そのような不均一さと関連していることも少なくない。さらには、積極的にある種の微細構造パターンを作りこんだ薄膜・多層膜について、解析を行いたい場合も多くある。このような試料について、これまでは不均一さを無視して X 線反射率の測定を行うこともよく行われていた。

だが、このとき、Fig. 1 に示すように、X 線検出器として 1 次元または 2 次元の位置敏感型検出器を使用すると、不均一さに対応した X 線の反射投影像が得られる。X 線反射投影像を 1 次元の強度プロファイルとして採用し、 $\theta/2\theta$ 依存性を取得して、2 次元画像としたものを reflectogram と呼ぶ。また、特定の $\theta/2\theta$ 位置における 1 次元の分布を、試料の面内角度依存性として収集し、2 次元画像としたものを sinogram と呼ぶ。

Sinogram を取得して、コンピュータ・トモグラフィと類似する画像再構成計算を行うと、特定の $\theta/2\theta$ 地点（特定の散乱ベクトル）における X 線反射率の試料内部の分布を画像化することができる^{1~5)}。この方法により、埋もれたパターンの形状を可視化し、膜厚や密度のコン

トラストを画像化することができる。

さらに reflectogram を多くの面内回転角で収集し、3 次元的な sinogram を構築すると、特定地点の X 線反射率のプロファイルを抽出することができる¹⁴⁾。この方法によって、微小ビームを用いずに、微小領域の薄膜構造を解析できるようになった。空間分解能は現状 10~20 μm 程度である。本研究では、シンクロトン放射光を用いた実験により多くのデータを収集したが、より広範な学術研究や産業分野での利用も念頭において 15 W 程度の低出力 X 線源を用いた機器開発⁶⁾も行っている。

3. 実験結果・考察

3.1 埋もれた重なりのある金属超薄膜パターンの可視化

著者らは、最近、埋もれた超薄膜ラインパターンの可視化、厚さの異なるドットを識別した画像化、異なる金属のラインパターンを識別した画像化等において、X 線反射率イメージングが効果的に適用できることを報告した¹²⁾。本稿では、もう少し難易度の高い構造の試料を検討した例を示したい。検討した試料の光学顕微鏡写真を Fig. 2 (a) に示す。シリコン基板 (20 mm $\times$ 15 mm $\times$ 2 mm (t)) を用い、まず平均厚さ約 150 Å の三角形パターンの金薄膜を堆積させ、次に平均厚さ約 160 Å の均一な銅薄膜で全面を被覆し、さらに平均厚さ約 240 Å の円形パターンのジルコニウム薄膜を堆積させた。今回、試料内の特定視野では第 1 層のジルコニウムと第 3 層の金のパターンが重なっている部分がある。本研究では、このようなエリアの非破壊的な可視化ができるかどうかの検証を試みた。

高エネルギー加速器研究機構・放射光研究施設 BL-14B において、16.0 keV の単色 X 線を用い、CCD カメラによって取得した reflectogram (反射投影 1 次元プロファイルの $\theta/2\theta$ 角度依存性) を Fig. 2 (b) に示す。この図の横軸は散乱ベクトルを示しており、 $\theta/2\theta$ 角度走査を行った際の各角度位置に対応する。縦軸は試料の光軸直行方向の座標である。X 線反射強度をログスケールで濃淡（疑似カラー）表示している。銅の 16.0 keV における全反射臨界角は 3.63 mrad で、対応する散乱ベクトルの Z 成分 Q_z は 0.059 Å⁻¹ である。Fig. 2 (b) の横軸約 0.059 Å⁻¹ 近傍より左側では顕著なコントラストが見られず一様に高い反射強度が得られているのは、試料の全領域にわたって全反射が生じるためである。

Fig. 2 をよりよく検討するために、試料の場所を光軸直行方向の座標で 5 分類し、そのそれぞれについてその領域を積分した X 線反射率のプロファイルをプロットした。その結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 1. (color online). Sketch to show the principle of X-ray reflectivity imaging. X-ray reflectivity sinogram is collected by setting a line focus X-ray beam and a position sensitive detector, choosing an incident angle θ , and rotating the sample in-plane to collect a series of reflectivity projections. The reflectivity image is obtained by an image reconstruction process.

Fig. 2. (color online). (a) Optical image of the zirconium (pattern)/copper/gold (pattern)/silicon sample. (b) X-ray reflectograms of the zirconium (pattern)/copper/gold (pattern)/silicon sample plotted as a function of wavevector transfers Q_z s at a specific in-plane angle, where the data are plotted on a logarithmic colorscale. The scanning step for the measurement is $\Delta Q_z = 0.00057 \text{ \AA}^{-1}$.

Fig. 3. (color online). (a) Sketch to show the main features of the zirconium (pattern)/copper/gold (pattern)/silicon sample. The arrows indicate the regions of interest for the X-ray reflectivity profiles in panel b. (b) X-ray reflectivity profiles of specific regions of interest extracted from the reflectogram in Fig. 2 (b). The 6 wavevector transfers used to obtain sonograms shown in Fig. 4 (a)-(f) are indicated on the abscissa. Bottom explanatory charts show the layers (or mixture of layers) included in the X-ray reflectivity profiles indicated.

Fig. 4. (color online). X-ray reflectivity sinograms (the upper panel) and corresponding reconstructed images (the lower panel) of the zirconium (pattern)/copper/gold (pattern)/silicon sample at different wavevector transfers Q_z : (a) and (g) $Q_z = 0.0326 \text{ \AA}^{-1}$; (b) and (h) $Q_z = 0.0457 \text{ \AA}^{-1}$; (c) and (i) $Q_z = 0.0514 \text{ \AA}^{-1}$; (d) and (j) $Q_z = 0.0571 \text{ \AA}^{-1}$; (e) and (k) $Q_z = 0.0685 \text{ \AA}^{-1}$; (f) and (l) $Q_z = 0.0913 \text{ \AA}^{-1}$. Any image corrections were not attempted to remove ring artifacts caused by inhomogeneity of the detector response.

この試料では、場所によって Cu 層しかない領域 A (0～約 1.6 mm 地点) および領域 E (約 8 mm 地点～8.7 mm 地点), Zr/Cu の 2 層構造の部位を含む領域 B (約 1.6 mm 地点～約 3.6 mm 地点), Zr/Cu/Au の 3 層構造の部位を含む領域 C (3.6 mm 地点～約 5.6 mm 地点), Cu/Au の 2 層構造の部位を含む領域 D (約 5.6 mm 地点～約 8 mm 地点) があり、それぞれに異なる X 線反射率のプロファイルが得られることが明らかになった。従来、場所による差異を無視し全部を積分して X 線反射率を求めている応用例が多くあったが、このように反射投影のプロファイルに明瞭な差異を見ることができ、それぞれの情報を抽出することができる。特に今回注目したいのは Zr/Cu/Au の 3 層構造の部位を含むエリア C の X 線反射率 (正確には reflectogram の一部) が他とは明瞭に異なるプロファイルである点である。膜構造が異なると X 線反射率のカーブにあらわれる干渉縞のパターンや周期が異なるため、散乱ベクトルを注意深く選ぶと、その差異を際立たせることができる。これを利用して、そのエリアを画像として非破壊的に可視化することができな

Fig. 4 の上段に示した (a)–(f) は、取得した sinogram の典型的なものである。それぞれ、散乱ベクトルを $0.0326 \text{ \AA}^{-1}$, $0.0457 \text{ \AA}^{-1}$, $0.0514 \text{ \AA}^{-1}$, $0.0571 \text{ \AA}^{-1}$, $0.0685 \text{ \AA}^{-1}$, $0.0913 \text{ \AA}^{-1}$ に固定して、試料を面内回転して、反射投影 1 次元プロファイルの面内角度依存性を取

っていることは、もちろん、試料の膜構造の不均一性に対応するものであり、構造情報が含まれている。なお、円周状のアーティファクトがどの画像にも乗っている^{15,16)}。主に検出器の応答性のわずかな不均一さに由来するものであるが、本研究ではあえて除去処理などは行っていない。

Fig. 4 の下段に示した (g)–(l) は、上段の sinogram を 2 次元フーリエ変換して画像再構成し、実空間における X 線反射率の面内分布を得たものである。順に見てゆくと (g) は X 線反射強度にコントラストが生じない全反射領域で取得されたものであり、まったくモノトーンの画像になっている。(h) 以後は、 Q_z を大きくし、ジルコニウム層 (円形)、金層 (三角形) あるいは両者の重なる部分の X 線反射率が強調されたり、弱められたりして、コントラストが順に変化するのに対応した画像になっている。(g)–(l) は X 線反射率自体の画像であるが、相対的に小さな変化を一層わかりやすく強調するために、たとえば (j) と (k) について、**Fig. 5** 上部に示す簡単な式による演算処理を行うと、**Fig. 5** 下部に示すような画像が得られる。この画像では、Zr/Cu/Au の 3 層構造の部位が明瞭に可視化できている。この解析の本質的な点は、膜構造による X 線反射率のプロファイルの差異に着眼してコントラストを得ているところにある。

以上のとおり、X 線反射率イメージングによって、同一視野内に複数の重なり

Fig. 5. (color online). A calculated X-ray reflectivity image to enhance the weak contrast pattern (zirconium/copper/gold/silicon structure) by subtracting the Fig. 4 (k) by Fig. 4 (j) employing the formula at the top. Any image corrections were not attempted to remove ring artifacts caused by inhomogeneity of the detector response.

可視化できることが明らかになった。

3.2 接着界面の可視化

本研究では、未知試料への適用も積極的に行っている。紫外線硬化型接着剤をスピコート法でシリコン基板上に作成した試料の reflectogram (反射投影 1 次元プロファイルの $\theta/2\theta$ 角度依存性を画像として表示したもの) を Fig. 6 (a) に示す (面内角は 0 度)。酸洗浄によって親水性表面を持つように調整したシリコン基板 (10 mm × 10 mm × 0.6 mm (t)) 上にトルエンに溶解した接着剤を滴下し、平均膜厚約 1800 Å の膜を作成した。試料のおよそ半分の領域 (面内角が 0 度のとき、ほぼ Fig. 6 (a) 縦軸の 0 ~ 約 4.7 mm 地点に対応する) には 366 nm の紫外線を 2 分間照射して硬化させ、残り半分 (面内角が 0 度のとき、ほぼ Fig. 6 (a) 縦軸の約 4.7 mm 地点 ~ 8.7 mm 地点に対応する) はマスクして照射しないようにした。Fig. 6 (a) で、横軸約 0.03 Å⁻¹ (シリコンの全反射臨界角に対応する) 近傍より左側には場所によるコントラストはないことなどは、先の金属超薄膜の例と同様である。先の金属超薄膜の場合には膜構造の差異に対応する干渉縞の場所による違いを利用したが、そのような差異が見えにくい場合にも、特定の Q_z 地点での強度プロファイルを詳しく検討することができる。今回注目している紫外線照射部 (硬化部) と非照射部 (非硬化部) の差異を比較するため、Q_z = 0.0399 Å⁻¹ の地点で

Fig. 6. (color online). (a) X-ray reflectograms of the ultraviolet curing adhesive/silicon sample plotted as a function of wavevector transfers Q_z s at the specific in-plane angle $\phi = 0^\circ$, where the data are plotted on a logarithmic colorscale. The scanning step for the measurement is $\Delta Q_z = 0.00057 \text{ \AA}^{-1}$. (b) The line slicing of the X-ray reflectogram at $Q_z = 0.0399 \text{ \AA}^{-1}$. The dashed lines serve as guide. Inset sketch shows the geometry the UV curing process, where the indicated region is the UV irradiated (cured) area.

Fig. 7. (color online). (a) The X-ray reflectivity sinogram (the upper panel) and (b) the corresponding reconstructed image (the lower panel) of the ultraviolet curing adhesive/silicon sample at the wavevector transfer $Q_z = 0.0399 \text{ \AA}^{-1}$. Any image corrections were not attempted to remove ring artifacts caused by inhomogeneity of the detector response. The white dashed lines indicate the region of interest for extracting the line profile (integrating along the X axis) in Fig. 8.

の X 線反射投影のプロファイル（強度の比較）を Fig. 6 (b) に示した。reflectogram は X 線進行方向に投影したものであり、円形ではない試料を用いているとき、面内角によって投影位置により積分している面積自体も異なり、したがって、X 線反射の絶対強度そのものをそのまま単純に使用するわけにはいかない点には注意する必要がある。Fig. 6 (b) では、紫外線照射部（硬化部）と非照射部（非硬化部）の境界部分が見えていることに注目するのがよい。

このような X 線反射投影の差異が得られる条件で、面内角を変化させ、sinogram を取得した。さらにそれを用いて画像再構成を行い、X 線反射率の面内分布の画像を得た。その結果をそれぞれ、Fig. 7 (a) と (b) に示す。Fig. 7 (b) において、図のおよそ上半分（Y が 0 ～ 約 4.7 mm）、およそ下半分（Y が約 4.7 ～ 8.7 mm）が非

Fig. 8. (color online). The line profile (integrating along the X axis : 1.3 mm to 7.5 mm, as the region of interest shown by the white dashed lines) in Fig. 7. The dashed lines serve as guide. Inset sketch shows the geometry of the UV curing process, where the indicated region is the UV irradiated (cured) area.

照射部である。この図では、下半分がやや明るく、相対的に X 線反射率が高くなっているが、よりよく確認するため、Fig. 8 に $X = 1.3 \text{ mm} \sim 7.5 \text{ mm}$ の間を積分して、Y 方向の X 線反射率の分布を図示した。紫外線照射部（硬化部）と非照射部（非硬化部）では X 線反射率が約 25% 違っており、この Q_z では、紫外線照射部（硬化部）のほうが X 線反射率は小さいことがわかる。イメージング実験とは独立して行った広面積の X 線反射率の実験データを解析した結果¹⁷⁾から、紫外線照射によって全膜厚はおおよそ 2% 収縮し、基板と膜の間に残存していた低密度の空孔などが消滅して低密度層の密度が 6 ～ 10% 回復すること等がわかっている。今回得られた画像は、その考察ともよく対応している。

以上のとおり、X 線反射率イメージングによって、接着剤の紫外線硬化部の非破壊的な可視化ができることが明らかになった。この例は、X 線反射率のプロファイル変化が比較的小さいケースに該当するが、それでも X 線反射率のプロファイルの差異が相対的に顕著な Q_z を選択することにより、紫外線硬化部とそうでない部分の可視化は十分にできることがわかった。

本技術は新しく開発された方法であるため、現状では再構成された X 線反射率もしくは X 線反射強度の画像による解釈を中心に行っているが、今後、界面の密着性のような関心に直結するパラメータを画像化するような展開を意図している。これができるようになると、

今後、接着界面の kissing bonds¹⁸⁾の検出、可視化など、接着不良部の出現にかかわる現象の解析等への応用が期待される。これを行うためには、試料内のそれぞれの地点における X 線反射率のプロファイルを抽出し¹⁴⁾、さらに信頼できるモデルに基づいて構造パラメータを取得する必要がある。この解析を安定的かつ高い信頼性で行うためには、現状では、まだ課題が残っている。

4. ま と め

従来から知られている X 線反射率法を拡張し、イメージング機能を付加することにより、パターン構造や不均一さを持つ薄膜・多層膜の埋もれた界面の非破壊的な可視化が可能になった。X 線反射率は膜厚、密度、ラフネス（もしくは密度傾斜等の界面形状）の情報を解析するツールであり、したがって、試料上の場所による積層構造や、特定層の膜厚・密度の違い、表面・界面形状の違いをコントラストとして与えるイメージングが可能である。本論文では、金属超薄膜の埋もれたパターンの重なり可視化の例と接着界面の解析の試みを報告した。

本研究の実験は、高エネルギー加速器研究機構、放射光研究施設で行われた（課題番号 2015G053）。ビームラインでは平野馨一博士のご支援を頂いたことを記して感謝する。

文 献

- 1) 桜井健次, 水沢多鶴子 : 日本国特許第 5825602 号, (2015).
- 2) 桜井健次, 水沢多鶴子 : 第 5935231 号(2016).
- 3) V.A. Innis-Samson, M. Mizusawa and K. Sakurai : Anal. Chem. **83**, 7600 (2011).
- 4) J. Jiang, K. Hirano and K. Sakurai : J. Appl. Phys. **120**, 115301 (2016).
- 5) J. Jiang and K. Sakurai : Rev. Sci. Instrum. **87**, 093709 (2016).
- 6) J. Jiang, K. Hirano and K. Sakurai : J. Appl. Crystallogr. **50**, 712 (2017).
- 7) M. Born and E. Wolf : "Principles of Optics 7th edition" (Cambridge University Press, 2000).
- 8) K. Stoev and K. Sakurai : Spectrochim. Acta, Part B **54**, 41 (1999).
- 9) M. Tolan : "X-ray Scattering from Soft-Matter Thin Films" (Springer, 1999).
- 10) U. Pietsch, V. Holy and T. Baumbach : "High-Resolution X-ray Scattering From Thin Films to Lateral Nanostructures" (Springer, 2004).
- 11) J. Daillant and A. Gibaud (Eds.) : "X-ray and Neutron Reflectivity : Principles and Applications" (Springer, 2008).
- 12) J. Als-Nielsen and D. McMorrow : "Elements of Modern X-ray Physics" (John Wiley & Sons, 2011).
- 13) 桜井健次編 : "X 線反射率法入門"(講談社サイエンティフィク, 2009).
- 14) 桜井健次 : 応用物理 **78**, 224(2009).
- 15) C. Raven : Rev. Sci. Instrum. **69**, 2978 (1998).
- 16) J. Sijbers and A. Postnov : Phys. Med. Biol. **49**, 247 (2004).
- 17) J. Jiang : 筑波大学博士論文(2017).
- 18) C.J. Brotherhood, B.W. Drinkwater and S. Dixon : Ultrasonics **41**, 521 (2003).