斜入射・斜出射-蛍光X線分析法による 表面反応の評価[†]

辻 幸一・広川 吉之助

東北大学金属材料研究所 ☎980 仙台市青葉区片平2-1-1

(1996年1月8日受付, 1996年3月8日掲載決定)

Evaluation of Reactions on Surfaces by Glancing-Incidence and -Takeoff X-Ray Fluorescence Method

Kouichi TSUJI and Kichinosuke HIROKAWA

Institute for Materials Research, Tohoku University
2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980-77

(Received January 8, 1996: Accepted March 8, 1996)

We have developed the Glancing-Incidence and -Takeoff X-Ray Fluorescence (GIT-XRF) method. X-ray fluorescence intensity depends on both the incident angles of primary x-rays and the takeoff angles of detected fluorescence x-rays. Since the observed depth depends on the two angles, nondestructive-depth profiling is possible by changing the two angles in the GIT-XRF measurements. In this paper, the GIT-XRF method was applied to the analyses of Au-Si interface reaction and the surface oxidation of Fe-20% Cr alloy.

1. はじめに

1954年 Parratt¹⁾ によりX線の全反射臨界角近傍での反射率測定が固体表面の解析に有効であることが示された。その後、米田、堀内²⁾ により全反射蛍光X線分析法(TXRF)が提案され、現在、TXRF法は半導体ウエハー表面の迅速で簡便な標準的分析法となりつつある。しかし、これらの方法は一次X線の入射に際して全反射現象を利用するものであった。

一方、長谷川ら³⁾ は電子線励起X線を測定し、全反射臨界角に相当する出射角度に特異的な角度分布があることを報告した。同様な結果が、佐々木、広川⁴⁾ によって蛍光X線の出射角度依存測定においても確認された。以上の研究経過をふまえ、我々は一次X線の入射角度と蛍光X線の出射角度の2つの角度において全反射現象を利用する斜入射・斜出射-蛍光X線分析法⁵⁾ (GIT-XRF)を提案し、表面・薄膜分析に有効であることを報告してきた⁶⁻⁸⁾。

GIT-XRF法で観測する表面からの深さは入射角と出射角によって限定されるため、1つの角度のみを制御する方法と比較して、さらに表面敏感な測定となる⁹⁾。Fig. 1 (a) (b) にFe-20% Cr合金を試料とした場合のFe K α とCr K α についての観測深さの計算結果を示す。観測深さの計算の詳細はほかに記述してある⁹⁾ ので省略するが、最終的に観測される蛍光X線強度が1/eに減少する深さと定義した。全反射臨界角はX線の波長に依存するため、観測深さも観測する蛍光X線の波長によって変化する。いずれにせよ、2つの角度を全反射臨界角度以下に設定すると表面敏感な測定が可能となり、角度依存性を測定すれば非破壊的に深さ方向分析が可能であることがわかる。1つの角度依存性のみを測定する従来の2次的(強度-入射角)な解析方法と比較して、GIT-XRF法では2つの角度依存測定を行うので3次的(強度-入射角-出射角)な多面的な解析が可能となる。特にこの方法は、深さ方向分析に有効であることを報告している¹⁰⁾。

本論文ではGIT-XRF法を非破壊的な大気圧下での表面反応の解析に応用した結果を報告する。多くの固体表面の研究は、超高真空中において規定された清浄な固体表

[†]第15回表面科学講演大会(1995年11月28日~11月30日)にて発表

Fig. 1 Observation depths for (a) Fe K α and (b) Cr K α calculated as a function of takeoff angles at different incident angles for Fe-20% Cr alloy. Mo K α was used as the primary x-ray in the calculation.

面を対象として行われる。しかし、超高真空中での清浄固体表面は、実際に材料が使用される環境から見ると、きわめて特異的な表面である。また、酸化や腐食といった通常観察される固体表面上での諸反応は常圧下で進行する。よって、大気圧下での非破壊的な固体表面の分析法の開発研究も必要であり、GIT-XRF法の研究もこのような観点から取り組んでいる。

実際に取り扱う表面反応はAu-Siの界面反応とFe-Cr合金表面上での酸化反応の解析である。どちらの反応も既にほかの表面分析法によって詳しく解析されている。GIT-XRF法は新しい方法なので、反応のわかっている試料を用いることにより、本方法の適用範囲を確認できると考えた。

2. 実験方法

2.1 実験装置⁴⁾

Fig. 2に実験装置の概略図を示す。X線源には回転対陰極型X線発生装置（理学電機、RU-200、Moターゲット）を用いた。このX線源は固定されているので入射角の制御は試料を傾けることにより行った。また、蛍光X線の出射角度の制御は試料を傾ける方法と検出器を動かす方法の2つの方法があるが、本装置では試料を傾ける方法を採用した。実際には、Fig. 2に示すゴニオメーターヘッド（Huber, 5203.1）を用いた。このゴニオメーターヘッドは2つの直交する傾斜ステージ（ R_x , R_y ）を有しており、ステージの位置をエンコーダーで確認しながらステッピングモーターで制御した。入射側と出射側に

Fig. 2 Schematic drawing of experimental apparatus for GIT-XRF measurement.

は水平方向に長いスリットを用いているが、2つの角度が変化しても常にスリットは試料平面に水平でなければならない。そこで、Fig. 2に示されるように、出射側のスリットホルダーと入射角制御用の傾斜ステージの間に回転棒（bar-B）を取り付けた。入射角を変化させると、この回転棒が出射側スリットホルダーを回転させスリットと試料面は平行に保たれる。出射角を変化させる時には、この回転棒はスライドするだけである。

蛍光X線は高純度Si検出器（SSD）で検出し、マルチチャンネルアナライザー（MCA）でエネルギー分析した。あらかじめ設定したステップ角だけ動かすごとに、注目する蛍光X線の積算強度をパソコンを用いて自動的に記録していった。

2.2 解析方法

蛍光X線強度の計算はほかで詳しく述べているが⁶⁾, 試料表面近傍の密度と蛍光X線を発する原子が存在する深さ方向での厚さに依存する¹⁰⁾。そこで、測定された蛍光X線強度の角度依存性は、まず、適当な積層モデルを用いた計算曲線と対比した。実験結果にフィットするまで計算に用いたモデルを改良していき、最終的に妥当なモデルを得ることができた。

2.3 試料の作成

GIT-XRF法は全反射現象を利用しているが、この全反射現象は平坦な基板上で生じる。そこで、Au薄膜は鏡面研磨されたSiウエハー上に 10^{-4} Paの真空中で真空蒸着法により作成した。また、Fe-20% Crのバルク試料は精密研磨機(ムサシノ電子, MA-200)を用いて7段階の行程を経て平行・平坦に研磨したものを用いた。この研磨機は平坦度 $\lambda/10$ 以下、表面粗さ $0.02 \mu\text{m}$ 以下を保証している。従来の全反射現象を利用するX線分析法ではシリコンウエハーやガラスなどの平坦基板の薄膜試料を対象としたものがほとんどであり、今回用いたようなバルク試料の測定例は少ない。測定対象を広げX線の全反射現象を利用する分析法をより一般化なものにするためにも、Fe-Cr合金試料への適用は意義のある測定である。

573 K以下の比較的低温での加熱処理はGIT-XRF装置の試料ホルダーに取り付けたヒーターで行った。高温での熱処理は開放型の電気炉を用いて大気圧下で行った。

3. 実験結果

3.1 Au-Si界面反応の解析

Au (20 nm)-Si試料を323 K, 423 K, 523 Kで約30分間熱処理をした後、室温まで空冷してからGIT-XRFの測定を行った。入射角度10 mradでの出射角度依存曲線をFig. 3に示す。熱処理を行わない試料の場合、Au $L\alpha$ 線の強度曲線には約8.5 mradに比較的鋭いピークが観測された。熱処理の温度が上昇するに従い、このピークは低角度側にシフトし、また、曲線の形もブロードになっていくことがわかる。Au $L\alpha$ 線が増加し始める出射角度は、観測している蛍光X線(波長 λ)が試料(表面密度 ρ)に入射したと仮定した際の全反射臨界角に対応している。全反射臨界角は $\lambda\rho^{1/2}$ に比例するので、ピーク位置の低角度側へのシフトは表面密度の減少を意味する。Auの密度は 19.3 g/cm^3 であるが、Siの密度は 2.2 g/cm^3 である。つまり、表面密度の減少はAuとSiの相互拡散を意味するものである。

さらに、ピークの形は、注目している蛍光X線を発する元素が存在する深さ方向での存在領域によって変化する。薄膜試料を仮定すると、その膜厚が薄い場合は鋭い

Fig. 3 GIT-XRF curves of Au $L\alpha$ for unheated Au (20 nm)-Si sample and Au-Si sample heated at 323 K, 423 K, and 523 K for about 30 min. The incident angle was 10 mrad.

Fig. 4 GIT-XRF curves in Fig. 3 were expanded in the range from 0 mrad to 3.4 mrad.

ピークであるが、膜厚が厚くなるとブロードなピークとなることがシミュレーションで示されている¹⁰⁾。よって、Fig. 3のピークの形の変化から加熱処理の進行に伴い、Auの存在する領域が深さ方向に広がっていったことがわかる。

次に、Fig. 3のゼロ点近傍の強度に注目する。ゼロ点近傍での拡大図(Fig. 4)に示されるように、熱処理を行わなかった試料(■)ではゼロ点近傍から徐々にAu $L\alpha$ 強度が観測されている。熱処理の温度が上昇するに従い、ピーク位置が低角度側にシフトしたにもかかわらず、曲線が立ち上がり始める角度が高角度側に移動している。例えば、523 Kで熱処理した試料(▼)では2.5 mrad以下ではAu $L\alpha$ の強度はきわめて小さく、3 mradあたりから急激に立ち上がっている。このような実験結果は、Fig. 5のモデルを用いて説明できる。X線が全反射臨界角以下で固体表面に入射すると全反射現象が生じ、固体表面近傍にエバネッセント波と呼ばれる減衰波が生じる。また、蛍光X線の出射角依存性は、光学における

Fig. 5 Models of unheated Au-Si sample and heated sample.

相反定理¹¹⁾により、観測している蛍光X線と同じ波長のX線が出射角に相当する入射角で入射すると仮定して理解することができる^{12, 13)}。つまり、Fig. 5左図ではAu L α がAu薄膜上に入射している様子を示している。Au L α による仮想的なエバネッセント波が存在している領域にAu原子が存在しているため、Fig. 4の実験結果に示されているように、全反射臨界角以下であってもAu L α の強度が観測されている。しかしながら、もし、Fig. 5右図のように、エバネッセント波が生じている領域にAu原子が存在していなかったら、Au L α 線は観測されないことになる。つまり、Fig. 4の実験結果からAu原子が熱処理に伴いSi内部に拡散していったことがわかる。

以上、Au L α 強度の測定結果からAu-Si界面反応について考察してきたが、Au-Si試料からはAuからの蛍光X線のほかに、SiやOからの蛍光X線も発せられているはずである。しかし、これら軽元素からの蛍光X線の波長は長いので大気圧下で減衰すると共に、用いたX線検出器の性能の制約のため検出されなかった。熱処理後のAu-Si試料をAuger電子分光法でAr⁺イオンエッチングを併用しながら深さ方向分析したところ、試料表面はSi酸化物で覆われていることがわかった。そこで、Au-Si-Oの3元素の深さ方向のモデルを仮定し、角度依存性についてシミュレーションを行った。計算結果が実験結果と良く一致するまでモデルの改良を繰り返し、最終的にFig. 6 (a)の深さ方向モデルを得た。解析した試料は423 Kで加熱処理した試料である。実験結果と計算曲線をFig. 6 (b)に示す。出射角度の低いところで不一致が見られるが、これは1つには加熱処理によって試料の平坦性が悪くなったためと思われる。また、試料の特定の場所によってはAuの内部への拡散が加速しているのかもしれない。全体としては、良い一致を示しており、Fig. 6 (a)のモデルが妥当であることを意味している。

以上、Au-Si界面反応は比較的低い温度で相互拡散が生じ、Au原子がSi内部に拡散する現象が確認された。

3.2 Fe-20% Cr合金の酸化反応の解析

Fig. 7 (a) (b) (c) に精密に研磨したFe-20% Cr合金

Fig. 6 (a) A model of calculation for the Au-Si sample heated at 423 K. (b) Experimental results and GIT-XRF curves calculated from the model of Fig. 6 (a).

表面、823 Kで酸化処理した合金表面、1323 Kで酸化処理した合金表面についてのGIT-XRF結果を示す。簡易型の研磨機で金属試料を研磨したが、どうしてもエッジだれが生じてしまい明確な角度依存性は見られなかったため、2.3節で述べた精密研磨機を用いることとした。我々は片面凸レンズを試料基板として試料の平坦度の影響を実験的に調べ、角度依存性を解析する上で試料の微視的な表面ラフネスよりも試料全面での平坦性が重要であることを報告している^{14, 15)}。Fig. 7 (a)に見られるように、それぞれの蛍光X線強度は全反射臨界角に相当する特定の角度から増加し始めている。このことは研磨した試料表面上で全反射現象が生じていることを意味しており、バルク状の金属試料でもGIT-XRF法の測定対象となり得ることがわかった。

この合金試料を823 Kで5分間酸化処理した結果をFig. 7 (b)に示すが、Fig. 7 (a)と比較して、Fe K α の曲線が低角度側にシフトしている。Au-Si界面反応の解析のところでも述べたが、低角度側へのシフトは表面密度の減少を意味する。つまり、大気中での熱処理によって、合金表面が酸化物で覆われたことを示唆している。しか

Fig. 7 Experimental GIT-XRF curves for (a) unheated Fe-20% Cr alloy, (b) alloy heated at 873 K for 5 min, and (c) alloy heated at 1323 K for 5 min in air.

も、Cr K α の結果をFig. 8に比較して示すように、酸化後の試料では9 mradあたりから急激に強度が増加し始め、11 mradでピークを有している。これらの結果は合金表面がCr酸化物よりもFe酸化物で覆われたと考えることにより説明できる。表面がFe酸化物で覆われたため、Cr K α はFe酸化皮膜上での全反射臨界角を超えない

Fig. 8 Normalized GIT-XRF curves of Cr K α for unheated Fe-20% Cr alloy and alloy heated at 873 K.

Fig. 9 (a) Calculation model for the Fe-20% Cr heated at 1323 K. (b) GIT-XRF curves calculated from the model of Fig. 9 (a).

限り観測され得ない。そして、第1層のFe酸化皮膜の下にCr酸化物の内部酸化を考えると、第2層にはCr酸化物とFe-Crバルクとの混合層を仮定することができる。この混合層は第1層より密度が大きいため、この界面で

全反射現象が生じ、この全反射現象に伴う電場強度の増大によってCr K α 曲線にピークが観測されたと理解できる。このような酸化モデルを用いてシミュレーションを行ったところ、Fig. 7 (b) の結果をほぼ再現でき¹⁶⁾、上記のような考察が妥当であることを意味する。また、同様の結果をグロー放電発光分光法による深さ方向分析でも得ている¹⁷⁾。

この試料をさらに1323 Kで5分間酸化処理したところ、Fig. 7 (c) に示すように、比較的低温で酸化した試料に対する結果とは全く異なった結果が得られた。つまり、低出射角度からCr K α の強度が強く観測され、8 mrad近傍でピークを形成している。Fe K α 強度は単調に増加するのみであった。この実験結果は合金表面にCr酸化層が存在することを意味している。しかしながら、Cr酸化物のみの皮膜層を仮定すると、Fe K α 強度の増加し始める角度位置がCr K α とずれてしまい、実験結果と一致しなくなる。そこで、最終的にはFig. 9 (a) のデプスプロファイルを仮定した。このモデルでは、合金表面はCr酸化物を主体とする70 nmの酸化皮膜で覆われている。Fig. 9 (b) にこのモデルを用いて計算した結果を示す。大ざっぱではあるが、Fig. 7 (c) の実験結果を再現できている。

4. ま と め

GIT-XRF法によってAu-Si界面反応とFe-20% Cr合金表面の酸化反応を解析した。今回の実験では一次X線はX線発生装置からのX線をそのまま用いたが、X線的全反射現象はX線の波長にも依存するので、一次X線の単色化が必要である。よって、現在、モノクロメーターを備えた新たな斜入射・斜出射-複合型X線分析装置を製作中である。

また、精密研磨機を用いればGIT-XRF法によっても一般的な金属材料表面の測定が可能となることが確認され、この方法の適用範囲が広がった。

謝 辞

本研究の一部は文部省科学研究費補助金 (06650035, 07555260) によって行いました。また、Fe-Cr合金試料の研磨にご協力していただいたムサシノ電子 (株) の竹内、二見、斉藤各氏に感謝いたします。

文 献

- 1) L.G. Parratt: Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
- 2) Y. Yoneda and T. Horiuchi : Rev. Sci. Instrum. **42**, 1069 (1971).
- 3) S. Hasegawa, S. Ino, Y. Yamamoto, and H. Daimon : Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L387 (1985).
- 4) Y. Sasaki and K. Hirokawa: Appl. Phys. A **50**, 397 (1990).
- 5) K. Tsuji, S. Soto and K. Hirokawa: Jpn. J. Appl. Phys. **76**, 7860 (1994).
- 6) K. Tsuji and K. Hirokawa: J. Appl. Phys. **75**, 7189 (1994).
- 7) K. Tsuji, S. Sato and K. Hirokawa: Adv. X-Ray Chem. Anal. Jpn. **26s**, 151 (1995).
- 8) 辻 幸一, 佐藤成男, 広川吉之助: 表面科学 **15**, 668 (1994).
- 9) K. Tsuji, S. Sato and K. Hirokawa: J. Appl. Phys. **76**, 7860 (1994).
- 10) K. Tsuji, S. Sato and K. Hirokawa: Rev. Sci. Instrum. **66**, 4847 (1995).
- 11) M. Born and E. Wolf: "Principles of Optics" (Pergamon, Oxford, 1991) p. 381.
- 12) R.S. Becker, J.A. Golovchenko and J.R. Patel: Phys. Rev. Lett. **50**, 153 (1983).
- 13) T. Noma, H. Miyata and S. Ino: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L900 (1992).
- 14) K. Tsuji, A. Sasaki and K. Hirokawa : Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 6316 (1994).
- 15) K. Tsuji, T. Yamada, T. Utaka and K. Hirokawa: J. Appl. Phys. **78**, 969 (1995).
- 16) K. Tsuji and K. Hirokawa: Appl. Surf. Sci. in press.
- 17) K. Tsuji and K. Hirokawa: Surf. Interface Anal. **15**, 223 (1990).