BUNSEKI KAGAKU Vol. 47, No. 11, pp. 873–879 (1998) © 1998 The Japan Society for Analytical Chemistry

## 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<sup>®\*</sup>,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<sup>\*</sup>, Kousuke MIYOSHI<sup>\*\*</sup> and Syuichi SAITO<sup>\*\*</sup>

\*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 $\alpha$ ) 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/cm<sup>2</sup> 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+14~1E+13 atoms/ cm<sup>2</sup>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ている<sup>1)~3)</sup>.これら極微量元素 量は金属で1E+10 atoms/cm<sup>2</sup>オーダー、有機化合物で 1E+11 atoms/cm<sup>2</sup>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

<sup>\*</sup> 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

<sup>\*\*</sup> 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

BUNSEKI KAGAKU

は全反射蛍光 X 線分析(total reflection fluorescence Xray, 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 1E+9 atoms/cm<sup>2</sup> 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 ウェハー表面を破壊する.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 ウェハー表面分析 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 ウェハー上の各種 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<sup>6)</sup>. 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 スカウント法を用いているため、検出限界(DL)は式 (1)で求まる<sup>7)8)</sup>.

$$DL = k \cdot (B)^{1/2} / S^2$$
 (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ー系の改良なく 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 Xray photoelectron spectroscopy, TRXPS) がある<sup>910</sup>.

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<sup>11)</sup>, その後 Mehta らにより表面分析に 応用されたが<sup>12)13)</sup>, 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<sup>14)~17)</sup>. 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<sup>18)19)</sup>.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<sup>20)</sup>,ましてはTRXPS法を用い たSiウェハー表面汚染物の測定例はない.本研究では AIKα単色X線源によるTRXPS法を用いてSiウェハー 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ーで測 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 [PS-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*)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  $\theta_{c}$ は式(2)で求められる<sup>4)</sup>.

$$\theta_{\rm c} = \{5.4 \times 10^{10} \cdot (Z\rho/A) \cdot \lambda^2\}^{1/2}$$
 (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 Kαのときは λ=0.834 nm)

式(2)より Si ウェハーに対する Al Ka 線の臨界角  $\theta_c$ 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

 $\theta_{\rm c} = 1.15^{\circ}$ 

となる.

従って、この臨界角 $\theta_e$ 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3mm(横方 向)×10mm(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), 鋼・硝酸 (0.2 mol/l) であった. 汚 染量は 1E+10~1E+13atoms/cm<sup>2</sup>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), 測定のエネルギー分解能 はワイドスペクトルの場合 Ag3d5/2 ピークで 1.5 eV,狭 域スペクトル(ナロースペクトル)の場合 Ag3d5/2 ピー クで 1.2 eV 以下であり、測定時間は 1 試料当たり 720 ~1440 秒である.測定真空度は 1×10<sup>-7</sup> 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6kW (30kV, 200mA),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

875

876

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

$Fe(\times E + 10 \text{ atoms/cm}^2)$	$Fe2p_{3/2}$ peak intensity (cps $\times$ eV)	Cls/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
$Cu(\times E + 10 \text{ atoms/cm}^2)$	Cu2p <sub>3/2</sub> peak intensity (cps $\times$ eV)	Cls/Si2p	Calibrated Cu2p $_{3/2}$ peak intensity (cps × 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<sup>9)21)</sup>. 全反射条件下における X 線の侵入 深さ ( $L_{ot}$ ) は以下の式(3) で表される<sup>22)</sup>.

$$L_{\rm tot} = 1/2k(\theta_{\rm c}^2 - \theta_0^2)^{1/2}$$
(3)

θ<sub>0</sub>: 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 $\alpha$ の  $L_{tot}$ を求めると  $\theta_0$  =1.1°で

 $L_{\rm tot} = 7.2 \, \rm nm$ 

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<sup>16)</sup>.

$$1/d = \cos \theta_{\rm e} / \mathrm{IMFP} + 1/L_{\rm tot} \tag{4}$$

θe: 光電子の脱出角度

本実験での $\theta_e$ は 88.9°である.ここで Si 2p ピークの 場合を考えると、SiO<sub>2</sub>の場合、非弾性平均自由行程 (inelastic mean free path, IMFP) = 3.4 nm である<sup>23)24)</sup>. 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 O1s 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 + 12atoms/cm<sup>2</sup>

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+10~1E+13 atoms/cm<sup>2</sup>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/cm<sup>2</sup>汚染さ せた際のワイドスペクトルを示す. 検出されている主ピ 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 2p3/2 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 2p3/2 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. 5** Photoelectron signal intensity of Fe  $(1.26E + 11 \text{ atoms/cm}^2)$ 

Fig. 4に Table 1 に示す各 Fe 量における Fe 2p<sub>3/2</sub>ナ ロースペクトルを示す.図に示すように 3.42E+12 atoms/cm<sup>2</sup>量では Fe 2p<sub>3/2</sub>が明確に検出されており, 1.26E + 11 atoms/cm<sup>2</sup> まで Fe 2p<sub>3/2</sub> 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<sup>2</sup>のスムージング前後 の Fe 2p<sub>3/2</sub>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 2.5 σ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<sup>2</sup>のピーク を Fe 2p<sub>3/2</sub>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<sup>2</sup>のスムージング前後の Fe 2p3/2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(1o)内に存在しており、この結果 Fe 汚染量



**Fig. 6** Photoelectron signal intensity of Fe  $(1.44E + 10 \text{ atoms/cm}^2)$ 



Fig. 7 Cu  $2p_{3/2}$  narrow scan spectra of TRXPS

1.74E + 10 atoms/cm<sup>2</sup>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<sup>2</sup> 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<sup>2</sup> 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<sup>2</sup> 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<sub>3/2</sub>, Cu 2p<sub>3/2</sub> 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

877



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<sub>3/2</sub>, Cu 2p<sub>8/2</sub> 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<sup>25)26)</sup>.

$$Y_{\rm m}/Y_{\rm s} = (\mu_{\rm m} M_{\rm s} \gamma) / (N \cos(\phi) \mu_{\rm s} \rho \lambda)$$
(5)

Y<sub>m</sub>: 汚染物光電子ピーク強度(面積), Y<sub>s</sub>: 基板光電子 ピーク強度(面積), μ<sub>m</sub>: 汚染物光イオン化断面積, μ<sub>s</sub>: 基板光イオン化断面積, M<sub>s</sub>: 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/cm<sup>2</sup>, 1.257E+11 atoms/cm<sup>2</sup>試料に ついて y を求めたところ, Cu: 1.6E+11atoms/cm<sup>2</sup>, Fe: 1.00E+11 atoms/cm<sup>2</sup>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/cm<sup>2</sup> 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 Cu2p<sub>3/2</sub> 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<sup>2</sup>= 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) 
$$N \rightleftharpoons 40$$
 (DL)  $T$  (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)  $2.38E + 11 \operatorname{atoms/cm}^2 \mathcal{D} \mathcal{O}$  (b) 4.21E + 13atoms/cm<sup>2</sup>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  $4.12E + 13 \operatorname{atoms/cm}^2$ 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,  $2.38E + 11 \operatorname{atoms/cm}^2$ 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  $1E + 13 \operatorname{atoms/cm}^2$ 前後 とし,式(6)より本実験条件下の TRXPS の DL を推定 すると  $2.5E + 11 \operatorname{atoms/cm}^2$ 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/cm<sup>2</sup>)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

#### 技術論文

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 1E+11~9E+10 atoms/cm<sup>2</sup>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 1E+11~9E+10 atoms/cm<sup>2</sup>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

- A. S. Maeda, M. Ogino: EXtended Abstracts of 169th Electrochemical Society Spring Meeting, (Electrochemical Society, Pennington, NJ), Vol. 86-1, p. 372 (1986).
- 本 輝幸,斉藤美佐子,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).
- 8) 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).
- 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).

- 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).
- 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).
- 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(AlKa)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ともに~9E+10 atoms/cm<sup>2</sup>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ウエ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.