

# 全反射X線侵入深さの評価<sup>†</sup>

辻 幸一・我妻 和明

東北大学金属材料研究所 ☎980-77 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1

(1997年2月18日受付; 1997年4月18日掲載決定)

## Evaluation of the Penetration Depth of Total-reflection X-rays

Kouichi TSUJI and Kazuaki WAGATSUMA

Institute for Materials Research, Tohoku University

2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-77

(Received February 18, 1997; Accepted April 18, 1997)

We have studied an experimental method to evaluate the penetration depth of total-reflection x-rays, which is an important factor for total-reflection x-ray analysis. The penetration depth can be evaluated by measuring the takeoff-angle dependence of x-ray fluorescence. We have developed a new glancing-incidence and glancing-takeoff x-ray analytical apparatus. Using this apparatus, we evaluated the penetration depth of Mo K $\alpha$  into a GaAs wafer. The experimental results agreed well with the theoretical penetration depth.

### 1. はじめに

X線を固体表面にすれすれの角度で照射すると全反射現象が生じ<sup>1)</sup>, この時の固体内部へのX線の侵入深さは数 nm と非常に浅くなる。そこで, X線全反射現象はX線励起の様々な分析法において表面感受性を高める手段として利用されている。例えば, 全反射蛍光X線分析法<sup>2)</sup>や全反射X線光電子分光法<sup>3)</sup>や全反射X線回折測定<sup>4)</sup>などである。また, 光学における相反定理<sup>5)</sup>を用いて考えれば理解できるように, このX線全反射現象と同等な現象がX線の斜出射測定において生じることも報告されており<sup>6, 7)</sup>, やはり, 表面感受性の向上や分析領域の制御に利用されている<sup>8)</sup>。

これまでに, 固体内部へのX線侵入深さについては理論的な考察が行われており<sup>1)</sup>, Fig. 1に示すように全反射臨界角を境にして侵入深さが大きく変化することが指摘されている。分析深さに対応するX線侵入深さは全射X線分析結果を解析する際の重要な因子の1つである。全反射蛍光X線分析は入射角度を全反射臨界角近傍の角度に固定して行われるが, 不純物元素などの測定対象が深さ方向に濃度分布を有するときにはどのような入射角

度で測定したかにより分析結果は異なってくるからである。

このように, X線侵入深さは全反射蛍光X線分析において重要な測定条件の1つであるが, このX線侵入深さを実験的に検証した報告はほとんどない。例えば, その実験方法としては深さ方向に組成の異なる様々な膜厚を有する標準的な薄膜を用意し, これに対して全反射臨界角近傍で薄膜からの蛍光X線の角度依存測定を行えば良いが, 観測される蛍光X線の強度は膜厚に依存した特徴的な角度プロファイルを示すはずである。これは薄膜と基板界面からの反射X線の寄与があるためであり, さらに, 界面直下には界面での全反射現象に伴うエバネッセント波が生じるため, 侵入深さを得るための解析は困難となる。よって, 理想的には深さ方向に濃度分布を有しない試料に対してX線侵入深さの評価を行うことが望ましい。

著者らは, 従来から斜入射・斜出射条件下での蛍光X線分析を行っている<sup>9, 10)</sup>。そこで, 一次X線の斜入射条件下でGaAsバルク試料に対してGaもしくはAs原子からの蛍光X線出射角度依存測定を行うことにより, 一次X線の侵入深さを評価したので報告する。

<sup>†</sup> 第16回表面科学講演大会 (1996年11月28日~11月29日)にて発表

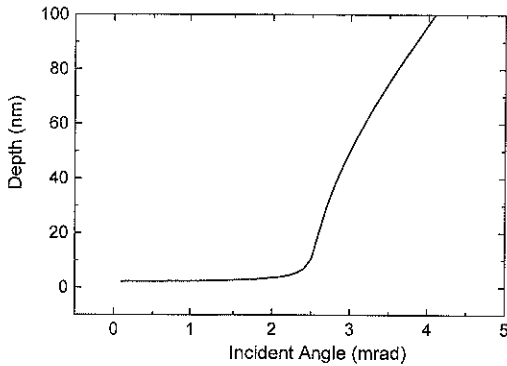


Fig. 1 The penetration depth of Mo K $\alpha$  into a GaAs as a function of the incident angle of Mo K $\alpha$ .

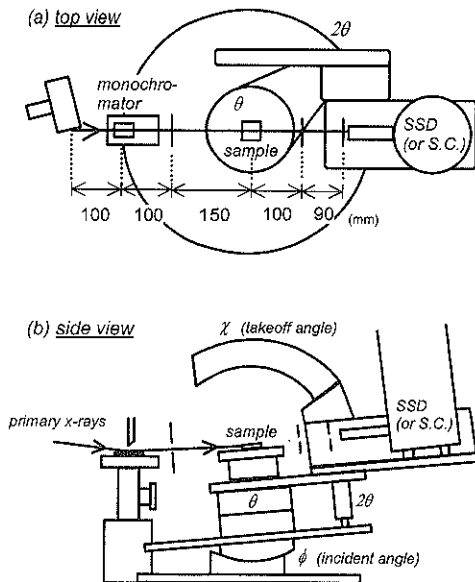


Fig. 2 Experimental apparatus (a) top view and (b) side view. The incident slit width was 0.1 mm and the exit slit widths were 0.2 and 0.1 mm.

## 2. 実験方法

測定は著者らが新たに開発した斜入射・斜出射-蛍光X線分析装置を用いて行った。装置の概略をFig. 2に示す。4つの回転ステージを有するこのゴニオメーターは回転対陰極型X線発生装置（理学電機, RU-200A）のテーブル上に設置して使用した。一次X線はW/Cモノクロメーターで単色化してスリットでコリメートしてから試料に照射した。このモノクロメーターとゴニオメーターとは独立した器具として設置されている。入射角 ( $\phi$ ) 制御用のスイベルステージはゴニオメーターの最下部に

取り付けしており、これより上のゴニオメーター全体を傾斜させることにより入射角を制御した。出射角 ( $\chi$ ) は半円弧状のサイドスイベルステージでX線検出器とスリットを移動させて制御した。試料の面内回転 ( $\theta$ ) と入射X線と検出X線とでなす角度 ( $2\theta$ ) は  $\theta-2\theta$  の回転ステージで制御できる。なお、出射角制御用ステージとX線検出器はかなりの重量があるため、キャスターを用いてテーブル上で支えている。以上4つの回転はステッピングモーター駆動でモーターコントローラー (Laboratory Equipment Co. DN-2000) を用いてパソコンで0.01 mradの精度で制御した。

実際の測定は  $2\theta$  角を90度に固定して、任意の角度に固定した入射角のもとで蛍光X線の出射角依存測定を行った。蛍光X線の検出は純Si半導体検出器（堀場製作所, EMAX）を用いて大気圧下で一定時間積算してその強度をパソコンに保存した。

また、試料に用いたGaAsウェハーはHF(6M) 溶液に浸した後、アセトン中で洗浄、乾燥したものである。

## 3. 実験結果

Fig. 3に異なる入射角度2 mradと6 mradで測定されたGaAs基板から放射された各蛍光X線強度の出射角依存曲線を示す。入射角度はほぼ0.5 mrad間隔で変化させその時の出射角依存性を測定したが、Fig. 3では典型的な2つの測定結果についてのみ示した。各蛍光X線の波長が異なるために、それぞれ異なる出射角を境にして強度の立ち上がりが観測されている。これは光学における相反定理から理解されるように、観測された蛍光X線波長のGaAs基板における全反射臨界角に相当している。基本的にはどの波長の蛍光X線でも挙動は同じであり、強度の強い代表的な蛍光X線に対して解析すれば良い。Figs. 3(a), (b)において特徴的なことは、設定した入射角に依存して蛍光X線出射角依存曲線のプロファイルが変化していることである。つまり、Fig. 3(a)に示されるように入射角が小さいときは鋭いピークを有しているが、このピークは入射角が大きくなるに連れてブロードになり、最終的にはFig. 3(b)に示されるように単調に増加するのみとなる。このような蛍光X線出射角依存曲線プロファイルの入射角依存性は、著者らが既に報告しているように、GaAs薄膜を仮定した時のGaAs膜厚の影響と合わせて類似している<sup>10</sup>。つまり、膜厚に対応させて考えると、Fig. 3(a)の結果はGaAs膜厚が薄いときの薄膜分析結果に対応し、Fig. 3(b)は膜厚が厚くなった時、つまり、バルク状のGaAs試料の結果に対応している。

実際に測定された試料は0.5 mm厚さのバルク状のGaAsウェハーであり、薄膜試料ではない。Fig. 3(a)に

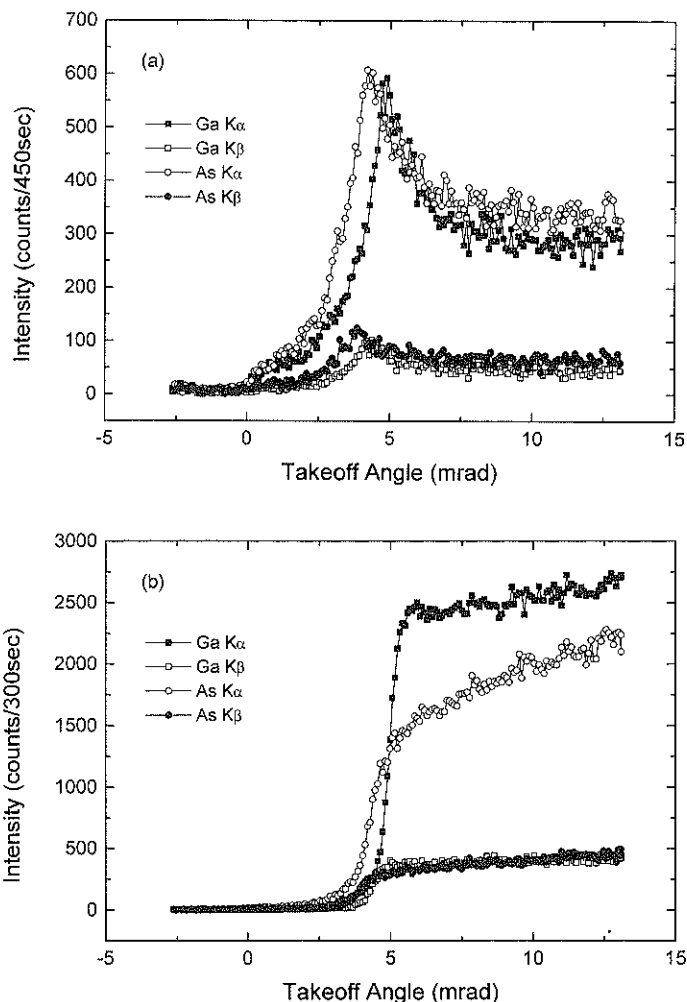


Fig. 3 Takeoff-angle dependent curves measured at the incident angles of (a) 2 mrad and (b) 6 mrad.

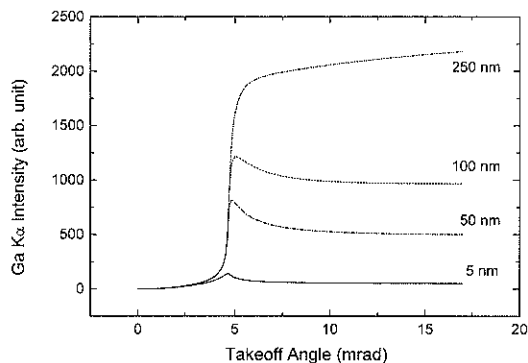


Fig. 4 Calculated Ga  $K\alpha$  intensity as a function of the takeoff-angle using GaAs thin films of various thicknesses.

示されるような薄膜試料に類似した結果が得られたのは、それは蛍光X線が発生される領域が入射角によって薄膜状に制限されたからである。つまり、設定された入射角に対応したX線の侵入深さに相当する領域からのみ蛍光X線が発生しているからである。

そこで、GaAs ウエハー上にGaAs ウエハーの薄膜を仮定し、そのGaAs薄膜の膜厚を変えながらGa  $K\alpha$  蛍光X線強度の出射角依存曲線を計算した。計算方法の詳細については他で記述しているので詳しくは述べないが、薄膜内でのX線の干渉を考慮した電場強度から求めている<sup>13)</sup>。その結果をFig. 4に示す。膜厚が5 nmの時はピークが見られるが、250 nm膜厚ではピークは見られない。

続いて、Fig. 4に示した計算曲線を得られた実験結果に対してフィットさせた。その結果をFig. 5に示す。適

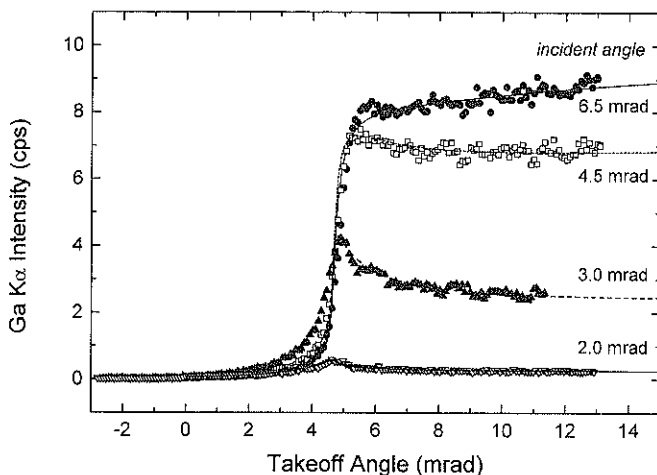


Fig. 5 Calculated curve fitting with the experimental plots for the incident angles of 2.0, 3.0, 4.5 and 6.5 mrad.

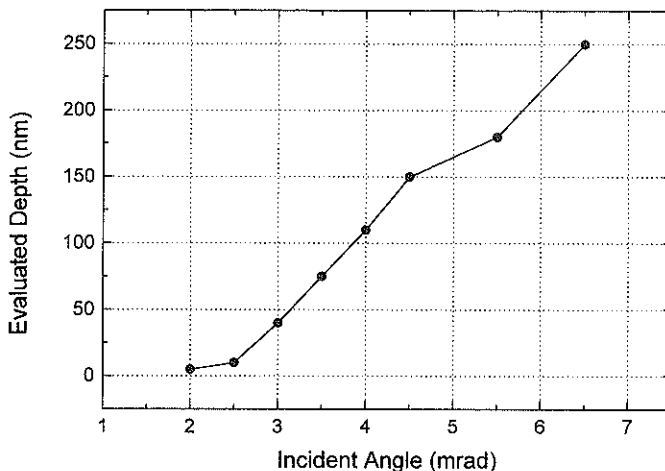


Fig. 6 The relationship between the incident angle and evaluated depth.

当なGaAs膜厚を仮定することにより実験結果に対して良い一致を得ることができた。最終的に設定した入射角に対して侵入深さに対応するGaAs膜厚をプロットとしたのがFig. 6である。

通常、X線侵入深さは表面におけるX線電場強度が $1/e$ に減少する深さとして定義される<sup>1)</sup>のに対して、Fig. 6で示されている縦軸のdepthはX線の侵入・励起領域をGaAs薄膜で置き換えたときのGaAs膜厚である。よって、もともと定義が異なるため両者の絶対値を比較することはできない。しかしながら、角度依存性の傾向を比較することは可能である。Fig. 6をFig. 1と比較すると、比較的良好な対応関係が見られる。Fig. 6の実験データでは入射角2 mrad以下では強度がきわめて小さくなった

ため評価することは困難であったが、全反射臨界角近傍の2.5 mradあたりの挙動が若干異なっていることがわかる。つまり、Fig. 1の計算結果では全反射臨界角を境に侵入深さが明確に変化しているのに対して、Fig. 6の実験結果ではそれほど、明確ではない。これは、おそらくX線ビームの空間的な広がりなどの測定上の問題によると思われる。

#### 4. ま と め

斜入射・斜出射-蛍光X線分析装置を用いてGaAsウェハにおけるMo K $\alpha$ 線の侵入深さを評価する目的で、蛍光X線の出射角依存測定を行った。侵入X線による励起領域（蛍光X線が発生する深さ領域）をGaAs薄膜で置

き換えて計算を行い、実験結果との比較を行った。その結果、理論的に予想されるX線侵入深さの入射角依存特性と類似した結果を得ることができた。よって、ほかに厳密な評価方法がない現状では、本法は全反射X線の固体表面への侵入深さの評価方法として有効であると考えられる。

## 謝 辞

本研究は文部省科学研究費補助金 (07555260) により行ったものである。実験装置の開発設計に協力していただいた理学電機工業 (株) の宇高 忠氏、山田 隆氏、高津精機 (株) の高津博行氏、野村宣弘氏に感謝いたします。

## 文 献

- 1) L.G. Parratt: Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
- 2) 谷口一雄: ふんせき **1993**, 168 (1993).
- 3) J. Kawai, S. Kawato, K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Matsushige, Y. Kitajima: Appl. Phys. Lett. **63**, 269 (1993).
- 4) M. Saito, T. Kosaka, E. Matsubara and Y. Waseda: Mater. Trans. JIM. **36**, 1 (1995).
- 5) M. Born and E. Wolf: "Principles of Optics" (Pergamon Press, Oxford, 1991).
- 6) Y. Sasaki and K. Hirokawa: Appl. Phys. A **50**, 397 (1990).
- 7) T. Noma, H. Miyata and S. Ino: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L900 (1992).
- 8) K. Tsuji, S. Sato and K. Hirokawa: J. Appl. Phys. **76**, 7860 (1994).
- 9) 辻 幸一, 佐藤成男, 広川吉之助: 表面科学 **15**, 668 (1994).
- 10) 辻 幸一, 広川吉之助: まてりあ **35**, 1333 (1996).
- 11) K. Tsuji, S. Sato and K. Hirokawa: Rev. Sci. Instrum. **66**, 4847 (1995).
- 12) K. Tsuji and K. Hirokawa: J. Appl. Phys. **75**, 7189 (1994).