

# 全反射 X 線光電子分光法による微量元素分析

飯島 善時・三好 康介\*

日本電子(株)電子光学機器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微細加工技術グループ ☎ 229-1198 神奈川県相模原市下九沢 1120

(1999 年 11 月 1 日受理)

## Ultra-Trace-Element Analysis Used with Total-Reflection X-ray Photoelectron Spectroscopy

Yoshitoki IIJIMA and Kousuke MIYOSHI\*

Application and Research Center, Electron Optics Division, JEOL Ltd., 3-1-2 Musashino, Akishima, Tokyo 196-8558

\*Micro-fabrication Process Development Goup, ULSI Device Development Laboratories, NEC Co.

1120 Shimokuzawa, Sagami-hara, Kanagawa 229-1198

(Received November 1, 1999)

A review of ultra trace element analysis with total-reflection X-ray photoelectron spectroscopy (TRXPS) and its applications to the semiconductor surface are described. TRXPS is a method for improving the detection sensitivity by increasing the peak to background ratio for photoelectron spectrum. The detection limit of TRXPS was found to be  $9 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup> for contamination on Si wafers. The improvement is 40 to 100 times of the normal-type XPS.

### 1. ま え が き

全反射 X 線光電子分光法 (Total reflectron X-ray photoelectron spectroscopy, TRXPS) は通常市販されている X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) とは異なり、マクロの面積 (3~4 mm<sup>2</sup>) にて、通常 XPS より浅い分析深さの元素の高感度微量成分 ( $10^{10}$ ~ $10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>) の定量・化学結合状態分析の測定が行える表面分析法である。

全反射条件を用いた XPS 測定法は Henke により 1972 年に初めて提唱され<sup>1)</sup>, その後 Mehta らにより表面分析への応用が試みられた<sup>2, 3)</sup>。このように, TRXPS 法は XPS 法が表面分析法として確立される同時期に紹介された分析法である。しかし, TRXPS 法により測定された光電子スペクトルは Chester と Jach らが 1994 年に報告するまでは存在しなかった<sup>4~7)</sup>。Chester らは X 線として非単色 X 線 (MgK $\alpha_{1,2}$  線) を用い, アノード前に配置したスリットにより X 線を平行にし, X 線源を移動して試料面に対し 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。そしてこの方法により 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, 彼らの使用した X 線源が弱かったため, TRXPS 測定を端的に示す広域スペクトル (ワイドスペクトル) を示すことができなかった。一方, 河合らは放射光を用いた全反射 XPS 装置を試作し, X 線の全反射時の光電子強度分布を解析し, Cu フタロシアニン系多層膜の厚み測定を試みた<sup>8~14)</sup>。彼らはワイドスペクトルを示しているの, 初めての TRXPS 測定に成功したのは河合らの研究グループによると言える。その後, 放射光を使った研究装置が数箇所でき, TRXPS の現象について詳細なデータが出つつある。通常使用されている XPS 装置を用いての測定例も数多く報告されてきているが<sup>15~21)</sup>, 市販装置はまだないのが現状である。このため, TRXPS 法という分析法の名称は一般に広まっておらず, その結果, 表面微量元素の高感度測定・化学結合状態分析といった TRXPS 法の特長を示す応用データの蓄積が不十分であるのが現状である。

TRXPS 法により得られるスペクトルの解析は, 極薄膜の厚み測定を除いて, 通常の XPS 測定時に行うデータ解析法をそのまま用いることができる。しかし, 極微

E-mail: iijima@jeol.co.jp

量の定量分析を行うには標準試料が必要となる。また、測定対象試料の表面は、全反射蛍光 X 線法 (Total X-ray reflection fluorescence, TXRF) 同様、光学研磨されたものしか測定できない。このため、半導体表面とか光学薄膜といった限られた試料が測定対象となっている。TRXPS 法による応用研究はまだ始まったばかりであり、TRXPS に関する研究は日本が現在世界のトップを進んでいる。

## 2. 全反射 X 線光電子分光法の測定原理と装置

TRXPS の測定原理は、TXRF 法と同様に、X 線を試料表面に対し臨界角以下で入射することにより、試料最表面から放出される光電子を測定する。TRXPS は、通常の XPS と同様に、非破壊で材料表面の化学結合状態分析が可能である特長を有する。通常の XPS と大きな違いは高感度であることと、より表面近傍の分析が可能である点である。Fig. 1 (A) に通常 XPS 分析と (B) に TRXPS 分析の測定方法の比較図を示す。(A) に示すように、通常 XPS 法では照射 X 線が試料内部に数百 nm 以上侵入し、表面からの光電子以外に、非弾性散乱電子が試料内部から多数放出される。この放出される非弾性散乱電子が光電子スペクトルのバックグラウンドを形成する。一方、(B) の TRXPS 法では X 線を臨界角以下で試料表面に照射し、放出される光電子を主に測定するものである。この時、入射 X 線は試料表面から数 nm 程度侵入し、消費波となるため、表面原子だけを効率良く励起することができる。更に、入射 X 線と反射 X 線が定在波を形成し、試料表面近傍での X 線電場が強くなる。その強さは約 4 倍程度である。また X 線の入射角度が小さくなるに伴い、X 線に照射される表面積が増大するため、発生する光電子強度は著しく増加する<sup>13)</sup>。しかし、入射 X 線の平行性、また X 線源と試料ステージとの配置の間

題等で、実際測定される光電子強度は通常測定 of XPS に比べ減少が伴う。しかし、この時の減少はただか 1/4 程度で、測定にはならん支障は生じない。Fig. 2 に HF 洗浄後、数日間大気中で保管した Si ウエハを通常 XPS 法 (a) と TRXPS 法 (b) で測定した光電子スペクトルを示す。図に示すように、TRXPS 法における光電子スペクトルのバックグラウンドは著しく減少しているのがわかる。

Fig. 3 に著者らが TRXPS 測定に用いた装置の概略図を示す。図に示すように、分光結晶 (一枚) が試料ステージに対し水平方向に配置されており、また 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 線が試料表面に照射するように、分光結晶の角度およびスリットの位置を調整して平行性の良い X 線ビームが得られる。また、X 線の試料面への入射角度が臨界角 ( $\theta_c$ ) 以下になるようにステージの傾斜角度調整を行うことにより、X 線の全反射条件が満足させられる。この時の X 線の試料上における広がり横 3 mm、縦 7 mm で、分析領域は  $3 \times 6$  mm である。

装置として重要なのが、X 線源の位置と試料ステージの可動精度 ( $\pm 1/100^\circ$ ) である。特に試料面に対する入射 X 線の角度調整に重要な役割をする傾斜角 (T 軸のまわりの回転角) を高精度で制御可能とするためのステップモータがこの装置には搭載されている。

臨界角  $\theta_c$  は式 (1) で求められる<sup>23)</sup>。

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

$Z$ : 反射基材の原子番号

$\rho$ : 反射基材の密度

$A$ : 反射基材の質量数

$\lambda$ : 入射 X 線の波長 (本実験で使用した X 線  $\text{AlK}\alpha$  のときは  $\lambda = 0.834$  nm)

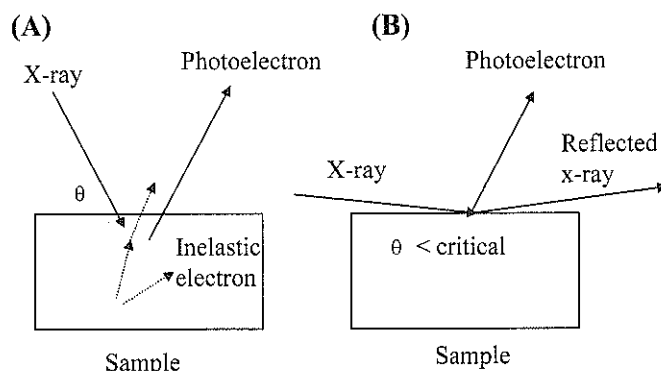


Fig. 1 Comparison between normal XPS (A) and TRXPS (B). Photoelectrons emitted from the sample surface are acquired by the electrostatic lens.

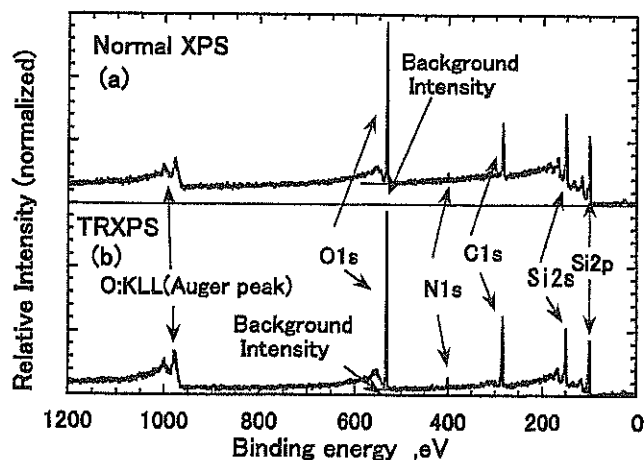


Fig. 2 TRXPS and normal XPS wide scan spectra of a Si wafer in several weeks after HF cleaning.

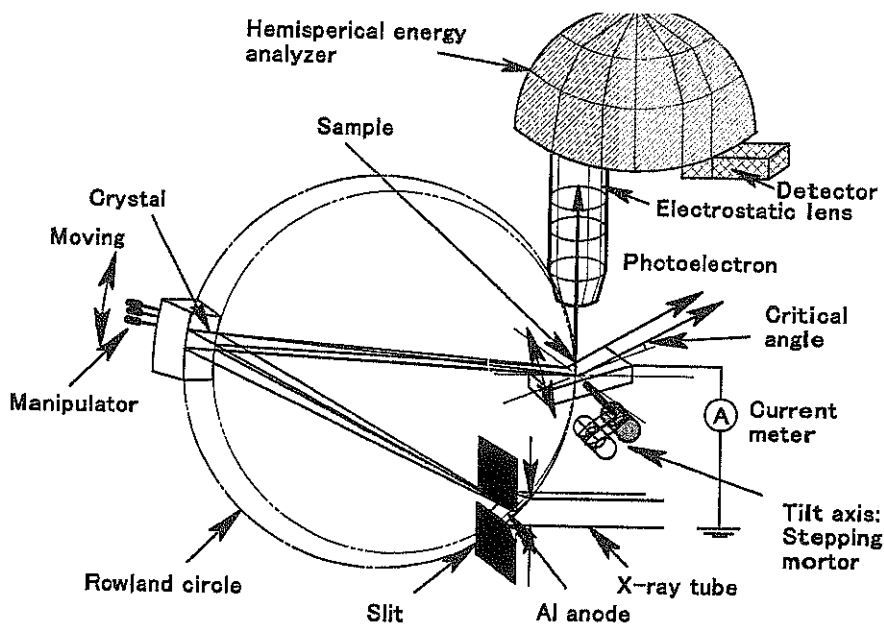


Fig. 3 Schematic illustration of total reflection X-ray photoelectron spectroscopy. Arrangement of X-ray source, crystal and sample stage in JPS-9010 TR.

式 (1) より Si ウエハに対する  $\text{AlK}\alpha$  線の臨界角  $\theta_c$  を求めると

$$\theta_c = 1.15^\circ \quad (20.1 \text{ mrad})$$

となる。

また X 線の選択も TRXPS 法では重要となる。非単色 X 線 (連続 X 線励起) の使用だと、X 線強度が増大する際、高エネルギー成分も増大する。式 (1) の臨界角

から示されるように、 $\theta_c$  は入射 X 線のエネルギーに反比例するので、高エネルギー成分に対して  $\theta_c$  は低くなる。即ち、高エネルギー X 線成分は容易に全反射条件を満たすことができない。全反射条件を満たさない X 線は試料内部に侵入し、内部から発生する非弾性散乱電子が光電子スペクトルのバックグラウンド形成の要因となる。Chester らが初期に行った TRXPS 測定では非単色

MgK $\alpha$  線を使用したため、前述の問題があったと思われる。

X線の全反射条件下でXPS測定を行うためには、励起X線をライン状の平行性のよいものにし、バックグラウンドを低減するために単色X線が最適であることはTXRFの多くの研究報告でも明らかである。

### 3. TRXPS法の分析深さ

TRXPS法における分析深さ( $d$ )は式(2)から求めることができる。

$$1/d = 1/(IMFP \cdot \sin\theta_e) + 1/L \quad (2)$$

$\theta_e$ : 光電子の脱出角度

IMFP: 非弾性散乱電子の平均自由行程

ここで $L$ はX線の試料内への侵入深さで、式(3)より求められる<sup>23)</sup>。

$$L = 1/\{\sqrt{2}k[(\theta_0^2 - \theta^2)^2 + 4\beta^2]^{1/2} + \theta_0^2 - \theta^2\}^{1/2} \quad (3)$$

$\theta_0$ : X線入射角

$\theta$ : X線屈折角

$\beta$ : 線吸収係数

$k$ : 試料中でのX線の波数

SiウエハにAlK $\alpha$ X線を照射した場合の $L$ 値を求めると $L=5.38$  nmとなる。Si 2p光電子の検出深さ $d$ は式(2)より、 $d=1.66$  nmとなる。但し、IMFP=2.4 nmを用いている<sup>24)</sup>。

以上の結果より、TRXPSにおける分析深さは通常XPSに比べ表面近傍を測定していることがわかる。しかし、式(2)から得られる分析深さは実際TRXPSで得られる分析深さより浅く、実際の分析深さは照射X線の試料内部への侵入深さとほぼ一致している。このことはTRXPSスペクトルでは試料内部から発生する非弾性散乱電子がほとんどないことから言える。したがって、TRXPS法は通常XPSに比べ、より表面近傍を高いP/B (peak/background)で測定できる。

### 4. 他表面分析装置との比較

半導体材料の表面評価法として用いられている代表的な表面分析装置は、Table 1に示すように、オーグジュ電子分光法(Auger electron spectroscopy, AES)、XPS、二次イオン質量分析法(Secondary ion mass spectrometry, SIMS)、TXRF等がある。AES、XPSは表面分析としては有効であるが、検出感度が他の装置に比べ低い欠点がある。特にSiウエハ表面の汚染物検出に必要な感度 $10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>以下の検出限界の要求に対し、AES、XPSは $10^{13} \sim 10^{14}$  atoms/cm<sup>2</sup>オーダーしか検出できない。現在主に半導体表面の極微量元素分析に用いられている分析法

Table 1 Comparison of various surface analysis methods.

|      | Advantage                                                                | Disadvantage                                                                                  |
|------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| XPS  | Surface analysis<br>Chemical shift<br>Depth profile                      | Low sensitivity                                                                               |
| AES  | Surface analysis<br>Depth profile<br>Local analysis<br>Mapping analysis  | Low sensitivity                                                                               |
| SIMS | Top surface analysis<br>Depth profile<br>Mapping analysis<br>H detection | Destructive analysis<br>Low sensitivity for heavy metal<br>Quantitative analysis is difficult |
| TXRF | High sensitivity<br>No sample preparation<br>Depth profile               | Large area analysis<br>Low sensitivity for light element                                      |

はTXRFおよ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 $10^9$  atoms/cm<sup>2</sup>と低検出限界を有しており、広く普及している<sup>22, 25)</sup>。しかしTXRFでは炭素、窒素など軽元素は検出できない、またエネルギー分解能が通常XPS測定に比べ著しく劣るため、検出される極微量元素の化学状態分析が困難等の欠点がある。一方、TOF-SIMSは最表面数nm以下の有機化合物系汚染物を高感度で測定できるが、イオンスパッタを行うためSiウエハ表面を破壊する。また、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。

### 5. TRXPSによる微量元素分析

現在、XPSの高感度、低検出限界測定を可能にする方法としては、(1) 静電レンズ系および光電子検出器を改良する方法、(2) P/Bを向上させる方法、即ち、バックグラウンドの少ないスペクトルを取得する方法、とが考えられる<sup>6)</sup>。(1)の方法では、光電子の高感度検出が可能なので、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(4)で与えられる<sup>26)</sup>。

$$DL = k \cdot (B)^{1/2} / S^2 \quad (4)$$

$k$ : 定数

$B$ : バックグラウンド強度

$S$ : ピーク強度

式(4)よりエネルギーアナライザー系の改良なしにDLを向上させるには、バックグラウンド強度が低下し

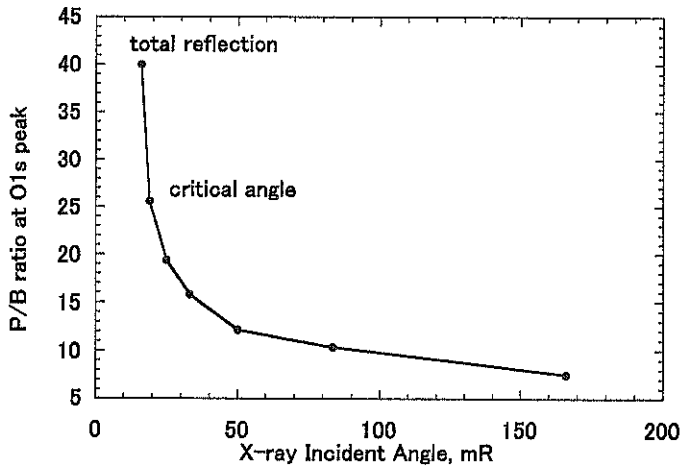


Fig. 4 P/B ratio of O1s peak for AlK $\alpha$  incident on Si wafer in several weeks after HF cleaning.

たスペクトルを求めれば良い。この技術として TRXPS が有望であることが言える。Fig. 4 に Si ウエハ表面を X 線の入射角度を変えて測定した時の O 1s 光電子ピークの P/B を示す。図に示すように、X 線の入射角度が臨界角以下になると、著しく P/B が向上することがわかる。

TRXPS 法でどの程度の微量元素分析が可能であるかを知るために、次に示す試料を用いて測定した。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 および Cu を定量汚染させたものを用いた。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  $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{13}$  atoms/cm $^2$  になるように調整した。汚染した Si ウエハを TRXPS および 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。

Table 2 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  $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{13}$  atoms/cm $^2$  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. 5 に Table 2 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。 $1.26 \times 10^{11}$  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。Fe 汚染量  $1.44 \times 10^{10}$  atoms/cm $^2$  の場合、Fig. 5 に示すスムージング前後の Fe 2p $_{3/2}$  スペクトルから、Fe 汚染量  $1.44 \times 10^{10}$  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。したがって、Fig. 5 より Fe が明確に検出される量は  $1.26 \times 10^{11}$  atoms/cm $^2$  までであることがわかる。Fig. 6

Table 2 Amount of Fe and Cu concentration measured with TXRF.

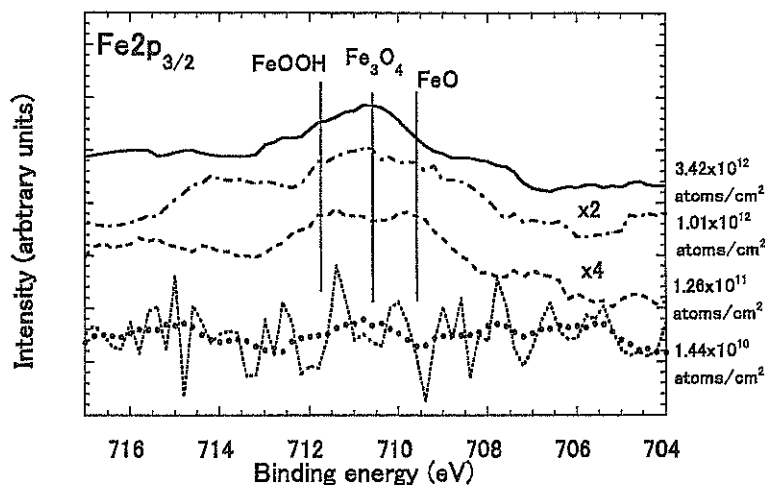
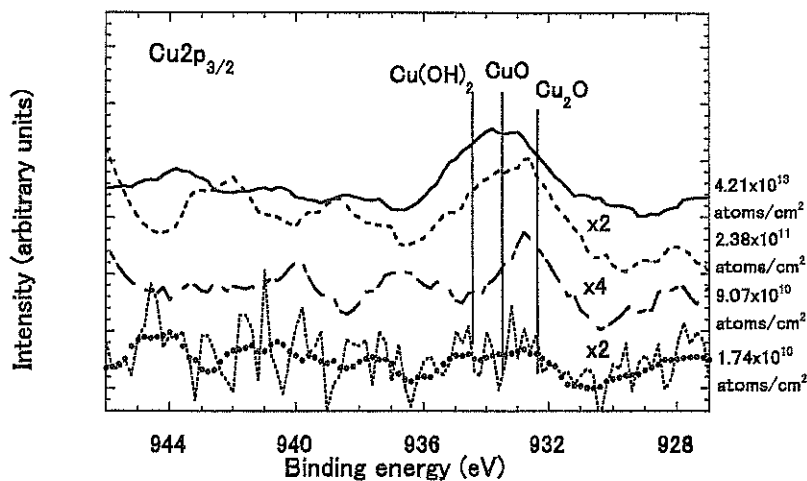
| Fe                                    | Cu                                     |
|---------------------------------------|----------------------------------------|
| $342.44 \times 10^{10}$ atoms/cm $^2$ | $4212.82 \times 10^{10}$ atoms/cm $^2$ |
| $100.52 \times 10^{10}$ atoms/cm $^2$ | $23.76 \times 10^{10}$ atoms/cm $^2$   |
| $12.57 \times 10^{10}$ atoms/cm $^2$  | $9.07 \times 10^{10}$ atoms/cm $^2$    |
| $1.44 \times 10^{10}$ atoms/cm $^2$   | $1.74 \times 10^{10}$ atoms/cm $^2$    |

に Table 2 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 $_{3/2}$  ピーク形状およびピークエネルギー値が Cu に帰属できるスペクトルは  $9.07 \times 10^{10}$  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  $9.07 \times 10^{10}$  atoms/cm $^2$  までを光電子スペクトルと確認できる。Table 3 に Fig. 5, 6 で観測された Fe 2p $_{3/2}$  と Cu 2p $_{3/2}$  ピークの汚染量に対する光電子スペクトル面積強度を示す。表において Cu の  $4212.82 \times 10^{10}$  atoms/cm $^2$  の場合の光電子ピーク強度が汚染量に比べ少ない。このことは TRXPS 測定位置と TXRF 測定位置が一致していないためと考えられる。Cu の表に示すように得られる光電子ピーク面積強度は極微量である。Fig. 7 に Table 3 の結果をもとに Fe, Cu 量に対する検量線 (最小二乗法により求めた結果) を示す。Fig. 7 の検量線において Cu 量は  $4212.82 \times 10^{10}$  atoms/cm $^2$  に関して前述の理由から削除して求めたものである。

Fig. 7 に示した検量線が理論式と一致するかを式 (5) に示す汚染量  $\gamma$  を求める式より検証を行った結果を次に記述する<sup>27, 28)</sup>。

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

$Y_m$ : 汚染物光電子ピーク強度 (面積)

Fig. 5 Fe 2  $p_{3/2}$  narrow scan spectra of TRXPS.Fig. 6 Cu 2  $p_{3/2}$  narrow scan spectra of TRXPS.Table 3 Photoelectron intensities of Fe 2 $p_{3/2}$  and Cu 2 $p_{3/2}$  peaks.

| Fe                                            | Fe 2 $p_{3/2}$ Peak Intensity | Cu                                             | Cu 2 $p_{3/2}$ Peak Intensity |
|-----------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|
| $342.44 \times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> | 39.25 cps* eV                 | $4212.82 \times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> | 44.48 cps* eV                 |
| $100.52 \times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> | 15.60 cps* eV                 | $23.76 \times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup>   | 10.26 cps* eV                 |
| $12.57 \times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup>  | 7.70 cps* eV                  | $9.07 \times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup>    | 9.890 cps* eV                 |
| $1.44 \times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup>   |                               | $1.74 \times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup>    |                               |

It is expected that the analysis position of TXRF is not the same as that of XPS.

$Y_s$ : 基板光電子ピーク強度 (面積)

$\mu_m$ : 汚染物光イオン化断面積

$\mu_s$ : 基板光イオン化断面積

$M_s$ : 基板分子量,  $\phi$ : 光電子の検出角度

$\rho$ : 基板密度,  $\lambda$ : 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  $2.376 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>,  $1.257 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup> 試料について  $\gamma$  を求めたところ, Cu:  $1.6 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>, Fe:  $1.00 \times 10^{11}$

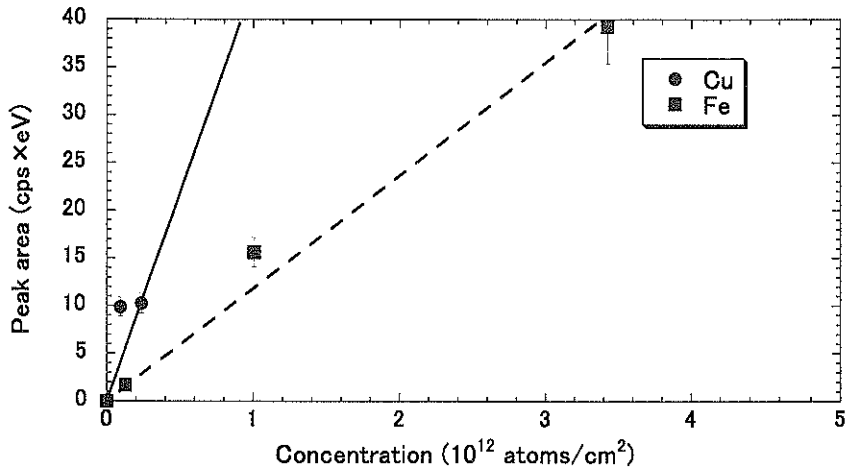


Fig. 7 Calibration curve for Fe and Cu.

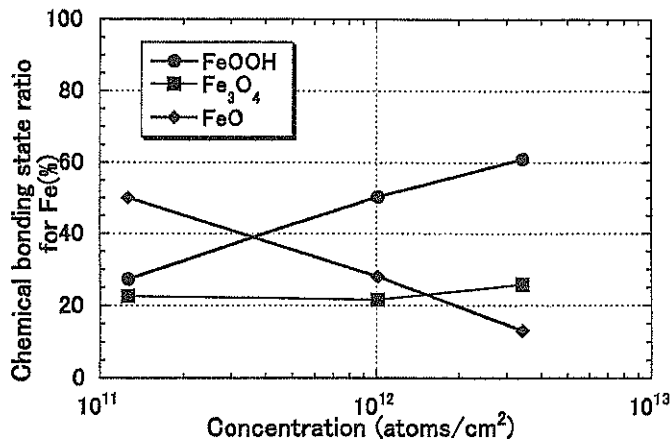


Fig. 8 Existence ratio of the chemical shift of Fe vs. Fe contamination on the Si wafer.

atoms/cm $^2$  となり、ほぼ一致した。

以上の結果より、今回使用した TRXPS 装置での Fe および Cu の検出限界は  $9 \times 10^{10}$  atoms/cm $^2$  近傍であることがわかる。次に Fig. 2 における N 1s ピークおよび式 (4) 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)  $N = 0.289 k$  (このとき、 $S^2 = 338$  cps $^2$ ,  $B = 9587$  cps)

TRXPS 測定 (DL)  $T = 0.009 k$  (このとき、 $S^2 = 852$  cps $^2$ ,  $B = 57$  cps)

$k$  は定数であるから、

$$(DL) N \approx 32(DL) T \quad (6)$$

となる。したがって、TRXPS 法では約 40 倍検出限界が向上することが予想され得る。一方、通常 XPS 法における DL は  $1 \times 10^{13}$  atoms/cm $^2$  前後であるため、式 (6) より Table 3 の試料における TRXPS の DL を推定すると  $2.5 \times 10^{11}$  atoms/cm $^2$  以下となり、Fig. 7 の検量線と良い一致を示している。

以上の結果より現有 TRXPS 法における DL は、同一エネルギーアナライザー系を用いた場合、従来の XPS 法での値 ( $1 \times 10^{13}$  atoms/cm $^2$ ) に比べ約 40 倍検出感度が向上していることがわかる。このように、TRXPS 法は従来検出できなかった微量元素測定が可能となる。

## 6. 化学結合状態分析

XPS法の本来の目的は化学結合状態 (chemical shift) の情報を得ることである。TRXPS法により得られる微量元素の光電子スペクトルから chemical shift が求められなくては TRXPS の本来の測定意義がない。Fig. 5 の  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  光電子スペクトルにおいて、711.5 eV に  $\text{FeOOH}$  (III) が、710.8 eV、709.5 eV にそれぞれ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$  が観測されている。Fig. 8 に Fe 濃度に対しこれらの化学結合の存在割合 (%) を示す。存在割合は Fig. 5 のスペクトルの波形分離 (使用関数: Sherwood 関数) を行い求めた。図に示すように、濃度の減少に伴い、 $\text{FeO}$  の割合が増加し、 $\text{FeOOH}$  が減少している。このことは  $\text{FeOOH}$  が硝酸により還元された結果によるもので、今まで報告されている極微量 Fe の報告結果とも一致している<sup>29)</sup>。

このように TRXPS 法では微量元素の chemical shift 情報も十分に得ることができる<sup>30)</sup>。

## 7. 分布分析

半導体表面分析において、その面内分布および線分析が重要となる場合がある。TRXPS の性格上、通常の XPS のような数百  $\mu\text{m}$  以下の微小領域の分析はできないが、一定領域を移動させることによりウエハ内の汚染物の分布傾向を求めることは可能となる。測定例として Si ウエハに集束イオンビーム (Focused ion beam, FIB) を用いて Ga イオンを打ち込んだ際の Ga の分布測定結果を Fig. 9 に示す。Ga イオンは 9 mm 離れた 2 か所に 1 mm $\phi$  以下の径で打ち込み、その際発生する Ga の飛散分布を

TRXPS 法を用いて  $\text{Ga } 2p_{3/2}$  光電子ピークを測定した結果である<sup>30)</sup>。TRXPS の横方向空間分解能は 3 mm であるが、Fig. 9 の Ga の分布は TRXPS の空間分解能より大きくなっている。したがって、Fig. 9 の結果は Ga の飛散分布を示していることがわかる。ICP-MS、TXRF の分析結果から図に示す  $\text{Ga } 2p_{3/2}$  光電子ピーク強度は  $10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup> オーダーの Ga 量であることが判明している。このようにマクロ領域ではあるが、Si ウエハ内の微量元素の分布測定も可能である。

## 8. 今後の展望

TRXPS は材料表面近傍をより高感度で測定することを目的としており、その装置の開発が進んでいる。TRXPS はただ単に極微量元素測定を行うのみでなく、XPS 本来の目的である表面キャラクタリゼーションが可能なので、新しい表面分析法として今後半導体産業での表面汚染物質の測定や光電子分光の基礎的な研究に広く用いられることが期待されている。しかし、本稿で記述したように、検出限界値としては  $1 \times 10^{11} \sim 9 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup> しか得られておらず、今後の ULSI の高集積化に伴う Si ウエハのクリーン化が進行する中では、一層のハード系の改善による検出限界値の更新が望まれる。また、TRXPS 装置の高感度分析へのハードウェアおよびソフトウェアの対応を検討する必要がある。高出力 X 線源の開発、試料ステージの高精度化、および定量値の標準化などは TRXPS 法が半導体産業に浸透する上で必要不可欠な条件となるであろう。

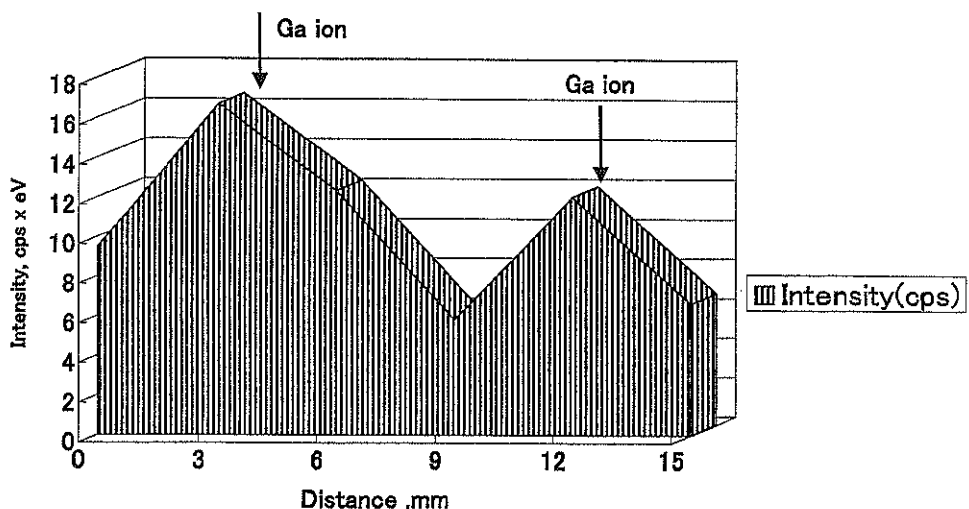


Fig. 9  $\text{Ga } 2p_{3/2}$  line profile by TRXPS along a line running over the two ion milled spots.



## 文 献

- 1) B.L. Henke: Phys. Rev. A **6**, 94 (1972).
- 2) M. Mehta and C.S. Fadley: Phys. Lett. **55 A**, 59 (1975).
- 3) M. Mehta and C.S. Fadley: Chem. Phys. Lett. **46**, 225 (1977).
- 4) M.J. Chester and T. Jach: Phys. Rev. B **48**, 17262 (1993).
- 5) M.J. Chester, T. Jach and S.M. Thurgate: J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 1609 (1993).
- 6) T. Jach, M.J. Chester and S.M. Thurgate: Rev. Sci. Instrum. **65**, 339 (1994).
- 7) T. Jach, M.J. Chester and S.M. Thurgate: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **347**, 507 (1994).
- 8) J. Kawai, S. Hayakawa, Y. Kitajima, K. Maeda and Y. Gohshi: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **76**, 313 (1995).
- 9) J. Kawai, H. Adachi, Y. Kitajima, K. Maeda, S. Hayakawa and Y. Gohshi: Anal. Sci. **13**, 797 (1997).
- 10) J. Kawai, S. Kawato, K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Matsushige and Y. Kitajima: Appl. Phys. Lett. **67**, 1 (1995).
- 11) J. Kawai, H. Amano, K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Matsushige and Y. Kitajima: Spectrochim. Acta B **52**, 873 (1997).
- 12) J. Kawai, M. Takami, M. Fujinami, Y. Hashiguchi, S. Hayakawa and Y. Gohshi: Spectrochim. Acta B **47**, 983 (1992).
- 13) J. Kawai, S. Hayakawa, Y. Kitajima and Y. Gohshi: Anal. Sci. **11**, 519 (1995).
- 14) K. Hayashi, S. Kawato, T. Horiuchi, K. Matsushige, Y. Kitajima, H. Takenaka and J. Kawai: Appl. Phys. Lett. **68**, 1921 (1996).
- 15) K. Nisawa and K. Okuda: J. Surf. Anal. **1**, 213 (1995).
- 16) Y. Iijima: JEOL Application Note **XP 27** (1996).
- 17) 飯島善時, 三好康介, 斎藤修一: 分析化学 **47**, 873 (1998).
- 18) Y. Iijima, K. Miyoshi and S. Saito: JEOL News **33**, 20 (1998).
- 19) Y. Iijima, K. Miyoshi and S. Saito: Surf. Interface Anal. **27**, 35 (1999).
- 20) Y. Iijima, K. Miyoshi and S. Saito: J. Surf. Anal. **5**, 167 (1999).
- 21) Y. Iijima and K. Miyoshi: X-ray Spectro. **28**, 427 (1999).
- 22) 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).
- 23) 菊田星志: “X線回折・散乱技術(上)” (東京大学出版会, 1992).
- 24) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn: Surf. Interface Anal. **17**, 927 (1991).
- 25) 薬師寺健次, 大川真司: X線分析の進歩 **24**, 97 (1993).
- 26) 小島勇夫: J. Surf. Anal. **2**, 309 (1996).
- 27) J. Cazaux: Surf. Sci. **140**, 85 (1984).
- 28) A.F. Carley and M.W. Roberts: Proc. R. Soc. London, Ser. A **363**, 403 (1987).
- 29) E.T. Paul Benny and J. Majhi: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **58**, 261 (1991).
- 30) T. Sakata, Y. Iijima, S. Maeda and T. Sekine: J. Surf. Anal. **5**, 120 (1999).