

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 X線ではかる

August 1994 ■ No.9

X線を用いた分析の動向
—フォトンと物質の相互作用—

Trend in Materials Analysis Using X-rays
-Interaction of Photons with Materials-

岩見基弘

Motohiro IWAMI

(Pages4-11)

株式会社 堀場製作所

X線を用いた分析の動向

— フォトンと物質の相互作用 —

Trend in Materials Analysis Using X-rays

— Interaction of Photons with Materials —

1. はじめに

材料の物性に関する基礎知識を得ることは、近年の機能デバイスの急速な進歩の中で必要不可欠のものとなってきている。例えば、半導体デバイスの中には多くの金属、半導体、絶縁体の薄膜接合系が存在するが、半導体と金属とがその接合界面において、室温程度の低い温度においても合金化反応を起こすことが知られている¹⁾。集積回路の高密度化がますます進む中で、このような問題は、半導体デバイスの信頼性を左右するものとなっている。

ここでは、各種の物性評価技術の中から、フォトンを入射あるいは検出粒子として用いる手法のうち、X線から軟X線領域のフォトンを用いた手法に着目する。さらに、物性を調べる対象として、機能デバイスの機能そのものを支配する表面・界面に焦点を当ててみる。一般に、単結晶の母体(バルク)中では結晶構成原子は、その結晶構造を与える規則的な繰り返しで配列しているが、表面・界面では必ずしもバルク中と同じ構造をとるとは限らず表面・界面特有の構造をとることが多い。

2. フォトンと物性研究

物性研究用の光源として最近注目されているのがシンクロトロン放射(SR)光である。SR光には次のような特徴がある²⁾。①ミリ波からX線までの連続スペクトルをもつ、②光の強度が強い、③指向性がよい、④パルス発光である、⑤軌道面内に電気ベクトルをもつ偏光である、などである。シンクロトロン放射光を用いた物性研究ではこれらの特徴のいずれか、あるいは、その組合せをうまく用いている。例えば、固体表面・界面の研究においては、光の強度の強いことが、表面・界面という制約された条件のもとで、物性や構造を調べるうえで、短時間にデータを取ることができることや少量の物質からの情報の得られることなど、非常に有利な条件となっている。また、光の波長が連続的に可変であるから、現在興味の対象となっている元素の、あるエネルギー準位に存在する電子が光電子として放出されるとき平均自由行程を考慮して、微量物質の検出や表面・界面に感度の良い実験を行うことができる。

ここで、シンクロトロン放射光を用いた物性研究用の実験装置は、一般に、①光源の電子蓄積リング、②分光器、③分析室、④試料準備室から成っている。



岡山大学教授

岩見 基弘

Motohiro IWAMI, Dr.Eng.

〈略歴〉

1963年：京都大学工学部卒業
1968年：同博士課程単位取得退学
1968年：大阪大学工学部助手
1971年：京都大学工学博士
1978年：大阪大学工学部講師
1986年：岡山大学理学部教授
附属界面科学研究施設，
薄膜物性学部門
1993年：岡山大学理学部長

3. フォトンの散乱，回折効果の応用

フォトンが物質中で散乱や回折を起こすことを応用すると，各種接合界面に関する興味深い情報が得られる．一つのグループはEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)やXANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)で，ある原子のまわりの極く近傍の原子配置等についての知識を与えてくれる．いま一つは，X線領域でのフォトンを利用し，その結晶による回折効果を使うもので，前者のグループと異なり，原則として周期的な領域をもつことを前提としている．

3.1 EXAFS

試料中のある原子に入射したフォトンが二次粒子を放出すると，その二次粒子の波はまわりの原子の存在により干渉を起こし，その強度に変調を受ける．その結果，試料によるX線の吸収を測定すると，吸収端よりフォトン・エネルギーの高い部分に，その強度に変調のかかった信号が現れる³⁾．詳細は省略するが，このような変調を受けた信号をフーリエ変換することにより，注目している原子のまわりの原子配列に関する情報が得られる．試料中に微量に含まれる元素に対しても，その元素に固有な信号を取り出すことにより感度のよい測定が可能となる．例えば，固体表面に微量の異種元素が吸着している系に応用するには，2次粒子として吸着原子から放出されるオージェ電子を測定するなどの工夫が行われている．約1原子層前後の異種原子(A)が単結晶基板表面へ吸着したような場合，A原子に固有の信号(オージェ電子など)を測定する等の工夫を行う．このような方法をとくにSEXAFS (Surface EXAFS)という．SEXAFS信号のフーリエ変換後の結果から，表面での原子配列の情報が得られる．たとえば，Ag-Si(111)7x7系での報告では，次のことが結論されている．Agの被覆率 θ (θ は，例えば， $\theta = 1$ をバルクSi(111)面内原子数と定義)を変化させると， θ (Ag) $\sim 1/3$ ではAg原子の周りはSi原子であるが， θ (Ag) ~ 1 の段階ですでにAg-Ag原子間距離に対応する信号が現れる．即ち，この吸着段階でAgの島状成長の起こっていることを示している．これは，高速イオン散乱による結果とも矛盾しない．

3.2 X線定在波法，X線回折法

この方法では，例えば，X線を試料表面すれすれの全反射条件で入射させ，入射波と反射波の干渉によって定在波をたてることにより界面構造を明らかにしようとするものである．即ち，ブラッグ・ケースでは，全反射条件でフォトン入射角を少し変えることにより，定在波の腹と節の位置が，結晶の格子面に対して顕著に変化する．すると，2次粒子(蛍光X線，光電子など)の放出に顕著なX線入射角に対する依存性が観測される．

この方法のNiSi₂-Si接合界面への応用により、A-タイプのNiSi₂ (NiSi₂単結晶と基板Si単結晶とがその結晶方位を変えずに接しているものがA-タイプ、エピタキシャルNiSi₂が基板Si単結晶と双晶の関係にあるものをB-タイプと言う)は、そのSi面がSi基板と接していることが結論されている。Ni-シリサイドとSiとの界面でのショットキ障壁の高さ(ϕ_b)はA-, B-タイプとで異なるとする報告と、異なるしないとする報告とがあることを考えると、このようなNiSi₂-Si界面での原子配列に関する知見が得られれば現象の解明に大いに役立つことが期待される。また、機能素子への応用の観点から注目されているGaAs(111)表面に硫黄(S)を吸着させた系の表面での三次元構造決定⁴⁾など、その後興味深い報告がある。

表面やその近傍の界面での原子配列を調べるのに、基板からの影響をなるべく少なくして、X線の回折を応用することも試みられている。それは、X線を試料表面にすれすれに入射させ、全反射する条件で測定することにより、X線の試料への侵入深さを小さくし表面感度を上げる方法や、基板をエッチングにより薄くし、垂直入射でも表面や界面からの信号が十分な強度で得られるようにしているもの⁷⁾である。この場合も、SR光の強度の強いことが表面や界面での測定を容易にしている。

4. 蛍光X線法

試料を構成するある元素の内殻電子の結合エネルギーより大きいエネルギーをもつX線を試料に入射させると、試料からその元素に特有の特性X線が放射される。その強度は対象としている元素の数に比例している。詳細は別稿にゆずるが、この手法により試料の元素分析が可能である。また、上述の反射法とも併用できるので、表面(層)に敏感な測定も可能である。

5. 光電子放出(PES: Photo-electron Spectroscopy)

5.1 半導体-金属接合での低温界面合金化初期過程⁵⁾

フォトン・エネルギーが100eV前後の軟X線領域のSR光を用いた研究の一例として、Au-Si(111)2x1系をとりあげてみる。価電子帯のPESスペクトルに現れているAu(5d)シグナルの2つのピーク(ダブル・ピーク: 5d_{5/2}と5d_{3/2})のピークとピークのエネルギー差[これを、 ΔE [Au(5d)] と表す]をAuの被覆率 [θ (Au)] との関係でみると、 θ (Au) ~ 1 を境に、 ΔE [Au(5d)] の値が次のように変化する。即ち、Auの1原子層付近までは ΔE [Au(5d)] は、ほとんど変化しないが、 θ (Au) ~ 1 以上の被覆率の段階では θ (Au) の増加とともに ΔE [Au(5d)] の値が増加しはじめ

る。さらに、 $\theta(\text{Au}) \sim 20$ でその傾向は飽和し、それ以上Auの被覆率が増加しても変化を示さなくなる。さらに興味深いのは、 $\Delta E[\text{Au}(5d)]$ の飽和値がバルクのAuのそれとは明らかに異なることである。急冷により製作した $\text{Au}_{1-x}\text{Si}_x$ 薄膜における、XPS(X線光電子分光)による $\Delta E[\text{Au}(5d)]$ 測定の結果から、 $x \sim 0.3$ での値はバルクAuのそれとは上記の結果と同様の相違のあることが知られている。また、 $\text{Au}_{1-x}\text{Si}_x$ 薄膜系では、 $x \sim 0.15$ を境に非金属-金属転移の起こることが知られており、また、数10nmの厚さのAu膜を清浄なSi基板の表面に堆積させると、室温において試料の表面にAu-Siの合金相の形成されることも知られている。これらXPSの結果などと、軟X線領域のSR光を用いた実験からの $\Delta E[\text{Au}(5d)]$ の $\theta(\text{Au})$ 依存性を比較すると次のことが言える。即ち、Si(111)2x1清浄表面上にAuを少しずつ堆積させたAu-Si(111)2x1系では、 $\theta < 1$ においては非金属的であり、 $\theta(\text{Au}) \sim 1$ 以上では金属(合金)化が始まり、 $\theta > 20$ では合金化が完了し、その表面には、Au-Siの合金相が存在する。Au(4f)、Si(2p)内殻電子の光電子スペクトルから求めた結合エネルギーの変化に、 $\Delta E[\text{Au}(5d)]$ のそれと対応する $\theta(\text{Au})$ 依存性のあることも報告されている。これらの結果から、 $\theta(\text{Au}) \sim 1$ でのAu-Si化学結合の形成がAu-Si(111)2x1系での界面合金化に重要な役割を果たすとする、化学結合モデル(chemical bonding model)が提案されている。

このような研究を行う際、SR光を用いると、光電子放射に対するcross-section(σ)の違いを使って、特定の元素に敏感な実験が可能となる。例えば、d電子を含む金属(Mと表すことにする)のM(nd)電子の90eV程度の光子に対する σ は、Si(3s, 3p)に対するそれより10倍程度大きく、Siバルクの表面に、金属(例えば、Au)がごく微量堆積した段階からM(nd)(今の例では、Au(5d))信号を感度よく測定することができる。一方、ある光子・エネルギーではM(nd)の σ が非常に小さくなる(Cooper minimum という)現象が起こる。その場合は、Si(3s, 3p)電子について感度のよい実験が行える。さらに、光子・エネルギーを変化させると、試料より放射される光電子のエネルギーを変化させることができ、非破壊的に深さ分析をすることも可能となる。

5.2 半導体ヘテロ接合におけるバンド端不連続

禁制帯幅(E_g)の異なる2種類の半導体(E_{g1} , E_{g2})を接合させると、 $\Delta E_g = E_{g1} \sim E_{g2}$ の存在のために、価電子帯、または、伝導帯に不連続が生じる。前者を ΔE_v 、後者を ΔE_c と表す。このバンド端不連続は、ヘテロ接合を含む半導体素子の特性を支配するものであるが、これらの値は、ヘテロ接合の電気特性や、光学特性を調べることにより、間接的に調べられていることが多い。これがSR光を用いることにより直接決定ができるという報告がある。最初、Aという半導体の価電子帯スペクトルを測定しておく。次に、その表面に、Bという半導体を薄く(数Å)成長させ、

価電子帯スペクトルを測定すると、AとBの価電子帯スペクトルを重ねあわせた信号が得られる(もちろん、スペクトルの現れ方は、A、B半導体の組合せ、および、Bの厚さに依存する)。Bを十分厚く成長させると、Bに固有の価電子帯スペクトルとなる。このようなスペクトルから、 ΔE_v が直接決定される。

5.3 共鳴光電子放出

SR光を用いた実験では、入射光の波長を連続的に変化させて実験を行うことができるために共鳴光電子放出という興味ある実験を行うことが出来る。共鳴光電子放出については、多くの報告があるが、半導体-金属接合系に应用されている例は少ない。典型例というわけではないが、筆者らによるAu-Si(111)2x1系での結果について次に示そう⁶⁾。

Au($\theta \sim 1$)-Si(111)2x1試料において、光子・エネルギー($h\nu$)を100eVの前後で変化させたときの価電子帯領域の光電子スペクトルには次のような現象がみられる。この100eVの光子・エネルギーはSi(2p)内殻電子励起のしきい値(threshold)付近のエネルギーである。光子・エネルギー($h\nu$)の99.5eVを境に、それ以上では、光電子の結合エネルギー(E_b)=7eV付近のシグナル[Au(5d)の光電子に対応]に顕著な信号の増大が見られる。同様の共鳴的なシグナルの増大がバルクSiにおいても観測されること、およびSi(LVV)オージェ信号の存在を考慮し、バック・グラウンド信号を差し引くと、この信号の増大が共鳴的なものであることが分かる。このように、Si(2p)内殻電子の励起のしきい値付近の光子・エネルギーの領域において、Au(5d)電子の放出が共鳴的に増加することは、 θ (Au) ~ 1 の段階で、Au-Siの化学結合の生じていることを明白に示している。この事実は、Au-Si(111)2x1系における化学結合モデルを支持するものであるとされている。

6. 軟X線分光法：埋もれた界面の非破壊分析法

上述の蛍光X線法では、通常比較的高いエネルギーの放射X線を観測するが、価電子帯から浅い内殻準位への電子遷移に伴い放射されるX線のエネルギー・スペクトルの測定(放射軟X線分光法：Soft X-ray Emission Spectroscopy: SXES)から興味深い結果が得られる。一般に、価電子帯は物質を構成する元素のすべての価電子の寄与により構成されている。従って、上述のように、d-価電子を含む金属とSiとの化合物の価電子帯のPES測定から、価電子帯の電子状態の詳細を議論するためには様々な工夫が必要である。ところで、光子の放射や吸収を伴う電子遷移に基づく手法(SXESなど)では、双極子選択則のために、価電子帯の電子状態に関する情報が、試料を構成する元素と、その波動関数の対称性に分離して得ることができ

る。例えば、導電性がよく、Si基板上にエピタキシャル成長するために注目されているNiSi₂の価電子帯構造のSXES測定からフェルミ準位付近での、Si(s)電子の重要な寄与が初めて報告されている⁷⁾。また、上述のようなSXEスペクトルの化学結合状態による変化と、物質を構成する原子の内殻電子の励起粒子として電子を用い、そのX線生成深さが電子エネルギーに依存することを併用することにより、このSXES法を薄膜接合系の“埋もれた界面”の非破壊分析法として用いることもできる⁸⁾。この場合、電子のX線生成深さのエネルギー依存性を用いているため、上述のように電子の平均自由行程を利用する方法にくらべ非破壊分析できる深さがずっと大きくなる。

7. 高感度・高分解能分析

近年、機能デバイス、とくにエレクトロニクス素子の小型化、高密度化が急速に進む中で、高感度・高分解能分析への要求が高まっている。高分解能という場合、空間的、エネルギー的、時間的、等々さまざまな観点がある。このような高感度・高分解能測定にはSR光のような強力な光源の必要性が一層高まる。

7.1 高空間分解能測定

これまで述べてきた手法の多くは比較的広い面積、あるいは深さにわたっての平均的な情報を取り出している。しかし、横方向や深さ方向あるいは立体角的、に必要な分解能をもつ情報も要求されるようになってきている。例えば、光電子分光において、面内の分解能をよくするためには、光源側で絞る方法と、放出された電子をポジション・センシティブ・ディテクタで検出することにより2次元分解する方法があり、ミクロン程度の分解能が実現されているが、電子などの価電粒子を用いる方法には今のところ及んでいない。しかし、前者では、SR光と適当な集光系を使いサブミクロンが実現されており、一層の改善が期されている。

深さ分解能についても、その目的実現のために種々の努力がなされている。例えば、試料から放出される情報を担った電子の表面に対する出射角を変えることにより、深さ分析を非破壊に行うことができる。また、入射(あるいは放射)X線の試料表面となす角を非常に小さくすることにより表面や界面の原子層レベルの高分解測定が可能である。

角度分解測定を短時間に行う工夫として、例えば、放出電子の回折現象を使い、ポジション・センシティブ・ディテクタで取り込むことなどが行われている。

7.2 高エネルギー分解能測定

試料から放射される光子や電子などのエネルギー・スペクトルを測定する際に、そのエネルギー分解能を上げることができれば、画期的に新しい情報の得られることがある。上記の「6項」で述べたのがその一例で、回折格子を用いた分光により、シリコン原子のSi(2p)内殻準位のスピン-軌道分裂、 $\sim 0.6\text{eV}$ に対応した信号が明瞭に分離して観測されている。このような、高エネルギー分解能の価電子帯の放射軟X線スペクトルから、遷移金属シリサイドなどの価電子状態の詳細が議論されている。

7.3 高時間分解測定

これまでのお話の多くは、ある現象を時間を止めて観測するという手法が主であった。しかし、現象を実時間で観測したいという要求は少なくない。分子線エピタキシー(MBE)では、原子レベルの層状成長の様子を反射高速電子回折(RHEED)を用いることにより、その場(in situ)観測している。しかし、RHEEDでは、比較的高真空が要求される。実用的には、もっと低真空、あるいは大気圧、でのモニターを必要とする場合が多い。このような目的にはSR光のような指向性のよいX線を用いているとよい⁹⁾。例えば、有機金属を用いた気相からの結晶成長(MOCVD)において、X線の結晶表面からの回折強度を観測することにより、MBEに対するRHEEDと同様のモニターが可能である。

また、実時間観測という場合、一つの目安はテレビレートでの観測である。この場合、30コマ/秒の速度が要求される。X線回折に対して、イメージインテンシファイヤを用いて、このレベルでの実時間観測が行われている。

構造に関する情報の他に、ときには、電子状態に関する情報も要求される。これは、例えば、化学反応を実時間で追跡したいような場合である。このような系では、テレビレートよりさらに高速が要求されよう。

8. おわりに

以上、X線(軟X線を含む)を用いた分析法のいくつかについて、主としてシンクロトロン放射光を用いて調べている例をいくつか挙げて述べた。この分野の今後の動向として注目されるのは高分解能測定である。高い分解能という場合、それは、量的、エネルギー的、空間(lateral, in-depth)的、時間的、等々の側面をもつ。いずれの目的にも強度の強い光源を得ることがその目的達成の助けとなる。

参考文献

- 1) 岩見基弘, 平木昭夫; 日本金属学会会報, 127(1980)2662.
- 2) G.Margaritondo; Introduction to Synchrotron Radiation, Oxford University Press, 1988.
- 3) D.C.Koningsberger and R.Prins, ed.: X-ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES, J. Wiley & Sons (1988).
- 4) M.Sugiyama, S.Maeyama, and M.Oshima; Phys. Rev. B48 (1993) 11037.
- 5) M.Iwami, T.Terada, H.Tochihara, M.Kubota and Y.Murata; Surf. Sci. 194 (1988) 115.
- 6) M.Iwami, M.Kubota, T.Koyama, H.Tochihara and Y.Murata; Phys. Rev. B38 (1988) 1047.
- 7) H.Nakamura, M.Iwami, M.Hirai, M.Kusaka, F.Akao and H.Watabe; Phys. Rev., B41 (1990) 12092.
- 8) M.Iwami, M.Hirai, M.Kusaka, M.Kubota, S.Yamamoto, H.Nakamura, H.Watabe, M.Kawai and H.Soezima; Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 1353.
- 9) D.W.Kisker, G.B.Stephenson, P.H.Fuoss, F.L.Lamelas, S.Brennan and P.Imperatoni; J. Cryst. Growth 124 (1992) 1.

Trend in Materials Analysis Using X-rays

— Interaction of Photons with Materials —

Analytical studies using X-rays including soft X-rays, e. g., those from a synchrotron radiation source, are briefly reviewed, where photons are used either incident or emitting particles.

