

研究論文

微量元素の蛍光 X 線マッピング精度向上に関する研究

福岡修^{*1}、杉山信之^{*1}、榊原啓介^{*2}

Research on Improving the Accuracy of Fluorescent X-ray Mapping of Trace Elements

Osamu FUKUOKA^{*1}, Nobuyuki SUGIYAMA^{*1} and Keisuke SAKAKIBARA^{*2}Research Support Department^{*1*2}

X 線集光レンズであるポリキャピラリを利用し、シンクロトロン光を用いてタングステンや銀のパターン膜の蛍光 X 線マッピング分析を行い、検出下限や測定雰囲気による影響について、ポリキャピラリ搭載の市販分析機器と比較調査を行った。さらに、分光器を用いてシンクロトロン光のエネルギーを最適化することで蛍光 X 線の励起効率が向上し、マッピングの精度が向上するかどうかについて検討を行った。結果、検出下限を含めた両者の特徴を評価することができ、XAFS(X 線吸収微細構造)スペクトルのホワイトライン近くにエネルギーを設定することによって、さらに検出効率を向上させることができた。

1. はじめに

近年、X 線の全反射を利用して集光するポリキャピラリが開発されたことから、数十 μm の空間分解能で元素マッピング分析が可能となった。ポリキャピラリは市販の分析機器(以下、ラボ機)だけでなく、シンクロトロン光利用施設でも導入され、製品中の異物や変色の原因調査、添加剤の分布、製品の特定箇所の組成分析など、多様な用途で活用されている^{1),2)}。

ラボ機については、封入管式の X 線源を用いる場合が多く、シンクロトロン光と比較すると輝度が低いいため、希薄試料の分析に対応できない場合がある。しかし、基本的には密閉空間で真空やヘリウム雰囲気にて分析室を設けており、軽元素分析に対応した仕様となっている場合が多い。

一方、シンクロトロン光については、高輝度の光を用いて分析するため、極微量な分析にも対応できる。また、一般的には分光器によって単色化した光を用いているため、一次 X 線のエネルギーを最適化することによって蛍光収率を上げ、検出下限をさらに向上させる余地がある。ただし、ビームライン毎に分析対象となる元素の範囲がある程度決まっており、幅広い元素を対象として組成分析を実施するのは難しい。

本研究では、これらラボ機とシンクロトロン光の特徴を具体的な分析結果に基づき調査し、蛍光 X 線マッピング分析に向けて最適な分析機器の利活用の指針策定を目指す。また、シンクロトロン光については、一次 X 線エネルギーの最適化によって、さらなる検出下限の向上を

目指すことを目的とする。

2. 実験方法

2.1 分析試料の作製

分析試料としては、スパッタ装置(サンヨー電子(株)製 SC-701)を用いて Si ウェハ上にてタングステン(W)と銀(Ag)の単層膜を作製した。成膜時間は W の場合 3 秒から 5 分、Ag の場合 1 秒から 1 分で設定した。作製した単層膜はリガク製 SmartLab を用いて X 線反射率測定を行い、成膜レートの評価した。

さらに、文字を型取ったマスクを施し、同様に膜を作製した。マスクはレーザーカッター(GCC 社製 GCC Laser Pro)を用いて厚紙に「あ」の文字に穴をあけて作製した(図 1)。文字の大きさは約 2mm 角とした。



図 1 スパッタ膜作製用に用いた紙製マスク (マイクロスコープ像)

2.2 点分析及びマッピング分析

本研究では、ラボ機としてブルカージャパン製 M4 TORNADO PLUS、シンクロtron光利用施設としてあいちシンクロtron光センターのビームライン BL5S1 を用いた。

まず、両機器を用いて各々の検出下限を評価するため単層膜の点分析を行った。点分析は両機器とも仕様上の空間分解能が $20\mu\text{m}$ であるポリキャピラリを用いて、計測時間 100 秒にて蛍光 X 線スペクトルの計測を行った。さらに、同ポリキャピラリを用いて蛍光 X 線のマッピング分析を行った。測定条件は表 1 のとおりとした。一次 X 線については、ラボ機は Rh を光源とした白色光、シンクロtron光は単色光を用いて分析を行った。分析ステップ、積算時間については同一条件とした。なお、測定雰囲気は、ラボ機については真空、シンクロtron光については雰囲気制御が困難であるため大気とした。

表 1 マッピング分析条件

	ラボ機 (M4TORNADO PLUS)	シンクロtron光 (ビームライン BL5S1)
一次 X 線	Rh 光源 管電圧 : 30kV 管電流 : 400 μA	10247eV(W 膜) 8000eV(Ag 膜)
分析範囲	2.1mm 角	2.1mm 角
分析ステップ	30 μm	30 μm
積算時間	1 ステップ 1 秒	1 ステップ 1 秒
測定雰囲気	真空(200Pa)	大気

また、シンクロtron光については、励起効率の向上を目的として、W 膜の W LIII 吸収端の蛍光 XAFS スペクトルを取得し、その結果を参考にして一次 X 線エネルギーの条件を選択した。

3. 実験結果

3.1 X 線反射率測定結果

単層膜の X 線反射率測定結果を図 2 に示す。成膜時間 1 分、3 分、5 分の試料については 2θ の角度に対して干渉スペクトルが明確に観測され、膜厚の解析を良好に行うことができた。解析はソフトウェア GlobalFit を用いて行った。Si ウェハの上に W 膜がある単純な系でフィッティングすることができ、計算結果から W の成膜レートを 1 分あたり 5.8nm と算出することができた。

また同様に Ag の成膜レートは 1 分あたり 67nm と算出することができた。

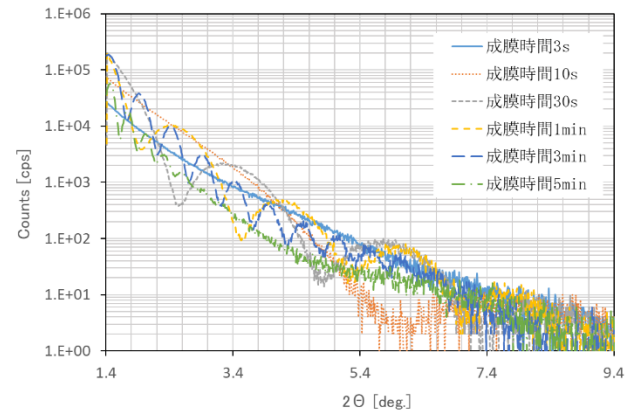


図 2 各成膜時間における W 膜の X 線反射率スペクトル

3.2 点分析結果(検出下限の評価)

図 3 および図 4 に、ラボ機を用いて W 及び Ag の単層膜から得られた蛍光 X 線スペクトル(W La 線、Ag La 線)を示す。

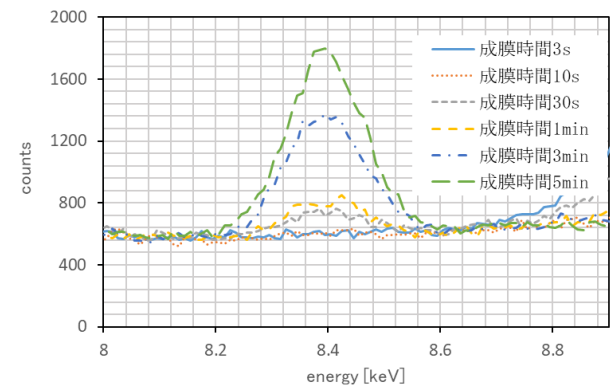


図 3 各成膜時間における W 膜の W La 線スペクトル (ラボ機で計測)

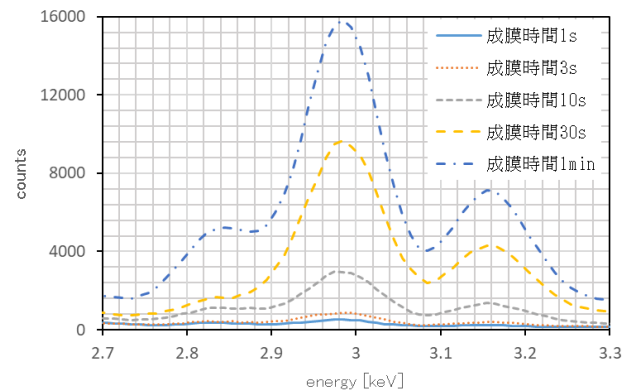


図 4 各成膜時間における Ag 膜の Ag La 線スペクトル (ラボ機で計測)

W 膜については成膜時間 10 秒以下で蛍光 X 線スペクトルの S/N 比が 0 に近く、今回分析した試料の中では、成膜時間 30 秒の試料が検出下限となり、膜厚に換算すると 2.9nm、均一分散していると仮定して、濃度に換算すると 39ppm と評価できた。一方、Ag 膜については成膜時間 1 秒でも蛍光 X 線スペクトルが検出されたため、検出下限値の評価はできなかった。

次に、**図 5** にシンクロトロン光を用いて W 膜の点分析を行った結果を示す。シンクロトロン光を用いた分析の結果、最も成膜時間が短かった成膜時間 3 秒の試料についても S/N 比良く蛍光 X 線スペクトルが得られていたことが確認できた。

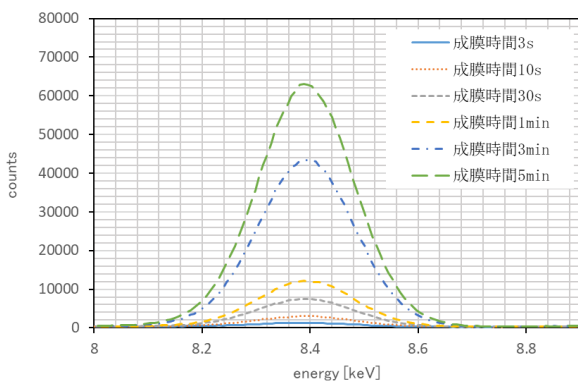


図 5 各成膜時間における W 膜の W La 線スペクトル (シンクロトロン光で計測)

また、成膜時間 5 分の試料でラボ機と比較した結果、およそ 50 倍程度のシグナルが得られていることが分かった。従って、シンクロトロン光を用いることによって少なくとも 1 桁以上大きな検出効率で測定できることが分かった。

3.3 マッピング分析結果

図 6 にラボ機、シンクロトロン光両者で測定した W 膜のマッピング分析結果を示す。成膜時間 1 分の試料では両者ともにノイズが少なく文字が視認できたのに対し、成膜時間 30 秒では、ラボ機の方でややノイズが多くなり、成膜時間 10 秒では、同じくラボ機でマッピングした文字が視認できない程の像になっていることを確認した。1 点あたりの測定時間は異なるが、マッピングの結果は**図 3**の点分析の結果にも対応しており、マッピングの限界が、点分析で明らかになった検出下限に近いことを示唆している。一方、シンクロトロン光を利用した結果を見ると、ラボ機で視認できなかった成膜時間 10 秒の試料でも S/N 比良く文字が視認できていることが確認できた。

図 7 に Ag 膜のマッピング分析を行った結果を示す。Ag 膜のマッピング分析結果は、W 膜の場合と逆転して

おり、シンクロトロン光を利用した場合、成膜時間 1 秒では文字がほとんど視認できなかったのに対し、ラボ機ではコントラストは多少悪いものの文字は視認できていることが確認できた。これは、測定雰囲気の違いを反映しており、本研究で利用したシンクロトロン光のビームラインでは通常大気中で測定するため、エネルギーが比

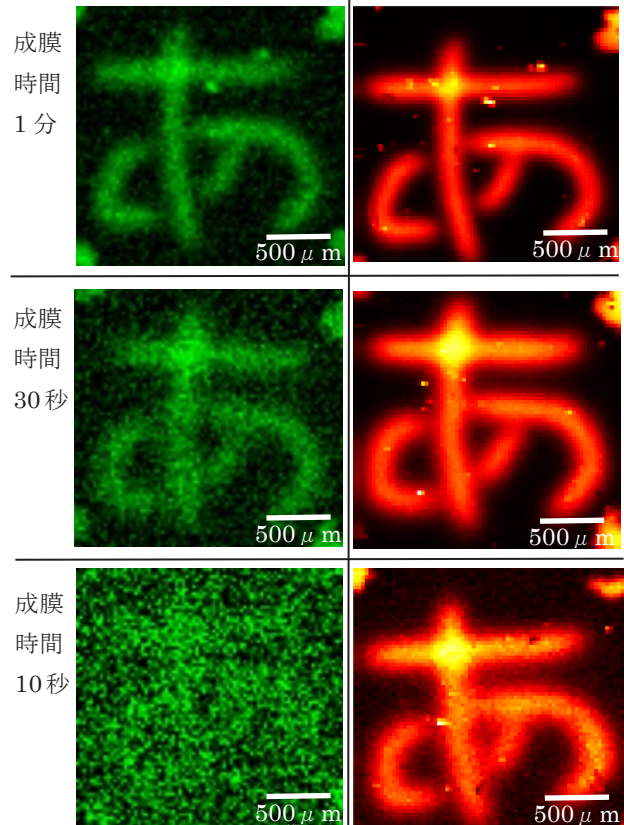


図 6 W 膜のマッピング分析結果 (左列:ラボ機、右列:シンクロトロン光)

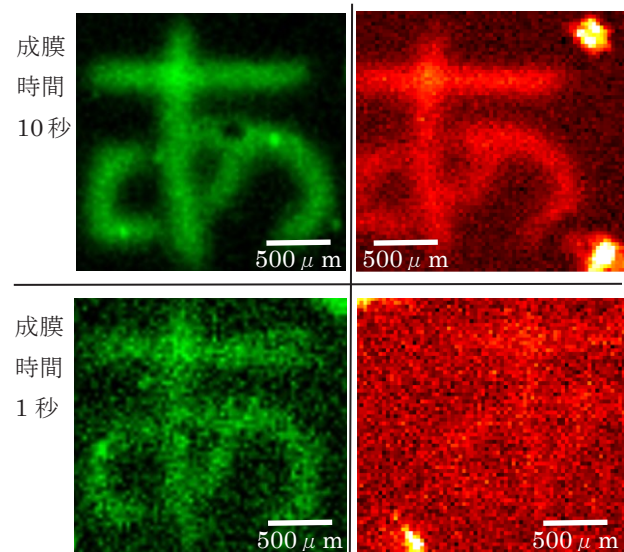


図 7 Ag 膜のマッピング分析結果 (左列:ラボ機、右列:シンクロトロン光)

較的低い Ag の La 線を計測する際、検出器に到達する前に X 線が大きく減衰するためであると考えられる。

3.4 励起効率向上の検討

シンクロトロン光にてさらなる励起効率の向上を目指し、W 膜の試料を用いて、蛍光収量の XAFS 測定を行った。図 8 に W 膜を 5 分間成膜した試料の XAFS スペクトルを示す。

図 8 のスペクトルを見ると 10206.5eV 付近でホワイトラインのピークが見られ、XAFS スペクトルから見た蛍光収率は、通常の一次 X 線エネルギーとして選択している 10247eV に比べ 3 倍程度になっていることが分かった。本研究では、この 10206.5eV と 10247eV、比較のために蛍光収率がさらに減少した領域である 15000eV を選択し、各々の条件にてマッピング分析を行った。図 9 にその実験結果を示す。

図 9 より、マッピング像を見ると一次 X 線エネルギー

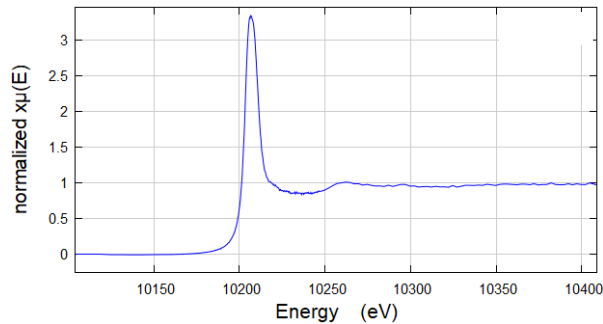


図 8 W 膜の W LIII 吸収端付近の蛍光 XAFS スペクトル

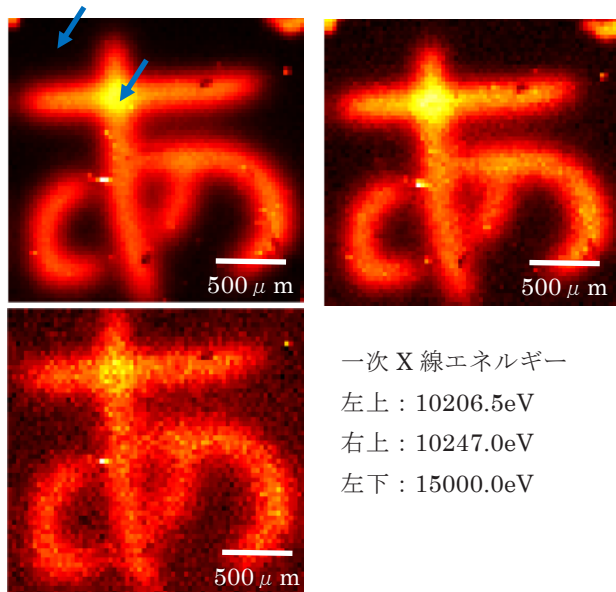


図 9 各一次 X 線エネルギーにおけるマッピング像 (試料:W 成膜時間 10 秒)

が 10206.5eV の条件で最も鮮明である一方、15000eV の条件で最もノイズが多く見られた。図中矢印で示した箇所(文字の上と余白の 2 か所)について、蛍光 X 線の強度比を算出した結果を以下の表 2 に示す。

表 2 図 9 の矢印で示した箇所の W La 線のカウント比

一次 X 線エネルギー	カウント比
10206.5eV	8.9
10247.0eV	3.0
15000.0eV	2.4

表 2 より、図 8 で得られた蛍光収率の結果と同様なカウント比の違いとなっていることが確認できた。XAFS 測定とマッピング分析を行う試料の化学状態が同じであることが前提となるが、蛍光収量の XAFS スペクトルを取得することによって、マッピング像がより鮮明になることを示唆できた。

4. 結び

ラボ機とシンクロトロン光の両方で同一試料(W 膜または Ag 膜)のマッピング分析を行い、輝度や測定雰囲気の違いの影響について調査を行った。分析の結果、W La 線の検出効率としては、ラボ機に対しシンクロトロン光は少なくとも 1 桁以上大きいことが分かった。一方、3keV 付近のエネルギーである Ag の La 線については、測定雰囲気が大気であるシンクロトロン光よりも真空雰囲気にできるラボ機の方で検出効率が高いことが分かった。

単色化できるシンクロトロン光の一次 X 線エネルギーを W の XAFS スペクトルのホワイトラインの位置に設定することによって、マッピング像がより鮮明になることを示唆できた。

謝辞

本研究の実施にあたり、分析手法の相談および実験のご協力をいただきましたあいちシンクロトロン光センタービームライン担当者の廣友様、野本様に深く感謝申し上げます。

文献

- 1) Atsushi Bando: *Journal of Surface Analysis*, **26**(1), 34(2019)
- 2) Norie Hirano, Yuji Baba, Tetsuhiro, Sekiguchi, Iwao Shimoyama: *The Japan Society for Analytical Chemistry*, **63**(1), 53(2014)