

# 全反射蛍光X線分析のためのグロー放電スパッタリング による試料作製

中田 宗寛, 辻 幸一\*  
大阪市立大学大学院工学研究科 化学生物系専攻  
〒558-8585 大阪市住吉区杉本3-3-138  
\*tsuji@a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp

(2005年2月22日受理 ; 2005年7月22日掲載決定)

全反射蛍光X線分析法 (TXRF) は大気中で固体表面の微量組成分析が可能な手法である。しかしながらその測定試料には平坦性が求められ、一般的に平坦性のない試料の測定は困難である。そこで、固体試料を測定する場合には試料を薄膜状にサンプリングする必要がある。本研究では試料作製方法としてグロー放電スパッタリングにより Si ウェハ上上に薄膜作製を行い、TXRF の試料の作製が可能であるか否かを検討した。走査トンネル顕微鏡 (STM) で観察を行った結果から、作製した薄膜試料は平坦性を有していることがわかり、実際に TXRF 測定を行った結果からも TXRF 用の試料として適用できることが確認された。

## Sample preparation for TXRF measurement by glow discharge sputtering

M. Nakata and K. Tsuji \*  
*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka City University,  
3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585; Japan*  
\*tsuji@a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp

(Received: February 22, 2005 ; Accepted: July 22, 2005)

TXRF is the analytical method that enables us to measure elemental composition on sample surface in atmosphere. However it requires the condition that sample surface should be flat; therefore, it is difficult to measure bulk sample as it is. In this paper, Ar glow discharge sputtering was studied for sample preparation of TXRF analysis. As a result of STM observation, it was found that they had flatness. Moreover, it was confirmed that the samples prepared by glow discharge sputtering were suitable for TXRF analysis.

1. はじめに

TXRF (Total X-Ray Reflection Fluorescence:全反射蛍光X線分析法) は、試料にX線を全反射条件下で照射した時に励起される蛍光X線を検出し、測定する分析法である[1,2]。この分析法は大気雰囲気下での微量組成分析が可能であり、全反射条件下で測定するので表面の元素組成を知ることができるなどの特徴を持つ。しかしTXRFの測定試料には平坦性が求められ、通常バルク試料を直接分析することは困難である。従来の試料作製方法として、固体試料であれば粉碎して微粒子状にして酸溶液等に溶解後、内標準を加えてSiウェハーなどの基板に滴下し乾燥させるといったサンプリング方法も検討されていた。しかしこの方法では希釈による感度低下、溶解時に飛散、または沈殿が生じる場合があった。よって、本研究ではドライプロセスとしてグロー放電スパッタリングによりSiウェハー上にサンプリングすることによってTXRFの試料を作製することを検討した。グロー放電スパッタリングはあらゆる金属に対して適用でき、薄膜形成も可能である[3,4]。そこで、TXRF試料作製のために適するグロー放電条件を検討した。また、STM (Scanning Tunneling Microscopy:走査型トンネル顕微鏡) により作製した試料の平坦性を評価した[5]。

2. 実験方法

2.1 グロー放電薄膜作製装置

Fig. 1 にグロー放電による薄膜作製装置図を示す。本研究では、真鍮板 (Cu: Zn= 6: 4) をカソード (陰極) として用いた。縦7 mm, 横5 mmに切り出したSiウェハーを固定して、Fig. 1に示すように中空陽極の内部に導入した。放電管本体を水冷することで放電プラズマによる放電管内の温度上昇を防いだ。まず、2台のロータリーポンプにより放電管内を $10^{-2}$  Torr程度真空に引き、Arガスを導入した。真空度はピラニーゲージ (Z36563:ULVAC), アルゴンのガス圧は膜圧計・バラトロン (626A11TAE:mks)により測定した。次に、高電圧電源 (PS/FC01N120-100:GLASSMAN HIGH VOLTAGE)により電圧を印加し、グロー放電プラズマを点灯させた。このとき、グロー放電プラズマ中で生成したArイオンが加速されて陰極に衝突することでFig. 2に示すような陰極表面でのスパッタリング現象が起こり、Siウェハー上に薄膜が形成された[3,4]。このような薄膜試料作製をAr

ガス圧 (4 ~ 8 Torr), 電圧 (0.4 ~ 1.0 kV), 放電時間 (100 ~ 300 s)の条件下で行った。

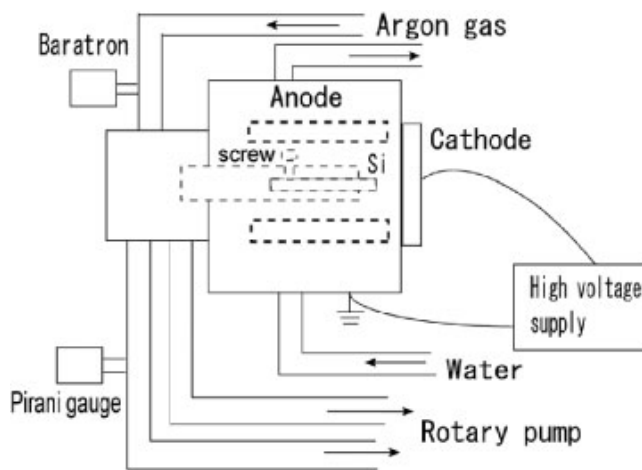


Fig.1 Glow discharge tube.

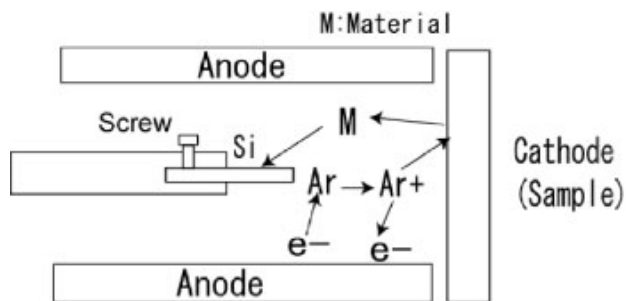


Fig.2 Inside of glow discharge tube.

2.2 TXRF 装置

Fig. 3 にTXRF装置図を示す。X線管から発生した一次X線は連続X線と特性X線の両方を含んでいるため、一次X線としてモリブデンの $K\alpha$ 線のみを取り出すためにタングステンと炭素の多層膜からなるモノクロメータを用いて単色化を行った[6]。このようにして得られた一次X線を試料に照射させた。一次X線の入射角度は、ゴニオメーターで試料を傾斜させることによって制御した。発生した蛍光X線は半導体検出器 (EDS7163:OXFORD INSTRUMENTS)で検出した。X

線封入管 (Mo ターゲット) は、電圧 30 kV、電流 20 mA、測定時間 60 s で動作させた。得られたスペクトルより S/B 比 (シグナル強度/バックグラウンド強度) を評価し、TXRF の試料として適当か否かを検討した。また測定の際に薄膜試料の Si ウェハのエッジからの散乱を防ぐために清浄な Si ウェハ (8 × 8 cm) を試料の上流側に置いた。

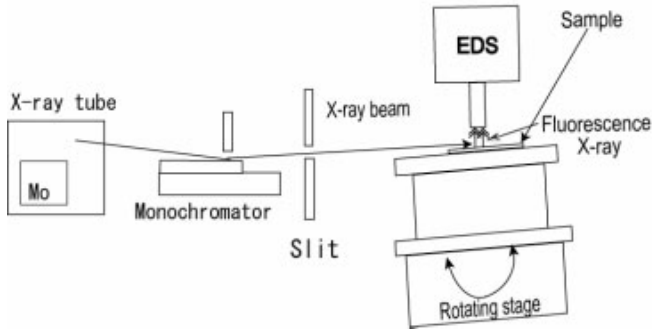


Fig.3 TXRF instrument.

時間を短縮した。よって、STM 観察よりグロー放電スパッタリングで薄膜作製された試料は平坦性を有していることがわかった。

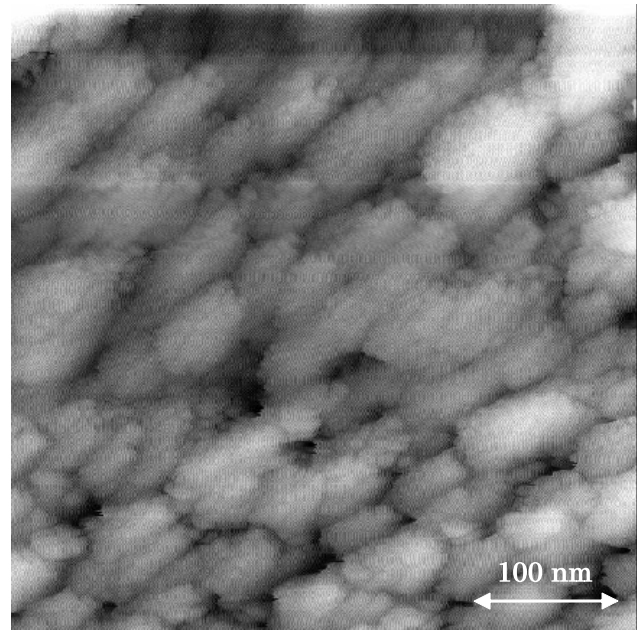


Fig.4 Atypical STM image.(500 nm × 500 nm)

### 3. 結果と考察

#### 3.1 作製した試料の STM 観察

グロー放電スパッタリングにより作製した薄膜試料の平坦性を評価するために STM による観察を行った。Ar ガス圧 6 Torr の条件下で作製した試料を異なる範囲で 3 回 STM 観察を行い、装置付属のソフトウェアでラインプロファイルを取得し、ラフネスとラフネスに対する標準偏差を求めた。ここでラフネスは試料表面の粗さ、つまり試料表面の凹凸の幅を表す。まず、Fig. 4 にグロー放電条件が電圧 0.8 kV、Ar ガス圧 6 Torr、放電時間 100 s で薄膜作製した試料の STM 像を示す。走査の範囲は、縦 500 nm、横 500 nm である。また、Table 1 に今回作製した試料の STM 観察から評価したラフネスと標準偏差を示す。Table 1 より Ar ガス圧が 6 Torr における各電圧において薄膜作製された試料は、ほぼ平坦であることが確認された。放電電圧を上げることで試料表面のラフネスは増加するが、ラフネスのばらつきは減少し、平坦性が向上した。しかし、放電電圧を増加させると金属のスパッタリング量も増加してしまうため、本研究の目的となる平坦性のある試料の作製が困難となることから、放電電圧を上げた際のスパッタリング

Table 1 A state of thin film is obtained from line profile of STM images. Ar gas pressure=6Torr

	Roughness (nm)	Standard Deviation (nm)
0.5 kV(300 s)	8.3	3.4
0.6 kV(200 s)	9.4	4.1
0.7 kV(200 s)	9.6	4.7
0.8 kV(100 s)	10.2	2.4
1.0 kV(100 s)	13.2	2.9

#### 3.2 作製した試料の TXRF 測定

Fig. 5 にグロー放電条件が電圧 0.8 kV、Ar ガス圧 6 Torr、放電時間 100 s で作製した試料の代表的な TXRF スペクトルを示す。Cu の K $\alpha$  ピークは 8.04 keV、K $\beta$  ピークは 8.90 keV なので Cu が存在することが確認できた。また、Zn の K $\alpha$  ピークは 8.63 keV、

K $\beta$  ピークは9.57 keVなのでZnが存在することもわかった。全反射条件下で測定しているので、通常の蛍光X線分析と比べてバックグラウンドが低い結果となった。

作製された薄膜試料のTXRFスペクトルから得られたCuとZnのS/B比をFig. 6とFig. 7に示す。今回の実験では、S/B比は真の蛍光X線強度値をバックグラウンド値で除して評価した。これらより、Cu, Znにおいて電圧0.5 kV以上, Arガス圧5 Torr以上の条件におけるS/B比は、電圧0.4 kV, Arガス圧4 Torrの条件の時のS/B比より大きな値をとった。このようなS/B比の変化は試料のラフネスとそのばらつきに依存するものと考えられる。ラフネスが大きくそのばらつきのある試料を

TXRFで測定すると、照射した一次X線が散乱してより大きいノイズが検出される。よって、バックグラウンドの値が大きくなりS/B比の値が小さくなる。以上のことより、試料が真鍮板の場合は電圧0.5 kV以上, Arガス圧5 Torr以上といったグロー放電条件においてTXRFの試料の作製が可能といえる。

次にArガス圧を変化させてCuとZnの面積強度比を測定したところ電圧0.5 kV以上, Arガス圧5 Torr以上においてほぼ同一の値を示した (Fig. 8)。つまり、これらの条件において固体試料の構成比 (Cu: Zn= 6: 4)とほぼ同じ割合で試料作製されていることが考えられる。また、低電圧においては薄膜試料中のCuの割合がZnの割合より大きくなっ

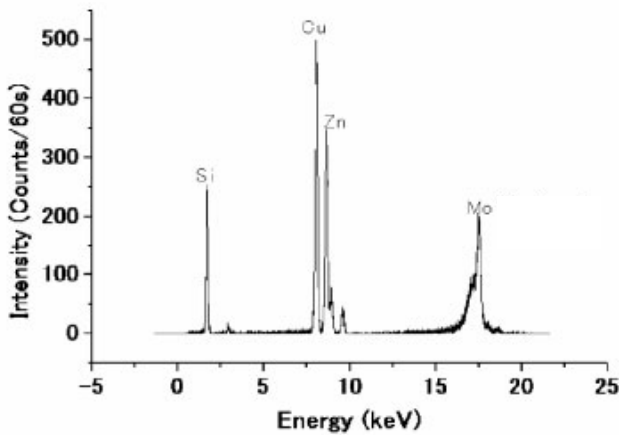


Fig.5 TXRF spectrum of thin film that is made by sputtering in glow discharge. (sample: brass, power: 0.8 kV, Ar gas pressure: 6 torr, discharge time: 100 s)

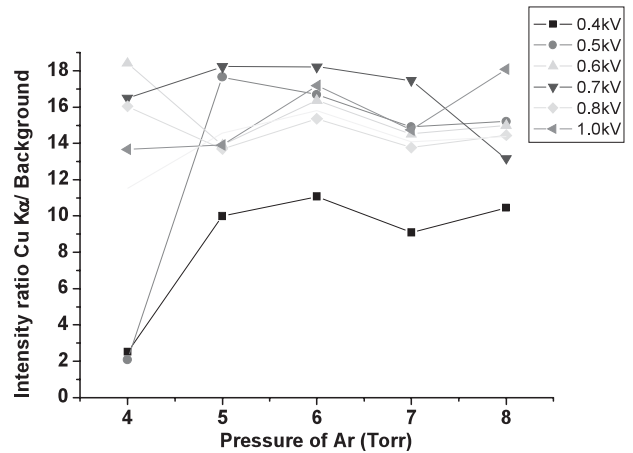


Fig.6 Variation of S/B ratio in TXRF measurement for Cu thin films prepared at different Ar gas pressures. (sample: brass, power: 0.4~1.0 kV, Ar gas pressure: 4~8 torr, discharge time: 100~300 s)

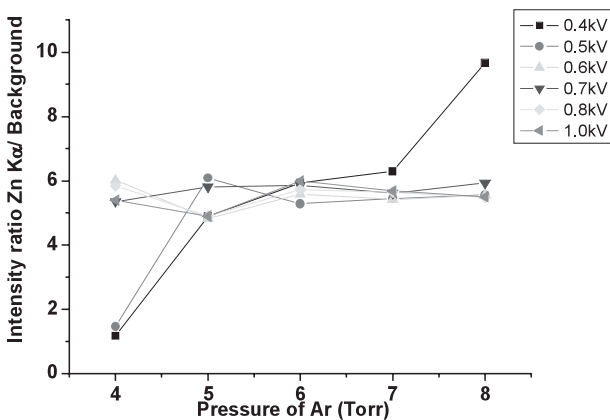


Fig.7 Variation of S/B ratio in TXRF measurement for Zn thin films prepared at different Ar gas pressures. (sample: brass, power: 0.4~1.0 kV, Ar gas pressure: 4~8 torr, discharge time: 100~300 s)

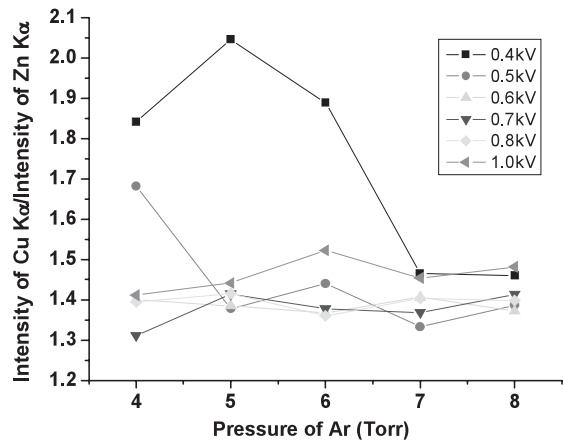


Fig.8 A ratio of Cu  $\alpha$  and Zn  $\alpha$  for Cu-Zn films prepared at different Ar gas pressures in TXRF measurement. (sample: brass, power: 0.4~1.0 kV, Ar gas pressure: 4~8 torr, discharge time: 100~300 s)

ていた。これは、この放電条件下でCuが選択的にスパッタリングされたためと考えられる。

つまり最適な放電条件でグロー放電スパッタリングにより作製された薄膜試料は、TXRF測定を試料として十分な条件を有していることが明らかとなった。

#### 4. まとめ

今回の研究では全反射蛍光X線分析 (TXRF) のための試料作製ということでその手段として、放電条件を変えてグロー放電スパッタリングによりSiウェハー上に薄膜作製を行った。走査トンネル顕微鏡 (STM)により作製された試料の表面を観察し、平坦性を確認した。またTXRF測定結果よりS/B比を評価し、TXRFの試料として用いられるか否かを判断した。グロー放電の成膜条件によりS/B比は変化し、試料が真鍮の場合は電圧0.5 kV以上、Arガス圧5 Torr以上においてS/B比が大きい値となった。これによりグロー放電スパッタリングにおいて各々の試料に適した放電条件によって作製された薄膜試料は、TXRFの測定試料として適用できることが明らかになった。以上のことよりグロー放電スパッタリングによるTXRFに適した試料の作製が可能であることが確認された。

#### 参考文献

- [1] L.G.parrrt, Phys.Rev. **95**, 359 (1954).
- [2] Y.Yoneda, T.Horiuchi, Rev.Sci.Instrum. **42**, 1069 (1971).
- [3] K. Wagatsuma, "Glow Discharge Optical Emission Spectrometry", Edited by Richard Payling, Delwyn Jones, Arne Bengtson, p.167 (1997), (John Wiley & Sons Ltd.,New York).
- [4] 金原 繁, in 薄膜の基本技術, 第2版, (東京大学出版会, 1987).
- [5] 二瓶 好正, in 固体の表面を測る, 初版, ed. By 宮村 一夫, pp.225 (学会出版センター, 1997).
- [6] K. Tsuji, K. Wagatsuma, K. Hirokawa, T. Yamada, and T. Utaka, Spectrochim. Acta. PartB **52**, 841 (1997).