

研究論文

斜入射 X 線励起光電子分光法の検出限界と バックグラウンド低減量に関する検討

中村 誠

富士通分析ラボ株式会社 分析部

〒211-8588 川崎市中原区上小田中 4-1-1

e-mail:marumakan@jp.fujitsu.com

(2001年4月10日受付 ; 2001年5月9日掲載決定)

試料表面に臨界角以下の角度で平行 X 線を入射し、光電子スペクトルを得る試みは放射光を使った実験[1]にはじまり、最近では実験室レベルに設置されている市販の XPS 装置を用いた実験がいくつか報告されている。[2-7] 市販の XPS 装置による斜入射 X 線励起光電子スペクトルの測定には、主に 3 種類の方法が報告されているが、その機構の違いについて比較を行なった報告は無い。また、一機関でこれらの実験を行なった事も報告されていない。本報では、それらの違いを整理して特徴をまとめて解説するとともに類似データを再現する実験を試み、市販 XPS 装置をベースにした斜入射 X 線励起光電子分光法の有効性と実用性について検討を行なった。また斜入射 X 線の侵入深さ等についての検討を行い、斜入射 XPS の可能性について検討した結果を示す。

Examination of Detection Limit and Background Reduction using Grazing

Incidence X-ray Photoelectron Spectroscopy

Makoto Nakamura

Fujitsu Analysis Lab. Ltd.

4-1-1 Kamikodanaka, Nakahara-ku, Kawasaki 211-8588, Japan

(Received : April 10, 2001 ; Accepted May 9, 2001)

There are some reports about grazing incidence X-ray photoelectron spectroscopy. Most of the reports were used special equipment using SOR (Synchrotron Orbital Radiation) for probe but some of the reports were used commercial based equipment. There are mainly 3 types of approach to measure photoelectron excited by low incidence angle parallel X-ray using commercial based equipment. This report considerate the detail of the different approaches based on my experiments. I came to the conclusion photoelectron spectroscopy excited by low incidence angle parallel X-ray is useful for practically.

1. 緒言

平坦度の高い固体表面に臨界角以下で高平行度の X 線を入射させると、X 線は固体中に侵入することなく全反射されるため表面の高感度分析に有効であることは広く知られている。[8] 飯田らによる全反射蛍光 X 線分析[9]や表らによる表面 X 線

回折法[10]、淡路らによる反射率測定[11]、名越らの X 線吸収端微細構造スペクトル[12]など今日では、この現象を利用した固体表面の評価技術は多岐にわたっている。なかでも今日最も普及しているのは、全反射蛍光 X 線分析[8, 9][13]で、シリコン系 ULSI(Ultra Large Scale Integrated circuit) の

量産工場内にて、常にウエハ表面の清浄度をモニタする目的のために不可欠なプロセスライン評価装置となっている。

全反射 X 線を用いた分析技術は、放射光を使用することができれば、X 線のエネルギーを任意に変えることができるばかりか、輝度が高く極めて平行度の高いプローブを利用できるため非常に魅力的なものであるにもかかわらず、多くのユーザーは放射光施設を使用できる環境に無い。

近年、市販の XPS 装置をベースにした斜入射(全反射)X 線励起の光電子分光に関する報告がなされた。[2-7] これらの中で、M. J. Chester らの方法[2, 3]は唯一コンベンショナルX線を用いたもので、他の報告はいずれもモノクロメータを用いたものである。M. J. Chester らはX線源 (Mg) と試料の間にコリメータを入れて平行X線を作り出しプローブにしている。筆者の実験環境では、M. J. Chester らによる方法[2-3] や二澤らによる方法[4]、飯島らによる方法[5, 6]の実行は装置改造を伴うため実質的に不可能であるが、田中による方法[7]は実行可能である。このため田中の方法を用いて斜入射 XPS 実験を試み、検出能力に関する比較検討を行ってみることにした。全反射条件の X 線を光電子分光法のプローブに用いることにより、プローブの X 線が試料内に侵入する深さを極端に浅くすることができるため、プローブの X 線が試料内部で発生させる多くの電子が非弾性散乱した結果生じるバックグラウンドを大きく低減することができる。このため「検出感度が上がる(限界が下がる)」「真のスペクトル形状を知ることができる。(真の化学状態分析、定量精度の向上への寄与は大きい。)」 「非弾性散乱平均自由行程の呪縛(ピークによって分析深さが異なることや光電子の脱出深さより深さ方向分解能を上げる事ができないことなど)から逃れることが可能となる。」などの可能性が期待できる。

本報では、市販のモノクロメータを搭載している XPS をベースにした斜入射(全反射)XPS 装置に対する微妙なアプローチの違いについてまとめ、筆者自身が実際に追実験を行った結果について検討し、斜入射 XPS の可能性について述べる。

2. 斜入射 XPS へのアプローチ

市販の XPS 装置における斜入射(全反射)XPS に対するアプローチの違いは、いかにして平行 X 線を作り、どのように入射し、どのように測定のための調整(アライメント)を行なうのかに尽きる。また、市販の XPS 装置に搭載されているモノクロメータ

のローランド径は、大きくても 650mm[14]であり、プローブの平行度と X 線照射量(明るさ)とは反比例の関係にある。これらの事を踏まえて、二澤らの方法、飯島らの方法、田中の方法について特徴を解説する。

2-1 二澤らの方法

二澤らは、 WO_3/W 試料を用いて、プローブ X 線の入射角度を変えることにより、分析深さをコントロールした実験を行い、平均自由行程より浅い層の測定に成功した[4]。この実験では分光結晶の開口面積を制限することで、プローブの発散角を $\pm 0.5^\circ$ に抑えている。つまり、分光結晶そのものにスリットをつける(Fig.1(a))ことにより分光結晶の開口面積を制限している。この方法を用いると分光結晶からすでに平行 X 線が試料に向かって照射されるため、Fig.1(d)のように試料周辺には必要以外の X 線は照射されない。このため高精度のマニピレータにより、入射角を制御する必要がある。つまり、試料の取り付けかた等による微妙な角度の違いをその都度補正する事が必要である。

本法を行なうためには分光結晶前にスリットを付ける事が不可欠であり、通常測定(高角度入射 XPS)と斜入射 XPS を同一試料に対して日常的に行なうためには、真空を破る事無くこのスリットを出し入れできる機構を加える必要がある。

2-2 飯島らの方法

飯島らは、シリコンウエハ表面の不純物評価技術として、全反射蛍光 X 線分析の欠点(軽元素測定と化学状態分析)を補う事を目的とした斜入射(全反射)X 線による光電子スペクトル測定の結果、バックグラウンドの大幅な低減と、非常に高感度でウエハ表面の不純物を測定することに成功している。[6] 飯島らの報告によると一般的に $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ 程度といわれている XPS の検出限界から Fe 及び Cu で各々 1×10^{11} , $9 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ まで検出限界を下げる事に成功している。飯島らの用いた斜入射(全反射)XPS 装置は、Fig.1(b)のようにアノードの直前にスリットを設け、分光結晶に至る前に平行 X 線を作り出すものである。この方法は二澤らのアプローチ同様に分光結晶からほぼ平行な X 線が試料に向かって照射されるため、Fig.1(d)のように試料周辺には必要以外の X 線は照射されないために高精度のマニピレータを用いて、入射角を制御する必要がある。つま

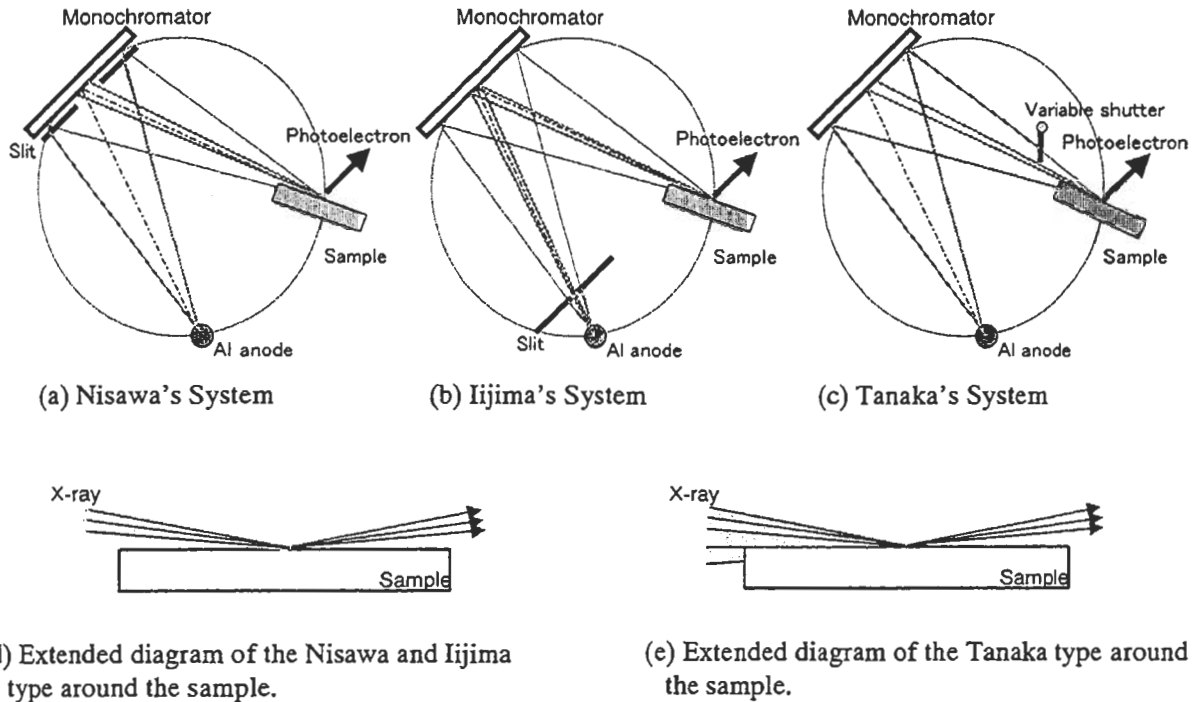


Fig.1 Schematic illustration of the system for low incident angle X-ray photoelectron spectroscopy using commercial based XPS.

り、二澤らの方法同様に充分平行な X 線さえ作られていれば入射角を変えることができ、分析深さをコントロールする実験が可能である。

本法も斜入射 XPS の恩恵にあずかるためにはアノード近傍にスリットをつけることが必要であり、通常測定(高角度入射 XPS)と斜入射 XPS を同じ試料に対して実用的に行なうためには真空を破る事なくこのスリットを出し入れする機構を加える必要がある。

2-3 田中の方法

田中は、モノクロメータに搭載されていた可動式シャッタ(スパッタ時にイオンが分光結晶に付着することを防ぐ目的)を利用した[7]。Fig.1(c)に示すように回転可動式シャッタの開き具合を必要に応じて調整することにより、高角度で試料に入射する X 線成分をカットする事が可能となる。この方法では試料表面と平行より低角度側の X 線成分は試料自身と試料ホルダがカットしてくれるため、高角度側のみを可動式シャッタを用いて必要に応じてカットすれば良い。この方法は、測定に際して全反射の起こる臨界角に関する知識(予備計算)を必要とせず(必要ならあとで考えればよい)、精密な光軸調整さえも必要としない。田中は、この方法での X 線の発散

角(照射される X 線の平行度)を光電子ピークの強度変化から推定することを提案している。

この方法は、二澤らや飯島らの方法と若干異なったユニークな方法であり、田中の用いた装置と同じジオメトリを有している装置を用いていれば誰でもすぐに同様の実験が開始できるという長所を有している。しかし、二澤らの行なった X 線の入射角をハードウェア的に制御して分析深さをコントロールすることはできない。つまり、高精度マニピレータなどを必要としない代わりにバックグラウンドを下げて単に高感度化を目指すならこの方法で充分である。

光電子スペクトル内のバックグラウンドを下げて試料表面に存在する不純物を高感度で分析する事が目的である場合、いずれの方法を採用しても同様の結果を得る事ができると考えている。測定時間を短縮する場合などは、必要に応じて簡単にプローブの発散角を調整できる田中の方法が有利ではないかと考えられる。しかし田中の方法では入射角と X 線の侵入深さの対応を取る事はできない。

2. 斜入射 XPS による高感度分析

通常の XPS の感度(検出限界)は、 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times$

10^{14} atoms/cm²程度[6]といわれているが、シリコンウエハ表面の汚染を評価するためには少なくとも 1×10^{10} atoms/cm²程度の感度が必要とされる。[15, 16] (1×10^{10} atoms/cm²程度の感度が必要とされるという事は 10^{11} atoms/cm² 位の測定が要求されるという事である。) このため通常の XPS ではデバイスの汚染を評価するには全く役に立たない。XPS の高感度化のためには、

- 1) 光電子光学系と検出器の効率化
- 2) スペクトル中の P/B (Peak/Background) 比を上げる。

を実現する必要がある。全反射条件で XPS 測定ができれば、P/B 比を大幅に改善できる上、臨界角近傍の測定を行えば入射波と反射波の干渉による定在波によって表面近傍の電場強度が最大 4 倍になる[査読者との討論より]ため、表面に存在する不純物の感度が大きく向上する事が期待される。

一般的に表面分析で用いられているパルスカウント方式による計測では、検出限界(DL)は次式で与えられる。

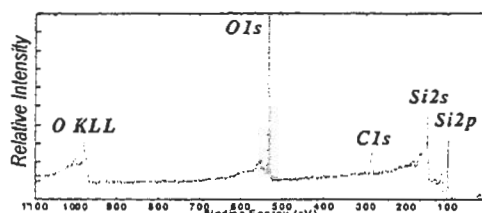
$$DL = k \frac{\sqrt{B}}{S}$$

ここで S は信号(ピーク)強度、 B はバックグラウンド強度を各々あらわしており、 k は定数である。つまり、バックグラウンド強度の平方根に比例して検出限界は低下する。

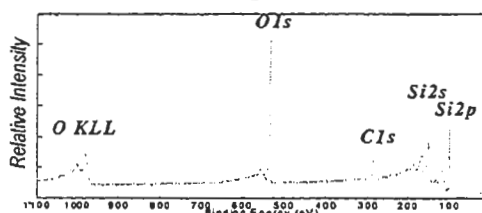
4. 斜入射 XPS の検証

飯島らや田中の測定を参考にして XPS の検出感度の向上を目的として斜入射 XPS 測定を試みた。実験に用いた装置は PHI5400MC である。測定のジオメトリは、田中の報告[7]と同一である (Fig.1(c)(e))。試料として新品(箱だし)のフローティングゾーン(FZ)法で作成したノンドーピングシリコンウエハ(100)を用いた。斜入射 XPS 分析を試みた結果を Fig.2 に示す。ここで(a)は、モノクロ X 線を用いた通常の測定条件での XPS 測定結果であり、(b)はモノクロの光軸が試料表面に平行になると思われる条件で照射した際の XPS 測定結果であり、(c)は、田中の方法に習い(b)に対して可動式シャッタを徐々に挿入していき $O1s$ の強度を約 6% まで減少させた (計算上プローブの分散角は約 0.3°) 時のスペクトルを示している。(この調整に要する時間は数分もあれば十分である。) 本実験では(b)(c)の測定に際してモノクロの光軸と試料表面の平行性に関する確認等は全く行なっておらず、

(a) Result of conventional XPS.



(b) Result of low incidence angle XPS without variable shutter.



(c) Result of low incidence angle XPS using variable shutter.

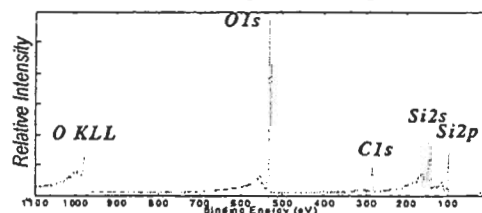


Fig.2 Results of my trial for low incidence angle XPS.

自らの装置のマニピレータを信じて傾斜(45°)しただけである。(この時のアナライザー仰角は 90°) ちなみにシリコン基板に $Al-k$ を入射する際の全反射臨界角は、 1.206° [16]である。これらより、田中の報告 [6]どおり、市販の XPS 装置に何ら手を加える事無く、ジオメトリの微調整さえ行なう事無く、通常の測定を行なうのと同程度の労力で大幅なバックグラウンド低下を実現する事が可能である事がわかった。ここで Fig.2(a)のスペクトルを得るのに要した時間は約 2min. で、Fig.2(b)のスペクトルを得るのに要した時間は約 3min., Fig.2(c)のスペクトルを得るのに要した時間は約 16min. であった。

今回のバックグラウンドを下げる試みがどの程度検出限界を向上させたのかについて客観的な評価を試みた。評価として、シリコンを試料に用いて検出限界を大幅に向上させ、具体的な検出限界を示している飯島らのデータ[5]との比較を試みた。これより、試料であるシリコンウエハの前処理履歴に若干の違いがあるものの試料内部で発生した光電子が非弾性散乱の結果生じるバックグラウンドを大幅に低下させるという観点で比較をする限り、同レベルまでバックグラウンドを下げる事

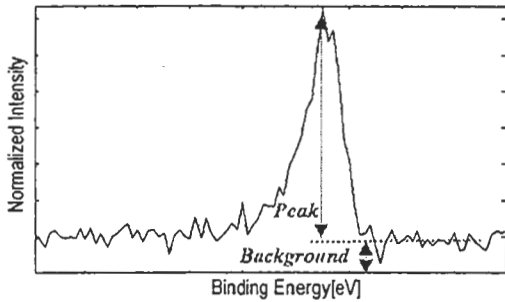


Fig.3 Definition of peak and background.

に成功している事が判る。ここで、未だバックグラウンドが完全にゼロになりきっていない理由として XPS の情報深さよりも深くまで X 線が進入している事が考えられる。

今回の結果をもとに、バックグラウンドが低下した事によりどの程度感度向上が期待できたのかについて前述式を用いて検討を行なった。つまり、Fig.3 に示す様にピーク (P) とバックグラウンド (B) を定義し通常の測定条件時と斜入射 XPS 測定条件時 (Fig.2(c) の条件下) に Si2p, Cls, Ols の各ピークに対して $\sqrt{B/P}$ がどの程度向上したのかについて検討を行なった。結果を Table1 に示す。これより、Si2p で約 3.3 倍、Cls で約 1.3 倍、Ols で約 1.4 倍感度が上がっている。飯島らの結果から少なくとも一桁以上は感度が向上する事を期待していたが $\sqrt{B/P}$ からの評価では大きな感度向上は、見られなかった。

次に Fig.2(c) の条件下での Si2p 高エネルギー分解能スペクトルを Fig.4 に示す。これより、パスエネルギー 17.9eV 程度の測定であるにもかかわらず、2つのサブオキサイド成分が明確に検出できている事が判る。従来の方法でサブオキサイドの議論をする場合、基板の Si ピークの形成するバックグラウンドがサブオキサイド強度に占める割合が大きいためサブオキサイド領域に大きく影響するため、このようなサブオキサイドの議論は、非常に危険であったが斜入射 X 線を用いた光電子スペクトルを用いる事により、より詳細な議論が可能となるものと思われる。ここで、自然酸化膜に覆われているにもかかわらず基板に相当するシリコンが強く検出されており、通常測定時と同程度の「酸

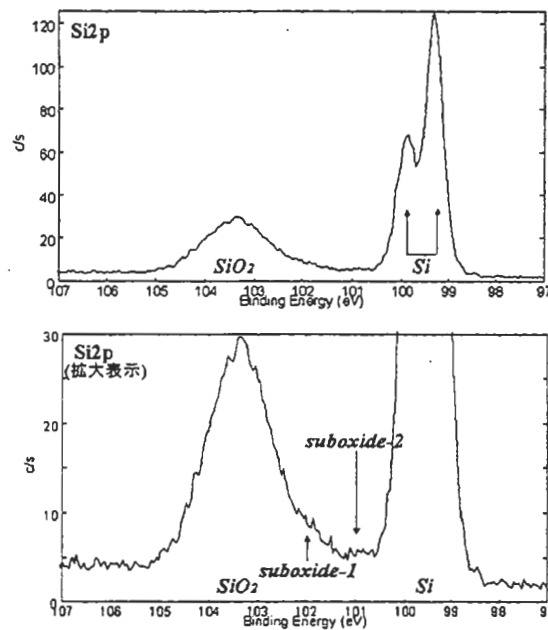


Fig.4 Si2p high energy resolution spectra using low incidence angle XPS.

化膜/シリコン」強度比になっている事より、プローブの X 線は XPS の情報深さと同程度あるいはより深い層まで侵入しているものと思われる。実際どの程度まで X 線が侵入している可能性があるのかについて大まかに見積もるために、シミュレーション [16] を行なった結果を Fig.5 に示す。ここでは、シリコン基板 (表面粗さを 0.3nm と仮定) に Al-k 線 (波長 0.8339nm) が照射される際に励起される X 線の強度と、プローブ X 線の侵入深さの入射角度依存性を示したものである。これより、1.18° で最も X 線強度が強く、この時の X 線の侵入深さは 15.1nm である。つまり、最も X 線 (光電子) が放出される条件下での X 線侵入深さは XPS の分析深さより深そうである。筆者の行なった実験ジオメトリの値がすべて正しいとすると X 線の侵入深さは < 5nm になるが、試料表面と光軸のなす角度の精度以上に侵入深さの変化量が敏感な領域なので細かい議論はできないと思われる。ちなみに実験結果から考えると、入射角が 1° 以上と推定できる。

Table 1 Evaluation of the results to use low incidence angle XPS.

		Si2p		Cls		Ols	
		(99eV)	$\sqrt{B/P}$	(285eV)	$\sqrt{B/P}$	(531eV)	$\sqrt{B/P}$
Conventional	Peak	16588		6056		44445	
	Background	353	0.0011	6823	0.0136	5228	0.0016
TR-XPS	Peak	743		429		2842	
	Background	7	0.0036	61	0.0182	40	0.0022
		[cps]		[cps]		[cps]	

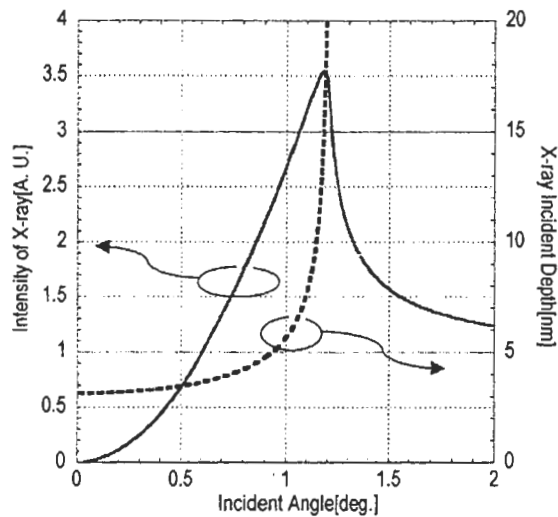


Fig.5 Simulation of most effective angle and X-ray incident depth for Al-k alpha to silicon.

市販のXPSに搭載されているマニピレータやモノクロメータをベースに斜入射XPSを検討する場合、プローブX線の発散角は二澤らの実験のように $\pm 0.5^\circ$ 程度と考えるのが妥当だと考える事ができ、最も効率よく光電子を放出すると思われる 1.18° という入射角で測定を行なった場合、X線は光電子の脱出深さより深くまで侵入する。このため市販のXPS装置をベースにした斜入射XPSによりバックグラウンドを完全に無くすというのはシリコン表面の分析という事に限定すれば不可能であると思われる。つまり、今回の実験結果は、バックグラウンドを下げるという観点から考えると十分な結果が得られているものの理想的な結果を得る事は、困難であると思われる。

また、 0.5° 入射で十分平行(発散角 $\pm 0.3^\circ$ 以下)なX線を用いたXPS装置でシリコン表面の自然酸化膜を分析する事ができれば、基板からのピーク成分が非常に小さくなり、サブオキサイド領域でのバックグラウンドが極端に低下するためにサブオキサイドの議論に新しい知見が得られる事が期待される。

5. まとめ

市販のXPS装置を用いた斜入射(全反射)XPSについて既報のモノクロメータを搭載したXPS装置をベースにした3つの方法を簡単に整理した。二澤らの用いた装置と飯島らの用いた装置は酷似した特徴を有しているが、田中の用いた装置は違

った性質を持つ事を示した。

田中の方法に習い、斜入射XPSを用いシリコンウエハの分析を行なった結果、飯島らの報告と同レベルまでバックグラウンドを下げる事が可能である事が判った。また斜入射X線の利用によりバックグラウンドが大きく低減するためにシリコン表面の自然酸化膜のような界面遷移層の評価には有効であると思われる。

斜入射XPSは、測定試料が平坦なものに限定される反面、平坦な試料であればバックグラウンドの大幅な低下が可能のため、真のスペクトル形状についての議論や、定量時のピーク面積定義などの際に非常に有効であると思われる。

6. 謝辞

本報を作成するにあたり、斜入射X線の振る舞いに関するプログラムを利用させて頂きました。この場を借りて、提供者の淡路直樹博士(富士通研究所)に感謝します。

[参考文献]

- [1] J. Kawai, S. Kawato, K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Matsushige, and Y. Kitajima, Appl. Phys. Lett. 67,1(1995)
- [2] M. J. Chester, T. Jack, Phys. Rev., B48, 17262(1993)
- [3] T. Jach, M. J. Chester, S. M. Thurgate, Rev. Sci. Instrum., 65, 339(1994)
- [4] 二澤宏司, 奥田和明, J. Surf. Anal. 1, 213 (1995)
- [5] Y. Iijima, T. Tazawa and N. Sonoda, 第57回応用物理学会学術講演会講演予稿, 638(1996)
- [6] Y. Iijima, K. Miyoshi and S. Saito, Surf. Interface Anal. 27, 25(1999)
- [7] 田中彰博, J. Surf. Anal. 7, A-6(2000)
- [8] L. G. Parratt : Phys. Rev. 95, 359(1954)
- [9] A. Iida, K. Sakurai, Y. Yoshinaga and Y. Gohshi, Nucl. Instrum. & Methods, A246, 736(1986)
- [10] 表和彦, J. Surf. Anal. 6, A-33(1999)
- [11] N. Awaji, Y. Sugita, S. Ohkubo, T. Nakanishi, K. Takasaki and S. Komiya, Jpn. J. Appl. Phys. 34, 1013(1995)
- [12] 名越正泰, 奥出進也, 小林克巳, J. Surf. Anal. 6, A-32(1999)
- [13] <http://www.technos.co.jp/>
- [14] G. Beamson, D. Briggs, S. F. Davis, I. W.

Fletcher, D. T. Clark, J. Howard, U. Gelius, B. Wannberg and P. Balzer, Surf. Interface Anal., 15, 541(1990)

[15] T. Shimono, M. Morita, Y. Muramatsu and M. Tsuji, Ultra Clean Tech.3(3), 4(1991)

[16] M. Kageyama, N. Tsuchiya and H. Kubota, Technical Proceedings SEMI Technology Symp., 2-43(1995)

[17] 淡路直樹 私信

査読者: 田中彰博(アルバックファイ), 二澤宏司(物質・材料研究機構 物質研究所), 飯島善時(日本電子)

田中 : 粗削りですが、斜入射XPSで報告された三つの方法を著者なりにまとめた考え方を述べていることと、著者自身の実験を加えて評価している点で、再現実験を用いた手法の評価論文と位置づけられると思います。実務的にXPSを利用している人には有益な報告と考えます。

原題は解説用ですが、論文として扱えるようにするために、タイトルを「斜入射X線励起光電子分光法の検出限界とバックグラウンド低減量に関する検討」とでもしてはいかががでしょうか？

著者 : 御指摘に従い訂正いたしました。実は、本著は当初解説文のつもりで書き始めたのですが、実験結果を加えてみたりしているうちに解説文の域を脱したようです。

田中 : バックグラウンドの生成については、X線光電子がある程度の深さから出現する限り必ず生ずるものだと思います。従って、査読者(田中)は固体の測定でなくすことは不可能だと考えております。表面一層だけの励起を行う可能性についても、著者の報告では3 nm程度の厚さは必ず励起されるようになっております(Fig.5)。一方著者は、この点について、「なくすことが可能かもしれない」という前提で議論をなさっているように読めたのですが、いかががでしょうか？

二澤 : 理想的な斜入射励起で測定を行ってもバックグラウンドを完全に無くすることは不可能です。光電子が固体表面から脱離する際の表面プラズモン励起による散乱を受けるため、バックグラウンドは必ず存在することになります。

著者 : バックグラウンドを完全に無くせるかどうかは正直判りません。二澤さんご指摘のように表面というものが存在する固体試料を用いる限り表面プラズモン損失は無視できないでしょうから完全にゼ

ロにはならない気がします。しかし、そういった厳密な議論をするためには、今回の実験装置は、理想的とは言えないと思います。理想的には十分平行なX線を照射できる機構とその入射角を精密に測定する機構と、精度の良いマニピュレータが必要になると思います。私的には理想的な系でどの程度までバックグラウンドを減らせるものか知りたいと思っています。そのためには、試料表面の制御も重要になると思いますが、あくまでも限界を知るというだけで、実用的かといわれると誰かが限界の測定(限りなくバックグラウンドを低下した実験)をやってくれば十分だと思っています。

田中 : Fig.5 はとても参考になるグラフですが、全反射蛍光X線分析のときに同じ様なグラフを沢山見た覚えがあります。それらと異なるところはどんな点だったのでしょうか。

著者 : 基本的に同じです。しかし通常的全反射蛍光X線分析では、X線源に *Mo* や *W* を用いておりそれらの波長に対する全反射条件を表示していると思います。たぶん、田中さんがご覧になったのはそれらのグラフじゃないのでしょうか？ 私が示したグラフはXPS用に *Al-k α* の場合のものを示しています。これは、光の波長や試料によって全反射条件も変わるためです。

二澤 : 小生らの実験では分光結晶に直接マスクをすることで開口面積を制限し、励起X線の発散角 ± 0.5 mm を実現していますが、これを平行X線とするには無理があると思います。また、「...プローブX線の発散角は二澤らの実験のように ± 0.5 度程度と考えるのが妥当な線で...」については、 ± 0.5 度は小生ら実験に用いた試料の臨界角を考慮して決めてあるため、全ての試料で本当に妥当かどうかは疑問です。

著者 : おっしゃる通り、商用の大きくても 650mm のローランド径(SCIENTA のXPSが最大)のモノクロメータを使って実用レベルの強度を保持して平行X線を作るのは無理だと考えています。もちろん私の実験も平行X線といえるレベルに無いと思っています。そういった意味も含めて、拙著内では、あえて全反射XPSという記述を避け「斜入射X線励起光電子分光法」という表現をあえて使いました。また ± 0.5 度については、市販のXPS装置にちょっと手を加えるレベルで保証でき、実用的なX線強度をえる事を考えると $\pm 0.3 \sim 0.5$ 度くらいが妥当なところじゃないかと思っています。

二澤 : 「試料表面に存在する不純物を高感度で分析する事が目的である場合、いずれの方法を採用しても同様の結果を得る事ができると思われる。」

とありますが、考え方によりますが必ずしもそうは言えません。臨界角では入射波と反射波の干渉による定在波で表面近傍の電場強度が理論上最大4倍になる効果(J.Kawai et al., Spectrochim Acta Part B 47(1992)983.) のため、表面に存在する不純物の感度が最大になるのは、Fig.6 にあるように臨界角付近での励起が最も有利となります。特に全反射蛍光X線による表面汚染の分析では常に入射角を気にしながら分析を行っていることから分かります。斜入射励起でバックグラウンドを下げるだけの目的かあるいは、臨界角付近での定在波の効果をも最大限利用するかで表面感度は異なる訳です。

著者：そこまで、考えが及んでおりませんでした、全くおっしゃる通りです。全反射蛍光X線でも汚染物質の汚染形態(均一分布, 点在, 内部への侵入など)の違いで強度比の入射角依存性等が大きく変わるというのも同様の事と考えていいんですね。また、ジオメトリをきちんと制御できる装置を用いて最も効率よく表面を励起する臨界角付近を用いる事ができれば検出限界も更に下げられる可能性が有りそうですね。この事を踏まえると飯島さんの実験で単なる S/B 比から期待される検出限界以上に感度が向上している事も納得できますね。ご指摘ありがとうございます。

飯島：表題ですが現在斜入射X線励起光電子分光とは誰も行っていません。多くの研究者は全反射X線光電子分光法(TRXPS)と言っています。表題を訂正してください。

著者：二澤さんのコメントに対するお応えで述べましたように、本実験ではプローブが、平行X線といえるものではない(不十分)という事と、全反射条件を満たすように入射角を調整する事も行なっていません(極力低角度で入射にする事と、高角度入射成分をカットしてみただけ)ので、全反射X線光電子分光法(TRXPS)というのは、おこがましいと考えております。全反射X線光電子分光法(TRXPS)という言葉を使えと言われたなら擬全反射X線光電子分光法としか言えないと思っています。少なくとも飯島さんの実験のように全反射条件を決められた後に測定した場合には、全反射X線光電子分光法(TRXPS)と言っても良いのではないのでしょうか？

飯島：要旨の個所で「ユーザーレベルで同様の実験を行なった事も報告されていないようである」とありますが、数件の報告例(論文, 学会発表)がすでにあります。全反射X線光電子分光法の研究は古くから行なわれており、特に河合らの実験時期とほ

ぼ同じ時期に行われたNISTのChesterらの実験は有名です。彼らは市販装置を改良して行なっています。参考文献注意して引用してください。

著者：M. J. Chesterらの実験については、存じませんでした。ご指摘ありがとうございます。本文中で引用するとともに概要を解説する一分を加えます。M. J. ChesterらがコンベンショナルX線源(Mg-K α)を用いて実験を行なっている点には驚かされました。

飯島：ユーザーレベルという表現は学術論文等におきまして不適切な表現と思われる。従いまして「実務者において前述の実験を行なった報告例が数は少ないが開始している。」等に訂正した方がよろしいです。

著者：田中さんから「論文でユーザーとメーカーを区別するのは良くない」との指摘を受けておりますので、記述を削除いたしました。

飯島：緒言におきまして「すれすれの角度で高平行度のX線を入射させると、X線は固体中に侵入する事無く全反射させる...」ですが通常臨界角以下で入射させた時、全反射現象が生じます。従いまして、この文書は不適切と言えます。訂正して下さい。更に、同様な表現箇所が数箇所あります。訂正してください。

著者：「すれすれの角度で」を「臨界角以下で」と訂正いたしました。

飯島：著者の実験データに関する記述におきまして、X線の試料表面に対する入射角度の記述がほとんど有りません。X線の全反射条件を用いた測定では入射角度は大変重要な因子です。必ず記述してください。もし角度が分からない場合はなぜ全反射条件を満たす事が言えるのか、たとえばバックグラウンドの低下等で示してください。

著者：本文中及び先の討論中にも記述しましたが、本実験の手順を考えていただくと判るのですがX線の入射角を正しく知る事は困難です(確認手段を有してないため)。しかし計算が正しければ、本文中に記述しましたように、プローブの分散は 0.3° ですから試料表面に平行な面から仰角 0.3° の間と考えられると思います。田中さんのやり方のいいところはX線の入射角を正確に測定する機構が無くてもマニピレータの指示角度の精度(誤差), 試料ホルダのマニピレータへの固定具合起因の誤差, 試料のホルダへの固定具合起因の誤差などをキャンセルできる事に有ると思います。

飯島：著者が行なったX線の侵入シミュレーションは以下の理由で不適切と言わざるを得ません。

全反射条件を満たす際、X線電場強度が半減する深さ、即ち濃度分布は $1/e$ になる深さは数 nm であるため、全反射光電子分光法では数 nm までの表面原子を電離すると考えられ、10nm 以上の深さから発生する光電子に由来するバックグラウンドはなくなるはずで、著者の表現はこの事に反論する事を言っています。

バックグラウンドは試料表面の平滑さによって異なります。特に全反射X線光電子分光法では僅かな表面荒れでもスペクトルバックグラウンドの低下を阻止します。著者はこの現象に関してなんら提言を行わず、ただシミュレーション結果をもとにバックグラウンドを議論しているに過ぎません。

著者：飯島さんのご指摘が、シミュレーションがおかしいといっているのか私の考察がおかしいといっているのか理解できません。まず先に述べましたように私の実験では入射角が正確に判りませんし、可動式シャッタで完全に高角度成分がカットされているかどうかも確認していません。シミュレーションは、測定条件(入射角)でどの程度敏感に侵入深さが変化するかを見積もる程度にしか考えていません。また平行X線を作るシャッタの開口度の許容範囲を大まかに考える目安だと思っています。私の主張は未だバックグラウンドが無くならない原因の一つに深い角度で入った成分が寄与している可能性も有るのではないかという程度のもので、二澤さんご指摘のように表面プラズモン損失に由来するバックグラウンドのも有るようなのでバックグラウンドは完全にはゼロにはならないと思っています。

また、飯島さんご指摘のように試料表面の荒れ等もバックグラウンドに寄与する事も判りますが、普通のウエハのく1 nm の荒れがどの程度バックグラウンドに影響するとお考えでしょうか？可能であれば教えていただきたいと思っています。