

氏名	佐々木 裕 次		
授与学位	工学博士		
学位授与年月日	平成3年3月28日		
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻		
学位論文題目	散乱蛍光X線の屈折現象を利用した新しい表面分析法		
指導教官	東北大学教授 広川吉之助		
論文審査委員	東北大学教授 広川吉之助	東北大学教授 早稻田嘉夫	
	東北大学教授 杉本 克久		

## 論文内容要旨

X線の屈折現象は、Bragg回折の補正項として考慮される程度で、今まで多くの場合無視されて取り扱われてきた。本研究は、このX線、特に蛍光X線の屈折現象を利用して、大気中で、非破壊的にあらゆる物質（絶縁物も可）を測定出来る。全く新しい表面分析法を提案することを目的とするものである。

表面の研究が今日の姿にまで発展したのは、真空技術、電子線、イオン線、光電子分光などの寄与するところが大きかった。つまり、これらの手法を用いて、良く規格化された表面を研究対象とし、特定の物理因子の表面への影響が研究されて来た。しかし、当然の流れとして、研究対象が理想的表面から（大気中または低真空での）実在表面へと移りつつある中で、大気中表面測定の研究だけがその流れに乗り損なっている。例えば、今話題のMOCVD（Metal Organic Chemical Vapour Deposition）なども次世代デバイスの実用的低真空薄膜生成法として有力視されているが、in-situ（その場）測定法が確立していない。

本研究で着目した現象は、蛍光X線の異方的強度分布である。一般に蛍光X線は、等法的に発生する。しかし、オプティカルフラットな基板付近から発生した蛍光X線には、極端な異方的強度分布が現われる。異方的強度分布は散乱X線（ここではトムスン散乱やコンプトン散乱は含まない）でも起こるが、両者とも屈折効果が関与していると考えられる。本研究では、蛍光X線の異方的強度分布を散乱蛍光X線の屈折現象として帰属し、この現象に関与する物理因子のすべてを、得られる情報とする新しい表面分析法—屈折蛍光X線法（Refracted X-ray Fluorescence: RXF）の有用性を示した。本論文は全編7章より成る。

第1章（序論）では、本論文の背景について述べている。

第2章（原理と実験方法）では、本論文の主要テーマであるX線の屈折、特に屈折率にかかわる物理的背景について説明している。実験方法では、本研究の特長を端的に表わしている特殊な測定配置について述べている。図1がその測定配置図である。図1では入射X線を全反射させているが、これは表面の感度を上げるためであり、蛍光X線をオプティカルフラットなサンプル基板すれすれから取り出し角強度分布を測定しているところにある。この蛍光X線の取り出し角強度分布 $I(\theta_t)$ がRXF法の全情報源となる。

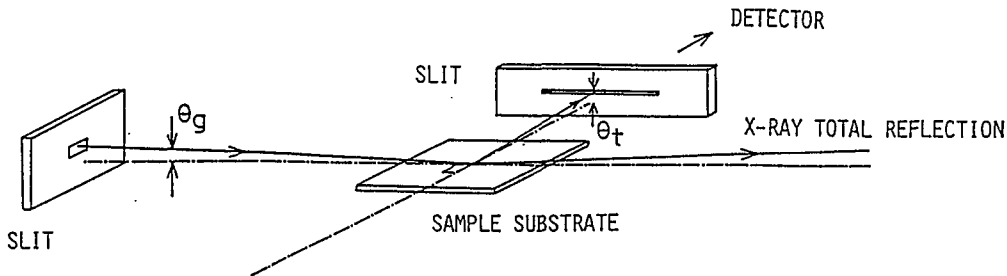


図1 屈折蛍光X線の測定配置図

第3章では、オプティカルフラットなサンプル基板上的薄膜から発生した蛍光X線の取り出し角強度分布 $I(\theta_t)$ の物理因子と考えられるすべての因子の依存性を実験で確認した。例えば、入射X線の入射角 $(\theta_g)$ 、蛍光X線の波長、表面ラフネス、基板の結晶性、基板上的薄膜の膜厚などである。その結果、 $I(\theta_t)$ は、入射X線の入射角 $(\theta_g)$ にはその絶対強度を別にして依存しないことが明らかとなった。つまり、入射X線は励起種としての役割のみを果たしていることが示された。また、入射X線の入射角 $(\theta_g)$ を変化させた結果、表面分析を高感度に行うためには、入射X線が効率良く集光できる場合には、入射X線をサンプル基板の法線方向から入射し、走査型RXFが可能となることも分かった。その他の因子においては、 $I(\theta_t)$ が蛍光X線の波長、表面ラフネスに強い依存性を示した。また、基板の結晶性には、 $I(\theta_t)$ はほとんど影響されず、予想されたコッセル線の測定も行ったのだが、予想以上に強度に強いものであった。参考までに、蛍光X線の波長に対する $I(\theta_t)$ 依存性を図2に示す。(a)は、Ti薄膜(5 Å)石英板からのTiK $\alpha$ 線の $I(\theta_t)$ である。(b)はCr薄膜(3 Å)石英板からのCrK $\alpha$ 線の $I(\theta_t)$ である。(c)はCo薄膜(2 Å)石英板からのCoK $\alpha$ 線の $I(\theta_t)$ である。第3章の実験結果より、図2の各 $I(\theta_t)$ にも存在する強度ピーク取り出し角 $(\theta_{max})$ は、以下の式で求められることが知られた。

$$\theta_{max} = k \lambda (\rho)^{1/2} \quad \text{①}$$

式①では、 $k$ は定数、 $\lambda$ は蛍光X線の波長、 $\rho$ は基板の(電子)の密度である。また、この章では、MBE(Molecular Beam Epitaxy)法で作成されたGaAs超薄膜からのGaK $\alpha$ 線及びAsK $\alpha$ 線の $I(\theta_t)$ を測定し、GaAs超薄膜自身からの(電子)密度に対応する $(\theta_{max})$ を確認することができた。これでRXF法は、超薄膜の(電子)密度を直接測定できることが明らかとなった。

第4章では、第3章の実験結果を踏まえて、オプティカルフラットなサンプル基板上的薄膜から発生した蛍光X線の取り出し角強度分布  $I(\theta t)$  の数式化を行った。考慮した物理因子は、蛍光X線の波長、基板の密度、薄膜自身の密度、基板の表面ラフネス、薄膜の表面ラフネス、薄膜の膜厚である。数式化された  $I(\theta t)$  を用いて、色々な基板の表面ラフネスや薄膜の膜厚を代入してシミュレートした。これによって、数式化された  $I(\theta t)$  の中のパラメータすべてが、 $I(\theta t)$  を情報源とするRFX法で得られる情報となることが良く分かった。 $I(\theta t)$  の極端な異方的強度分布のメカニズムとして、散乱蛍光X線の屈折効果の提案を本章で行ったが、この蛍光X線の異方的強度分布と類似の現象として考えられる、異常表面反射 (Anomalous Surface Reflection) にも触れ、そして入射X線の異常表面反射 (散乱) も測定することができた。

以上、RXF法をまとめると、蛍光X線の取り出し角強度分布  $I(\theta t)$  の  $(\theta_{max})$  の位置や  $I(\theta t)$  の形などがら、界面の帰属、ラフネスなどが情報として得られるという方法である。ここでいう界面の帰属が可能なのは、蛍光X線の屈折効果によってあらわれた  $I(\theta t)$  のピーク並びに  $(\theta_{max})$  が、界面の存在を示すものだからである。それは屈折効果は界面でのみ起こるためである。

第5章では、RXF法の応用例として7つの例を示した。RXF法を実際に解析手段として用いると以外な有効性が明らかとなった。

(1) アニーリングによる薄膜の形状変化と拡散現象の解析。Pb (1000 Å) と Cu (1000 Å) を石英板上に蒸着してアニーリングを施した。測定した蛍光X線は、各薄膜上に蒸着された Co (4 Å) からの CoK $\alpha$ 線である。実験結果では、蒸着後 (アニーリング前) の Pb 薄膜の密度は、バルクの時のそれよりかなた小さいことが分かった。また、アニーリング後は、密度がバルク時のものへと近づき、Pb 薄膜の表面ラフネスも変化し、(凹凸が小さくなった) た。Co (4 Å) のアニーリングによる各薄膜への拡散現象も考察し、条件付きで RXF法により Co 原子の拡散現象の解析が可能であることが示された。Cu 薄膜においても同様の結果が得られた。さらに、本章では、最近高精度化されてきた可視光レーザーを用いた非接触型の表面ラフネス測定法は、バルク基板の表面ラフネス測定ではその威力を発揮するが、薄膜となると、薄膜とそれ上へ付着した汚染物質との区別がつかず、真の薄膜の表面ラフネス測定が不可能であり、その測定に RXF法が最適であることが示された。

(2) 不連続薄膜の連続薄膜の識別。~数Åの厚さの薄膜は、連続薄膜ではなく不連続薄膜であることが、透過型電子顕微鏡などで確認されているが、この手法では測定できる物質 (原子番号が

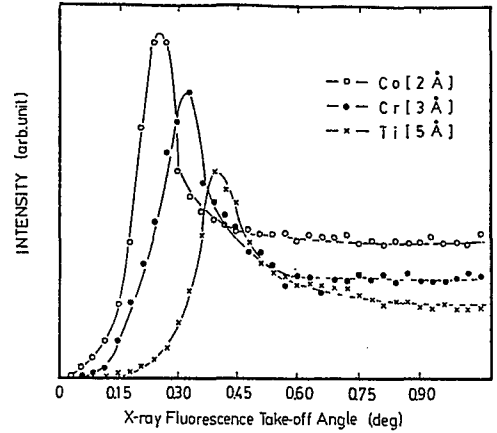


図2  $I(\theta t)$  の波長依存性  
(a) Ti 薄膜 (5 Å) / 石英板  
(b) Cr 薄膜 (3 Å) / 石英板  
(c) Co 薄膜 (2 Å) / 石英板

大きい) が限られており、大気中で測定する方法もなかった。その測定が RXF 法で可能であることを示した。不連続膜を空気/基板界面と空気/薄膜界面の共存状態として、また、連続膜を空気/薄膜界面のみ存在する場合として見た場合、RXF 法では、各界面に帰属するピークが  $I(\theta t)$  に現われる。例として、Mn 薄膜 (Si 基板上) を取り上げた。その結果、RXF 法で不連続薄膜と連続薄膜の識別が十分可能であることが示された。また、このことにより、RXF 法による、本要旨の冒頭でも触れた低真空下での薄膜成長過程のその場測定が可能であることを知られた。

- (4) 極微量な金属間の反応解析の可能性。RXF 法は薄膜の (電子) 密度を測定することができるので (1)でも利用した)、これを利用して、(電子) 密度が変化するような表面反応を測定できることを示した。実験の結果、基板が室温の状態でも金属間化合物が生成していることが分かった。本節の発想をもとにすれば、RXF 法で、金属-軽元素間、酸化物-金属間、そして酸化物間反応の解析に応用できることが示された。
- (4) 新しい蛍光 X 線の干渉現象の確認。本節は、直接、蛍光 X 線の屈折現象とは関係ないが、ある系 (多層膜など) では、屈折現象と重なって現れてくる可能性がある非常に興味ある現象が確認された。今まで、蛍光 X 線の干渉現象は、コッセル線以外には存在しないと思われていたが、蛍光 X 線にも Kiessig's Fringes があることを確認したのである。本節の干渉パターンの解析には、MEM (Maximum Entropy Method) 法を適用した。この現象を利用すれば、多層膜間の拡散現象の解析が可能であることが示された。
- (5) 新しい分光システムの提案。RXF 法では、式①の  $\lambda$  (蛍光 X 線の波長) も情報として利用できることを示した。RXF 法において、蛍光 X 線の検出器にエネルギー分散型の半導体検出器を利用した場合には、この情報は不要であるが、シンチレーションカウンターのよう分散能力のほとんどない検出器を利用する場合、本分光システムが有効となることを示した。
- (6) 新しい非破壊深さ分析の提案。蛍光 X 線の発光点が着目する界面より下にある場合に、RXF 法により深さ分析が可能となることを示した。Si 基板にインプラントされた元素 As, Zn, また元素がインプラトされた時に起こる基板表面のスパッタリング現象も RXF 法で評価できることも分かった。本節では、Grazing Incidence-RXF (GI-RXF) のという新しい深さ分析法の提案も行った。
- (7) 金属有機薄膜の解析。RXF 法は、絶縁物も測定できるという例。特に金属有機薄膜の場合、その配向性が問題になるが、その情報も RXF 法で得られることが分かった。例として、ステアリン酸鉛、フタロシアニン酸鉛を用いた。

第 6 章では、RXF 法の感度と定量性について考案した。感度的には既存の TRXF (Total Reflection X-ray Fluorescence) には及ばないことが分かった。そこで本節では、多くの有用な情報を持つ RXF 法と高感度な TRXF 法を併用した、RXF-TRXF 法 (装置配置は GI-RXF 法と同じ) の提案も行った。

第 7 章では、本論文を要約し、主要な結論 (RXF 法によって得られる情報) をまとめ、RXF 法の有効性を示すとともに、X 線の屈折現象の研究の方向性について述べた。

## 審 査 結 果 の 要 旨

蛍光X線の屈折現象を利用し、大気中または低真空中で非破壊かつ絶縁物を含む殆どの物質が測定できる新しい表面分析法（Refracted X-ray Fluorescence法：RXF法）を提案したもので全編7章よりなる。

第1章は、序論であり本研究の背景について述べている。

第2章では、X線の屈折現象、とくに屈折率に関わる物理的背景とそれを応用したRXF法、すなわち蛍光X線の取り出し角強度分布測定法の原理と、その実験方法について述べている。

第3章では、光学的に平滑な基板状の薄膜から発生した蛍光X線の取り出し角強度分布に係わる全ての物理的因子を実験的に確認している。これは固体の表面情報を得るのに重要な基礎的知見である。

第4章では、前章の結果を踏まえて工学的に平滑な基板状の薄膜から発生した蛍光X線の取り出し角強度分布の数式化をおこなっている。考慮した物理因子は蛍光X線の波長、基盤の密度、薄膜自身の密度、基板表面粗さ、薄膜表面粗さ、膜厚なてとであた、逆にこれらに関連した情報が蛍光X線の取り出し角強度分布測定により求め得ることを明らかにしている。

第5章では、RXF法の応用例として次の研究を行っている。

- (1) 焼鈍による金属薄膜の形状変化と拡散現象の解析
- (2) 不連続薄膜と連続の識別
- (3) 微量金属間の反応解析
- (4) 従来と異なった蛍光X線の干渉現象の確認
- (5) 新しい分光システムの提案
- (6) 非破壊深さ方向分析の提案
- (7) 金属有機薄膜の解析

第6章では、RXF法の定量性と感度について研究と、それに対する考察を行なっている。

第7章は総括であり、X線の屈折現象を利用した新しい固体表面分析法を提案し、さらにその応用性について実験的に確認したものであり、表面計測並びに金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。