

全反射軟X線蛍光分光による多層膜表面・界面の拡散層の研究

今園孝志¹, 柳原美広²

¹日本原子力研究所関西研究所光量子科学研究センター, ²東北大学多元物質科学研究所

Study of interdiffused layers in the surface and interfaces of multilayers by total-reflection soft-X-ray fluorescence spectroscopy

Takashi IMAZONO¹ and Mihiro YANAGIHARA²

¹Advanced Photon Research Center, Kansai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

1. はじめに

X線が全反射臨界角で入射する時、物質中へ浸入できる深さは制限される。この特性を蛍光X線分析に適用すると、半導体製造プロセスにおける表面汚染物質の評価等、試料表面における微量元素（一般に $Z = 16$ (S) 以上の元素）の定量分析が可能となる。このような計測法は全反射蛍光X線分析 [1,2] として知られ、X線光電子分光法 (XPS) やオージェ電子分光法 (AES) 等とともに表面分析法として広く用いられている。全反射蛍光X線分析は表面領域における物質の化学組成比に関する情報を与えてくれる。また、入射X線の入射角を走査することにより、試料表面だけでなく深さ方向に関する情報を非破壊的に得ることができる。XPS や AES も深さ方向分析は可能だが、光電子の脱出深さがX線に比べ短いためイオンエッチング等が必要となる（破壊測定）。このことは全反射蛍光X線分析がXPS や AES と大きく異なる点である。

軟X線蛍光分光法 (SXFS: soft-X-ray fluorescence spectroscopy) は、価電子帯電子が内殻正孔へ輻射遷移すること起因する軟X線蛍光 (SXF) を分光することによって物質の化学結合状態に関する知見を得ることができる計測法である。その研究対象は、金属から絶縁体、重元素から軽元素 (Be, B, C, N, O を含む) まで幅広い。通常の SXFS はバルクの評価法として一般に用いられている。しかし、全反射臨界角で励起軟X線を入射する場合、試料の表面近傍のみを励起することが可能となるため、表面構成物質の化学結合状態に関する研究にも有効であると考えられる。また、軟X線領域の全反射臨界角は硬X線領域のそれより広角であることから、全反射を利用した SXFS 測定において励起光の入射角を調整しやすいと言える。

磁氣的層間結合は、強磁性体/非磁性体の積層構造において強磁性体の磁化の向きが非磁性体を介して互いに平行または反平行に揃う相互作用である。これを積極的に利用した磁気ヘッド等の磁気デバイスが既に開発されている。とりわけ、Fe/Si 多層膜は薄い Si 層を介して強い磁氣的層間結合が出現する系として知られ、これまで多くの研究グループによって層間結合の媒介物質と結合発現メカニズムに関する研究報告がなされてきた [3-8]。しかし、Fe と Si

は多層膜界面で相互拡散しやすいため結合媒介物質を特定しにくく、結合発現メカニズムに関しても説得力のある解釈が得られていなかった。この問題を解決するためのポイントは Fe/Si 多層膜界面に形成された拡散層に関する知見を非破壊的に得ることである。この観点から、我々は通常の SXFS を用いて、強く層間結合した Fe (3.0 nm) /Si (1.3 nm) 多層膜 (Fe, Si 層厚ともに設計値) [9] の界面に関する詳細な研究を行った [10]。その結果、次のことを明らかにした。(1) 1.3 nm 厚であったアモルファス Si (*a*-Si) 層は、全て Fe との相互拡散によって強磁性金属 *a*-Fe₃Si 層 (0.5 nm 厚) に挟まれた非磁性絶縁体 *a*-FeSi₂ 層 (0.7 nm 厚) の構造に置き換わっている、(2) 結合媒介物質は *a*-FeSi₂ 層である、(3) 結合発現メカニズムは結合媒介物質である *a*-FeSi₂ のエネルギーギャップに起因する量子波の多重散乱による干渉効果で説明できる。なお、この研究により Fe/Si 多層膜中には SiO₂ 層も僅かながら存在していることも分かったが、その分布場所、すなわち、多層膜全体に一樣分布しているのか、あるいは表面付近のごく一部に局在しているのかまでを特定するには至らなかった。もし、多層膜全体に一樣分布するなら、励起光の入射角を変えても得られる SXF スペクトルには変化は現れないが、表面近傍に局在して分布するなら、斜入射励起ほど表面構成物質の化学結合状態を強く反映した情報を引き出すことができるので、得られる SXF スペクトルには SiO₂ のスペクトルが顕著に現れると期待される。

本研究において、この SiO₂ の分布場所を特定することが全反射軟X線蛍光分光法 (TR-SXFS: Total-Reflection SXFS) の開発の動機である。本稿では、臨界角から十分離れた入射角で励起する通常の SXFS の研究で得られた結果と明らかに異なる特徴について述べ、表面・界面分析法としての TR-SXFS の有用性を示す [11]。なお、本稿で述べる内容は、第一筆者が東北大学大学院博士課程在籍当時に行った研究の一部をまとめたものである。

2. 実験方法

本研究では、市販の Si 基板上に DC マグネトロンスパッタ装置を用いて製作した3種類の22周期 Fe (3.0 nm) /Si (*t*) 多層膜 (*t* = 1.0, 1.3, 1.5 nm) を用意した [9]。全ての

多層膜の Fe 層厚（設計値）は 3.0 nm である。製作した Fe/Si 多層膜は全て層間結合を示し、中でも Fe/Si (1.3 nm) 多層膜の結合強度は最も大きく、その値は約 2.4 erg/cm² である。なお、全ての多層膜の最上層は Fe である。

TR-SXF 測定は KEK PF BL-3B で行った。このビームラインには 23.8 m ドラゴン型分光器が設置されている。励起エネルギーは 155 eV で、この時のエネルギー分解幅は約 1.3 eV と見積もった。このビームラインでは高分解能を達成できるが、拡散層から得られる軟 X 線蛍光強度が極めて微弱であると予想されることから、本研究では入射光の分解能をある程度犠牲にする代わりに、光量を稼ぐことを選択した。ただし、このことは、励起エネルギーを吸収スペクトルの構造に合わせて細かく変えていくラマン散乱測定とは異なり、励起状態が緩和し波数の情報を失った後に放出される SXF を測定するような場合には、価電子帯の SXF スペクトルを分解能よく取得できればよいことを主な理由としている。SXFS 測定には、平面結像型軟 X 線発光分光計 [12] を用いた。この軟 X 線発光分光計は、曲率半径 5.6 m、刻線密度 1200 本/mm のブレード型不平等間隔溝回折格子（日立製作所, 001-0437）と入射スリット（幅 0.1 mm）、及び空間分解幅 60 μm の二次元検出器（Quantar 社, 3391A）により構成されており、エネルギー分解幅は 100 eV で約 0.4 eV である。また、入射スリット、回折格子及び検出器が光学基準台に固定されているため光軸調整や分光計の波長較正等を行い易く、また極めてコンパクトな設計となっている。同時に 4 つの試料を搭載できる試料マガジンが取り付けられた高精度コンピュータにより、試料の入射角を含む位置の微調整が可能となっている。さらに、付設のロードロックチェンバーにより、真空を破らずに迅速に試料交換も行うことができる。

エネルギー 155 eV における Fe の複素屈折率の実部は 0.972 である [13] ので、全反射臨界面角 θ_c はスネルの法則から $\theta_c = 13.7^\circ$ 、この時の励起光の侵入深さは約 4 nm と見積もられる。励起光の入射角は試料表面から測って $\theta = 14^\circ$ と 30° を選んだ。前者は臨界面角励起であり、探査深度は多層膜 1 周期分にも満たない。後者は通常励起であり、探査深度は Fe と Si に対してそれぞれ 16 nm, 23 nm 程度と評価され、少なくとも多層膜の約 5 周期分を励起可能である。なお、どちらの入射角でも Si 基板からの SXF は無視できる。

Fe/Si 多層膜界面に相互拡散により生成した Fe-Si 化合物層の膜厚を見積もるために次の 2 つの仮定を置いた。(1) Si 原子の化学結合状態によらず励起光は等率で吸収される、(2) SXF 強度は Fe-Si 化合物中の Si 原子の密度に比例する。もし、Fe-Si 化合物の SXF スペクトルが Si 原子密度で規格化されるなら、得られるスペクトル強度は各 Fe-Si 化合物の膜厚に比例する。 $\theta = 30^\circ$ の場合、このようなモデルは周期的な多層構造の膜厚を表すには極めて有効であるが、 $\theta = 14^\circ$ の場合、このモデルから得られる膜厚は表面から約 4 nm 以内の局所的構造を表している。

3. 実験結果

入射角 $\theta = 14^\circ$ （実線）及び 30° （点線）に対する各 Fe/Si 多層膜からの Si $L_{2,3}$ SXF スペクトルを Fig. 1 に示す。全ての SXF スペクトルは 89.5 eV にある主ピークの強度で規格化されている。各多層膜試料からの SXF スペクトルは入射角 θ に対して強く依存しているのが分かる。 $\theta = 14^\circ$ の SXF スペクトルには Si 層厚 t に対して 94 eV 近傍に系統的な変化が顕著に現れている。 $\theta = 14^\circ$ に比べると小さいが、 $\theta = 30^\circ$ の SXF スペクトルにも同様の変化がみられる。そこで、特に θ 依存性が強く現れている Fe/Si (1.0 nm) 多層膜に関して $\theta = 14^\circ$ と 30° で得られた SXF スペクトル間の差をとり、SiO₂ のスペクトルと比較したものを Fig. 2 に示す。細線はスペクトル間の残差を、太線は SiO₂ の SXF スペクトルをそれぞれ表している。これらのスペクトルの 94.5 eV にあるピークがよく一致していることから、 $\theta = 14^\circ$ で得られる多層膜試料からの SXF スペクトルにおいて顕著に現れる 94 eV 付近の構造は SiO₂ に起因していることを強く示唆している。また、SXF スペクトルが各多層膜試料で異なっているのは、励起光が少なくとも各試料の最上 Si 層に到達する深さ程度の表面近傍のみに SiO₂ 層が局在分布していると定性的に解釈することができる、すなわち、最上 Si 層の Si あるいはシリサイドが各多層膜試料でそれぞれ異なっているのに対して、SiO₂ の含有量は各試料で等しい。

これに関する定量的な議論はカーブフィッティングによる解析が有効である [10]。Fig. 1 に示した各多層膜試料の SXF スペクトルは、Fig. 3 に示した *a*-Si のそれと全く異なる形状をしている。これは多層膜界面において Fe 層

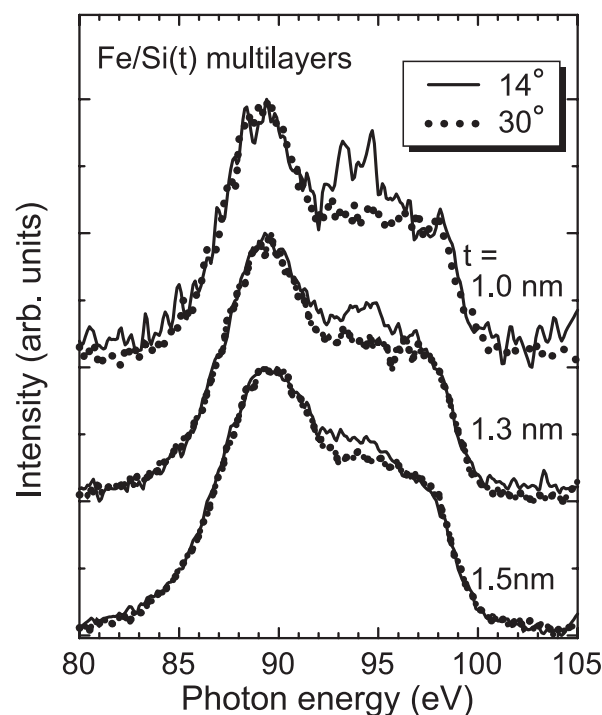


Figure 1 Measured Si $L_{2,3}$ SXF spectra of Fe/Si (t) multilayers for $\theta = 14^\circ$ (solid line) and 30° (dotted line).

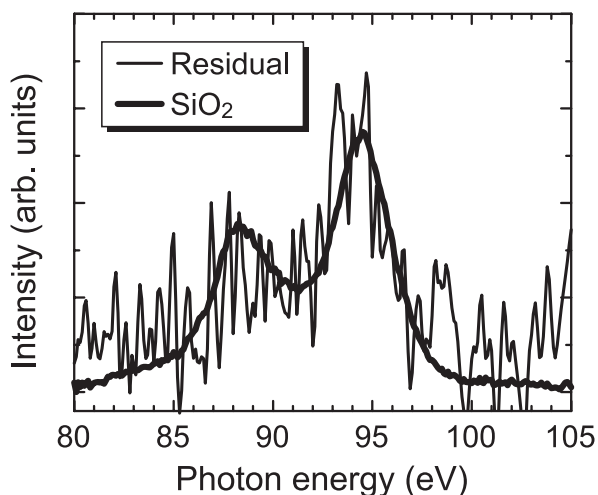


Figure 2 Difference between the Si $L_{2,3}$ SXF spectra for $\theta = 14^\circ$ and 30° of the Fe/Si (1.0 nm) multilayer. The bold line shows that of SiO_2 for comparison.

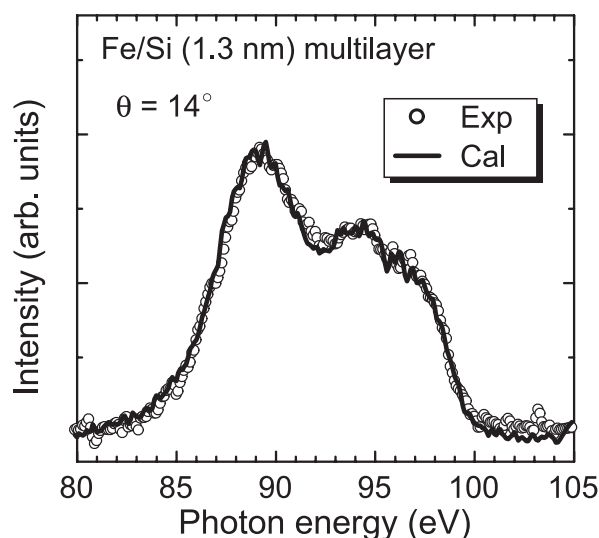


Figure 4 Result of curve-fitting analysis for the spectrum of the Fe/Si (1.3 nm) multilayer for $\theta = 14^\circ$.

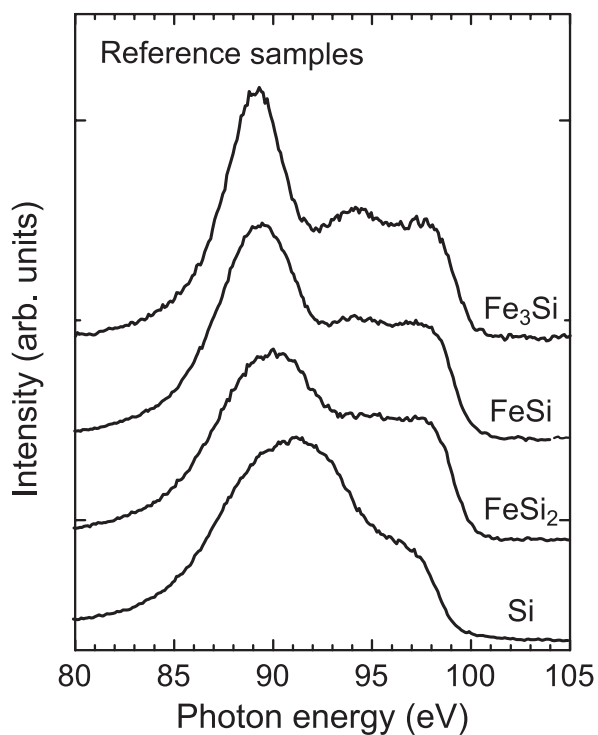


Figure 3 Si $L_{2,3}$ SXF spectra of α - Fe_3Si , FeSi, FeSi_2 , and Si single-layer reference samples.

と Si 層の相互拡散により Fe-Si 化合物が形成されていることを示しており、その候補としては室温で安定な Fe_3Si , FeSi 及び FeSi_2 が最も有力である [14]。したがって、Fe/Si 多層膜の SXF スペクトルはそれらのスペクトルの重ね合わせとして観測されるはずである。我々は、アモルファス Fe-Si 化合物の SXF スペクトルを用いて多層膜試料のスペクトルを再現することができること、及びカーブフィッティングには結晶性 Fe-Si 化合物の SXF スペクトルよりアモルファス化合物の SXF スペクトルを用いた方がフィッティングの一致度が良いことをこれまでの研究で確認している [10]。カーブフィッティングに用いた $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ 単

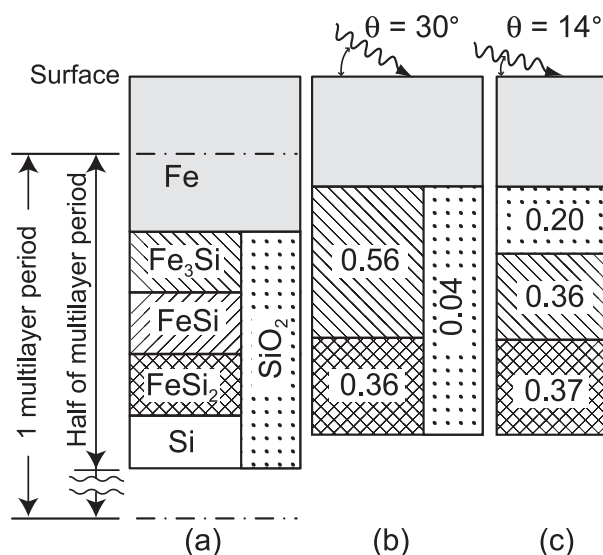


Figure 5 Schematic diagram of the interdiffusion model (a) and the interdiffused layers resulting from the normal excitation (b) and the total reflection (c). Every diagram shows the upper half of the multilayer period. The hatchings correspond to the respective silicides.

層膜 (Fe_3Si ($x = 0.25$), FeSi ($x = 0.50$), FeSi_2 ($x = 0.67$), Si ($x = 1.00$)) の SXF スペクトルを Fig. 3 に示す。これらの $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ 単層膜は多層膜試料の作製に用いた同じ装置を使って作製した。なお、カーブフィッティングの例として、 $\theta = 14^\circ$ で得られた Fe/Si (1.3 nm) 多層膜の SXF スペクトルに対するカーブフィッティングの結果を Fig. 4 に示す。フィッティング結果はよく一致しているのが分かる。そこで、Fig. 5 (a) に示すように、Fe 層に近いほど Fe リッチなシリサイドが、Si 層に近いほど Si リッチなシリサイドが形成されているような拡散層モデルを仮定し、これと、 $\theta = 30^\circ$ 及び 14° のフィッティング結果から評価した Fe/Si (1.3 nm) 多層膜に対する各シリサイドの膜厚 (表面から数えて第 1 周期目の上半分) を Table 1 に示す (Fig. 5

Table 1. Thickness of the interdiffused layers estimated for the Fe/Si (1.3 nm) multilayer for $\theta = 14^\circ$ and 30° in nm.

θ	Fe ₃ Si	FeSi	FeSi ₂	Si	SiO ₂
30°	0.56	0.0	0.36	0.0	0.04
14°	0.33	0.0	0.37	0.0	0.20

(b), (c) にもそれぞれ示してある)。まず, $\theta = 30^\circ$ の場合, FeSi と Si の膜厚は無視でき, Fe₃Si 及び FeSi₂ が支配的であることから, 上で述べたように反強磁性結合の媒介物質は FeSi₂ 層であると結論付けることができる。また, SiO₂ も無視できるくらい微量だが, 明らかに存在しているのが分かる。しかしながら, この場合 SiO₂ の分布場所を特定できないので, Fig. 5(b) では拡散層全体に一樣分布しているとした。一方, $\theta = 14^\circ$ の場合, $\theta = 30^\circ$ と較べて FeSi, FeSi₂ 及び Si 層厚には大きな違いは見られないが, Fe₃Si と SiO₂ 層厚が著しく異なっているのが分かる。すなわち, SiO₂ 層厚は無視できるくらい小さな膜厚から 0.2 nm に著しく増加し, 一方, Fe₃Si 層厚は 0.56 nm からおよそ半分の 0.33 nm に減少する。 $\theta = 14^\circ$ の時の励起光の探查深度は多層膜試料表面から測って約 4 nm であるため評価膜厚は表面から約 4 nm の範囲内について表しており(厳密な議論をするには多層膜界面における多重散乱や光吸収等を詳細に取り扱わなければならないが, 本研究では簡単のためにそれらを考慮していない), Fig. 5 (a) に示した多層膜半周期程度の深さにある拡散層が実質的に励起されたと言える。このことから, SiO₂ 層は最上 Fe 層の隣の Fe₃Si 層の酸化によって生成したと推測することができる。なお, Fe₃Si 層の酸化は, FeSi₂ 層厚が入射角に依らずほぼ一定であることから, 多層膜試料が成膜後大気中に暴露された時に表面から始まり, FeSi₂ 層に到達する前に止まったと考えられる。これと同様の傾向が他の多層膜試料 ($t = 1.0, 1.5$ nm) に対しても観測された。また, 多層膜表面をイオンエッチングすると酸化による Si 2p のピークシフトが観測されないことを XPS 解析によって確認しており, 本研究における SiO₂ の分布場所に関する結果を支持している。このことは, 本研究で採用した Fig. 5 の拡散層モデルの妥当性を示している。当然のことながら, 最上層の Fe 層もまた酸化していると考えられるが, このことは, Si 同様, Fe の SXF スペクトル (50 eV 近傍) を観測することによって確認することができる。なお, 拡散によりいくつかの Si 原子が最上 Fe 層を通り多層膜表面で酸化した可能性も十分あるが, FeSi₂ 層厚は変化せずに Fe₃Si 層厚の減少という事実だけからはこのことについて説明するのは難しい。

通常の SXFS の場合, 界面の研究には試料が等価な界面を多数もつような多層膜構造にする必要があるが, このことが逆に表面近傍に関する情報を得にくくさせている。一方, TR-SXFS は多層構造を必要とせず, 試料表面から

深さ数 nm の範囲に関する知見を得ることが可能な上, Be, B, C, N, O 等の軽元素の化学結合状態評価も可能であることから, TR-SXFS は表面・界面分析法として極めて有用な計測法であるといえる。

4. まとめ

Fe/Si 多層膜中に SiO₂ が僅かに含まれることは, 臨界角から十分離れた入射角で励起する通常の SXFS によるこれまでの研究で分かっていたが, その分布場所までを特定するには至っていなかった。そこで, 本研究では TR-SXFS を適用することにより次のことを明らかにした。(1) SiO₂ は多層膜の表面から約 4 nm の範囲内に局在分布している, (2) 最上 Fe 層に最も近い Fe₃Si 層の酸化が SiO₂ 層の起源であり, その結果として Fe₃Si 層厚が減少する。これらのことから, TR-SXFS は試料表面から深さ数 nm の範囲にある物質の化学結合状態を非破壊的に評価するための計測法として極めて有用であることが確かめられた。

謝辞

全反射軟 X 線発光分光測定の実行に当たり, 宮田登博士(現・宮城県産業技術総合センター)のご協力を頂いた。また, 北上修助教授(東北大学多元物質科学研究所)には試料の提供と貴重な助言を頂いた。ここに深く感謝いたします。本研究は PAC 承認の課題研究(2001G021)として実施されたものである。また, 本研究の一部は三菱財団自然科学研究助成によって行われた。

引用文献

- [1] Y. Yoneda and T. Horiuchi, *Rev. Sci. Instrum.* **42**, 1069 (1971).
- [2] H. Schwenke and J. Knoth, *Nucl. Instrum. Methods* **193**, 239 (1982).
- [3] S. Toscano, B. Briner, H. Hopster, and M. Landolt, *J. Magn. Magn. Mater.* **114**, L6 (1992).
- [4] E. E. Fullerton, J. E. Mattson, S. R. Lee, C. H. Sowers, Y. Y. Huang, G. Felcher, S. D. Bader, and F. T. Parker, *J. Magn. Magn. Mater.* **117**, L301 (1992).
- [5] K. Inomata, K. Yusu, and Y. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1863 (1995).
- [6] Chaiken, R. P. Michel, and M. A. Wall, *Phys. Rev. B* **53**, 5518 (1996).
- [7] J. J. de Vries, J. Kohlhepp, F. J. A. den Broeder, R. Coehoorn, R. Jungblut, A. Reinders, and W. J. M. de Jonge, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3023 (1997).
- [8] Y. Endo, O. Kitakami, and Y. Shimada, *J. Magn. Soc. Jpn.* **21**, 541 (1997).
- [9] Y. Endo, O. Kitakami, and Y. Shimada, *Phys. Rev. B* **59**, 4279 (1999).
- [10] T. Imazono, Y. Hirayama, S. Ichikura, O. Kitakami, M. Yanagihara, and M. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**,

4327 (2004).

- [11] T. Imazono, Y. Hirayama, S. Ichikura, O. Kitakami, M. Yanagihara, and M. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 4334 (2004).
- [12] M. Yanagihara, Y. Goto, N. Miyata, and M. Furudate, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1595 (1995).
- [13] B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis, *At. Data & Nucl. Data Tables* **54**, 181 (1993).
- [14] T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, and H. Baker, *Am. Soc. Met.* **2**, 1108 (1986).

(2004年9月13日原稿受付)

著者紹介

今園孝志 Takashi IMAZONO



日本原子力研究所関西研究所光量子科学研究センター 博士研究員

〒619-0215 京都府相楽郡木津町梅美台8-1

TEL: 0774-71-3372

FAX: 0774-71-3316

e-mail: imazono@apr.jaeri.go.jp

略歴：2003年東北大学工学研究科博士課程修了，同年日本原子力研究所関西研究所光量子科学研究センター博士研究員。博士（工学）。

最近の研究：1-2 keV 領域で機能する軟X線偏光素子の開発と評価研究。

柳原美広 Mihiro YANAGIHARA

東北大学多元物質科学研究所 教授

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1

TEL: 022-217-5376

FAX: 022-217-5379

e-mail: m.yanagi@tagen.tohoku.ac.jp

略歴：1982年高エネルギー物理学研究所非常勤講師，1984年東京都立大学理学部物理学科助手，1987年東北大学科学計測研究所助手，1994年同助教授を経て2004年より現職。理学博士。

最近の研究：多層膜素子を基礎にした軟X線光学の基礎技術の開発とそれらの軟X線分光学，顕微分光学への応用。