

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3629520号
(P3629520)

(45) 発行日 平成17年3月16日(2005.3.16)

(24) 登録日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int. Cl.⁷

F I

G 2 1 K 1/06
G 0 1 N 23/223
G 2 1 K 5/02

G 2 1 K 1/06 B
G 2 1 K 1/06 M
G 0 1 N 23/223
G 2 1 K 5/02 X

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-58660 (P2002-58660)	(73) 特許権者	000250351 理学電機工業株式会社 大阪府高槻市赤大路町14番8号
(22) 出願日	平成14年3月5日(2002.3.5)	(74) 代理人	100087941 弁理士 杉本 修司
(65) 公開番号	特開2003-255090 (P2003-255090A)	(74) 代理人	100086793 弁理士 野田 雅士
(43) 公開日	平成15年9月10日(2003.9.10)	(74) 代理人	100112829 弁理士 堤 健郎
審査請求日	平成14年12月6日(2002.12.6)	(72) 発明者	堂井 真 大阪府高槻市赤大路町14番8号 理学電機工業株式会社内
		(72) 発明者	山田 隆 大阪府高槻市赤大路町14番8号 理学電機工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 X線分光素子およびそれを用いた蛍光X線分析装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

反射層とスペーサ層からなる層対を基板上に多数積層して構成されたX線分光素子であって、

所定の周期長を有する複数の層対からなる多層膜を2つ備え、

基板側の第1多層膜で反射されるX線のうち所望のエネルギーのX線が、入射面側の第2多層膜で反射されるX線と干渉して除去されるように、第2多層膜における前記所定の周期長および/または層対を構成する物質が第1多層膜と異なっているととも、第2多層膜における層対数が設定されているX線分光素子。

【請求項2】

請求項1において、

前記第2多層膜における反射層の物質およびスペーサ層の物質が第1多層膜と同じであるX線分光素子。

【請求項3】

請求項1または2のX線分光素子で分光された1次X線を試料に照射するX線照射手段と

試料から発生する蛍光X線の強度を測定する検出手段とを備えた蛍光X線分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反射層とスペーサ層からなる層対を基板上に多数積層して構成されたX線分光素子およびそれで分光された1次X線を試料に照射する蛍光X線分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば、Si（シリコン）ウエハを試料としてその上の微量な付着物を検出するために、試料に微小な入射角で1次X線を照射して全反射蛍光X線分析を行う場合、十分な強度の蛍光X線を発生させかつバックグラウンドを抑制するため、試料に照射する1次X線は、高強度で適切に単色化されたものが望ましい。このような場合に、W（タングステン）をターゲットとするX線管から発生するX線を、 W/B_4C （反射層：タングステン/スペーサ層：炭化ホウ素）の多層膜X線分光素子で分光し、単色化されたW-L線（9670 eV）を1次X線として利用することがある。

10

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、 W/B_4C のX線分光素子では、単色化（分解能）が不十分で、分析を行う上で妨害線となるW-L線（8396 eV）までも1次X線に含まれてしまい、十分に正確な分析ができない。かといって、分解能を高めるために、同じX線分光素子を2枚用いて、つまり、1枚で分光したX線をさらにもう1枚で分光すると、分光によるW-L線（主反射線）の強度の減衰が大きくなってしまう。このように、主反射線の強度を十分に保持しつつ弊害となるX線を十分に除去することができないという問題は、蛍光X線分析において1次X線の単色化に用いる場合に限らず、従来の多層膜X線分光素子が本質的に抱

20

【0004】

本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、主反射線の強度を十分に保持しつつ弊害となるX線を十分に除去することができるX線分光素子およびそれで分光された1次X線を試料に照射する蛍光X線分析装置を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明のX線分光素子は、反射層とスペーサ層からなる層対を基板上に多数積層して構成されたX線分光素子であって、所定の周期長を有する複数の層対からなる多層膜を2つ備え、基板側の第1多層膜で反射されるX線のうち所望のエネルギーのX線が、入射面側の第2多層膜で反射されるX線と干渉して除去されるように、第2多層膜における前記所定の周期長および/または層対を構成する物質が第1多層膜と異なっているとともに、第2多層膜における層対数が設定されている。

30

【0006】

本発明のX線分光素子では、主反射線を強く反射する第1多層膜の上に、適切に反射特性の異なる第2多層膜が設けられるので、両多層膜での反射X線の干渉効果により、特定のエネルギーのX線を著しく減衰させて除去（消滅）できる。特に、第2多層膜の層対数を変えることにより、第2多層膜での反射X線の振幅を調整することができるので、第1多層膜での反射X線のうち特定のエネルギーのX線を効果的に除去できる。しかも、全体としては単一のX線分光素子であり、同じX線分光素子を2枚用いた従来の場合のように分光が2回行われるわけではないので、主反射線の強度の減衰が大きくなることもない。したがって、主反射線の強度を十分に保持しつつ弊害となるX線を十分に除去することができる。ここで、X線分光素子の製作の容易のためには、第2多層膜における反射層の物質およびスペーサ層の物質が第1多層膜と同じであることが好ましい。また、本発明のX線分光素子は、蛍光X線分析において、X線源から発生するX線を分光して、試料に照射する1次X線とするために好適に用いられる。

40

【0007】

本発明の蛍光X線分析装置は、前記本発明のX線分光素子で分光された1次X線を試料に照射するX線照射手段と、試料から発生する蛍光X線の強度を測定する検出手段とを備え、前記本発明のX線分光素子と同様の作用効果を有する。

50

【 0 0 0 8 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明の一実施形態の蛍光 X 線分析装置を図面にしたがって説明する。この装置は、図 2 に示すように、1 次 X 線 5 を試料 1 の表面に対して例えば 0 . 1 度程度の微小な入射角（図においては誇張して表す）で照射させる全反射蛍光 X 線分析装置であって、X 線分光素子 4 で分光された 1 次 X 線 5 を、試料台 1 0 に載置された Si ウエハなどの試料 1 に照射する X 線照射手段 6 と、試料 1 から発生する蛍光 X 線 7 の強度を測定する検出手段である SSD 8 とを備えている。ただし、本発明の蛍光 X 線分析装置は、全反射蛍光 X 線分析装置に限定されない。X 線照射手段 6 は、ここでは固有 X 線として W - L 線を含む X 線 2 を発生する X 線源 3、すなわち W のターゲットから X 線 2 を発生する X 線管 3 と、その X 線管 3 から発生する X 線 2 を分光する X 線分光素子 4 とを有する。

10

【 0 0 0 9 】

この X 線分光素子 4 は、単独でも本発明の一実施形態をなすもので、本発明の X 線分光素子には種々の用途、構成が考えられるが、2 つの代表的な用途、構成のものを、以下に第 1、第 2 の実施形態の X 線分光素子として説明する。

【 0 0 1 0 】

第 1 実施形態の X 線分光素子 4 は、蛍光 X 線分析において、X 線管 3 から発生する X 線 2 を分光して、W - L 線を試料 1 に照射する 1 次 X 線 5 とするために用いられ、図 1 に示すように、反射層 4 a とスペーサ層 4 b からなる層対を Si 基板 4 c 上に多数積層して構成された X 線分光素子 4 であって、所定の周期長 d を有する複数の層対からなる多層膜 4 e を 2 つ備えており、まず、基板 4 c 側の第 1 多層膜 4 e 1 では、W - L 線をブラッグ反射するように、1 層対 4 a、4 b の厚さである周期長 d 1 および入射角（入射角については第 2 多層膜 4 e 2 と共通）が設定されている。そして、第 1 多層膜 4 e 1 で反射される X 線のうち分析を行う上で妨害線となる W - L 線が、入射面 4 f 側の第 2 多層膜 4 e 2 で反射される X 線と干渉して除去されるように、第 2 多層膜 4 e 2 における前記所定の周期長 d 2 が第 1 多層膜 4 e 1 における周期長 d 1 と異なっていると同時に、第 2 多層膜 4 e 2 における層対数が設定されている。

20

【 0 0 1 1 】

この実施形態では、X 線分光素子 4 の製作の容易のため、第 2 多層膜 4 e 2 における反射層 4 a の物質およびスペーサ層 4 b の物質が第 1 多層膜 4 e 1 と同じで、反射層 4 a の物質が W、スペーサ層 4 b の物質が B₄C であるが、各層の物質については本発明では特に限定されない。また、反射層 4 a とスペーサ層 4 b との膜厚比も、特に限定されない。形状については、図では平板型として示しているが、湾曲型でもよい。なお、湾曲型の場合、1 つの多層膜（深さ方向に周期長および層対の物質が一定の多層膜）において、湾曲方向に異なる部分でも同じエネルギーの X 線を反射するように、湾曲方向に沿って周期長 d を変化させることは、周知技術であり、本発明にこの周知技術を適用してもよい。

30

【 0 0 1 2 】

さて、Si 基板の W / B₄C の多層膜 X 線分光素子について、本発明の X 線分光素子で第 2 多層膜の層対数 N₂ を 2 ~ 6 としたものと、第 1 多層膜のみからなる従来の X 線分光素子とで、1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 e V の連続 X 線を分光したときの反射率をシミュレーション計算して比較した結果を図 3 ~ 7 に示す。実線が本発明の X 線分光素子の反射率で、破線が従来の X 線分光素子の反射率である。ここで、W - L 線をブラッグ反射するように、第 1 多層膜は、周期長 2 1 の層対を 1 5 0 積層したものであり、X 線分光素子への入射角は、いずれも 1 . 7 6 度である。第 2 多層膜の周期長は、第 1 多層膜の周期長 2 1 の 0 . 8 倍の 1 6 . 8 とした。

40

【 0 0 1 3 】

これによると、第 2 多層膜の層対数 N₂ が 2 ~ 6 のいずれであっても、本実施形態で主反射線である W - L 線（9 6 7 0 e V）の反射率は、従来の X 線分光素子と同程度に保持されるが、N₂ = 2 とした場合には、本実施形態で妨害線となる W - L 線（8 3 9 6 e V）の付近で反射率が従来よりも著しく小さくなることが分かる。したがって、第 1 実施

50

形態の X 線分光素子 4 における第 2 多層膜 4 e 2 の層対数 N_2 としては、2 が適切である。

【 0 0 1 4 】

そこで、第 2 多層膜の層対数 N_2 を 2 とし、第 2 多層膜の周期長 d_2 を第 1 多層膜の周期長 $d_1 = 21$ に対して変化させたときに、反射率が従来よりも著しく小さくなるエネルギー位置、すなわち除去（カット）できる X 線エネルギー位置について、図 3 ~ 7 と同様にシミュレーション計算して得た結果を図 8 に示す。これによると、第 2 多層膜の周期長 d_2 を、第 1 多層膜の周期長 d_1 の 0.8 倍の 16.8 としたときに、本実施形態で妨害線となる W - L 線（8396 eV）がカットされることが分かる。したがって、第 1 実施形態の X 線分光素子 4 における第 2 多層膜 4 e 2 の周期長 d_2 としては、16.8 が適切である。

10

【 0 0 1 5 】

さらに、第 2 多層膜の層対数 N_2 を 2、周期長 d_2 を 16.8 とし、第 1 多層膜の層対数 N_1 を変化させたときの、W - L 線の反射強度の W - L 線の反射強度に対する比を、同様にシミュレーション計算した結果を図 9 に示す。層対数 150 における下側のプロットは、第 2 多層膜のない、つまり従来 of X 線分光素子における値である。これによると、第 1 実施形態の X 線分光素子 4 における第 1 多層膜 4 e 1 の層対数 N_1 としては、強度比が従来値よりも十分に大きくなるように、50 以上が好ましく、150 で十分と考えられる。

【 0 0 1 6 】

以上のような検討結果から、第 1 多層膜 4 e 1 の周期長 $d_1 = 21$ 、層対数 $N_1 = 150$ 、第 2 多層膜 4 e 2 の周期長 $d_2 = 16.8$ 、層対数 $N_2 = 2$ の W / B₄ C の X 線分光素子を第 1 実施形態の X 線分光素子 4 として作製した。一方、比較のため、第 2 多層膜 4 e 2 のないものを従来 of X 線分光素子として用意した。

20

【 0 0 1 7 】

そして、図 2 の全反射蛍光 X 線分析装置を用いて、ターゲットが W である X 線管 3 から発生する X 線 2 を、それぞれの X 線分光素子で分光して、分光された W - L 線を 1 次 X 線 5 として、Si ウエハである試料 1 に入射角 θ を変えて（0.07 ~ 0.13 度）照射し、試料 1 から発生する W - L 線 7 と W - L 線 7 の強度を SSD 8 で測定した。図 10 に、それぞれの X 線分光素子による W - L 線の W - L 線に対する強度比と、入射角 θ との関係を示す。実線が第 1 実施形態の X 線分光素子による強度比で、破線が従来 of X 線分光素子による強度比である。強度比 0 は、W - L 線のピークが観測されなかったことを示す。これによると、第 1 実施形態の X 線分光素子 4 では、妨害線 W - L 線の主反射線 W - L 線に対する強度比が、従来に比べ 1 桁以上下がり、妨害線 W - L 線が実質的に消滅して除去されたことが分かる。

30

【 0 0 1 8 】

以上のように、第 1 実施形態の X 線分光素子 4 では、主反射線である W - L 線を強く反射する第 1 多層膜 4 e 1 の上に、適切に反射特性の異なる第 2 多層膜 4 e 2 が設けられるので、両多層膜 4 e 1、4 e 2 での反射 X 線の干渉効果により、妨害線となる W - L 線を著しく減衰させて除去（消滅）できる。しかも、全体としては単一の X 線分光素子 4 であり、同じ X 線分光素子を 2 枚用いた従来 of 場合のように分光が 2 回行われるわけではないので、主反射線である W - L 線の強度の減衰が大きくなることもない。したがって、主反射線である W - L 線の強度を十分に保持しつつ妨害線となる W - L 線を十分に除去することができる。第 1 実施形態の X 線分光素子で分光された 1 次 X 線を試料に照射する図 2 の実施形態 of 蛍光 X 線分析装置も、同様の作用効果を有する。

40

【 0 0 1 9 】

次に、第 2 実施形態 of X 線分光素子 4 について説明する。第 2 実施形態 of X 線分光素子 4 も、蛍光 X 線分析において、X 線管 3 から発生する X 線 2 を分光して、W - L 線を試料 1 に照射する 1 次 X 線 5 とするために用いられ、図 1 に示すように、反射層 4 a とスペーサ層 4 b からなる層対を Si 基板 4 c 上に多数積層して構成された X 線分光素子 4 であ

50

って、所定の周期長 d を有する複数の層対からなる多層膜 4 e を 2 つ備えており、まず、基板 4 c 側の第 1 多層膜 4 e 1 では、 $W - L$ 線をブラッグ反射するように、1 層対 4 a, 4 b の厚さである周期長 d_1 および入射角（入射角については第 2 多層膜 4 e 2 と共通）が、第 1 実施形態の X 線分光素子と同じ値に設定されている。

【0020】

そして、第 1 多層膜 4 e 1 で反射される X 線のうち分析を行う上で妨害線となる $W - L$ 線が、入射面 4 f 側の第 2 多層膜 4 e 2 で反射される X 線と干渉して除去されるように、第 2 多層膜 4 e 2 における反射層 4 a の物質が Ni（ニッケル）で、第 1 多層膜 4 e 1 における反射層 4 a の物質 W と異なるとともに、第 2 多層膜 4 e 2 における層対数が設定されている。ここで、スペーサ層 4 b の物質は、いずれの多層膜 4 e 1, 4 e 2 においても B_4C である。また、第 2 多層膜 4 e 2 における前記所定の周期長 d_2 も第 1 多層膜 4 e 1 の周期長 d_1 と同じで、 $d_2 = d_1 = 21$ である。その他の構成については、第 2 多層膜 4 e 2 における層対数 N_2 を除き、第 1 実施形態の X 線分光素子と同様で、第 1 多層膜 4 e 1 の層対数 N_1 も 150 とする。

10

【0021】

さて、以上のような構成で第 2 多層膜の層対数 N_2 を 1 ~ 6 とした本発明の X 線分光素子と、第 1 多層膜のみからなる従来の X 線分光素子とで、図 3 ~ 7 と同様に、1000 ~ 2000 eV の連続 X 線を分光したときの反射率をシミュレーション計算して比較した結果を図 11 ~ 16 に示す。実線が本発明の X 線分光素子の反射率で、破線が従来の X 線分光素子の反射率である。

20

【0022】

これによると、第 2 多層膜の層対数 N_2 が 1 ~ 6 のいずれであっても、本実施形態で主反射線である $W - L$ 線（9670 eV）の反射率は、従来の X 線分光素子と同程度に保持されるが、 $N_2 = 4$ とした場合には、本実施形態で妨害線となる $W - L$ 線（8396 eV）の付近で反射率が従来よりも著しく小さくなることが分かる。したがって、第 2 実施形態の X 線分光素子 4 における第 2 多層膜 4 e 2 の層対数 N_2 としては、4 が適切である。

【0023】

第 2 実施形態の X 線分光素子 4 においても、主反射線である $W - L$ 線を強く反射する第 1 多層膜 4 e 1 の上に、適切に反射特性の異なる第 2 多層膜 4 e 2 が設けられるので、両多層膜 4 e 1, 4 e 2 での反射 X 線の干渉効果により、妨害線となる $W - L$ 線を著しく減衰させて除去（消滅）できる。しかも、全体としては単一の X 線分光素子 4 であり、同じ X 線分光素子を 2 枚用いた従来の場合のように分光が 2 回行われるわけではないので、主反射線である $W - L$ 線の強度の減衰が大きくなることもない。したがって、主反射線である $W - L$ 線の強度を十分に保持しつつ妨害線となる $W - L$ 線を十分に除去することができる。

30

【0024】

また、両多層膜において層対の構成物質が同じで周期長が異なる場合（第 1 実施形態を含む）の図 3 ~ 7 と、層対の構成物質が異なり周期長が同じ場合（第 2 実施形態を含む）の図 11 ~ 16 とを対比すると分かるように、第 2 実施形態の X 線分光素子 4 においては、主反射線 $W - L$ 線に対して妨害線 $W - L$ 線の反対側、つまりここでは主反射線 $W - L$ 線よりも高エネルギー側で、従来よりも分解能が低下する（反射率が高くなる）、ということがない。第 2 実施形態の X 線分光素子で分光された 1 次 X 線を試料に照射する図 2 の実施形態の蛍光 X 線分析装置も、同様の作用効果を有する。

40

【0025】

なお、本発明においては、第 2 多層膜において、層対の構成物質を第 1 多層膜と異なるようにするにあたり、反射層かスペーサ層のいずれか一方の物質が第 1 多層膜と異なるようにしてもよいし、反射層の物質とスペーサ層の物質の両方が第 1 多層膜と異なるようにしてもよい。さらに、層対の構成物質か周期長のいずれか一方が第 1 多層膜と異なるようにしてもよいし、層対の構成物質と周期長の両方が第 1 多層膜と異なるようにしてもよい。

50

【 0 0 2 6 】

【 発明の効果 】

以上詳細に説明したように、本発明のX線分光素子では、主反射線を強く反射する第1多層膜の上に、適切に反射特性の異なる第2多層膜が設けられるので、両多層膜での反射X線の干渉効果により、特定のエネルギーのX線を著しく減衰させて除去（消滅）できる。特に、図3～7や図11～16を用いて検討したように、第2多層膜の層対数を変えることにより、第2多層膜での反射X線の振幅を調整することができるので、第1多層膜での反射X線のうち特定のエネルギーのX線を効果的に除去できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の第1、第2実施形態であるX線分光素子を示す図である。

10

【 図 2 】 同X線分光素子を用いた本発明の一実施形態である全反射蛍光X線装置を示す図である。

【 図 3 】 本発明のX線分光素子で第2多層膜の層対数 N_2 を2としたものと、従来のX線分光素子とについて、連続X線を分光したときの反射率をシミュレーション計算して比較した一例を示す図である。

【 図 4 】 本発明のX線分光素子で第2多層膜の層対数 N_2 を3として、図3と同様に比較した一例を示す図である。

【 図 5 】 本発明のX線分光素子で第2多層膜の層対数 N_2 を4として、図3と同様に比較した一例を示す図である。

【 図 6 】 本発明のX線分光素子で第2多層膜の層対数 N_2 を5として、図3と同様に比較した一例を示す図である。

20

【 図 7 】 本発明のX線分光素子で第2多層膜の層対数 N_2 を6として、図3と同様に比較した一例を示す図である。

【 図 8 】 本発明のX線分光素子で第2多層膜の層対数 N_2 を2として、第2多層膜の周期長 d_2 を第1多層膜の周期長 d_1 に対して変化させたときの、カットできるX線エネルギー位置を、シミュレーション計算した結果を示す図である。

【 図 9 】 同X線分光素子で、周期長を $1/6 \sim 8$ として、第1多層膜の層対数 N_1 を変化させたときの、W-L線の反射強度のW-L線の反射強度に対する比を、シミュレーション計算した結果を示す図である。

【 図 1 0 】 第1実施形態のX線分光素子と従来のX線分光素子とについて、それぞれで分光した1次X線によるW-L線測定強度のW-L線測定強度に対する比と1次X線の入射角との関係を示す図である。

30

【 図 1 1 】 図3～7とは別の構成の本発明のX線分光素子で第2多層膜の層対数 N_2 を1としたものと、従来のX線分光素子とについて、連続X線を分光したときの反射率をシミュレーション計算して比較した一例を示す図である。

【 図 1 2 】 同X線分光素子で第2多層膜の層対数 N_2 を2として、図11と同様に比較した一例を示す図である。

【 図 1 3 】 同X線分光素子で第2多層膜の層対数 N_2 を3として、図11と同様に比較した一例を示す図である。

【 図 1 4 】 同X線分光素子で第2多層膜の層対数 N_2 を4として、図11と同様に比較した一例を示す図である。

40

【 図 1 5 】 同X線分光素子で第2多層膜の層対数 N_2 を5として、図11と同様に比較した一例を示す図である。

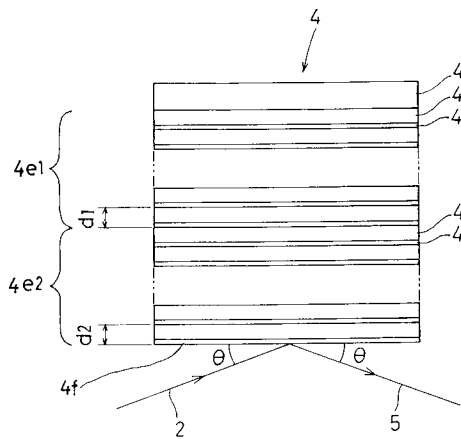
【 図 1 6 】 同X線分光素子で第2多層膜の層対数 N_2 を6として、図11と同様に比較した一例を示す図である。

【 符号の説明 】

1 ... 試料、2 ... X線源から発生するX線、3 ... X線源（X線管）、4 ... X線分光素子、4 a ... 反射層、4 b ... スペーサ層、4 c ... 基板、4 e 1 ... 第1多層膜、4 e 2 ... 第2多層膜、4 f ... 入射面、5 ... 1次X線、6 ... X線照射手段、7 ... 試料から発生する蛍光X線、8 ... 検出手段、d ... 周期長。

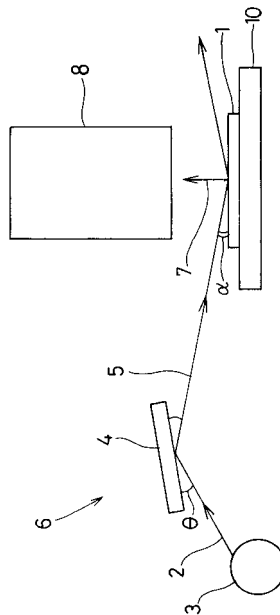
50

【 図 1 】

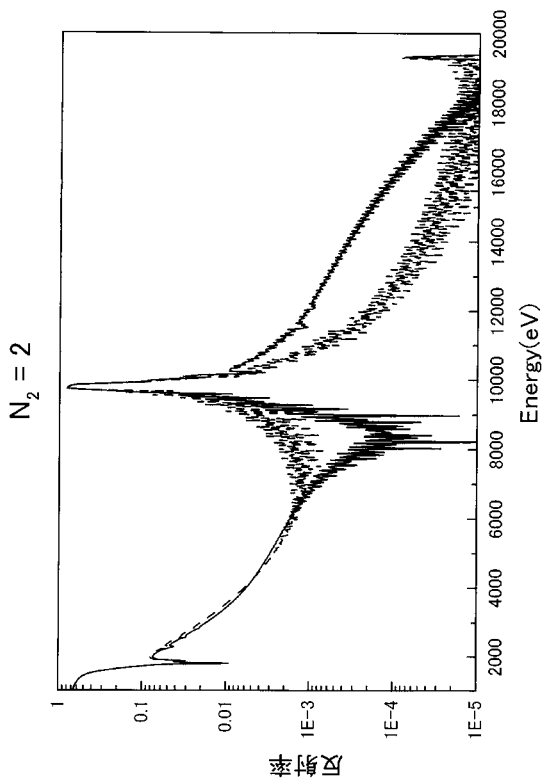


- 2 : X線源から発生するX線
- 4 : X線分光素子
- 4 a : 反射層
- 4 b : スペース層
- 4 c : 基板
- 4 e 1 : 第1多層膜
- 4 e 2 : 第2多層膜
- 4 f : 入射面
- 5 : 1次X線
- d : 周期長

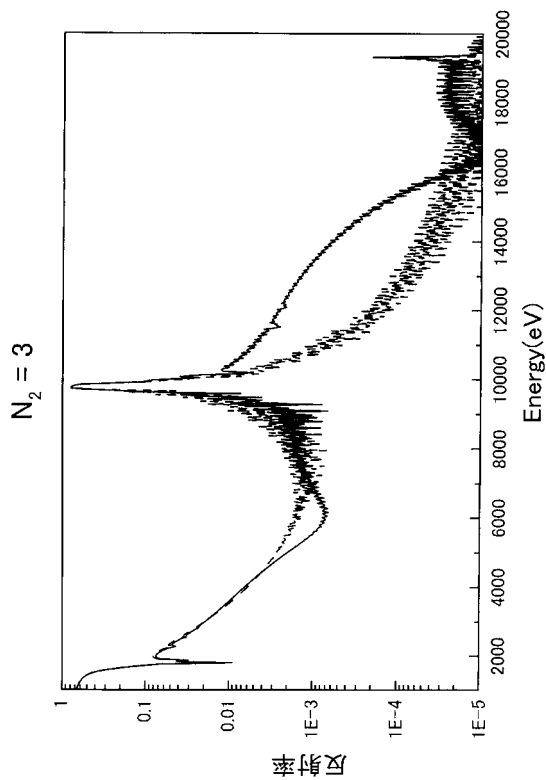
【 図 2 】



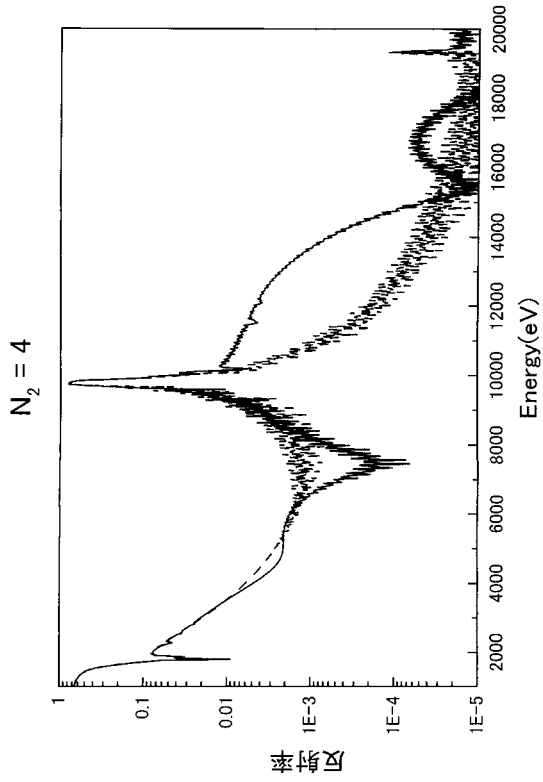
【 図 3 】



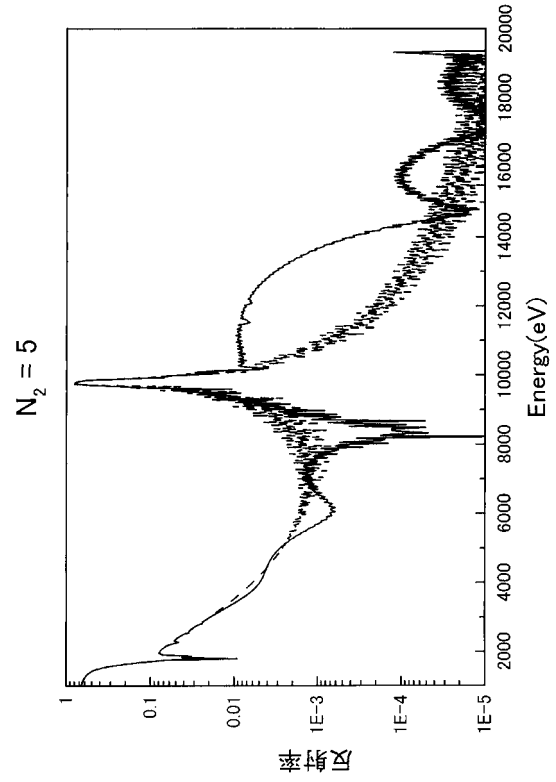
【 図 4 】



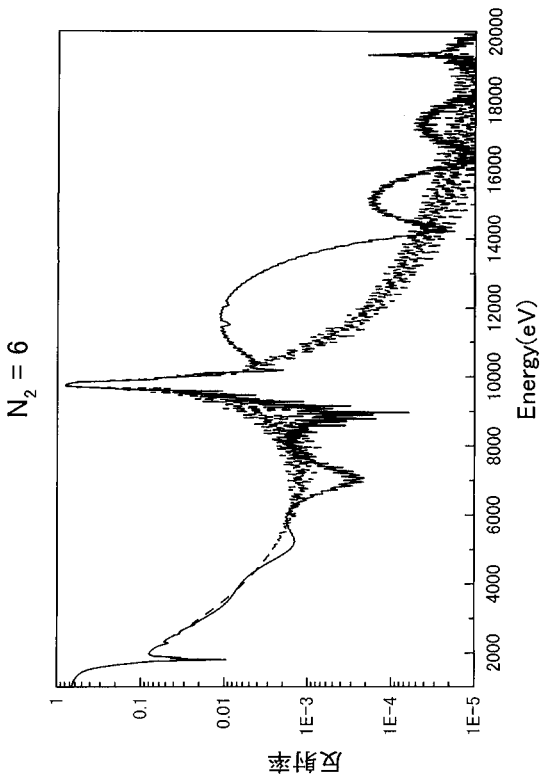
【 図 5 】



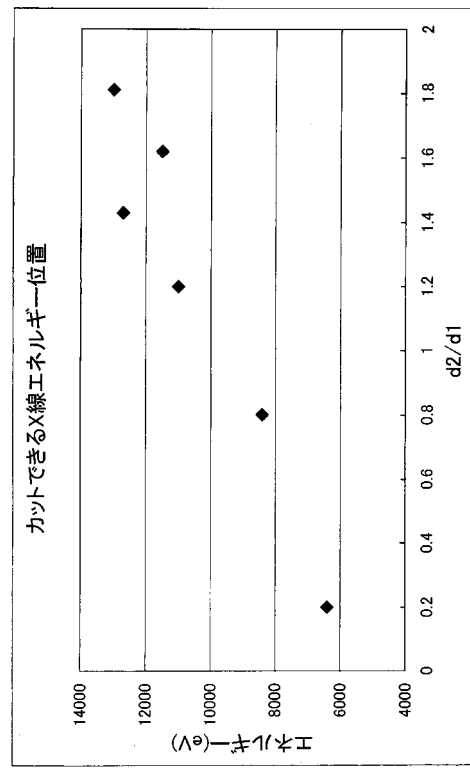
【 図 6 】



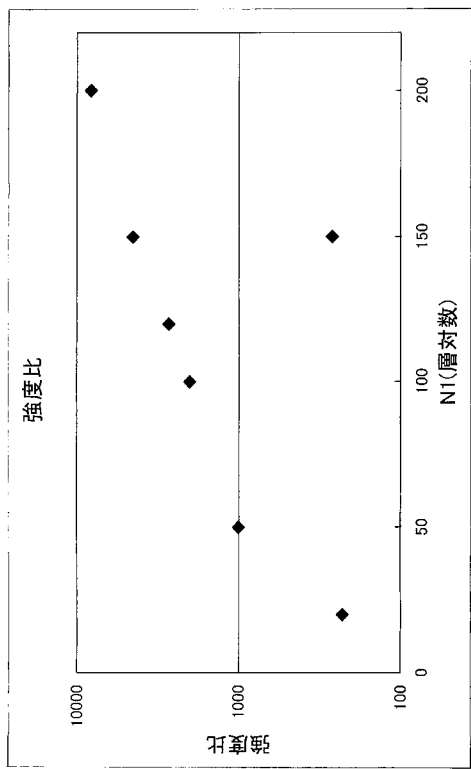
【 図 7 】



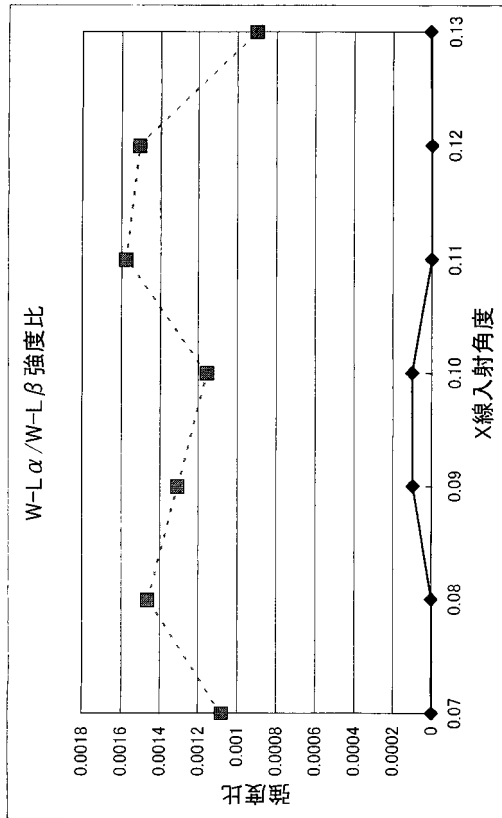
【 図 8 】



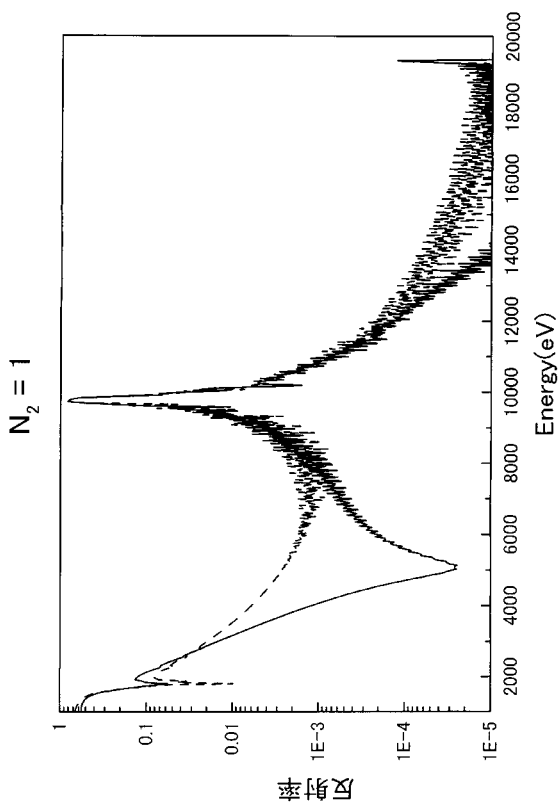
【 図 9 】



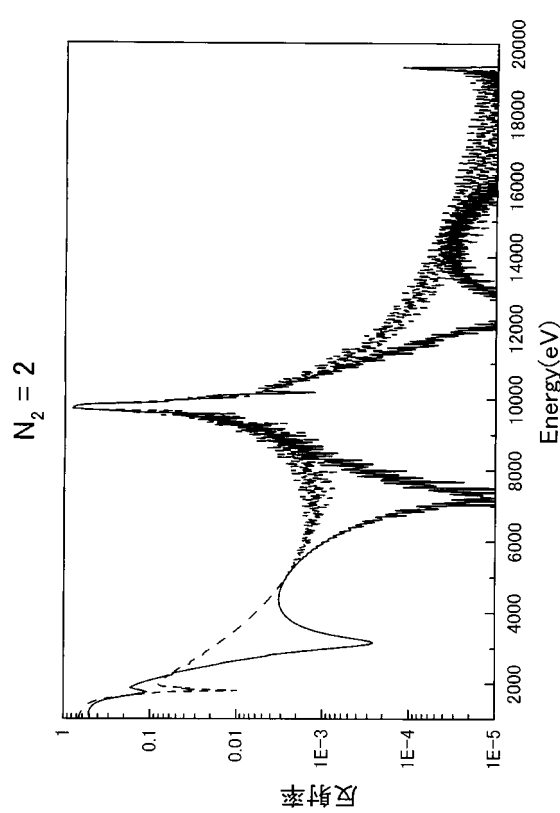
【 図 10 】



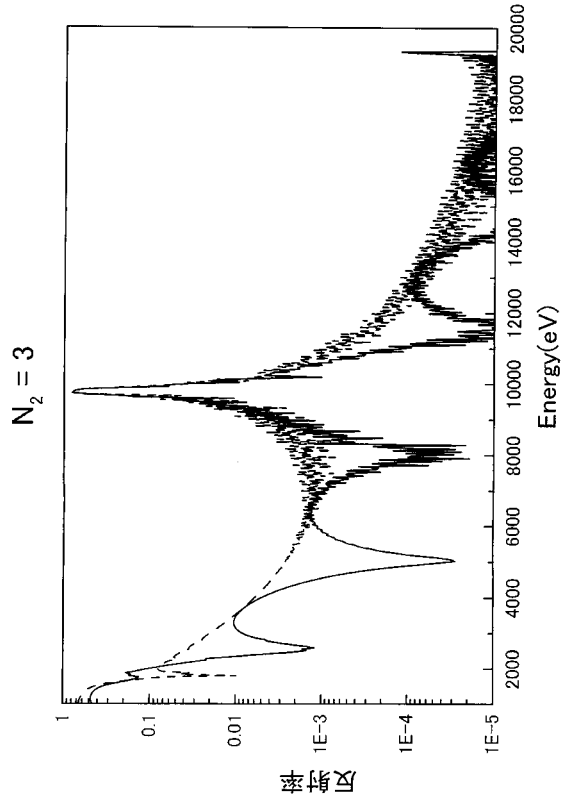
【 図 11 】



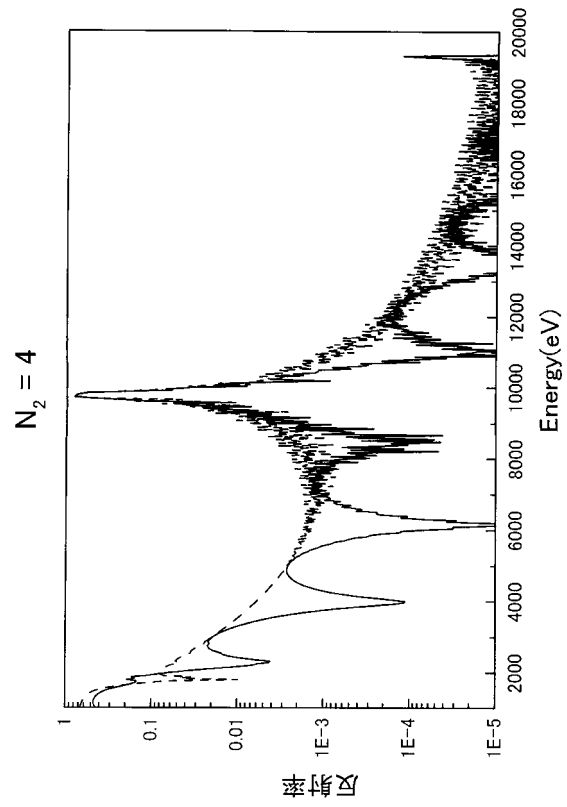
【 図 12 】



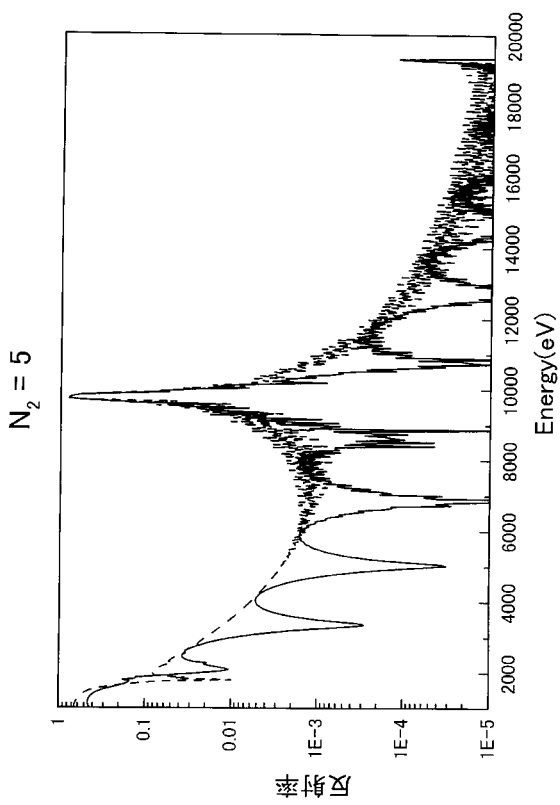
【 図 1 3 】



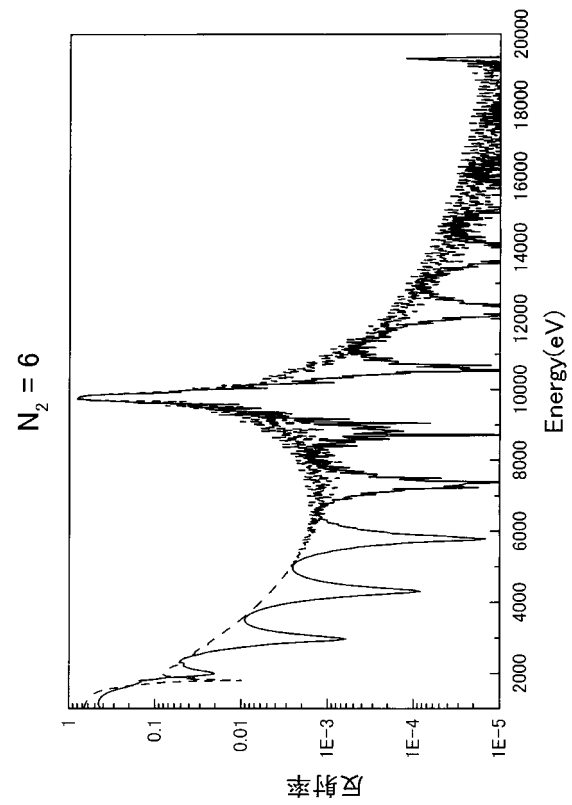
【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



フロントページの続き

審査官 中塚 直樹

- (56)参考文献 特開昭62-226525(JP,A)
特開平09-236696(JP,A)
特開平11-023796(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
G21K 1/06
G01N 23/223