

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年1月2日(02.01.2020)



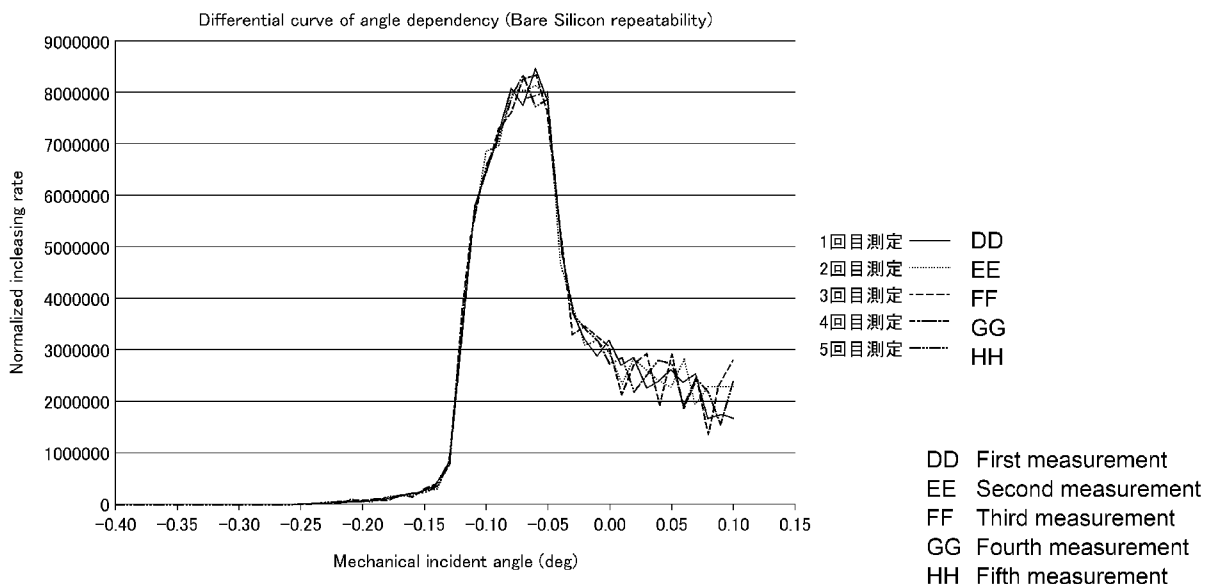
(10) 国際公開番号

WO 2020/003675 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 23/223 (2006.01) *G01N 23/20* (2018.01)
G01B 15/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/014524
- (22) 国際出願日: 2019年4月1日(01.04.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-122155 2018年6月27日(27.06.2018) JP
- (71) 出願人: 株式会社リガク (RIGAKU CORPORATION) [JP/JP]; 〒1968666 東京都昭島市松原町3丁目9番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 河野 浩 (KONO, Hiroshi); 〒5691146 大阪府高槻市赤大路町14番8号 株式会社リガク 大阪工場内 Osaka (JP). 村上 智 (MURAKAMI, Satoshi); 〒5691146 大阪府高槻市赤大路町14番8号 株式会社リガク 大阪工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はるか国際特許事務所 (HARUKA PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒1020085 東京都千代田区六番町3六番町SKビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,

(54) Title: TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS DEVICE AND MEASURING METHOD

(54) 発明の名称: 全反射蛍光X線分析装置及び測定方法



(57) Abstract: The present invention enables realizing, at low costs and in a simplified manner: a method for measuring the density and the thickness of a measurement sample; and a total reflection X-ray fluorescence analysis device for measuring the density and the thickness of a measurement sample. This total reflection X-ray fluorescence analysis device comprises: an X-ray source which emits a monochromatic primary X-ray while changing the incident angle with respect to the surface of a measurement sample in a range covering the total reflection critical angle of the measurement sample; a detector for

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

measuring the intensity of a resultant fluorescent X-ray generated from the measurement sample; and a computation unit that acquires a differential curve by differentiating, with respect to the incident angle, the relation between the fluorescent X-ray intensity and the incident angle, that acquires the total reflection critical angle from the differential curve, and that, on the basis of the total reflection critical angle and the wavelength of the primary X-ray, computes the density and/or the thickness of the measurement sample.

(57) 要約：測定試料の密度や膜厚の測定方法及び測定試料の密度や膜厚を測定する全反射蛍光X線分析装置を、低コストかつ簡便に実現できるようにする。全反射蛍光X線分析装置であって、測定試料の全反射臨界角度を跨いで、前記測定試料の表面に対する入射角度を変えながら単色化した1次X線を照射するX線源と、前記測定試料から発生した蛍光X線の強度を測定する検出器と、前記蛍光X線の強度と前記入射角度との関係を、前記入射角度について微分することによって微分曲線を取得し、該微分曲線から前記全反射臨界角度を取得し、さらに、前記全反射臨界角度と前記1次X線の波長とに基づいて前記測定試料の密度及びまたは膜厚を算出する演算部と、を有する。

明 細 書

発明の名称：全反射蛍光X線分析装置及び測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、全反射蛍光X線分析装置及び測定方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子デバイスの性能と歩留りを向上させるために、薄膜の製造プロセスの管理基準が厳格化されている。例えば、薄膜の製造プロセスにおいて、主に膜厚というパラメータが管理されている。従来、膜厚は、蛍光X線分析法やX線反射率法(XRR:X-Ray Reflectometry)を用いて測定されていた。具体的には、蛍光X線分析法は、蛍光X線の測定強度から求めた付着量（単位面積あたりの質量）と、文献値または他の方法（例えばX線反射率法）で求めた密度と、に基づいて膜厚を算出する方法である（下記特許文献1参照）。また、X線反射率法は、1次X線を全反射臨界角度近傍で測定試料に照射し、反射X線の干渉による減衰等に基づいて、表面ラフネス、密度及び膜厚等を算出する方法である（下記特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2000-131248号公報

特許文献2：特開平10-318737号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来、蛍光X線分析法を用いて膜厚を算出する場合、付着量を密度で除算している。密度は、文献又は他の方法で得られた情報であり、実際の測定試料から求めた密度でない。そのため、計算された膜厚は誤差を含む。また、X線反射率法は、測定膜厚範囲には制限がある。

[0005] また、蛍光X線分析法とX線反射率法を組み合わせる実施できる複合装置も知られている。しかし、複合装置は、機械的構造が複雑でありコストが高

い。

[0006] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、測定試料の密度や膜厚の測定方法及び測定試料の密度や膜厚を測定する全反射蛍光X線分析装置を、低コストかつ簡便に実現できるようにすることである。

課題を解決するための手段

[0007] 請求項1に記載の全反射蛍光X線分析装置は、測定試料の全反射臨界角度を跨いで、前記測定試料の表面に対する入射角度を変えながら単色化した1次X線を照射するX線源と、前記測定試料から発生した蛍光X線の強度を測定する検出器と、前記蛍光X線の強度と前記入射角度との関係を、前記入射角度について微分することによって微分曲線を取得し、該微分曲線から前記全反射臨界角度を取得し、さらに、前記全反射臨界角度と前記1次X線の波長とに基づいて前記測定試料の密度及びまたは膜厚を算出する演算部と、を有することを特徴とする。

[0008] 請求項2に記載の全反射蛍光X線分析装置は、請求項1に記載の全反射蛍光X線分析装置において、前記演算部は、前記微分曲線のピーク角度を前記全反射臨界角度として取得すること特徴とする。

[0009] 請求項3に記載の全反射蛍光X線分析装置は、請求項1または2に記載の全反射蛍光X線分析装置において、前記演算部は、さらに、前記蛍光X線の強度に基づいて、前記測定試料の付着量を定量分析し、前記付着量と、前記密度と、に基づいて前記測定試料の膜厚を算出する、こと特徴とする。

[0010] 請求項4に記載の全反射蛍光X線分析装置は、請求項1乃至3のいずれかに記載の全反射蛍光X線分析装置において、前記演算部は、前記微分曲線の形状に基づいて、前記測定試料の表面ラフネスを算出することを特徴とする。

[0011] 請求項5に記載の全反射蛍光X線分析装置は、請求項4に記載の全反射蛍光X線分析装置において、前記演算部は、前記表面ラフネスが既知である試料に基づいて取得した前記微分曲線のピーク幅と前記表面ラフネスとの関係と、前記測定試料に基づいて取得した前記微分曲線のピーク幅と、に基づい

て前記測定試料の表面ラフネスを算出することを特徴とする。

- [0012] 請求項 6 に記載の測定方法は、測定試料の全反射臨界角度を跨いで、前記測定試料の表面に対する入射角度を変えながら単色化した 1 次 X 線を照射する工程と、前記測定試料から発生した蛍光 X 線の強度を測定する工程と、前記蛍光 X 線の強度と前記入射角度との関係を、前記入射角度について微分することによって微分曲線を取得する工程と、前記微分曲線から前記全反射臨界角度を取得する工程と、前記全反射臨界角度と前記 1 次 X 線の波長とに基づいて前記測定試料の密度及びまたは膜厚を算出する工程と、を有することを特徴とする。

発明の効果

- [0013] 請求項 1 乃至 3 及び 6 に記載の発明によれば、低コストかつ簡便に測定試料の密度や膜厚を測定することができる。
- [0014] 請求項 4 及び 5 に記載の発明によれば、密度や膜厚のみならず、測定試料の表面ラフネスの情報を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本発明の実施形態に係る全反射蛍光 X 線分析装置を概略的に示す図である。
- [図2]密度の測定方法を示すフローチャートである。
- [図3]入射角度と蛍光 X 線の強度との関係を表す一例を示す図である。
- [図4]微分曲線の一例を示す図である。
- [図5]微分曲線の他の一例を示す図である。
- [図6]微分曲線の他の一例を示す図である。
- [図7]膜厚の測定方法を示すフローチャートである。
- [図8]表面ラフネスの測定方法を示すフローチャートである。
- [図9]補正値の測定方法を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

- [0016] 以下、本発明を実施するための好適な実施の形態（以下、実施形態という）を説明する。図 1 は、全反射蛍光 X 線分析装置 100 の概略を示す図であ

る。

[0017] 図1に示すように、全反射蛍光X線分析装置100は、試料台102と、X線源104と、検出器106と、計数器108と、演算部110と、を有する。試料台102は、測定試料112が配置される。測定試料112は、例えば、酸化ケイ素(SiO_2)の薄膜が表面に形成されたシリコン基板である。

[0018] X線源104は、測定試料112の全反射臨界角度を跨いで、測定試料112の表面に対する入射角度を変えながら単色化した1次X線114を照射する。具体的には、例えば、X線源104は、X線管（図示せず）から出射されたX線を分光結晶等のモノクロメーター（図示せず）で単色化し、スリット（図示せず）で薄く絞る。また、X線源104は、当該単色化した1次X線114を測定試料112の表面に対して、全反射臨界角度の前後0.3度の角度範囲で照射する（説明上、実際の照射角度より大きい角度で図示している）。ここで、全反射臨界角度は、測定試料112に固有の角度である。角度範囲は、後述する微分曲線から全反射臨界角度を取得できる範囲で設定される。1次X線114が照射された測定試料112から、蛍光X線116が発生する。

[0019] 検出器106は、測定試料112から発生した蛍光X線116の強度を測定する。具体的には、例えば、検出器106は、SDD検出器等の半導体検出器である。検出器106は、蛍光X線116の強度を測定し、測定した蛍光X線116のエネルギーに応じた波高値を有するパルス信号を出力する。検出器106は、X線源104が測定試料112に対する蛍光X線116の入射角度を変えるごとに蛍光X線116の強度を測定する。

[0020] 計数器108は、検出器106の測定強度として出力されるパルス信号を、波高値に応じて計数する。具体的には、例えば、計数器108は、マルチチャンネルアナライザであって、検出器106の出力パルス信号を、蛍光X線116のエネルギーに対応したチャンネル毎に計数し、蛍光X線116の強度として演算部110に出力する。

[0021] 演算部110は、密度及びまたは膜厚を算出する。具体的な、演算部11

0が行う処理は、本発明に係る密度の測定方法を示すフローチャート（図2）を用いて説明する。

[0022] まず、試料台102に測定試料112を配置する（S202）。具体的には、例えば、測定試料112は、シリコン基板（ベアシリコン）や、表面に炭化ケイ素（SiC）や酸化ケイ素（SiO₂）の薄膜が形成されたシリコン基板である。測定試料112は、試料台102に配置されて、X線源104から1次X線114を照射される。1次X線114を照射された測定試料112は、蛍光X線116を発生する。

[0023] 次に、演算部110は、計数器108が計数した蛍光X線116の強度を取得する（S204）。具体的には、演算部110は、1次X線114の測定試料112への入射角度ごとに、計数器108が計数した蛍光X線116の強度を取得する。図3は、入射角度と基板の構成元素であるSiの蛍光X線116（Si-K α 線）の強度との関係を表す一例である。図3に示すように、入射角度が大きくなると、特定の角度を境界に蛍光X線116の強度が急激に増加する。また、入射角度と蛍光X線116の強度との関係は変曲点を有する。蛍光X線116の強度の傾きは、変曲点より大きい角度では、徐々に緩やかになる。

[0024] 蛍光X線116の強度の変化は、以下の現象により起こる。入射角度が全反射臨界角度より小さい場合、1次X線114は、測定試料112表面で全反射することにより測定試料112内部には侵入しない。そのため、当該入射角度において発生する蛍光X線116は非常に小さい。一方、入射角が全反射臨界角度より大きくなると、測定試料112内部に1次X線114が進入する。1次X線114が測定試料112内部に進入すると、内部に進入した1次X線114により励起された蛍光X線が発生し、その結果検出器106が検出する蛍光X線116が急激に増加する。

[0025] 次に、演算部110は、蛍光X線116の強度と入射角度との関係を、入射角度について微分することによって微分曲線を取得する（S206）。具体的には、演算部110は、S204で取得した蛍光X線116（Si-K α

線)の強度と入射角度との関係に対して、入射角度について微分することによって図4に示すような微分曲線を取得する。図3に示す入射角度と蛍光X線116の強度との関係が変曲点を有することから、図4に示す微分曲線はピークを有する。この変曲点、即ち微分曲線のピークが臨界角度である。図4の横軸は、後述する補正を行う前の設計上の機械的原点に基づく入射角度である。図4は、入射角度の補正と再現性の確認のための測定結果であって、全反射臨界角度が既知であるシリコン基板を標準試料として測定した微分曲線を示す図である。図4は、同一測定試料112に対する5回の測定結果を示している。微分曲線のピーク角度は、例えば重み付け移動平均によるスムージングや関数フィッティングを行い取得する。表1は、図4に含まれる各値を示す表である。

[0026] [表1]

	微分曲線のピーク角度 (deg)	全反射臨界角度 (deg)	密度 (g/cm ³)
1回目測定	-0.064	0.186	2.38
2回目測定	-0.070	0.180	2.23
3回目測定	-0.066	0.184	2.33
4回目測定	-0.064	0.186	2.38
5回目測定	-0.066	0.184	2.33
平均値	-0.066	0.184	2.33
最大値	-0.064	0.186	2.38
最小値	-0.070	0.180	2.23
レンジ	0.006	0.006	0.15
R (%)		3.3	6.5

[0027] 図4及び表1に示すように、5回の測定結果はほぼ一致しており、後述する数1により算出する密度に対しても再現性があることが確認された。標準試料として測定に用いたシリコン基板の全反射臨界角度は既知(0.184°)である。そのため、5個の微分曲線から取得したピーク角度の平均値が全反射臨界角度となるよう補正(オフセット)を行う。ここで取得した補正值は、全反射臨界角度(密度)が未知の試料を測定するときに用いる。

[0028] また、図5は、3種の測定試料112に対して、蛍光X線116（Si－k α 線）の強度に基づいて取得した微分曲線を示す図である。3種の測定試料112は、シリコン基板、表面に炭化ケイ素（SiC）薄膜が形成されたシリコン基板、及び、表面に酸化ケイ素（SiO₂）薄膜が形成されたシリコン基板である。図5に示すように、ピークの位置は測定試料112ごとに異なっている。すなわち、測定試料112の表面に形成された密度の異なる薄膜によって全反射臨界角度が異なることが確認された。

[0029] また、図6は、5種の測定試料112に基づいて取得した微分曲線を示す図である。5種の測定試料112は、シリコン基板（図6のSi）、表面に10nmの膜厚でチタン（Ti）薄膜が形成されたシリコン基板（図6、表2のTi（10nm））及び、表面に6nm、8nm及び10nmの膜厚でコバルト（Co）薄膜が形成されたシリコン基板（図6、表2のCo（6nm）、Co（8nm）及びCo（10nm））である。強度測定の対象とした蛍光X線116は、シリコン基板のSi－k α 線、表面にチタン薄膜が形成されたシリコン基板のTi－k α 線、表面にコバルト薄膜が形成されたシリコン基板のCo－k α 線である。

[0030] [表2]

測定試料	全反射臨界角度 (deg)	密度 (g/cm ³)
シリコン基板	0.184	2.33
Ti (10nm)	0.204	3.12
Co (6nm)	0.244	4.48
Co (8nm)	0.254	4.85
Co (10nm)	0.254	4.85

[0031] 表2に、図6で示した5種の測定試料112に対して、後述する計算により算出した密度を示す。一般的に、シリコン基板上に極薄膜として形成されたTi、Co等の金属は、シリサイド化するとされ、チタンシリサイド（TiSi_x）薄膜、コバルトシリサイド（CoSi_x）薄膜が形成されたと考えられる。また、形成された薄膜は、成膜条件により、化合形態（例えばTi₂Si、TiSi、TiSi₂等）や付着形態が異なり、密度に違いがでることが知られている。

[0032] 次に、演算部 110 は、微分曲線から全反射臨界角度を取得する（S208）。具体的には、演算部 110 は、S206 で取得した微分曲線のピークにおける角度を全反射臨界角度として取得する。例えば、演算部 110 は、図 4 に示す微分曲線に基づいて、0.184 度という全反射臨界角度を取得する。ここでは、5 個の微分曲線から取得したピーク角度を平均することによって、演算部 110 は、全反射臨界角度を取得している。

[0033] なお、図 4 に示す微分曲線のピークは、-0.066 度に位置している。実際の装置を作製するにあたって、試料台 102 を、1 次 X 線を照射する光学的原点角度に対して厳密に水平に設定することは困難である。そのため、取得した全反射臨界角度には、試料台 102 の傾きによる誤差が含まれている。上記 0.184 度という全反射臨界角度は、実際の装置により測定された -0.066 度という値に対して、誤差を補正して得られた値である。誤差の補正方法の詳細は後述する。

[0034] 次に、演算部 110 は、全反射臨界角度と 1 次 X 線 114 の波長とに基づいて、測定試料 112 の密度を算出する（S210）。具体的には、演算部 110 は、S208 で取得した全反射臨界角度及び測定試料 112 に照射した 1 次 X 線 114 の波長を、全反射臨界角度と密度との関係を表す数 1 に適用することで測定試料 112 の密度を算出する。

[0035] [数1]

$$\phi_c = \alpha \times \lambda \times \left(\rho \times \frac{Z}{A} \right)^{\frac{1}{2}}$$

[0036] ここで、 ϕ_c は全反射臨界角度である。 α は、定数である。 λ は、測定試料 112 に照射した 1 次 X 線 114 の波長である。 Z は、原子番号である。 A は、質量数である。例えば、Ti の原子番号は 22、質量数は 48、Co の原子番号は 27、質量数は 59 とする。1 次 X 線 114 として W-L β 線を用いる場合、 $\lambda = 0.1282 \text{ nm}$ とする。これらの数値が用いられる単位系では $\alpha = 1.33$ を用いる。数 1 の右辺に含まれる未知数は、1 次 X 線 114 が照射された測定試料 11

2の表面の密度 ρ (g/cm³)のみである。また、左辺の全反射臨界角度は、S208において算出されている。従って、本発明によれば、簡便に測定試料112の密度（測定試料112の表面に形成された膜の密度）を得ることができる。

[0037] 続いて、膜厚を算出する方法について説明する。図7は、本発明に係る膜厚の測定方法を示すフローチャートである。なお、上記方法により密度が得られていれば、図7に示すフローチャートに示す方法は、測定試料112に対して全反射臨界角度より大きい角度で1次X線114を照射する蛍光X線分析装置を用いて行われてもよい。

[0038] まず、試料台102に測定試料112が配置される（S702）。具体的には、例えば、測定試料112は、S202で用いた測定試料112であって、表面に炭化ケイ素（SiC）薄膜や酸化ケイ素（SiO₂）薄膜等が形成されたシリコン基板である。測定試料112は、試料台102に配置されて、X線源104は、測定試料112に単色化した1次X線114を照射する。1次X線114を照射された測定試料112は、蛍光X線116を発生する。

[0039] 次に、演算部110は、計数器108が計数した蛍光X線116の強度を取得する（S704）。具体的には、演算部110は、密度を求めた測定試料112に含まれる分析元素から発生する蛍光X線116の強度を取得する。

[0040] 次に、演算部110は、蛍光X線116の強度に基づいて、測定試料112の付着量を定量分析する（S706）。具体的には、例えば、演算部110は、ファンダメンタルパラメータ法や検量線法等の従来技術を用いて、S704で取得した蛍光X線116の強度から付着した元素の付着量（単位面積あたりの質量）を算出する。

[0041] 次に、演算部110は、付着量と密度とに基づいて分析元素の膜厚を算出する（S708）。具体的には、演算部110は、S210で取得した密度とS706で取得した付着量とを、数2に適用することで測定試料112の膜厚を算出する。

[0042] [数2]

$$t = \frac{c}{\rho}$$

[0043] ここで、 t (cm) は、測定試料 1 1 2 の膜厚である。 c (g/cm²) は、付着量である。 ρ (g/cm³) は、密度である。数 1 に示すように、演算部 1 1 0 は、付着量と密度の情報から膜厚を算出することができる。

[0044] 続いて、微分曲線の形状に基づいて、測定試料 1 1 2 の表面ラフネスを算出する方法について説明する。図 8 は、本発明に係る表面ラフネスの測定方法を示すフローチャートである。

[0045] まず、演算部 1 1 0 は、表面ラフネスが既知である試料に基づいて取得した微分曲線のピーク幅と表面ラフネスとの関係を取得する (S 8 0 2)。具体的には、まず、演算部 1 1 0 は、表面ラフネスが既知である試料に対して、S 2 0 2 乃至 S 2 0 6 と同様の工程により微分曲線を取得する。微分曲線のピーク幅としては、例えばピークの半値幅を用いる。演算部 1 1 0 は、当該微分曲線の半値幅を算出することで、既知の表面ラフネスと半値幅の関係を取得する。表面ラフネスが既知である複数の試料を用いて、表面ラフネスを算出する検量線を作成してもよい。

[0046] ここで、図 3 に示すように、入射角度が全反射臨界角度より大きくなると、蛍光 X 線 1 1 6 の強度は急激に増加する。当該増加の程度は、測定試料 1 1 2 の表面ラフネスが大きい程緩やかになる。従って、微分曲線のピーク幅は、測定試料 1 1 2 の表面ラフネスが大きい程大きくなる傾向にある。例えば、図 6 に示す微分曲線は、ピーク値を 1 に規格化しているので、縦軸 0.5 での各ピーク波形の切片が半値幅である。シリコン基板、チタン薄膜及びコバルト薄膜 (3 種) の半値幅は、それぞれ、 0.090° 、 0.106° 、 0.131° である。従って、図 6 の結果は、コバルト薄膜の表面ラフネスは、厚さによらず同等で、チタン薄膜の表面ラフネスよりも大きく、シリコン基板の表面ラフネスが最も小さいことを示している。

[0047] 次に、S 2 0 2 乃至 S 2 0 6 と同様の工程により、表面ラフネスが未知で

ある測定試料 112 に対して、微分曲線を取得する (S804 乃至 S808)。次に、演算部 110 は、取得した微分曲線の半値幅を算出する (S810)。そして、演算部 110 は、S802 で取得した半値幅と表面ラフネスとの関係と、S810 で取得した半値幅と、に基づいて測定試料 112 の表面ラフネスを算出する (S812)。

[0048] 続いて、図 9 に示すフローチャートを用いて、全反射臨界角度の補正方法について説明する。まず、試料台 102 に標準試料が配置される (S902)。具体的には、例えば、全反射臨界角度が既知であるシリコン基板が試料台 102 に配置される。

[0049] 次に、S202 乃至 S206 と同様の工程により、標準試料に対して、微分曲線を取得する (S904 乃至 S908)。例えば、図 4 は、標準試料として用いることができるシリコン基板用い、蛍光 X 線 116 として Si- α 線の強度を測定することによって取得した微分曲線である。シリコン基板は、全反射臨界角度が既知であるが、当該既知の値と微分曲線のピーク角度とは相違する場合がある。相違する理由は、実際の 1 次 X 線 114 の測定試料 112 への入射角度と、全反射蛍光 X 線分析装置 100 が認識している入射角度と、が機械加工や組み立ての精度、経時変化等により相違することがあるためである。

[0050] 次に、演算装置は、S908 で取得した全反射臨界角度と、標準試料の既知の全反射臨界角度との差分を、補正值として取得する (S910)。当該補正值は、上述の密度を算出する過程である S210 工程で用いられる。

[0051] なお、全反射蛍光 X 線分析装置 100 は、S910 で取得した補正值に基づいて、試料台 102 の傾きを調整してもよい。試料台 102 の傾きを調整することにより、実際の 1 次 X 線 114 の測定試料 112 への入射角度と、全反射蛍光 X 線分析装置 100 が認識している入射角度と、を一致させることができる。

[0052] 以上のように、本発明によれば、全反射蛍光 X 線分析装置 100 により、測定試料 112 の密度、膜厚及び表面ラフネスを低コストかつ簡便に測定す

ることができる。

[0053] 本発明は、上記の実施例に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。上記全反射蛍光X線分析装置100の構成は一例であって、これに限定されるものではない。上記の実施例で示した構成と実質的に同一の構成、同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成する構成で置き換えてもよい。

[0054] 例えば、全反射蛍光X線分析装置100は、密度を測定する密度測定モード、膜厚を測定する膜厚測定モード、表面ラフネスを測定する表面ラフネス測定モード、及び、試料台102の傾きを調整するメンテナンスモードの各モードを、ユーザの指示に応じて個別に実行できる装置として構成してもよい。

符号の説明

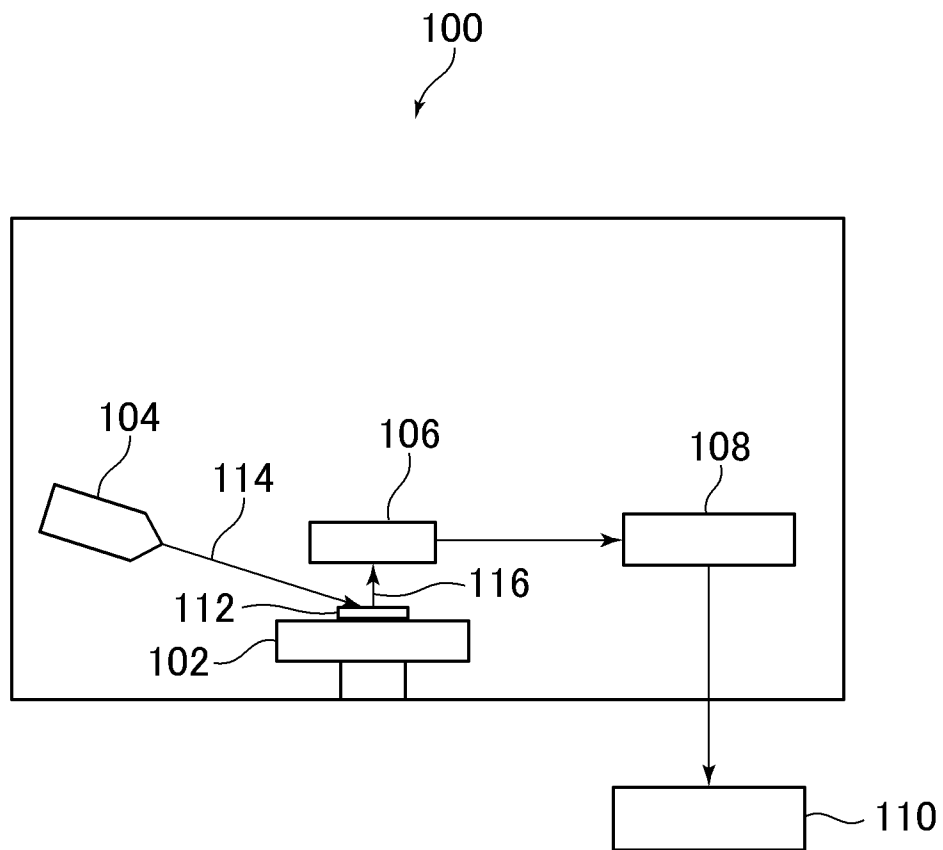
[0055] 100 全反射蛍光X線分析装置、102 試料台、104 X線源、106 検出器、108 計数器、110 演算部、112 測定試料、114 1次X線、116 蛍光X線。

請求の範囲

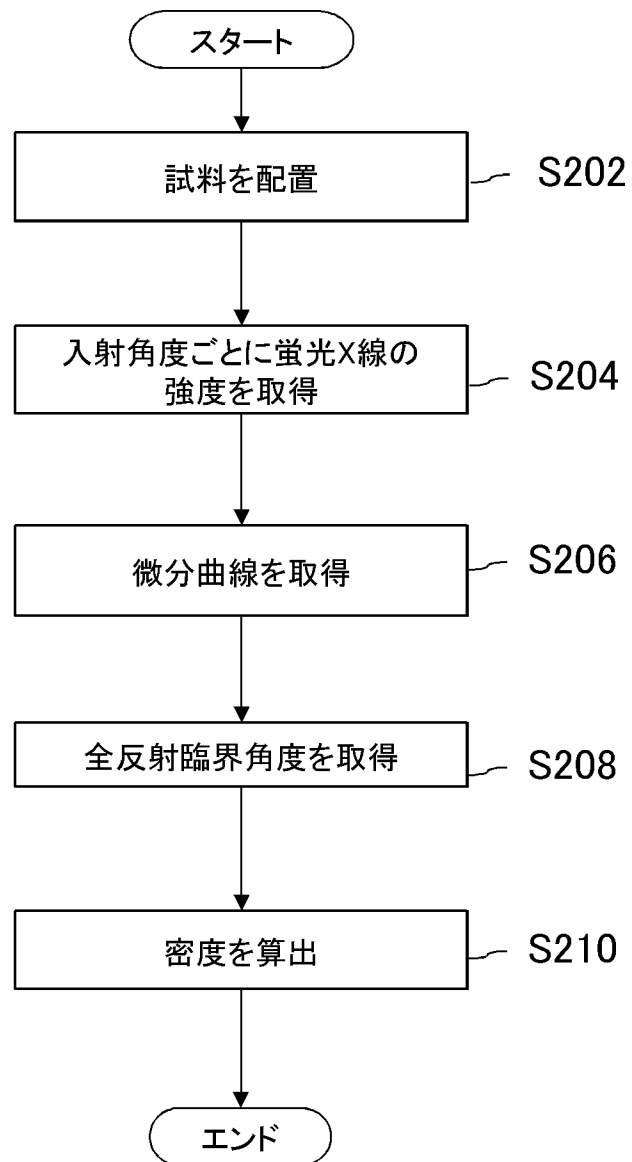
- [請求項1] 測定試料の全反射臨界角度を跨いで、前記測定試料の表面に対する入射角度を変えながら単色化した1次X線を照射するX線源と、
前記測定試料から発生した蛍光X線の強度を測定する検出器と、
前記蛍光X線の強度と前記入射角度との関係を、前記入射角度について微分することによって微分曲線を取得し、該微分曲線から前記全反射臨界角度を取得し、さらに、前記全反射臨界角度と前記1次X線の波長とに基づいて前記測定試料の密度及びまたは膜厚を算出する演算部と、
を有することを特徴とする全反射蛍光X線分析装置。
- [請求項2] 前記演算部は、前記微分曲線のピーク角度を前記全反射臨界角度として取得すること特徴とする請求項1に記載の全反射蛍光X線分析装置。
- [請求項3] 前記演算部は、さらに、
前記蛍光X線の強度に基づいて、前記測定試料の付着量を定量分析し、
前記付着量と、前記密度と、に基づいて前記測定試料の膜厚を算出する、
こと特徴とする請求項1または2に記載の全反射蛍光X線分析装置。
- [請求項4] 前記演算部は、前記微分曲線の形状に基づいて、前記測定試料の表面ラフネスを算出することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の全反射蛍光X線分析装置。
- [請求項5] 前記演算部は、前記表面ラフネスが既知である試料に基づいて取得した前記微分曲線のピーク幅と前記表面ラフネスとの関係と、前記測定試料に基づいて取得した前記微分曲線のピーク幅と、に基づいて前記測定試料の表面ラフネスを算出することを特徴とする請求項4に記載の全反射蛍光X線分析装置。

[請求項6] 測定試料の全反射臨界角度を跨いで、前記測定試料の表面に対する入射角度を変えながら単色化した1次X線を照射する工程と、
 前記測定試料から発生した蛍光X線の強度を測定する工程と、
 前記蛍光X線の強度と前記入射角度との関係を、前記入射角度について微分することによって微分曲線を取得する工程と、
 前記微分曲線から前記全反射臨界角度を取得する工程と、
 前記全反射臨界角度と前記1次X線の波長とに基づいて前記測定試料の密度及びまたは膜厚を算出する工程と、
 を有することを特徴とする測定方法。

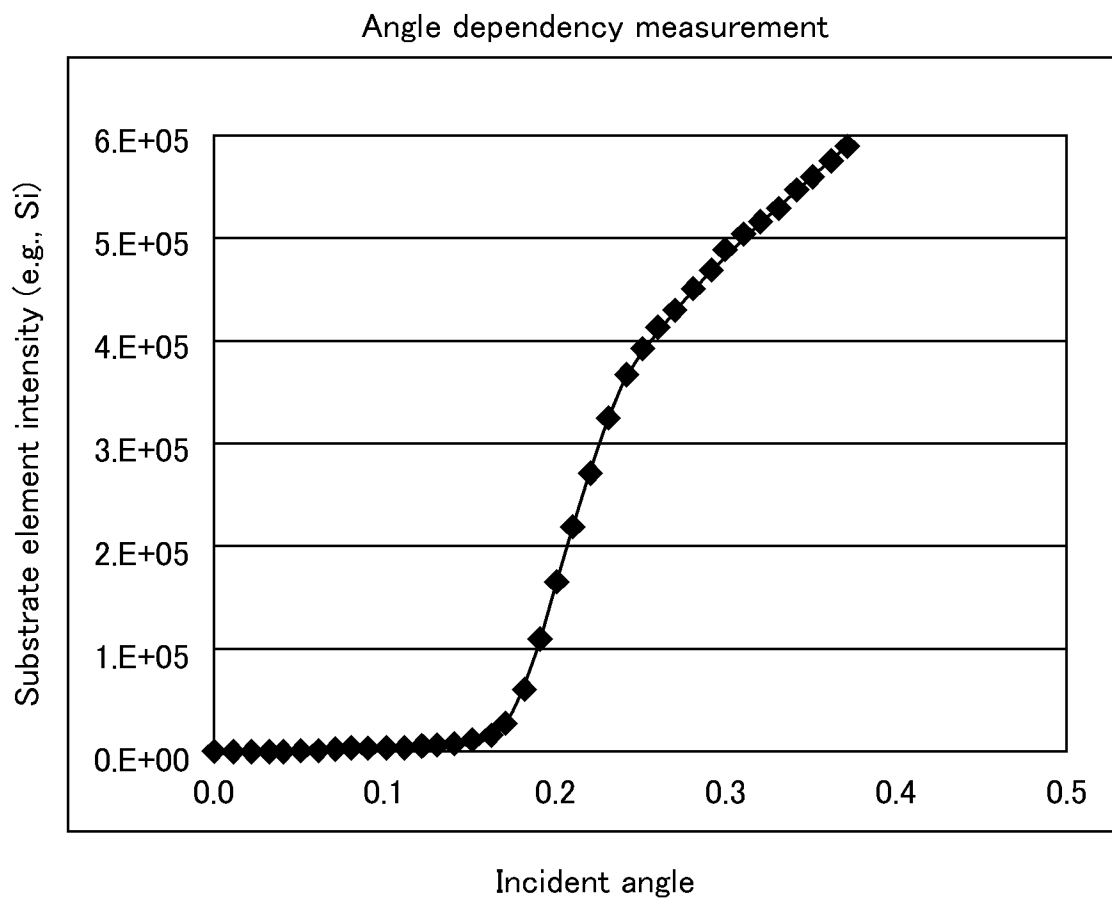
[図1]



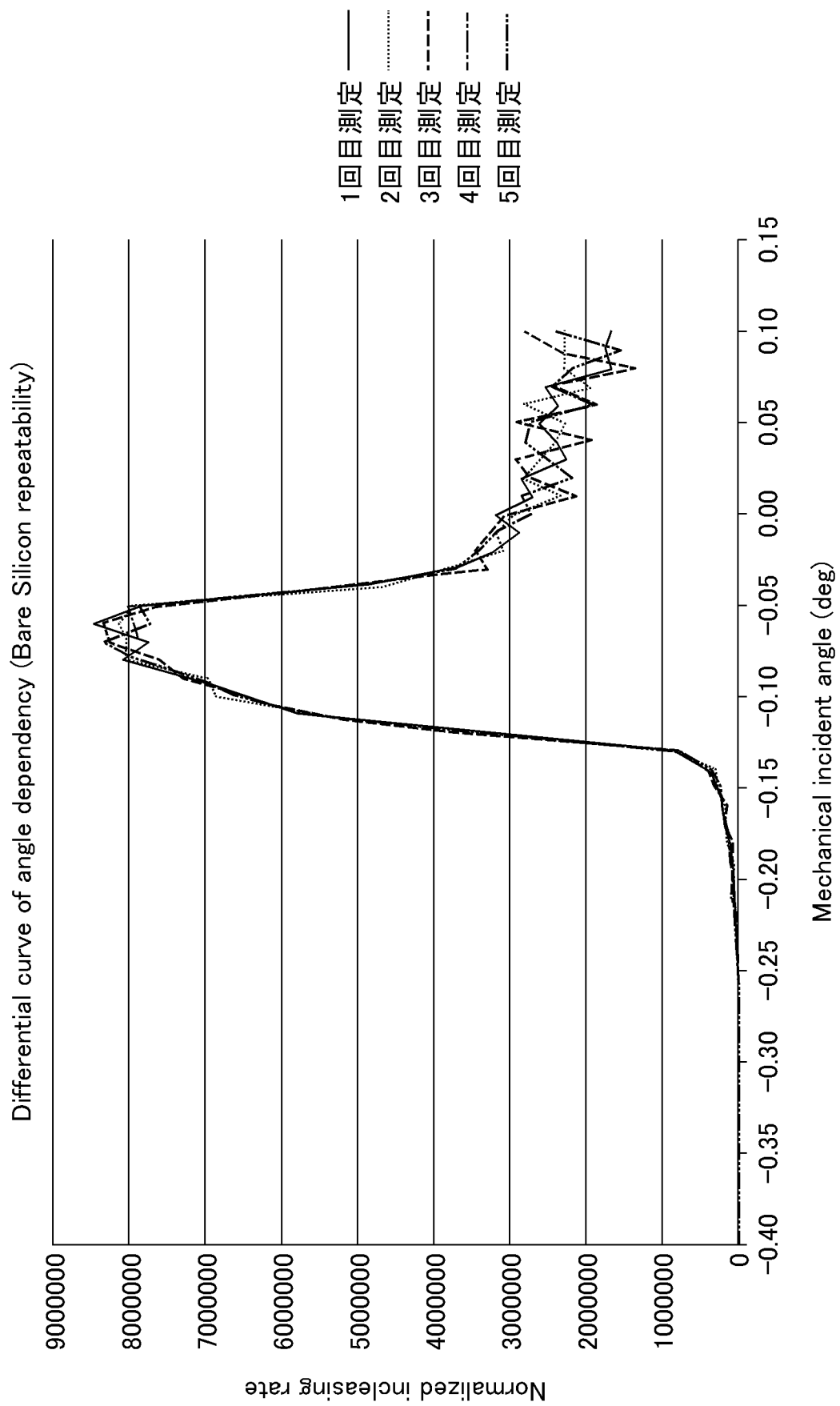
[図2]



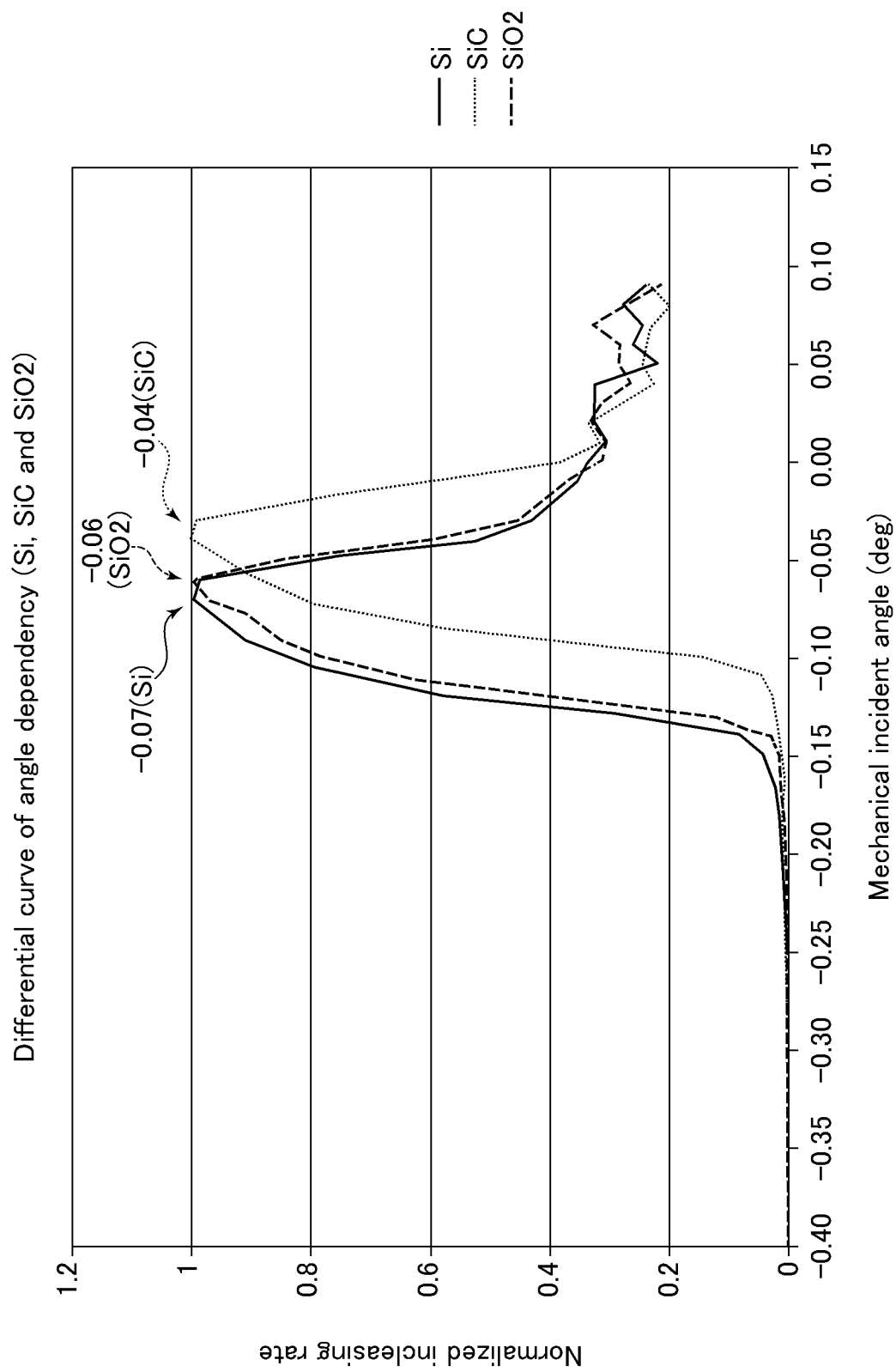
[図3]



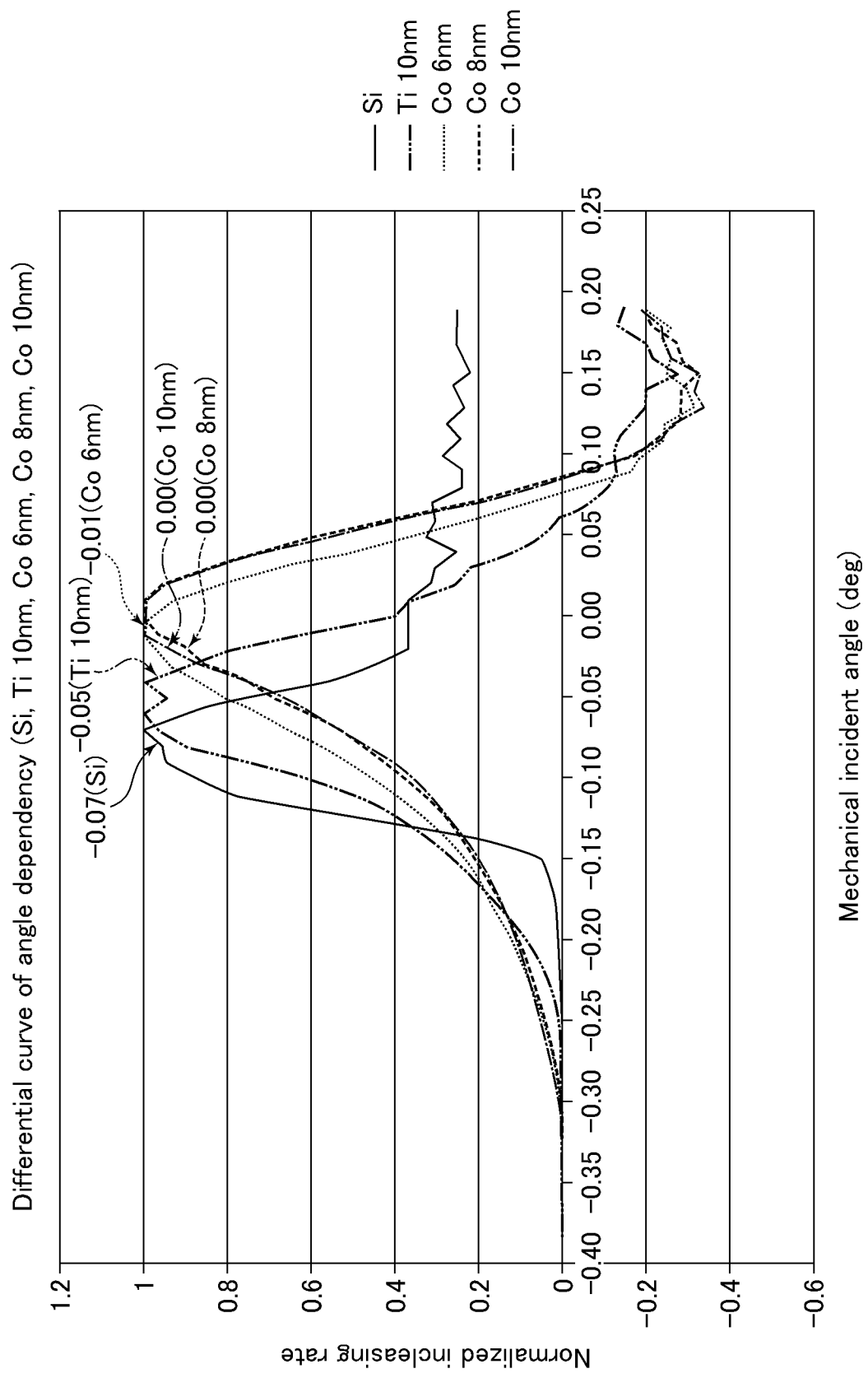
[図4]



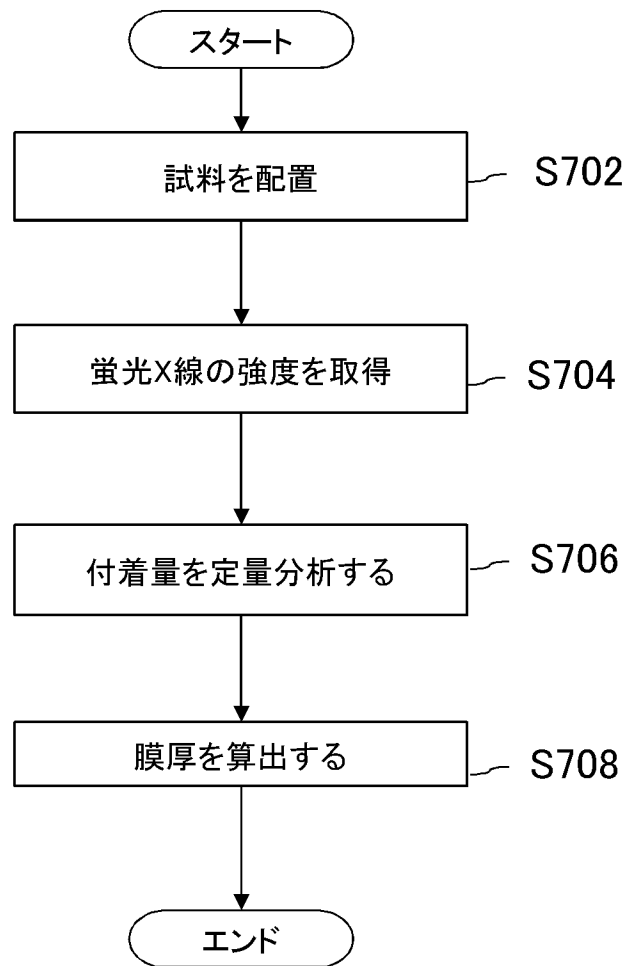
[図5]



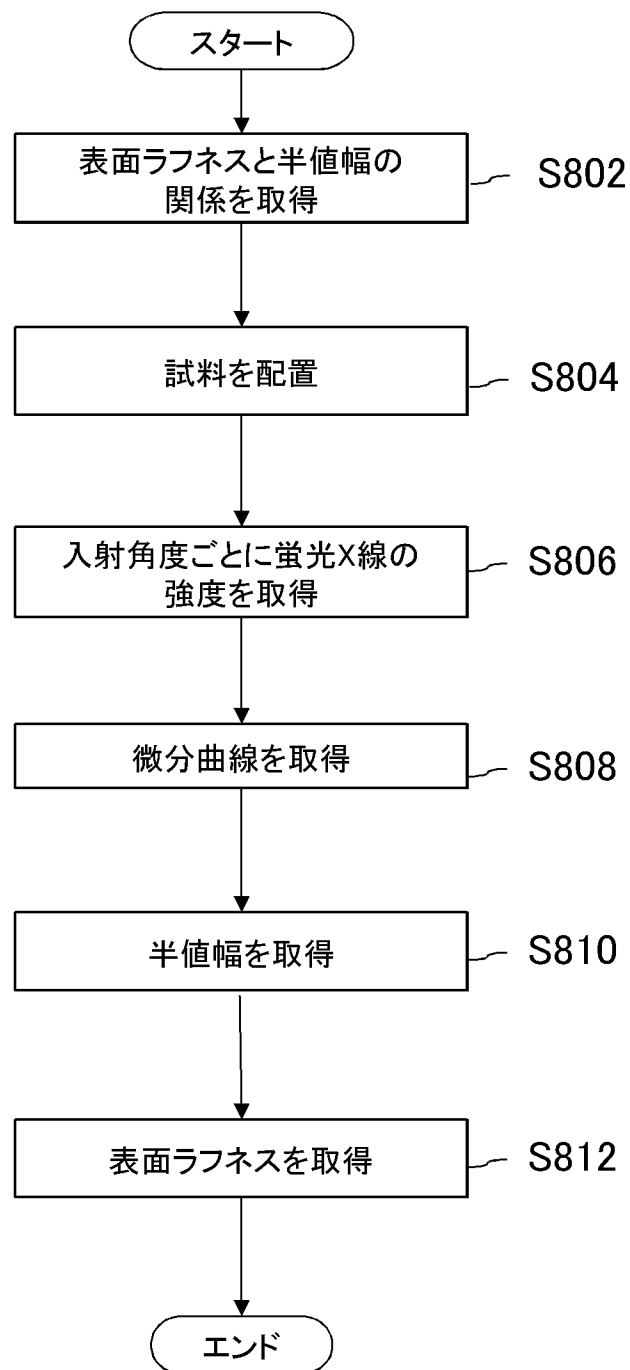
[図6]



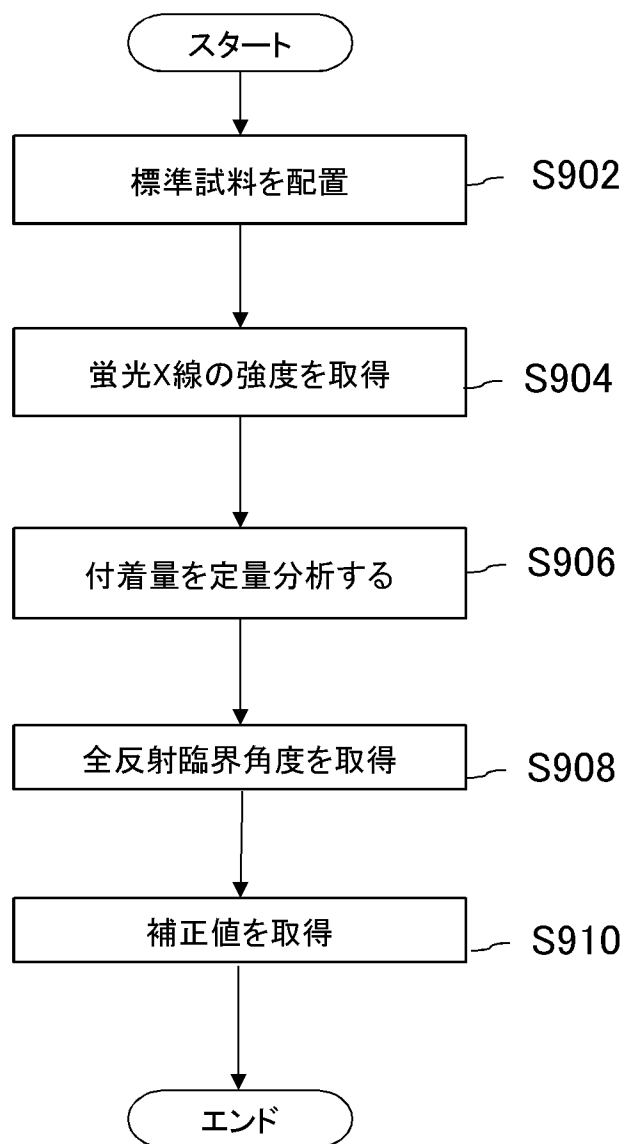
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/014524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G01N23/223 (2006.01) i, G01B15/02 (2006.01) i, G01N23/20 (2018.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. G01N23/223, G01B15/02, G01N23/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-288016 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 10 December 2009, paragraphs [0027]-[0045], fig. 1-10 (Family: none)	1-3, 6
Y	JP 8-274137 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 18 October 1996, paragraphs [0010]-[0017], fig. 1-3 (Family: none)	1-3, 6
Y	JP 07-260712 A (FUJITSU LTD.) 13 October 1995, paragraphs [0022]-[0026] (Family: none)	1-3, 6
Y	JP 2000-131248 A (RIGAKU INDUSTRIAL CO.) 12 May 2000, paragraphs [0011]-[0026], fig. 1-3 (Family: none)	3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18.06.2019

Date of mailing of the international search report
25.06.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2019/014524
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-75018 A (TECHNOS KK) 09 April 2009 (Family: none)	1-6
A	WO 97/06430 A1 (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 20 February 1997 & US 6041096 A	1-6
A	US 6173036 B1 (ADVANCED MICRO DEVICES, INC.) 09 January 2001 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N23/223(2006.01)i, G01B15/02(2006.01)i, G01N23/20(2018.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N23/223, G01B15/02, G01N23/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 9 年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-288016 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2009.12.10, 段落0027-0045、図1-10（ファミリーなし）	1-3, 6
Y	JP 8-274137 A（松下電器産業株式会社）1996.10.18, 段落0010-0017、図1-3（ファミリーなし）	1-3, 6
Y	JP 07-260712 A（富士通株式会社）1995.10.13, 段落0022-0026（ファミリーなし）	1-3, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 6 . 2 0 1 9

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 6 . 2 0 1 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 仁美

電話番号 03-3581-1101 内線 3258

2W

4073

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-131248 A (理学電機工業株式会社) 2000.05.12, 段落 0011-0026、図 1-3 (ファミリーなし)	3
A	JP 2009-75018 A (株式会社テクノス) 2009.04.09, (ファミリーなし)	1-6
A	WO 97/06430 A1 (旭化成工業株式会社) 1997.02.20, & US 6041096 A	1-6
A	US 6173036 B1 (ADVANCED MICRO DEVICES, INC.) 2001.01.09, (ファミリーなし)	1-6