

3. 放射光蛍光 X 線分析の電子材料への応用

超微量分析から状態分析まで

(株)松下テクノリサーチ 尾崎 伸司

ozaki@mtr.mei.co.jp

放射光蛍光 X 線分析 (SR-XRF) の応用として、1) 超微量分析 Si ウェル上、微量金属元素の全反射蛍光 X 線分析 (TXRF)、2) 状態分析 LiCoO₂ 中、Fe 不純物の蛍光法 XAFS を主に紹介する。

次世代ゲート材料、FeRAM、その他、新規元素を含む電子材料をプロセス導入する場合、後工程への影響を検証するため、対応する残留不純物分析が必要不可欠である。

Si ウェル上、微量金属元素の検出下限を調べ、放射光を用いた TXRF は、実験室系より1~2桁検出下限が低く、有効な事を確認した。

リチウムイオン電池の正極材料である LiCoO₂ 中の微量 Fe 成分が電池特性に影響する事が知られている。電池特性を知る上で Fe の状態分析が重要である。100ppm 以下の微量成分の状態分析手法として ESR や XAFS が挙げられるが、特殊な手法で、その適用は現実的とは言えない場合が多い。図に、LiCoO₂ 中、約 50ppm の Fe 不純物の状態を蛍光法 XAFS で調べた例を示す。Fe 不純物は Fe₃O₄ や Fe₂O₃ に類似した高価数な状態と考えられる。

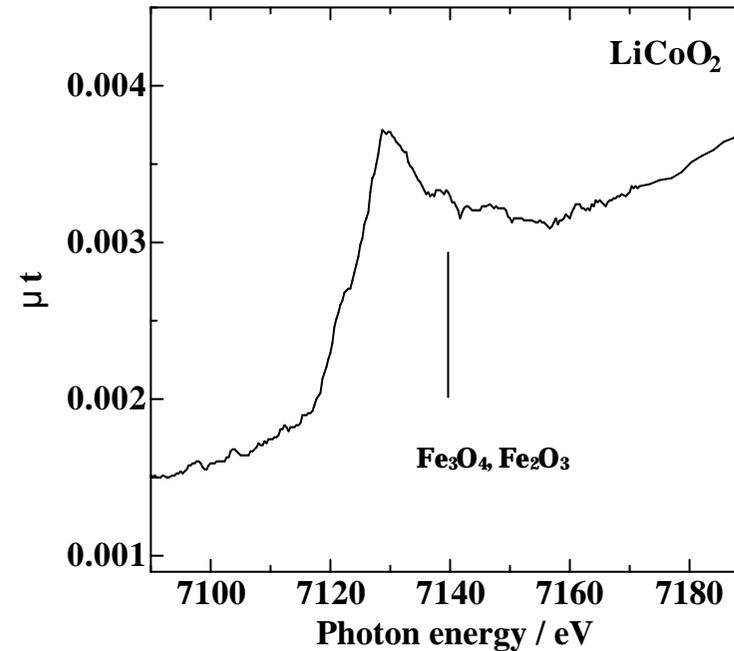


図 Fe-K XANES スペクトル LiCoO₂ 中

2002年9月12日 第2回サンビーム研究発表会

**放射光蛍光X線分析の電子材料への応用
ー超微量分析から状態分析までー**

**松下テクニサーチ
尾崎 伸司**

本日の内容

- はじめに
- 微量分析
Siウェハ上、**微量金属元素の検出限界**
- 状態分析
LiCoO₂中、**微量Fe不純物の蛍光XANES**
- まとめ

1. はじめに

- 実験室系TXRFは、検出限界がX線強度や半導体検出器性能で制限され、ゲート幅50nmのMOSデバイスなど次世代半導体デバイスの開発、量産に必要な超微量元素分析への対応が難しい。
- 実験室系波長分散XRFは、X線強度やSN比の問題で、今後益々要求の高まる次世代ゲート材料の薄膜、電池材料の微量成分など、状態分析を行う事は困難な場合が多い。
- 産業専用BL共同体がBL16XUに開発した半導体検出器に加え、波長分散検出器を備えたTXRFによる、1)超微量分析：Si₂H₈上、微量金属元素の検出限界、BL16B2でGe-SSD使用の、2)状態分析：LiCoO₂中、微量Fe不純物の蛍光XAFS状態分析、の例を中心に報告する。
- 松下、住電、東芝、富士通で、100~1000倍の高フラックスが得られるBL40XUに図のTXRF装置を移設し種々の検討を行っている。その結果や実験室系との比較にも言及する。



図 放射光TXRF装置

2.1 半導体デバイス関連金属元素

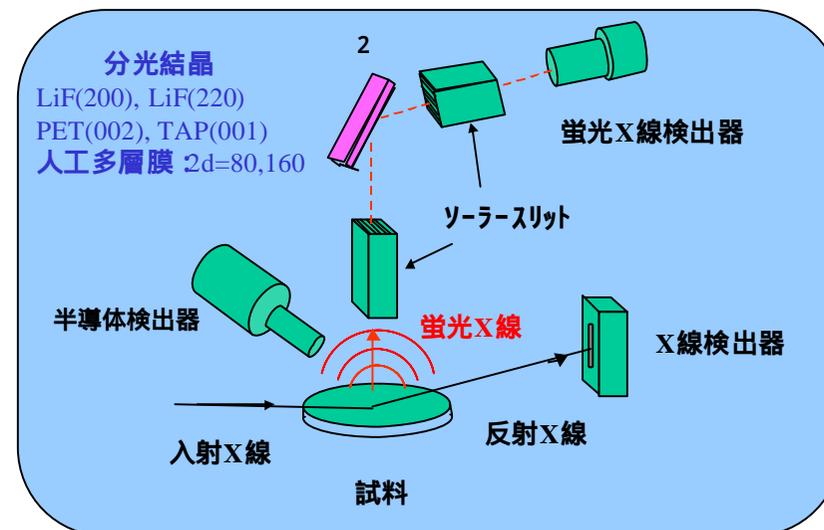
デバイス	元素
DRAM	Sr, Zr, Ru, Ba, Ce, Hf, Ta
Logic	Co, Ge, In, Sb, Ta
FeRAM	Sr, Zr, Ru, Ta, Ir, Pt, Pb, Bi

- これら元素は、新規プロセス導入を中心に、半導体プロセスにおける挙動解析のため、超微量分析と局所分析が必要になると予想される。

2.2 実験

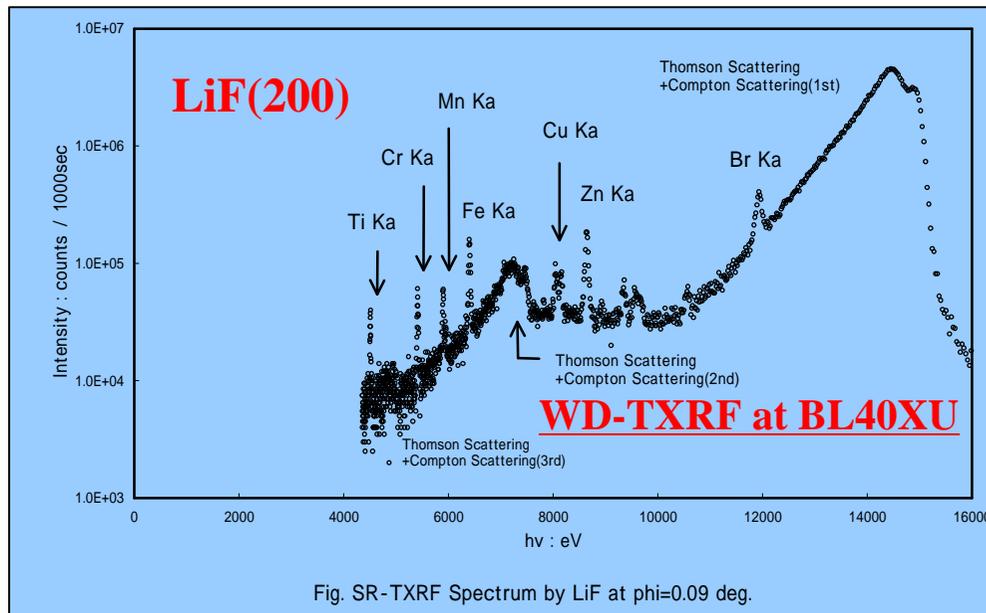
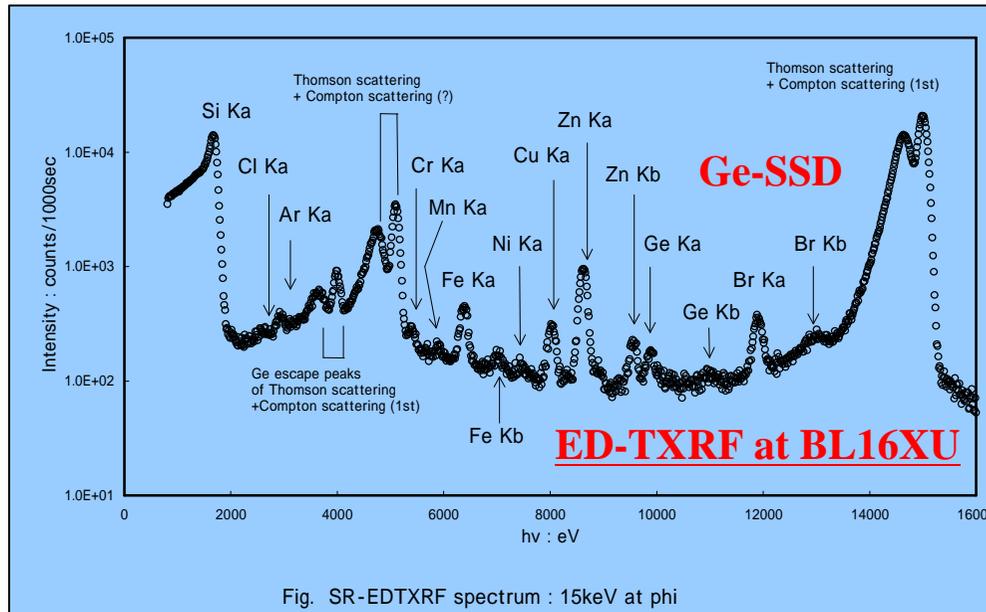
- アンジュレ-死'-ムライBL16XUで、BM-BLの10 - 100倍と高フラックスで高輝度な放射光を利用、産業専用BL共同体開発の放射光TXRF装置を使用。
- **Ge-SSD**、**Si-SDD**の両半導体検出器が利用可能。
- 波長分散検出器は6枚の分光結晶を持ち、測定元素はB ~ Uまでの全元素を加へ、随時結晶を交換し測定可能。
- 測定室は真空雰囲気、
軽元素分析が可能。
 - 試料台は、市販のTXRF用を使用、1000分の1度以下の精度で駆動が可能。精密な斜入射測定を行う事が出来る。30cmウエハ迄、装着可。
 - 試料導入は、クラス1000のクリーン室中、試料導入室を介して行い、試料の表面汚染を極力防止。
 - **試料**：Dip法で作成、数種の遷移金属等を含む。濃度は実験室系TXRFで決定。

放射光全反射蛍光X線分析装置



2.3 全反射XRFによるSiウェル上の微量元素分析

超微量分析



- $LLD = 3C(B)/S$
 B : BG強度
 S : シグナル強度
 C : 元素濃度
- LLDを下げるには
 1) BGを小さく
 At BL16XU
 半導体検出器
 散乱光のカット
- 2) 強度を大きく
 At BL40XU
 高フラックス準単色アンジュレータ放射光 : BL16XU
 の100~1000倍

2.4 検出下限の比較 (1)

—エネルギー分散、波長分散、実験室系—

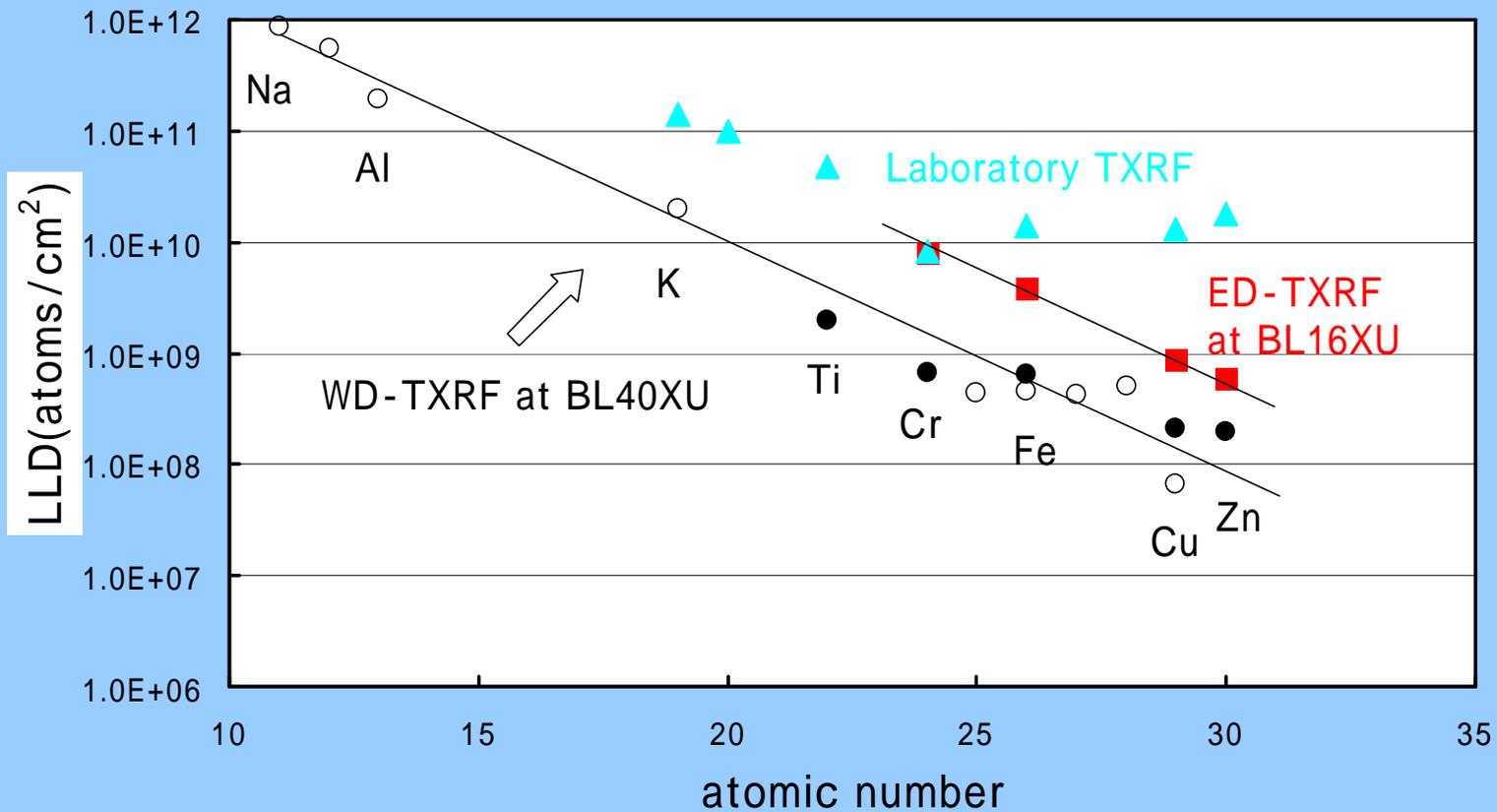


Fig.2 LLD of some elements

2.5 検出下限の比較 (2)

—エネルギー分散、波長分散、実験室系—

- 検出下限
波長分散 (BL40XU) < エネルギー分散 (BL16XU) < 実験室系
- 検出下限は原子番号の増加につれ低下
- 実験室系の検出下限の低下は 10^{10} atoms/cm²レベルで頭打ち、BGの影響か

Table 1 Detection limits (LLDs) of ED-TXRF at BL16XU, WD-TXRF at BL40XU, and Laboratory-TXRF (converted into 1000sec measurements, unit : 10^8 atoms/cm²)

	ED-TXRF at BL16XU	WD-TXRF at BL40XU	Laboratory-TXRF
Zn	6.1	2	180
Cu	8.7	2.1	130
Fe	39	6.5	140
Cr	80	7	84
Ti	ND	20	480

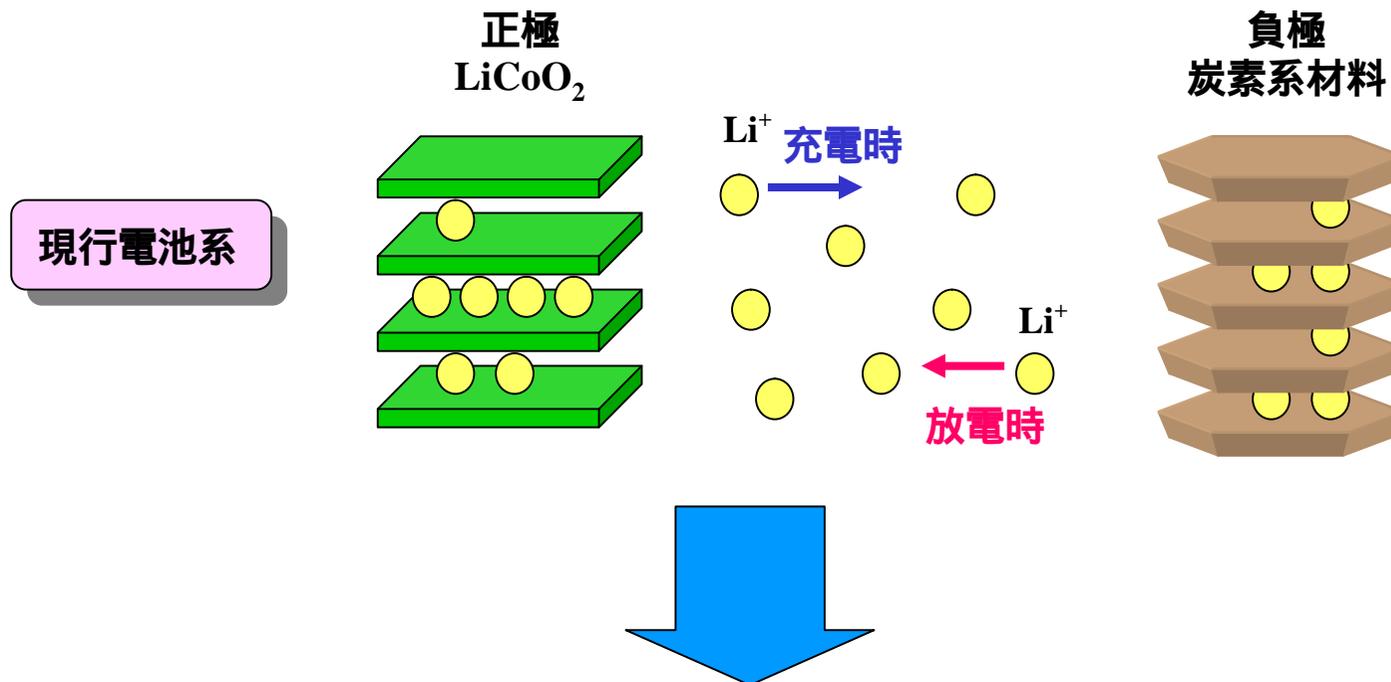
3.1 リチウムイオン二次電池とは...?

正極 各種セラミック材料 (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 など)

負極 炭素材料 (グラファイトなど)

電解液 溶質... LiPF_6 , LiBF_4 など

溶媒... プロピレンカーボネートなどの炭酸エステル系溶媒



電池電圧が高い (3.6 V) ことと、高エネルギー密度を有することから
モバイル機器 (ノートパソコン、携帯電話など) の駆動電源として多く
利用されている

3.2 正極材料LiCoO₂中に含まれるFe

電池特性への影響

LiCoO₂中に含まれている微量のFeが電池の特性に影響を与えている



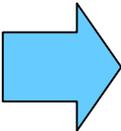
しかし、そのFeの化学状態までは把握できていない



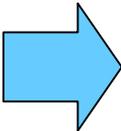
電池特性を知る上で、Feの状態分析が重要

LiCoO₂の合成過程

出発原料



Co₃O₄



LiCoO₂



微量 (約20ppm) のFeを混入



Feの状態？

LiCoO₂の合成過程において、意図的にFeを混入

3.3 XAFS測定

状態分析

XAFS実験

Sample

LiCoO₂粉末

Co₃O₄粉末

標準試料として

Fe foil (10 μm)

FeO粉末,

Fe₃O₄粉末,

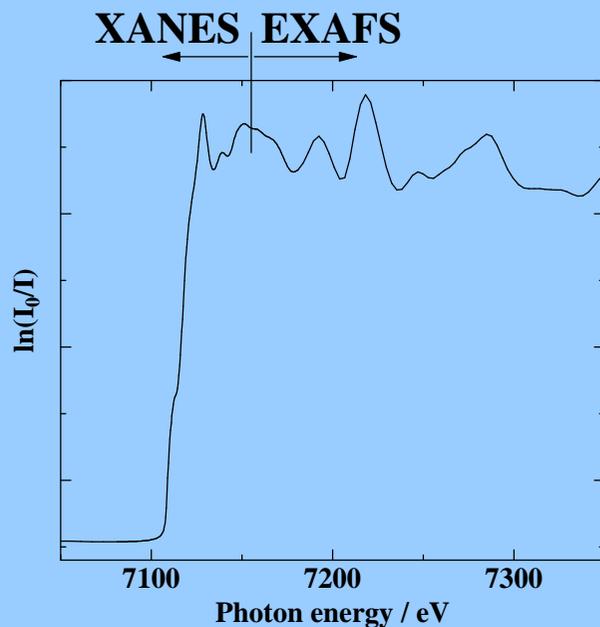
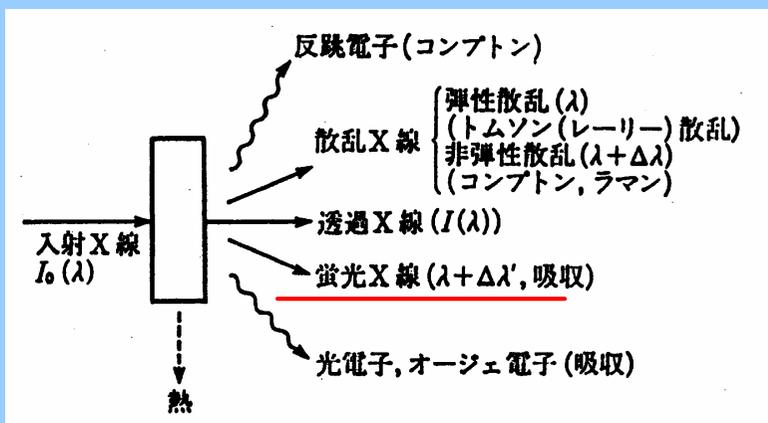
Fe₂O₃粉末

測定条件

試料 No.			
ビームライン	SPring-8 BL16B2		
測定法	蛍光法	透過法	
試料調製	X線回折測定用 ガラスホルダーに充填	-	10mm ペレット (BN と混合)
測定時間	約 5 時間半	約 1 時間	

3.4 蛍光法XANESについて

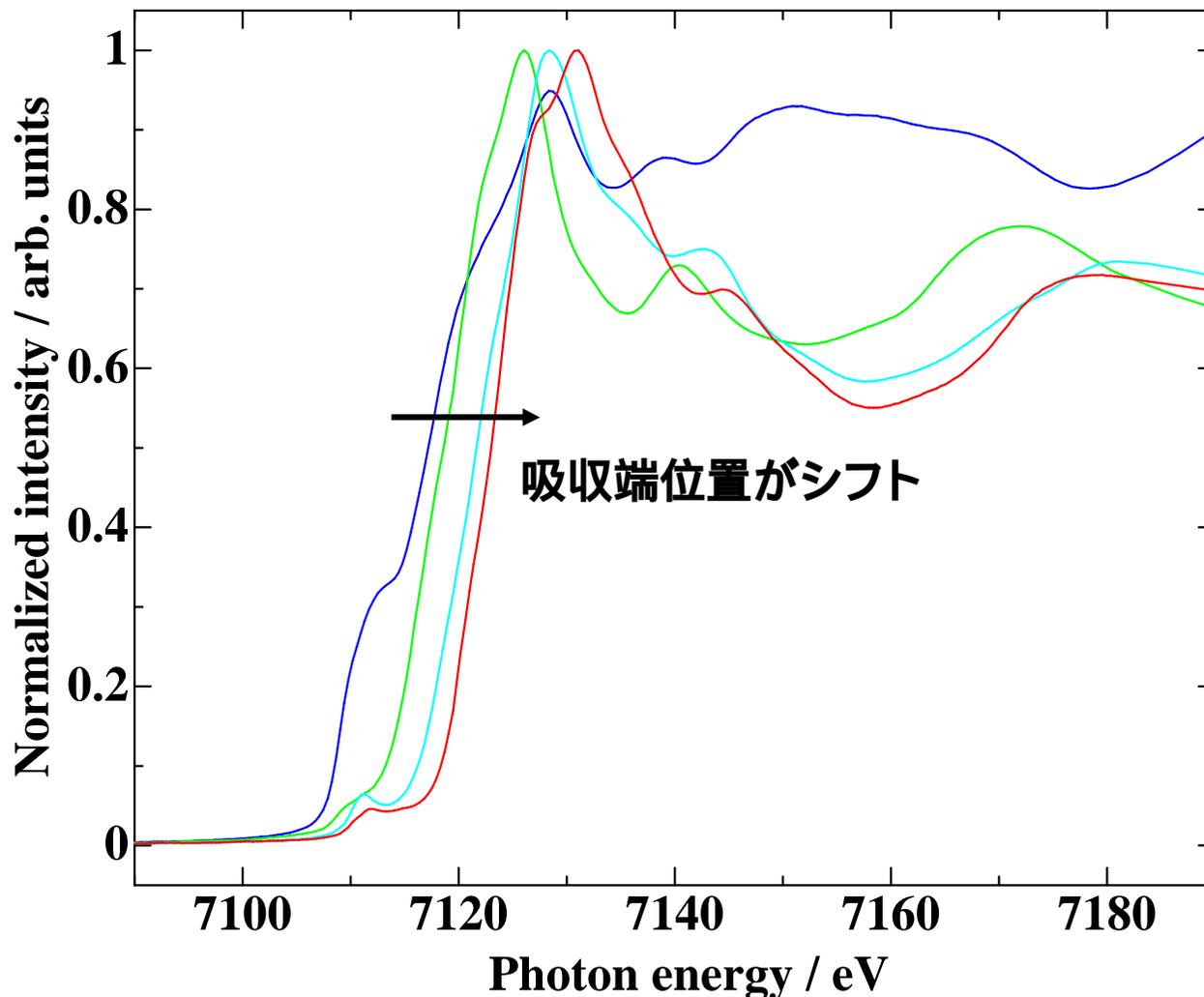
状態分析



- 微量成分の検出
蛍光X線を利用
- 状態分析法
XANES
(X-ray Absorption Near Edge Structure)
* 吸収端から50 eV程度
までの微細構造
* 吸収を起こした原子の
電子構造や対称性を強く
反映

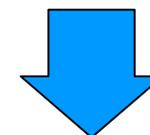
3.5 Fe標準試料のFe-K XANESスペクトル

状態分析

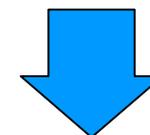


Fe
FeO
Fe₃O₄
Fe₂O₃

Feの価数が増加
Fe (0) Fe₂O₃ (3+)

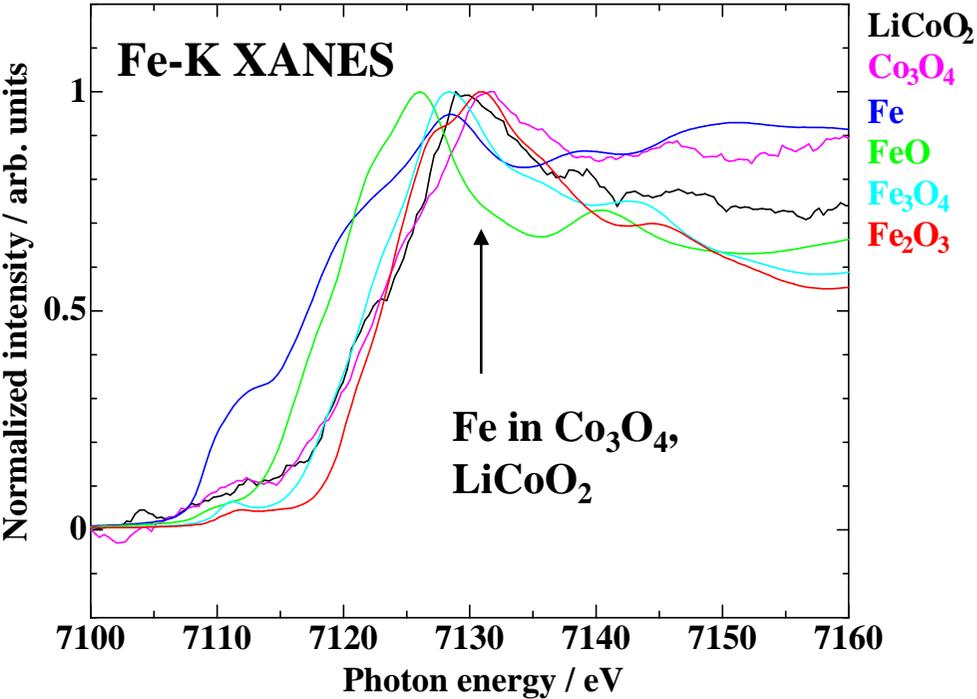
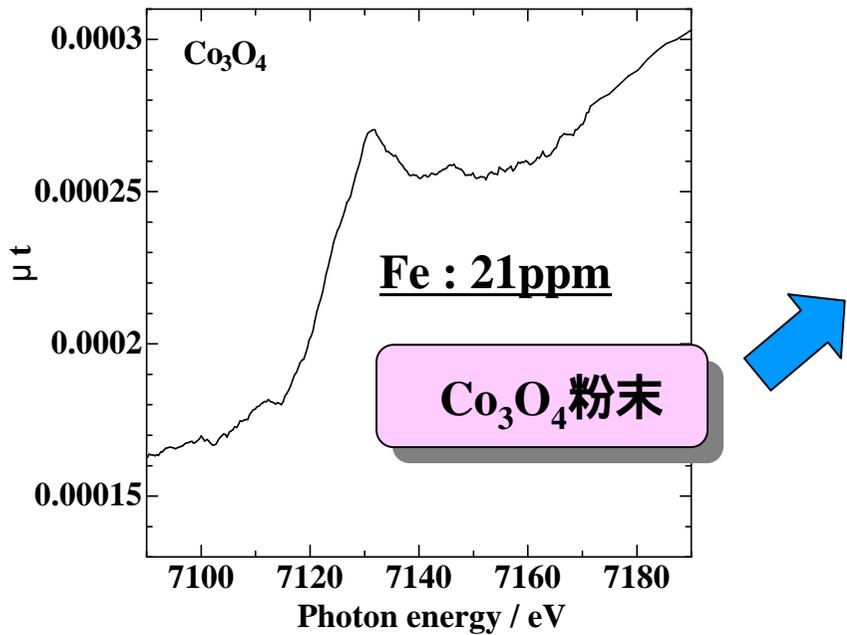
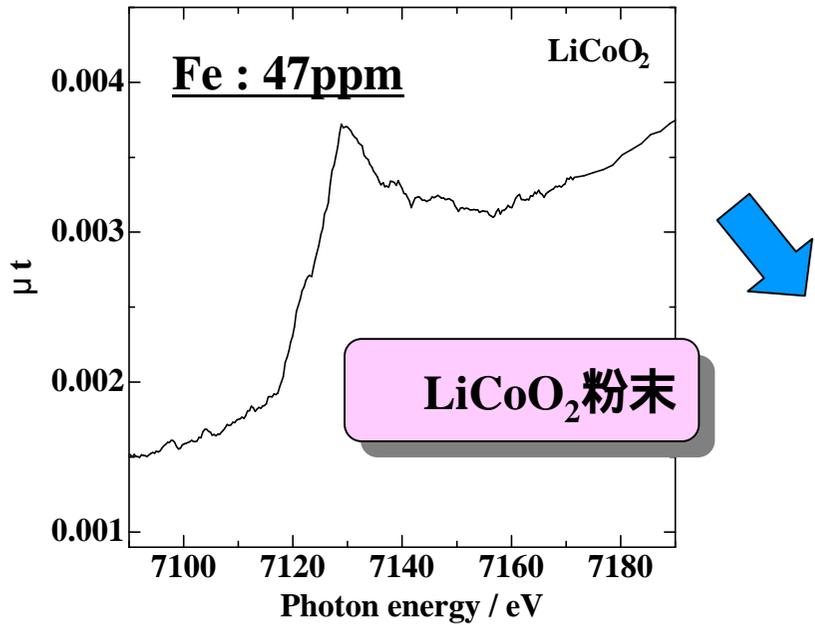


吸収端の位置が
高エネルギー側にシフト



吸収端位置により
価数を評価

3.6 LiCoO₂中、微量Fe不純物の蛍光XANES状態分析



数十ppmの微量Fe成分のFe-K殻吸収端を検出。
 ・Fe₃O₄ (2価3価混合)、Fe₂O₃ (3価)の価数状態に近い

4. まとめ

- 微量分析

**放射光TXRFの検出限界は 10^8 atoms/cm²オーダー
実験室系の 10^{10} オーダーに比較し、2桁程度低い。
濃縮法と組合せ、化学分析を凌ぐ、 10^6 オーダーの
世界最高レベルの超微量分析が可能。**

- 状態分析

**蛍光X線とXAFSを組み合わせ、数10 ppm
オーダーの微量金属元素の状態分析が可能。**