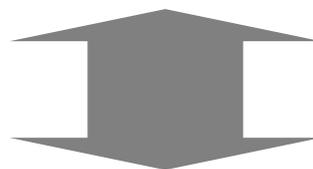


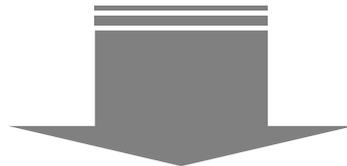
## ハロゲン化合物同定に対するニーズ

- ・半導体プロセスにおけるエッチング残渣
- ・環境有害・規制物質



## 現行の一般的解析手段

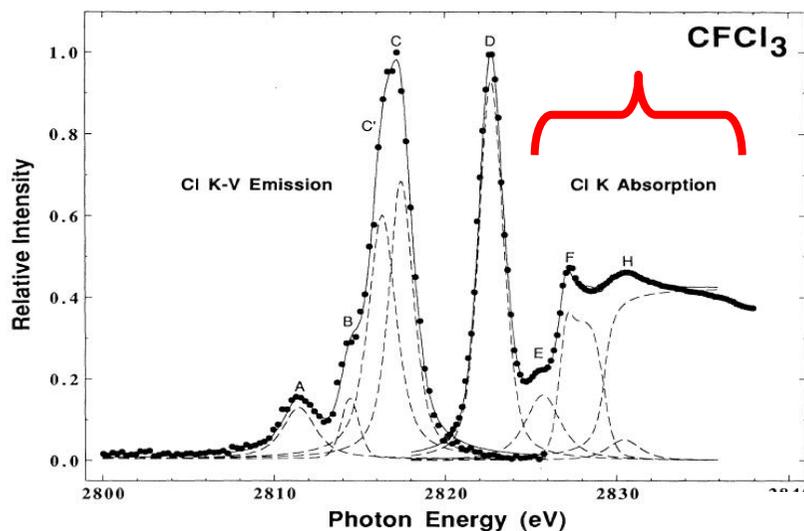
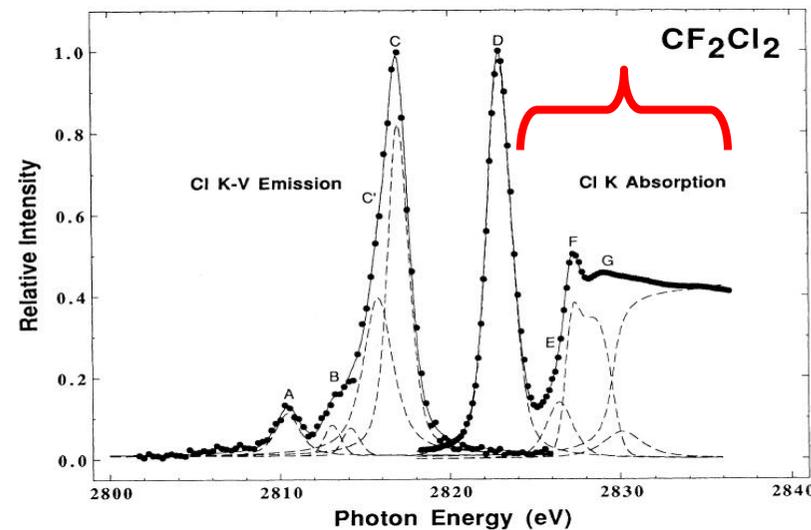
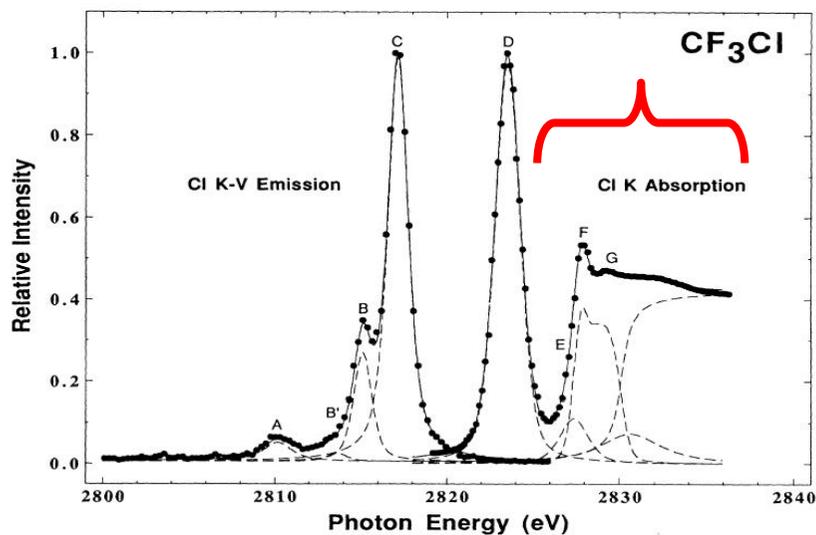
- ・簡易解析: 蛍光X線, IR →ハロゲンの存在程度のみ
- ・詳細解析: 溶解・GC-MS等 →操作が煩雑



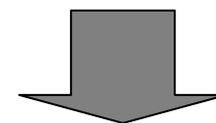
X線を用いた非破壊・迅速な詳細解析手段を提供する

## CF<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>ガスのCl-K吸収端スペクトル

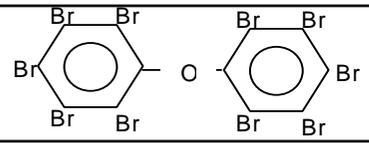
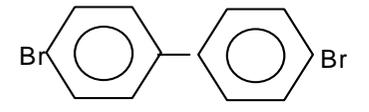
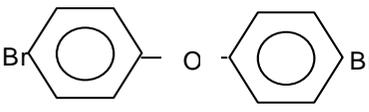
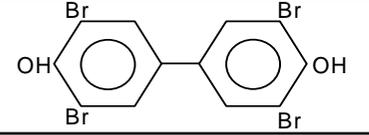
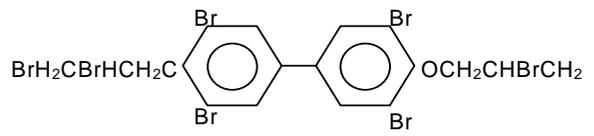
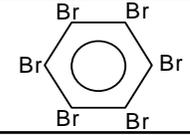
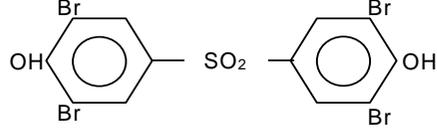
Physical Review A 43, 3609 (1991)



結合状態の違いによって  
吸収端後の遷移強度が異なる



他のハロゲンでも同様の現象が期待される

	略称	化合物名称	化学式
1	DeBDE	デカブロモジフェニルエーテル	
2	DiBB	4,4'-ジブロモビフェニル	
3	DiBDE	4,4'-ジブロモビフェニルエーテル	
4	FG2000	テトラビスフェノールA	
5	FG3100	テトラビスフェノールA - ビス[2,3-ジブロモプロピルエーテル]	
6	HBB-S	ヘキサブロモベンゼン	
7	EB400-S	ブロモビスフェノールS	

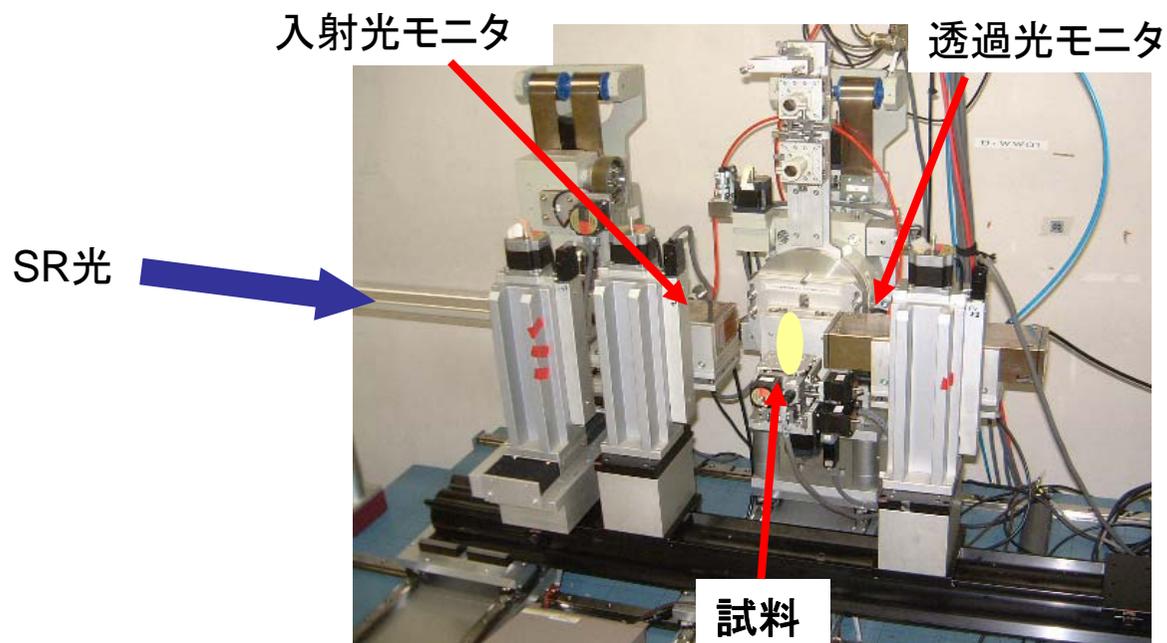
上記有機臭素化合物(試薬級粉末)をスコッチテープ上に均一分散させたものを使用

## XAFS測定 : SPring-8 BL16B2 (産業用専用BL) 利用

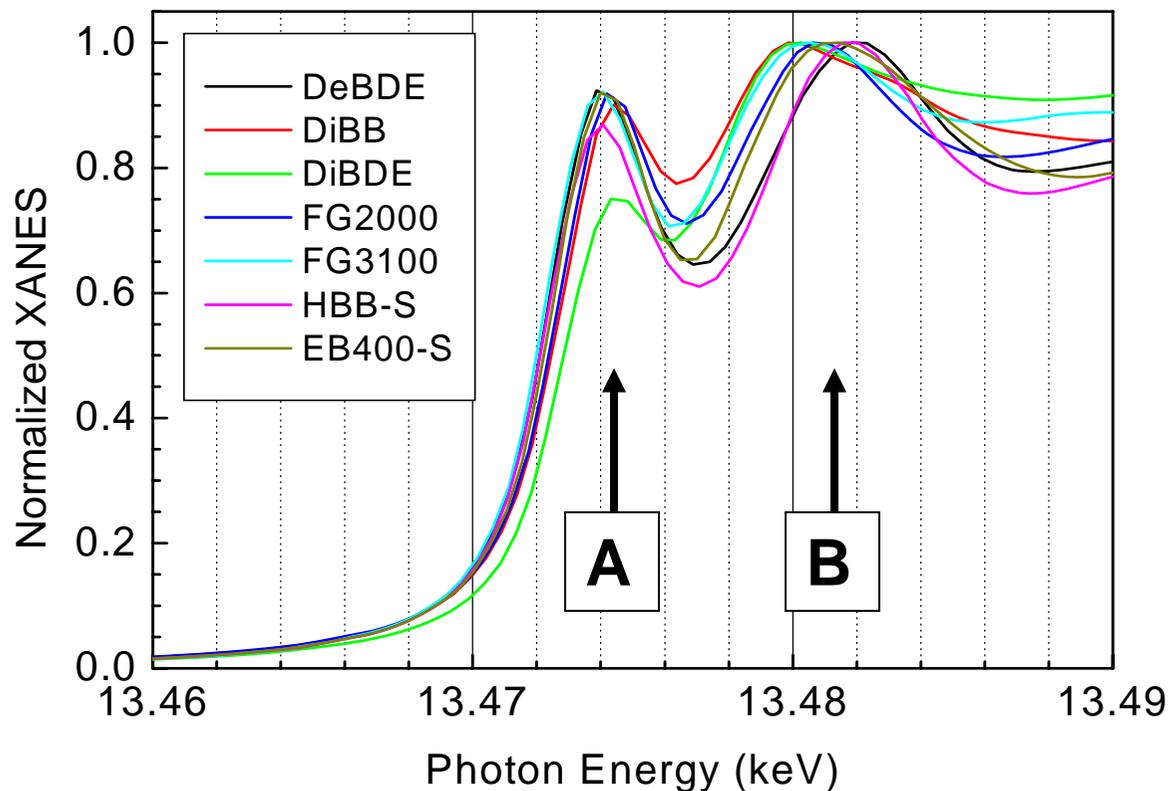
- ・単色化 : Si(311) 2結晶分光器
- ・高次光除去 : Rh コートミラー (入射角 = 2 mrad)
- ・測定 : 透過法による測定

入射光モニタ = 17cm 電離箱, N<sub>2</sub> 100%

透過光モニタ = 31cm電離箱, Ar 100%

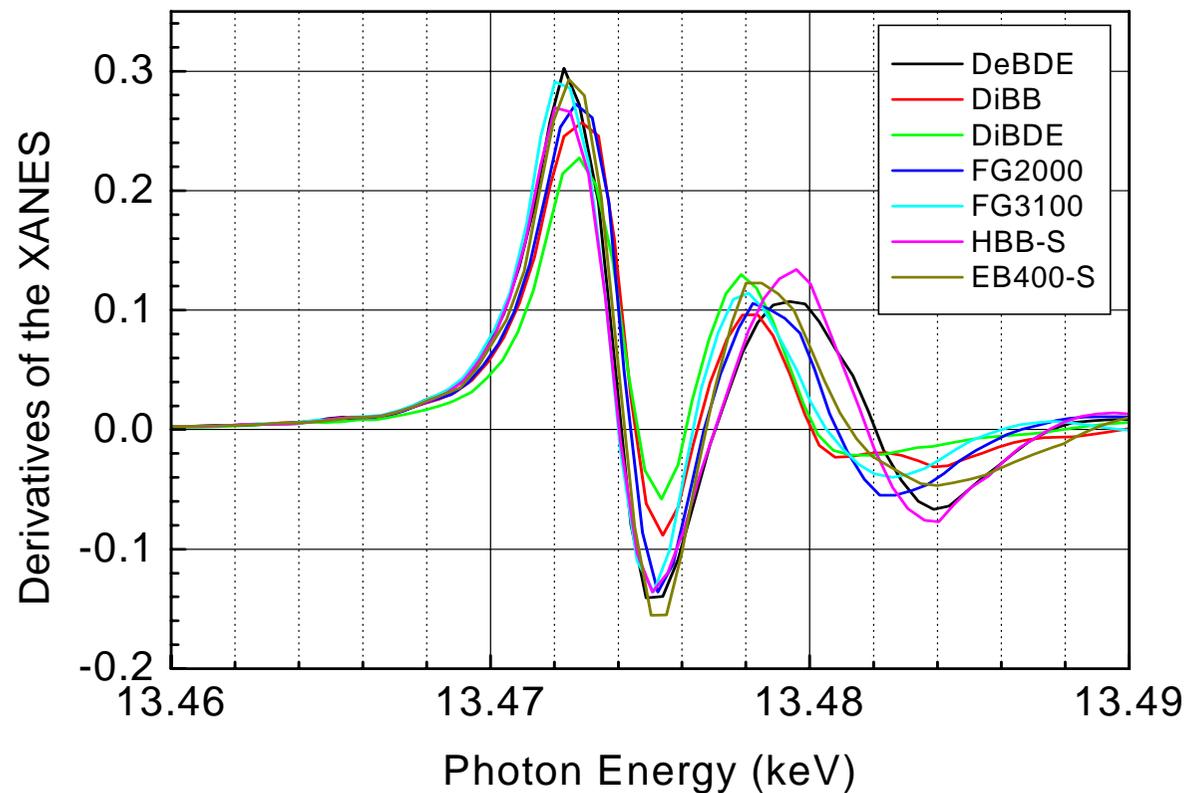


# 臭素化合物の Br-K吸収端XANES



- ・いずれの化合物も13.46～13.49keVに2つの吸収ピーク(A, B)を有する
- ・いずれの化合物もピークBの強度が最大であることから、ピークBの強度で規格化

# Br-K吸収端XANES微分スペクトル

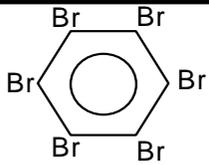
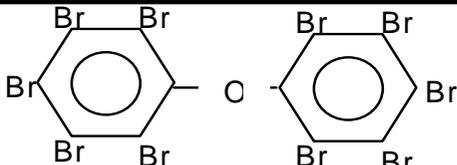
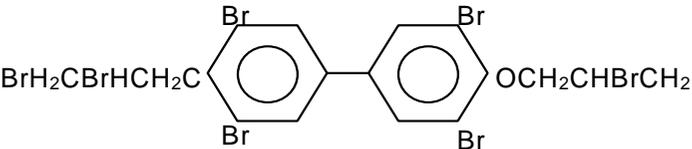


ピークBの位置(微分スペクトルが2回目に0を横切るエネルギー)が試料間で明らかに異なる

# Br-K吸収端XANES スペクトル解析まとめ

Sample	Peak A		PeakB		$\Delta E$	A/B
	Position	Int.	Position	Int.		
DeBDE	13474.1	0.923	13482.0	1	7.9	0.923
DiBB	13474.5	0.900	13480.0	1	5.5	0.900
DiBDE	13474.6	0.751	13480.2	1	5.6	0.751
FG2000	13474.4	0.919	13480.8	1	6.4	0.919
FG3100	13474.0	0.922	13480.5	1	6.5	0.922
HBB-S	13474.0	0.869	13481.8	1	7.8	0.869
EB400-S	13474.2	0.920	13481.2	1	7	0.920

**$\Delta E$ とA/Bの双方が誤差の範囲内で一致するものなし**  
 → 両方の組み合わせで臭素化合物の同定が可能

化学式			
$\Delta E$	7.8	7.9	6.5
A/B	0.869	0.923	0.922

$\Delta E$ : ベンゼン環へのBrの配位数が影響？

(Br配位=1の試料では約5.5eV)

A/B: 今回の試料の範囲内において傾向見出せず

(光電子の散乱過程に関する理論計算が必要)

XANES (X線吸収スペクトル): 透過法以外でも測定可能

X線吸収に伴う蛍光X線の検出 → 蛍光法

(光)電子の検出 → 電子収量法



- ・基板上的エッチング残渣
- ・半導体封止樹脂中の難燃剤  
などの評価も十分に可能

蛍光X線スペクトル測定で、臭素存在の確認  
→ エネルギー走査により化合物形態の確認

感度: 数十～数百ppm (推定)

化合物形態の同定: データベース化が必須

1. 有機臭素化合物のBr-K吸収端XANESには、約300eVの範囲内に2つの吸収ピークが現れる。
2. 規格化したスペクトルにおいて、2つのピークの「エネルギー差と強度比」の組み合わせは、評価した7種類の試料において全て異なった。
3. 2の結果から、Br-K・XANESにより有機臭素化合物の結合状態を非破壊・高感度で迅速に評価できる可能性がある。