

L 特性 X 線を用いた第 6 周期元素化合物の状態分析法の検討

三菱電機(株) 先端総研 上原 康

Uehara.Yasushi@aj.MitsubishiElectric.co.jp

タンタル(Ta)やタングステン(W)など第6周期元素は電子デバイスの中で重要な役割を果たしているが、それらが薄膜化され非晶質状態にあるときの化学結合を知る手段は十分とはいえない。実用に供される状態でのこれら第6周期元素の結合状態を調べる手法として、放射光励起による蛍光 X 線分光の適用を試みた⁽¹⁾。

タングステン酸化物および炭化物を W-L1 吸収端直後のエネルギーで励起すると、蛍光 X 線スペクトルには Fig に示すように入射 X 線のエネルギーに対応した Thomson 散乱、非弾性散乱である Compton 散乱と 3 本の W - L γ 線が検出された。L γ_2 と L γ_3 線は W - L1 吸収端より高エネルギーでの励起でのみ検出され、これが W - 2s 軌道に生じた空孔への緩和で発生する蛍光であることがわかる。金属 W を含む 3 試料において、Compton 散乱と W - L γ_1 線の強度比および同 - L γ_2 線と L γ_3 線の強度比に試料間差が認められた。この差は、W 原子周りの結合状態の違いに起因したものと考えられ、高輝度放射光励起蛍光 X 線分光により、実用に供される状態での重元素の化学結合状態を調べることが可能になった。

(1) 上原, 河瀬 X 線分析の進歩 38, pp.99 (2007).

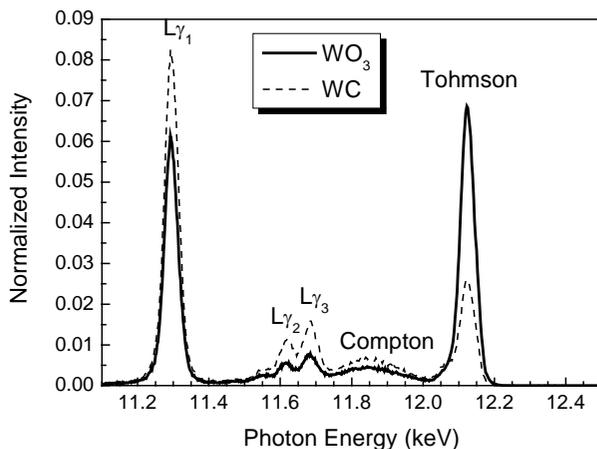


Fig. W-L γ fluorescence spectra of tungsten compounds..

MITSUBISHI
三菱電機

Changes for the Better

L 特性 X 線を用いた 第 6 周期元素化合物の 状態分析法の検討

Chemical State Analysis of Compounds of 6th period elements
based on L emission.

2007年 9月 11日

三菱電機株式会社 先端技術総合研究所
上原 康

三菱電機株式会社

各種電子デバイスにおける新たな材料適用の広まり

LSIでは high-k膜, 磁性メモリ膜, 相変化メモリ膜

他にも MEMS, 表示・記録デバイス, 光通信デバイス...



的確な材料評価技術確立が急務

超薄膜・微小領域 (共にnmオーダー), 界面

できれば非破壊(迅速) **X線の出番!**

・高輝度SR光励起により, 約10nm厚のHfO₂薄膜について
Hf-L系列の微弱な発光が検出可能

・Hf- Lβ₅/Lβ₉強度比: HfO₂ < HfSiO_x

(Hf-L 吸収端=Lβ₅直下 による自己吸収度合いの違い?)

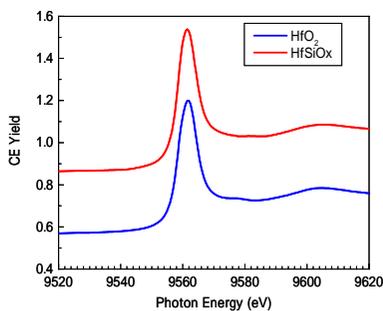
・Hf-L1吸収端近傍での励起によるCompton散乱の強度は,
HfO₂ < HfSiO_x (Si添加に伴う密度低下が影響)

・Hf-Lγ₂/Lγ₃強度比: HfO₂ > HfSiO_x

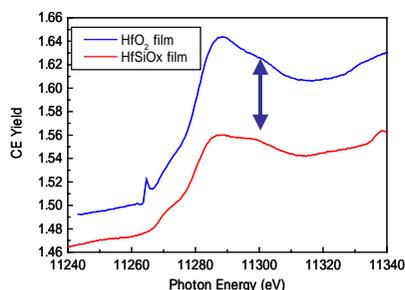
(理由不明。 Si添加に伴うHf原子周りの対称性変化と関係あり?)

第40回X線分析討論会 (2004.11.6 京都)

J. Electron Spectroscopy & Related Phenomena 148 (2005) 74.



Hf-L edge



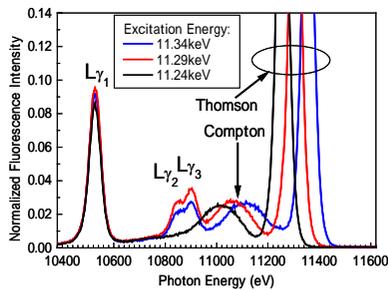
Hf-L edge

Hf-L 吸収端では両者に有意差なし

HfSiO_xのL 吸収端で約11300eVに肩構造有り

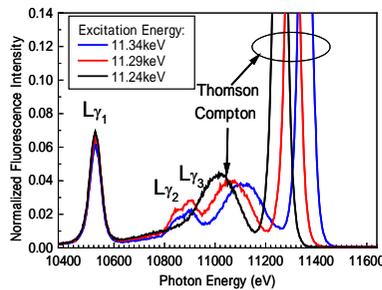
(Hf原子周りの対称性変化を反映 Zr系で確認)

L -XANESは重元素の簡易状態判別に有効?



HfOx

L γ_1 :	N	L
L γ_2 :	N	L
L γ_3 :	N	L



HfSiOx

HfSiOxでの肩構造近傍(11.3keV)での特異な振る舞いは見られないが、
Hf-L 軌道の励起に対応したピーク(L γ_2 , L γ_3)のピーク強度比や
Compton散乱強度に有意差あり

周期律表でHfに隣接するTa, W

共に電極, 配線, 誘電体など広範囲に用いられている
必ずしも十分なCharacterizationはなされていない
(薄膜, 非晶質での利用, 最表面が容易に酸化 = Ta など)



埋もれた界面の評価にも有力な蛍光X線解析で,
Hfと同様に, L 吸収端近傍でのスペクトルに何らかの
結合状態の影響が見られるか?

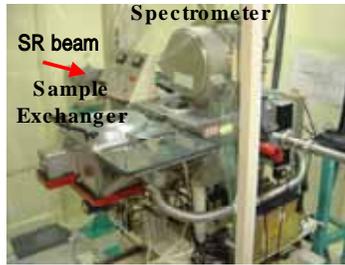
試料: Ta, TaN, Ta₂O₅, W, WO₃, WC

- ・いずれも試薬級粉末
- ・粉末回折用ガラス板に押し固めたものを測定試料とした

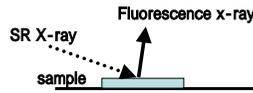
測定: SPring-8 BL16XU (産業用専用BL) 利用



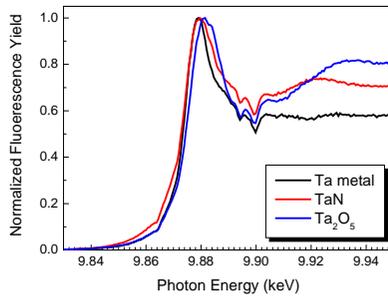
- ・光源 : 標準型真空封止アンジュレータ
- ・単色化 : Si(111) 2結晶分光器
- ・高次光除去 : Rh コートミラー (入射角 = 4 mrad)
- ・測定 : 波長分散型装置による蛍光X線スペクトル測定
入射光モニタ = 17cm 電離箱, N₂100%
分光器 = RIGAKU 3100 type (分光結晶 = LiF(200), 検出器 = NaI)



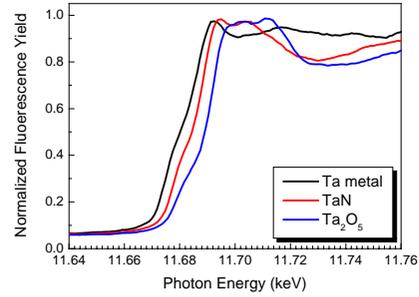
Fluorescence Method
Wave-dispersive spectrometer
Incidence Angle of x-ray = 0.6°



Ta L_{2,3}-XANES vs. L_{2,3}-XANES



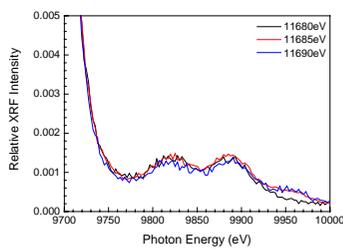
L edges



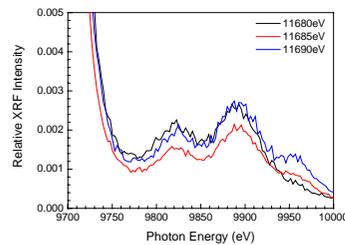
L edges

Ta, TaN, Ta₂O₅ 間の吸収端エネルギー位置やスペクトル形状の違いは、
L_{2,3} 吸収端のほうがL₁ 吸収端よりも明瞭

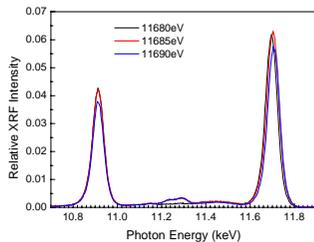
Ta L_{2,3} & L₁ emissions



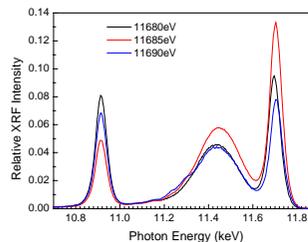
High order
Lβ' s



Scatterings
& Lγ' s

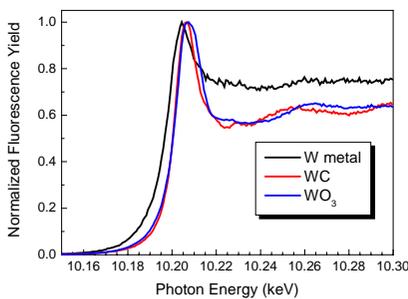


Ta₂O₅

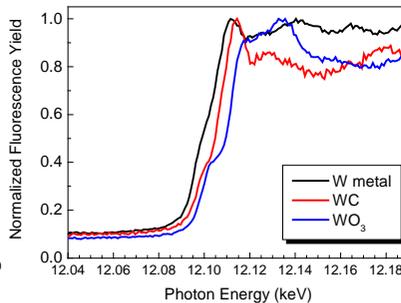


TaN

両化合物共にL_{2,3}γ₂, L_{2,3}γ₃線が極めて微弱

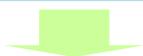


L₂ edges

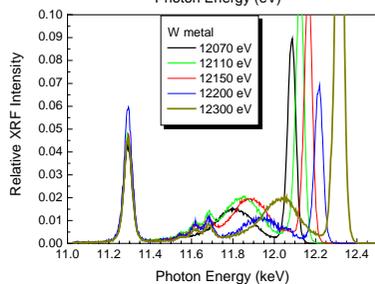
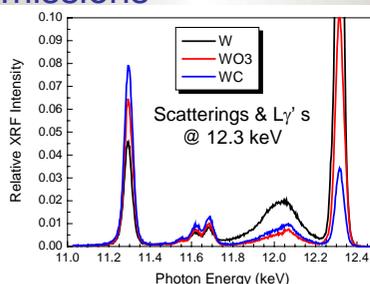
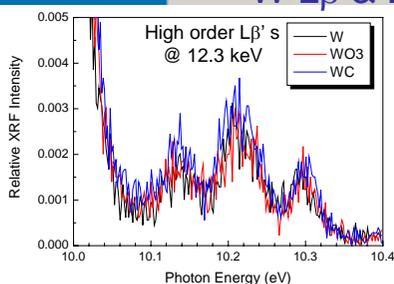


L₁ edges

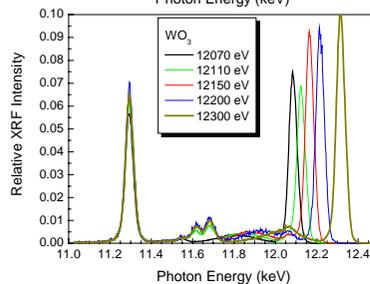
W化合物においても、吸収端エネルギー位置やスペクトル形状の違いは、
L₂ 吸収端のほうがL₁ 吸収端よりも明瞭



重元素の簡易結合状態評価としてL₂-XANESは有効



Scatterings & L_γ' s for various excitations



Excitation energy : 12.3 keV

	(Ref)	W		WO ₃		WC	
	E (eV)	E (eV)	Int.	E (eV)	Int.	E (eV)	Int.
W-L _{γ1}	11286.0	11292	0.0437	11295	0.0615	11295	0.0769
W-L _{γ2}	11610.5	11619	0.0031	11620	0.0056	11623	0.0070
W-L _{γ3}	11680.5	11684	0.0050	11686	0.0084	11689	0.0102
Compton		12033	0.0157	12048	0.0054	12045	0.0079
Tohmson		12313	0.2519	12316	0.0989	12316	0.0333
C / L _{γ1}			0.3592		0.0878		0.1027
L _{γ2} / L _{γ3}			0.620		0.6666		0.6863

- ・ 試料間で各発輝線のエネルギーは測定誤差範囲内で一致
- ・ Compton散乱強度: W > WC (~ WO₃)
- ・ L_{γ2} / L_{γ3}: W < WO₃ < WC

蛍光X線に見られる様々な違いとその要因:

- (1) L_{γ_1} 線に対する L_{γ_2} , L_{γ_3} 線の強度比 ($Hf > W \gg Ta$) ……
5d電子の個数が4(p, d) 2s遷移確率に影響?
- (2) Compton散乱強度…HfOxとHfSiOxでは後者の方が強く
近接軽元素の影響と考えたが, TaやW化合物では逆!
近接軽元素だけでは説明できない。
- (3) $L_{\gamma_2}/L_{\gamma_3}$ ピーク強度比……
化合物状態によって4(p, d) 2s遷移確率が変化?

Hf, Ta, W の電子配置

Hf: [Xe] 4f¹⁴ 5d² 6s²Ta: [Xe] 4f¹⁴ 5d³ 6s²W: [Xe] 4f¹⁴ 5d⁴ 6s²

- ・Hfのみならず, Ta, Wなどの重元素のL - XANESは, XAFS測定に一般的なL 吸収端に比べて, 化合物の違いによるスペクトル形状差が大きく, 簡易評価法として有効である。
- ・Ta化合物はHfやW化合物に比べて L_{γ_2} , L_{γ_3} 線の強度が極端に弱く, これらを指標とした化合物状態評価は不可能である。
- ・L 吸収端近傍での単色光励起によるCompton散乱や L_{γ} 系列の蛍光X線強度は, 元素や化合物の違いによってそれぞれ特徴ある違いを示すことを見出した。但し, それらの違いを統一的に説明することはできていない。