

R1326

## 各種金属酸化薄膜のキャラクタリゼーション Analyzing depth of Soft X-ray XAFS measured with fluorescence yield in 3d transition metal oxides

伊藤亜希子<sup>a</sup>, 安達丈晴<sup>a</sup>, 速水弘子<sup>a</sup>, 薄木智亮<sup>a</sup>, 山中恵介<sup>b</sup>, 太田俊明<sup>b</sup>

Akiko Ito<sup>a</sup>, Takeharu Adachi<sup>a</sup>, Hiroko Hayamizu<sup>a</sup>, Noriaki Usuki<sup>a</sup>,  
Keisuke Yamanaka<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>日鉄住金テクノロジー(株), <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Nippon Steel & Sumikin Technology Co. Ltd, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

蛍光収量法による XAFS の分析深さを測定するために、Si ウェハ上に膜厚を 10~1,000nm まで変化させた NiO 薄膜を用い Ni L 吸収端の XAFS 測定を実施した。X 線の入射は試料表面に垂直、蛍光 X 線は 45° で検出した。分析深さは XAFS 強度の膜厚依存性から算出した。L3 吸収端では約 20nm、L2 では約 60nm、その前後は 150nm であった。吸収端近傍の 10eV 程度のエネルギー範囲で分析深さの急激な変化が認められた。この変化が自己吸収現象をもたらすと考えられた。

Analyzing depths of soft X-ray XAFS in NiO have been measured with fluorescence yield mode. The experiment consisted of measuring the Ni L-edge XAFS spectra as a function of the NiO thickness between 10 and 1,000nm. Irradiated X-ray was in the normal-incidence and fluorescence radiation was detected 45°. The analyzing depth (AD) of Ni L3-edge is about 20nm. The ADs at the lower and higher energy than L-edge in the range of 10eV were about 150nm. This abrupt change of AD gives rise to “self-absorption effects”.

**Keywords:** soft X-ray XAFS, analyzing depth, absorption coefficient, self-absorption effect, NiO

**背景と研究目的:** 表面状態分析法として XPS が代表的な手法である。汎用的な XPS では分析深さは数~10nm 程度であり、それより深い情報を得るために Ar イオンで表面をスパッタして分析をおこなうが、元素の結合状態が破壊されることが多い。Ar イオンスパッタを用いないで XPS より深い情報を得る方法として、元素の化学結合状態に敏感な軟 X 線 XAFS が考えられる。この手法を実材料に適用するためには、化学状態によるスペクトルの変化と分析深さを明らかにしなければならない。前者は、Chen の総説に見られるように多くの研究があるが、分析深さの定量的な研究は少ない[1][2]。

そこで 3d 遷移金属酸化物を対象に分析深さの測定を開始した。本報告では、Ni 酸化物の膜厚を変化させた薄膜試料を作製し、XAFS スペクトル強度の膜厚依存性から金属 L 吸収端の分析深さの測定を試みた。

**実験:** 試料として Si ウェハ上に 10nm, 25nm, 50nm, 100nm, 250nm, 1,000nm スパッタ成膜した NiO 薄膜を用いた。膜厚は、まず、(1)50nm 狙いの試料を FIB で断面を作製し FE-SEM で計測、ついで(2)これを XPS で深さ方向分析してスパッタ速度を求め、(3)他試料をこのスパッタ速度を用いて深さ方向分析し算出した。

XAFS 測定は立命館大学 SR センターの BL-2 でおこない、試料表面に対し X 線の入射は垂直、蛍光 X 線 (PFY) の検出は 45° で測定した。また、同時に部分電子収量 (PEY)、全電子収量法 (TEY) での測定も実施した。

**結果および考察:** Fig.1 に NiO 薄膜の PFY で測定した XAFS スペクトルの膜厚による変化を示した。膜厚の薄い試料に比べ厚い試料のスペクトルは、特に L3 でブロードな形状となり、また、L3 と L2 は強度比が異なっている。それら吸収端の位置だけでなく吸収端より低い X 線の照射エネルギーでも L3、L2 の中間や L2 より高いエネルギーでも強度の膜厚依存性が観察できる。

膜厚  $t$  のときの XAFS の強度  $I(t)$  と分析深さ  $\lambda$  の関係は、

$$I(t) = I(\infty) \{1 - \exp(-t/\lambda)\} \quad \text{式(1)}$$

すなわち、  
 $\ln \{I(t) / I(\infty)\} = -t/\lambda \quad \text{式(2)}$   
 となる。ここで  $I(\infty)$  は無限大厚さの XAFS 強度である。

Fig.1 に示した NiO 薄膜の XAFS スペクトルの測定範囲で分析深さを式(2)より求めた。なお、無限大厚さは、1,000nm 厚さの強度を用いた。L3、L2 吸収端およびその前後の分析深さ算出結果を Table 1 に示す。L3 吸収端は分

析深さ約20nmであるに対し、その前後は150nmと急激な一桁ちかい分析深さの変化が認められた。L2吸収端では60nm、その前後は110~140nm前後と急激な分析深さの変化が観察できたが、L3より変化は小さかった。Fig.1で示したような膜厚が厚くなるにつれL3近傍スペクトルがブロードになり、さらにL2より強度が低くなる、いわゆる自己吸収効果はL3近傍の、わずか10eV程度のエネルギー範囲での急激な分析深さの減少と増加、およびL3の分析深さがL2の分析深さの約1/3であることに起因していると考えられた[3]。

$I(\infty)$ は蛍光量子収量 $\epsilon$ と目的原子の線吸収係数 $\mu$ 、分析深さ $\lambda$ の積に比例する[4]。したがって、Table 1で求めた分析深さ $\lambda$ で $I(\infty)$ を除することによって自己吸収のないXAFSスペクトルを得ることができる[5]。

Fig.2にNiO薄膜のTEYで測定したXAFSスペクトルを示す。XAFSスペクトルは実験に用いた10nm以上の膜厚では強度変化が認められず、分析深さは10nm以下と考えられた[6]。

今後は、種々の3d遷移金属酸化物の分析深さを求めるとともに、自己吸収のないスペクトル測定法について考察する予定である。

## 文献

- [1]J. G. Chen, Surface Science Reports 30 (1992)
- [2]M. Abbate, J. B. Goedkoop, F.M.F.de Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, S. Hofmann, H. Petersen and M. Sacchi, Surf. Interface Anal., 18 (1992) 65
- [3]S. Eisebitt, T. Boske, J-E. Rubensson and W. Eberhardt, Phys. Rev., B47(1993)103
- [4]太田俊明, “X線吸収分光法”, アイピーシー(2002)
- [5]伊藤亜希子, 安達丈晴, 速水弘子, 薄木智亮, 山中恵介, 太田俊明, 材料とプロセス, 27(2014) 520
- [6] 安達丈晴, 伊藤亜希子, 速水弘子, 薄木智亮, 材料とプロセス, 26(2013) 420

## 論文・学会等発表

- [1]Akiko Ito, Takeharu Adati, Hiroko Hayamizu, Noriaki Usuki, 6th International Symposium on Practical Surface Analysis (ポスター発表)
- [2]伊藤亜希子, 安達丈晴, 速水弘子, 薄木智亮, 山中恵介, 太田俊明, 日本鉄鋼協会第167回春季講演大会 (口頭発表)

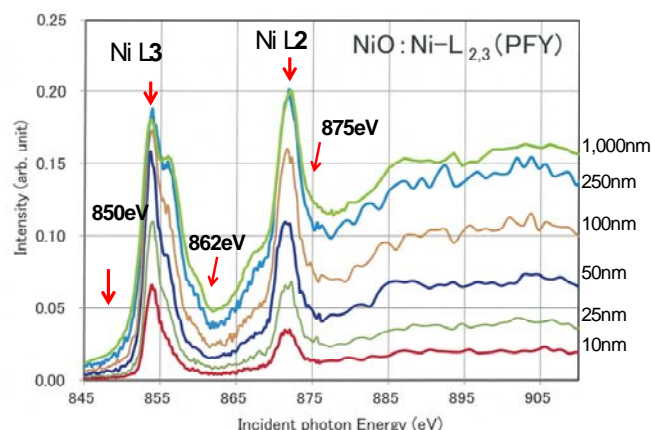


Fig. 1. Ni L-edge PFY Spectra as a function of the NiO film thickness

Table 1. Results of the analyzing depth estimation for Ni L2,3

850eV	L3	862eV	L2	875eV
150nm	20nm	140nm	60nm	110nm

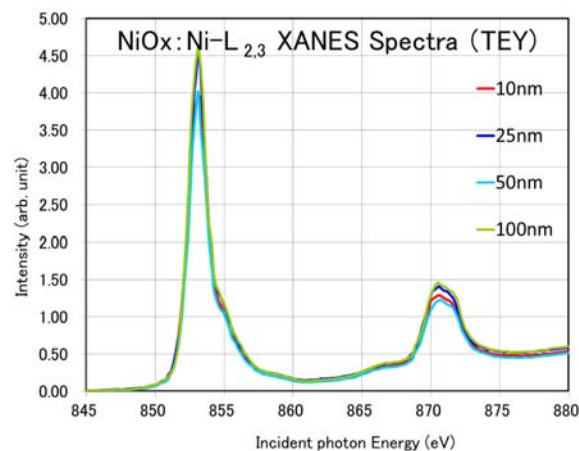


Fig. 2. Ni L-edge TEY Spectra as a function of the NiO film thickness