

R1508

## Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の蛍光および逆蛍光収量法による軟 X 線 XAFS Soft X-ray XAFS measured with fluorescence and inverse fluorescence yield on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films

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

Si ウェハ上に膜厚を 10~1,000nm まで変化させた Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を用い Fe L 吸収端の XAFS 測定を逆蛍光収量法 (IPFY) で実施し、蛍光収量法 (PFY) のスペクトルとの関係を検討した。IPFY は近似的に PFY の自己吸収率を示しており、PFY の自己吸収のないスペクトルは、PFY を IPFY で除すると近似的にえられることが判明した。

To investigate the relation between Soft X-ray XAFS with fluorescence (PFY) mode and those with inverse fluorescence yield (IPFY) mode, we measured the Fe L-edge XAFS spectra with both modes as a function of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thickness from 10 to 1,000nm. Irradiated X-ray was in the normal-incidence and fluorescence radiation was detected 45°. Each IPFY spectrum on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film samples indicates the approximate extent of self-absorption effect on PFY spectrum. We concluded that PFY spectrum without self-absorption effect can be approximately calculated by dividing PFY intensity by IPFY intensity.

**Keywords:** soft X-ray XAFS, analyzing depth, absorption coefficient, self-absorption effect, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**背景と研究目的:** 表面状態分析法として汎用的な XPS の分析深さは数~10nm 程度であり、それより深い情報を得るためには 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[1]、分析深さの定量的な研究は少ない[2]。

本報告では、Fe 酸化物の膜厚を変化させた薄膜試料を作製し、蛍光収量法 (PFY) による XAFS スペクトル強度の膜厚依存性から Fe L 吸収端の分析深さの測定を試みた。また、逆蛍光収量法 (IPFY) でも測定を実施し[3]、PFY のスペクトルに現れる自己吸収との関係を検討した。

**実験:** 試料として Si ウェハ上に厚さ 10nm, 25nm, 50nm, 100nm, 250nm, 1,000nm を目標にスパッタ成膜した Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を用いた。正確な膜厚は、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, IPFY) の検出は 45° で測定した。なお、IPFY は Fe L 端の吸収スペクトルを OK α 領域の収量で測定する方法である。また、同時に部分電子収量 (PEY)、全電子収量法 (TEY) による測定も実施した。

**結果および考察:** Fig.1 に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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す。膜厚が厚くなるにしたがって、吸収端前後にわたる X 線照射エネルギーの範囲で強度が増加している。L3 吸収端と L2 吸収端に注目すれば、膜厚にしたがってその強度比 (L3/L2) が小さくなる、自己吸収効果が顕著に生じている。IPFY のスペクトルでも Fig.2 に示すように膜厚にしたがって強度が増加するが、L3, L2 吸収端では増加の仕方は小さい。

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、

$$\ln \{1 - I(t) / I(\infty)\} = -t/\lambda \quad \text{式(2)}$$

となる。ここで  $I(\infty)$  は無限大厚さの XAFS 強度である。式(2)より、X 線照射エネルギーに対する PFY および IPFY の分析深さを求めた。

なお、無限大厚さは、1,000nm 厚さの強度を用いた。分析深さ算出結果を Fig.3 に示す。PFY および IPFY 共に、L3,L2 吸収端でそれぞれ急激な分析深さの減少が認められ、L3 吸収端の分析深さが L2 吸収端の分析深さの PFY は約 1/3、IPFY は約 1/2 程度であった。また、いずれの X 線照射エネルギーにおいても、IPFY の方が分析深さは大きかった。Fig.1 で示したような膜厚が厚くなるにつれ自己吸収効果が生じているのは、L3,L2 吸収端近傍の分析深さの急激な増減と、吸収端による分析深さの差に起因していると考えられた[4]。

$I(\infty)$ 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[5]。したがって、Fig.3 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[6]。Fig.4 に PFY に対する計算結果を示す。厚さ 1,000nm の  $Fe_2O_3$  薄膜の TEY スペクトルに近い形状となったが、L2 吸収端の強度が 2 倍程度の違いを示した。

以上の結果より、 $Fe_2O_3$  酸化膜に対する Fe L 吸収端の PFY における自己吸収効果は、分析深さの急激な変化によることが明らかになった。今後は、自己吸収のないスペクトルの算出方法と、粉末試料への適用の検討を進める予定である。

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]A.J.Ackar et al., Phys. Rev.,B83 (2011)081106 (R)  
 [4] S. Eisebitt, T. Boske, J-E. Rubensson and W. Eberhardt, Phys. Rev., B47(1993)103  
 [5]太田俊明, “X 線吸収分光法”, アイピーシー(2002)  
 [6]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

論文・学会等発表

[1]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, 第 51 回 X 線分析討論会 (ポスター発表)

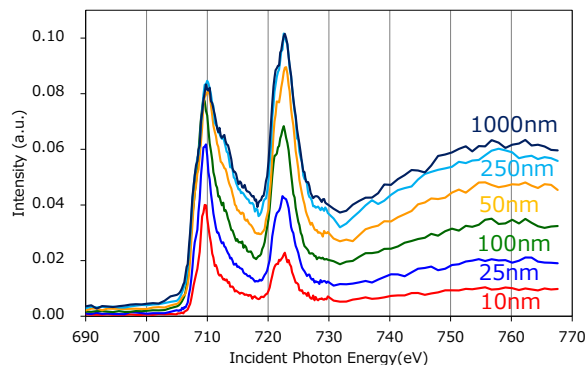


Fig.1. PFY spectra as a function of  $Fe_2O_3$  film thickness

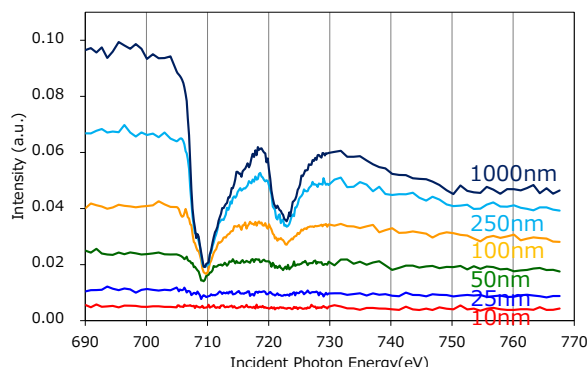


Fig.2. PFY spectra of O  $K\alpha$  (IPFY) as a function of the  $Fe_2O_3$  film thickness

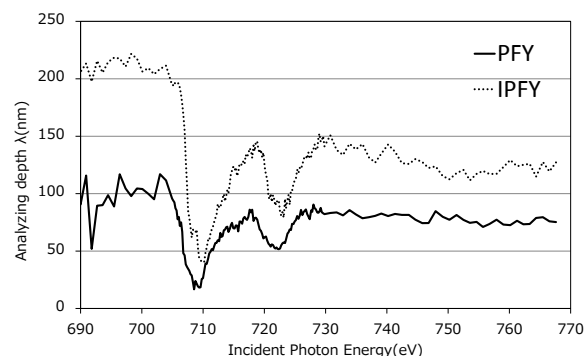


Fig.3. Analyzing depth for  $Fe_2O_3$  by PFY and IPFY as a function of incident photon energy

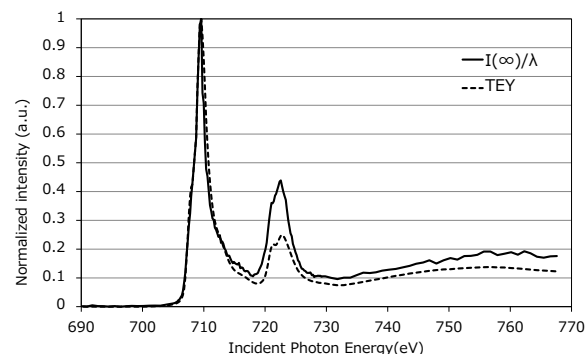


Fig.4. PFY( $I(\infty)/\lambda$ ) ratio and TEY ( $I(\infty)$ ) as a function of  $Fe_2O_3$  film thickness