

軟 X 線照射による TiO₂ 超微粒子の NEXAFS スペクトル形状の回復

Spectral Recovery of TiO₂ Ultrafine Particles by Soft X-ray Irradiation

Observed in NEXAFS Spectra

(兵庫県立大高度研¹, 徳島大院工², 中部大総工研³)

佐野 桂治¹, °新部 正人¹, 川上 烈生², 中野 由崇³

(Univ. Hyogo¹, Univ. Tokushima², Chubu Univ.³)

Keiji Sano¹, °Masahito Niibe¹, Retsuo Kawakami², Yoshitaka Nakano³

E-mail: niibe@lasti.u-hyogo.ac.jp

【はじめに】TiO₂ は高い比誘電率を持つことから MOS ゲート酸化膜への応用が期待されており、ダメージの少ないエッチング法が求められている。我々はプラズマ処理による TiO₂ 薄膜試料への影響について軟 X 線吸収端近傍微細構造(NEXAFS)法を用い評価してきた。その過程で、プラズマエッチングによって形状の乱れた NEXAFS スペクトルが軟 X 線や UV 照射によって、as-grown(未エッチング)様に回復する現象を発見した^{[1]~[3]}。この現象の詳細を調べるため、超微粒子試料など他の TiO₂ 試料でも同様に回復現象が見られるのかを調査した。

【実験方法】超微粒子 TiO₂ 試料は石原産業(株)の超微粒子酸化チタン TTO-51(A)を用いた。この超微粒子試料は XRD 法による解析から結晶構造はルチル型で粒径は約 22nm と算出された。NEXAFS 測定は兵庫県立大学ニュースバル放射光施設 BL09A にて Ti-L_{2,3} 吸収端(443~496eV)で表面敏感な全電子収量(TEY)法とバルク敏感な全蛍光収量(TFY)法を併用した。本実験では TFY 法に、可視-紫外光カットのために Al コートしたフォトダイオード(PD-1)とコートしていないフォトダイオード(PD-2)を用いた。これら 2 種のフォトダイオードのスペクトルを比較することにより、試料の可視-紫外領域の発光の影響を調べることができる。

【結果と考察】未エッチングの超微粒子 TiO₂ 試料 TTO-51(A)を TFY 法で測定すると PD-1,2 共に L₂ と L₃ のピークが低くなり、谷も埋められたような乱れたスペクトルが観測された。次に、同試料にアンジュレータ 0 次光(数十 W/cm²)を 3min 照射すると PD-1 ではスペクトル形状は変化しなかったが、PD-2 では Fig.1 に示すようにスペクトル形状が回復した。よって、前報告の回復現象が試料の形態等に依存しない現象であることが判明した。

本実験で観測された乱れたスペクトルは FY 法に特有の自己吸収の影響を受けていると考えられる。しかし、軟 X 線照射後の試料を可視光まで含めた PD-2 で測定すると、奇妙なことに自己吸収の影響を受けないことが分かった。したがって、回復現象はエッチングや照射による可視-紫外領域の 2 次発光量の変化が関与していると考えられる。

超微粒子 TiO₂ 試料は粒径が非常に小さいために表面欠陥が多く存在し、2 次発光を起こしにくいために自己吸収型のスペクトルになったと考察している。

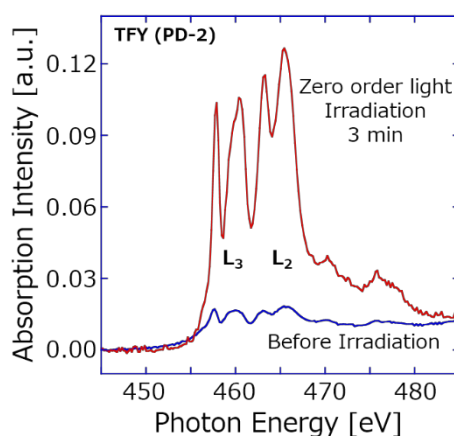


Fig.1 Spectral recovery of TiO₂ ultrafine particles (non-etching) by SX irradiation.

[1] 佐野他、2013年春季応物学会 29a-F2-8,9

[2] 佐野他、2013年秋季応物学会 17a-D3-5

[3] 佐野他、2014年春季応物学会 18a-E8-4