

## 新博士紹介

1. 氏名 宮田 登 (東北大学・多元研)
2. 論文提出大学 東北大学
3. 学位種類 博士 (工学)
4. 取得年月日 2000年3月
5. 題目 「軟 X 線発光分光による埋れた層および界面の結合状態評価法に関する研究」
6. 使用施設 (ビームライン) KEK-PF BL-12A

### 7. 要旨

二つの物質の境界を「界面」と呼ぶ。この界面では熱拡散などで原子が相互に行き来して反応し、新たな化合物を形成することがある。その過程でどのような結合状態の物質がどの程度できているかを評価することは、拡散現象自体の本質的理解の他に半導体素子基板と電極金属との間の界面抵抗の見積りのような産業利用への応用が期待できるので非常に興味深い。しかし、反応が起こった個所が二つの物質で挟まれた固体内部であるということや、界面を構成する原子の数が圧倒的に少ない場合もあるため、評価手法は限定され、したがって得られる情報も限定される。このような埋れた界面の結合状態を評価する手法として、軟 X 線発光分光に注目した。

軟 X 線発光分光は、内殻電子を励起してできた正孔に価電子帯の電子が遷移して起こる発光を分光して物質の電子状態や結合状態に関する知見を得る手法である。プローブとなる軟 X 線はその脱出深さが数百 Å~数千 Å と比較的長く、固体中の充分深い個所からの発光も観測することができるので、表面が別の物質で覆われた物質や、埋れた界面の結合状態に関する情報を「非破壊」で得ることができる。しかし、埋れた界面を形成する原子の数はもとの物質の原子数と比べて非常に少ない。この界面からの発光を測定するのに放射光は有用な光源である。特に単色化した放射光で埋れた界面の物質を選択的に励起すると、界面からの発光を効率的に測定できる。本論文では軟 X 線多層膜光学素子や Si デバイスの電極材料として注目を浴びている Mo/Si 系を例にとり軟 X 線発光分光が埋れた層および界面の結合状態評価法として非常に有用であることを示した。

試料の Mo/Si 多層膜として、Mo の膜厚を 33 Å に固定し、Si の膜厚を 133 Å から 5 Å まで変化させた 5 種類の試料をマグネトロンスパッタ装置により製作した。積層数は 30 層であり、最上層は Mo である。軟 X 線発光測定は KEK PF の BL-12A で行った。

**Figure 1** に多層膜試料とアモルファス Si (*a*-Si) からの Si  $L_{2,3}$  発光スペクトルを示す。試料の Si 層の厚さは図中に示してある。Si 層のほとんどは *a*-Si とみなせる試料 (a) から Si 層が薄くなるにつれてスペクトル形状は徐々に変化し、試料 (e) では *a*-Si のものと大きく異なる。このことから Mo と Si の界面で別の化合物ができていることが

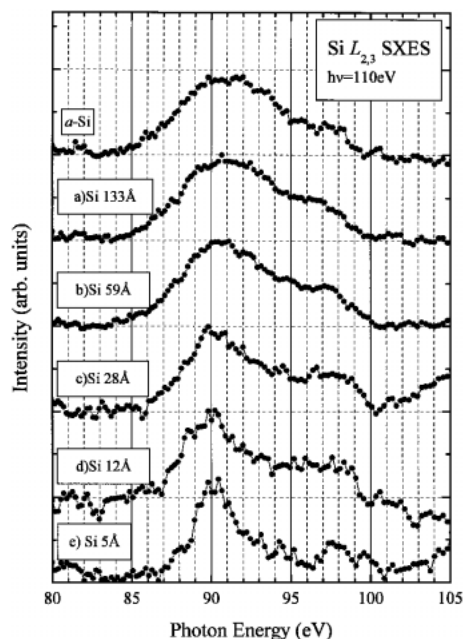


Figure 1. Si  $L_{2,3}$  soft-X-ray emission (SXE) spectra measured for the five Mo/Si multilayers and amorphous Si (*a*-Si). The Si-layer thicknesses are 133 Å (a), 59 Å (b), 28 Å (c), 12 Å (d) and 5 Å (e), respectively. All were excited at 110 eV.

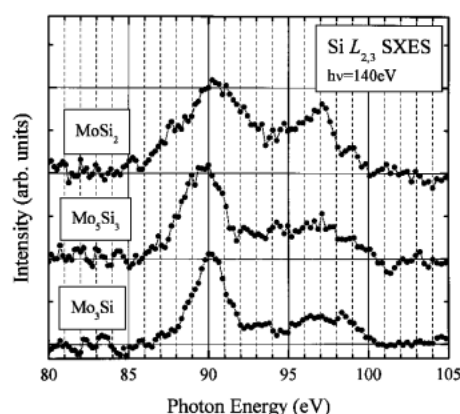


Figure 2. Si  $L_{2,3}$  SXE spectra measured for  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  and  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . All were excited at 140 eV.

わかる。この化合物を特定するために、 $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  および  $\text{Mo}_3\text{Si}$  の 3 種類の Mo-Si 金属間化合物からのスペクトルを測定した。そのスペクトルを **Fig. 2** に示す。これと **Fig. 1** を比較すると、 $\text{Mo}_3\text{Si}$  のスペクトルと多層膜試料 (e) からのものはよく一致する。一方、**Fig. 1** のスペクトルには、 $\text{MoSi}_2$  と  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  の特徴である 97 eV のピークやメインピークのシフトが見られないことから、Mo と Si の界面では  $\text{MoSi}_2$  や  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  はできておらず、 $\text{Mo}_3\text{Si}$  だけできていることがわかった。

続いて、多層膜試料からのスペクトルを *a*-Si と  $\text{Mo}_3\text{Si}$  からのスペクトルで再現することにより、界面でできる化

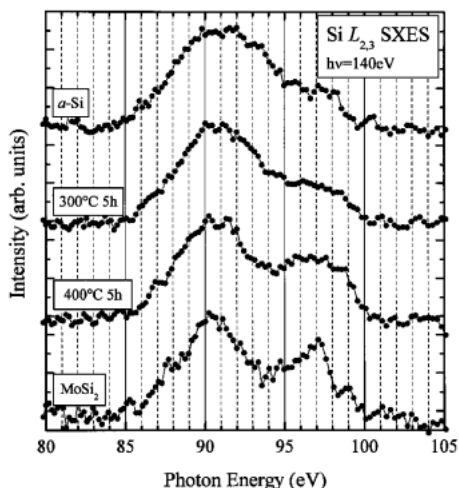


Figure 3. Si  $L_{2,3}$  SXE spectra measured for Mo/Si multilayers annealed at 300°C and 400°C for 5 hours. For comparison, the spectra for  $\alpha$ -Si and  $\text{MoSi}_2$  are also shown. All were excited at 140 eV.

化合物の厚さを見積もると、その厚さは約 8 Å であることがわかった。この結果を XPS による深さ方向分析などの結果と比較することにより検証し、軟 X 線発光分光が埋れた層および界面の結合状態を非破壊で評価するのに非常に有用であることを示した。

この手法を応用して、アニールに対する Mo/Si 多層膜の界面の変化を観測した。Mo/Si 多層膜を放射光のような大強度軟 X 線に用いると、熱により損傷を受ける。その現象を調べるために、アニールした Mo/Si 多層膜試料からの Si  $L_{2,3}$  発光スペクトルを測定し、界面での結合状態を評価した。Figure 3 に 300°C および 400°C で 5 時間アニールした Mo/Si 多層膜試料、 $\alpha$ -Si および  $\text{MoSi}_2$  からの Si  $L_{2,3}$  発光スペクトルを示す。300°C での Si  $L_{2,3}$  発光スペクトルは  $\alpha$ -Si からのものとはほぼ同じであったのに対し、400°C でアニールした試料のスペクトル形状は大きく変化した。このスペクトルを  $\text{MoSi}_2$  からのものと比較すると、その変化には  $\text{MoSi}_2$  が大きく寄与していることがわかる。この変化から 400°C 以上でアニールすると、多層膜界面で  $\text{MoSi}_2$  ができることにより界面の急峻さや多層膜の周期構造が破壊されるといえる。

この手法は今後、界面拡散現象の観察と、その制御などに応用できると考えられる。また、界面原子の化学シフトや発光の偏光を利用すると、界面の特定の原子および結合からの発光を測定できるので、界面の結合状態に関するより詳細な情報が得られると期待できる。

(受付番号01067)