

XAFS 測定による a-Se 膜中の不純物の影響調査 XAFS Study on Effects of Impurity Atoms in Amorphous Selenium Films

古井 真悟, 森田 諭, 渡谷 浩司, 土岐 貴弘, 佐藤 敏幸
Shingo Furui, Satoru Morita, Koji Watadani, Takahiro Doki, Toshiyuki Sato

(株)島津製作所 基盤技術研究所
Shimadzu Corporation

a-Se を用いた X 線検出器で発生する暗電流の増加要因について、不純物酸素の影響が疑われている[1]。これまで様々な分析手法を用いてきたが、その一端を明確にすることが出来ていない。今回、a-Se の構造解析を主とした分析を実施し、この不純物の存在を掴むことを目的とした。電気特性劣化の原因となるデータを得ることはできなかったが、成膜の各段階における試料から、膜過程を明らかにするのに必要なデータが得られた。

キーワード： a-Se, 不純物, X 線検出器, 暗電流

背景と研究目的：

我々は医療用 X 線診断装置に搭載する X 線検出器を開発している。検出器の X 線電荷変換材料には、入射 X 線を直接電荷に変換でき、高空間分解能で高精細な画像が取得できる a-Se 膜を使用している。しかし、厚さ 1 mm の膜を蒸着により長時間で形成するため、その成膜過程に起因した様々な問題(暗電流の変動、応答性の不良など)が存在する。TEM-EELS により Se-K 吸収端の調査を試みたが、電子線による a-Se へのダメージが大きく、微弱な信号しか検出できなかった。今回、問題の一つである暗電流増加による電気特性劣化の原因究明のために、ダメージの少ない XAFS による解析を実施し、膜中に含まれる不純物(酸素に着目)の影響について調査する。

実験：

不純物酸素が a-Se の構造に与える影響を調査するため、以下の 2 種類のサンプルを用意した。
①粉末サンプル：原料起因であるかの見極めをするため、特性不良の原料と良好であった原料を 3 ロットずつ用意した。また、実際に電気特性良不良の膜それぞれを粉末にしたサンプルも用意した。a-Se 試料は BN173.5 mg に対し Se 粉末 5.56 mg を混合、SeO2 試料は BN173.5 mg に対し SeO2 粉末 7.82 mg を混合し、プレス機でペレットサンプルとした。ペレットサンプルは PP 袋に封入し、スライドマウントにセットした。
②薄膜サンプル：膜厚に依存して電気特性が大きく変化することが分かっており、1 mm 成膜初期における薄膜、中期における薄膜、終期における薄膜を用意し、成膜過程の変化を捉えることを試みた。薄膜はカプトンシート上に成膜し、膜厚は 30~40 μm であった。透過法による測定以外に、膜表面近傍の情報を得るため、転換電子収量法を行った。

XAFS 測定時の各パラメータを表 1 に示す。

表 1. XAFS 測定の種類設定値
測定はサンプルオートチェンジャーを使用し、自動で行った。
各種パラメータは以下の通りである。

| | |
|--------|--|
| リングモード | 11bunch train*29 (C-mode) |
| 測定モード | 透過法及び転換電子収量法, Quick Scan |
| 検出ガス | N2(75%)+Ar(25%)：入射側 Ar(100%)：検出側 |
| 光学系 | 2 結晶 Si(111)面, ミラー3.5mrad, 08.62deg 4DSLit: 1.0 (H) X 5.0 (W) mm ² |
| 測定系 | Scan start : 9.3deg, end : 8.0deg, step : -0.00026deg Dwell time : 50msec, total point : 5000points, Theta speed : 425pulse/sec |

結果および考察：

転換電子収量法では、何れの結果も全て同じとなり、差が全く見出せなかった。以下透過法による測定結果について述べる。

図1に原料粉末試料と、特性の良否を判定した膜から作製した粉末試料の Se-K 吸収端近傍における測定結果を示す。リファレンスとして SeO₂ を測定した。酸素による影響が存在する場合、吸収端のエネルギーシフトが観測されることが予想されるが、双方ともシフトは見られず、XAFS 測定での原料ロット及び膜の良否見極めは困難であると判断した。

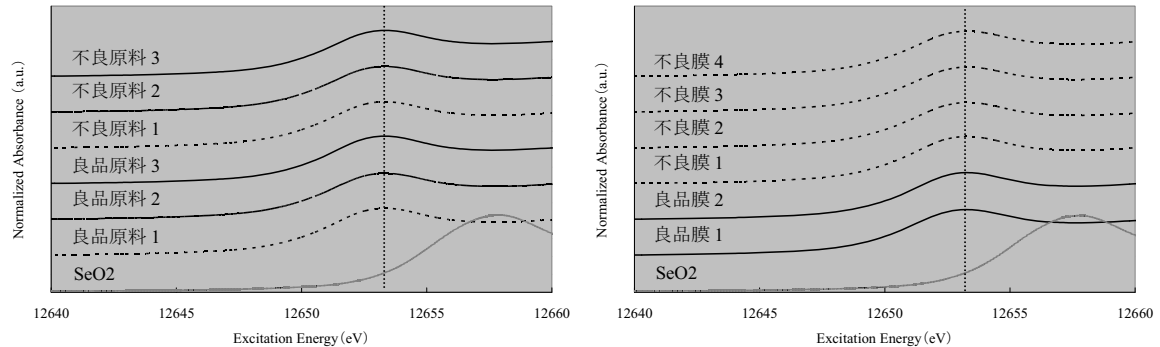


図1. 原料粉末試料と膜から作製した粉末試料の XAFS 測定結果

図2に成膜初期から中期、終期において、30~40 μm 程度抽出して成膜したサンプルの測定結果を示す。非常に微小であるが、原料や膜全体の粉末の測定で検出されなかったエネルギーシフトを検出することができた。成膜初期から中期、終期にかけて、Se-K 吸収端のエネルギーが徐々に高エネルギー側にシフトしており、Se の価数が増加する方向、すなわち酸化が徐々に進行していることが疑われる。この結果は、電気特性が膜厚に依存して劣化する結果と一致しており、酸素の影響を疑っている別の文献[2]内容とも一致する。図2の右図に示されたように不良膜では中期より高エネルギー側にシフトしており、成膜過程で膜質が徐々に変化していると考えられる。

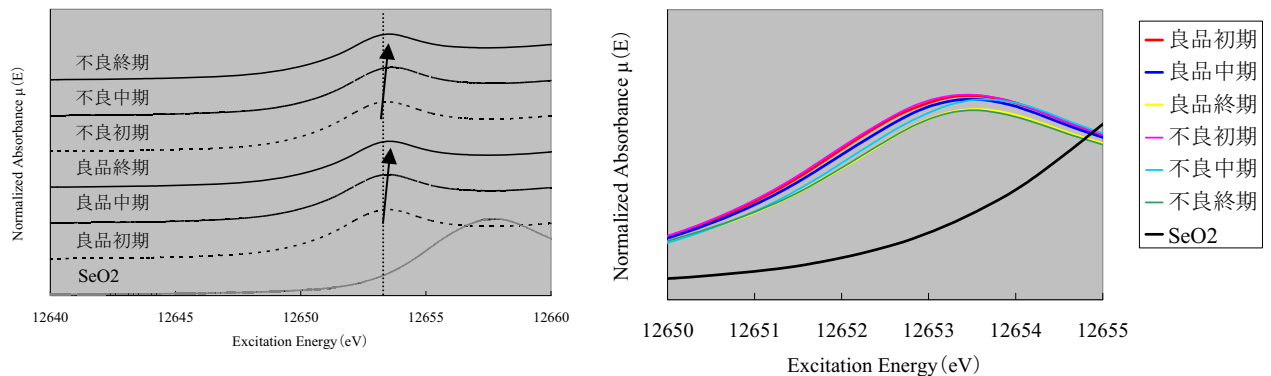


図2. 成膜初期、中期、終期形成膜における XAFS 測定結果

今後の課題：

今回の測定により、粉末サンプルではなく、成膜の各段階を抽出した薄膜サンプルの分析が有効であることが分かった。今回確認された成膜中期のエネルギーシフトの差が特性の良否を現しているのかを明らかにするため、同様のサンプルを作製し、再度 XAFS 測定を試みる。また、別分析も活用することで Se-K 吸収端でのエネルギーシフトの原因を明らかにし、成膜過程のメカニズム及び不良原因を解明していく予定である。

参考文献：

- [1] 永目宏, *Ricoh Technical Report NO.10*, DECEMBER, 23-29, (1983).
- [2] 今井真二, 特開 2008-227036