

XAFS を用いた LaZrO 溶液及びゲルの局所構造解析 Investigation of Local Structures of LaZrO Solutions and Gels by Using XAFS

李 金望^a, 諸 培新^b, 小原 真司^{a,c}, 本間 徹生^d, 下田 達也^a
Jinwang Li^a, Peixin Zhu^b, Shinji Kohara^{a,c}, Tetsuo Honma^d, Tatsuya Shimoda^a

^a北陸先端科学技術大学院大学, ^b(株)DIC, ^c国立研究開発法人 物質・材料研究機構,
^d(公財)高輝度光科学研究センター
^aJAIST, ^bDIC Corporation, ^cNIMS, ^dJASRI

我々は溶液の調製条件により、LaZrO 膜の絶縁性能が 1 桁以上向上することを見出した。その構造的な原因を解明するため、様々な構造解析を行ってきた。今回、XAFS の測定により、溶液の調整によって、前駆体クラスタ構造中の Zr-O 距離及び配位数、そして Zr-Zr 距離の変化を定量的に把握できた。LaZrO 絶縁性の向上に原因は、La が Zr-クラスタと結合し、溶液の段階から原子レベルの均一構造(Zr-O-La)が形成したことにあることが明らかになった。

キーワード： LaZrO、溶液、ゲル、アモルファス物質、XAFS

背景と研究目的：

我々は溶液プロセスで高性能薄膜トランジスタ向けの LaZrO 絶縁薄膜を開発し、溶液の調製条件の違いにより、LaZrO 膜の絶縁性能が桁以上に向上することを見出した。前回は BL04B2 の高エネルギー XRD 分析で溶液の短・中距離構造変化を確認した。その結果、調製条件の違いによって溶液中に存在した有機-無機ハイブリッドクラスタ構造の秩序性が明らかに向上したことが分かった。今回は、XAFS の測定により分子構造体の局所構造(隣接原子までの距離およびその配位数など)を把握し、クラスタの構造を明らかにすることを目的とした。

実験：

測定試料は各条件下で調製した溶液とその乾燥体、及び 500°C 焼成後の粉末であった。La/Zr 比率は 3/7(LZ37)及び 5/5(LZ55)の二種類であった。具体的な調製条件は、La 溶液、Zr 溶液を別々作製した後に室温での混合(試料 LZ37-sol および LZ55-sol)、或はその後に更にオートクレーブ(AC)の中で沸点以上の温度での調製であった。(試料名に AC 温度及び時間を示した。例えば AC160-2 h は 160°C 2 h。)透過法により La K 吸収端及び Zr K 吸収端の測定を行った。ZrO₂(Monoclinic, P2₁/c)の粉末を標準試料として測定した。解析ソフト Demeter (Athena 及び Artemis)[1]を用いてデータを処理し、隣接原子の距離及び配位数を計算した。標準試料により振幅減衰因子(S₀²)の値(1.1)を求めた。焼成後の粉末は他の分析(HEXRD、TEM)結果と合わせて立方構造(Fm-3 m)を用い、溶液及びゲルは文献[2]の錯体(Zr₆ 構造、Zr に配位した O 原子の数が 8)構造を参考にし、Zr の隣接酸素原子を 2 種類に分けて計算した。

結果および考察：

溶液の調製条件により La の局所構造が明確に見えず、Zr の局所構造は顕著に変わったことが分かった。Zr-K 吸収端の XANES スペクトルの代表的なデータを図 1 に示す。溶液とゲルのデータに優位な差は観測できなかった。一方、粉末はホワイトラインの形状が異なり、18025 eV にピークが観測された。この結果より、溶液及びゲルの Zr の周りの O の配位数が 7-8 であり、粉末の配位数は 6 程度であることが分かった[3]。また、粉末のデータでは 18000 eV にあるバンドがより強く、粉末中の ZrO 多面体は歪んでいることが示唆された。

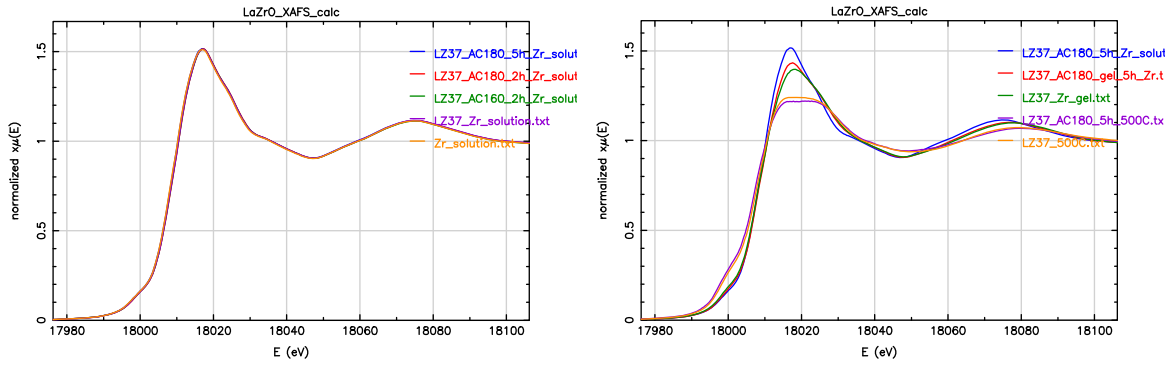


図 1. Zr-K 吸収端の XANES スペクトル。

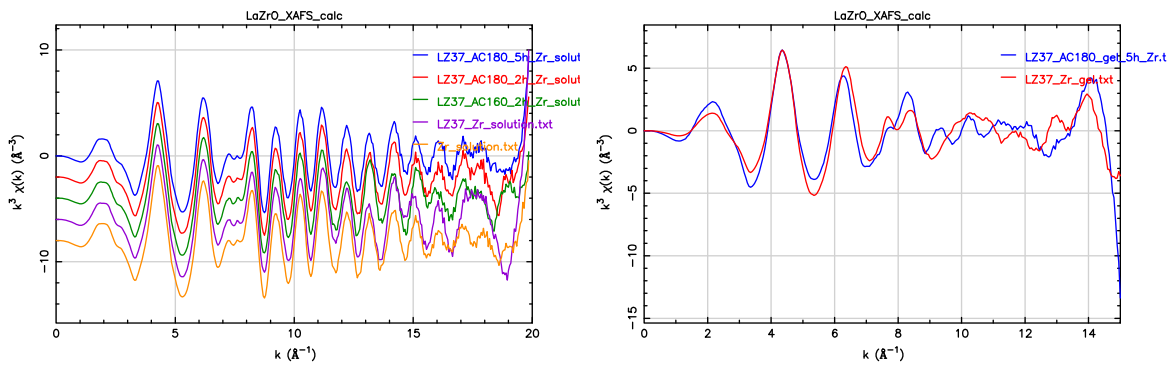


図 2. Zr-K 吸収端の $k^3\chi(k)$ スペクトル。(左)LZ37 溶液、(右)LZ37 のゲル。

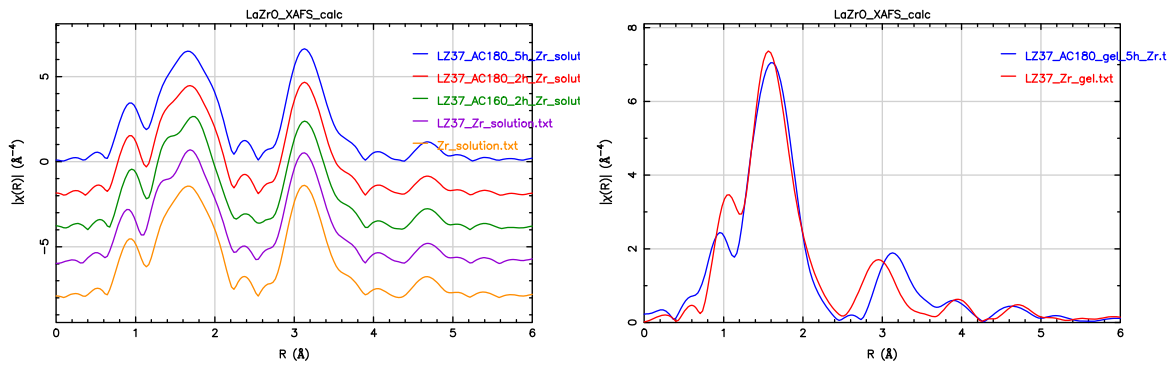


図 3. Zr-K 吸収端の FT-XAFS スペクトル。(左)LZ37 溶液、(右)LZ37 のゲル。

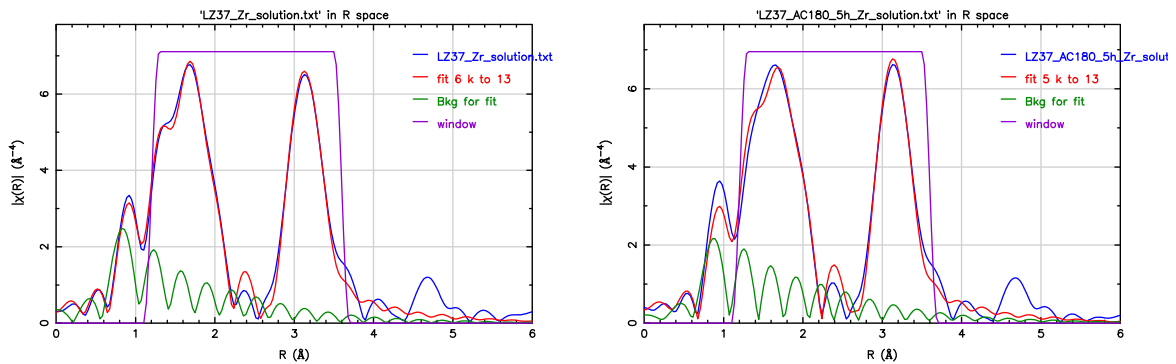


図 4. Zr-K 吸収端の XAFS データのフィッティング。青は測定データ、赤はフィッティング結果、緑はバンクグラウンド。(左)LZ37-sol、(右)LZ37-AC180-5h-sol。

表 1. XAFS データによる計算結果。

Sample	Abs-Bs	N(Bs)	N(O1+O2)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R-factor (%)
Zr-sol	Zr-O1	3.3 ± 0.5	7.8	2.11 ± 0.02	0.004 ± 0.002	0.03
	Zr-O2	4.5 ± 0.8		2.27 ± 0.02		
	Zr-Zr1	3.3 ± 1.1		3.51 ± 0.01		
LZ37-sol	Zr-O1	3.5 ± 0.5	9.0	2.12 ± 0.02	0.007 ± 0.002	0.01
	Zr-O2	5.5 ± 1.1		2.28 ± 0.02		
	Zr-Zr1	3.1 ± 0.7		3.51 ± 0.01		
LZ37-AC160-2h-sol	Zr-O1	3.3 ± 0.5	8.3	2.12 ± 0.02	0.0055 ± 0.0024	0.02
	Zr-O2	5.0 ± 1.0		2.27 ± 0.02		
	Zr-Zr1	3.4 ± 1.0		3.52 ± 0.01		
LZ37-AC180-2h-sol	Zr-O1	3.2 ± 0.5	7.8	2.11 ± 0.02	0.004 ± 0.002	0.02
	Zr-O2	4.6 ± 0.8		2.27 ± 0.02		
	Zr-Zr1	3.4 ± 1.0		3.52 ± 0.01		
LZ37-AC180-5h-sol	Zr-O1	3.3 ± 0.5	7.8	2.12 ± 0.02	0.004 ± 0.002	0.03
	Zr-O2	4.5 ± 0.8		2.27 ± 0.02		
	Zr-Zr1	3.4 ± 1.1		3.52 ± 0.01		
LZ37-gel	Zr-O1	3.5 ± 1.8	6.4	2.12 ± 0.04	0.006 ± 0.006	0.12
	Zr-O2	2.9 ± 1.1		2.25 ± 0.02		
	Zr-Zr1	10 ± 10		3.39 ± 0.03		
LZ37-AC180-5h-gel	Zr-O1	3.3 ± 0.5	6.5	2.14 ± 0.02	0.0039 ± 0.0018	0.02
	Zr-O2	3.2 ± 0.4		2.29 ± 0.02		
	Zr-Zr1	3.3 ± 1.7		3.51 ± 0.03		
LZ37-500C	Zr-O1	5.6 ± 1.4		2.10 ± 0.02	0.010 ± 0.003	0.4
	Zr-Zr1	4.9 ± 3.8		3.29 ± 0.02		
LZ37-AC180-5h-500C	Zr-O1	4.7 ± 0.9		2.11 ± 0.02	0.0095 ± 0.0022	0.3
	Zr-Zr1	2.2 ± 2.6		3.35 ± 0.07		
LZ55-sol	Zr-O1	3.1 ± 0.5	7.8	2.07 ± 0.01	0.002 ± 0.001	0.03
	Zr-O2	4.7 ± 0.8		2.34 ± 0.01		
	Zr-Zr1	3.8 ± 1.3		3.52 ± 0.01		
LZ55-AC160-2h-sol	Zr-O1	3.1 ± 0.7	7.3	2.12 ± 0.02	0.004 ± 0.002	0.02
	Zr-O2	4.2 ± 1.0		2.28 ± 0.02		
	Zr-Zr1	3.4 ± 1.1		3.52 ± 0.01		
LZ55-AC180-2h-sol	Zr-O1	3.1 ± 0.5	7.4	2.12 ± 0.02	0.004 ± 0.002	0.02
	Zr-O2	4.3 ± 0.9		2.28 ± 0.02		
	Zr-Zr1	3.4 ± 1.0		3.52 ± 0.01		
LZ55-AC180-5h-sol	Zr-O1	2.9 ± 0.7	6.8	2.13 ± 0.03	0.003 ± 0.002	0.04
	Zr-O2	3.9 ± 1.0		2.28 ± 0.03		
	Zr-Zr1	3.4 ± 1.4		3.52 ± 0.02		

Abs = X-ray absorbing atom. Bs = backscatterer. N = coordination number. R = interatomic distance Abs-Bs. σ^2 = Debye-Waller factor. R-factor = quality of fit.

Zr-K 吸収端の $k^3\chi(k)$ スペクトル及びそのフーリエ変換(FT)後のスペクトルの代表的なデータを図 2, 3 に示す。各条件下で調製した溶液において Zr-O 間距離及びその配位数はそれぞれ異なっていた。また、500°C まで高温焼成した固体においても、Zr-Zr 実空間の距離は溶液中の状態に比べ著しく変化したことが確認できた(図 3 右はゲルの例)。

配位距離及び配位原子の数を定量的に分析するため、XAFS データのフィッティングを試みた。図 4 にフィッティングの一例を、フィッティング結果を表 1 に示す。表 1 より、Zr に配位した O 原子の数(N(O1+O2))は溶液調製温度・時間の増加と共に減少した。具体的には Zr-O2 の O 原子数が減少し、より短距離(Zr-O1)の O 原子数は変化しなかった。これより、溶液調製により La 原子が Zr-クラスター(Zr₆ 構造[2])と結合したことが推定できる。La イオンの価数が 3+で Zr イオン(4+)

より結合出来るOイオン数が少ない。O原子数の低減に伴い、Zr-O2の距離も短くなった(特にLZ55の方はより明確)。その原因はLaがZr-クラスター周囲のZr-O-R(Rが有機リガンド)と反応しZr-O-La-O-Rになって、後者のZr-O距離は前者より短くなったと考えられる。

高温・長時間で調製した溶液中(LZ37-AC180-5h-sol)のZr-Zr距離(3.52 Å)はゲル(LZ37-AC180-5h-gel)になるまでそのまま維持した。その各原子間距離(Zr-O1、Zr-O2、Zr-Zr)は低温で調製した溶液(LZ37-sol)からなるゲル(LZ37-gel)より長い。この違いは焼成後の粉末までに維持した。これはLaイオンの半径(117 pm)がZrイオン(86 pm)より大きく、Laが乾燥後、固体化に進んだ或は焼成した固体の酸化Zr構造に入ると原子間距離も増えると考えられる。

以上の分析によって、溶液の調整によってLaZrO絶縁性の向上に原因は、LaがZr-クラスターと結合し、溶液の段階から原子レベルの均一構造(Zr-O-La)が形成したことにあると結論づけられた。

参考文献：

- [1] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiation*, **12**, 537 (2005).
- [2] M. Puchberger et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* 3283 (2006).
- [3] C. Sanchez, M. In, *J. Non-Cryst. Solids*, **147&148**, 1 (1992).