

## 電子材料の XAFS

尾形 潔 (㈱日立製作所生産技術研究所\*)

### 1. はじめに

1960年代初期のトランジスタ実用化に始まった半導体デバイスの発展は、AV 機器、パーソナルコンピュータの発展へと進み、最近ではネットワーク機器、携帯電話等の爆発的な普及へ続いている。これら電子機器を構成する部品である半導体は、小型化、高速化、低コスト化のために年々面積縮小し、DRAM では3年で2.3倍ずつの高密度化が続いている<sup>1)</sup>。これはリソグラフィ技術や設計の進歩とともに、新規材料プロセス技術の開発によって支えられている。

半導体市場の巨大化は、分析・評価技術の発展も促してきた。電子線 (SEM/TEM)、X 線 (蛍光分析)、レーザ (Raman) 等をプローブとする分析機器は、開発・製造現場で迅速な評価を可能とするためにスループット向上、高性能化が図られてきた。一方、XAFS 法はマシンタイムの限られた放射光を使うため測定スループットは低い、材料の基礎的現象の理解、また簡便な手法とのレファレンスデータを得るために使用されてきた。本稿では電子材料解析に対する XAFS の特徴と若干の解析例を紹介する。

### 2. 電子材料解析における XAFS の特徴

#### 2.1 非晶質構造解析

電子デバイスにはスパッタ法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法等で成膜した薄膜が多用される。これらは気相から非平衡状態で成膜され、当初は非晶質であることが多いが、デバイス製造プロセス中で熱履歴を受け、反応、結晶化が進む。EXAFS を用いた原子の動径分布解析によれば、非晶質から結晶化する過程を連続的に評価することができる<sup>2)</sup>。例えば最近 DRAM のキャパシタ膜として使われ始めた Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜では、ラマン分光法の感度が低くて使えないこともあり、蛍光 XAFS による構造解析が行われている<sup>3-5)</sup>。

#### 2.2 特定元素の局所構造解析

XAFS では目的の元素の X 線吸収端を観測するため、濃度の低い元素に関しても主成分と吸収端が離れていれば測定することができる。表面原子層の構造解析<sup>6)</sup>、ドーパント元素の解析<sup>7)</sup>等に利用される。また化合物半導体混晶

では混晶元素 (例えば In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub> 中の In と Ga, As と P) は不規則に格子位置を占めている場合 (disorder)、X 線回折では平均構造しか解析できないが、XAFS により特定元素毎の解析を行うことができる<sup>8,9)</sup>。

#### 2.3 実デバイスの構造解析

通常の半導体デバイスは、数 nm~数十 nm 程度の厚さの半導体、誘電体、絶縁体薄膜の積層構造から構成される。各薄膜は下地の差により成膜時の核発生等が異なり、組成、結晶性も変化する。またプロセス履歴により上下層との拡散、反応も生じる。ダミー試料による単膜の解析も行われているが、実際の積層構造で解析したいとのニーズが高い。元素の結合状態を解析する方法としては XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) が一般的であるが、通常の Mg, Al K $\alpha$  等の X 線源を用いた場合、光電子の脱出深さは 5 nm 以下である。深さ方向分析を行うためには、Ar<sup>+</sup> イオンスパッタ等により表面からエッチングしながら測定する。しかしスパッタ時に被分析物が還元されてしまい、本来の状態が分からなくなるという問題がある。一方 XAFS の吸収端近傍の構造である XANES には、吸収原子の電子状態も反映し、XPS と類似のケミカルシフトも観察される。1.8 keV~20 keV の X 線 (Si-K~Mo-K 吸収端) をプローブとした場合には数  $\mu$ m~数十  $\mu$ m を透過し、実デバイスの多層薄膜を十分透過することができる。

### 3. 電子材料の測定例

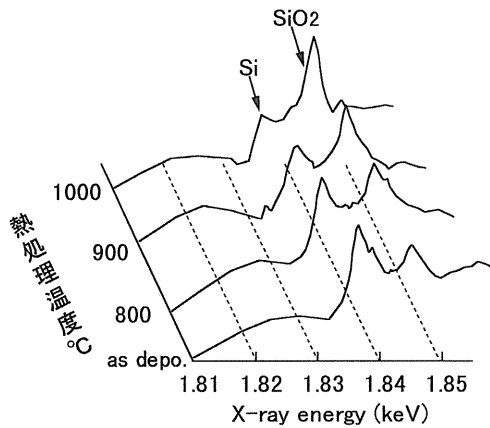
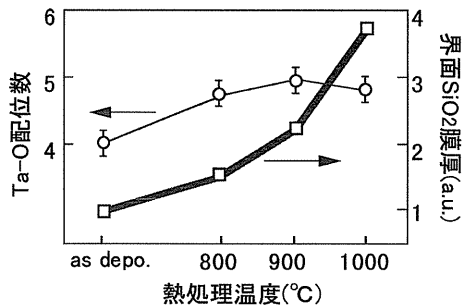
#### (1) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜

DRAM 用の高誘電率容量膜として、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の開発が各機関で進められている<sup>3-5)</sup>。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 非晶質膜は酸素欠陥が多く、熱処理等の酸素欠陥修復プロセスが必要とされる。しかし熱処理後の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜/Si 電極界面には SiO<sub>2</sub> が生成し容量膜の誘電率が低下する問題がある。

LPCVD (Low Pressure CVD) によって成膜した Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜 (10 nm)/Si 電極 (200 nm)/Si 基板を、酸素雰囲気中 800°C~1000°C で熱処理し、以下の測定を行った<sup>4)</sup>。

- 1) 全反射配置で Si-K 吸収端の XANES 測定
- 2) 低角度 (2°) 入射配置で Ta-L 吸収端の EXAFS

\* ㈱日立製作所生産技術研究所 〒244-0817 横浜市戸塚区吉田町292  
TEL: 045-860-1078 FAX: 045-860-1622 E-mail: ogata@perl.hitachi.co.jp

図1 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Si のSi-K 端 XANES スペクトル図2 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Si 界面 SiO<sub>2</sub> 膜厚と Ta-O 配位数の変化

## 測定

図1に熱処理によるSi-K端XANESの変化を示す。SiO<sub>2</sub>膜厚 $d$ は、SiO<sub>2</sub> (1844 eV)とSi (1837 eV)のピーク強度比からX線のエバネッセント波の減衰を考慮して計算した。またTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜のEXAFS解析よりTa-O配位数、Ta-O原子間距離を決定した。熱処理温度に対する界面SiO<sub>2</sub>膜厚とTa-O配位数を図2に示す。界面SiO<sub>2</sub>膜厚は熱処理温度の上昇に伴い増加する。一方、Ta-O配位数は熱処理によって増加するが、800~1000°Cではほぼ飽和することが判明した。

## (2) Se処理GaAs表面

カルコゲン (Se, S) 元素をIII-V属半導体表面に結合させ、表面準位のない安定な表面を得ることができる<sup>5)</sup>。

(001)GaAs基板上にMBE (Molecular Beam Epitaxy) 法によりGaAs層を成長し、 $c(4 \times 4)$ 構造の清浄表面を用意した。その表面に基板温度400°CでSe分子線を照射し0.5 nm程度のセレン化ガリウム表面層を得た。全反射蛍光法でSe-K吸収端のXAFS測定した。測定に用いたSe K $\alpha$ 線はGa, AsのK線に近いがSSDを用いて分離可能である。図3に測定したK吸収スペクトルを、図4(a)に動径分布関数を示す<sup>6)</sup>。第2近接の存在は表面Seが規則的な配置にあることを示している。(b), (c)は参照試料とし

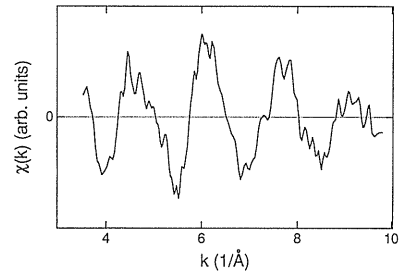
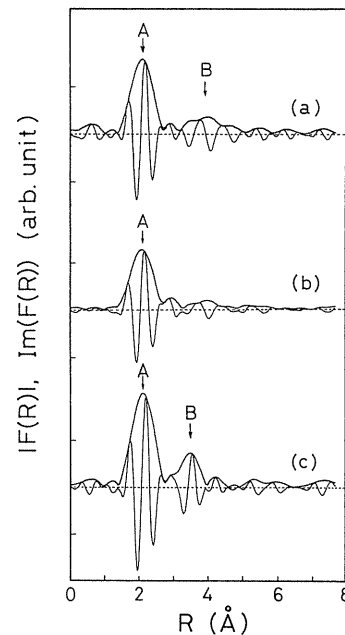


図3 Se/GaAsのSe-K端EXAFSスペクトル

図4 Se-K端EXAFSより求めた同径分布関数 (a) Se/GaAs, (b) Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, (c) GaSe

て測定したGa<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, GaSeの動径分布関数である。第1近接、第2近接のピークを抽出し、フィッティングにより求めたGa-Se, Se-Se原子間距離より、表面Se原子層はGa<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>と類似の構造を持つことが判明した。

## (3) 強誘電体メモリ

新タイプの半導体メモリである強誘電体メモリは、PZT (PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>) 等の強誘電体の残留分極を利用した不揮発メモリである。PZTは約650°C以上の酸素雰囲気中で結晶化し、強誘電性を持つようになる。しかし半導体製造プロセス中で絶縁膜、配線層などを重ねて加工していく際に、プラズマや還元性ガスに曝されて酸素欠損を生じ、本来の性能を発揮できなくなる<sup>10)</sup>。蛍光XAFS法を用いれば、Pbの酸化状態を実際のメモリ素子の形態で測定することができる。X線はメモリデバイス中の配線層や絶縁層を透過してPZTキャパシタに達する。図5にはPZT中のPb L吸収端XANESの微分スペクトル測定結果を示す<sup>11)</sup>。AはPZT (perovskite構造)中のPbのエ

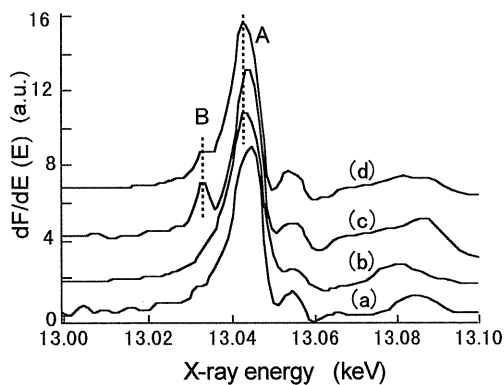


図5 PZTのPb-L端微分XANESスペクトル  
(a)配線工程後, (b)O<sub>2</sub>熱処理後, (c)H<sub>2</sub>熱処理後,  
(d)H<sub>2</sub>熱処理+O<sub>2</sub>熱処理後

エネルギーであり, Bは還元されたPbに相当する。(a)は配線工程後, (b)は(a)に550°CのO<sub>2</sub>熱処理を加えたもの, (c)は(a)を3%H<sub>2</sub>雰囲気中で350°C熱処理したもの, (d)は(c)に(b)と同様のO<sub>2</sub>熱処理を加えたものである。(c)で

分解・還元したPZTは(d)のO<sub>2</sub>熱処理によって完全には回復していない事が分かる。

#### 参考文献

- 1) 中野隆生, 赤坂洋一: ULSI DRAM技術, サイエンスフォーラム (1992).
- 2) M. Wakagi, T. Kaneko, K. Ogata and A. Nakano: Mat. Res. Soc. Symp. Proc **283**, 555 (1993).
- 3) H. Shinriki and M. Nakata: IEEE Trans. Electron Devices **38**, 455 (1991).
- 4) T. Tamura, K. Ogata and A. Nakano: KEK Progress Report **95-1 A/M**, 163 (1995).
- 5) 神山 聡: 応用物理 **69**, 1067 (2000).
- 6) S. Takatani, A. Nakano, K. Ogata and T. Kikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L458 (1992).
- 7) R. A. Davies, M. S. Islam and J. D. Gale: Solid State Ionics **126**, 323 (1999).
- 8) K. Ogata, K. Suenaga, A. Nakano and T. Mozume: Mat. Res. Soc. Symp. Proc **281**, 109 (1993).
- 9) H. Oyanagi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1561 (1987).
- 10) K. Ogata, K. Suenaga, K. Horikoshi, K. Yoshizumi, H. Kato and M. Mori: Ferroelectrics **225**, 163 (1999).
- 11) 尾形 潔: 日立評論 **81**, 1, 138 (1999).