

# Ni 薄膜のマイクロ蛍光 XAFS 分析

松下電器 尾崎伸司

ozaki.s@jp.panasonic.com

LSI は急速なスケールダウンが進み、2005 年ロードマップでは、2010 年、40 nm が目標である。要求される分析領域の大きさ、並びに検出下限は年々厳しさを増している。例えば、各種の機能性薄膜では  $\mu\text{m}$  オーダーのサイズでなければ、その機能を発現しないような薄膜が存在する。また、同様なプロセス条件で処理しても、通常のペタ膜と実パターンでは特性が異なるような機能性薄膜が存在する。我々は、昨年度の産業利用報告会で、BL16B2 で、7 素子 SDD を用いれば、 $10^{12}\text{atoms}/\text{cm}^2$  オーダーの Si 基板上的 Ni の EXAFS 分析が可能なることを報告した。

今回、結合状態の識別が可能な、分析領域の大きさ、絶対量がどの程度であるかを検討するため、Si 基板上的 Ni 薄膜につき、マイクロ蛍光 XAFS 法で検討した結果を報告する。測定は、BL16XU の単素子 SDD を利用したマイクロビーム形成装置で行った。図1に Ni 薄膜につき  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  のビーム径で測定した Ni-K XAFS スペクトルおよび BL16B2 で 7 素子 SDD を用い測定した XAFS スペクトルを示した。 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  のスペクトルは、通常のスเปクトルと比較し、若干ノイズであるが、十分に Ni 金属として識別可能なスペクトルが得られている。

以上より、BL16XU で、KB ミラーによるマイクロビーム形成装置を用いれば、ビーム径数  $\mu\text{m}$ 、Ni 絶対量  $1\text{pg}$  以下で、Ni 結合状態識別が可能なることを確認した。

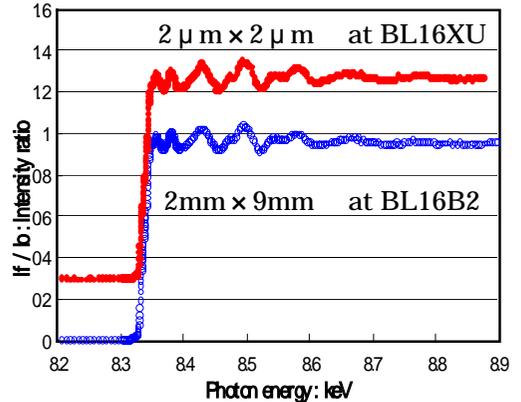


Figure 1 Ni-K XAFS spectra obtained from Ni films of  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  at BL16XU and  $2\text{mm} \times 9\text{mm}$  at BL16B2.

2007年9月11、12日

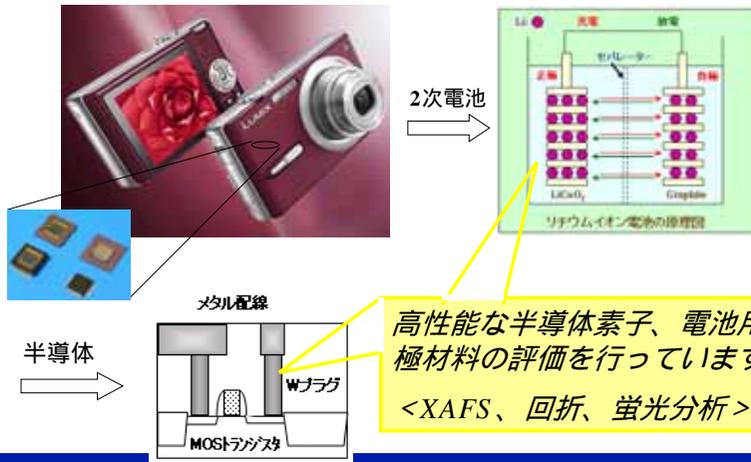
第4回Spring-8産業利用報告会

## Ni薄膜のマイクロ蛍光XAFS分析

尾崎 伸司 (松下電器産業)

Panasonic ideas for life

# 使う人への優しさを支えるデバイス <半導体、電池電極材料の開発>



Panasonic ideas for life

## New metallic elements relevant to the semiconductor devices

Device	Elements
DRAM	Sr, Zr, Ru, Ba, Ce, Hf, Ta
Logic	Co, Ni, Ge, In, Sb, Ta, W
FeRAM	Sr, Zr, Ru, Ta, Ir, Pt, Pb, Bi

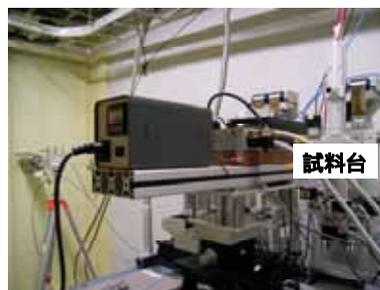
- Hfシリケート、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の次世代ゲート材料、PZT、SBT等を用いるFeRAM、その他、新規元素を含む電子材料の半導体プロセスへの導入が始まっている。これら元素は、新規プロセス導入を中心に、半導体プロセスにおける挙動解析のため、**超微量分析と局所分析が必要になると予想される。**

Panasonic ideas for life

## 超微量状態分析のための7素子SDDによる 蛍光XAFS (BL16B2)



検出素子部



試料台、ブリアンプ、温度コントローラ

如何にシグナル強度を稼ぐか

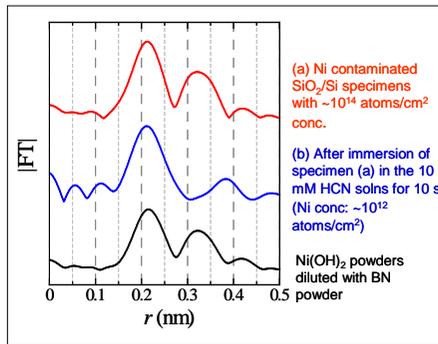
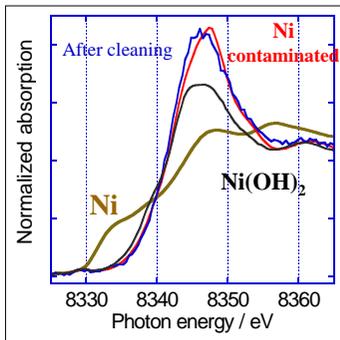
多素子検出器(高検出効率)と斜入射(バックグラウンドの軽減)

Panasonic ideas for life

# Siウェハ上の微量汚染Ni

・XANESスペクトル

・動径分布関数

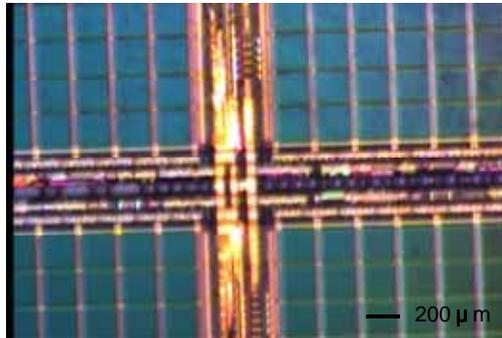


- 汚染Niの結合状態は、Ni金属と明らかに異なり、Ni水酸化物に近い。
- 洗浄後の汚染Ni-結合は、低エネルギー側にシフトしている。

BL16B2で、7電子SDDを用いれば、 $10^{12}$ atoms/cm<sup>2</sup>オーダーのSi基板上のNiのEXAFS分析が可能

Panasonic ideas for life

## 超微小領域状態分析のためのマイクロ蛍光XAFS (BL16XU)



他の分析手法との比較

・XD

実験室系はX線強度不足で、Niのピークを検出出来ない。放射光でもmmオーダー弱の測定領域が限度 (Ni薄膜は膜厚 ~ 10nm)

・TEM

同定可能だが、試料間の差異の確認が難しい。

図 C-MOS DRAMのパターン

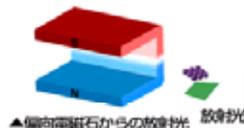
$\mu$ mオーダーのサイズでなければ、その機能を発現しない機能性薄膜が存在する。同様なプロセス条件で処理しても、マスク膜と実パターンでは特性が異なる機能性薄膜が存在する。状態の識別が可能な、分析領域の大きさ、絶対量がどの程度かを検討するため、Si基板上のNi薄膜につき、マイクロ蛍光XAFS法で検討した結果を報告する。

Panasonic ideas for life

## X線強度を如何にして稼ぐか 偏向電磁石とアンジュレタ

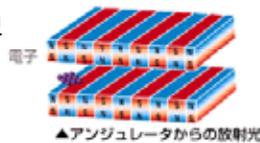
■ 偏向電磁石: 赤外線からX線までの連続した波長の光が得られます。

BL16B2



■ アンジュレタ: 電子を周期的に小さく蛇行させ、蛇行の都度発生する放射光を干渉させることにより、極めて明るい特定波長の光が得られます。

BL16XU

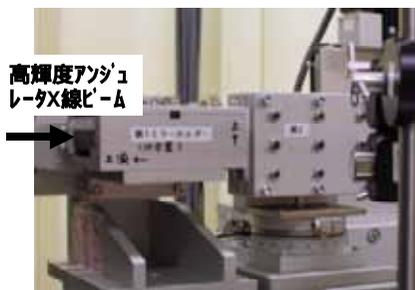


マイクロメートルに  
適した高輝度  
な光で強度が  
二桁up

Panasonic ideas for life

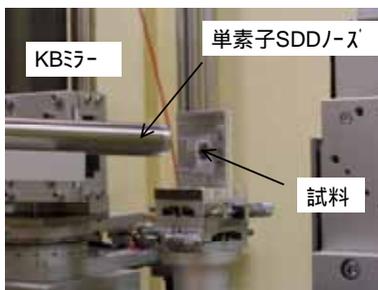
# マイクロメートル蛍光XAFS法

- 如何にして微小領域の結合状態を測定するか -



KBミラー

・集光でX線強度を稼ぐ  
2枚のミラーを用い、それぞれ、縦、横を集光。

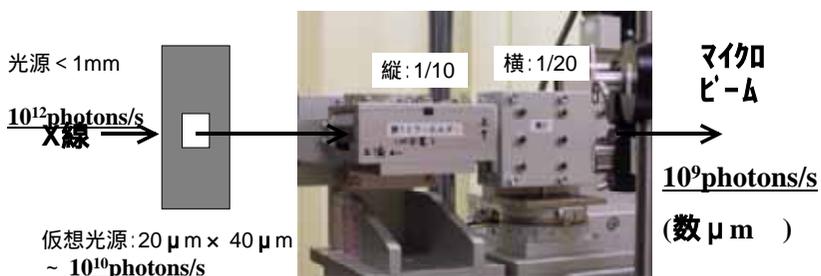


試料測定部

・半導体検出器で、元素を選択、蛍光X線を検出しシグナル強度を稼ぐ

Panasonic ideas for life

## マイクロメートルの強度について



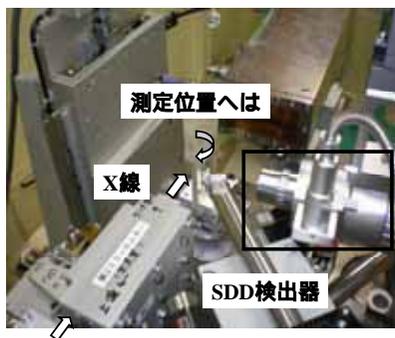
KBミラー

BL16XU アンジュレータ スリット  
 $10^{12}$ photons/s(<1mm) →  $10^6$ photons/s(1 μm)  
 BL16B2 偏向電磁石  
 $10^{10}$ photons/s(数mm) →  $10^9 \sim 10^7$ でμm膜のXAFS測定OK

Panasonic ideas for life

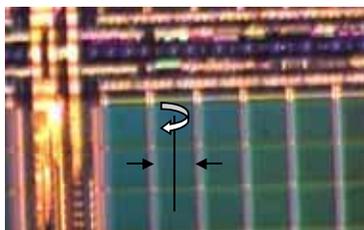
## 試料観察法

ワーキングディスタンスが短い場合(100mm以下)



焦点距離100mm程度

試料台を測定位置より90度回転させ、観察



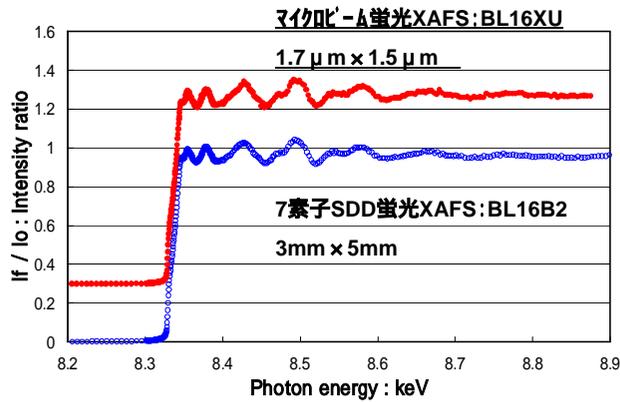
パターン幅

200 μm

回転中心の精度!

Panasonic ideas for life

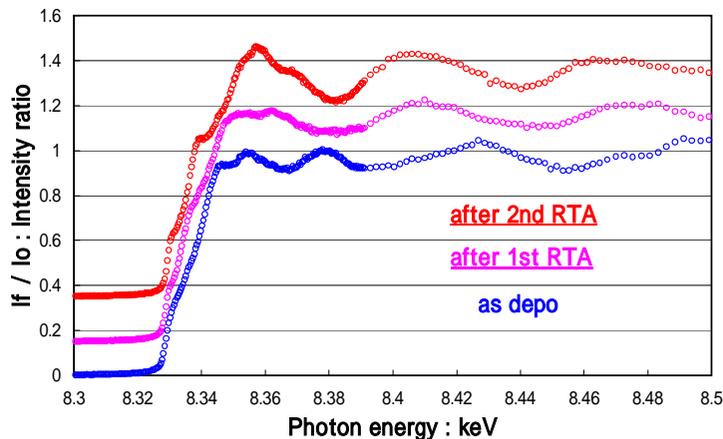
## Ni薄膜のマイクロビームNi-K XAFSスペクトル



- ・1.7  $\mu\text{m}$   $\times$  1.5  $\mu\text{m}$  で0.6pg相当のNiが識別可能
- ・最も微量かつ微小が可能な、元素別の状態分析

Panasonic ideas for life

## アニール前後Ni薄膜のマイクロビームNi-K XAFSスペクトル



- ・数  $\mu\text{m}$  領域で、アニール前後のNi結合状態が識別可能

Panasonic ideas for life

2007年9月11、12日

第4回SPRING-8産業利用報告会

## まとめ

- ・SPRING-8、BL16XUで、KBミラーによるマイクロビーム形成装置を用いれば、ビーム径、数  $\mu\text{m}$ 、Ni絶対量1pg以下で、Ni結合状態識別が可能なことを確認。
- ・アニール前後、数  $\mu\text{m}$  領域で、結合状態変化を確認

Panasonic ideas for life