

XAFS によるランタンアルミネート膜の構造解析

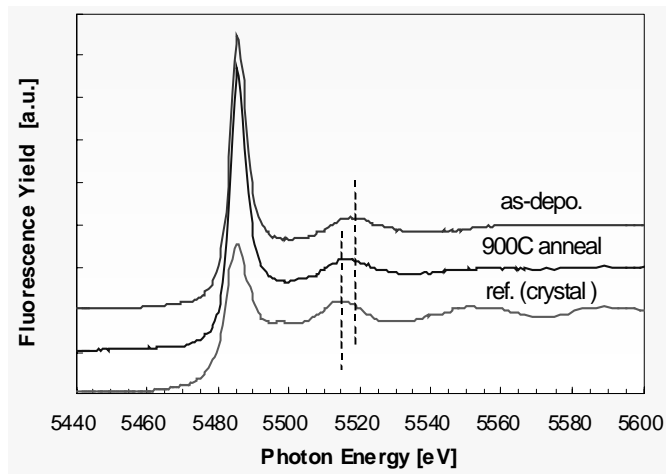
(株)東芝 研究開発センター 吉木 昌彦

masahiko.yoshiki@toshiba.co.jp

LSI の微細化には新しい材料の導入が不可欠であり、誘電率が高く Si 基板との界面で反応層ができにくいランタンアルミネート膜(LaAlO₃)は、次世代の高誘電体ゲート絶縁膜として有望視されている。ゲート絶縁膜の開発において結晶性はその特性を左右する要因の1つであり、膜全体としては非晶質でリーク電流を抑えつつ、局所的には分極が大きくなるような構造をとることが望ましい。このような局所構造の評価には XAFS(X 線吸収端微細構造)解析が有効と考えられることから、本研究では結晶性の異なる LaAlO₃ 薄膜に対して XAFS による構造解析を試みた。

試料は Si 基板上の LaAlO₃ 薄膜(10 nm)を熱処理したもので、BL16B2 において 7 素子 SDD を用いた蛍光収量法により La-L₃ 吸収端(5480 eV)XAFS を測定した。

右図に熱処理前と 900 °C 熱処理後の LaAlO₃ 薄膜、および LaAlO₃ 単結晶基板の XAFS スペクトルを示す。900 °C 熱処理後の薄膜では TEM 観察により一部結晶化していることが確認されており、XAFS においても 5520 eV 付近のピークで結晶成分の生成を示唆するシフトが認められた。隣接する La-L₂ 吸収端の影響で通常の EXAFS 解析は困難であるが、このようなスペクトルの違いから、結晶相と非晶質相の比を定量的に求めることが可能である。



TOSHIBA
Leading Innovation >>>

XAFS によるランタンアルミネート膜の構造解析

(株)東芝 研究開発センター 吉木 昌彦

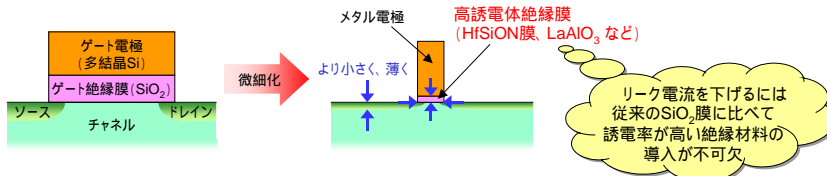
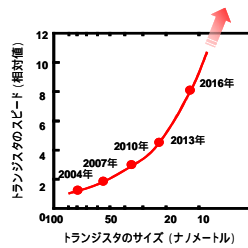
2007年度 産業利用報告会 @総評会館(御茶水)

背景

LSIの微細化に不可欠な新材料の導入

LSIの開発ロードマップ (ITRS 2005 Edition)

Year of Production	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
DRAM 1/2 Pitch [nm]	80	70	65	57	50	45	40	36	32
MPU Metal1 (M1) 1/2 Pitch [nm]	90	78	68	59	52	45	40	36	32
MPU Physical Gate Length [nm]	32	28	25	22	20	18	16	14	13



LSIの微細化には高誘電体材料を用いた高性能なゲート絶縁膜が必要

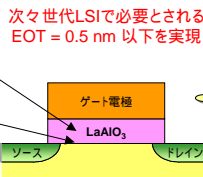


目的

LaAlO₃ (ランタンアルミネート) を用いた高誘電体ゲート絶縁膜

高い誘電率により物理膜厚 2 nm で SiO₂ 換算膜厚 (EOT) 0.3 nm を実現 *)

界面で Si と反応しにくい (誘電率の低い SiO₂ 層を生じない)



次々世代LSIで必要とされる EOT = 0.5 nm 以下を実現

今後の実用化に向けて高温プロセスにおける結晶化抑制、成膜方法による誘電率変動の制御などが課題

非晶質薄膜の構造解析が必要

*) M. Suzuki et al., Tech. Dig. IEDM. 2005, p.445.

次々世代の高誘電体ゲート絶縁膜として有望な LaAlO₃ について非晶質薄膜における局所構造解析技術を確立する



XAFS (X線吸収微細構造) 法による局所構造解析を検討

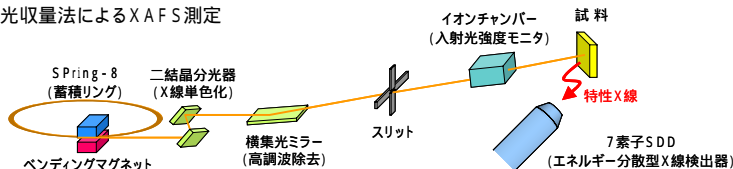


実験

試料

試料名	構造	成膜方法	LaAlO ₃ の構造
as-depo.	LaAlO ₃ (10nm) / Si(100)-sub.	MBE	非晶質
950C	LaAlO ₃ (10nm) / Si(100)-sub.	MBE	?
LAO	LaAlO ₃ (100) single crystal	単結晶基板	結晶 (標準試料)

蛍光収量法による XAFS 測定

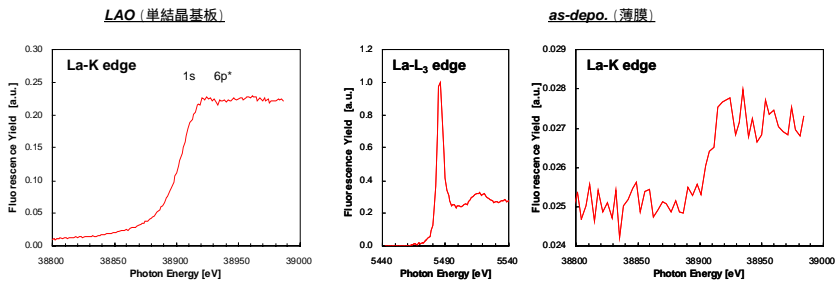


- ビームライン: SPring-8 BL16B2 (産業用専用ビームライン)
- エネルギー領域: La-K edge (38.9 keV) or La-L₂ edge (5.5 keV)
- モノクロメータ: Si(311) or Si(111), MOSTAB使用
- 集光ミラー: 1 mrad or 5 mrad
- イオンチャンバー: L = 17cm, Ar(15%)+N₂ or N₂(100%) 使用
- X線検出器: KETEK社製 7素子SDD (Silicon Drift Detector)



La-K吸収端XAFSの測定

単結晶基板および薄膜のLa-K XANES



La-L吸収端に比べてXANESがブロード
結合状態解析には不利

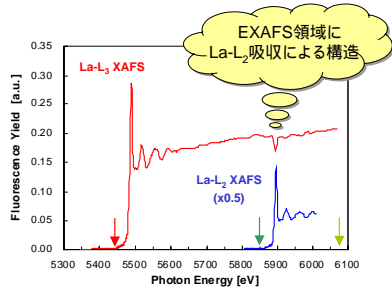
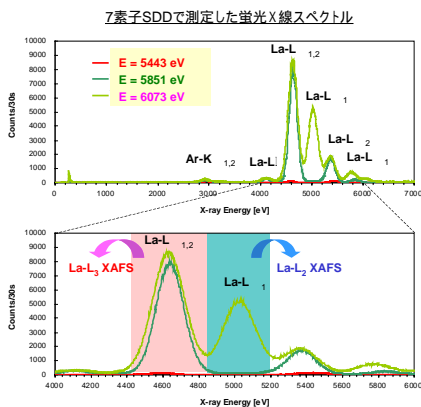
La-L吸収端に比べて信号強度が小さい
薄膜では長時間の積算が必要

薄膜試料のLa-K吸収端XAFSは、測定・解析とも困難



La-L₃吸収端XAFSの測定

La-L₃ XAFS測定におけるLa-L₂吸収の影響



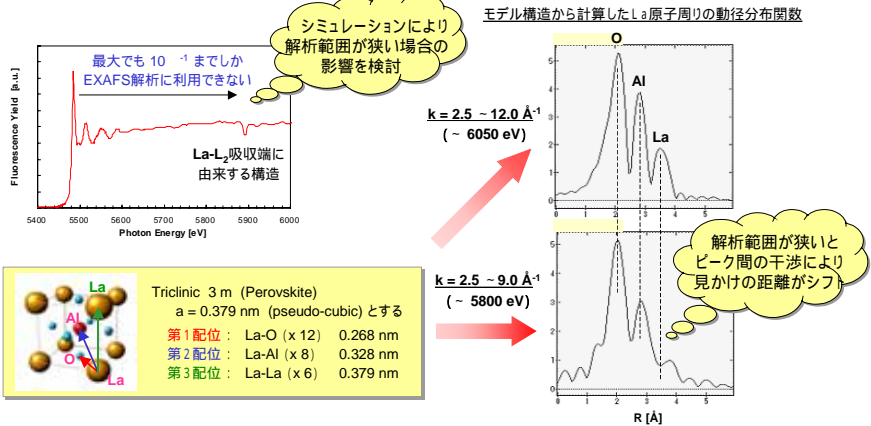
- La-L₂線とLa-L₃線を完全には分離できない
La-L₂吸収端以上のエネルギーではLa-L₂線が混入
- La-L₂線強度が大きくなると検出器の直線性が低下
数え落としにより見かけのLa-L₂線強度が減少

La-L₃吸収端が最も測定しやすいが、La-L₂吸収端の干渉が問題



EXAFS解析におけるLa-L₂吸収端干渉の影響

La-L₃ EXAFS解析のシミュレーション

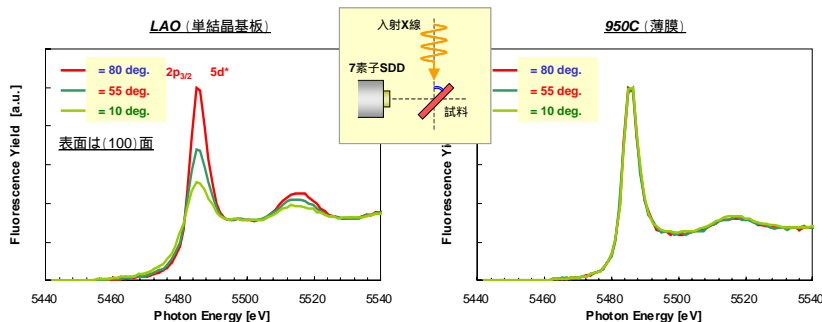


動径分布関数上での干渉が大きくなるため、逆フーリエ変換時に注意が必要



La-L₃ XANES解析 (配向性)

XANESスペクトルの偏光依存性 (入射角度依存)



La原子の2p、5d軌道の方向がそろっているため入射X線の偏向方向によって遷移強度が異なる

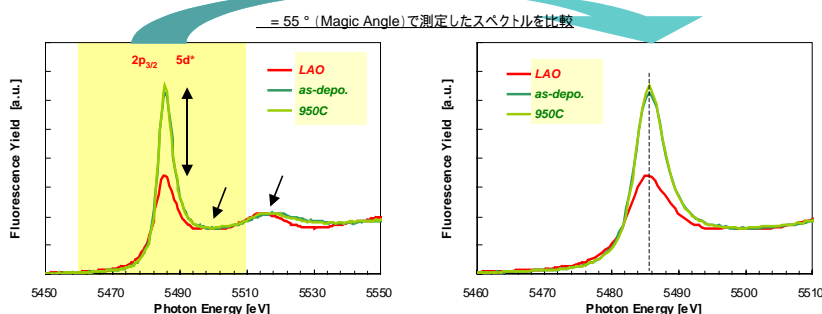
La原子の2p、5d軌道の方向がばらばらなため偏向方向を変えても遷移強度は変わらない

LaAlO₃薄膜の構造に配向性(異方性)は認められない

TOSHIBA
Leading Innovation 159

La-L₃ XANES解析 (結合状態)

XANESの比較



単結晶と薄膜では、主ピークの強度や高エネルギー側の微細構造に差が認められる

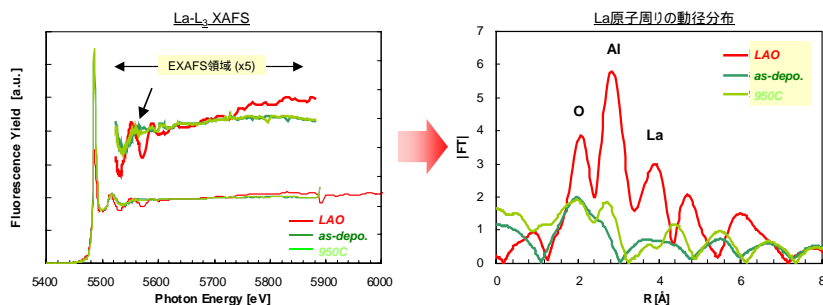
主ピーク(立ち上がり)のエネルギー位置はほぼ同じであり、La価数はいずれも"+3"と推定

- ・ 単結晶と薄膜では、La価数は同じだが配位構造は異なる可能性がある
- ・ アニール前後の薄膜ではLaの結合状態の変化は認められない

TOSHIBA
Leading Innovation 159

La-L₃ EXAFS解析 (フーリエ変換法)

フーリエ変換法によるLa原子周りの局所構造解析



単結晶 薄膜よりも振動が大きく、周期も異なる
薄膜 アニール前後で一部に差が認められる

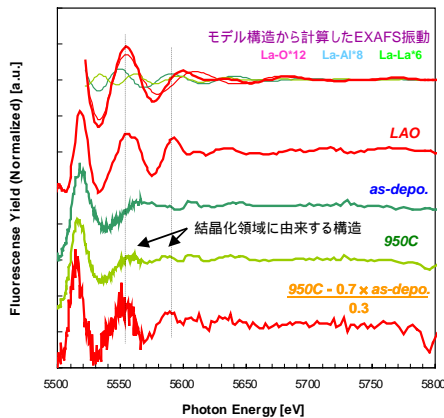
単結晶 得られた原子間距離は文献値と一致
薄膜 いずれもピークが不明瞭で解析不可能

- ・ 単結晶では通常のEXAFS解析が可能 文献値に等しい原子間距離
- ・ 薄膜ではEXAFS振動が小さいため、フーリエ変換による解析は不可能

TOSHIBA
Leading Innovation 159

La-L₃ EXAFS 解析 (スペクトル比較)

バックグラウンドを差し引いてEXAFS振動を直接比較



950Cで結晶化領域に由来する構造
(第2配位のLa-Alによる振動)

as-depo.を完全なアモルファスとして
950CのスペクトルをLAOとas-depo.に分離

結晶化領域とアモルファス領域の割合を
定量的に評価

950Cのスペクトルから
非晶質成分 (as-depo.)の
スペクトルを差し引いたもの

≈

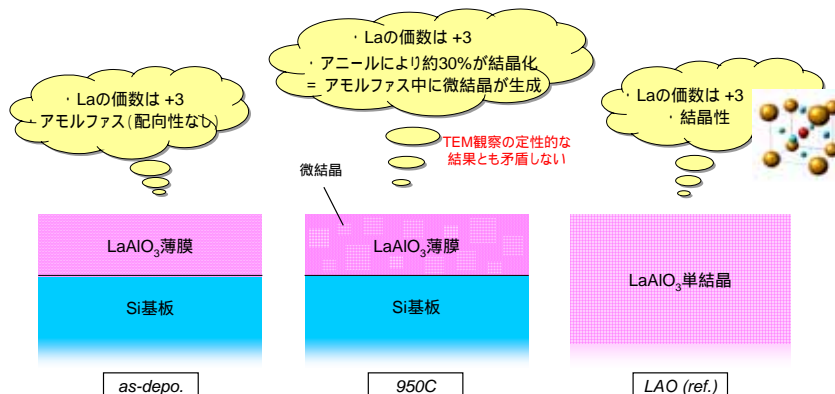
結晶成分 (LAO)の
スペクトル

EXAFS振動の小さいLaAlO₃薄膜についても、結晶性の定量評価が可能

TOSHIBA
Leading Innovation 119

XAFS解析から推定した薄膜の構造

各試料の化学結合状態と結晶性



950 アニールにより、アモルファスだったLaAlO₃薄膜の一部が結晶化

TOSHIBA
Leading Innovation 119

まとめ

次々世代高誘電体絶縁膜として有望なLaAlO₃薄膜について
XAFS法によるLa原子周りの局所構造解析を検討した

蛍光収量法によるXAFS測定および解析

- ・スペクトル形状および測定感度の点から、La-K吸収端(38.9 keV)よりもLa-L₃吸収端(5.5 keV)のXAFSが有用である
- ・La-L₃ XAFS領域にLa-L₂吸収の構造が重なり、解析に使えるEXAFS振動の範囲が制限されるため、フーリエ変換を用いた解析は困難である
- ・標準試料のスペクトルを用いた波形分離により、薄膜における結晶成分の割合を定量的に評価できる

アニール前後のLaAlO₃薄膜(10 nm)の局所構造

- ・XANESから、Laの結合状態はいずれも+3価で差は認められなかった
- ・EXAFSスペクトルの比較から、アニール後はアモルファス相中に結晶相が生じており、その割合は約30%と見積もられた

TOSHIBA
Leading Innovation 119