

FEFF による半導体材料の EXAFS 解析

(株)東芝 山崎英之

hideyuki.yamazaki@toshiba.co.jp

半導体デバイスの微細化を推進するには、high- k 材料に代表される新材料開発とその構造解析が不可欠である。一般に high- k 材料は非晶質であることから、非晶質材料の構造情報も得ることができる EXAFS が半導体材料への応用に有効である。一方、EXAFS 解析においては、パラメータとしてできるだけ正確な位相シフト () と後方散乱因子 (F) を用いることが重要である。 F を求める方法として、FEFF プログラムによる計算が一般化してきているが、FEFF を半導体材料の構造解析に応用するとき、従来の解析ソフトウェアと比較してどのような違いやメリットが生まれるかを検討した報告は少ない。今回、種々の high- k 材料に関して、FEFF8.4 と McKale 法による EXAFS 解析結果を比較検討した。 FEFF と McKale の理論スペクトルをそれぞれ比較すると、 よりも F の値に顕著な差が生じることが判った。次に、FEFF と McKale で求めたパラメータの正確さを比較するために、それぞれのパラメータを用いて HfO_2 粉末 (単斜晶) の実験データを解析した (図 1) 。得られた配位数と原子間距離を文献値と比較すると、原子間距離は両者ともよい精度で求めたが、配位数は FEFF の方がより正確な値が得られた。これは、FEFF が多重散乱効果を取り入れて F を計算しているためと考えられ、Hf 等の重元素を含む high- k 材料で正確な EXAFS 解析を行うには、McKale よりも FEFF が適していることがわかった。

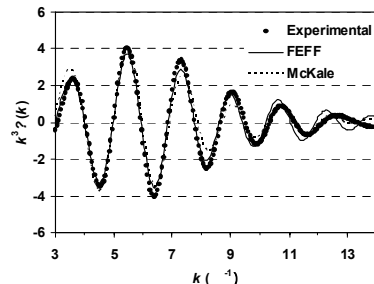


図 1 HfO_2 粉末における EXAFS の実験スペクトル、FEFF 及び McKale スペクトルの比較

第 5 回 SPring - 8 産業利用報告会

FEFF による半導体材料の EXAFS 解析

(株)東芝 研究開発センター

山崎英之、吉木昌彦、竹村モモ子、竹野史郎

半導体デバイスの高性能化技術とXAFS解析技術

- 半導体デバイスの高性能化には新材料の開発が必須

一例として

- ▶ ゲート絶縁膜 高誘電体材料 (high- k 材料)

トランジスタのゲート構造



G. D. Wilk,
Applied Physics Review 2001

- XAFS解析技術

- ▶ 一般にhigh- k 材料は非晶質
- ▶ 非晶質材料の構造情報が得られるXAFSは有効

EXAFS解析技術

EXAFS解析

位相シフト()と後方散乱因子(F)の正確なパラメータを用いて解析することが重要

とFを求める方法

- 標準試料を用いる方法 標準試料が得られない場合は解析困難
- 理論的に求める方法 詳細な構造解析には理論入力の解析法が必須
FEFFがデファクトスタンダードに成りつつある。

とFの理論計算法の歴史

1971	Sayersによる位相シフトを考慮したFourier変換導入のEXAFS理論確立
1978	TeoとLeeによる平面波近似を用いた理論計算。 位相シフトと後方散乱因子がテーブル化
1988	McKaleらによる球面波近似を用いた理論計算。 位相シフトと後方散乱因子がテーブル化
1990	RehrらによるFEFFプログラム。位相シフトと後方散乱因子を球面波理論と多重散乱および光学ポテンシャルを考慮して決定する手法の開発

本研究の目的

FEFFソフトウェアをSi半導体系新材料 (high- k 絶縁膜) の分析・評価に
応用するとき、従来から広く利用されているMcKaleテーブルによる解析
法と比較してどのような違いやメリットが生まれるか検証する。

- ▶ 次世代半導体材料として開発している種々のhigh- k 材料に関して、
FEFF8.4とMcKale法、それぞれで得られた(k)理論スペクトルの比較検討
- ▶ FEFFの精度を確認するためEXAFS実験データとフィッティング結果との比較検討

実験内容

理論 (k)スペクトルの比較 (FEFFとMcKaleの比較)

(実験試料: α - Al_2O_3 (構造既知の試料)、 m - HfO_2 (構造既知の試料)
 La_2O_3 、 LaAlO_3 (薄膜試料))

FEFFとMcKale、違いがあるか

理論 (k)スペクトルの比較検討



実験スペクトルと理論 (k)スペクトルの比較

(実験試料: m - HfO_2 (構造既知の試料)、 LaAlO_3 (薄膜試料))

FEFFとMcKale、どちらが良いか

配位数と原子間距離の解析値の比較検討
(実験試料: m - HfO_2 (構造既知の試料))

実験方法

FEFFとMcKaleによる理論(k)スペクトルの比較

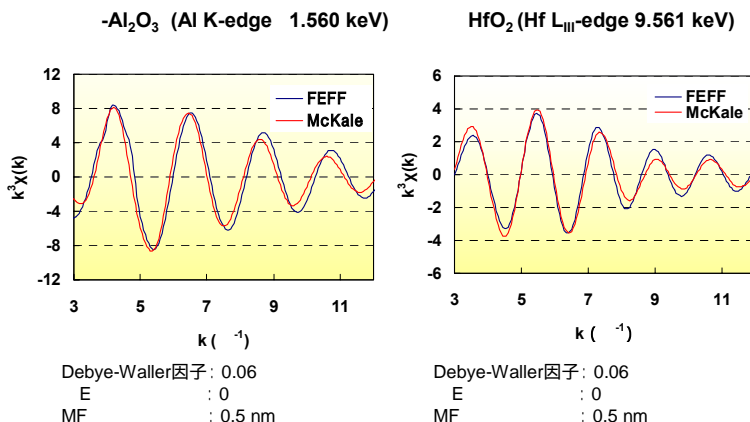
- ✓ high- k 材料 (Al_2O_3 、 HfO_2 、 La_2O_3 、 LaAlO_3) について、第一近接に対する理論 (k)スペクトルを算出、McKaleとFEFFそれぞれの結果を比較検討した。
- ✓ 原子間距離、配位数、Debye-Waller因子等のパラメータは同一に固定。
- ✓ 解析ソフトウェアは、FEFF8.40を装備したリガク製REX2000を用いた。

実験(k)スペクトルと理論(k)スペクトルの比較

- ✓ HfO_2 粉末 (単斜晶、構造既知)、 LaAlO_3 (薄膜) の実験データと、FEFF及びMcKaleそれぞれを用いて得た理論 (k)スペクトルとの比較を行なった。
- ✓ EXAFS実験は、SPRING-8産業界専用ビームライン(BL16B2)において行った。

HfO_2 粉末の測定: Hf L_{III} (9.561 keV) 吸収端に対して全電子収量法測定
 LaAlO_3 の測定: La L_{III} (5.483 keV) 吸収端に対して蛍光収量法測定

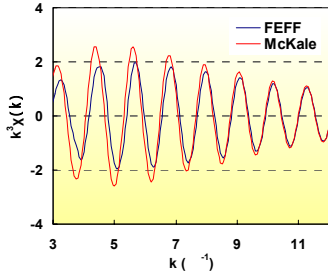
理論 (k)スペクトル McKaleとFEFFの比較



FEFFとMcKale比較: 周波数より振幅の方が大きく異なる

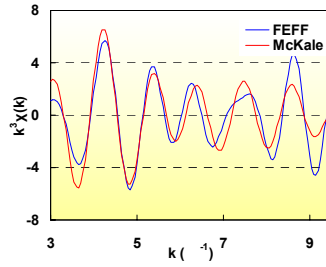
理論 (k)スペクトル McKaleとFEFFの比較

La₂O₃ (La L_{III}-edge 5.483 keV)



Debye-Waller因子: 0.06
E : 0
MF : 0.5 nm

LaAlO₃ (La L_{III}-edge 5.483 keV)



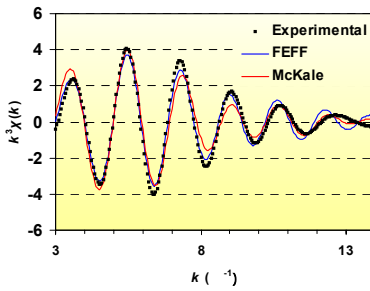
Debye-Waller因子: 0.06
E : 0
MF : 0.5 nm

FEFFとMcKale比較：周波数より振幅の方が大きく異なる

実験 (k)スペクトルとフィッティング結果との比較

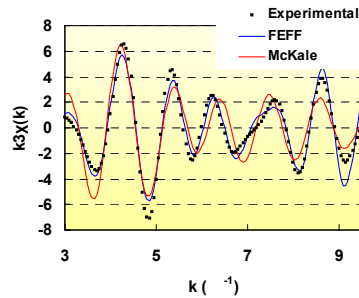
HfO₂ 粉末(単斜晶)

(Hf L_{III}-edge 9.561 keV)



LaAlO₃ 非晶質薄膜

(La L_{III}-edge 5.483 keV)



FEFFとMcKale比較：周波数より振幅の方が大きく異なる

原子間距離に比べて配位数に大きな差がある

配位数と原子間距離の解析値の比較

HfO₂粉末(単斜晶)

	N _{Hf-O}	R _{Hf-O} (Å)
FEFF	7.4	2.12
McKale	4.5	2.13
XRD	7.0	2.15

XRD: 単斜晶HfO₂粉末のデータ
Wang, Li and Stevens, J. Mater. Sci. (1992).

➤原子間距離

FEFFとMcKaleに大きな差はない。

➤配位数

FEFFの方がより正確な値が求まる。

まとめ

FEFFによるEXAFS解析のSi半導体系新材料 (high- k 絶縁膜) への応用において、McKaleテーブルを用いた解析との比較検討を行った。

1. 実験スペクトルと理論スペクトルを比較した結果、McKaleよりFEFFの方がより実験データに近いことがわかった。
2. m-HfO₂粉末における原子間距離と配位数の解析値について両者を比較すると、原子間距離は両者ともよい精度で求まるが、配位数はFEFFの方がより正確な値が得られることがわかった。
3. FEFF/EXAFS解析をSi半導体系の新材料に応用することは有効である。