光電子分光法を用いた強誘電体薄膜表面、 電極界面の評価技術

藤 崎 芳 久*

Analysis Technology for the Surface of Ferroelectric Thin Films and the Interface Between Ferroelectrics and Metal Electrodes Using X-ray Photoelectron Spectroscopy

Yoshihisa FUJISAKI*

Key Words : XPS, Ferroelectric, Interface, Decomposed Phase, Perovskite

強誘電体薄膜の応用上重要となる表面および電極界面の評価技術を XPS 法を中心に概説した。評価の対象となる界面・表面は 1 nm 未満の極薄相分離層であり、XPS 法を用いることでその構造解析が可能であることを示した。

1. 強誘電体薄膜における電極界面の問題点

Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT), SrBi₂Ta₂O₉ (SBT), (Ba, Sr)TiO₃ (BST) などの強誘電体材料は、近年低消費電力での高速書き換え可能な不揮発メモリや 1 ギガビット以上の超高集積メモリへの応用を睨み Si LSI (Large Scale Integration) との融合が試みられている。用いられる強誘電体材料は数十から数百ナノメートルの薄膜で、ゾルゲル法、スパッタ法、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法などで形成される。

PZT, BST は共にペロブスカイト構造、SBT はビスマス層状構造の多結晶で、応用上重要な組成では室温で数百以上の高い誘電率を持つが、それらの相から分離した PbO, ZrO₂, TiO₂, BaO, SrO の誘電率は一桁以上小さくなる。したがって、形成した強誘電体薄膜が LSI 作製プロセス中に相分離を起こせば大きな特性劣化をもたらす。一方、高集積化にともない低電圧駆動の必要性や容量密度の増大の観点から強誘電体膜の薄膜化が必要になるが、たとえば Pt/PZT/Pt 強誘電体キャパシタの場合 PZT を薄膜化しても充分な特性向上につながらな

い。図 1 に PZT の膜厚と抗電界(E_c)の関係の一例を示す。縦軸は分極反転に必要な電圧で、横軸は PZT 膜厚である。両者はほぼ $E_c \propto 1/d$ の関係にあり¹⁾、薄膜化しても分極反転に必要な電圧が一定であることを示している。これは電極と PZT 膜界面に発生する PZT から相分離した低誘電率の変成層が電圧降下をもたらし、PZT 膜に充分な電圧が掛からないことが主なる原因と考えられる。この変成層の存在は PZT を薄膜化すればするほど深刻となる。表 1 に各強誘電体薄膜の比誘電率、実用膜厚と予想される電極界面の影響を示す。仮定とし

図1 PZT 膜厚と抗電界の関係

* 東京工業大学 フロンティア創造共同研究センター (〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259)
Frontier Collaborative Research Center, Tokyo Institute of Technology (4259, Nagatsuda-cho, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 226-8503)

表 1 強誘電体薄膜の変成層が電気特性に与える影響

		PZT	SBT	BST
比誘電率		1200	250	200
膜厚 (nm)		200	100	20
f	$(l_{para}=2\text{ nm})$	0.68	0.83	0.56
	$(l_{para}=1\text{ nm})$	0.81	0.91	0.71

(l_{para} : 低誘電率層の厚さ, 低誘電率層の比誘電率: 25)

て電極界面に約 1～2 nm の相分離した変成層(膜厚 l_{para})が存在し、その比誘電率がおよそ 25 であったとする。(後述するが、PZT, SBT, BST の場合には、このような仮定がかなり現実を反映したものであるといえる。)現実の強誘電体コンデンサは電気的には理想的な強誘電体コンデンサと電極界面の変成層が形成する寄生容量との直列接続で、両者には同一の電界が掛かるため変成層の比誘電率が低くなれば強誘電体コンデンサには電圧が掛かりにくくなる。表 1 中のカップリングファクター f とは、全印加電圧を V_{tot} 、寄生容量部分に掛かる電圧を V_{para} とした時、下式で定義した量である。

$$f = (V_{tot} - V_{para}) / V_{tot} \cdots \cdots \cdots (1)$$

即ちカップリングファクター f とは強誘電体キャパシタにおいて強誘電体膜に実際に掛かる電圧の割合を表し、理想的な強誘電体キャパシタでは 1、変成層の影響が大きい場合には 0 に近づく量である。表から明らかに変成層の膜厚 l_{para} が 2 nm の場合には全印加電圧のうち PZT で 32%, SBT でも 17%, 最も影響の大きい BST では 44% もの電圧をロスすることになり、強誘電体キャパシタにかなり深刻な影響が及ぶことが分かる。

このように強誘電体キャパシタを作製する場合には電極界面の取り扱いが極めて重要であり、その構造解析・評価が高性能化への鍵となることが明らかである。しかしこの変成層の分析評価を改めて考えてみるとかなり厄介な代物である事が分かる。構成元素は強誘電体薄膜に含まれた材料そのものであり組成もほぼ同一である。結晶構造は強誘電体膜とは異なるが膜厚が 1 nm あるいはそれ以下であり、多結晶ということもあり X 線や電子線を用いた構造解析は大変困難である。結局誘電率が異なる・バンド構造が違うなど電気特性に現れる特徴から解析を進めざるを得なかったという実情がある。

筆者はこの変成層の解析手法として種々の物理分析法の中でも固体最表面の分析感度が最も高い XPS (X-ray Photo-electron Spectroscopy) 法を活用し、電気特性評価と併せて界面層の分析を進めた。本稿では PZT および BST での評価実例を引用しながら、強誘電体/金属界面の評価手法を紹介する。

2. XPS 法による固体表面分析の特徴

XPS 法の詳細は専門書を当たられたい²⁾。ここでは XPS 法の特徴と強誘電体薄膜の評価へ用いる際の注意事項をかいつまんで解説する。

図 2 (a) は XPS 法の原理を示す概念図である。XPS は固体に含まれる元素に束縛された電子を単色 X 線(通常は Al や Mg の $K\alpha_1$ 特性 X 線を用いる)で励起し、エネルギーを得て真空中に脱出した電子(光電子)の運動エネルギーを測定することにより束縛エネルギーの大きさを知る方法である。したがって、束縛エネルギーを E_b 、X 線の波長を ν 、運動エネルギーを $mv^2/2$ とすると

$$E_b = h\nu - mv^2/2 \cdots \cdots \cdots (2)$$

が成り立つ。ここで $h\nu$ は既知で $mv^2/2$ は測定量であるのでこの測定から励起された元素に特有の束縛エネルギー E_b を知ることができる。これにより元素の同定が可能となる。さらに XPS 法では図 2 (b) に示すように化学結合を形成した二つの元素に電荷分布がある場合、励起電子は電荷分布が作る静電場を反映した運動エネルギーの摂動を受けるため化学結合状態を反映したエネルギーシフト(ケミカルシフト) ΔE_b が起こる。この ΔE_b を逆を利用して固体内での原子の化学結合状態を推察することが可能となる。XPS では被検出物が光電子であるが、実際に検出できるのは固体表面から平均自由行程迄の深さから出てくる電子のみである。図 3 に光電子の運動エネルギーと平均自由行程 λ の関係を示す。通常コアレベルの分析を行う際の運動エネルギーは数十から

図 2 XPS 分析の原理を示す模式図

図3 光電子の運動エネルギーと固体内電子の平均自由行程の関係

After M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* 1, 2(1979).

1000 eV の範囲であり、この時平均自由行程はおよそ 1 nm である。すなわち、XPS が極めて固体表面に敏感な分析手法であることが分かる。固体表面と電子線分光器の角度 θ を変えた角度分解測定を行えば、光電子の固体からの脱出深さ L は

$$L = \lambda \times \sin \theta \quad \dots\dots\dots (3)$$

が成り立つ。 θ を任意に選ぶことにより、1 nm 未満の極表面に関する情報が得られる。

以上のような XPS 法の特徴、すなわち①極薄膜の評価に適している、②組成ばかりでなく化学結合状態の評価も可能であるといった特徴は、前章で述べた強誘電体膜表面および電極界面に発生する変成層の評価にうってつけである。しかし強誘電体薄膜は絶縁性の高い多結晶膜であり、XPS を使って分析するに当たり幾つかの点に注意を払う必要がある。以下では強誘電体薄膜を評価した実例を紹介しながら、XPS による評価の特徴と課題および限界について考察する。

3. XPS 法を用いた強誘電体薄膜評価の実例

3.1 PZT 表面の変成層の評価³⁾

酸化物の強誘電体物質は一般に極めて吸湿性が高く、空気中に放置するだけで表面に二酸化炭素や水分が吸着し変成層を形成し始める。特に半導体応用の強誘電体薄膜の場合プロセス制約上 600~800°C の低温で数分から数十分の条件で焼成される事が多く、1000°C 前後の高温で長時間焼成されるバルクセラミックスの強誘電体より一層安定性に欠ける。図4に厚さ 150 nm の PZT 薄膜が、大気暴露により変成する様子を示す。PZT は Pt 薄膜上に蒸着法で堆積したアモルファス膜を酸素雰囲気中 650°C、2 分のランプアニールで結晶化させた。Zr/

図4 PZT 表面の大気暴露および HNO₃ 処理による変化
(a)ペロブスカイト相の Pb-O、(b)吸着酸素による Pb-O、(c) -CO、-CO₂ あるいは -OH 吸着に起因する PbO

Ti 組成は 53/47 とした。この組成は MPD (Morphotropic Phase Boundary) と呼ばれ、機械結合定数が最大となる応用上重要な組成である。図中の (a)、(b)、(c) は O 1s ピークに現れる 3 つの結合状態で、それぞれ (a) が PZT ペロブスカイト内の Pb-O 結合、(b) が PZT 表面に吸着した酸素に起因する Pb-O 結合、(c) が -CO、-CO₂ あるいは -OH が吸着したことに起因する Pb-O 結合と同定される。表面状態に対応し酸素 1s ピークが敏感に変化するのに対し、Pb 4f ピークはほとんど変化しない。これは鉛イオンの価数が表面状態の変化に対し不変である事を意味する。鉛はペロブスカイト結晶である PZT 中では最近接を 4 つの酸素で囲まれた 2 価のイオンであり、結合に関与する (6 p)²、(6 s)² 電子が 4 個の同等な混成軌道を作り酸素の SP³ 軌道と重なった共有結合で結ばれている。(完全な cubic ではこの考え方は成り立たない。) この結合形態は結晶構造が大きく異なるにも関わらず PZT から相分離した PbO でもほとんど変わらず、これが図4において Pb 4f ピークが変化しない理由と思われる。仮に水素還元雰囲気中で PZT を熱処理すると PbO 結合の酸素一部が鉛と置換して Pb-Pb 結合が発生し、Pb 4f ピークに顕著な変化をもたらす。

一方、同じ PZT 清浄表面と大気暴露表面での Ti 2p ピークに注目すると図5に示すようなピークシフトが見られる。Ti は鉛と異なりペロブスカイト結晶中では酸

図5 大気暴露による Ti 2p ピークの変化

素 8 面体の作るバスケットに囲まれた不安定な位置を占め、これが残留分極の起源となっている。すなわち PZT 中では化学結合状態が不確定であり、Ti-O 結合に関与する電子雲の分布が相分離して発生する TiO_2 と大きく異なる。図 5 に現れるピークシフトはこの変化を反映したものである。図 6 はこの Ti の化学結合状態と Ti 2p ピーク位置の関係を示している。ペロブスカイト系結晶で Ti と他の 2 価の金属イオンの原子間距離を横軸にとり Ti 2p ピーク位置を縦軸に取ると、一連の傾向がきれいに整理できる⁴⁾。Ti-Cation 原子間距離が大きくなるとその結晶構造に引きずられて Ti-O 原子間距離が増大し、Ti 2p ピークのケミカルシフト量は相対的に小さくなる。すなわち Ti 2p ピークの結合エネルギーは小さくなり、金属チタンの Ti 2p に近づくことになる。図 6 中、□の点は図 5 の清浄表面に対応する Ti 2p ピーク位置および X 線回折から求めた Ti-Cation 距離に基づきプロットした。またハッチングした横棒は、図 5 の大気暴露した Ti 2p ピーク位置に対応する値で、極薄膜で X 線回折が不可能なため横軸が不確定となっている。図から明らかなことは、清浄表面は正にペロブスカイト構造を反映した化学結合状態が実現されており XPS 測定と X 線回折測定が矛盾無くそれを示している。また大気暴露した表面は XPS 測定によれば TiO_2 に相分離したことを示唆している。

3. 2 バンド構造の評価

XPS スペクトルを用いたバンド構造の評価は、光電子が真空へ脱出する際に固体の仕事関数分のエネルギー損失を受けることを利用する。いま光電子の運動エネルギーを E_k 、結合エネルギーを E_b 、試料の仕事関数を W_s 、分光器の仕事関数を ϕ_{ana} とすると

$$E_k = h\nu - E_b - (\phi_{ana} - W_s) \dots\dots\dots(4)$$

が成り立つ⁵⁾。X 線の波長およびシステム固有の値であ

図6 Ti 2p ピークと Ti-Cation 間距離の関係

表 2 PZT と下地 Pt 界面のピークエネルギーシフト

	Pb 4 f _{7/2}	Pt 4 f _{7/2}	ΔE _f
HNO ₃ 処理 PZT 表面	137.56 eV		
金属 Pt 表面		71.2 eV	
下部 Pt 電極に 接した PZT 表面	138.14 eV		0.6 eV
PZT に接した 下部 Pt 電極		70.96 eV	−0.25 eV

る分光器の仕事関数は一定であるから、結合エネルギーが決定できれば試料の仕事関数を求めることができる。

(4)式の両辺の変分をとると

$$\Delta E_k = \Delta W_s \dots\dots\dots(5)$$

が成り立つことから、仮に試料の表面状態が変化し最表面の仕事関数が変化すると光電子の運動エネルギーのシフト量として仕事関数の変化量を知ることができる。この ΔE_k の特徴はケミカルシフトと異なりその固体を構成するすべての元素のピークに同じ量のシフトが起こる点である。すべてのピークが同量のシフトを起こした場合は、仕事関数の変化を反映している可能性がある。但しここで注意を要する点は、強誘電体材料のような絶縁物ではチャージアップにより全く同様の変化が起こる可能性があることである。チャージアップによるシフトを除外するには、強誘電体表面に設けた基準となる物質(たとえば電極など)を利用してシフト量を補正する必要がある。

表 2 に PZT/Pt 界面のショットキーバリア構造を解

図7 PZT/Pt 電極界面の評価サンプル作製プロセス
始めに作製した LSI チップを研磨・ケミカルエッチングで薄くし、
下地 Pt 電極が露出した時点で PZT よりはがし取る。

析した結果を示す。PZT 薄膜形成の下地になる Pt は PZT 焼成時強い酸化性雰囲気や鉛の拡散に晒され、Pt 本来の物性と異なる性質を示すことが考えられる。またその Pt と接した PZT も表面とは異なった電子状態にあると思われる。そこで図 7 に示す方法で、LSI から切り出した PZT キャパシターを裏面から削りさらにケミカルエッチングで下部 Pt 電極を露出させた後これをはがし取ることで PZT と下地 Pt 界面分析用サンプルを作製した。一方、PZT/Pt 電極界面のもう一方、Pt 電極のサンプルは上から PZT を HF/H₂O 溶液でケミカルエッチし、最後に希塩酸で残った鉛を溶解させることで作製した。表 2 の結果をまとめると、図 8 に示すエネルギーバンド構造が得られる。下地 Pt は PZT の焼成により鉛と合金化し、仕事関数が 0.25eV 低下する。一方 PZT は Pt から下方に酸素が拡散し酸素欠損が生じるため、0.6eV 仕事関数が変化し結局 PZT/Pt ヘテロ界面のショットキー障壁は 0.35eV 低下することになる。これに対し PZT の上に設けられる Pt 電極は激しい熱履歴を経っていないため両者の相互拡散は弱く、素子作製直後には PZT の物性はほとんど変化しない。

以上は主に PZT や Pt のコアレベルからの光電子の評価であるが、価電子帯からのスペクトルにも重要な情報が含まれる。XPS の価電子帯スペクトルはバレンスバンド端の状態密度を反映しており、直接バンド構造を解析することができる。たとえば PZT を強い還元雰囲気アニールすると表面のバレンスバンドの構造が変化しフェルミエッジ近傍のスペクトルに乱れが生じる例などが報告されている⁹⁾。また逆光電子スペクトルを用いるとフェルミレベルよりも上の状態密度を反映したスペクトルが得られる。これと XPS の価電子帯のスペクトルと組み合わせることで、バンドギャップを含むエネルギーバンド構造の全体像を知ることができる⁷⁾。

図8 PZT と下地 Pt 電極のエネルギーバンド構造
相互反応によりそれぞれの仕事関数が変化し、ショットキー障壁が 0.35 eV 低下した。

3. 3 BST 表面の変成層の評価^{1),8)}

BST は強誘電材料としてよりは Ba と Sr の組成を 1 対 1 程度にしキュリー点を室温より低い温度にした常誘電材料としての応用に興味が持たれている。これは高い比誘電率と 10nm 程度まで薄膜化しても高い絶縁性を保持する特性を生かし超高集積 DRAM (Dynamic Random Access Memory) 用高容量キャパシター材料の重要な候補のひとつと目されているためである。表 1 から明らかなように、他の強誘電材料と比べ薄い膜厚での応用が考えられているため表面・界面での変成層の影響が極めて大きい。したがって BST を実用化する上で表面・界面の解析および制御は大変重要である。

図 9 は Pt/BST/Pt キャパシターの特性に電極界面の変成層が与える影響を示す具体例である。横軸がキャパシターを構成する BST の膜厚、縦軸が容量密度の逆数である。この図で直線の傾きは BST の比誘電率を与え、Y 切片は電極界面に発生する変成層の寄生容量の逆数に対応する。すなわち界面変成層が無視できる場合には、直線はグラフの原点を通るはずである。ここでも PZT の場合と同様に硝酸処理を試みた。Pt 電極上に形成した BST 薄膜を硝酸で洗浄し、その後上部の Pt 電極を真空蒸着した。硝酸処理したものは界面の変成層が除去

され、キャパシター特性が向上している。図中硝酸処理キャパシターのY切片が $1/C_1$ だけ減少しているのは上部Pt電極とBST界面の変成層が除去されたためで、残るY切片は下地のPt電極とBST界面の変成層に起因する寄生容量 C_2 の効果である。

図9に示されるBST表面の変成層の構造を解析した

図9 Pt/BST/Pt キャパシターに界面変成層が与える影響 (硝酸処理により上部Pt/BST 界面特性が向上している)

図10 BST 表面のBa 3d スペクトル

結果を図10, 11に示す。図10はBST表面のBa 3d スペクトルである。硝酸処理したBST表面はきれいな二つのシングルピークで構成されているが、アズデボ膜では高エネルギー側にサブピークが見られる。アズデボ表面に現れるサブピークをさらに詳しく調べた結果が図11である。図11は光電子の脱出角度(Take-off angle)を変えたスペクトルである。脱出角度が小さいと(3)式に基づいてより表面に敏感な情報が得られる。脱出角10度の分析では表面から0.1nm オーダーの情報のみが反映されていると考えられる。(但しこの場合BSTは多結晶で表面凹凸が数nm存在するため、正確には(3)式を当てはめて考えることはできない。)図11から明らかなことは、Ba 3d ピークの高エネルギー側に現れるサブピークはBSTの表面から1nm未満の領域に存在する物質で、変成層と考えてよい。さらに詳細な解析の結果、硝酸処理した表面のBa 3d ピークはペロブスカイト相のBa-O 結合を反映し、アズデボ表面のスペクトルに現

図11 アズデボ BST 表面のBa 3d 角度分解スペクトル

れる高エネルギーのサブピークはペロブスカイト相から分離した BaO 相の化学結合に対応する事が明らかとなった。

PZT の評価では変成層中の金属イオンの XPS スペクトル形状に顕著な変化は認められなかった。これは相分離した PbO, ZrO₂, TiO₂ 等が PZT 中と極めて近い化学結合を形成しているためである。これに対し BST の場合には Ba 3d のコアレベルスペクトルに顕著な変化が見られ、相分離した Ba がペロブスカイト相中の Ba-O 結合と大きく異なった化学結合を形成していることが分かる。これに対し Sr-O ピークには Ba のような顕著な変化は見られず、Ba が相分離した結果残された相は Ba 組成の小さい BST ペロブスカイト相になっており、Sr は分離相を形成しづらい元素であると考えられる。

4. ま と め

主に XPS 法を用いた強誘電体薄膜および強誘電体/貴金属電極界面の評価技術について論じた。LSI への応用研究が進みつつある強誘電体薄膜技術は表面およびその電極界面が素子特性を大きく左右する重要な要素であることが明らかとなった。それら表面・界面には本来の強誘電体結晶相から分離した変成層が発生し、その分析

評価には XPS 法が他のどの分析手法よりも有効であり場合によっては唯一の分析手段であるといっても過言でない。

今後強誘電体 LSI の高集積化にともない界面・表面の重要性は益々増大し、ナノメートル未満の物性を解析する評価技術の充実が求められる。

(2000-4-11 受理)

文 献

- 1) 藤崎芳久, 嶋本泰洋, 鳥居和功, 松井裕一; *Technical Report of IEICE*, **ED 98-244**, 35 (1999)
- 2) 澤田嗣郎, 田沼繁夫, 田中浩三; X 線光電子分光法 (丸善株式会社, 1998)
- 3) Y. Fujisaki, K. Torii, M. Hiratani, and K. Kushida-Abdelghafar; *Appl. Surf. Sci.*, **365**, 108 (1997)
- 4) M. Murata, K. Wakino, S. Ikeda; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **6**, 459 (1975)
- 5) 黒田 司; 表面電子物性, p. 214 (日刊工業新聞社, 1990)
- 6) S. Takatani, H. Miki, K. Kushida-Abdelghafar, K. Torii; *J. Appl. Phys.*, **85**, 7784 (1999)
- 7) 小林俊一; 物性測定 of 進歩 II (丸善株式会社, 1996)
- 8) Y. Fujisaki, Y. Shimamoto, Y. Matsui; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L 52 (1999)

「小特集／強誘電体薄膜メモリーの最近の動向」に寄せて

現在の社会において、半導体集積回路は必要不可欠であり、中でも DRAM は、日進月歩の勢いで高集積化を実現してきたのはご存じの通りである。しかし、その高集積化にも世代を追うごとに困難になってきている。これに代わる物として、半導体産業に用いられることのなかった強誘電体材料などの誘電率の高い材料が候補として注目され、最近精力的に活発に研究開発が行われている。この強誘電体メモリー (FeRAM) には、二つの大きな流れがあり、1 トランジスタ、1 キャパシタ (1T1C) 型と、将来のメモリーとして 1T 型 FeRAM がある。また、これらには PZT [Pb (Zr, Ti) O₃] や BIT [Bi₄Ti₃O₁₂] などの酸化物が薄膜化されて用いられている。

そこで、本小特集では、これらのホットな話題の基礎から応用まで、またその技術動向などについて、一線でご活躍の方々に、これらの研究分野の最近の進展状況を含めて執筆していただいた。会員諸氏に、この最先端分野についてお知りいただき、参考になれば幸いです。

最後に、本小特集の企画に当たり、多大にご協力いただいたシャープ(株)の木島健氏 (現: 財新機能素子研究開発協会) ならびに、ご多忙中にも係わらず快く御解説を執筆いただいた著者の方々に厚くお礼申し上げます。

本小特集企画担当 井手本 康 (東京理科大学)