

## LaZrO の低温製膜における局所構造の XAFS 解析 XAFS Analysis of Local Structures in Low-Temperature Deposition of LaZrO Films

李 金望<sup>a</sup>, 芳本 祐樹<sup>a</sup>, 小山 浩晃<sup>b</sup>, 下田 達也<sup>a</sup>  
Jinwang Li<sup>a</sup>, Yuki Yoshimoto<sup>a</sup>, Hiroaki Koyama<sup>b</sup>, Tatsuya Shimoda<sup>a</sup>

<sup>a</sup>北陸先端科学技術大学院大学, <sup>b</sup>凸版印刷(株)  
<sup>a</sup>JAIST, <sup>b</sup>Toppan Printing Co., Ltd.

LaZrO 絶縁体の低温成膜において、XAFS の測定により、前駆体および焼成した膜の局所構造を解析した。結果として、溶液の構造がリガンド種によって異なり、アセチルアセトナートリガンドを含有する前駆体は焼成後の固体と近い局所構造を有することが分かった。また、データフィッティングを行い、Zr-O や Zr-Zr の距離および配位数を定量的に解析した。その結果、低温プロセス (200°C) で作製した膜の局所構造が高温焼成 (600°C) による膜に近いことを示した。

キーワード： LaZrO、溶液、ゲル、アモルファス物質、XAFS

### 背景と研究目的：

我々は溶液プロセスで高性能薄膜トランジスタの低温作製のため、LaZrO 絶縁膜の低温焼成を研究し、200°C でトランジスタの作製に成功した。前駆体のリガンド種によって、作製した LaZrO の性能が異なることが判った。今回は、XAFS の測定によりリガンド種による局所構造 (隣接原子までの距離およびその配位数など) の変化を把握し、前駆体のクラスタ及び焼成後の固体構造を明らかにすることを目的とした。

### 実験：

有機酸金属原料および有機溶媒を加熱して異なるリガンド種を有する LaZrO (La/Zr = 3/7) のクラスタ溶液を三つ調製した (A. プロピン酸リガンド、B. アセチルアセトナート+プトキシドリガンド、C. アセチルアセトナートリガンド)。測定試料は溶液および石英基板上に作製した膜 (空气中で 150°C 乾燥したゲル膜、紫外線 (UV) 照射下で 150°C や 200°C で低温焼成した個体膜、及び 600°C や 800°C で高温焼成した固体膜) であった。溶液は透過法により、薄膜は蛍光法 (19SSD) により、それぞれ La K 及び Zr K 吸収端の測定を行った。ZrO<sub>2</sub> (Monoclinic, P2<sub>1</sub>/c) の粉末を標準試料として測定した。解析ソフト Demeter (Athena 及び Artemis) [1] を用いてデータを処理し、隣接原子の距離及び配位数を計算した。標準試料により振幅減衰因子 ( $S_0^2$ ) の値 (1.1) を求めた。焼成後の固体は他の分析 (HEXRD、TEM) 結果と合わせて立方構造 (Fm-3m) を用い、A 溶液及びそのゲル膜は文献 [2] の錯体構造 (Zr<sub>6</sub> 構造、Zr に配位した O 原子の数が 8) を参考にし、Zr の隣接酸素原子を 2 種類に分けて計算した。また、B、C の溶液およびゲル膜は XAFS スペクトルにより焼成後の構造と同じ、立方構造 (Fm-3m) を用いてフィッティングできた。

### 結果および考察：

La-K 吸収端のデータはノイズが高く、また構造に差が小さく解析が困難なため、Zr の局所構造を中心に解析した。Zr-K 吸収端の XANES スペクトルの代表的なデータを図 1 に示す。溶液のスペクトルにのみリガンド種による差が確認できた。A 溶液は一つのホワイトラインを示したので、Zr-O 多面体の配位数が 7-8 程度であった [3]。一方、B、C 溶液のホワイトラインは二つに分かれ始めたので、Zr-O の配位数がより少ない。ゲル膜から高温焼成した膜までホワイトラインの分裂が進み、Zr-O 多面体の配位数が 6 程度まで減少した [3]。

Zr-K 吸収端の  $k^3\chi(k)$  スペクトル及びそのフーリエ変換 (FT) 後のスペクトルの代表的なデータを図 2, 3 に示す。A 溶液の構造は B, C 溶液と著しく異なり、焼成後のスペクトルとの比較により、A 溶液のクラスタが立方構造であることが分かった。

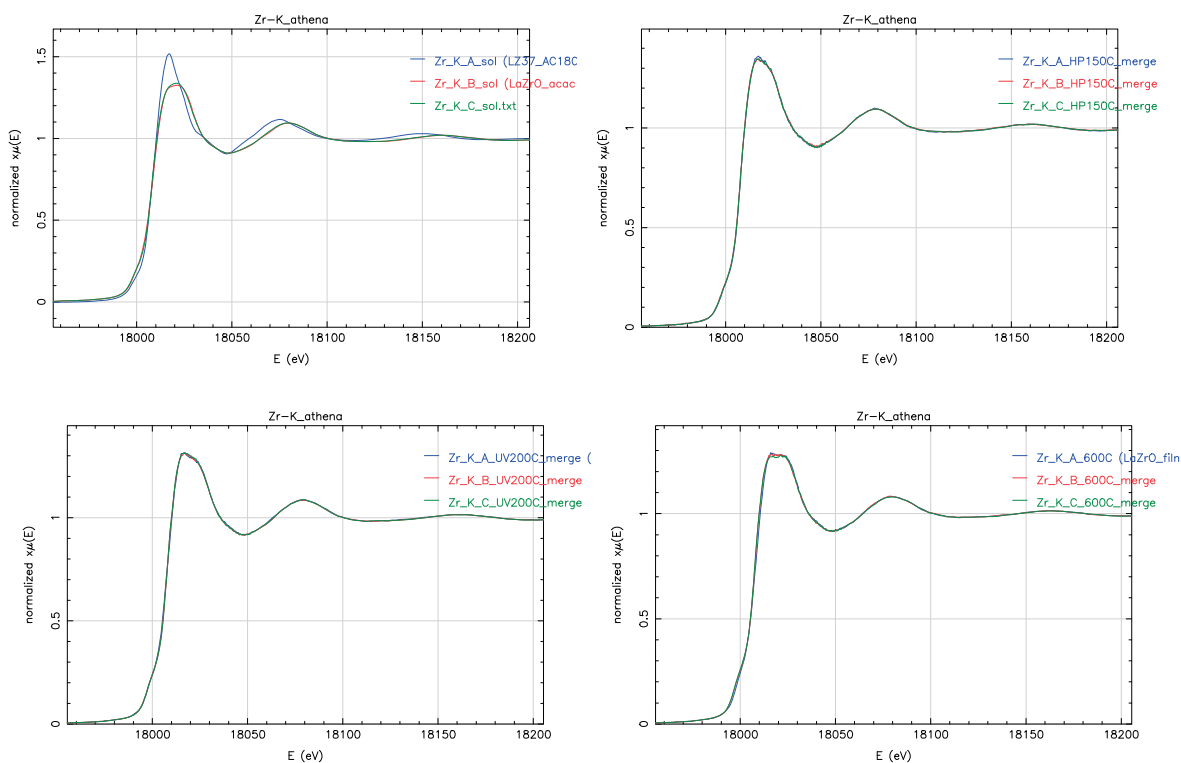


図1. 溶液 (左上)、ゲル膜 (右上)、低温 (200°C) プロセスによる膜 (左下) 及び高温プロセス (600°C) による膜 (右下) の Zr-K 吸収端の XANES スペクトル

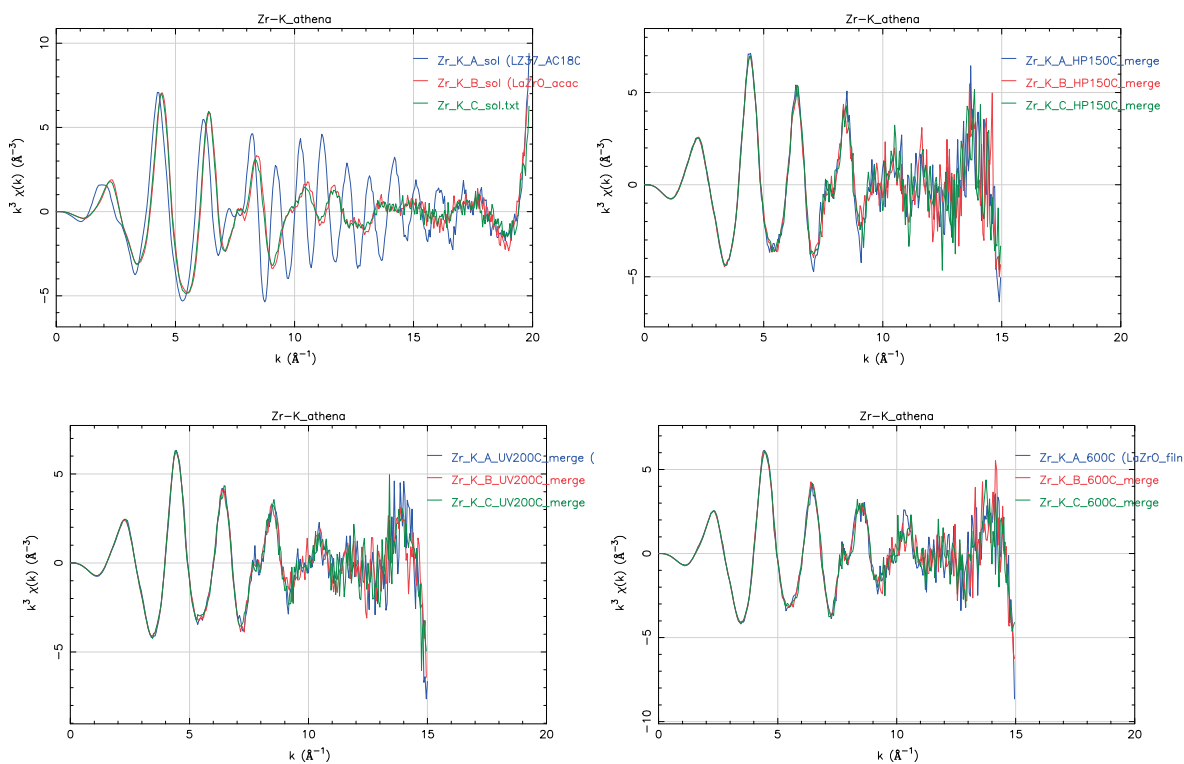


図2. 溶液 (左上)、ゲル膜 (右上)、低温 (200°C) プロセスによる膜 (左下) 及び高温プロセス (600°C) による膜 (右下) の Zr-K 吸収端の  $k^3\chi(k)$  スペクトル

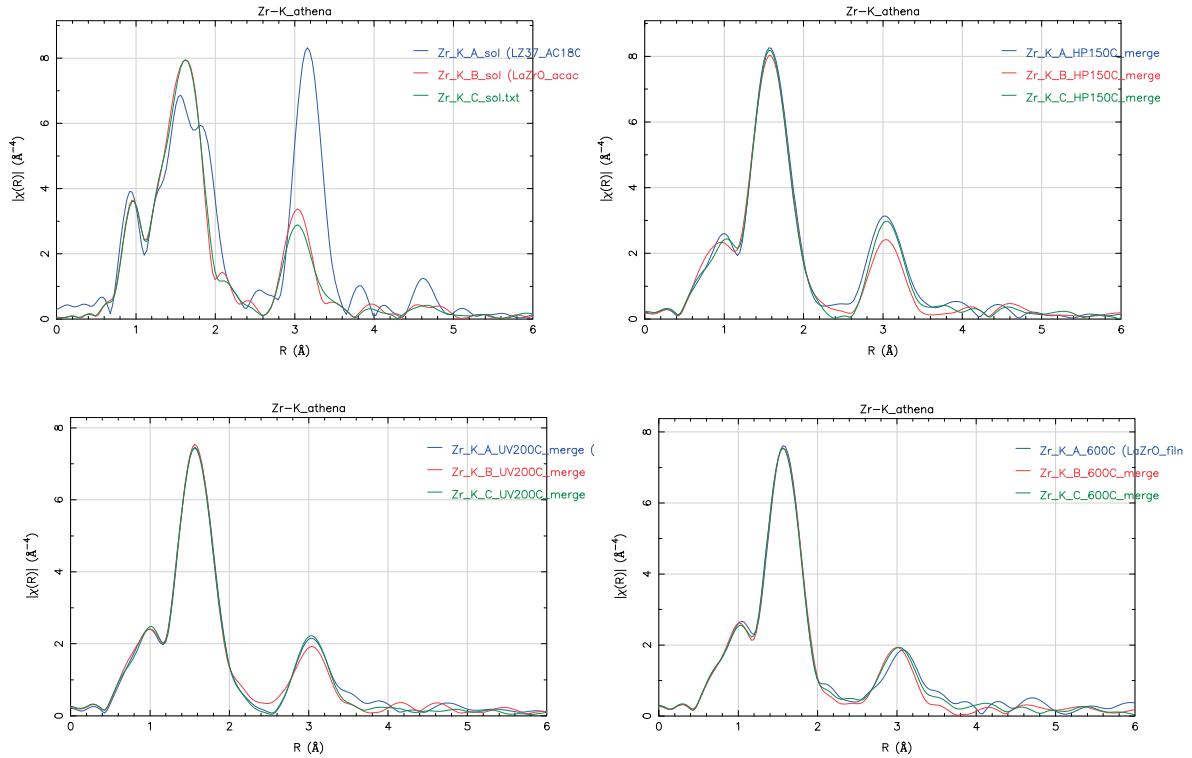


図 3. 溶液 (左上)、ゲル膜 (右上)、低温 (200°C) プロセスによる膜 (左下) 及び高温プロセス (600°C) による膜 (右下) の Zr-K 吸収端の FT-XAFS スペクトル

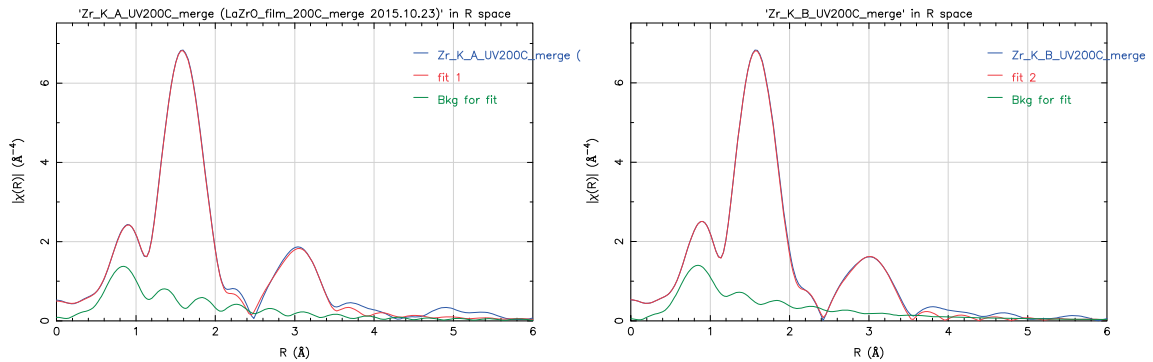


図 4. Zr-K 吸収端の XAFS データのフィッティング例。前駆体 A (左) 及び B (右) から、低温 (200°C) プロセスによる膜。青は測定データ、赤はフィッティング結果、緑はバックグラウンド

表 1. XAFS データによる計算結果。

Sample	Abs-Bs	N (Bs)	N (O1+O2)	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	R-factor (%)
<b>LaZr-A-sol</b>	Zr-O1	3.3 ± 0.5	7.8	2.12 ± 0.02	0.004 ± 0.002	0.03
	Zr-O2	4.5 ± 0.8		2.27 ± 0.02		
	Zr-Zr1	3.4 ± 1.1		3.52 ± 0.01	0.005 ± 0.002	
<b>LaZr-B-sol</b>	Zr-O1	7.3 ± 0.5	7.3	2.16 ± 0.01	0.011 ± 0.001	0.002
	Zr-Zr1	9.7 ± 1.7		3.42 ± 0.01	0.019 ± 0.002	0.001
<b>LaZr-C-sol</b>	Zr-O1	7.2 ± 0.4	7.2	2.17 ± 0.01	0.011 ± 0.001	0.001
	Zr-Zr1	10.5 ± 2.4		3.44 ± 0.01	0.019 ± 0.002	0.002

<b>LaZr-A-HP150C-Film</b>	Zr-O1	4.0 ± 1.1	6.2	2.15 ± 0.02	0.003 ± 0.003	0.0025
	Zr-O2	2.2 ± 0.5		2.31 ± 0.01		
	Zr-Zr1	7.3 ± 0.7		3.42 ± 0.01	0.015 ± 0.002	
<b>LaZr-B-HP150C-Film</b>	Zr-O1	6.8 ± 0.8	6.8	2.17 ± 0.01	0.010 ± 0.002	0.007
	Zr-Zr1	7.0 ± 1.7		3.42 ± 0.01	0.016 ± 0.002	0.001
<b>LaZr-C-HP150C-Film</b>	Zr-O1	6.7 ± 0.7	6.7	2.17 ± 0.01	0.010 ± 0.001	0.005
	Zr-Zr1	6.8 ± 2.1		3.41 ± 0.01	0.015 ± 0.003	0.002
<b>LaZr-A-UV150C-Film</b>	Zr-O1	6.2 ± 0.8	6.2	2.16 ± 0.01	0.010 ± 0.002	0.009
	Zr-Zr1	5.3 ± 2.1		3.39 ± 0.02	0.016 ± 0.003	0.002
<b>LaZr-B-UV150C-Film</b>	Zr-O1	6.4 ± 0.8	6.4	2.16 ± 0.01	0.011 ± 0.002	0.008
	Zr-Zr1	4.3 ± 1.6		3.39 ± 0.02	0.013 ± 0.003	0.003
<b>LaZr-C-UV150C-Film</b>	Zr-O1	6.4 ± 1.0	6.4	2.16 ± 0.01	0.011 ± 0.002	0.014
	Zr-Zr1	4.9 ± 1.4		3.39 ± 0.01	0.013 ± 0.002	0.002
<b>LaZr-A-UV200C-Film</b>	Zr-O1	6.2 ± 0.9	6.2	2.16 ± 0.01	0.010 ± 0.002	0.013
	Zr-Zr1	4.0 ± 1.5		3.39 ± 0.02	0.013 ± 0.003	0.003
<b>LaZr-B-UV200C-Film</b>	Zr-O1	6.5 ± 0.8	6.5	2.16 ± 0.01	0.011 ± 0.002	0.010
	Zr-Zr1	6.7 ± 2.1		3.38 ± 0.02	0.018 ± 0.002	0.002
<b>LaZr-C-UV200C-Film</b>	Zr-O1	6.3 ± 0.8	6.3	2.16 ± 0.01	0.011 ± 0.002	0.010
	Zr-Zr1	5.5 ± 1.5		3.40 ± 0.01	0.015 ± 0.002	0.002
<b>LaZr-A-600C-Film</b>	Zr-O1	6.2 ± 0.7	6.2	2.15 ± 0.01	0.011 ± 0.002	0.007
	Zr-Zr1	5.1 ± 1.6		3.38 ± 0.02	0.016 ± 0.003	0.002
<b>LaZr-B-600C-Film</b>	Zr-O1	6.1 ± 0.6	6.1	2.15 ± 0.01	0.010 ± 0.001	0.004
	Zr-Zr1	5.5 ± 1.0		3.37 ± 0.01	0.016 ± 0.002	0.0007
<b>LaZr-C-600C-Film</b>	Zr-O1	6.2 ± 0.7	6.2	2.15 ± 0.01	0.011 ± 0.002	0.007
	Zr-Zr1	5.1 ± 2.1		3.37 ± 0.02	0.015 ± 0.003	0.004
<b>LaZr-A-800C-Film</b>	Zr-O1	6.5 ± 0.8	6.5	2.15 ± 0.01	0.011 ± 0.002	0.007
	Zr-Zr1	9.9 ± 5.0		3.43 ± 0.03	0.027 ± 0.006	0.004
<b>LaZr-B-800C-Film</b>	Zr-O1	6.2 ± 0.9	6.2	2.15 ± 0.01	0.010 ± 0.002	0.011
	Zr-Zr1	8.4 ± 5.2		3.49 ± 0.04	0.024 ± 0.007	0.006
<b>LaZr-C-800C-Film</b>	Zr-O1	6.0 ± 1.5	6.0	2.17 ± 0.02	0.009 ± 0.003	0.029
	Zr-Zr1	3.7 ± 2.7		3.58 ± 0.04	0.009 ± 0.005	0.016

Abs = X-ray absorbing atom. Bs = backscatterer. N = coordination number. R = interatomic distance  
Abs-Bs.  $\sigma^2$  = Debye-Waller factor. R-factor = quality of fit.

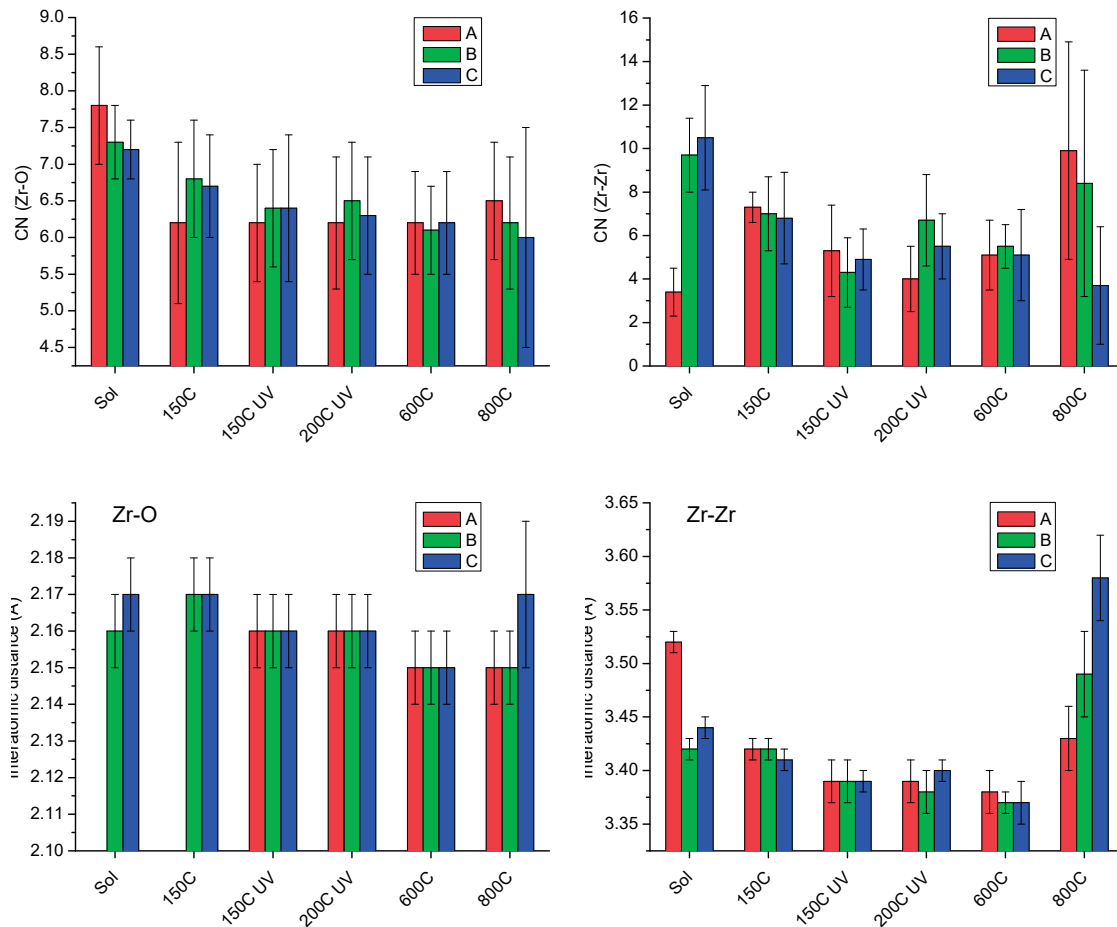


図 5. Zr-O 多面体 (左上) 及び Zr-Zr 第二隣接 (右上) の配位数、Zr-O 多面体 (左下) 及び Zr-Zr 第二隣接 (右下) の原子間距離。CN = 配位数

配位距離及び配位原子の数を定量的に分析するため、XAFS データのフィッティングを行った。図 4 にフィッティングの一例を、フィッティング結果を表 1、図 5 に示す。A 溶液と比較して、B, C 溶液は Zr-Zr の配位数が顕著に高い、Zr-Zr 距離が短いので、クラスタがよく成長したと考えられる。また、低温焼成した膜は高温 (600°C) 焼成した膜の構造 (アモルファス) に近いことが分かった。200°C で UV 焼成した膜において B, C 膜は A 膜より Zr-Zr 配位数が高い傾向を示し、秩序性がより高い可能性がある。800°C で焼成した膜が結晶化したので、600°C 以下で作製した膜の構造と顕著に異なり、A 膜のほうが Zr-Zr の配位数が高く、距離が短い。

結論として、低温焼成した膜が高温 (600°C) 焼成した膜に近い構造を有した。また、アセチルアセトナートリガンドを含有する前駆体 (B, C) は焼成後の固体と近い局所構造を有する。リガンド種による構造変化の機構解明は今後の課題になる。

#### 謝辞：

XAFS の実験において、ご協力を頂いた、財団法人高輝度光科学研究センターの大淵博宣博士に深く感謝いたします。

#### 参考文献：

- [1] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiation* **12**, 537 (2005).
- [2] M. Puchberger *et al.* *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3283.
- [3] C. Sanchez, M. In, *J. Non-Cryst. Solids* **147&148**, 1 (1992).