

FT-IR による絶縁膜構造の低温評価の検討 Investigation of Structure Evaluation of Insulating Films under Low Temperature FT-IR

白田 宏治^a, 井野 恒洋^a, 池本 夕佳^b
Koji Usuda^a, Tsunehiro Ino^a, Yuka Ikemoto^b

^a東芝メモリ(株), ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aToshiba Memory Co. Ltd., ^bJASRI

高性能微細 Si 半導体素子のゲート絶縁膜として必須の SiO₂ 薄膜は、その膜厚が通常 10 nm 以下と薄く、X 線回折などの測定が難しい上に得られる情報が限られる。この点、FT-IR 測定で得られる振動スペクトルは、薄膜構造を反映し、他手法で得難い構造解析法と考えられる。しかしながら薄膜測定では、放射光光源といえどもその強度は重要で、BL43IR 設置の#2 実験ステーションは、#1 実験ステーションと比べ IR 光強度が強い事が期待される。そこで今回、薄膜応用と Si 半導体測定で有効と考えられる遠赤外領域の測定可否を調査した。

キーワード： FT-IR、遠赤外、低温、絶縁膜

背景と研究目的：

次世代、或いは次々世代の高性能半導体素子では、従来の Si 半導体の性能や機能を超えるため、さまざまな新材料の導入が検討されている。例えば、Si トランジスタを例にとれば、チャネル材料、ゲート絶縁膜それぞれで、従来の Si や SiO₂ を新規材料へと置き換える試みが成されている。勿論、素子性能向上には、チャネルやゲート絶縁膜の材料置き換えと共に、従来の微細化トレンドも継続的に維持する事が重要であり、一例として、その新材料の薄膜化も考慮する必要がある。この点において、新規薄膜材料に要求される膜厚は、往々にして 10 nm 以下と薄かつ膜構造がアモルファルや多結晶である場合がある。従って、材料開発の視点では、従来の単結晶 Si 材料とは異なる観点からの詳細構造理解が不可欠となるが、薄膜であるが故にその構造解析の難易度向上が避け難い。例えば、しばしば単結晶（厚膜）試料で報告される X 線回折などの平均格子情報などは、その取得が難しいことが少なくない状況である。

ここに、分子振動などの物理情報は、薄膜の構造解析に有用と期待される。特に FT-IR 測定は、X 線回折などの平均情報では捉え難い微妙な構造変化を振動スペクトル変化として観測できる可能性が有り、X 線構造解析だけでは区別が困難な場合がある薄膜の詳細構造解析に有用と考えられる。例えば、上述の Si 系材料に適用する場合は、素子性能に直接関わる SiO₂ ゲート酸化膜の評価に FT-IR が有効である。典型的には、Si-O 伸縮振動 (Stretching) のピーク位置、1060 cm⁻¹ から 1080 cm⁻¹ の解析が実施される。さらに詳細な構造変化を解析する場合は、Bending ピーク位置：800 cm⁻¹ から 820 cm⁻¹ や、Rocking ピーク位置：460 cm⁻¹ から 480 cm⁻¹ の吸収ピークも重要な情報となる。即ち、汎用的な近赤外、中波赤外に加えて遠赤外測定も解析に有効と考えられる。

しかしながら、薄膜材料評価を通常の実験室系 FT-IR 測定で行う場合、遠赤外領域の信号強度が弱いことが課題である。そこで、測定結果から正確な解析を実施する事が難しい点で、本報告の目的に叶う遠赤外領域での薄膜材料の FT-IR 測定を実現するには、高強度 IR 光源の利用と適切な波数分解能の選択が重要である。ここに、Spring-8 の BL43IR 設置の FT-IR 設備では、放射光の IR (赤外) 光源の強度を生かした実験が可能で、更に微細な半導体素子の局所領域評価に応用可能な空間分解能向上も期待できる。加えて、国内における実施例が非常に少ないクライオスタットを用いた低温測定の実施が可能である点も特徴である。低温測定は、温度ゆらぎが抑えられ、積分強度はそのままにスペクトルの半値幅が狭くなり、実質的にスペクトルのピーク強度を増強できる点がメリットである。

そこで今回、上記課題の解決に向けて、BL43IR に設置の長作動距離 (LWD) 顕微鏡ステーション (通称、#2 実験ステーション) を利用し、放射光 IR を光源とする低温 FT-IR 法の半導体薄膜評価への応用を目指した基礎検討を実施した。特に本課題では、半導体薄膜材料評価に有効な遠赤外領域での FT-IR 測定に本ステーションが適当かどうかを確認するため、標準的な Si 基板を用い、 400 cm^{-1} から 800 cm^{-1} 領域を中心とした透過 FT-IR 測定を実施した。

実験：

試料は膜厚が約 $600\text{ }\mu\text{m}$ の標準的な Si 基板で欠片形状である。BL43IR に設置の#2 実験ステーションは、#1 実験ステーションと比較して、その光学系配置が集光性よりも赤外放射光光源の高輝度性をより生かす構成となっており、赤外領域の微小な信号をより有利な S/N 比で測定する必要がある場合に有効である。測定装置の装置構成は、分光光度計：Bruker IFS120HR、波数域：遠赤外 (100 cm^{-1} まで)、対物鏡：倍率 8 倍 (開口数 0.5、作動距離 50 mm)、ビームスプリッタ：Mylar ($3.5\text{ }\mu\text{m}$)、検出器：Si bolometer、実用空間分解能：遠赤外で凡そ $500\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。測定条件は、FT-IR の scan 範囲が $1000\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ 、波数分解能は $6\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ 。また試料温度は室温で実験を実施した。測定は各測定共に scan 回数を 200 回に固定して実施した。

結果および考察：

図 1 に室温で取得した FT-IR スペクトル結果を示す。結果、室温測定では緩やかなバックグラウンド強度の変化と共に複数のピークが観測された。図中に示した矢印位置は、文献などでしばしば報告されている Si 基板由来のピーク位置で、高波数側から、Si-O の Rocking ピークと、Si 基板 (B 添加) に特有のピーク (320 cm^{-1} と 280 cm^{-1}) である。前述のとおり、そもそもこれらのピークはピーク強度が非常に弱く、本結果だけからピークの断定は難しいが、以下に示す異なる測定条件の測定結果においても同様のピークが得られていることからノイズではなく有意のピークであることが示唆される。今後、ピーク位置の再現性確認のために、低温測定などを行うことで、ピーク位置の確認を実施する必要があると考えている。

一方、図 2 には、波数分解能を変えて測定した結果を図示する。特に図 2 に示した赤丸内のスペクトルに象徴されるように、 10 cm^{-1} 以下の波数分解能測定では、細やかな周期的な振動がスペクトルに重畳されていることが判明した。光学系の干渉が原因と考えられるため、現状は不可避であり、波数分解能の選択には注意が必要であることが判明した。一方、FT-IR 測定強度は、前回 #1 実験ステーションで実施した同様の測定と比べて、4~5 倍強いことが確認された。薄膜測定において、バックグラウンドの低減は不可避であり、入射 IR 光源の光強度増加は大いなるメリットをもたらすことが期待される。特に低温測定では S/N 比の向上によって低温測定の効果がより明瞭に得られる可能性が有り、#2 実験ステーションのポテンシャルを示す結果と判断できる。

以上、本報告の実験結果を勘案すれば、上記目的の項に記した従来法では得難い薄膜中の振動構造測定の実施可能性が高まるため、今後低温測定などを追加検討することで、半導体材料開発に有意な解析手法の実現が期待される。

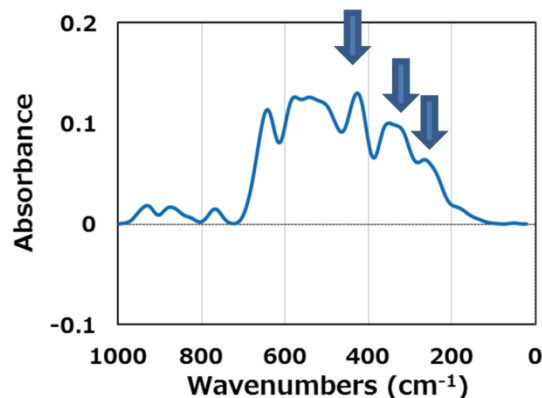


図 1. SiO₂/Si 基板の FT-IR スペクトル (室温、波数分解能 20 cm^{-1})

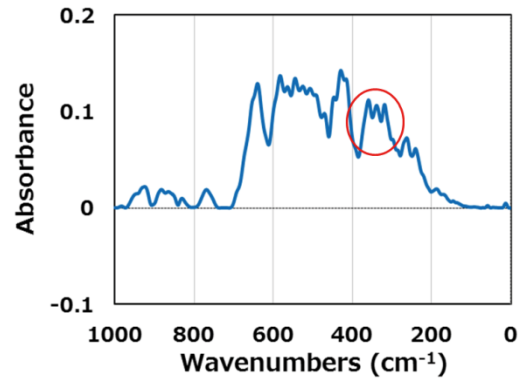


図 2. SiO₂/Si 基板の FT-IR スペクトル (室温、波数分解能 6cm⁻¹)

今後の課題：

今回、薄膜の FT-IR 測定において入射 IR 強度が重要であることを確認した一方、本報告のような Si 系材料の測定で、波数分解能を上げる必要がある場合は、スペクトルに光学系の干渉が原因と考えられる細やかな周期的振動が重畳される可能性が有ることが判明した。この振動によって、所望のスペクトルの S/N 比が劣化する場合は想定され、実験前に確認が推奨される。また、実試料での事前確認と除算処理などの数学的処理を行って良好なスペクトルが抽出可能かどうかの詳細な検討が、良好な測定実現の鍵と考えられ、今後の課題である。

謝辞

放射光 IR 光源と FT-IR 測定の組み合わせによる半導体評価の報告例は乏しく、評価手法の検討と実際の測定実施に当たって、高輝度光科学研究センターの森脇太郎様、大麻隆彦様に貴重な御助言とサポートを頂きました。ここに感謝いたします。