

Hf シリケート薄膜の動径分布測定

課題番号 2004B0493-NI-np-TU (BL46XU)

竹村モモ子¹、吉木昌彦¹、佐藤暢高²、広沢一郎³

¹(株)東芝 研究開発センター、²東芝ナノアナリシス(株)、³JASRI/SPring-8

背景

半導体デバイスの微細化に伴い、ゲート絶縁膜用に Si 酸化膜に替わる高誘電体膜開発が必要になり、我々は最も有望な high-k 絶縁膜材料の一つとして窒素添加 Hf シリケートの研究を進めている¹⁾。右図に示すように窒素添加により誘電率 24 程度が得られたが窒素量増加による誘電率向上がどのような構造変化によるものかは未だ明確ではない。

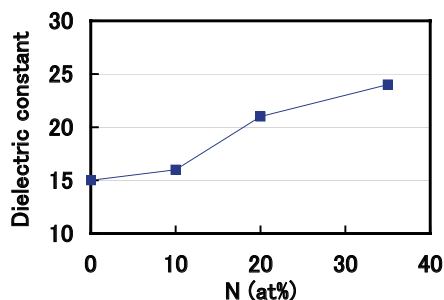


Fig. 1 Hf シリケート膜の窒素添加による誘電率変化

我々の目的は、この窒素添加 Hf シリケート膜のアモルファス構造と誘電率などとの相関を明らかにし今後のゲート絶縁膜設計指針の一部とすることにある。

文献²⁾によれば酸窒化ハフニウム結晶は窒素量の変化により超格子構造を持った多形を示し、その単位構造は酸素が窒素に置き換わることによる配位数減少を原子空孔で補償するような構造になる。ゲート絶縁膜として検討されている HfSiON 膜はアモルファス膜であるが短距離秩序は結晶と同じ秩序構造をとると考えられる。これまで我々が行ってきた EXAFS 解析では第 1 近接については上述の構造変化と一致する結果が得られているが第 2 近接以遠については信号強度不十分のためか EXAFS 解析結果が得られていない。また第 1 近接についても膜厚 10nm 未満の膜では現在のところ EXAFS 解析に十分な信号が得られていない³⁾。

しかし X 線の無定形散乱では第 2 近接以遠の信号が十分な強度で測定され、導出された動径分布関数から第 2 近接以遠の原子の情報得られる。また微小角入射での散乱測定により膜厚 10nm 以下についても動径分布関数が得ることが可能である⁴⁾。

SPring-8 のアンジュレータ光を使った微小角入射 X 線散乱実験により実際のデバイスに用いられる膜と同程度膜厚の試料構造をできれば、ゲート絶縁膜用 high-k 膜の構造解析にとって大きな進歩となると期待される。

Table1 測定試料

試料

試料は Table1 に示す 4 種の HfSiON 膜で、Hf 処理した p-Si (100) 基板上に Hf と Si をターゲットしたスパッタ法で成膜した。スパッタ雰囲気 Ar、O₂、N₂ ガス流量の調整により膜中酸素、窒素量を調整した。いずれも熱処理は行

Sample name	Thickness	Composition (HfSiON)	
		N at%	Hf/(Hf+Si)
N10t10	10 nm	10	80 at%
N20t10	10 nm	20	80 at%
N20t05	5 nm	20	80 at%
N20Si00	10 nm	20	100 at%

ならず、X線回折により非晶質と評価された膜である。

実験

実験はBL46XUの多軸回折計⁵⁾を用いて行なった。2結晶モノクロ(Si(111)面)からの15keVのビームをPtコーティングミラー2枚で高次光除去して使用した。試料周りはヘリウム雰囲気としその上流と下流に真空パスを置き空気による散乱バックグラウンドを極力押さえた。入射スリットの開口は縦0.1mm 横幅2mm、試料入射の視斜角0.1度とした。

結果

測定データ例をFig. 2とFig. 3に示す。Fig. 2に示されたようにSiの有無による構造の差異が検出されていると思われる。また膜厚5nmでも10nmと同様に良好な測定ができることが確認できた。

これらのデータについて現在JASRI利用支援グループから供与された動径分布解析マクロプログラムを利用して解析中である。

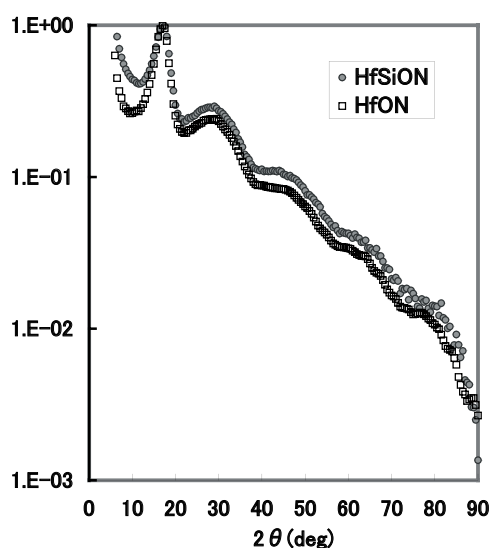


Fig. 2 Si量の異なる膜の比較

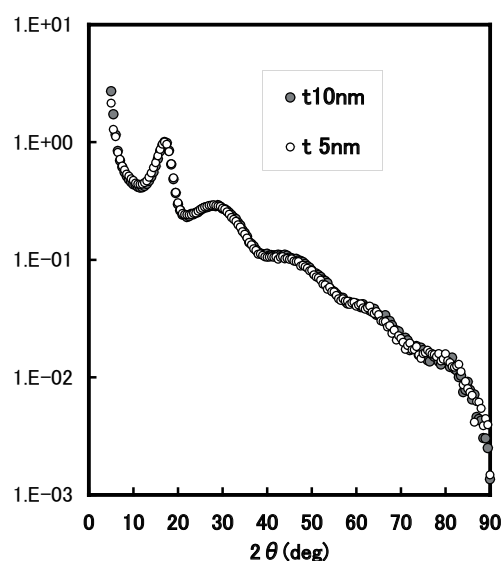


Fig. 3 膜厚の異なるHfSiON膜の比較

Reference

- 1) M. Koike, T. Ino, Y. Kammimuta, M. Koyama, Y. Kamata, M. Suzuki, Y. Mitani, A. Nishiyama and Y. Tsunashima, IEDM Tech. Dig., 107 (2003).
- 2) M. Lerch, F. Krumeich, and R. Hock, Solid State Ionics 95, 87-93(1997).
- 3) 竹村、井野、大森、山崎、西山、佐竹、第51回応用物理学関係連合講演会(2004年春)29p-V-5(予稿集第0分冊 p. 49)
- 4) I. Hirose, Y. Uehara, M. Sato and N. Umesaki, J. Ceramic Soc. Jp, 112-1, PacRim5 Special Issue, 112[5] s1476(2004).
- 5) http://support.spring8.or.jp/bl19b2/huber/BL46XU/index_BL46XU.html