

2005A トライアルユース実施報告

1. 実験課題

微小角入射 X 線散乱による非晶質 HfO₂ 及び Hf シリケート膜の動径構造関数測定
(2005A0102-NI-np-TU)

2. 実施期間

2005年7月24日-7月26日 6シフト

3. 課題責任者

広沢 一郎 (高輝度光科学研究センター 産業利用推進室)

4. 実験協力者

奈良 安雄 (半導体先端テクノロジーズ (Selete)) 測定試料の提供

5. 課題の目的

携帯電話等、小型高機能低消費電力ロジック次世代 LSI のゲート絶縁膜開発。次世代 LSI のゲート絶縁膜材料には高い誘電率を有する Hf シリケートなど非晶質 Hf 系酸化物が検討されている。しかしながら、これまでの研究より 1) Hf 系の酸化物では、Hf 濃度が高くなるほど誘電率が高くなる一方、製膜後の加熱で膜の結晶化に伴ったリーク電流が発生しやすくなる。2) 閾値電圧が高いことなどの問題点が知られている。次世代 LSI の開発にはこれらの問題点の克服が必須であり、Selete ばかりでなく、多数の半導体デバイスメーカーや大学が取り組んでいる。「Hf 系の酸化物では、Hf 濃度が高くなるほど誘電率が高くなる一方、製膜後の加熱で膜の結晶化に伴ったリーク電流が発生しやすくなる」という課題の解決は「結晶化温度が高い材料系と製膜プロセスの構築」に他ならない。一方、Hf シリケートは、Si の添加により結晶化温度が高くなることが知られているが、Si の添加が結晶化を抑制する理由は明らかになっていない。そこで、微小角入射 X 線散乱と XAFS 測定により Hf 濃度が異なる膜の構造を系統的に調べ、膜構造の Si 濃度依存性を明らかにすることを通じて Si による結晶化抑制のしくみについて検討する。また、膜内の Hf 濃度不均一は結晶化を促進すると考えられるため、微小角入射反射小角散乱の測定により Hf 濃度分布を反映した膜内の電子密度分布の違いを調べ、Hf 濃度分布が結晶化温度に与える影響を明らかにする。

Hf シリケート膜の高い閾値電圧については Selete と筑波大学が共同で、高誘電率ゲート絶縁膜に結晶化した HfO₂ を採用した理論計算による検討を開始した。今後、非晶質 HfO₂ や Hf シリケートを高誘電率ゲート絶縁膜とした計算に発展させる予定であるが、精度よい計算を行うためには実在する非晶質 HfO₂、Hf シリケート膜の構造を反映したモデルを用いる

ことが必要である。そこで、未だ明らかでない非晶質 HfO_2 膜及び Hf シリケート膜の構造を微小角入射 X 線散乱の測定より明らかにする。特に、今回は HfO_2 膜の測定に適した微小角入射 X 線散乱の測定条件の検討を中心に行った。

6. これまでの経緯

本課題の実施に先立ち、2003 年 7 月に BL19B2 で微小角入射 X 線散乱による測定を実施した。その際はバックグラウンドを低減するために Hf の L3 吸収端より低い 9.5KeV での測定を行った。エネルギーが低く高波数のデータが取得できなかった上、入射光の強度が弱いためか良好なデータを取得することができなかった。その後、2004 年 4 月にトライアルユース(課題番号 2004A0540-NI-np-TU)で厚さ 20nm 程度の HfSiO_x 膜及び HfAlO_x 膜を BL46XU で測定し、それぞれの動径分布関数を得ることができた。今回は、前回までの課題実施によって獲得した微小角入射 X 線散乱による Hf 系非晶質膜の評価技術もちいて、 Hf 系ゲート絶縁膜の電気特性に関する理論計算の信頼性を高めるべく、 HfO_2 膜の評価を行うものである。

7. 測定結果

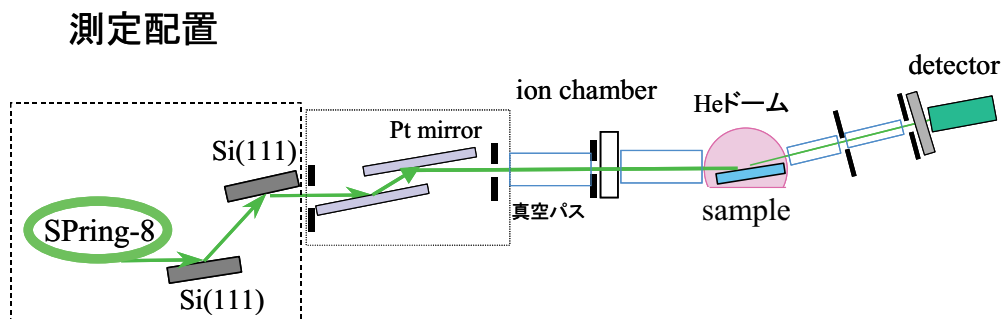
7.1 測定試料

測定は 12 インチの Si 基板の上に 0.5nm 程度の SiO_2 膜を堆積した上に作成された目標膜厚 10nm の HfO_2 膜を測定した。これらの試料は半導体先端テクノロジーズ (Selete) が作成した。

7.2 測定条件

図 1 に測定系の概要を示す。微小角入射 X 線散乱の測定は BL46XU に設置された多軸回折計をもちいて行った。これまでの実験では 15KeV の X 線をもちいて測定を行っていたが、測定結果から導出される動径分布関数 (RDF) は X 線のエネルギーが高い程高精細になることが期待できる。一方、X 線の試料表面に対する入射角は Si 基板の全反射臨界角

図 1



未満に設定するが、全反射臨界角は X 線のエネルギーに反比例するため、エネルギーを高くすると入射角を小さくする必要がある。入射角を小さくした場合、試料面上の照射域が広くなり単位面積あたりの光子密度が低下する。すなわち検出される散乱強度の低下が懸念される。このため、高い波数への要請と高エネルギー化による検出強度の低下が折り合った入射エネルギーを探す検討を行った。なお、エネルギー20KeVでのSiの全反射臨界角は 0.09° 、30KeVでは 0.06° であるため、例えば高さ方向の幅0.1mmのX線を入射した場合、試料面上での footprint の長さはそれぞれ64mm、95mmとなる。通常、全反射臨界角は低角度域での反射率測定によって決定するので、全反射臨界角より 0.02° 程度低角で完全部分浴が実現できることが必要であり、 0.04° での footprint が143mmとなる30KeVでは150mm以上の大きさの試料が必要となり、現実的ではない。一方、20KeVで必要とされる試料の大きさは80mmとなるため、今回は15KeVと20KeVの比較検討を行った。15KeVではIDのgapを9.60mm、20KeVでは13.05mmに設定し、Si(111)二結晶モノクロメータにより15KeV、20KeVに単色化した光を入射光として用いた。更に、モノクロメータの下流に2.4mradの入射角に設置された2枚のPtコートミラーにより高調波成分を低減させた。Ptミラーから約200mm下流と回折計中心より約400mm上流に設置された2組の自動四象限スリットにより入射光を整形した。なお、最終的な入射光整形は主として回折計中心より約400mm上流に設置された自動四象限スリットとその直前に設置した高さ0.10mmの差込スリットを用いて行った。なお、今回の測定では入射光は高さ0.1mm、幅2.0mmとした。試料はバックグラウンドを低減させるため、内部をHe置換した半球状のカプトドーム中に収納した。散乱面が鉛直になるように、 2θ 軸を走査して試料からの散乱X線強度を測定した。検出器にはシンチレーションカウンターを用い、回折計中心より約600mm下流と1000mm下流に設置された自動四象限スリットとこれらのスリット間に設置した発散角 0.2° のソーラスリットを経た散乱X線を検出するように配置した。今回の測定では、受光側にある2組の自動四象限スリットの開口は高さ10.0mm、幅3.0mmとした。なお、Ptミラー直下の自動四象限スリットからシンチレーションカウンターまでの間は、試料を収納したカプトドームや、四象限スリットのブレード部分を除いて真空排気を行った。

7.3 散乱パターンの測定

なお、試料表面へのX線の入射角はSiの全反射臨界角未満になるように15KeVでは 0.10° 、20KeVでは 0.08° に設定して測定を行った。図2はイオンチャンバーで測定した入射光強度で規格化したシンチレーションカウンターにより検出された強度である。15KeVと20KeVでは、イオンチャンバーの検出効率が異なるためそれぞれの値を直接比較することはできないが、例えば波数 4\AA^{-1} 付近のプロファイルを比較するとあきらかなように20KeVでは15KeVで捉えることができなかつた散乱パターンの微細な特徴が測定できている。更に、低角度領域でのバックグラウンドも20KeVの方が15KeVよりも低い。

以上のように、この測定では 20KeVの方が 15KeV よりも良好な測定データが得られることが明らかになった。

7.4 動径分布

試料の照射領域や検出器の立体角に関する幾何学的補正を施し、平均原子形状因子で規格化して抽出した振動成分（波数を乗じてある）を図3に示す。この図が示すように 15KeV よりも 20KeVの方がより高波数までの振動が捕らえられていることがわかる。膜の平均電子密度を 1.7 として図3の振動成分の Fourier 変換より求めた動径分布関数を図4に示す。どちらにも 0.21nm 付近に小さなピークが見られるが、Hf に配位した酸素原子に対応すると考えられる。さらに 0.35nm と 0.39nm に Hf-Hf に相当すると思われるピークが見られる。この図が示すように Hf-Hf の相関は 20KeVの方が 15KeV よりも明瞭に現れている。

8. まとめ

以上のように挿入光源での微小角入射 X 線散乱測定を 20KeV の X 線を用いて行うことによりゲート絶縁膜として検討されている Hf 系非晶質薄膜の第二近接以遠の短距離構造に関する知見が得られることがあきらかになった。

図 2

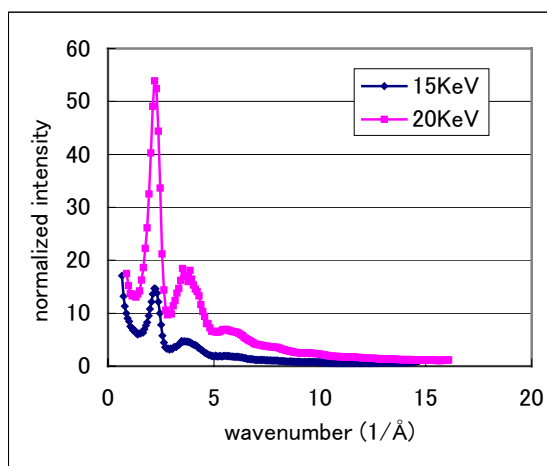


図 3

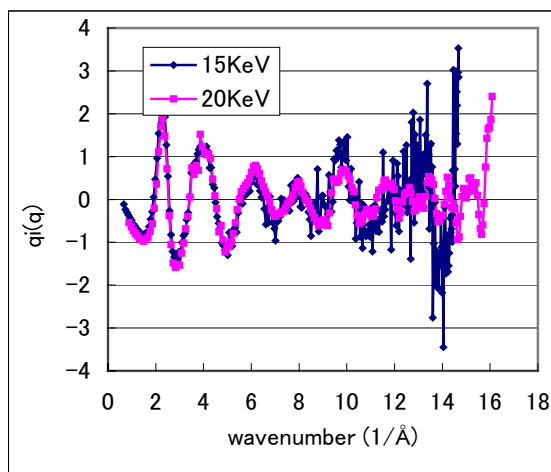


図 4

