

1. 実験課題

X線散乱によるゲート絶縁膜用 Hf 酸化物薄膜の評価
(課題番号 2005B0921)

2. 実施期間

2005年10月26日-10月29日 9シフト

3. 実施ビームライン BL46XU

4. 課題責任者

奈良 安雄 (半導体先端テクノロジーズ (Selete))

白石 賢二 (筑波大学)

宇都野 太 (東京大学)

広沢 一郎 (高輝度光科学研究センター)

5. 実験協力者

神山 聡 (半導体先端テクノロジーズ (Selete)) 試料作成

6. 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、半導体先端テクノロジーズ (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 HfO₂ 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ことが今回の実験の目的である。

7. 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 L_{IIII} 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 月にトリアルコース（課題番号 2004A0540-NI-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。さらに 2005 年 7 月にはトラルコース（2005A0102-NI-np-TU）を利用して、入射 X 線エネルギーを中心に精度よく測定するための測定条件を詳細に検討し、15KeV よりも 20KeV で測定した方が良好なデータが得られることが明らかになった。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をもちいて、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、HfO₂ 膜の評価を行うものである。特に製膜時の基板温度や窒化処理による違いに注目して測定を行った。また、Hf 濃度が異なるシリケート膜も測定して、膜構造の変化を系統的に検討することによりシリコン添加による結晶化抑制のしくみについての検討も試みた。

8. 測定結果

8.1 測定試料

測定は 12 インチの Si 基板の上に目標膜厚 5nm で堆積した HfO₂ 膜を測定した。これらの試料は Selete が作成した。測定試料は以下のとおりである。

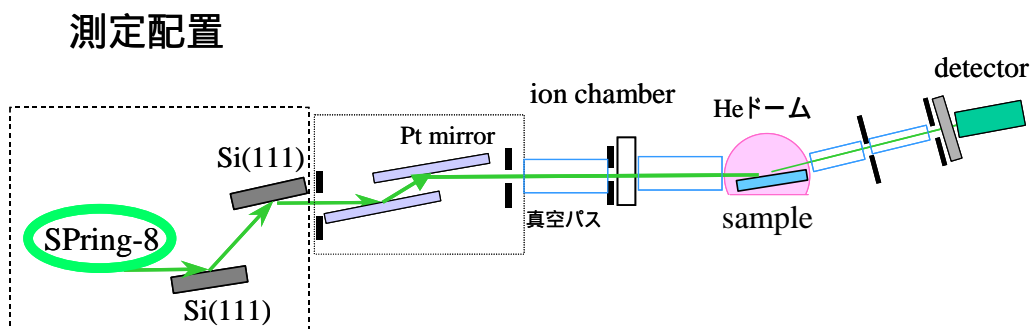
表 1

No.	Hf/(Hf+Si) (%)	Temp. (°C)	O3 (sec)	SPA	PDA
6	74	275	5	プラズマ窒化	1000C 5sec
5	44	275	5	プラズマ窒化	1000C 5sec
4	23	275	5	プラズマ窒化	1000C 5sec
3	100	275	5	プラズマ酸化	-
2	100	275	5	-	-
1	100	200	5	-	-

8.2 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。これまでの実験で得られた経験よりX線のエネルギーは20KeVとした。その際、IDのgapは13.05mmに設定し、Si(111)二結晶モノクロメータにより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

図1



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ンドーム中に収納した。散乱面が鉛直になるように、2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(ブレード間隔0.5mm)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ンドームや、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。

更に、得られた散乱パターンより動径分布関数を導出する際に必要な膜の電子密度は同じ配置で測定した反射率測定より得られた値を用いた。なお、反射率測定をする際にはソーラスリットのブレードの影響なく反射光強度が測定できるように、受光側の四象限スリットの開口高さをソーラスリットのブレード間隔より狭い0.2mmとした。各試料とも7桁以上のダイナミックレンジを確保するためにNi箔によるアッテネータを用い、散乱角範囲が 4° 以上(反射角範囲が 2° 以上)の範囲で 0.02° 間隔(反射角は 0.01° 間隔)で測定した。

8.3 反射率測定の結果

X線反射率測定データの代表例として $\text{Hf}_{0.45}\text{Si}_{0.55}\text{O}_2$ (試料5) の測定結果を図2、3に示す。図2はSi基板上的1層の均一な $\text{Hf}_{0.45}\text{Si}_{0.55}\text{O}_2$ 膜として、膜密度、膜厚及び表面界面の粗さをパラメータに最適化した計算値(赤曲線)と測定値(紺曲線)を比較したものである。この図が示すように、散乱角 1° 以上での計算値と測定値の差が大きく、1層モデルでは測定結果を説明することはできない。この試料の場合、黄色曲線で示すように Hf シリケート膜を密度が異なる3層膜として扱うことで、測定結果に近い計算値を得ることができた。このことは膜が深さ方向に密度分布を有することを示すものである。他のシリケート膜も同様に均一なモデルでは測定結果を再現することができなかった。なお、図3は図2の低角度領域での測定結果を示したものである。散乱角 0.1° から 0.2° まで反射光強度がほぼ一定となり、この試料では全反射条件と入射光の試料表面での完全部分浴条件を同時に満たすことが可能であることを示している。他の5つの試料も同様に完全部分浴の全反射条件を形成することが可能であることが確認され、20KeVでの動径分布関数測定が可能であることが明らかになった。

図4は基板温度 HfO_2 膜(試料3)の X線反射率の測定及び均一な膜と仮定してパラメータを最適化した計算結果であり、膜内の密度ゆらぎが小さいことを示している。この測定より得られた各試料のパラメータを表2に示す。

図2

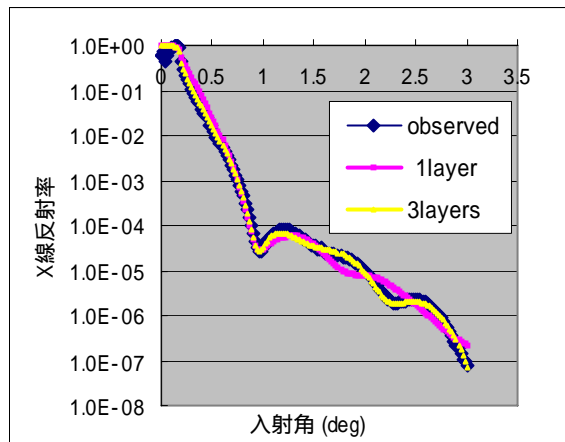


図3

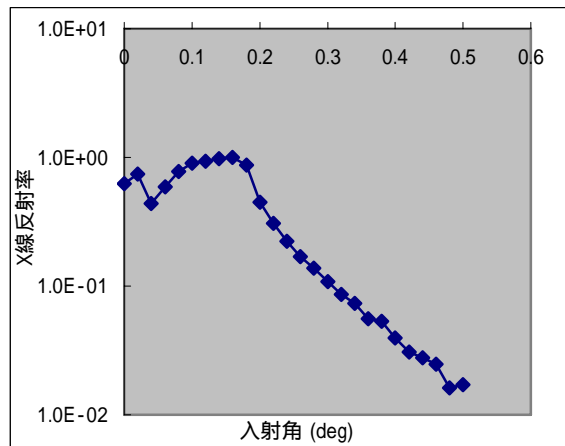


図4

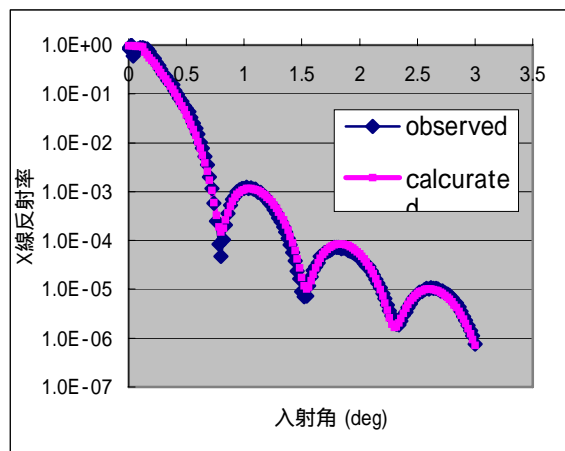


表 2

表 2 から、 HfO_2 膜でも製膜条件により膜密度が異なることがわかる。中でも、製膜時の基板温度が低い試料 1 が最も低密度となった。

一方、当然ではあるがシリケート膜では Hf の濃度が高くなるに従って膜の密度が高くなることが確認された。

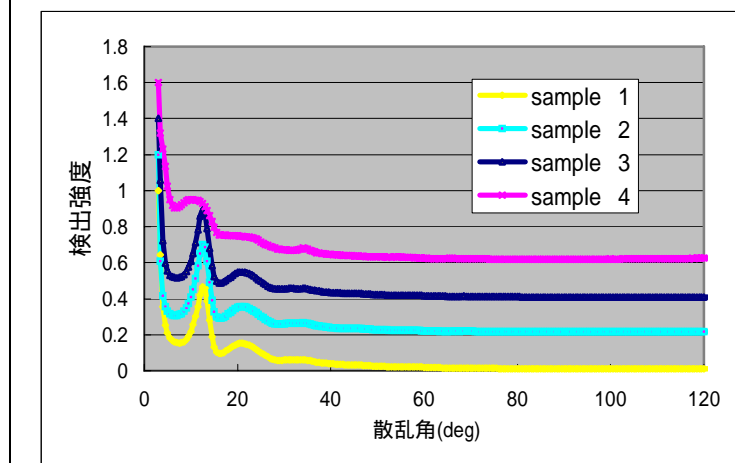
試料	層	質量密度	膜厚	粗さ
sample 1	HfO_2	8.25	4.43	0.23
	Si	2.33	-	0.33
sample 2	HfO_2	8.82	4.53	0.28
	Si	2.33	-	0.33
sample 3	HfO_2	8.42	4.71	0.21
	Si	2.33	-	0.25
sample 4	$\text{Hf}_{0.30}\text{Si}_{0.70}\text{O}_2$	4.37	3.50	0.39
	$\text{Hf}_{0.30}\text{Si}_{0.70}\text{O}_2$	3.86	1.03	0.03
	$\text{Hf}_{0.30}\text{Si}_{0.70}\text{O}_2$	3.44	0.82	0.00
	Si	2.33	-	0.20
sample 5	$\text{Hf}_{0.45}\text{Si}_{0.55}\text{O}_2$	5.99	2.23	0.45
	$\text{Hf}_{0.45}\text{Si}_{0.55}\text{O}_2$	7.12	1.07	0.00
	$\text{Hf}_{0.45}\text{Si}_{0.55}\text{O}_2$	4.45	1.37	0.26
	Si	2.33	-	0.20
sample 6	$\text{Hf}_{0.70}\text{Si}_{0.30}\text{O}_2$	7.07	1.23	0.20
	$\text{Hf}_{0.70}\text{Si}_{0.30}\text{O}_2$	6.30	1.19	0.00
	$\text{Hf}_{0.70}\text{Si}_{0.30}\text{O}_2$	9.61	1.13	0.26
	Si	2.33	-	0.20

質量密度は g/cm^3 、厚さと粗さは nm

8.4 散乱パターン測定

図 5、6 は試料 1 - 4 及び試料 3 - 6 について、イオンチェ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。(試料 3, 4 は両方の図にあり) それぞれの強度は最大値が 1 になるように規格化 (各

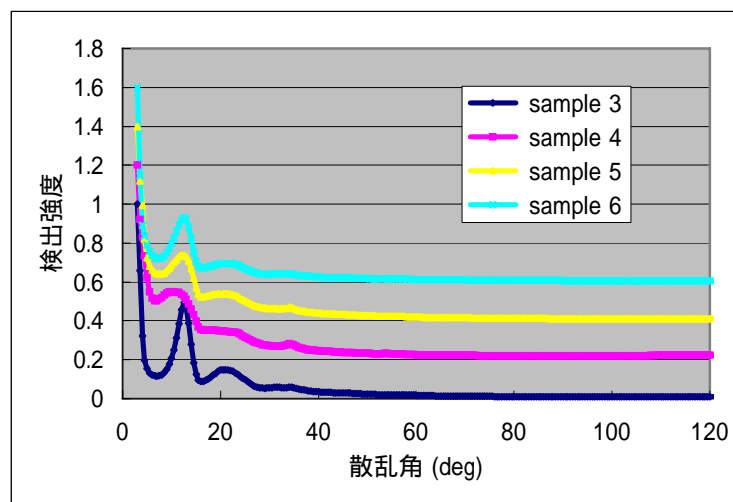
図 5



profile を見やすくするために、それぞれの原点を 0.2 間隔でずらしている) している。

図5を一見したところ、 HfO_2 膜（試料1 - 3）の場合は製膜条件の差によって散乱パターンに明瞭な違いは認められない。一方、 HfO_2 膜とシリケート膜（試料4）では散乱角 15° 付近に観測されるハローパターンの形状に明瞭な差があり、膜の動径分布関数が異なっていることを示している。

図6



Hf 濃度が異なるシリケート膜（試料4 - 6）からの散乱強度を示した図6では、 Hf 濃度が薄くなるに従って散乱角 15° 付近のハローの極大を与える角度が低角側に移動していることがわかる。また、散乱角 7° 付近の散乱強度の極小値は HfO_2 膜に比較してシリケート膜では大きくなっている（極小が浅い）。これは、シリケート膜内の密度不均一に由来する小角散乱によるものと考えている。

8.5 波数重みつき干渉関数（q-weighted interference function $qI(q)$ ）

図7

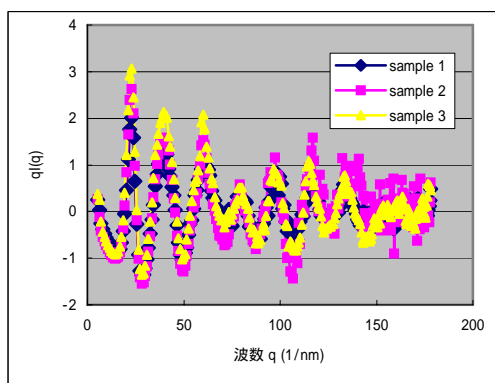


図8

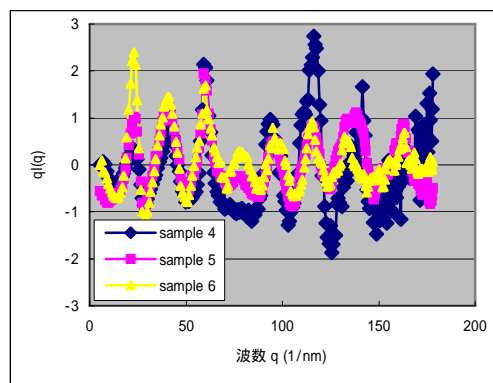


図7, 8はそれぞれ試料1 - 3、試料4 - 6の波数重みつき干渉関数（いわゆる $qI(q)$ 、もしくは $SI(S)$ ）である。図5で示したように、測定された散乱パターンに大きな差はみられない試料1 - 3の $qI(q)$ には、図7のとおり振幅や周期とも試料間で大きな差は見られない。

一方、それぞれの試料で Hf の濃度が異なる試料4 - 6では、波数 25nm^{-1} 付近のピークの振幅や 80nm^{-1} よりも高波数側の振動に構造の違いを反映した明瞭な差が認められる。

8.6 動径分布関数

図7、8に示した $qI(q)$ をすべての試料において明瞭な振動構造が認められる 140nm^{-1} までの領域で Fourier 変換して動径分布関数を導出した。また、平均電子密度は反射率測定より得られた密度を用いた。なお膜の深さ方向に分布をもつシリケート膜については平均値を用いた。

図9、10はこのようにして得られた試料1-3、及び試料4-6の動径分布関数である。図9に見られる 0.22nm 付近にあるピークは Hf-O の相関、 0.34nm 及び

0.38nm にあるピークは主として Hf-Hf の相関に対応するものと考えられる。反射率測定より得られたように、膜密度の違いを反映してか、試料1の Hf-Hf の相関が他の HfO_2 膜に比較して小さくなっている。一方、Hf-O の相関はすべての HfO_2 膜について大きな差はないため、これらの HfO_2 膜では、Hf と O が形成する基本構造は共通であり、膜密度の違いは基本構造の結合の仕方の差になっているのではないかと想像される。

一方、図10に示したシリケート膜では Hf 濃度が下がるに従って、Hf-Hf 間の相関が弱くなる傾向が認められる。一方、図10からは Hf-O に対応する相関が Hf 濃度が高くなるに従って低下するかのような傾向が見えるがこれは以下の理由で有意な差ではないと考えている。これらシリケート膜の場合は、小角散乱が強く（おそらくは散乱角 10° 近傍まで及んでいる）測定データから動径分布関数を反映した散乱強度を精度よく抽出することが難しい。振動成分抽出の精度不足は、

$qI(q)$ の振動振幅に直接影響するため、導出された電子密度相関精度の劣化につながる。更

図9

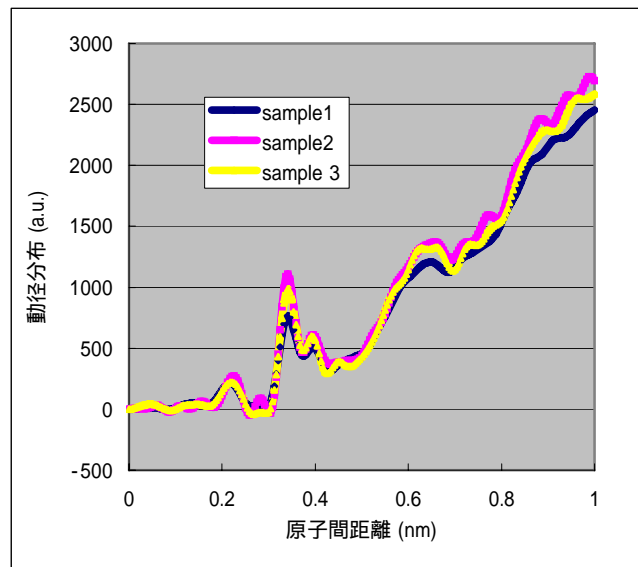
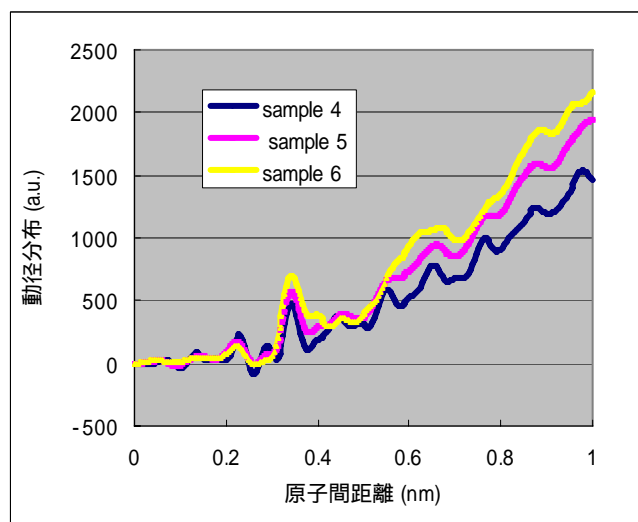


図10



に反射率測定よりシリケート膜は深さ方向に密度分布を有することが明らかであるにも関わらず、動径構造関数の導出では平均的な密度を有する均一な膜として扱っている。測定では、試料表面から膜内に到達する X 線強度が指数関数的に減衰しているため、均一な膜として扱うことは導出された動径分布関数の精度に影響を与えていると考える。

9. まとめ

以上のように、反射率測定と微小角入射 X 線散乱測定により厚さ 5nm の HfO_2 及び Hf シリケート膜の膜密度と動径分布関数を導出することができた。 HfO_2 膜では製膜条件により膜密度が異なることが反射率測定より明らかになったが、微小角入射 X 線散乱より得られた動径分布関数から、 HfO_2 膜は Hf-O の基本構造には製膜条件による大きな変化はないが、Hf-O の基本構造の組み合わせの差が膜密度の違いとなって現れていることを示唆する結果が得られた。更に、シリケート膜では Hf 濃度の減少にともなって Hf-Hf の相関が失われてゆくことが明らかになった。なお、シリケート膜では膜中の密度ゆらぎを反映したと考えられる強い小角散乱が観測されている。この小角散乱に注目した測定もシリケート膜を理解する上で必要と考える。