

2004A トライアルユース実施報告

1. 実験課題

Hf アルミネート薄膜の動径分布関数測定

2. 実施期間

2004年4月15日-4月17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 利用研究促進部門 I)

4. 実験協力者

北島 洋 (半導体先端テクノロジーズ) 測定試料の提供

5. 課題の目的

微細化と高集積化が進展する LSI の次世代ゲート絶縁膜にはリーク電流が少なく誘電率が大きいことが要件とされている。これまで、Al₂O₃や Zr 及び Hf の酸化物が検討されてきたが、製膜後の熱処理でおこる膜の結晶化によって増大するリーク電流の克服が課題となっていた。この中で Hf を用いた膜については、単純な酸化膜ではなく Si や Al を添加することにより結晶化を抑制した Hf シリケートや Hf アルミネートを用いることが提案され、製膜後の加熱処理による電気特性に関する検討が精力的に行われている。現在のところ膜質の評価は電気特性測定や組成の検討が中心で構造に関する検討は少ない。そこで、Hf アルミネート及び Hf シリケート膜の熱処理による構造変化を無定形散乱より導出される二体相関関数より明らかにし、金属酸化物高誘電体ゲート絶縁膜開発の指針を得ることが目標である。今回の実験では、この試料の測定に適した測定条件の確立を主たる目的とする。

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。

7. 測定結果

7.1 測定試料

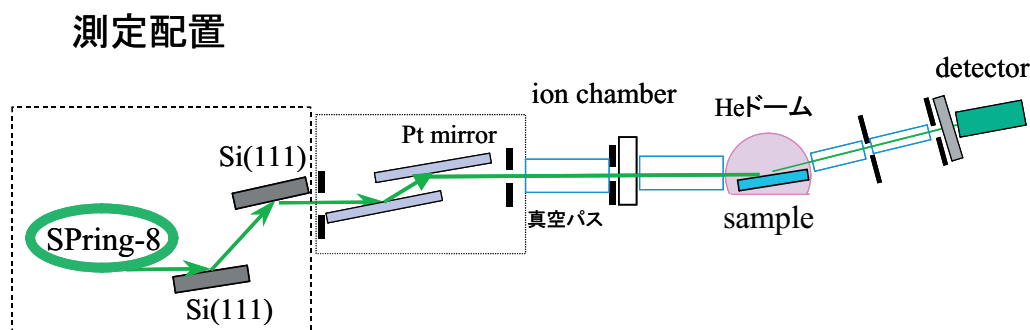
測定は 1 2 インチの Si 基板上に 0.5nm 程度の SiO₂ 膜を堆積した上に作成された目標膜厚 30nm の Hf_{0.35}Si_{0.65}O₂ 膜、及び Hf_{0.35}Al_{0.65}O₂ 膜を測定した。これらの試料は半導体先端

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。この際、ID の gap を 9.64mm に設定し、Si(111)二結晶モノクロメータにより 15KeV 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 3.5mrad 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

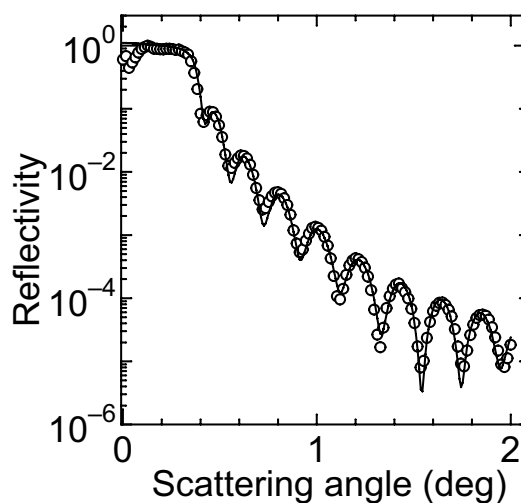
図 1



計中心より約 400mm 上流に設置された自動四象限スリットで行った。今回の測定では入射光は高さ 0.1mm、幅 1.0mm 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、受光側の 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。

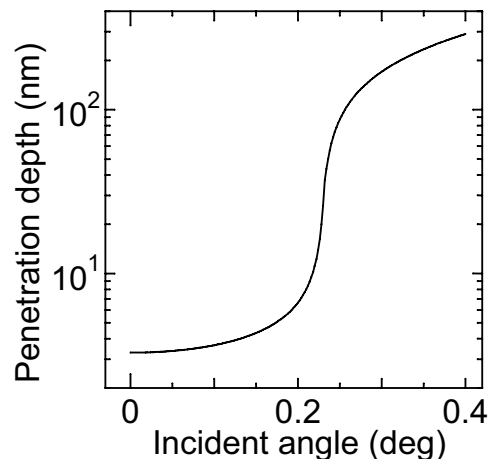
図 2



7.3 膜密度の測定

反射率測定により膜の電子密度を決定した。図2は HfAlO 膜の測定結果と Si 基板、SiO₂ 膜及び HfAlO 膜より成る3層モデルに基づいた fitting 結果を示す。この fitting より HfAlO 膜の厚さは 22.4nm、電子密度は $1.64 \times 10^3 \text{e/nm}^3$ 、SiO₂ 膜は 0.35nm と決定された。同様にして、HfSiO 膜の電子密度は $1.80 \times 10^3 \text{e/nm}^3$ と決定された。図3は HfAlO 膜について反射率決定された電子密度に基づいて計算した X 線の侵入深さの入射角依存性である。この図が示すように、全反射臨界角未満であれば X 線の侵入深さは 4nm 程度であることがわかる。

図3



7.4 散乱パターンへの測定

HfAlO 及び HfSiO とともに試料表面への X 線の入射角を 0.1° に設定して散乱強度プロファイルの測定を行った。この入射条件では基板界面では X 線強度が 0.2%未満となり、測定される散乱 X 線強度は高誘電膜由来のものであると考えられる。図4は測定された HfAlO 膜及び HfSiO 膜の散乱強度プロファイルである。低角領域に見られる強度の急激な増加は全反射光の空気散乱によって発生したバックグラウンドである。散乱角 20° 付近、及び 30° 付近にみられる幅広いピークが膜構造を反映した散乱である。この図に見られるように、膜の構造の違いを反映して散乱強度プロファイルの差が明瞭に観測されている。

図4

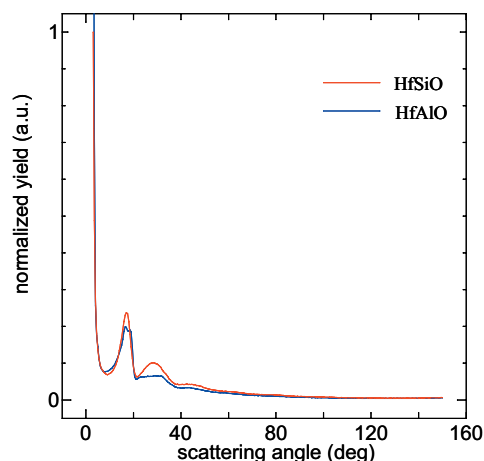
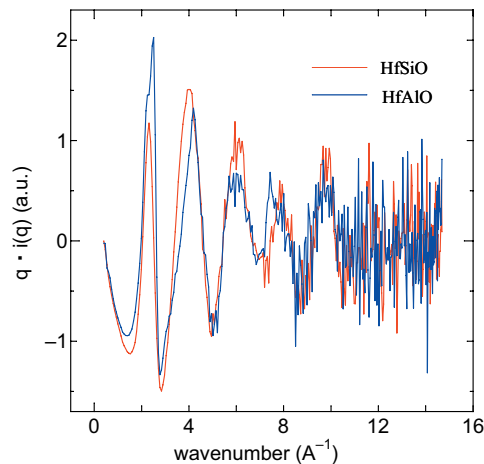


図5

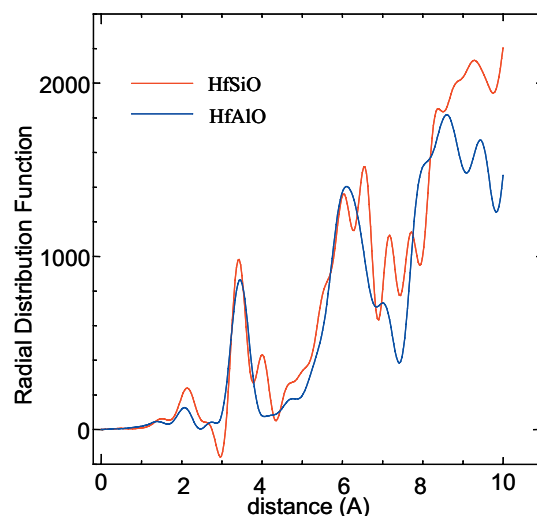


7.5 動径分布

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5に示す。図5よりどちらの試料も波数 100nm^{-1} 程度までの振動が捕らえられている。反射率測定から求めた平均電子密度と振動成分の Fourier 変換より求めた動径分布関数を図6に示す。どちらの膜にも 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 付近のピークは Hf-Hf の相関に対応すると考えられる。この図からわかるように Hf 濃度が高い HfSiO 膜では 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。この特徴はバルクの HfO₂ 結晶と共通するものであり、Hf 濃度が高くなるに従って短距離構造が HfO₂ に近づくことを示唆していると考えられる。

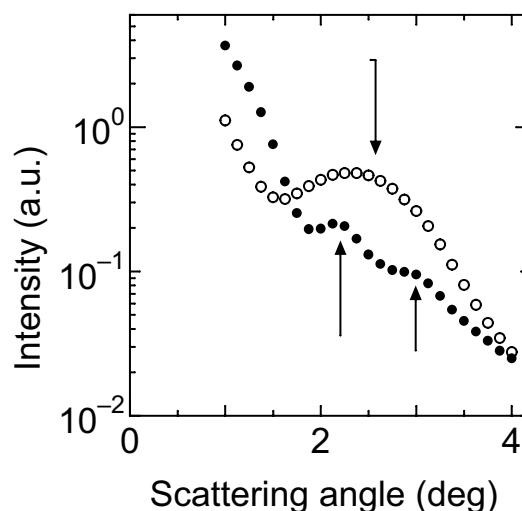
図6



7.6 中距離秩序

図7はそれぞれの膜の低角度領域での測定結果である。図中の○が HfAlO 膜、●が HfSiO 膜である。図中の矢印で示したように、非晶質酸化物でしばしば見られる中距離秩序の存在を示す FSDP (First Sharp Diffraction Peak) が明瞭に観測されている。

図7



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。

9. 報告

以上の結果は 2004 年 9 月に東北学院大で開催される応用物理学会で発表する予定である。