

最新の半導体デバイスでは、微細化の進展とともにさまざまな極薄膜が活用されている。トンネル電流の物理限界を克服するために高誘電率(High- k)材料の極薄膜(10nm以下)が実用化され、また次世代不揮発性メモリに向けて新たな強誘電体薄膜の開発も進展している。その代表例であるHfO₂は、トランジスタのHigh- k 膜として広くもちいられる一方、他元素の添加により発現する強誘電性に対する研究も盛んである。

このような極薄膜の特性を理解し制御するには、薄膜材料そのものの評価、解析が極めて重要である。当社では、このような極薄膜の膜厚方向の元素組成分布や膜密度の解析に対し、非破壊でサブナノメートルの分解能を持つラザフォード後方散乱分光法(高分解能RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry)とX線反射率法(XRR: X-ray Reflectivity)を組み合わせた方法を適用し、提案してきた。今後も有用であるこの手法に加えて、半導体デバイスの素子構造の複雑化が進むにともない、素子構造の特定箇所における結晶性や化合物分布を理解するための分析・解析技術も求められている。

本稿では極薄膜のHigh- k 材料解析を題材に、当社独自技術である高分解能RBSを基にして、透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)およびX線回折法(XRD: X-ray Diffraction)と組み合わせた複合解析の事例を紹介する。



技術本部
材料ソリューション事業部
応用物理技術部

まつお しゅうじ
松尾 修司



技術本部
材料ソリューション事業部
応用物理技術部

ふるいち なおや
古市 尚也



技術本部
材料ソリューション事業部
応用物理技術部

みやけ あや
三宅 綾

C-1 高分解能RBSとXRRによるHigh- k 材料の薄膜評価

RBSは高速のヘリウムイオンを物質に照射し、表面だけでなく深部からも跳ね返ってきたヘリウムイオンのエネルギーと強度を分光し計測することにより、物質を構成する元素の種類および量のほか、それらの深さ方向での分布の情報も得られる非破壊分析法である。高分解能RBSは従来型よりもエネルギー分解能が向上する分光方式を導入しており、これにより従来の深さ分解能5nmに対し、高分解能型では約0.2nmと約1桁の向上を実現させている。詳細な高分解能RBSの原理や装置構成は本誌既報の通りである¹⁾。

一方、XRRはラフネスの小さい平坦な試料表面に低角度でX線を入射し、得られる表面や膜の界面で反射されたX線の強度プロファイルを解析することにより、結晶性によらず薄膜の密度や膜厚、表面や界面のラフネスを評価することができる非破壊分析法である²⁾。

このような特徴を有する高分解能RBSとXRRは、評価手法として相互補完の関係にあり、両者を組み合わせることで、より精密な評価が可能となる。高分解能RBSにおいて、多層膜の構成元素および深さ方向の組成分布などの情報が得られるが、膜厚を評価するためには密度の情報が必要である(情報が無い場合は密度を仮

定している)。他方XRRにおいて、多層膜の膜厚や密度などの情報が得られるが、各層の組成情報は得られない。XRRにおける密度の情報は組成が既知の場合に得られるので、厳密に言えば組成情報が必要である。すなわち、高分解能RBSによる組成情報を元にXRRにおいて密度が得られ、その密度情報もちいて高分解能RBSでは膜厚を評価することが可能となる。実際に、HfO₂(膜厚: Xnm)/SiO₂(膜厚: 1nm)/Si(基板)(X=0, 0.5, 1, 2, 4, 6)のHigh- k 膜において、X=0.5nmの試料を除き、XRRで得られた密度をもちいて高分解能RBSで算出したHfO₂膜の膜厚は、仮定した密度をもちいて算出した膜厚より、設定値に近い厚みを示した³⁾。また、その厚みはXRRで得られた膜厚と比較しても±0.1nmの差異であり、極めて高精度な値が得られた³⁾。

C-2 高分解能RBSと高分解能TEM観察による極薄膜表面の評価

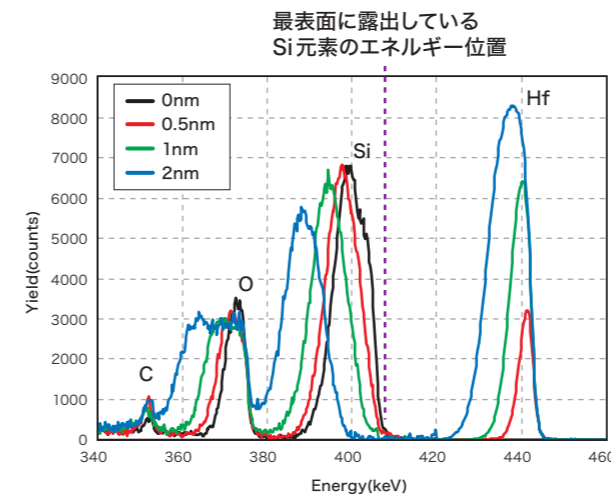
前章で高分解能RBSのスペクトル解析により高精度に膜厚評価できることを示したが、HfO₂の成膜状態についても有効な手法であることを示す。前章と同様の薄膜試料HfO₂(膜厚: Xnm)/SiO₂/Si(X=0, 0.5, 1, 2)の高分解能RBSの測定の結果を第1図に示す。Hfのピーク強度がHfO₂膜の膜厚の増加とともに強くなっており、またエネルギー幅が低エネルギー側に広がっていることから、膜厚とともにHfの存在量が増え、イオンの脱出深さが深くなっている、つまり膜厚が厚くなっていることを示している。また、SiO₂膜のSiのピーク位置がHfO₂膜の膜厚とともに低エネルギー側にシフトしており(=脱出深さが深くなっており)、HfO₂膜の膜厚の増加に対応した挙動を示している。さらに、図中に示した破線の位置は、X=0の試料におけるSiのピークの立ち上がりの位置であり、SiO₂膜が最表面で露出していることを示している。X=0.5の試料においてもこの位置からSiのピークが立ち上がっていることから、X=0.5の試料において、HfO₂膜はSiO₂膜を部分的に被覆していないところがあると推測される。一方、X=1およびX=2の試

料ではこの位置よりも低エネルギー側で立ち上がっていることから、HfO₂膜はSiO₂膜をほぼ被覆していると推測される。このように高分解能RBSではHfO₂膜の膜厚だけでなく、被覆状態の評価にも有用である。

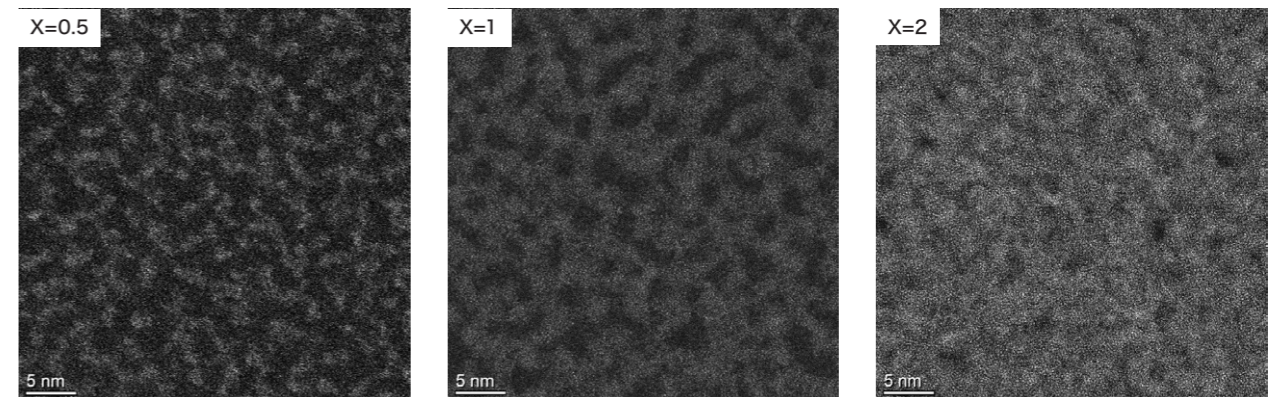
高分解能RBSで評価したHfO₂膜の実際の被覆状態について、さらにTEM観察により詳細な評価を行った。球面収差補正機能付走査透過電子顕微鏡(Cs-STEM: Spherical Aberration Corrected Scanning Transmission Electron Microscope)は0.1nm以下に収束させた電子線により原子分解能レベルでSTEM観察が可能である⁴⁾。X=0.5, 1, 2の試料に対して平面STEM観察を行った結果を第2図に示す。高角環状暗視野(HAADF: High-Angle Annular Dark Field)像の比較から、X=0.5と比べてX=1およびX=2は白く見える像で覆われているように見える。HAADF像の原理により、原子量の大きいHfが白く見えているが、X=0.5ではHfO₂膜は一様な膜ではなく、島状に形成されていることになる。すなわち、高分解能RBSの結果から推測された被覆状態について視覚的に実証することができた。一方、X=1はX=0.5より被覆領域の程度がX=2に近い。高分解能RBSの結果においても、X=0.5よりもX=1のSiのピークの立ち上がり位置が低エネルギー側にシフトしていることから、膜形成が進んでいることが示唆される。このことは上述の被覆領域の広がりを捉えたSTEM観察の結果と相応している。ところで、膜厚2nmにおいても白さに濃淡があり、一様な厚みで成膜できていないことが推測される。確認のために当社で行った原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)観察により、HfO₂成膜前のSiO₂膜表面の算術平均粗さ(Ra)は0.19nmであり、マイカの劈開面(Ra=0.07nm)より粗いことから、成膜時に堆積むらが生じた可能性が考えられる。

以上の結果も、複合解析の有用性を示すものである。すなわち、高分解能RBSスペクトル解析だけでは推定に過ぎなかった極薄膜の成膜状態について、TEMやAFMなどの平面観察も併用することで、成膜の出来栄を視覚的に評価することが可能となる。

第1図 HfO₂(膜厚: Xnm)/SiO₂/Si(X=0, 0.5, 1, 2)の高分解能RBSスペクトル



第2図 HfO₂(膜厚: Xnm)/SiO₂/Si(X=0.5, 1, 2)の平面STEM観察におけるHAADF像



C-3 High-k材料のアニール処理前後の構造の複合解析

半導体デバイスは種々のプロセスを経て作り込まれることから、それらプロセス条件の影響を精緻に評価する必要がある。例えば、High-k材料はプロセス温度(1000°C程度)のアニール処理によりシリサイド化、シリケート化、結晶化が生じた場合、リーク電流の増加が生じ、要求されているゲート絶縁膜としての性能を発揮できなくなる。本章では極薄膜のHigh-k膜について、アニール処理前後の構造の変化を分析する手法を紹介する。

試料はHfSiO₂(膜厚:2nm)/SiO₂(膜厚:1nm)/Si(基板)のアニール処理前後をもちいた。第3図に高分解能RBSの深さ方向組成分布を示す。実線がアニール処理前、破線がアニール処理後である。アニール処理前ではHfとSiのプロファイルがブロードであり、膜全体に互いに分散していることが推測される。一方、アニール処理後では表層側からSi、Hfの順で二層の酸化物層が形成されているように見える。HfSiO₂膜内においてアニール処理前に比べて処理後で表層側にSiが偏っているような状態は、当社のX線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)による結果からも示唆されている。

高分解能RBSおよびXPSの評価により、組成は明らかになるものの、結晶構造に関する情報は得られない。そこで結晶構造を非破壊で分析できる代表的な手法としてXRDが挙げられる。しかし極薄膜においては通常のXRD測定を適用すると基板の結晶構造のみの情報となるため、極薄膜においてはIn-plane測定が適用されることが多い。この測定法は、平坦な試料表面にX線を極低角度で入射することによる全反射現象を利用している。すなわち、低角度から入射角度を大きくしていくと全反射臨界角を境に試料内部へX線が侵入しはじめ、その際に表面に直交する格子面からの回折を検出する方法である。ゆえに試料内部への侵入深さを浅く調整することにより、薄膜試料の回折強度を基材に対して強くすることができる。第4図にIn-plane測定により得られたアニール処理前後のXRDの結果を示す。この結果から、HfSiO₂膜内においてアニール処理前はアモルファス状態であるが、アニール処理後は一部結晶化した部分が存在していることも分かる。同定結果から、アニール処理後の結晶質成分は面心立方晶の可能性が高い。組成比はXRDからは決定できないが、成膜時の使用元素から

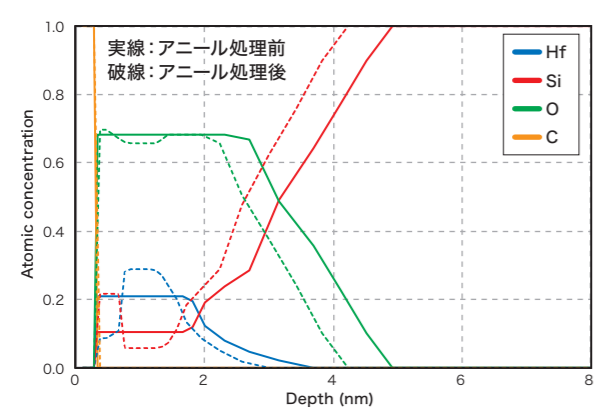
(Hf_(1-x)Si_x)O₂やx=0のHfO₂の構造が推測される。高分解能RBSの結果に基づくと、前者の結晶構造とすれば、より表層側のほうでxの値が大きいということが推測され、後者の結晶構造とすれば、表層側のSiO₂の結晶性は低いということが推測される。ただし、表層側にSiO₂があるとしても、軽元素でかつ膜厚が薄いため、In-plane測定でも結晶性の判断は困難である。

HfSiO₂膜の断面をCs-STEMにより観察・分析した結果を第5図に示す。アニール処理前後のHfSiO₂膜の断面は、以前に電界放出透過電子顕微鏡(FE-TEM: Field Emission-TEM)で観察され、明瞭な差異は認められなかったが¹⁾、本結果ではアニール処理後において結晶性を示す格子縞(代表的な箇所を黄枠で図示)が確認でき、XRDの結果を視覚的にも捉えられたことを示している。また、第3図で示した高分解能RBSのデプスプロファイルの元素分布を支持している。しかしながら、アニール処理後の結果で見られた表層側でSiが濃化したような形態はHAADF像から捉えることはできていない。

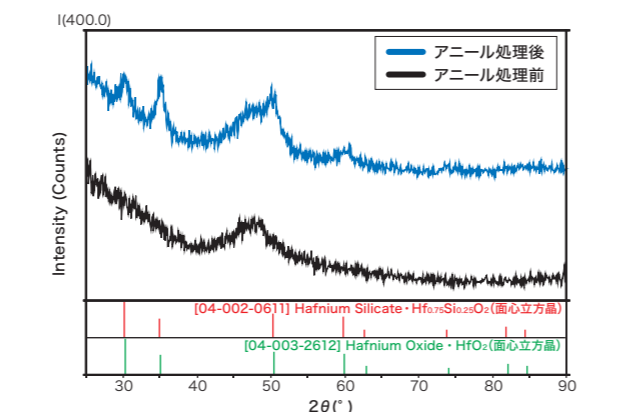
さらに、STEM装置に装着している検出器によって得られる電子エネルギー損失分光(EELS: Electron Energy-Loss Spectroscopy)スペクトルにおいて、Si-L_{2,3}損失端エネルギー位置で強度マッピングを描画した。結果、アニール処理前に比べてアニール処理後のHfSiO₂膜の表層側で強度が高くなっており(第6図、黄矢印で図示)、高分解能RBSやXPSの結果が支持されることが分かった。また、Si-L_{2,3}損失端を中心としたスペクトル形状をもちいた多変量解析の結果、Si単体を代表とする成分1、SiO₂を代表とする成分2、HfSiO₂を代表とする成分3の成分で分類され(第6図)、アニール処理後のHfSiO₂膜の表層側に濃化しているSiは、成分2のSiO₂膜内のSiの結合状態とは異なっていることを示している。このことはXRDにおける結晶構造の結果において、(Hf_(1-x)Si_x)O₂である可能性を示唆している。

以上のように、HfSiO₂膜の厚み方向の組成分布や結晶構造について、複数の分析手法から得られる結果を組み合わせることで、アニール処理による膜の構造状態を正確に理解することが可能である。

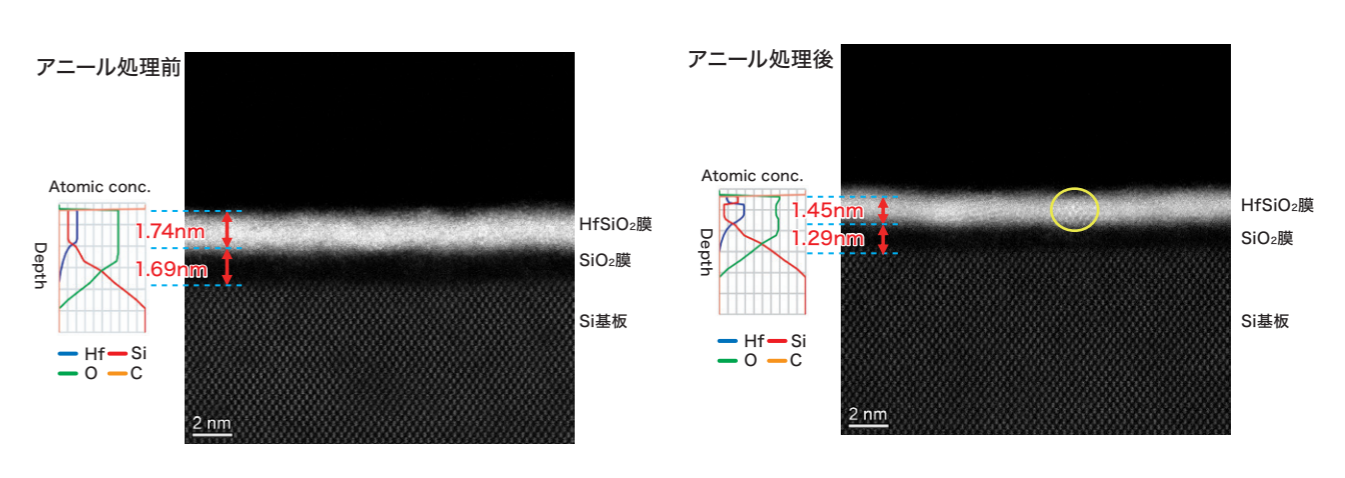
第3図 高分解能RBSにより求めたHfSiO₂/SiO₂/Siのアニール処理前後の深さ方向組成分布



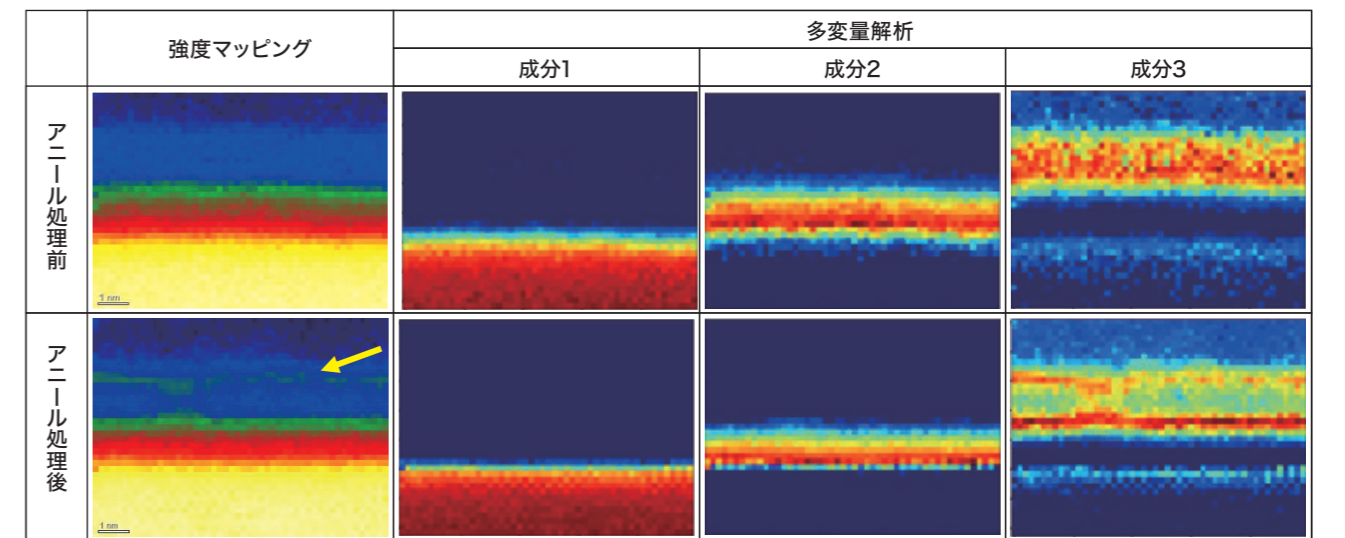
第4図 HfSiO₂/SiO₂/Siのアニール処理前後のIn-plane測定によるXRDスペクトル



第5図 HfSiO₂/SiO₂/Siのアニール処理前後の断面STEM観察におけるHAADF像(挿入図:高分解能RBSによる深さ方向組成分布)



第6図 HfSiO₂/SiO₂/Siのアニール処理前後の断面STEM観察におけるSi-L_{2,3}損失端EELSの強度マッピングと多変量解析結果



本稿では表面や深さ方向の組成分析だけでなく、膜の形態や状態については表面および断面からの視覚的評価や結晶構造評価の手法をもちいて複合的に解析することにより、High-k材料のような極薄膜の状態がより正確に評価できることを紹介した。本稿で評価対象としたHfO₂は他元素の添加により強誘電性が発現することも知られ、次世代不揮発性メモリへの応用も期待されている⁵⁾。ここではHfO₂の結晶構造制御が強誘電性のカギであり、まさに当社が有する極薄膜の形態、状態、結晶性、さらに組成までの一貫した複合解析技術が有用な技術領域である。今後もお客様のご要望や技術動向を踏まえ、新たな材料や分析手法の導入、開発に取り組み、技術の幅を広げ、さらなる半導体素子の発展に貢献する所存である。

参考文献 *1) 笹川薫: こべるにくす, Vol. 14 (2005) No. 27, p. 7.
 *2) 北原周: こべるにくす, Vol. 20 (2011) No. 39, p. 10.
 *3) 河野研二ほか: X線反射率法と高分解能ラザフォード後方散乱を用いた薄膜評価, 日本電子材料技術協会 第46回秋期講演大会(東京), P7 (2009).
 *4) 山元清史: こべるにくす, Vol. 21 (2013) No. 40, p. 1.
 *5) J.Wo et al.: Mobility-enhanced FET and Wake-up-free Ferroelectric Capacitor Enabled by Sn-doped InGaZnO for 3D Embedded RAM Application, VLSI Technology Symposium 2021 (Kyoto), T6-2 (2021).