

全反射硬 X 線光電子分光法による半導体界面層の解析 Study of interfacial layer on semiconductor devices by total reflection hard x-ray photoelectron spectroscopy

吉木 昌彦^a, 高石 理一郎^a
Masahiko Yoshiki^a, Riichiro Takaishi^a

^a(株)東芝 研究開発センター
^aCorporate Research & Development Center, Toshiba Corporation

SPring-8 において実用化が進められてきた硬 X 線光電子分光法は、表面分析手法として広く普及している(軟)X 線光電子分光法に比べて検出深さが大きい、深い内殻準位を励起できるといった特長を持ち、産業分野での幅広い応用が期待される。我々はこれまで半導体デバイス開発を中心に硬 X 線光電子分光法の応用を進めてきたが、さらに原子層レベルの界面挿入層や極浅注入不純物の解析を目的として、X 線全反射を利用した高感度化と深さ方向分析の可能性を検討した。

キーワード： 硬 X 線光電子分光法、全反射、半導体、界面層、不純物

背景と研究目的：

微細化が進む LSI では、ゲート絶縁膜、ゲート電極への新しい材料、構造の導入が不可欠である。特に HfSiO_x をはじめとする高誘電体ゲート絶縁膜と Si 基板あるいはゲート電極の間に生じる厚さ 1 nm 以下の界面層は、その電気特性を大きく左右するため、デバイス構造やプロセスの最適化には界面層の詳細な解析が欠かせない。これに対し、放射光を用いた硬 X 線光電子分光法(HX-PES、HAXPES と呼ばれる)は、Si2p や Ge3d のようにスプリットによる干渉がない Si1s、Ge2p_{3/2} ピークを測定できるため、Si 系、Ge 系デバイスの界面層を詳細に解析できるものと期待される。しかし、HX-PES のもう 1 つの特徴である大きな検出深さのため、基板からの信号が大きなバックグラウンドを形成し、薄い界面層の解析が困難な場合も多い。そこで我々は、全反射条件下で HX-PES 測定を行うことによって基板からのバックグラウンドを抑制し、表面から深い位置にある薄い界面層の結合状態を詳細に解析しようとして試みた。このような全反射を利用した HX-PES 測定感度の向上については、理研の高田氏によりすでに報告されているが[1]、本研究では全反射条件付近での感度向上とバックグラウンドの低下だけでなく、全反射条件の調整方法や検出深さの変化についても検討を行い、実デバイスに近いゲートスタック構造の試料に応用することを目的とした。

実験：

全反射測定条件の検討とその効果の確認のため、試料として SiO₂(1.5 nm)/Si を用いた。また、HX-PES 測定は SPring-8 BL47XU にて R4000 電子エネルギー分析器を用いて行い、励起 X 線のエネルギーは 5953.54 eV、Au のフェルミ端から求めた全エネルギー分解能は約 0.3 eV であった。

測定系は、X 線の入射軸に対して、R4000 のレンズ軸は水平面内、試料の回転(傾斜)軸は垂直面内で直交するように配置されており(図 1)、例えば X 線視射角(XGA; X-ray Glancing Angle)を 2° とすると光電子検出角度(TOA; Take-Off-Angle)は 88° となる。また、試料位置に集光された X 線のビームサイズは約 40 μm²であり、R4000 の分析視野を H0.1 mm

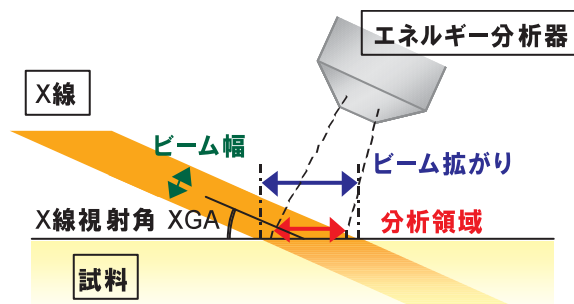


図 1. HX-PES 測定系の配置(上から見た図)

×W4 mm とすると、X 線視射角 0.57° 以下で試料上のビームスポットが分析視野からはみ出すことになる。このため、XGA が 0.5° 以下となる全反射臨界角近傍でビームを有効に利用するにはビームサイズは小さいほどよい。しかし、集光光学系を用いたマイクロビームでは、ビームサイズが小さくなるほど高密度 X 線による試料損傷や不均一帯電の影響が生じやすくなるため、これらのバランスを考慮することが重要である。

結果および考察：

図 2 に XGA を変えて測定した $\text{SiO}_2(1.5 \text{ nm})/\text{Si}$ の C1s および Si1s スペクトルを示す。ただし、試料表面と X 線入射軸の平行性は調整していないため、XGA の値は厳密なものではない。しかし、6 keV の X 線に対して理論的に求めた SiO_2 、Si の全反射臨界角は、それぞれ約 0.31° 、 0.30° であり、XGA = 0.3° でスペクトルの強度およびバックグラウンドが大きく変化しているのは、全反射の効果によるものと考えられる。特に最表面の吸着炭化水素に由来する C1s スペクトルの変化は大きく、最表面での全反射を利用したい場合、R4000 のアンスキャンモードで C1s スペクトルを見ながら XGA を調整すれば、容易に臨界角を見つけられることを確認した。ただし、このためには X 線の強度分布において極大点が 1 つであることが重要であり、後に入射 X 線エネルギー 7939.20 eV で行った実験の際には、強度分布が 2 つの極大をもっていたため、それらによる強度変化と XGA による強度変化を混同してしまい、XGA の調整が困難であった。

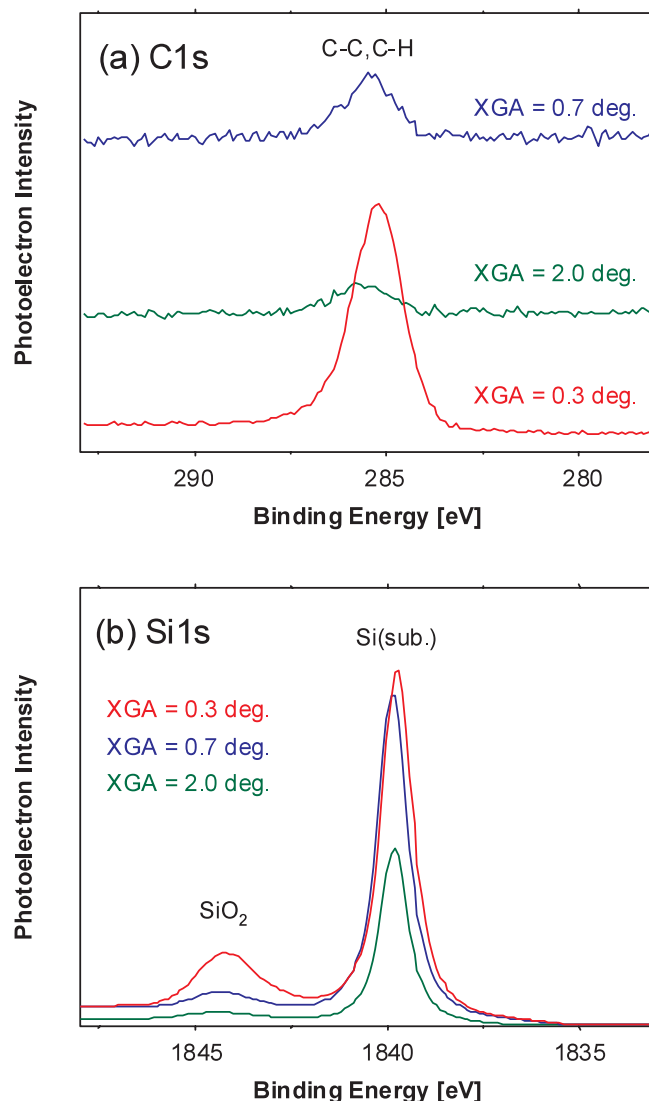


図 2. X 線視射角を変えて測定した $\text{SiO}_2(1.5 \text{ nm})/\text{Si}$ の C1s および Si1s スペクトル

図3に同じ試料の測定データから求めた XGA に対する信号強度(ピーク面積)、S/B 比(信号/バックグラウンド比)、信号強度比の相対変化を示す。通常の測定で用いる XGA = 2.0° 付近での値に対し、SiO₂ および表面の吸着炭化水素に由来するピーク (Si2p(o), O1s, C1s) は、最大で 1 桁近い測定感度向上と 2 桁前後の S/B 比の増大が認められた。また Si(o) と Si 基板に由来する Si(m) のピーク強度比は全反射臨界角付近で急激に増大しており、この時点で X 線の浸入長が光電子の脱出深さよりも小さくなったものと考えられる。すなわち、光電子検出角度 TOA ではなく X 線視射角 XGA を変化させて非破壊深さ方向分析ができることを確認できた。実際の測定では試料ステージの精度の点からも厳密に X 線侵入深さを制御することは難しいが、XGA をわずかに変化させるだけで元素間や結合状態間の深さ方向の上下関係を定性的に調べることが可能である。特に本実験の配置で TOA を変化させる場合、低角では試料上のビームスポットが小さくなり測定感度が 1/100 以下になることから、微量元素の深さ方向分析や短時間で深さ方向の情報も得たいといった場合には XGA を変化させる方法が有効である。

全反射を利用した HX-PES の応用として、Si 基板に極浅イオン注入した 10¹³/cm² レベルの微量 As の高感度深さ方向結合状態分析等も行っており、現在、詳細な解析を進めているところである。ただし、ゲートスタック構造試料については、前述した X 線の強度分布の問題もあり、当初の予定通りに測定を行うことができなかった。

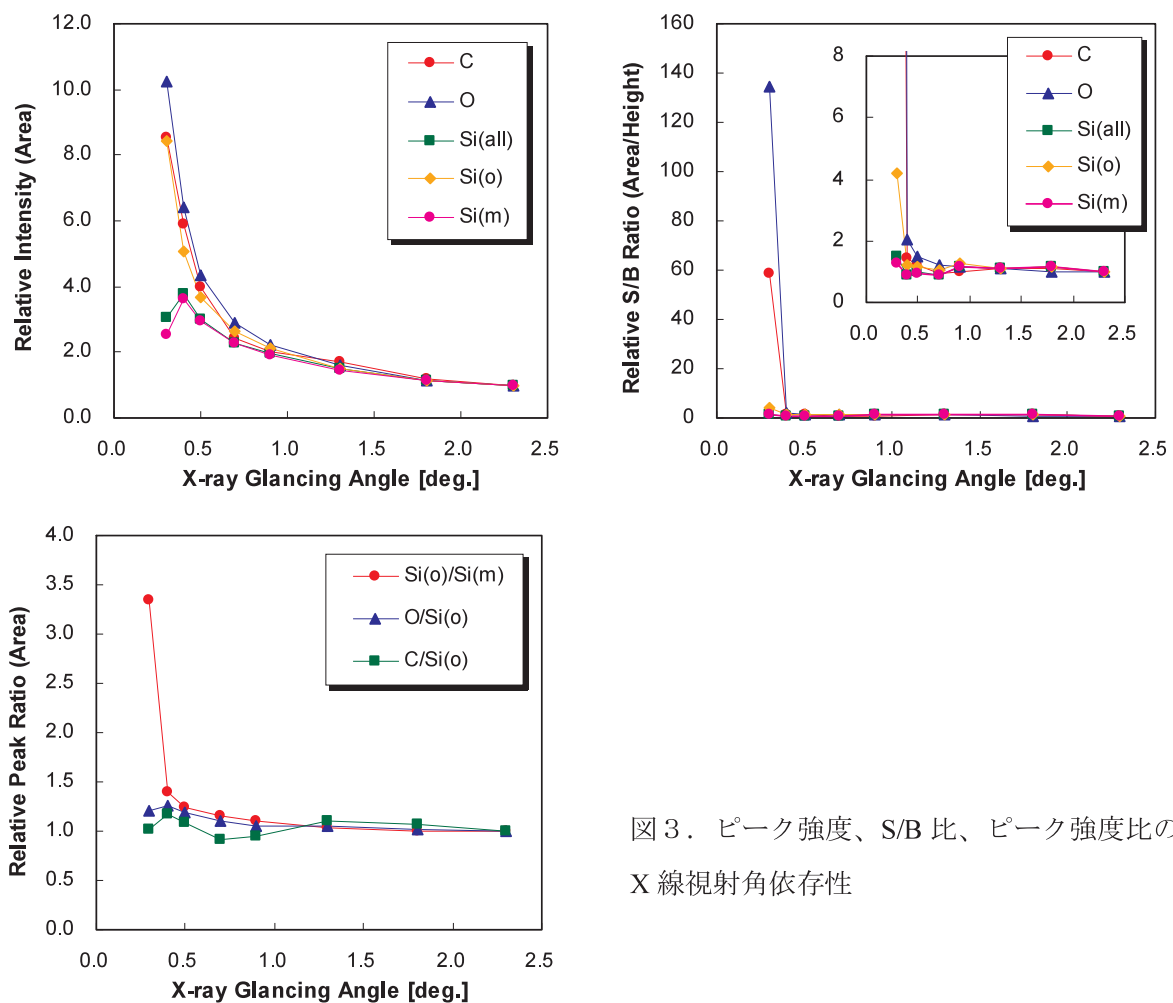


図3. ピーク強度、S/B 比、ピーク強度比の X 線視射角依存性

まとめと今後の課題：

全反射条件下で HX-PES 測定を行うことによって基板からのバックグラウンドを抑制し、表面から深い位置にある薄い界面層の結合状態を詳細に解析するため、全反射条件の調整方法や測定感度向上、バックグラウンド低減の効果、また X 線視射角による非破壊深さ方向について詳細に調べた。全反射条件の調整、確認は既存装置による X 線視射角の調整精度でも十分に可能であり、全反射あるいは全反射近傍の条件で測定を行うことにより、最表面の元素で 1 桁以上の測定感度向上、2 桁前後の S/B 比向上を確認できた。今回の実験では深い位置にある界面に対する効果までは確認できなかったが、着目する界面で全反射が生じる場合には、今回の最表面と同程度の効果が期待できる。また、X 線視射角を変化させた深さ方向分析は、検出深さの定量的な把握は難しいものの、光電子検出角度を変化させた場合に比べて測定時間を 1/100 以下にできる可能性があり、微量元素の深さ方向分析に極めて有効であることを確認できた。今後はこれらの全反射 HX-PES の特長を活かして、ゲートスタック構造試料の埋もれた半導体界面層や極浅注入不純物の結合状態解析を進めていく予定である。

参考文献：

[1] Y. Takata et al., HAXPES2006 oral session (2006).