

# 戦略活用プログラム課題利用報告書

実験課題番号：2005B0805

施設/実験課題名：微小角入射 X 線小角散乱法 GI-SAXS (Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering) による薄膜 HfSiON 膜の構造解析

実験責任者：佐藤 暢高 (東芝ナノアナリシス株式会社 第二分析評価センター)

共同実験者：高橋 護 (東芝ナノアナリシス株式会社 第二分析評価センター)

使用ビームライン：BL13XU

## 実験結果

### i) 緒言

次世代のゲート絶縁膜の開発において、薄膜化による直接トンネルリーク電流低減のため、SiO<sub>2</sub>膜に変わる極薄膜 SiON や High-k 膜 (HfSiO もしくは HfAlO) の開発が進められている。HfSiO などの High-k 膜の開発においては、特性ばらつきの低減から、非結晶の状態での使用が要求されている。このため、High-k 膜中に窒素を導入し結晶化を抑制しているが、アニールにより膜中の一部で微小な相分離や結晶成長等の状態変化が生じる場合があり、素子の特性を左右する電気特性 (例えば、リーク電流など) が変化している。また、これらの膜の実使用膜厚は、用途によって異なるが 3~5nm 程度の極薄膜であり、極薄膜の領域での相分離や結晶化を定量的にかつ高感度に評価し、プロセスへフィードバックさせる必要がある。

薄膜の結晶化や相分離の評価手法としては、TEM 観察、X 線回折 (以下、XRD) や小角散乱法 (SAXS) などがあるが、TEM においては、加工によるダメージや観察による経時変化により異なった情報を与える可能性がある。また、相分離した試料に対して、相分離した領域とそれ以外の領域の境界が明確でないため、定量的に解析できない。XRD は極薄膜の結晶性評価に有効と考えられる微小角入射面内回折の XRD (以下、In-Plane XRD) を用いれば、1nm までの結晶性評価が可能であるが、低濃度の試料の結晶性評価が不十分であり、また、非結晶の状態の相分離は原理上評価できない。一方、X 線小角散乱法 (SAXS) は、結晶化の有無にかかわらず、膜中の電子密度の変化に対応した散乱強度が得られるため、相分離の定量的 (粒径分布) な評価が期待できる。我々は、実験室系の X 線回折装置にて、面内方向の X 線小角散乱法 (以下 In-Plane SAXS) により、膜厚 10nm の試料に対して Hf-silicate 膜中の HfO<sub>2</sub> の結晶化の有無や HfO<sub>2</sub> 相の相分離の定量的な評価が可能であることを確認しているが、5nm 以下の薄膜領域においては、実験室系の X

線回折装置では、薄膜からの十分な散乱強度を得ることが難しく、SPring-8 などの高輝度な放射光での評価が必要となる。

今回、SPring-8 (BL13XU) での In-Plane SAXS の測定により、膜厚 3nm の Hf-silicate 膜に対して、相分離の評価を行った。

### ii) 実験方法

希 HF 処理後の Si 上に、膜厚 3nm、Hf 濃度 (Hf/(Hf+Si))=30~50% の HfSiO<sub>x</sub> 膜を形成し、膜中の窒素量を変化させた試料に対して、1000°C の熱処理を実施した。

測定は、SPring-8 のビームライン BL13XU で X 線回折装置 (ATX-GSOR) を用いて行った。X 線のエネルギーは 11.919keV (1.04Å) で行い、空気の散乱によるバックグラウンド低減のため、入射光の光路には真空パスを入れ、試料は He チャンバー、受光側は Pb のカバーで覆った。入射光は、試料の臨界角付近に固定し、面内方向に 2θ を 0.05° ~4° 付近までスキャンさせた。

### iii) 実験結果

Fig. 1, 2 に、Hf 濃度 (Hf/(Hf+Si))=30%, 50% の試料の In-Plane SAXS 結果及び HfO<sub>2</sub> 相の粒径解析結果を示す。

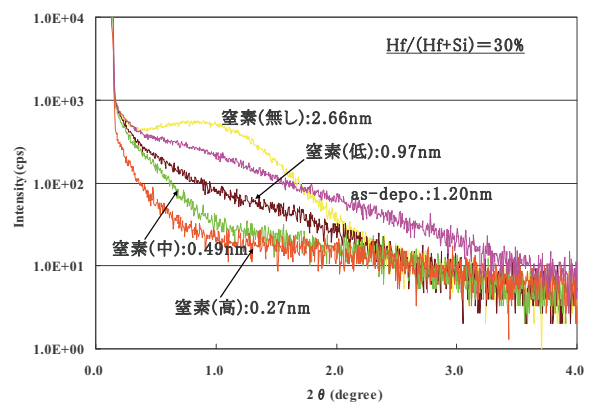


Fig.1 In-Plane SAXS 結果及び HfO<sub>2</sub> 相の粒径解析結果 Hf 濃度 (Hf/(Hf+Si))=30%

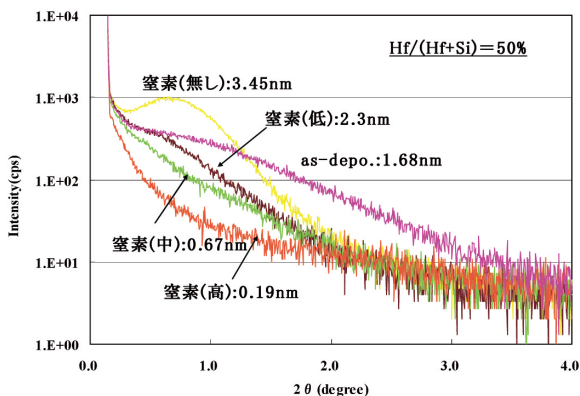


Fig. 2 In-Plane SAXS 結果及び  $\text{HfO}_2$  相の粒径解析結果 Hf 濃度 ( $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{Si})$ )=50%

窒素を導入せずアニールした試料では、 $\text{HfO}_2$  からの散乱ピークは  $2\theta$  で  $1^\circ$  付近に現れた。XRD 測定から完全に結晶化していることが確認されており、結晶化に伴い  $\text{HfO}_2$  の粒径分布が揃った状態では、散乱強度がピークとして現れることが分かった。この試料に対して、解析を行った結果、Hf 濃度 30%では平均 2.5nm、50%では平均 3.5nm の粒からの散乱であることが分かった。一方、膜中へ窒素を導入した試料では、結晶化した試料と比較して、明らかに散乱強度の減少が認められ、 $\text{HfO}_2$  の粒径は 1nm 以下まで縮小される。ただし、結晶化した試料と比べて、粒径分布は大きく(粒の大きさが揃っていない)、一部成長した数 nm の粒も確認された。as-depo. (膜中に窒素無し)試料では、粒のばらつきは最も大きい平均して 1.2nm の  $\text{HfO}_2$  の粒であり、窒素の導入により  $\text{HfO}_2$  粒が分解され、粒成長が抑制されていることが確認できる。これは、XPS 等により確認できる Hf-N 結合の生成によるものと予想される。この様な as-depo. と窒素を導入した試料における微小変化は、10nm 以上の厚膜試料においても実験室装置では確認できなかったことであり、放射光で初めて明らかとなった。更に、本実験結果から、膜厚 1nm の試料においても、放射光を用いれば評価可能であることが推定できる。

この様に、数 nm の薄膜領域においても、放射光を用いれば、膜の状態変化を詳細に知ることが可能となる。これらにより、今まで単純な結晶性の有無や平均的な密度の変化などで電気特性の変化を説明付けていたが、 $\text{HfO}_2$  の粒径解析をすることにより、新たな膜

情報が得られ、この変化が微小な電気特性変化を説明する一助となり、 $\text{HfO}_2$  の粒成長の抑制を行えばプロセスの改善が見込めると考える。

以上