

実験課題番号：2006B0139

実験課題名：角度分解軟X線光電子分光法による極薄膜 SiON の N プロファイル評価  
(Evaluation of N profile on thin SiON films by Angle-Resolved Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy)

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：吉木 昌彦(株式会社東芝 研究開発センター)

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：BL27SU

### i) 緒言

半導体産業では、高集積化、高速化に対する要求から次世代LSIに対して、物理膜厚が2nm以下で、かつリーク電流の増大や移動度の低下を引き起こさない高品質なゲート絶縁膜の開発が必須となっている。現在、3nm程度の比較的膜厚が厚いSiON膜が実用化され、HfSiONなどのHigh-k膜も検討されている。しかし、High-k膜は現状望まれるLSI特性を十分得ることが出来ず、当面SiONの更なる薄膜化、高品質化のための研究開発が必要であり、このため、2nm以下の極薄膜について厳密に膜質を評価できる分析手法の開発が必要とされている。

本課題の対象であるSiONゲート絶縁膜の開発では、電気特性は主に膜中のN量やプロファイルによって左右される。しかし、薄膜化が進んだ2nm以下のSiON膜では、角度分解光電子分光法(以下、AR-PES)や二次イオン質量分析法(SIMS)、高分解能ラザフォード後方散乱分光法(RBS)においてもプロファイルの評価が困難となっている。もっとも有利とされるAR-PESでさえ、市販XPS装置では検出感度と深さ方向分解能が不十分である。

我々は、現状の2nm以下のSiON膜の評価には、放射光から得られる軟X線を用いたAR-PESが最適と考えており、その表面感度の高さを生かして極薄膜SiONの精密なNの深さ方向プロファイルを導出し、LSIの電気特性との相関を明らかにすることを目的とする。また、検討中の市販のXPS装置による評価に対する解析結果の検証および技術改良の指針とすることも目的とした。

今回、SPring-8(BL27SU)において、AR-PESの測定を行い、膜厚1.5nmのSiON膜に対して評価を行った結果を報告する。

### ii) 実験方法

Si基板上に膜厚1.5nm(狙い)で、成膜条件が異なる数種類のSiON膜を形成した。

測定は、SPring-8ビームラインBL27SUにて、Gammadata Scienta製R4000アナライザーを用いたAR-PES測定を行った。照射X線エネルギーとして、650eV~1000eVの間の数点を選び、測定を行った。光電子の脱出角度(Take-Off-Angle：以下TOA)は、12deg.~80deg.の間で振り実験を行った。

### iii) 実験結果

Fig. 1に、入射エネルギー650eV、850eV、1000eVでの膜厚1.5nm SiON膜のN/O比(原子数比)のTOAに対する変化を示す。尚、TOA=80deg.にてN/O比を規格化している。

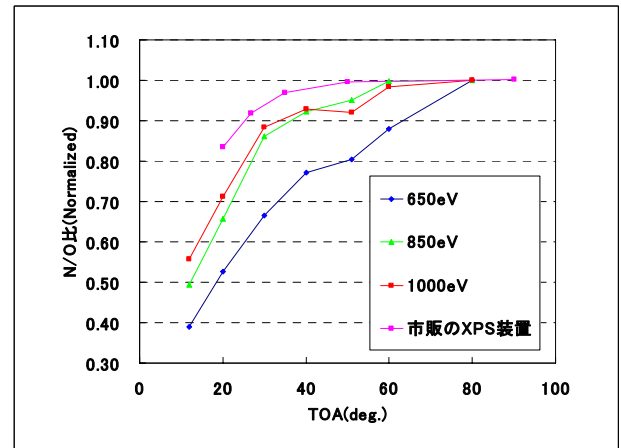


Fig. 1 異なる入射エネルギーにおけるSiON(1.5nm)膜のN/O比(原子数比)のTOAに対する変化(規格化後)

各入射エネルギーでのN, Oの平均のIMFP(理論値： $\lambda$ )は、それぞれ650eV：0.98nm、850eV：1.47nm、1000eV：1.85nmである。650eVでは最も表面敏感であるが、TOA=80deg.でも検出深度が浅すぎて膜全体の評価が出来ず、1000eVでは膜全体の評価は可能であるが、表面敏感なデータは得られなかった。850eVでは、 $\lambda$ が膜厚に対してほぼ同程度であり、膜全体を評価でき、かつ表面の感度も低下させることなく評価でき、最適であることが分か

った。市販のXPS装置での測定では、 $AlK\alpha$  (1487eV)を用いるため、 $\lambda$ は3nm以上であり、1.5nm以下の膜の評価を実施する場合には、より低角での測定を細かく実施する必要がある(数deg.の領域で)。低角側での測定は、分析時の調整が難しくなり確度が下がること、また、信号量が取れなくなるため、十分なSNが確保できず、膜厚1.5nmの評価は市販のXPS装置では大幅な改善が見込まれなければ、実際上評価が困難であると考えられる。

上記の結果から、入射エネルギーを850eVに固定し、成膜条件が異なる1.5nmのSiON膜に対して、N/O比のTOAによる変化を測定した(Fig. 2)。

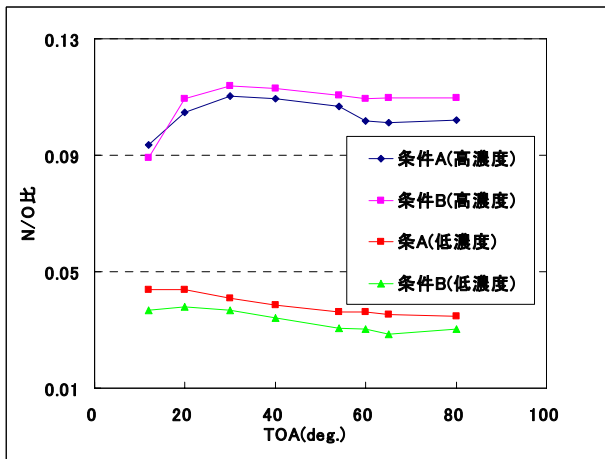


Fig. 2 成膜条件が異なるSiON(1.5nm)膜に対するN/O比のTOAによる変化(入射エネルギー850eV)

成膜条件A及びBのTOA 20deg.から12deg.でのN/O比の変化に関して、成膜BではAに比べて急激な減少が認められた。成膜条件Aでは、成膜条件Bに比べて、Nがより表面側に位置することが確認できる。 $\lambda$ が2倍以上の市販のXPS装置では、これらの変化を得るためには、計算上5deg.未満でのTOAの測定が必要であり、角度の調整(精度)の困難さや信号強度の減衰が著しい点から、測定は困難と考えられる。また、TOAが60deg.付近の変化から、成膜条件Aは、Bに対して、N分布も急峻であることが分かった。

シミュレーションソフトを用いたNプロファイル導出結果においても、同様な傾向を示した。但し、測定毎に、N/O比の変化が認められ、測定のダメージが導入されていることが確認された。このため、Nのプロファイル

としては、真値を示すものではない可能性があり、今後はダメージ低減のための測定方法の検討が必要と考える。

#### iv) まとめ

1.5nmの極薄膜SiONについて、放射光を利用したAR-PESで、十分な感度と高深さ分解能により妥当なプロファイルが得られることが分かった。また、正しいプロファイルの導出には、適当なエネルギーの入射X線を選択する必要があることが分かった。その点、市販のXPS装置での評価は、入射エネルギーや低角での角度調整及び感度の点で、大幅な改善がない限り困難であり、1.5nmの極薄膜SiONの評価は、放射光を利用したAR-PESが唯一の手法であることが分かった。

以上から、今回の結果を成膜条件のチューニングへフィードバックすれば、実際の電気特性向上(トランジスタのリーク特性、移動度向上)が見込まれ、高品質なゲート絶縁膜の形成が可能になると考える。

以上