

放射光を用いた次世代半導体ゲート絶縁膜の評価

(株)東芝 研究開発センター 吉 木 昌 彦

放射光を用いた次世代半導体ゲート絶縁膜の評価

吉木 昌彦

(株)東芝 研究開発センター

半導体 LSI はこれまでスケーリングと呼ばれる設計の微細化によって高性能化、高集積化を進めてきた。しかし設計ルールが 50 nm 以下となった現在、従来の多結晶シリコン/シリコン酸化膜/シリコン基板を基本構造としたプロセス技術の改善だけによる微細化は限界を迎え、ゲート電極、ゲート絶縁膜への新材料導入が不可欠となっている。このような新しい材料の導入には、種々の材料の物性やプロセスに対する挙動を詳細に解析する評価技術が必要であり、我々はその 1 つとして放射光を用いた評価技術の開発、応用を進めている。本発表では XAFS (X 線吸収端微細構造) による高誘電体ゲート絶縁膜の局所構造解析について紹介する。

・ XAFS による LaAlO_3 (ランタンアルミネート) 薄膜の局所構造解析

ゲート絶縁膜の薄膜化においてリーク電流を抑制するためには、高誘電体材料の導入が不可欠であり、Si 基板との界面で反応層ができにくい LaAlO_3 は次世代高誘電体ゲート絶縁膜の有力な候補である¹⁾。一方、ゲート絶縁膜の結晶性はその特性を左右する要因の 1 つであり、膜全体としては非晶質でリーク電流を抑えつつ、局所的には分極が大きくなるような構造をとることが望ましい。このような局所構造の評価を目的として、熱処理条件の異なる LaAlO_3 薄膜 (10 nm) の XAFS 解析を行った。蛍光収量法により La-L_3 吸収端スペクトルを測定した結果、結合状態を反映する XANES 領域 (図 1) では差が見られなかったものの、局所構造を反映する EXAFS 領域 (図 2) では、熱処理前の非晶質に対して 900°C 熱処理後で結晶成分の生成によるピークシフトが認められた。隣接する La-L_2 吸収端の影響で通常の EXAFS 解析は困難であったが、このようなスペクトルの違いを元に結晶相と非晶質相の比を定量的に求めることで、熱処理条件と結晶性の相関を明らかにすることができた。

1) M. Suzuki et al., Tech. Dig. IEDM. 2005, p. 445.

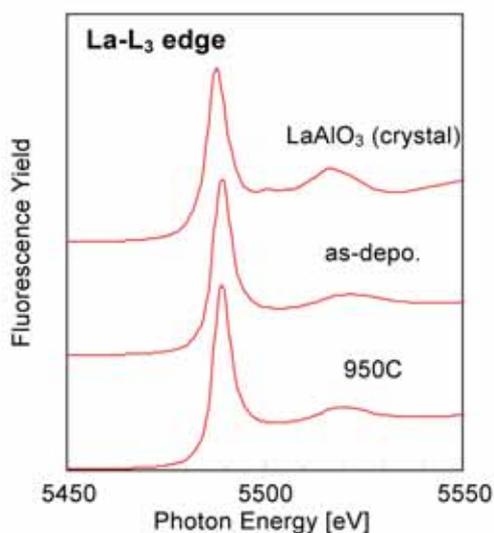


図 1. LaAlO_3 薄膜の La-L_3 XANES

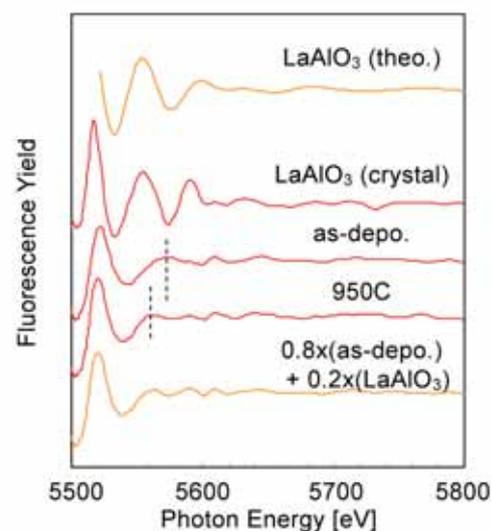


図 2. LaAlO_3 薄膜の La-L_3 EXAFS

放射光を用いた 次世代半導体ゲート絶縁膜の評価

(株)東芝 研究開発センター
LSI基盤技術ラボラトリー 吉木 昌彦

- ・ 背景 ~ LSIの微細化における問題
- ・ XAFSによるLaAlO₃薄膜の構造解析
- (・ HX-PESによるLaAlO₃薄膜の状態解析)

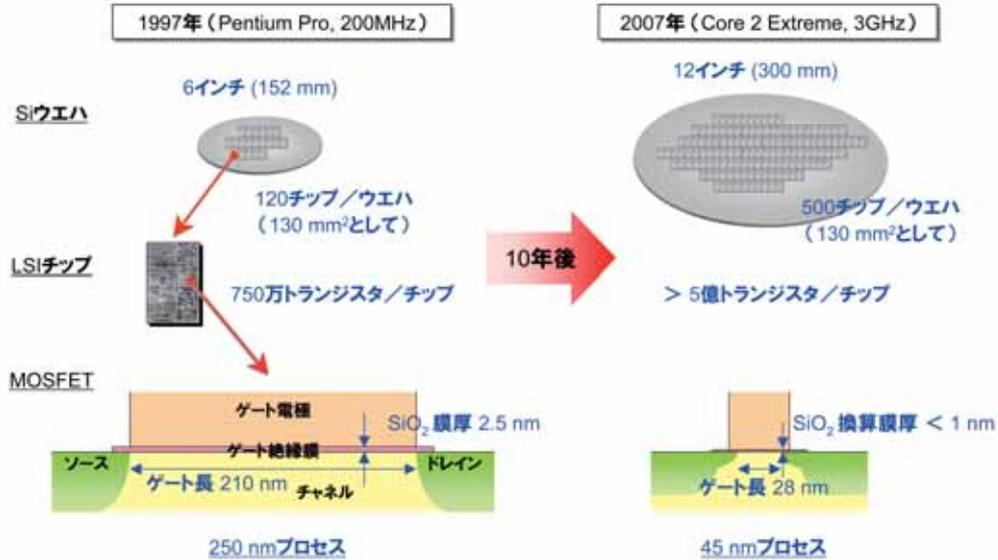
SAGA-LSナノテクセミナー 「ナノテクノロジーと放射光利用」

Copyright © 2007 Toshiba Corporation. All rights reserved.

背景 ~ LSIの微細化における問題

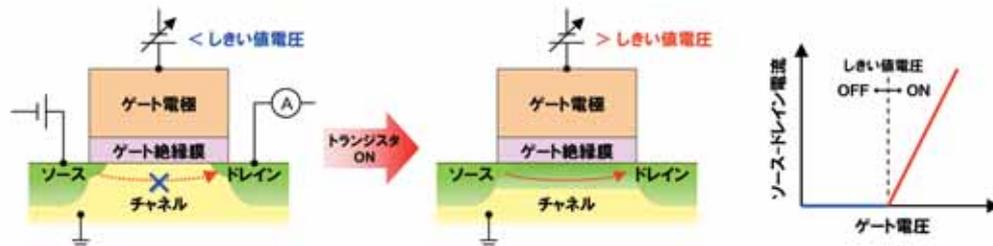
微細化するLSI

例：インテル社のCPU

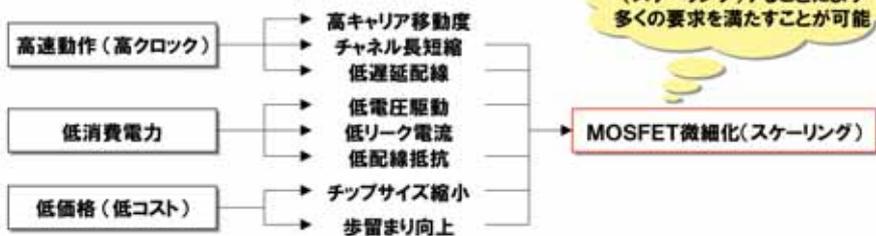


MOSFET (電界効果型トランジスタ)

■ MOSFETの基本動作



■ LSI (=MOSFET)に対する要求



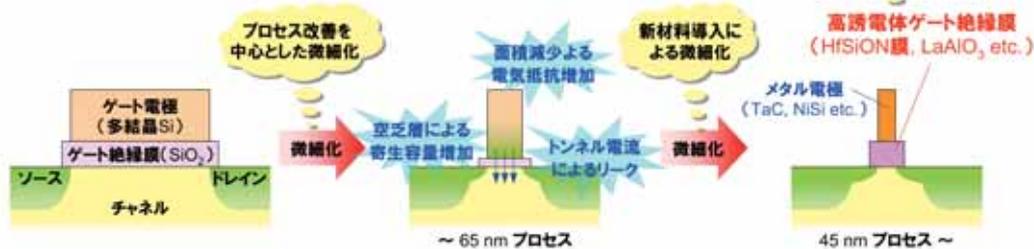
スケーリングによる性能向上と問題点

■ LSIの微細化に不可欠な新材料の導入

LSIの開発ロードマップ (ITRS 2005 Edition)

Year of Production	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
DRAM 1/2 Pitch [nm]	80	70	65	57	50	45	40	36	32
MPU Metal 1 (M1) 1/2 Pitch [nm]	90	78	68	59	52	45	40	36	32
MPU Physical Gate Length [nm]	32	28	25	22	20	18	16	14	13

ITRS : International Technology Roadmap for Semiconductors



LSIの微細化には高誘電体材料を用いた高性能なゲート絶縁膜が必要

次世代半導体ゲート絶縁膜の評価 ～ XAFSによるLaAlO₃薄膜の構造解析 ～

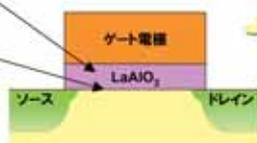
目的

■ LaAlO₃(ランタンアルミネート)を用いた高誘電体ゲート絶縁膜

高い誘電率により物理膜厚 2 nm で
SiO₂換算膜厚(EOT) 0.3 nmを実現^{*)}

界面でSiと反応しにくい
(誘電率の低いSiO₂層を生じない)

次世代LSIで必要とされる
EOT = 0.5 nm 以下を実現



今後の実用化に向けて
高温プロセスにおける結晶化抑制、
成膜方法による誘電率変動の制御
などが課題

非晶質薄膜の構造解析が必要

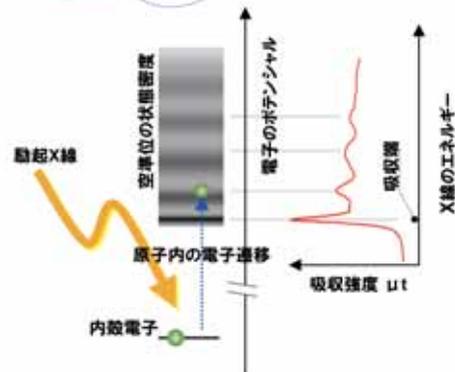
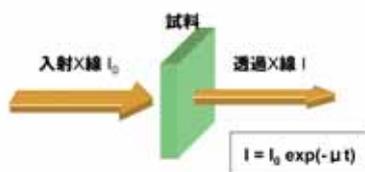
^{*)} M. Suzuki et al., Tech. Dig. IEDM, 2005, p.445.

次世代の高誘電体ゲート絶縁膜として有望なLaAlO₃について
非晶質薄膜における局所構造解析技術を確立する

XAFS(X線吸収微細構造)法による局所構造解析を検討

XAFS (X線吸収端微細構造)

■ X線の透過スペクトルに現れる振動構造

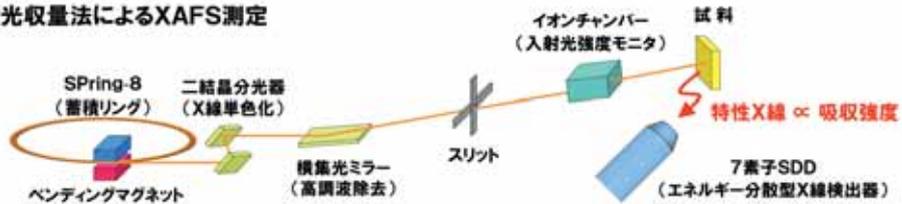


実験

■ 試料

試料名	構造	成膜方法	LaAlO ₃ の構造
as-depo.	LaAlO ₃ (10nm) / Si(100)-sub.	MBE	非晶質
950C	LaAlO ₃ (10nm) / Si(100)-sub.	MBE	?
LAO	LaAlO ₃ (100) single crystal	単結晶基板	結晶(標準試料)

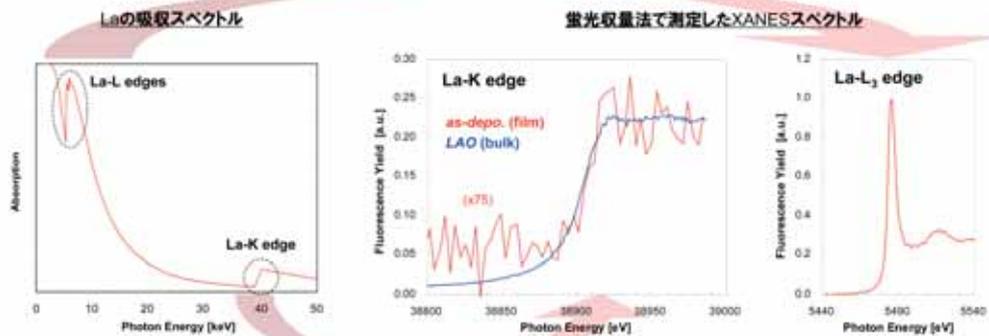
■ 蛍光収量法によるXAFS測定



ビームライン : SPring-8 BL16B2 (産業用専用ビームライン)
 エネルギー領域 : La-K edge(38.9 keV) or La-L₂ edge(5.5 keV)
 モノクロメータ : Si(311) or Si(111), MOSTAB使用
 集光ミラー : 1 mrad or 5 mrad
 イオンチャンバー : L = 17cm, Ar(15%)+N₂ or N₂(100%) 使用
 X線検出器 : KETEK社製 7素子SDD(Silicon Drift Detector)

La-K吸収端XAFSの測定

■ 単結晶基板および薄膜のLa-K XANES

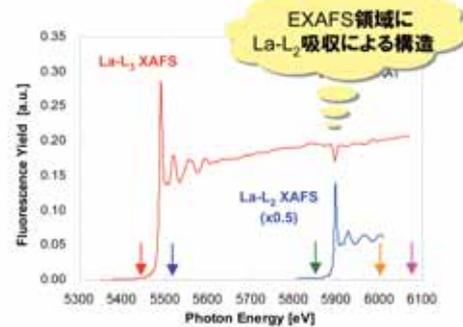
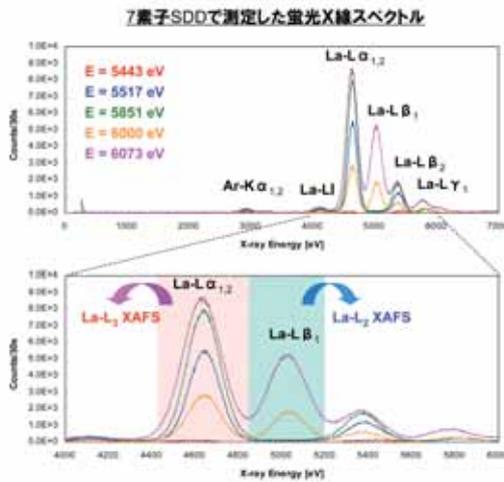


La-L吸収端に比べてXANESがブロード ⇒ 結合状態解析には不利
 La-L吸収端に比べて信号強度が小さい ⇒ 薄膜では長時間の積算が必要

薄膜試料のLa-K吸収端XAFSは、測定・解析とも困難

La-L₃吸収端XAFSの測定

■ La-L₃ XAFS測定におけるLa-L₂吸収の影響

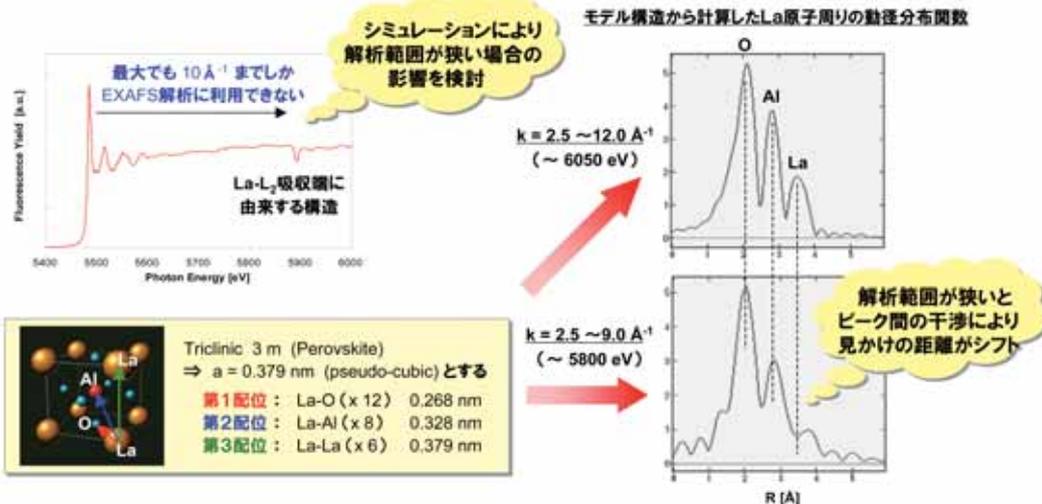


- La-L_α線とLa-L_β線を完全には分離できない
⇒ La-L₂吸収端以上のエネルギーではLa-L_β線が混入
- La-L_β線強度が大きくなると検出器の直線性が低下
⇒ 数え落としにより見かけのLa-L_α線強度が減少

La-L₃吸収端が最も測定しやすいが、La-L₂吸収端の干渉が問題

EXAFS解析におけるLa-L₂吸収端干渉の影響

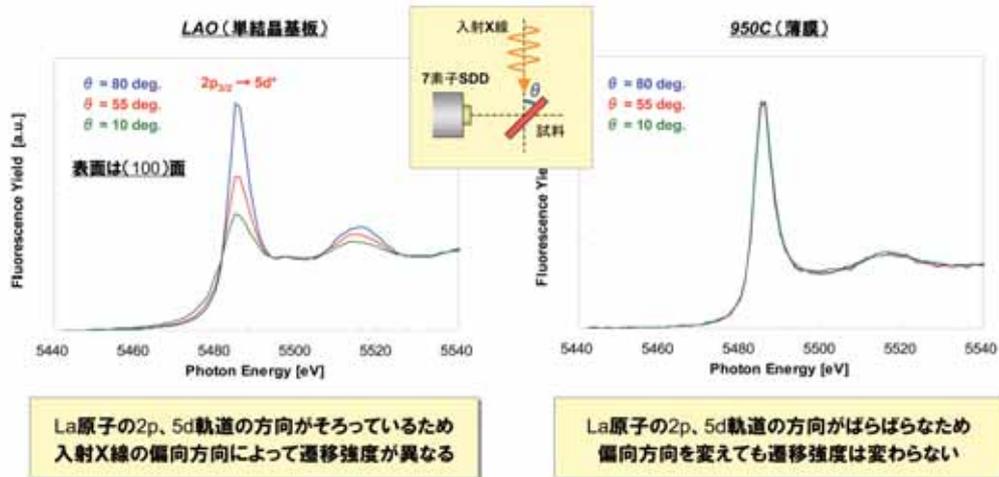
■ La-L₃EXAFS解析のシミュレーション



動径分布関数上での干渉が大きくなるため、逆フーリエ変換時に注意が必要

La-L₃ XANES解析 (配向性)

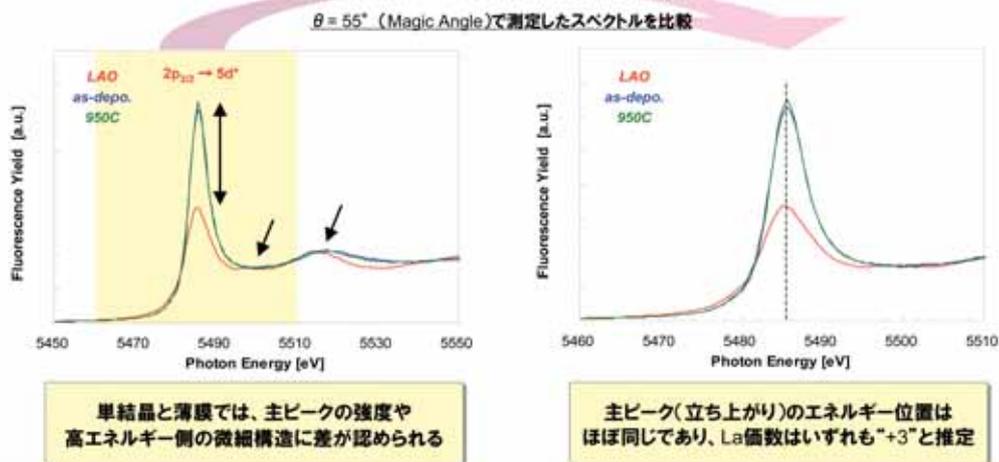
■ XANESスペクトルの偏光依存性 (入射角度依存)



LaAlO₃薄膜の構造に配向性(異方性)は認められない

La-L₃ XANES解析 (結合状態)

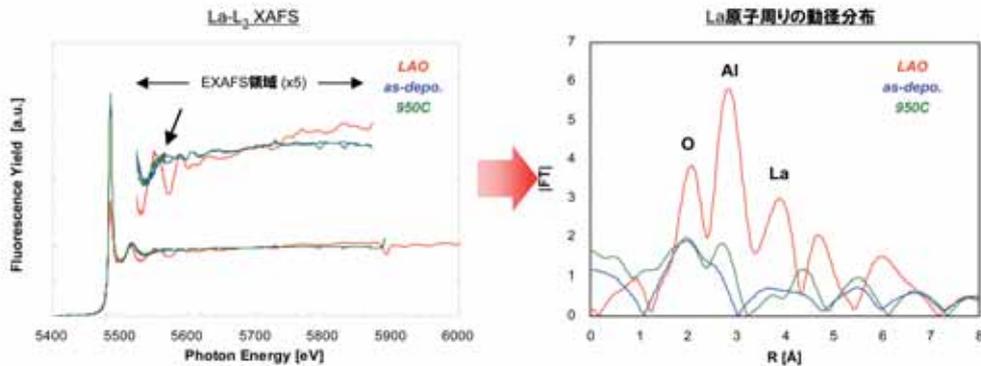
■ XANESの比較



- 単結晶と薄膜では、La価数は同じだが配位構造は異なる可能性がある
- アニール前後の薄膜ではLaの結合状態の変化は認められない

La-L₃ EXAFS解析 (フーリエ変換法)

■ フーリエ変換法によるLa原子周りの局所構造解析



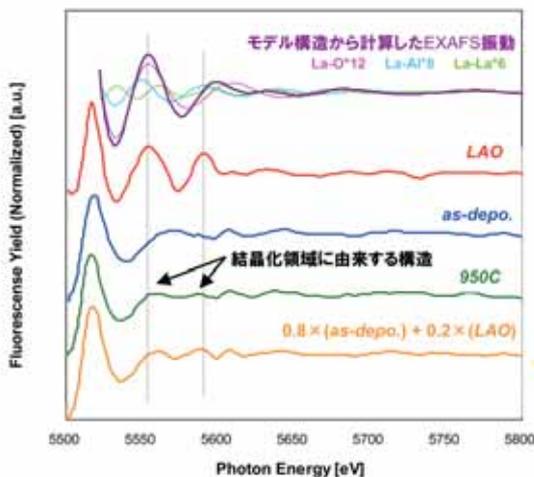
単結晶 ⇒ 薄膜よりも振動が大きく、周期も異なる
 薄膜 ⇒ アニール前後で一部に差が認められる

単結晶 ⇒ 得られた原子間距離は文献値と一致
 薄膜 ⇒ いずれもピークが不明瞭で解析不可能

- 単結晶では通常のEXAFS解析が可能 ⇒ 文献値に等しい原子間距離
- 薄膜ではEXAFS振動が小さいため、フーリエ変換による解析は不可能

La-L₃ EXAFS解析 (スペクトル比較)

■ バックグラウンドを差し引いてEXAFS振動を直接比較



950Cで結晶化領域に由来する構造
 (第2配位のLa-Alによる振動)
 ↓
 as-depo.を完全なアモルファスとして
 950CのスペクトルをLAOとas-depo.に分離
 ↓
 結晶化領域とアモルファス領域の割合を
 定量的に評価

950Cの
スペクトル

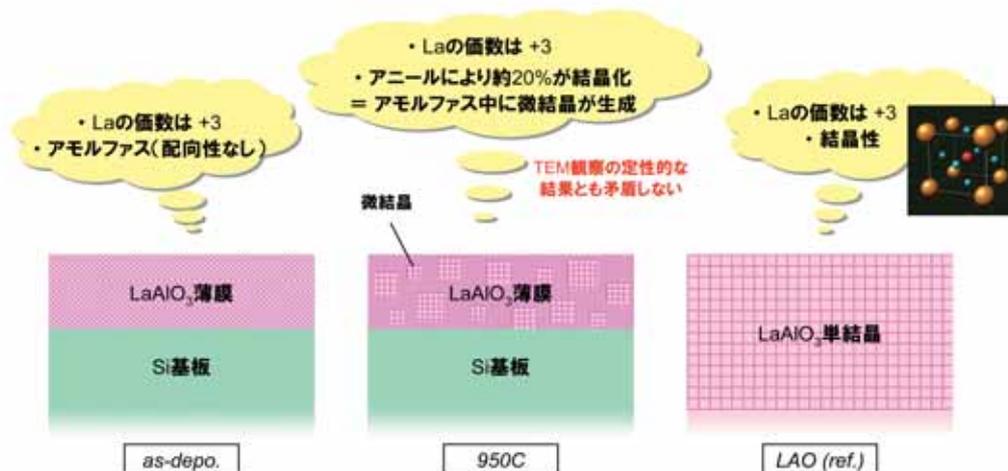
≈

非晶質成分(as-depo.)と
結晶成分(LAO)の
スペクトルの重ね合わせ

EXAFS振動の小さいLaAlO₃薄膜についても、結晶性の定量評価が可能

XAFS解析から推定した薄膜の構造

■ 各試料の化学結合状態と結晶性



950°Cアニールにより、アモルファスだったLaAlO₃薄膜の一部が結晶化

まとめ

次世代高誘電体絶縁膜として有望なLaAlO₃薄膜について XAFS法によるLa原子周りの局所構造解析を検討した

■ 蛍光収量法によるXAFS測定および解析

- ・ スペクトル形状および測定感度の点から、La-K吸収端(38.9keV)よりもLa-L₃吸収端(5.5keV)のXAFSが有用である
- ・ La-L₃ XAFS領域にLa-L₂吸収の構造が重なり、解析に使えるEXAFS振動の範囲が制限されるため、フーリエ変換を用いた解析は困難である
- ・ 標準試料のスペクトルを用いた波形分離により、薄膜における結晶成分の割合を定量的に評価できる

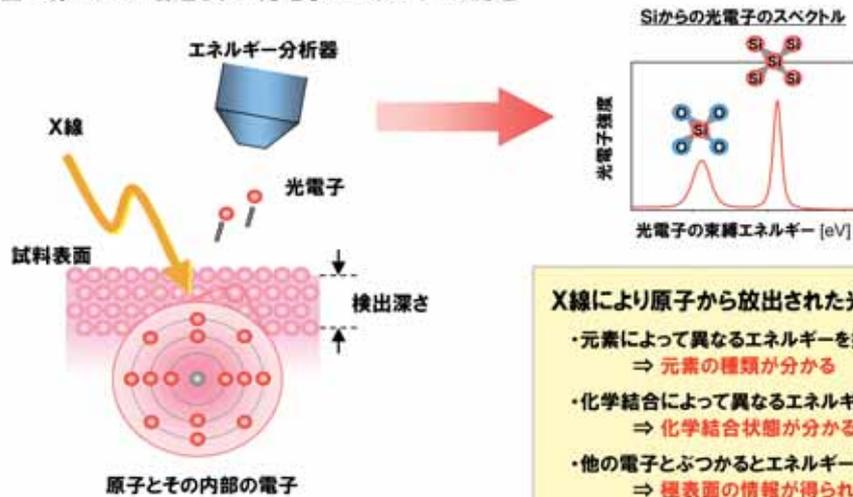
■ アニール前後のLaAlO₃薄膜(10nm)の局所構造

- ・ XANESから、Laの結合状態はいずれも+3価で差は認められなかった
- ・ EXAFSスペクトルの比較から、アニール後はアモルファス相中に結晶相が生じており、その割合は約20%と見積もられた

次世代半導体ゲート絶縁膜の評価 ～ HX-PESによるLaAlO₃薄膜の状態解析 ～

XPS (X線光電子分光法)

■ X線によって励起された光電子のエネルギーを測定



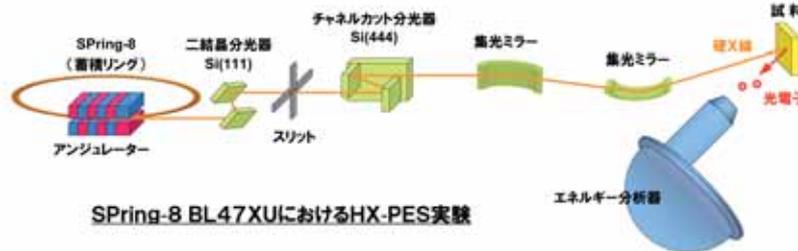
- X線により原子から放出された光電子は—
- ・元素によって異なるエネルギーを持つ
⇒ 元素の種類が分かる
 - ・化学結合によって異なるエネルギーを持つ
⇒ 化学結合状態が分かる
 - ・他の電子とぶつかりエネルギーを失う
⇒ 極表面の情報得られる

XPSでは 表面付近の元素の種類と化学結合状態が得られる

放射光を用いた新しいXPS — HX-PES (硬X線光電子分光法)

■ HX-PES — 硬X線励起によるXPS

- ラボXPS(実験室用XPS)では実用可能なX線のエネルギーに限られる
Cu-K α 線(1253.6 eV), Al-K α 線(1486.6 eV)
⇒ 検出深度 < 数 nm, エネルギー幅: 0.3(モノクロ使用) ~ 1.2 eV
- 放射光では幅広いエネルギー領域のX線を利用でき, エネルギー幅/強度も可変
軟X線(100~2000 eV) ⇒ 超高エネルギー分解能(数10 meV), 極表面敏感, 共鳴励起
硬X線(4~10 keV) ⇒ ハルク敏感(検出深度 < 数10 nm), 高エネルギー分解能



光学系、アナライザーの開発により、ようやく実用的なHX-PES測定が可能に

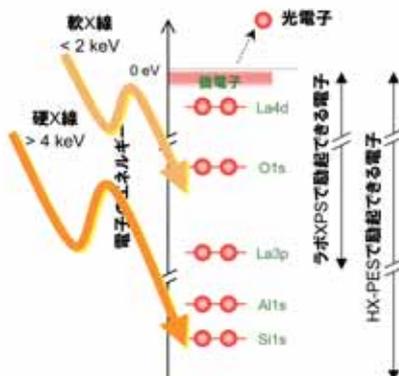
Ref.) 小林啓介, 日本物理学会誌, 60(8), 624, (2005).

HX-PESの特徴(1)

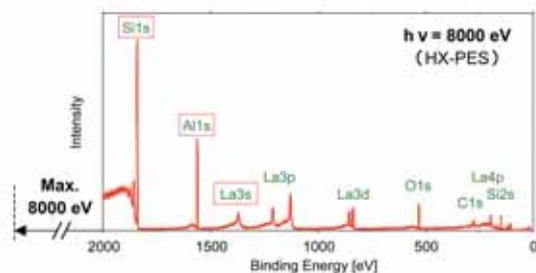
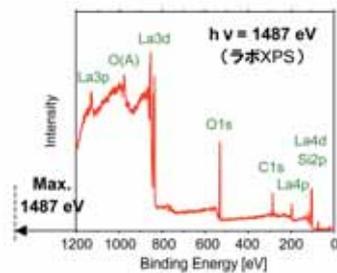
■ 測定できる光電子ピークの増加

放射光による硬X線(高エネルギーX線)を用いることで
ラボXPSでは励起できない光電子ピークを利用できる

励起可能な電子の束縛エネルギー < X線のエネルギー



LaAlO₃/Siの光電子スペクトル

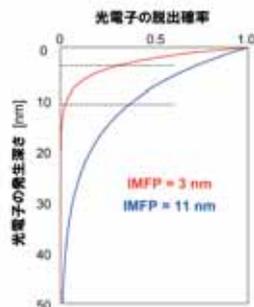
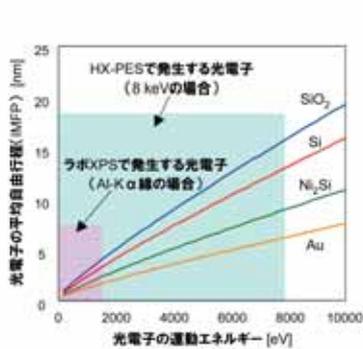


HX-PESの特徴(2)

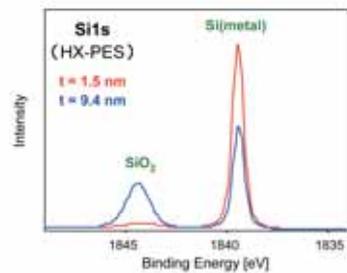
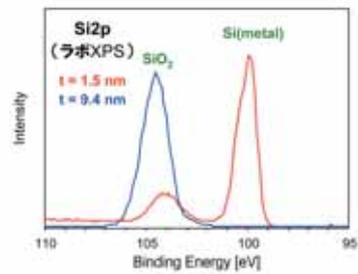
■ 検出深さの増大

硬X線励起のため光電子の運動エネルギーが大きく
ラボXPSの3~5倍の検出深さが得られる

検出深さ \propto 光電子の脱出深さ \propto 光電子の運動エネルギー

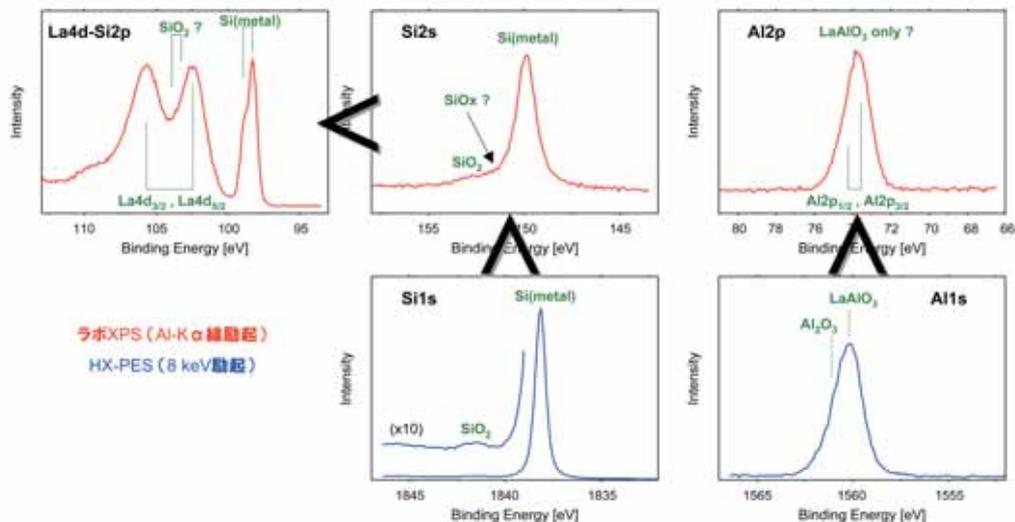


SiO₂/Siの光電子スペクトル



応用例: HX-PESによるLaAlO₃薄膜の結合状態解析

■ LaAlO₃(3nm)/SiのXPSおよびHX-PESスペクトル



HX-PESでは干渉、分裂のないピークを利用できるため、より詳細な解析が可能