

平成21年 5月27日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007-2008
 課題番号：19760024
 研究課題名 (和文) 飛行時間 ERD によるシリコン酸化膜・high-k 酸化膜中の水素プロファイル測定
 研究課題名 (英文) DEPTH PROFILING OF HYDROGEN IN SILICON OXIDE AND HIGH-K OXIDE FILMS BY TIME-OF-FLIGHT ELASTIC RECOIL DETECTION
 研究代表者
 中嶋 薫 (NAKAJIMA KAORU)
 京都大学・工学研究科・助教
 研究者番号：80293885

研究成果の概要：大立体角のディレイラインディテクターを用いた飛行時間型の弾性反跳粒子検出法（飛行時間 ERD）を開発し、極薄ゲート絶縁膜（シリコン酸化膜、high-k 酸化膜）の膜中の水素プロファイルの測定に応用した。本装置における反跳粒子の検出効率を評価した。ディレイラインディテクター上の検出位置に対応して、反跳粒子のエネルギー（飛行時間）を試料中の水素の深さに換算する解析ソフトの開発を行なった。水素の分析に関する深さ分解能は約 10 nm で、極薄ゲート絶縁膜を分析する上で目標にした深さ分解能を得ることができなかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	0	2,400,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	270,000	3,570,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：薄膜

1. 研究開始当初の背景

(1) 情報機器の高機能化（高速化・小型化・大容量化）に伴って、集積回路を構成する MOSFET (metaloxide semiconductor field effect transistor) の微細化が急速に進行している。現在、ゲート長が 100 nm を切る MOSFET が実用されており、ゲート絶縁膜として使用されているシリコン酸化膜・シリコン酸窒化膜の厚さは 1 nm 程度まで薄くなってきている。その結果、ゲート電極にバイアス電圧を印加したときにゲート絶縁膜を貫い

て流れるリーク電流密度が極めて大きくなり、電力消費の増大や発熱などの問題を招いている。この問題を克服するために、ゲート絶縁膜として高誘電率 (high-k) の金属酸化膜を使用した MOSFET の開発が盛んである。Hf 酸化膜や Hf シリケート膜、さらに La などの希土類元素の酸化膜やシリケート膜が、シリコン酸化膜・シリコン酸窒化膜に代わる high-k ゲート絶縁膜の候補として期待されている。しかし、それら high-k 絶縁膜は、シリコン酸化膜・シリコン酸窒化膜に比べて

シリコン基板上での熱安定性が劣るうえに、絶縁膜が比較的低温で結晶化することにより膜の一様性が確保できないなどの問題を抱えており、絶縁膜としての信頼性向上やMOSFET 製作プロセスの開発が解決すべき課題として残されている。

(2) ゲート絶縁膜の信頼性に関する最も重要な課題の1つは、負バイアス温度不安定性 (NBTI) である。NBTI は、トランジスタのゲート電極に対して基板の電位が負の状態ではチップの温度が高まると、p 型トランジスタのしきい値電圧の絶対値が次第に大きくなっていく現象である。この結果、トランジスタの速度が時間がたつにつれて遅くなる。NBTI は、ゲート絶縁膜とシリコン基板の界面において Si-H 結合が反転層のホールと反応し、解離した水素原子あるいは水素起因の物質が絶縁膜中に拡散することで起こると考えられている [M. A. Alam, in Tech. Dig. IEEE IEDM, p. 345 (2003) など]。さらに、この NBTI だけでなく、時間依存絶縁破壊 (TDDB) やストレス誘起リーク電流 (SILC) などといったゲート絶縁膜の劣化も、水素が強く関与していると議論されている。

(3) ゲート絶縁膜中の水素の量や分布を正確に測ることは、これらの絶縁膜の劣化機構を解明するための非常に重要な鍵になる。固体中の水素の深さプロファイル分析には、核反応法 (NRA) あるいは弾性反跳粒子検出法 (ERD) を用いるのが一般的である。NRA は標的試料に約 6.4 MeV の ^{15}N イオンを照射し、 ^{15}N イオンと試料中の水素との共鳴核反応で生成したガンマ線を計数して、試料中の水素の深さプロファイルを測定する方法である。NRA は、感度が高く $\sim 10^{19}$ atoms/cm³ の水素を検出することができるが、深さ分解能は ~ 5 nm であり [M. Wilde, M. Matsumoto, K. Fukutani, Z. Liu, K. Ando, Y. Kawashima, S. Fujieda, J. Appl. Phys. 92 (2002) 4320-4329.], 厚さがせいぜい数 nm の極薄ゲート絶縁膜を正確に分析することはできない。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、ディレイラインディテクターを用いた飛行時間 ERD で、シリコン基板上に成長した極薄ゲート絶縁膜 (シリコン酸化膜、high-k 酸化膜) 中に存在する水素の深さプロファイル (濃度、深さ分布) を正確に分析することを目的としている。そのため、入射イオンの種類やエネルギー、ディレイラインディテクターの設置角度に応じて、反跳水素粒子の到着時刻・到着位置に関する測定情報から水素の深さプロファイルを求めるソフトウェアの開発も行う。

(2) さらに、ゲート絶縁膜の作製条件や作製後の熱処理温度・時間によって水素の深

さプロファイルがどのように変化するのか、深さプロファイルの変化がゲート絶縁膜の性能とどのような関係があるのかを調査することを目標にする。

3. 研究の方法

(1) 水素含有標準試料を用いた反跳断面積の評価

弾性反跳粒子検出法 (ERD) において、反跳水素粒子 (原子・イオン) の収量から標的試料中の水素の濃度を求めるためには、反跳断面積を知らなくてはならない。反跳水素粒子の収量は、反跳断面積、入射イオン数、標的試料中の水素濃度、検出器の検出効率にそれぞれ比例するので、別の測定で水素濃度を含めた組成が特定されている (標準) 試料に、ある決まった数の入射イオンを照射したときの収量を測定することにより、反跳断面積と検出器の検出効率の積が求められる。そこで、標準試料として DLC (diamond-like carbon) を用いて、100-400 keV の He⁺ イオンまたは C⁺ イオンを一定数照射したときの収量を測定する。注意すべきことは、ディレイラインディテクターは大型 (有効径 120 mm) であるので、さまざまな角度に反跳されてきた水素粒子を検出するということである。反跳断面積は反跳角に依存する上に、反跳粒子のエネルギーも反跳角に依存し、それに応じて検出効率も変化することが予想されるので、検出位置 (反跳角) ごとに反跳断面積と検出器の検出効率の積を評価する。

(2) 入射イオンの選定

入射イオンには 100-400 keV の He⁺ イオンまたは C⁺ イオンを利用する予定であるが、それらのうちから極薄ゲート絶縁膜を分析するのに最も適した入射イオンを選定する。選定の基準は、高い深さ分解能が得られること、試料に与える照射損傷が少ないこと、比較的短時間で測定できることである。標的試料として Si (001) 上に数 nm の La₂O₃ を成長させた試料を利用することを予定している。La₂O₃ 膜を湿った大気中に放置し、La (OH)₃ 膜に変化した試料を使って測定を行い、深さ分解能を評価する。同時に測定中のイオン照射とともに水素濃度の変化の様子を観察し、照射による損傷の多寡を評価する。さらに反跳粒子の収量が十分大きく、比較的短時間で測定が完了することも要求する。これによりディレイラインディテクターに生じる一定の暗電流に対して十分大きい S/N 比を確保し、高い感度 (低い検出限界) を達成できる。

(3) 解析ソフトの開発

上でも述べたように、ディレイラインディテクターは大型 (有効径 120 mm) であるので、さまざまな角度に反跳されてきた水素粒子を検出する。そのため、ある試料の表面から反跳された水素粒子を検出した場合でも、検

出位置によって弾性反跳粒子のエネルギー（飛行時間）が異なる。これは弾性的な反跳に関する運動学的因子が異なることによる。さらに、試料内部から反跳された水素粒子を検した場合、検出位置によって水素粒子の試料内での経路長が異なり、その結果、水素粒子が試料中を進むときに起こる非弾性的なエネルギー損失も異なることになる。そのため、反跳粒子のエネルギー（飛行時間）を試料中の水素の深さに換算する際に、検出位置（反跳角）ごとに異なった式を適用する必要がある。このことを考慮し、検出位置（反跳角）ごとに反跳粒子のエネルギー（飛行時間）を試料中の水素の深さに換算し、それぞれで求められた水素の深さプロファイルを統合することのできる解析ソフトを開発する。この解析ソフトの開発は、上記の(1)、(2)の作業と平行して進める。

(4) 極薄シリコン酸化膜中の水素の分析

Si(001)表面に極薄シリコン酸化膜を成長させた試料の水素の分析を行う。シリコン酸化膜の厚さは2-5 nm、ドライ酸化、ウェット酸化、パイロ酸化、ラジカル酸化と作製方法の異なるシリコン酸化膜について水素の深さプロファイルを測定する。作製方法によってシリコン酸化膜とシリコン基板の界面近傍の格子ひずみが異なるという実験結果 [K. Nakajima, M. Suzuki, K. Kimura, M. Yamamoto, A. Teramoto, T. Ohmi, T. Hattori, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 2467-2469.] とあわせて議論する。

(5) 極薄 high-k 酸化膜中の水素の分析

Si(001)表面に極薄 high-k 酸化膜を成長させた試料の水素の分析を行う。分析を予定している試料の1つのシリーズは、AL-CVD (atomic-layer chemical vapor deposition) で作製した厚さ3-4 nmのHfO₂膜で、as-depo. のもの、O₂中で低温アニールしたもの、O₂中で高温のアニールをしたものである。この測定によって膜堆積後のアニールと水素の深さプロファイルの関係を調べる。もうひとつ分析を予定している試料のシリーズは、厚さ3-4 nmのLa₂O₃膜である。フッ化水素酸で水素終端したSi(001)基板に室温でLa₂O₃膜を堆積した試料 (as-depo.)、N₂雰囲気中で300°C、500°C、700°CでPDA (post-deposition anneal) を加えた試料を分析し、La₂O₃膜中および基板との界面の水素の深さプロファイルが膜堆積後のアニールによってどのように変化するかを調べる。

4. 研究成果

(1) 表面に厚さ数 nm の酸化膜を成長させたシリコンを試料として、ディレイラインディテクターを用いた飛行時間 ERD 測定を行った。大気中で表面に吸着した水分子や有機物（ハイドロカーボン）に由来すると思われる水素

を検出することができた。期待した通り、ディレイラインディテクターの大きな立体角を生かして、低照射量で水素の信号を観察することができた。

(2) 次のような問題が明らかになった。

① ディテクターを構成するマイクロチャンネルプレート増幅率が増幅率が位置によってかなり異なるために、検出効率も位置によって差があった。

② 現状の入射イオンのパルス化方法・および検出器の設置位置では、得られた水素の深さプロファイル分析における深さ分解能が10 nm程度でしかなく、厚さ数 nm の酸化膜中の水素の深さプロファイルを求めるには十分な深さ分解能が得られなかった。入射イオンのパルス化のためのチョッピングディフレクタの上流側でイオンビームをさらに細く絞ること、チョッピング後のスリット幅をより狭くすることによって、いくらか改善することができたが、数時間におよぶ長時間の測定が必要になった。

(3) 弾性反跳粒子検出法 (ERD) において、反跳水素粒子の収量は、反跳断面積、入射イオン数、標的試料中の水素濃度、検出器の検出効率にそれぞれ比例する。したがって、ERDによる水素プロファイル測定のためには、反跳断面積と検出器の検出効率の積が既知でなければならない。そこで、標準試料として DLC (diamond-like carbon) を用いて、100 keV の He⁺イオンを一定数照射したときの収量を測定することによって、反跳断面積と検出器の検出効率の積を評価した。実験で求められた値は、ラザフォード散乱を仮定して計算した反跳断面積と、検出器のマイクロチャンネルプレート (MCP) が本来もっている検出効率の積と比較すると、約 1/3 でしかなかった。その原因の一つは、おそらく MCP の増幅率のむらによって、検出位置によって検出効率が低下していることか考えられる。

(4) 大型のディレイラインディテクター

(有効径 120 mm) に対応して、検出位置（反跳角）ごとに反跳粒子のエネルギー（飛行時間）を試料中の水素の深さに換算することのできる解析ソフトの開発を行なった。

(5) 極薄シリコン酸化膜や極薄 high-k 酸化膜中の水素の深さプロファイルを分析するという目的に関しては、(2) で述べたように、得られた深さ分解能が 10 nm 程度でしかなかったために、膜中の水素の詳細な分布を明らかにするという目的は達成することができなかった。膜中の水素の含有量（総量）については、表面に吸着していると思われる水分に由来する水素（約 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ）と分離することができなかったため、有効な測定を行なうことができなかった。

(6) 今後の展望に関して

平成 21 年度に入ってからには本研究に関連

した取り組みは中断している。この研究で期待した成果を挙げることができなかった原因は、10 nm程度の深さ分解能しか得られなかったからである。深さ分解能を改善するためには、検出器を試料から遠ざけて反跳イオンの飛行時間を長くすることが解決法の一つであるが、設置スペースなどの問題もあり実施できていない。しかもこの解決法をとると、検出器の立体角が小さくなり大型のディレイラインディテクターを用いる利点が消えてしまう。

そもそも、この研究を開始する動機となったのは、反跳粒子のエネルギー分析に高分解能の磁場型エネルギー分析器を用いた、高分解能弾性反跳粒子検出法（高分解能 ERD）を用いてシリコン酸化膜中を分析したときに、測定が進む間に水素の量が増えてくるという現象が観察されたことである。これは、分析器の立体角(0.4 msr)が小さいために、精度の高い分析を行うためには数 μC ものイオン照射が必要であったため、真空中にわずかに残る水蒸気が膜の表面に供給され、その水素の一部がイオン照射によって膜中に打ち込まれたからだと考えられる。この効果を避けるためには、立体角が大きな検出器（分析器）を用いて少ない照射量で精度のよい測定ができるようにするのが有効であるのは明らかである。

したがって、本研究において、深さ分解能を改善するために、検出器を試料から遠ざけて反跳イオンの飛行時間を長くすることは元々の目的から外れる。

入射イオンのパルス化の時間精度を上げることや、ビームをさらに細く絞ることで、深さ分解能の向上が見込めるが、大幅な効果は望めない。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中嶋 薫 (NAKAJIMA KAORU)
京都大学・工学研究科・助教
研究者番号：80293885

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者