

7. 高誘電体薄膜の蛍光 X線分析

株式会社 研究開発センター 竹村モモ子

momoko.takemura@toshiba.co.jp

高誘電率(high-k)材料は SiO₂ に替わる半導体のゲート絶縁膜として技術開発が進められているが欠陥制御などの観点から酸素の高精度分析が可能になれば重要な評価項目となるはずである。しかし金属元素に比較し薄膜の酸素を高精度に定量することは必ずしも簡単でない。一方、蛍光 X線法は非破壊で広範囲の元素を分析できる方法であり、酸化膜の酸素と金属を精度良く測定することが可能である。

我々は組成や膜厚を変化させて作成した high-k 膜(Hf シリケート膜)を使い、酸素と Hf の定量について検討した。BL16XU の WD - XRF 装置を利用し O K 線は入口多層膜分光素子 RX40、Hf L 線は分光結晶 LiF、Hf M 線は分光結晶 TAP で分光検出した。Hf シリケート膜中酸素の定量では共存する Hf による吸収などの影響が大きく、膜厚数 10nm 以上で無視できなくなるので共存効果補正についても検討した。O K 線ピークとバックグラウンドをそれぞれ 500 秒ずつ測定したときの BL16XU での計数精度は 0.3% であった。即ち酸素量を 0.3% (相対値) の精度で定量することが可能である。酸素の検出下限は 15ng/cm² であったが、これは HfO₂ として膜厚 0.1nm に相当する。実測した酸素の検出下限を絶対重量と比較すると、ラボ XRF が 120ng、BL16XU で 9ng、BL40XU で 360pg であった。

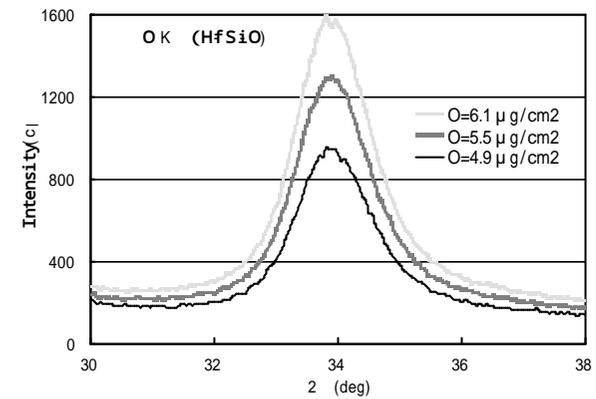


Fig.1 O K spectra for Hf-Si-O

サンビーム研究発表会 2002/9/12

薄膜の蛍光 X線分析

- 1) 高誘電体薄膜定量の試み
- 2) 薄膜中アルゴンの分析

(株)東芝 研究開発センター 竹村モモ子

高誘電体薄膜試料

1) HfO_2 膜 膜厚 100nm

2) Hシリケート膜 膜厚 50nm、 HfO_2 として46モル%、
熱処理なし

3) Hシリケート膜 膜厚 50nm、 HfO_2 として46モル%、
RTO処理 900

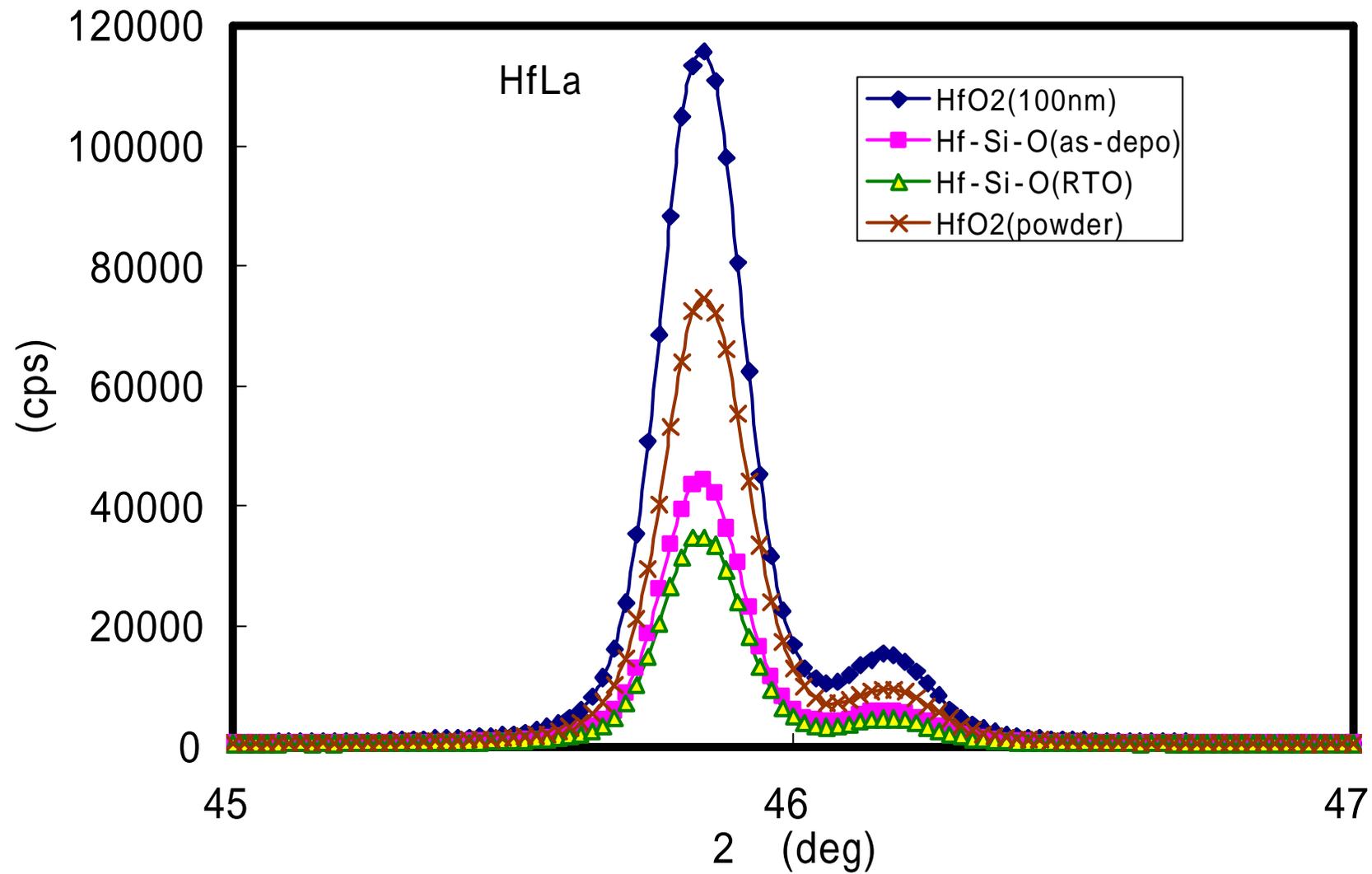
4) HfO_2 粉末 加圧成形ディスク

1) - 3)はスパッタ成膜、基板はSi 4)はトライアルユース試料を借用した。

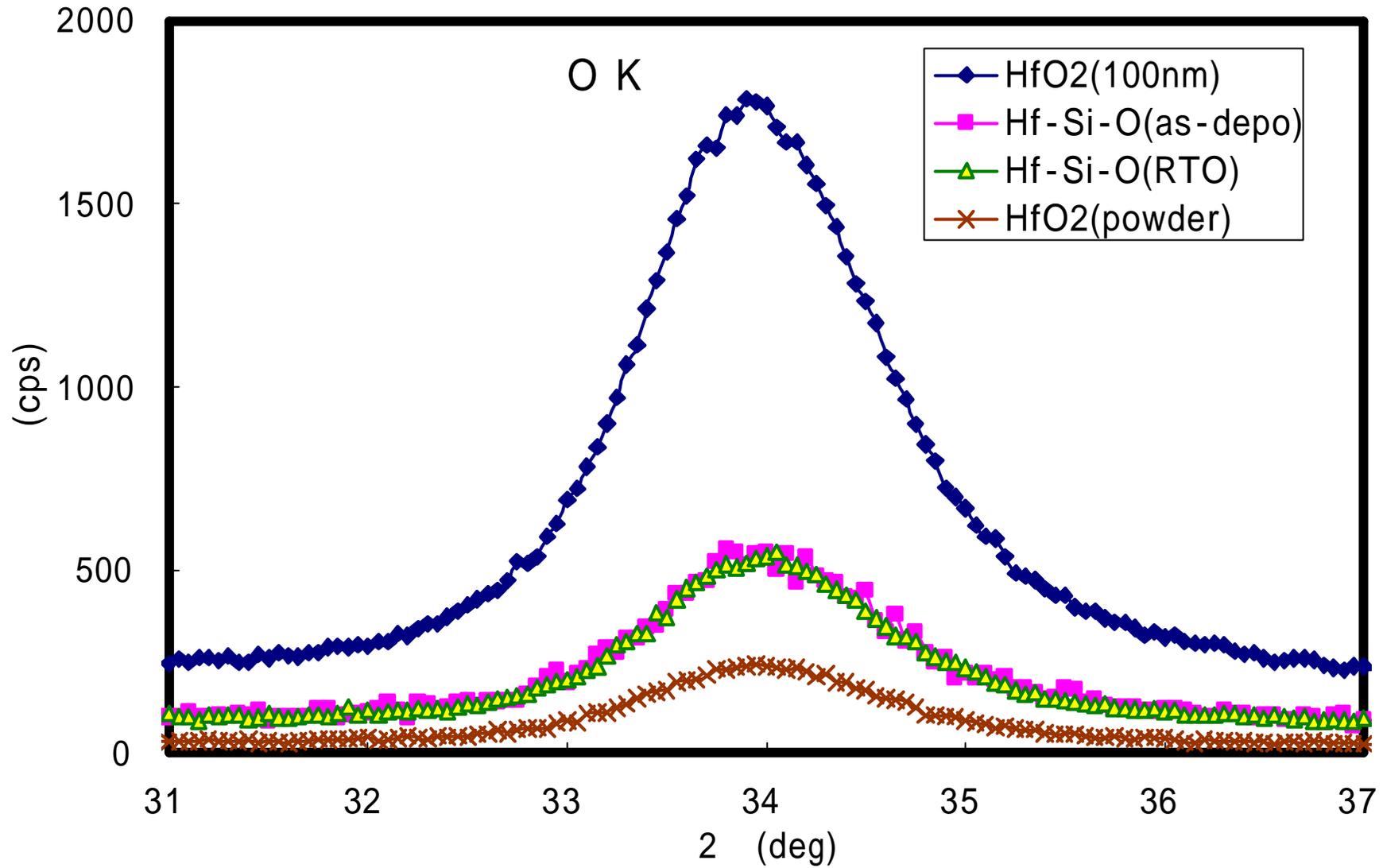
蛍光 X線測定条件

測定線 (E) 項目	O K	Hf L
		0.5249 keV
1次X線エネルギー	10keV	
入射角(視斜角)	0.5度	
ビームサイズ	幅2mm × 高さ0.1mm 試料の照射面積は2mm × 12mm	
分光結晶	RX40 (人工多層膜)	LiF
スリット	3 S	1 S
検出器	PC	SC
走査ステップ	0.05deg	0.02deg
計数時間	1 or 5 sec	1sec
ビームライン	SPring-8	BL16XU

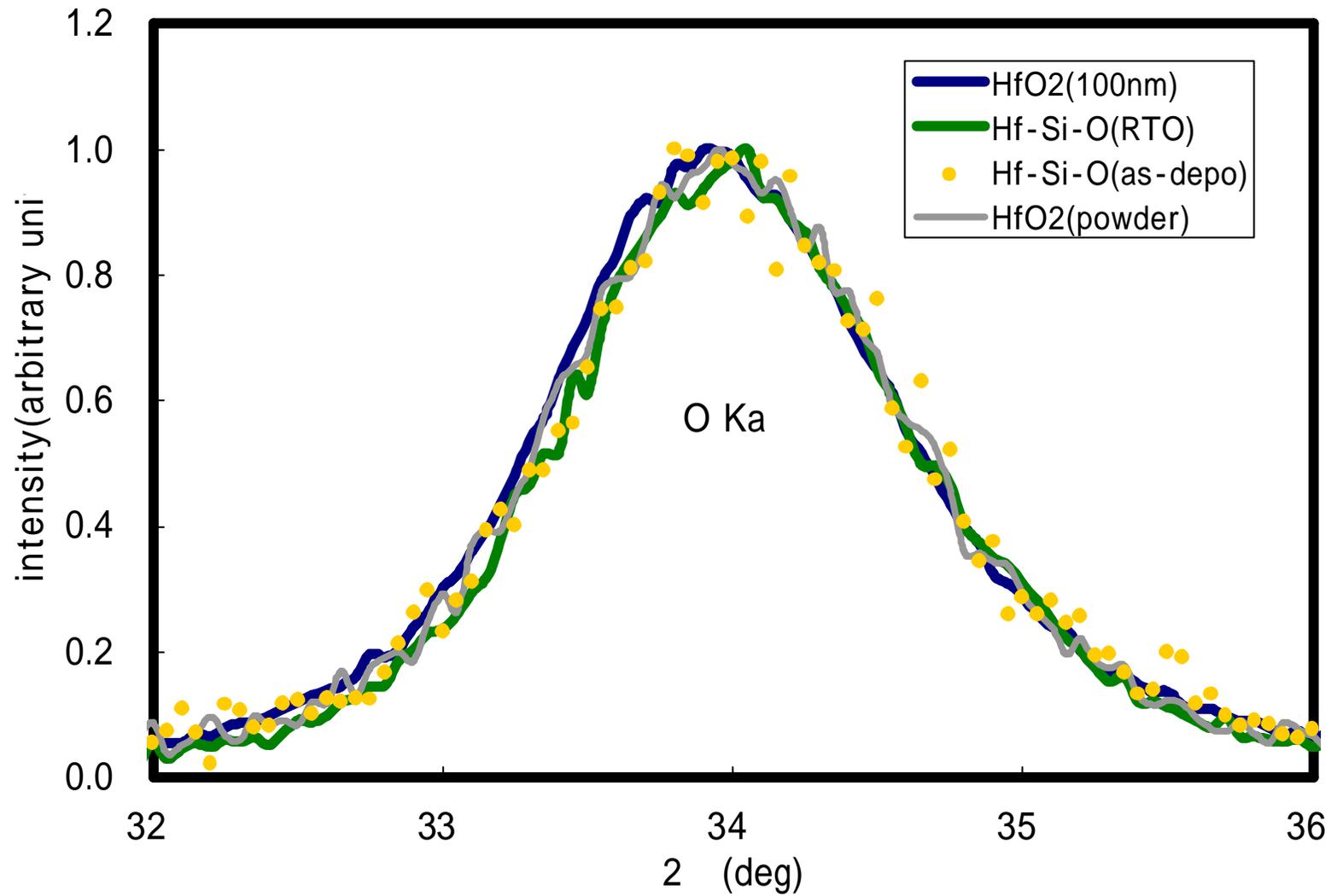
Hf L スペクトル



O K スペクトル

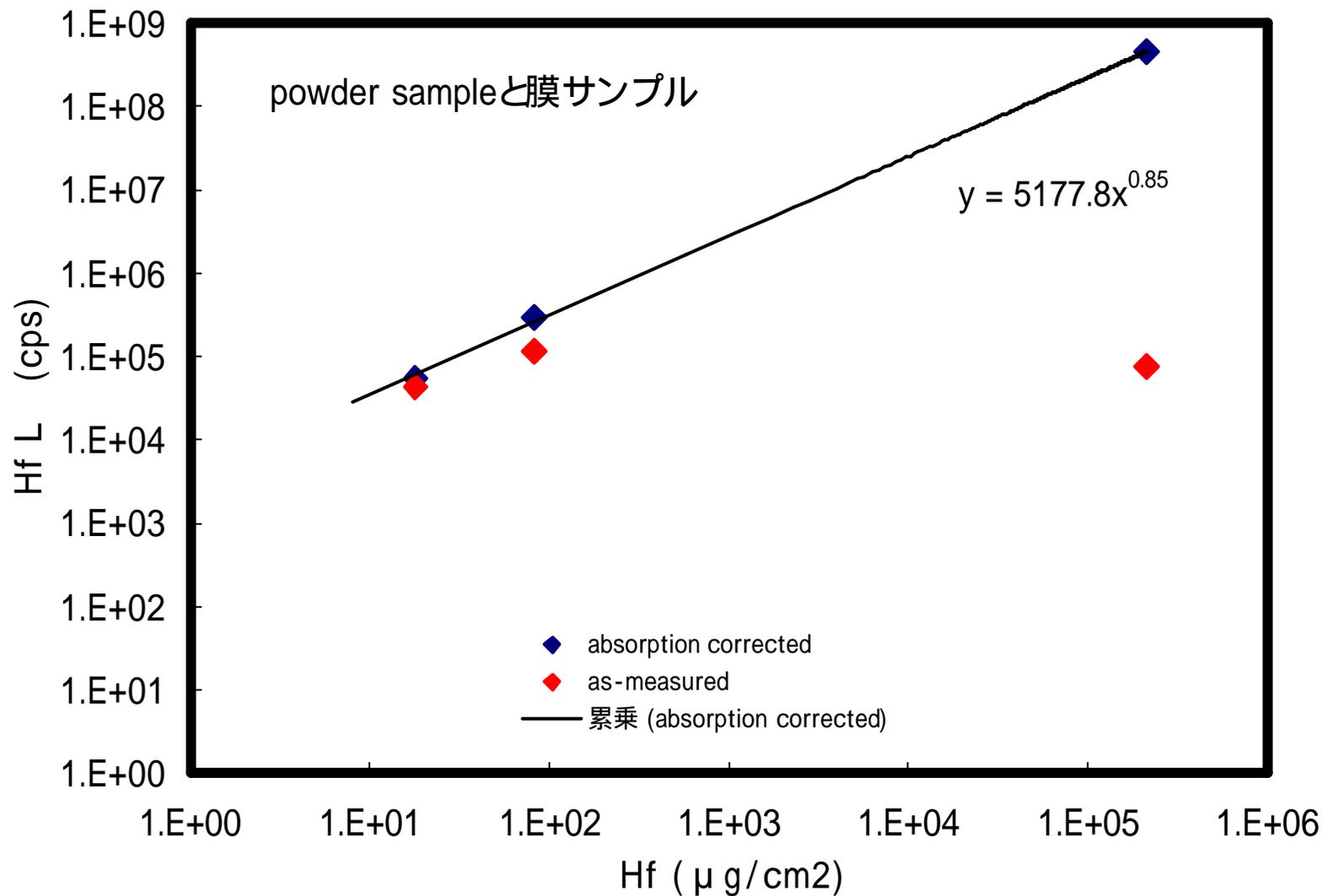


O K スペクトル比較

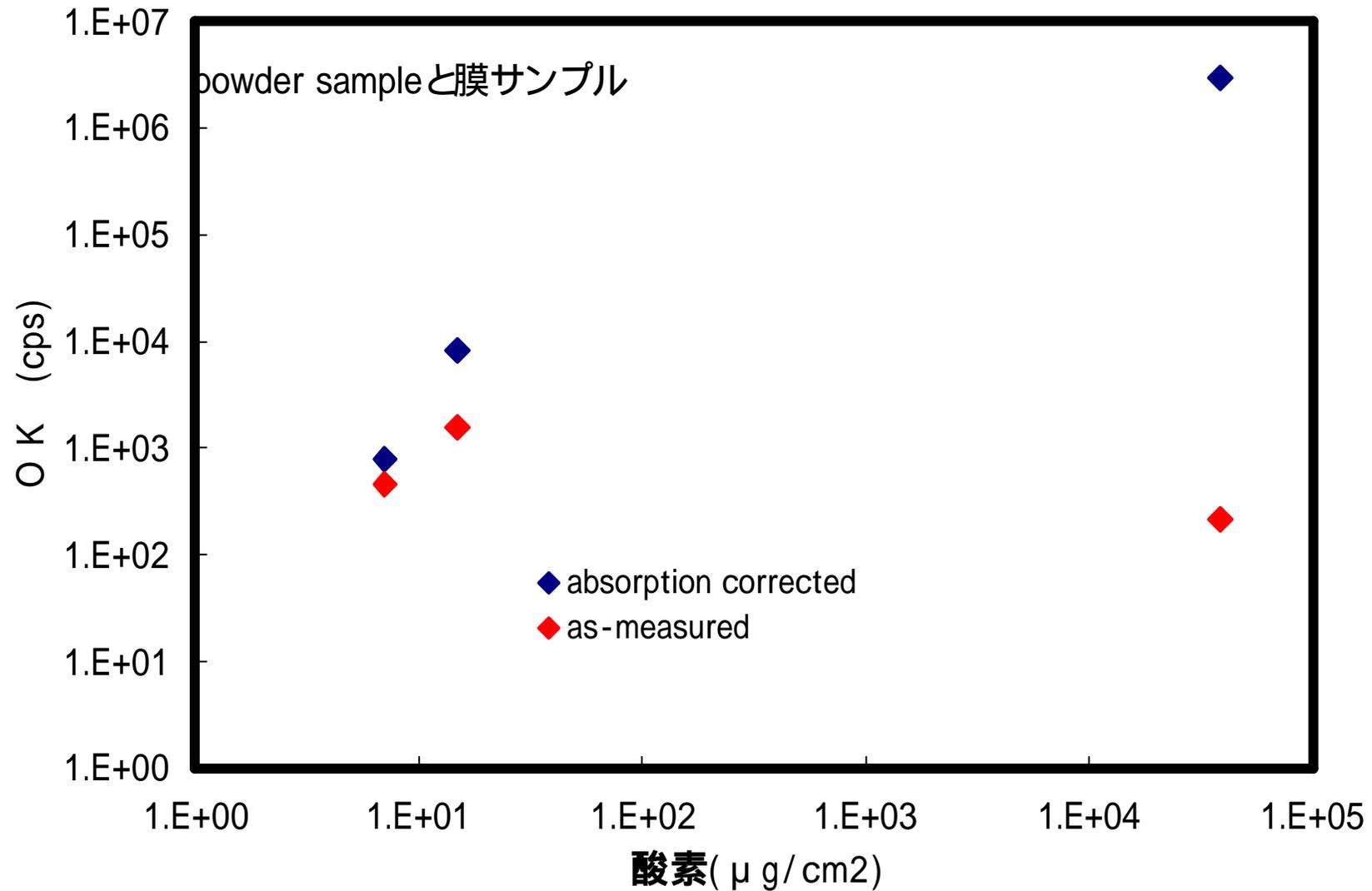


Hf L 線強度とHf量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)の関係

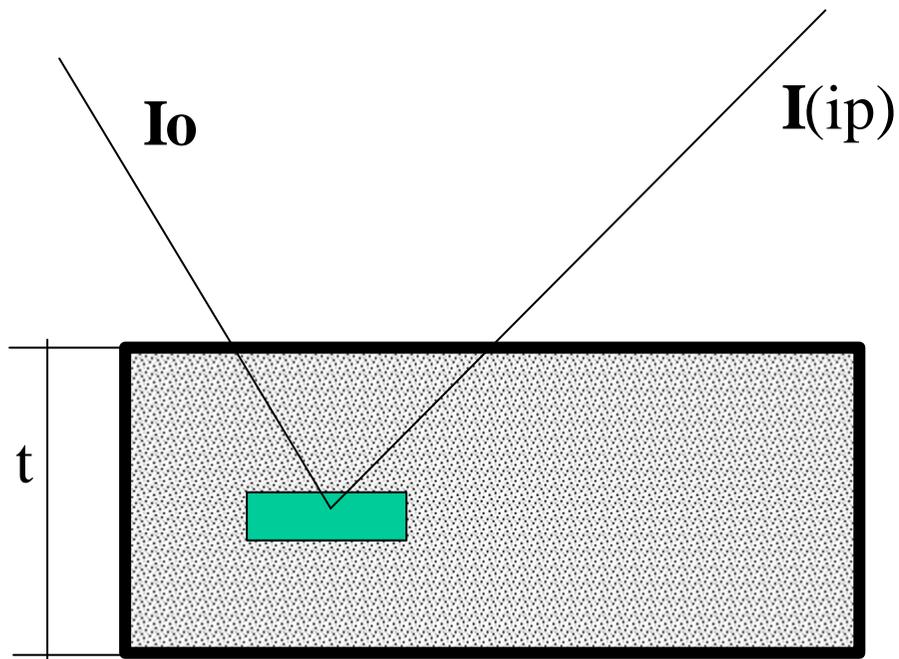
>> powder sampleと薄膜 <<



O K 線強度と酸素量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) の関係
>> powder sample と薄膜 <<

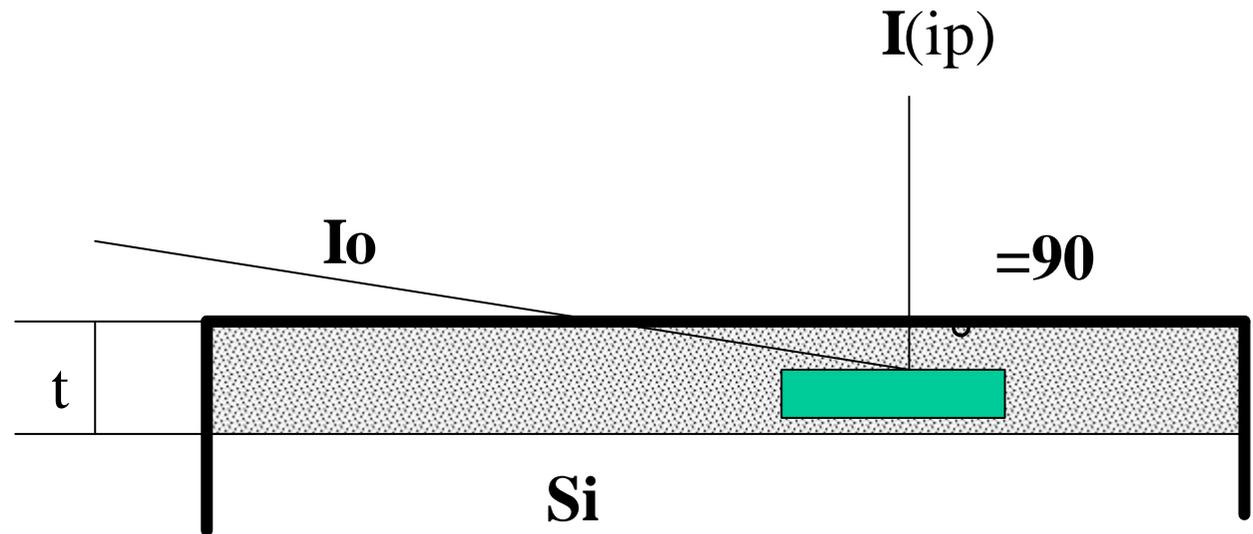


蛍光X線の発生



Matrix effect

This study



共存元素(Matrix)の吸収を考慮した 蛍光X線強度の理論式

共存元素の効果としては吸収と励起がある。吸収効果については以下のように定量的に表現できる。

X線の吸収はランベール-ベアの法則に従い、

$$\text{透過率 } I / I_0 = \exp(-A dt) \quad \dots\dots 1)$$

μ : 質量吸収係数、 d : 密度(g/cm³)、 t : 厚み(cm)

厚さの試料の蛍光X線強度 $I = K W_i dt \{1 - \exp(-A dt)\} / A dt \quad \dots\dots 2)$

K : 入射X線と測定線に固有の定数

$$A = \mu(\gamma) \sin \theta + \mu(ip) / \sin \theta \quad (\text{total absorption coefficient})$$



入射X線の吸収



蛍光X線の吸収

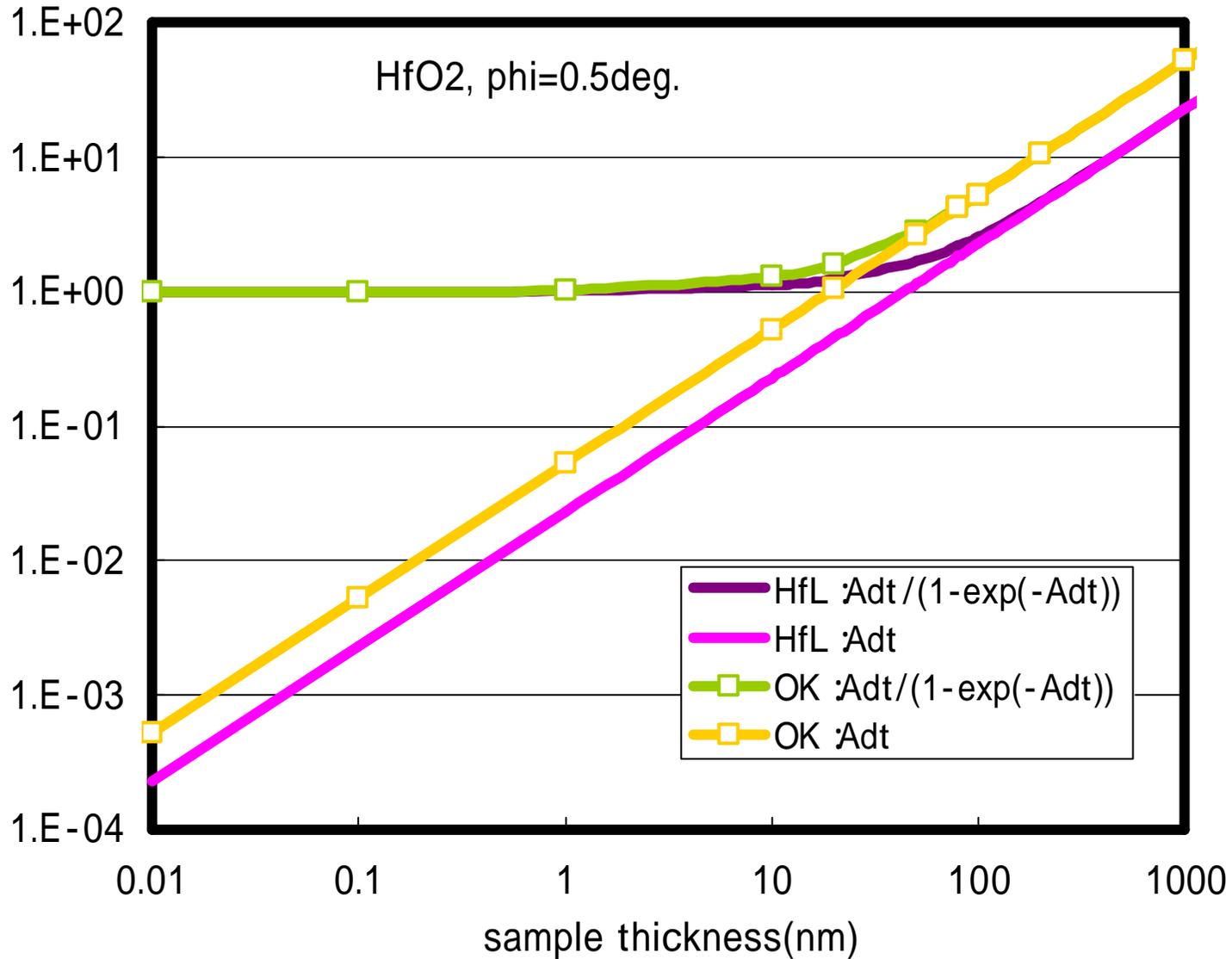
厚さが極小さい場合 (薄膜) は ;

$$I = K W_i d t \quad \dots\dots 3)$$

厚い試料(バルク試料)では、2)式で $t =$

として ; $I = K W_i dt / A dt \quad \dots\dots 4)$

吸収効果の補正係数変化



ファンダメンタルパラメータ法 (FP法)

蛍光X線の理論式から求めた蛍光X線強度(理論強度)と実測強度を対比し、両者の差がなくなるような組成を求めて定量値とする方法。

元々IBMなどで開発されたが、理学が自社装置用に開発したものが広く使われている。

理学が放射光用に改造したソフトがJASRIトライアルユースによりBL16に導入されたのでそれを試用した。

FP Calibration for O K

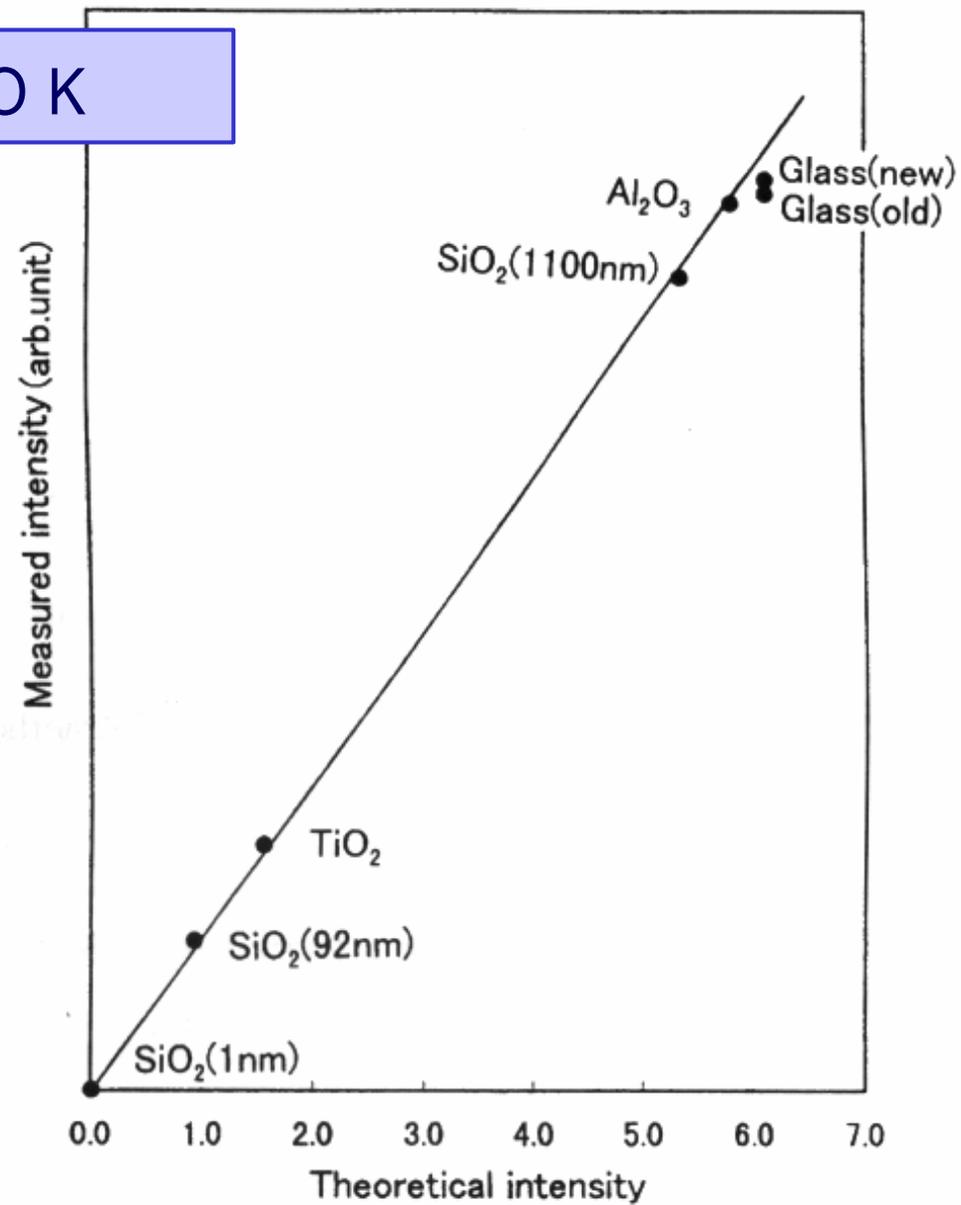
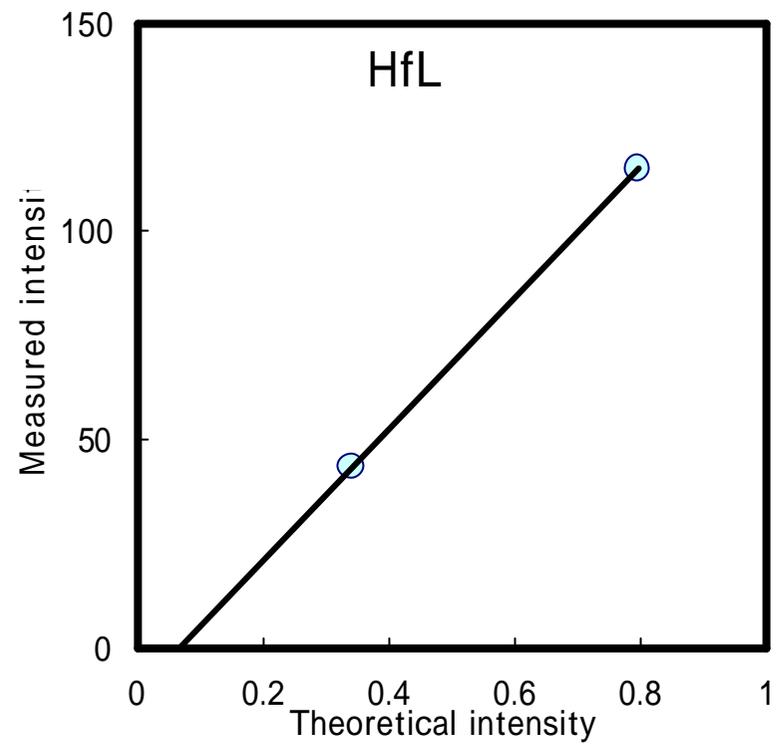
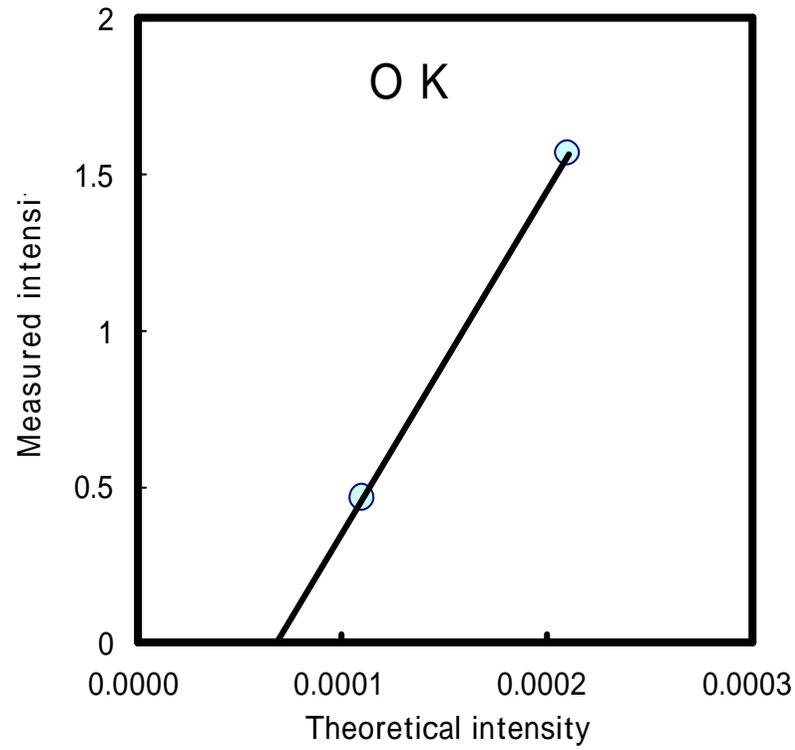


Fig. 7 A plot of measured intensity versus theoretical intensity calculated by FP program for O K α of various samples

FP Calibration for O K and Hf L

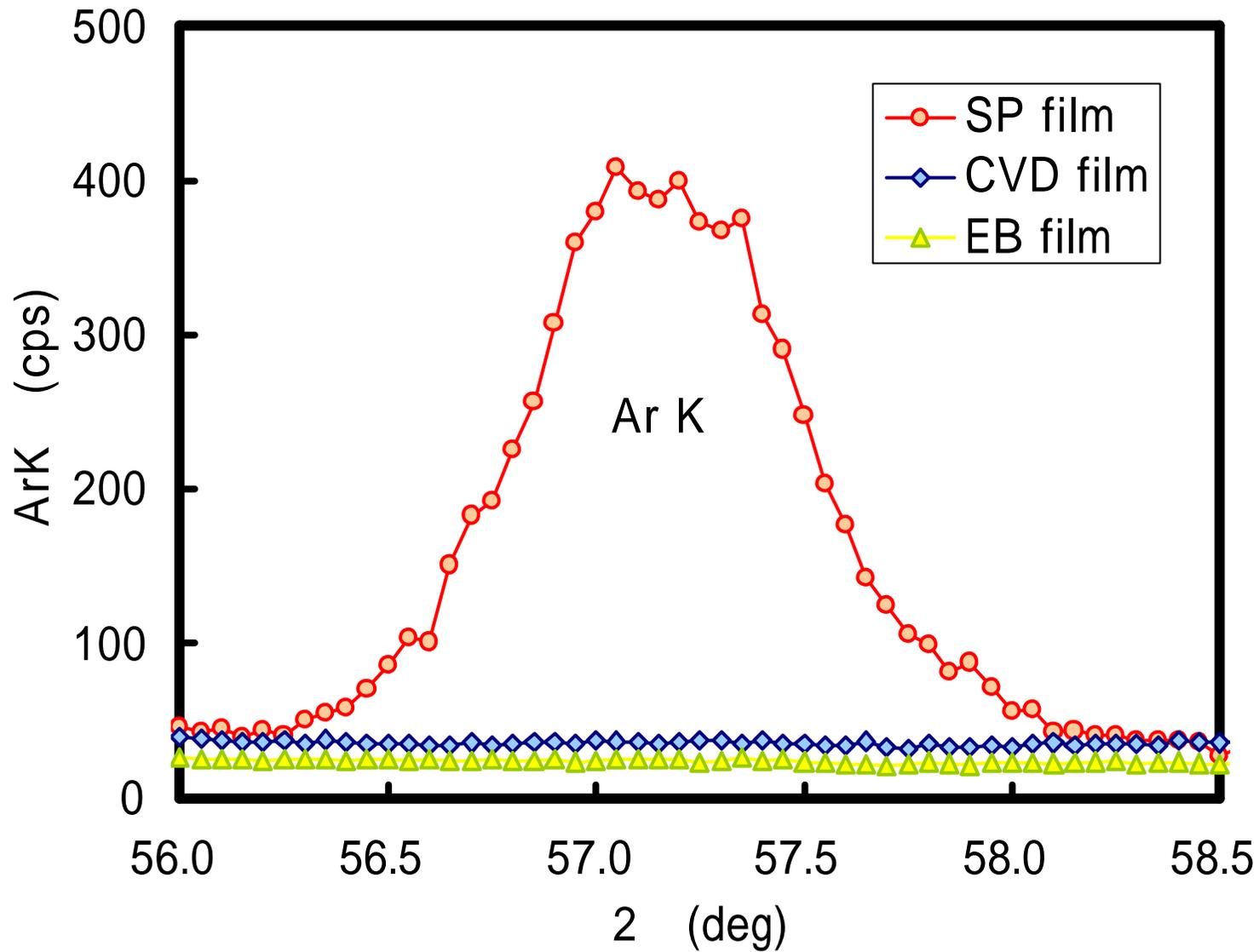


A 薄膜中のアルゴン分析

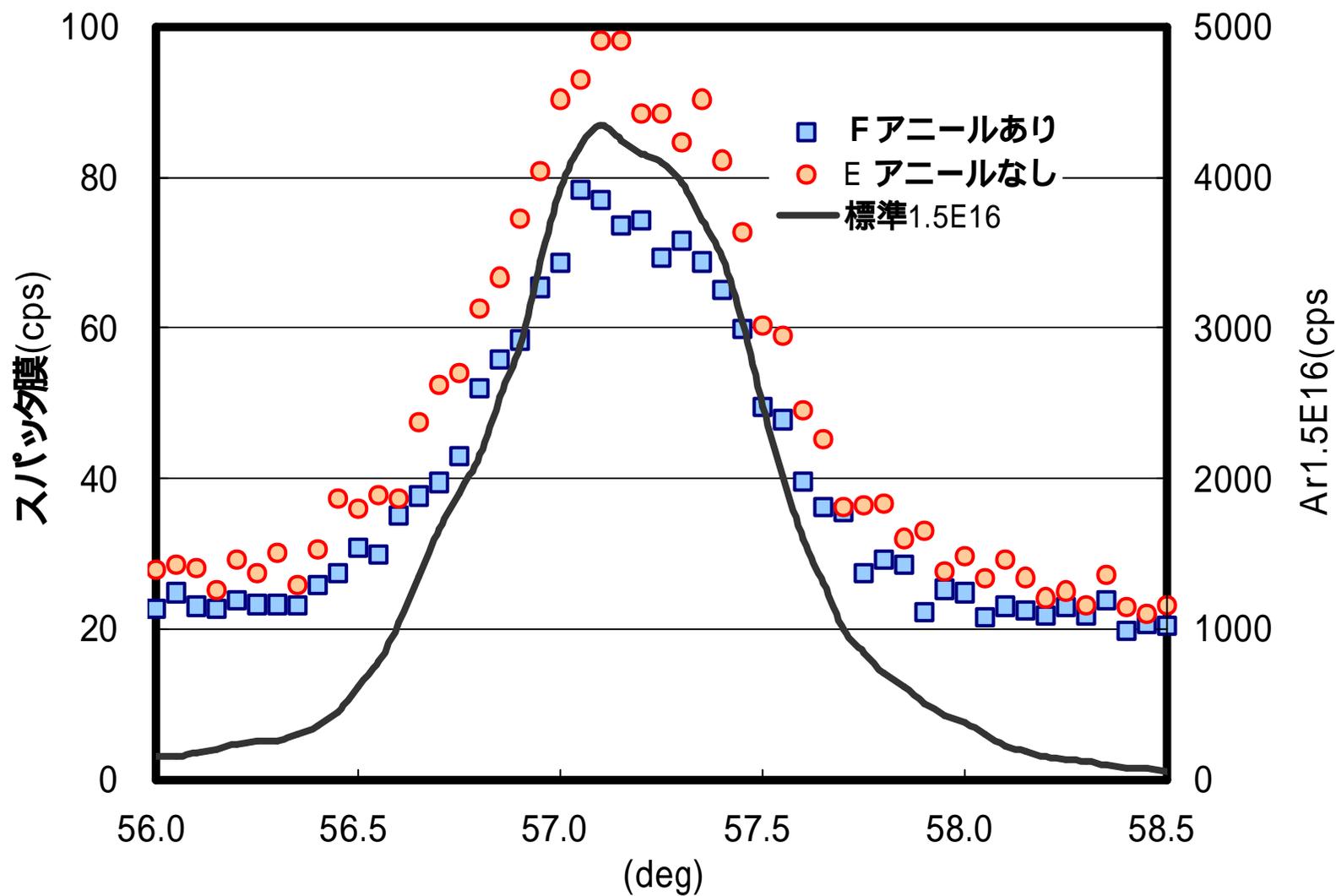
A 薄膜中アルゴンを放射光蛍光X線により分析した。

スパッタ膜 (厚み300nm) から $3 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ($3 \times 10^{14}/\text{cm}^2$) のArが検出され、アニール(400)により2割程度減少することがわかった。

各種アルミ薄膜中Arの蛍光X線測定



Alスパッタ膜中Arのアニールによる変化



固体中アルゴンの検出下限比較

sample: Ar 3E16/cm ²			
equipment, con	ArKa net intensity	L.D.L (atoms/cm ²)	conditions
SP8 BL16XU WDX-XRF	8600	1.1E+13	40sec counting, 2x5mm ² (10mm ²), 10keV
Lab.(RDC) WDX-XRF	175	2.6E+14	40sec counting, d25(491mm ²), Rh target
Lab.(RDC) EPMA	5300	6.8E+13	40sec counting, PET, 15keV, 0.2uA
Lab.(RDC) RBS		~ 5E+14	

薄膜の蛍光 X線分析まとめ

1)高誘電体薄膜定量

ハフニウム系高誘電体酸化膜のハフニウムと酸素の蛍光X線について、吸収補正、FP法キャリブレーションなどを試みた。十分な補正に至らず検討を継続中である。

2)薄膜中アルゴンの分析

アルミ薄膜にスパッタ成膜の際混入したアルゴンをイオン注入標準を使って定量した。アルゴンはアニールにより減少するが大部分が残留することが判明した。