

ハフニウムシリケート薄膜の Hf-L 吸収端における蛍光X線分光分析

X-ray emission study on HfSiO_x thin films
excited around Hf-L edge.

2005年 9月 5日

三菱電機(株) 先端総研
上原 康

		2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2012	
Technology node (nm)	開発	65		45							
	量産		90		65				45		
EOT (nm)		2.2	2.1	2.1	1.9	1.6	1.5	1.4	1.3	1.2	
Gate Dielectric	開発	Hf-based					La-based				
	量産	SiON			Hf-based				La-based		

(ITRS 2003より抜粋)

HfO₂薄膜・・・次世代ゲート絶縁膜の第一候補材料

・現行SiO₂膜に比べて約7倍の比誘電率 (SiO₂:3.9 , HfO₂:25)

・Si基板との反応性が比較的小さい

問題点: 約700 で結晶化 凹凸ノリーク電流の増大

Si添加により結晶化温度が上がる事が知られているが, Si添加状態での局所構造はよく分かっていない。

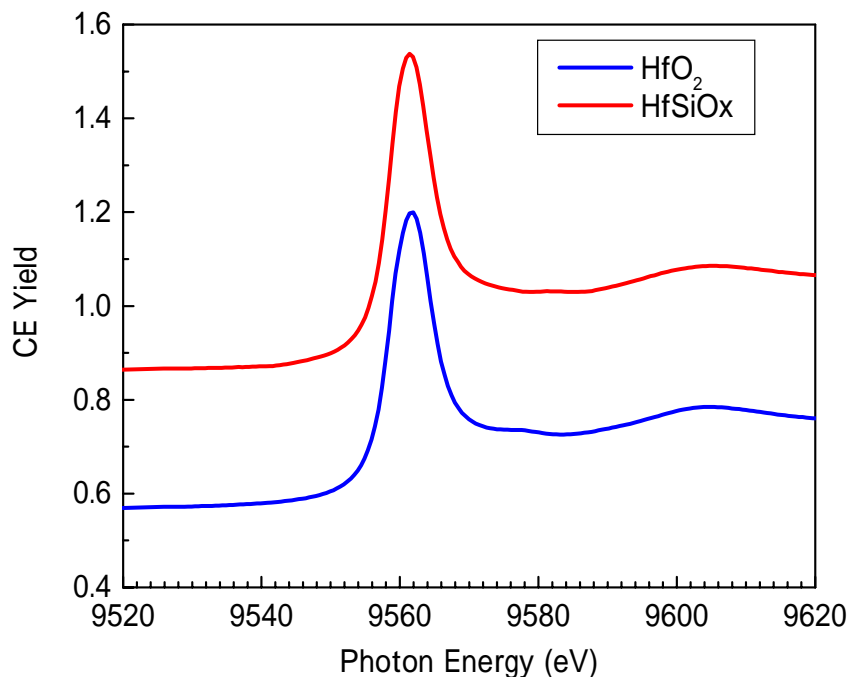
XAFSによるHf (Si)O_x薄膜のHf原子周りの解析

Si添加により,

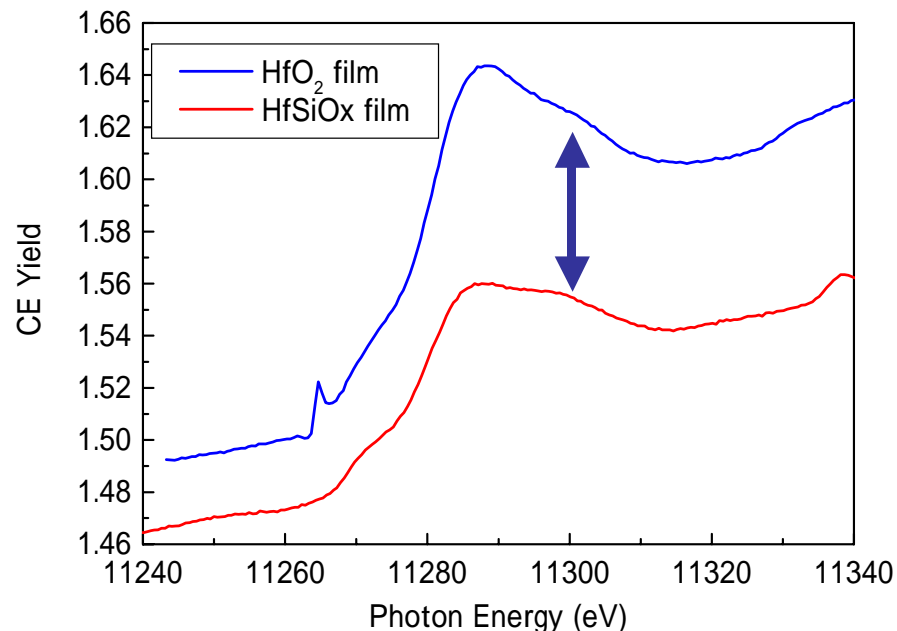
- ・酸素の配位数がやや減少
- ・Hf-L 吸収端XANESに変化なし
- ・**Hf-L 吸収端で高エネルギー側での吸収増大**

(信学技報SDM2003-71)

(転換電子収量法)



Hf-L 吸収端

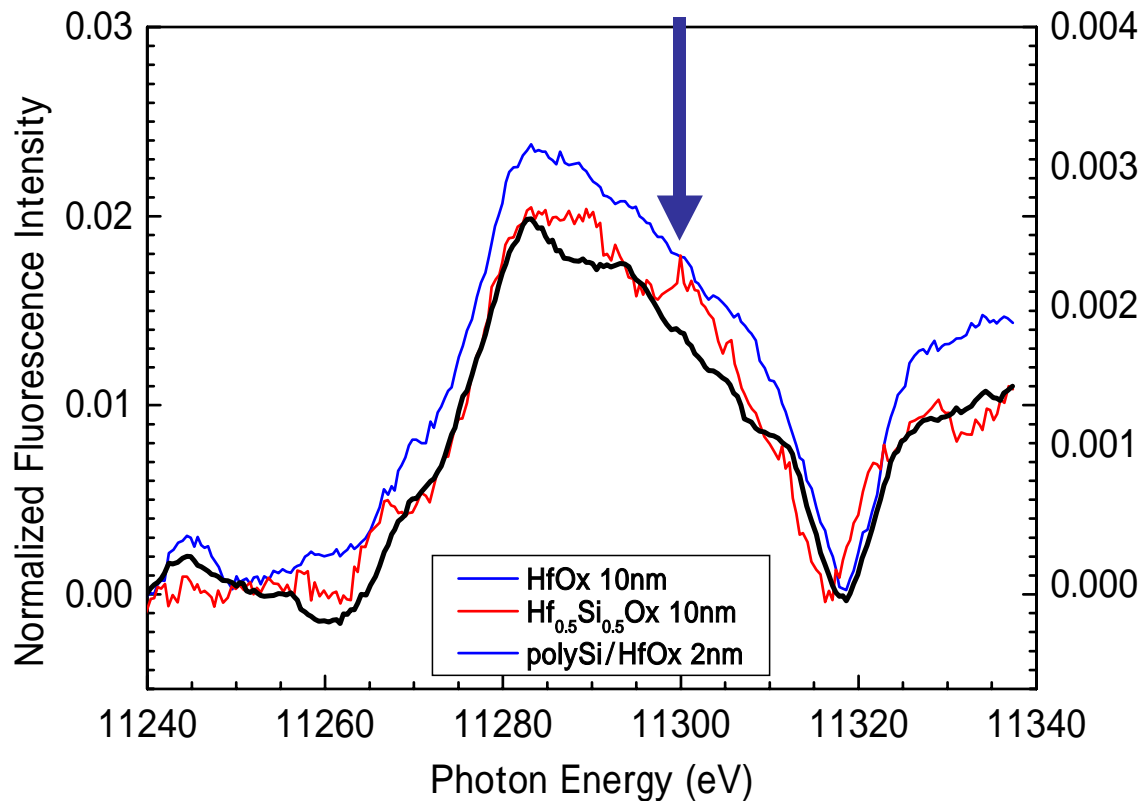


Hf-L 吸収端

Hf-L 吸収端では
両者に有意差なし

HfSiOxは約11300eVに肩構造有り
Hf原子周りの対称性変化による？
シリケート化有無の判定が可能

(蛍光収量法)



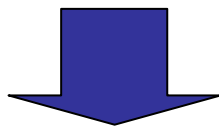
polySi電極下薄膜
(各点120sec.測定,
全測定時間 = 6.7hr)
は肩構造なし

HfSiOxの高エネルギー肩構造は, 検出法に関係なし
蛍光法の適用により, 埋もれた界面の情報検出も可能

XAFSによるHf(Si)O_x薄膜のHf原子周りの解析

Si添加により,

- ・酸素の配位数がやや減少
- ・Hf-L 吸収端XANESに変化なし
- ・**Hf-L 吸収端で高エネルギー側での吸収増大**



埋もれた界面の評価にも有力な蛍光X線解析で,
Hf-L 吸収端近傍でのスペクトルに, Si添加の影響が
見られるか?

試料： Hf(Si)O_x/Si

- ・成膜法 : MOCVD
- ・膜厚 : 約 10 nm (X線反射率により確認)
- ・Si含有量 : Hf/Si = 1/1 (RBS法により確認)

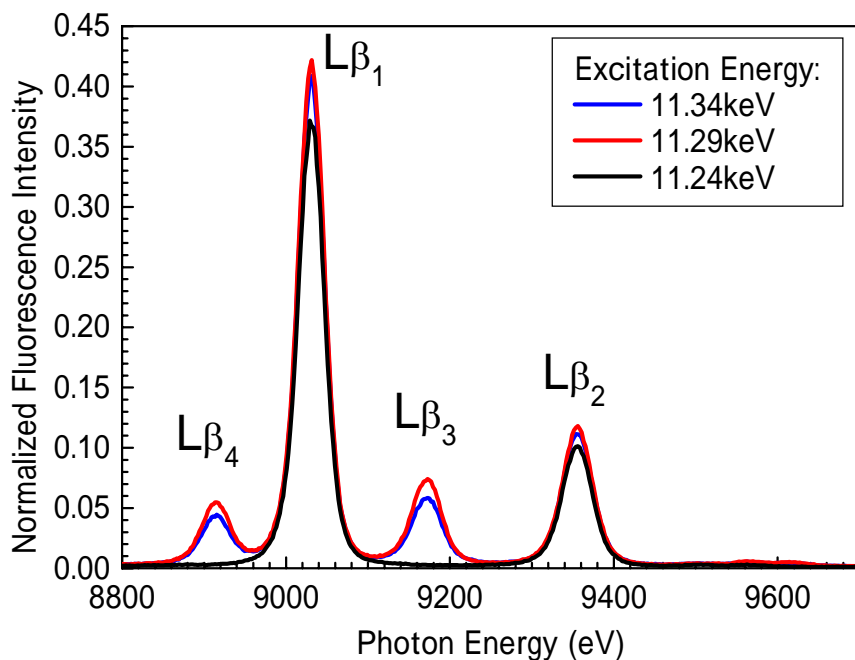
測定： SPring-8 BL16XU (産業用専用BL) 利用

- ・光源 : 標準型真空封止アンジュレータ
- ・単色化 : Si(111) 2結晶分光器
- ・高次光除去 : Rh コートミラー (入射角 = 5 mrad)
- ・測定 : 波長分散型装置による蛍光X線スペクトル測定

入射光モニタ = 17cm 電離箱, N₂100%

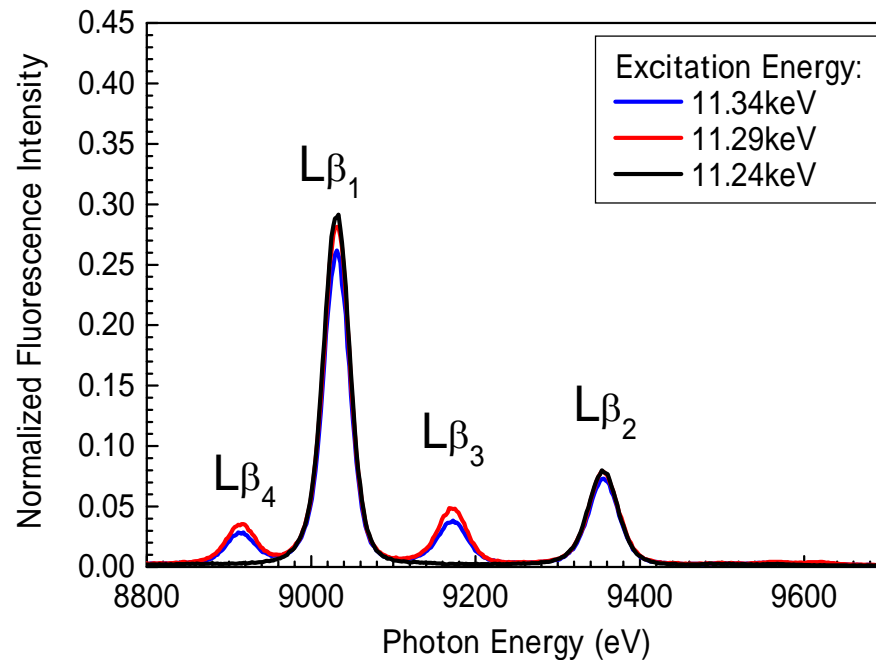
分光器 = RIGAKU 3100 type (分光結晶 = LiF(200), 検出器 = NaI)





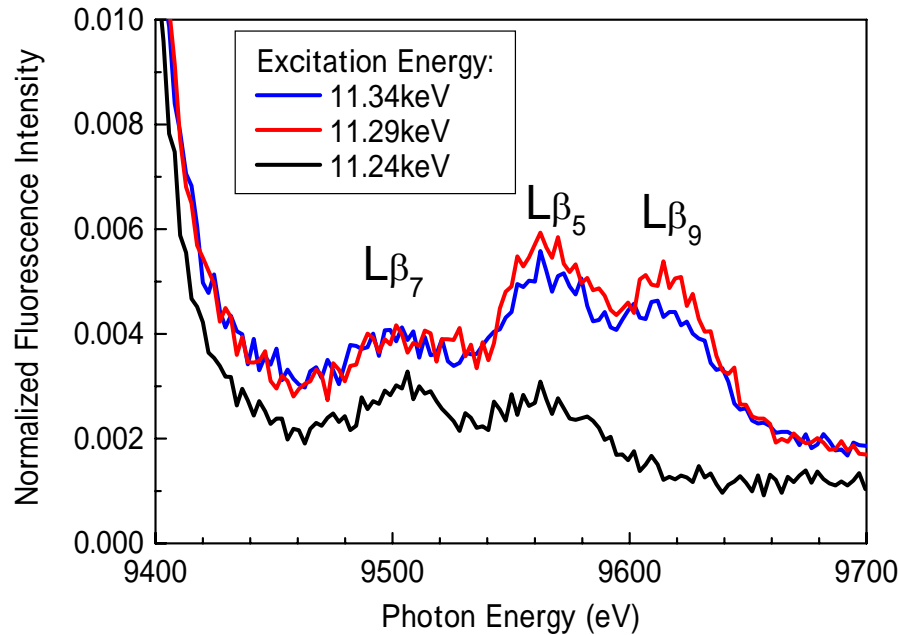
HfOx

L β_4 :	M	L
L β_1 :	M	L
L β_3 :	M	L
L β_2 :	N	L



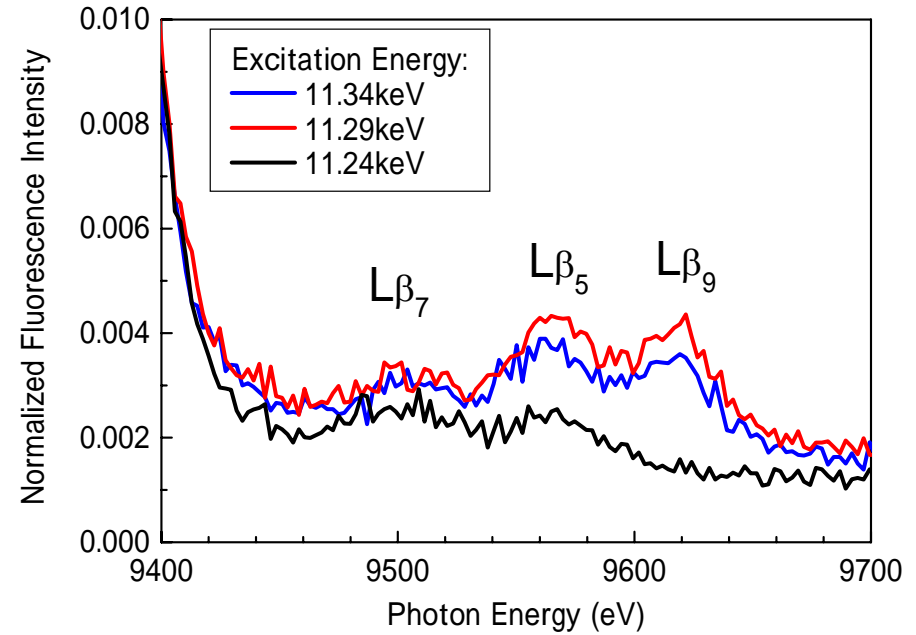
HfSiOx

Hf-L 軌道の励起に対応したピーク(L β_3 , L β_4)も含め, エネルギー位置やピーク強度比に, Si添加有無による有意差は認められない。



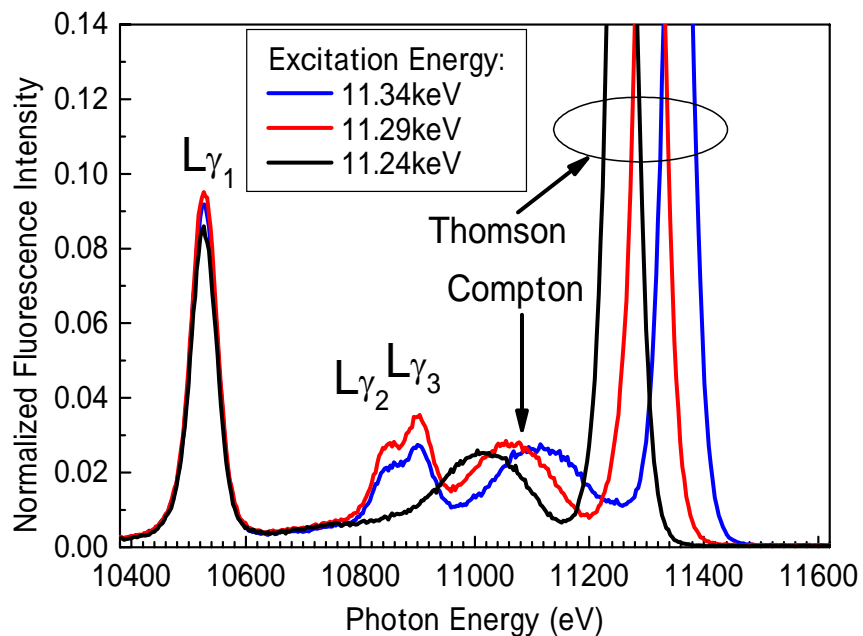
HfOx

L β_7 :	O	L
L β_5 :	O	L
L β_9 :	M	L



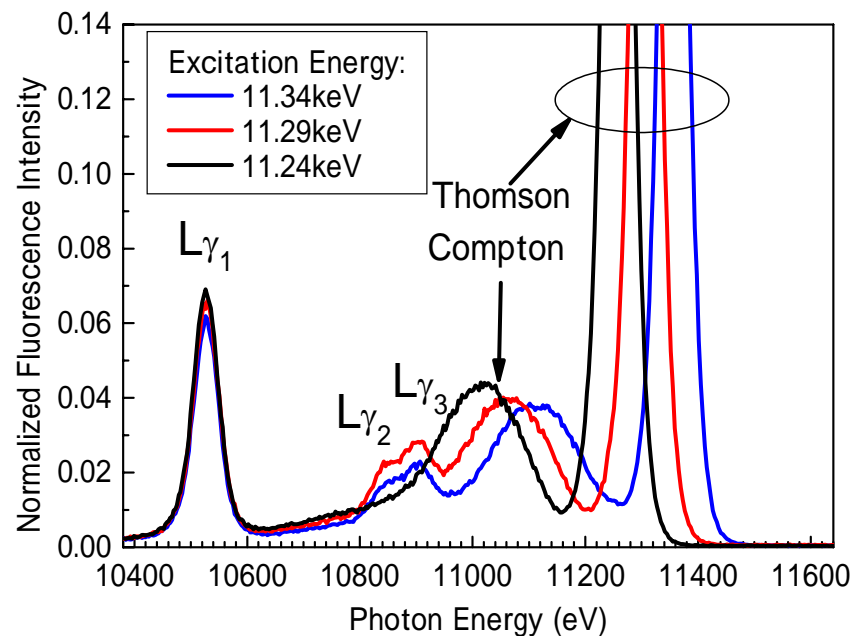
HfSiOx

L β_5 ピークとHf-L に起因したL β_9 ピークの強度比は、
HfOxとHfSiOxで異なる



HfOx

L γ_1 :	N	L
L γ_2 :	N	L
L γ_3 :	N	L



HfSiOx

HfSiOxのみに強い吸収近傍(11.3keV)での特異な振る舞いは見られなかったが、Hf-L 軌道の励起に対応したピーク(L γ_2 , L γ_3)のピーク強度比やCompton散乱強度に有意差が見られる。

HfO $_x$				Line	HfSiO $_x$			
E $_0$ = 11290 eV		E $_0$ = 11340 eV			E $_0$ = 11290 eV		E $_0$ = 11340 eV	
E(eV)	Int.	E(eV)	Int.		E(eV)	Int.	E(eV)	Int.
10527	0.1004	10527	0.0966	Hf-L γ 1	10527	0.0679	10527	0.0630
10843	0.0178	10844	0.0138	Hf-L γ 2	10841	0.0102	10840	0.0075
10902	0.0273	10902	0.0206	Hf-L γ 3	10905	0.0190	10903	0.0150
11058	0.0267	11101	0.0263	Compton	11059	0.0390	11102	0.0385
11306	0.2732	11355	0.2578	Thomson	11306	0.3289	11356	0.3075
	0.266		0.273	C/ L γ 1		0.574		0.612
	0.660		0.672	Lγ2 / Lγ3		0.536		0.501

いずれの励起エネルギーにおいても, HfSiO $_x$ の方が

- ・Compton散乱が強い
- ・L γ 3線に対するL γ 2線の強度が弱い

蛍光X線に見られるHfO_xとHfSiO_xの違いの原因:

- (1) $L\beta_5/L\beta_9$ ピーク強度比・・・ $L\beta_5$ のすぐ低エネルギー側に
Hf-L 吸収端あり Hfによる自己吸収度合いの違い
- (2) Compton散乱強度・・・膜の絶対密度の違いを反映し、
Si添加に伴う密度低下によるものと考えられる。
- (3) $L\gamma_2/L\gamma_3$ ピーク強度比・・・明確な理由付けできず
Si添加に伴うHf周りの対称性の変化に伴うものか？

- ・高輝度SR光励起により, 10nmレベルの膜厚でもHfO_x薄膜についてHf-L系列の微弱な発光も検出可能である。
- ・Hf- $L\beta_5/L\beta_9$ 強度比は, HfO_xよりもHfSiO_xの方が大きい。これは, $L\beta_5$ のすぐ低エネルギー側にHf-L 吸収端があることによる自己吸収度合いの違いによると考えられる。
- ・Hf-L1吸収端近傍での励起によるCompton散乱の強度は, HfO_xよりもHfSiO_xの方が大きい。これは, Si添加に伴う密度低下によるものと考えられる。
- ・Hf- $L\gamma_2/L\gamma_3$ 強度比は, HfO_xよりもHfSiO_xの方が小さい。この理由は不明であるが, Si添加に伴うHf原子周りの対称性変化と関係がある可能性が考えられる。