

半導体 high-k 絶縁膜用酸化アルミニウム薄膜の Al K-XAFS による構造解析

竹村モモ子¹⁾、山崎英之¹⁾、奈良明子¹⁾、安福秀幸²⁾、吉川英樹²⁾、福島 整²⁾

Momoko TAKEMURA, Hideki YAMAZAKI, Akiko NARA, Hideyuki YASUFUKU,

Hideki YOSHIKAWA and Sei FUKUSHIMA

¹⁾ (株)東芝 研究開発センター, ²⁾ 物質・材料研究機構 物質研究所 はりまオフィス

¹⁾ Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation

²⁾ Harima Office, Advanced Materials Laboratory, NIMS

半導体ゲート絶縁膜用として研究中の Al₂O₃ 膜(t10nm)と HfAlO 膜(t30nm)のアニール条件や組成による構造変化評価を目的として Al K-XAFS 測定を行った。BL15XU で YB66 を分光結晶として試料電流による全電子収量検出で良好な吸収スペクトルを得ることが出来た。市販 α 、 γ 、 θ -Al₂O₃ 粉末についても試料電流測定を行い比較した。As-depo の非晶質 Al₂O₃ はアニールにより結晶化し θ または γ Al₂O₃ に近い構造となることが判った。また HfAlO 膜は 900°C アニールでも結晶化しないこと、Hf30at%の膜は as-depo Al₂O₃ 膜と似た構造の非晶質膜であるが Hf70at%では異なる構造の非晶質膜が形成されることなどが判った。今後 EXAFS 解析によりさらに詳細解析を行なう予定である。

Al oxide film and aluminate films are candidates for use as a high-k semiconductor gate oxide film (such films are usually used in the amorphous state). We performed Al K-XAFS measurements using YB66 (400) monochromator crystals at BL15XU /SPring-8 for as-deposited Al₂O₃ film, annealed Al₂O₃ film, annealed HfAlO films, and standard Al₂O₃ crystal powders. The quality of obtained absorption spectra is very good. The local structure of amorphous Hf-Al-O film was revealed to change according to the Hf content.

背景

半導体デバイスの微細化に伴いこれまで SiO₂ が使われていたゲート酸化膜に高誘電体材料(半導体分野で high-k 材料とも呼ばれている)を使う必要が生じ現在その研究開発が盛んに行われている。high-k 材料としては、Hf、Zr、La 等々の酸化物やシリケートと共に酸化 Al や Hf アルミネートなど Al 系薄膜

も有力な候補の一つである。ゲート酸化膜は均質な非晶質膜が望ましいとされているが酸化膜形成後の熱処理プロセスによる相分離や結晶化が問題となることが多い。これらの現象解析に XAFS 解析が有力な手法であるが酸化 Al 薄膜に関しては、Al K 吸収端エネルギー 1559 eV 付近は従来分光結晶が限られ XAFS 測定がやりにくい領域であった。しか

し昨年 SPring-8BL15XU の 2 結晶单色器に YB66 が装備され順調に立ち上がり Al K-XAFS の測定領域 1.5-1.8keV でエネルギー分解能(FWHM)0.3-0.4eV が得られている。

そこで我々は酸化 Al 薄膜のアニールによる構造変化と HfAlO 膜の Hf 量による構造変化の評価を目的として Al K-XAFS 測定・解析を行なった。

実験

評価試料を表 1 に示す。成膜法は ALD(Atomic Layer deposition)である。標準として市販の α 、 γ 、 θ -Al₂O₃ 粉末も測定した。実験は BL15XU の第 1 ハッチで行ない、試料は銅の試料ホルダーに貼付し試料電流による全電子収量法で吸収スペクトルを測定した。粉末試料もカーボン導電テープに付着させ試料電流を測定した。エネルギー校正のため Al 金属箔も全電子収量法で測定した。

表 1 試料

試料番号	組成	膜厚(nm)	条件(アニール・組成)
A-1	Al ₂ O ₃	10	As-depo
A-2	Al ₂ O ₃	10	850°C 窒素中アニール
B-1	HfAlO	30	Hf 30at% 注 900 °C アニール
B-2	HfAlO	30	Hf 70at% 注

(注 : Hf/(Hf+Al)=30 or 70 atomic %)

結果と考察

測定結果の一部を図 1～3 に示す。図 1 には標準試料 3 種と金属 Al、および試料 A-2(アニールした酸化 Al 薄膜)のスペクトルを重ね書きした。金属 Al の吸収端の変曲点を Al Kedge(1559eV)とし横軸 E-Eo=0 と表示し

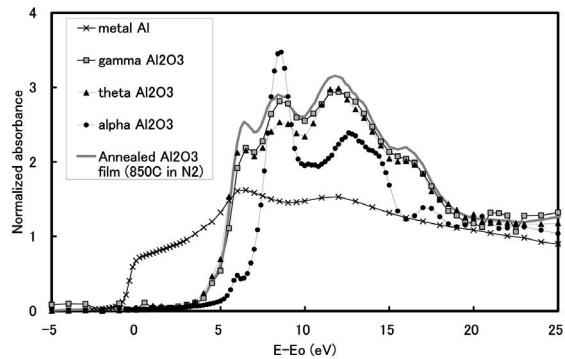


図 1 標準酸化 Al と酸化 Al 膜の吸収スペクトル

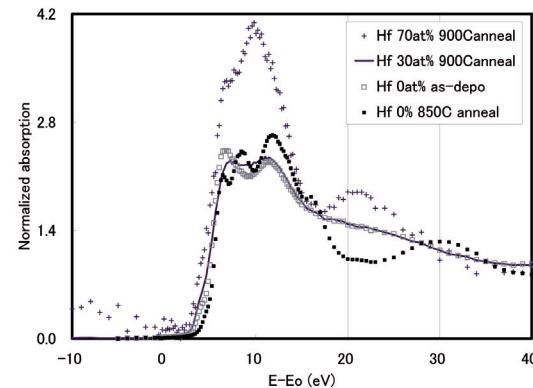


図 2 HfAlO 膜と酸化 Al 膜の吸収スペクトル

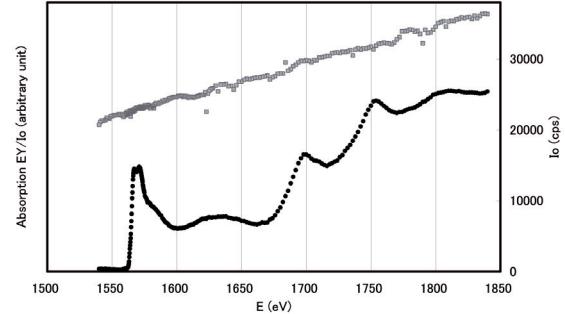


図 3 HfAlO 膜の吸収スペクトル
(Hf M 吸収端が観察されている。)

た。E-Eo=40eV で規格化した。酸化 Al では Al の電気陰性度が大きくなるに連れ吸収端が高エネルギーにシフトすることが知られ α -Al₂O₃(標準)のホワイトピークは 6 配位の Al に特徴的なものである[2]。吸収端の裾 6eV 付近の小さなピークは文献[3]で計算された禁制遷移吸収が観察されたと思われる。アニールされた酸化 Al 膜は結晶化しており γ または θ -Al₂O₃ と思われるが XANES では

両者の区別は不明瞭であった。今後 EXAFS 解析により詳細な解析を行なう予定である。

図 2 は表 1 の 4 種の膜のスペクトルを比較した。Hf 0 % と表示した試料は酸化 Al 膜である。図 2 のスペクトルは $E-E_0 = 35$ eV で規格化した。信号強度の絶対値としては Hf70% 試料のエッジジャンプは Hf30% の 1/4 程度と弱いがこれは Al 濃度差だけによるのではなく Hf70% の方がよりランダムな構造であるためと思われる。Hf 70 % の HfAlO 膜は他の 3 種の膜と異なるスペクトルを示し Al 周りの局所構造がかなり異なると推測され、Hf が主成分になることにより HfO_2 に近い構造になっている可能性がある。Hf 30 % の HfAlO 膜とアニールなしの酸化 Al 膜はスペクトルがよく似ており近い構造の非晶質と思われる。

図 3 に HfAlO (Hf 30 at%) 膜の全エネルギー範囲の吸収スペクトルを示す。1700eV 付近と 1750eV 付近のピークは、Hf M₅ (3d_{5/2}) と、Hf M₄ (3d_{3/2}) (テーブル値はそれぞれ 1662eV、1716eV) と思われる。このため全電子収量法での HfAlO の Al K-EXAFS 解析は難しい。AES 収量検出や SSD による蛍光収量検出が必要である。しかし Al については K 吸収端の XANES に構造情報が顕著に現れるので全電子収量検出でも今後適切な標準データとの対比およびシミュレーションにより有効な構造解析が可能と思われる。

まとめ

YB₆₆結晶を分光に用いて膜厚 10nm の薄膜について良好な Al K-XAFS スペクトルを得ることが出来、半導体 high-k 膜のアニールによる非晶質構造変化を観察できた。今後

EXAFS 解析により詳細な解析を行なう予定である。

References

- [1] M. Kitamura et al., J. Synchrotron Rad. **10**, 310 (2003).
- [2] J. Wong et al., Solid State Com. **92**, 559 (1994).
- [3] D. Cabaret et al., J. Phys. Condens. Matter **8**, 3691 (1996).