

陽電子による先端半導体材料の評価

上 殿 明 良^{*,****}・ 鈴 木 良 一^{**}
 大 平 俊 行^{**}・ 石 橋 章 司^{***}

陽電子消滅を用いて、固体表面近傍の空孔型欠陥を非破壊で感度よく検出することができる。試料の導電性や温度などの制約が少ないため、半導体、金属、金属酸化物、高分子などの材料に幅広く適用できる。この手法を用いて、各種のシリコン半導体デバイス材料の評価を行った結果、材料開発の現場へ有効な情報を提供できることがわかってきた。本稿では、めっき Cu 配線、ひずみ Si、高誘電率絶縁膜 (high- k) 材料について得た結果について紹介する。

Keywords : positron annihilation, defect, semiconductors, strained Si, high- k , electroplated Cu

1. ま え が き

シリコン超大規模集積回路の微細化を進めるため、関連材料の抜本的な見直しが急ピッチで進んでいる。しかし、すでに高度に組織化された Si テクノロジーへの新規材料の投入は困難を極める。いくつかの問題は材料の原子の挙動と密接に関連すると考えられるが、その情報を得る手法は少ない。陽電子消滅は、点欠陥から数十 nm³ のサイズの空隙を、非破壊かつ高感度に検出、同定できる手法である^{1,2)}。本手法を半導体材料に適用したところ、材料開発に有効な情報が提供できることがわかってきた³⁻⁷⁾。本稿では、低速陽電子ビームを用いて、めっき Cu、ひずみ Si、高誘電率絶縁膜 (high- k) 材料の評価を行った結果を紹介する。

2. 陽電子消滅の原理

陽電子は電子の反物質で、電子と同じ静止質量 (m_0) をもつが、その電荷は正である^{1,2)}。通常、陽電子は β^+ 崩壊する放射性同位元素を利用して得られる。陽電子は物質中に入射すると、電子と対消滅するが、この際、質量がエネルギーに転換され、主に 2 個の光子が反対方向に放出される。一つの光子のエネルギーは m_0c^2 (511 keV) となり、 γ 線領域に対応する (c は光速)。図1には、放射性同位元素 (²²Na) から放出された陽電子と電子が消滅し、 γ 線を放出する様子を示した。

固体に入射した陽電子はエネルギーを失った後、電子と消滅する。消滅前後で運動量が保存されるため、 γ 線のエネルギー (E_γ) はドップラー効果により $E_\gamma = m_0c^2 \pm \Delta E_\gamma$ で与えられる。ここで、 $E_\gamma = cp_\gamma/2$ で、 p_γ は γ 線放出方向の電子の運動量分布である。図2には、陽電子が空孔型欠陥に捕獲される様子を模式的に示した。

固体中では、陽電子はイオン殻から反発力を受け、格子間位置に存在するが (図2(a))、空孔型欠陥に捕獲される可能性もある (図2(b))。陽電子は、Si 中の中性の単一原子空孔には 10^{16}cm^{-3} 程度の密度から捕獲され始める。ただし、欠陥の断面積のサイズが大きくなれば感度も高くなり、

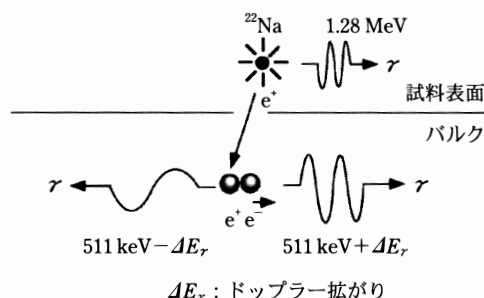


図1 陽電子・電子対消滅の模式図。 β^+ 崩壊する放射性同位元素 (²²Na) から放出された陽電子と電子が消滅し、消滅 γ 線を放出する。このとき、 γ 線のエネルギー (E_γ) はドップラー効果により 511 keV から ΔE_γ だけシフトする。

* 筑波大学大学院 電子・物理工学専攻(物理工学系) 〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1.

分類番号 3.1, 2.7

** 産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1.

*** 産業技術総合研究所 計算科学研究部門 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1.

**** 物質・材料研究機構 〒305-0044 つくば市並木 1-1.

Characterization of advanced semiconductor materials by positron annihilation. Akira UEDONO^{*,****}, Ryoichi SUZUKI^{**}, Toshiyuki OHDAIRA^{**} and Shoji ISHIBASHI^{***}.

* Institute of Applied Physics, University of Tsukuba (1-1-1 Tennoudai, Tsukuba 305-8573)

** Research Institute of Instrumentation Frontier, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8568)

*** Research Institute for Computational Sciences, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8568)

**** Nanomaterials Laboratory, National Institute for Materials Science (1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044)

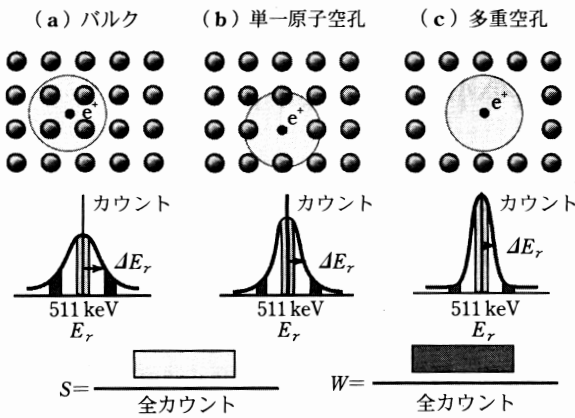


図2 空孔型欠陥による陽電子の捕獲とドップラー拡がりスペクトルの変化。陽電子はイオン殻から反発力を受け、格子間位置に存在しようとするが(a)、空孔型欠陥が存在すると、これに捕獲される可能性がある((b)および(c))。ドップラー拡がりの変化をSおよびWパラメーターで評価する。

また、欠陥の電荷が中性から負へ変化した場合は、検出感度は1けた程度上昇する¹⁾。欠陥中の電子の電子運動量分布は格子間位置の電子とは異なるので、ドップラー拡がり(ΔE_γ)に変化が現れる。多くの場合、陽電子が欠陥に捕獲されることにより、 ΔE_γ は小さくなり、ドップラー拡がりは先鋭化する。

ドップラー拡がりの変化をS(Shape)パラメーターで評価する。図中にSの定義を示す。ここで、ドップラー拡がりの中央部分のカウントを全カウントで割っている。すなわち、空孔型欠陥に陽電子が捕獲されると、Sの値は大きくなる。一方、W(Wing)パラメーターでドップラー拡がりのすそ野の部分を評価する。SやW値は欠陥の種類によっても変化し、空隙サイズが大きくなるほどS値は大きく、W値は小さくなる(図2(c))。Sは主に陽電子と価電子の消滅を評価するパラメーターで、Wは内殻電子との消滅を含む高運動量電子との消滅を評価するため用いられる。このため、空孔型欠陥が不純物などと複合体を形成する場合、Wは不純物の内殻電子に大きく影響を受けるため、SとWを同時に評価することにより、空孔-不純物複合体についての議論が可能となる。

空孔型欠陥中では電子密度が低いため、陽電子が空孔に捕獲されるとその寿命は長くなる。例えば、Si中での陽電子寿命は約220 psであるが、単一原子空孔に捕獲されると約260 ps、複空孔では約300 psとなる。よって、陽電子寿命を測定することによっても、欠陥の同定が可能である。陽電子寿命を測定するには、²²Naから陽電子放出時に放出される γ 線(1.28 MeV)をスタート信号として使用する手法や(図1)、陽電子を短パルス化した後、試料に打ち込む手法がある²⁾。

3. めっきCu膜の評価

電解めっき法により形成されたCu配線の開発課題とし

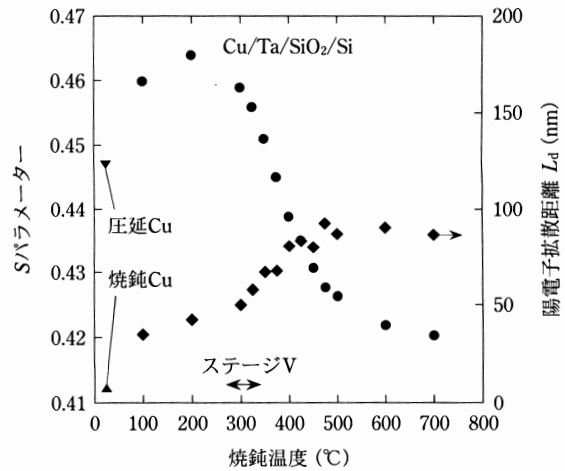


図3 めっきCu膜のSパラメーターの焼鈍温度依存性と陽電子拡散距離(L_d)の変化。焼鈍した高純度Cuとそれを圧延加工した試料のS値も示した。めっきCu膜のS値の変化は、空孔の集合・乖離に対応する。ステージVは照射欠陥の回復最終ステージに対応し、空孔集合体が分解する温度である。

ては、微細ホールへの埋め込み特性や膜質制御などがあげられる。後者では、グレインの方位やサイズが制御すべき重要なパラメーターであるが、グレイン成長の基礎過程は原子拡散であるため、その形成・成長時にはグレイン内の欠陥が大きな役割を果たすと考えられる。本章では、めっきCu膜の空孔型欠陥の焼鈍特性を調べた結果を示す⁸⁾。試料構造はCu(2 μ m)/Ta/SiO₂(100 nm)/Siで、成膜後、真空中で700°Cまで30分焼鈍を行った。図3に結果を示す。

左縦軸はめっきCu膜のSパラメーターである。右縦軸にはSパラメーターの陽電子打ち込みエネルギー依存性から求めた陽電子拡散距離($L_d = \sqrt{D_+/\lambda_{\text{eff}}}$)を示す。 D_+ は陽電子拡散定数、 λ_{eff} は陽電子が拡散過程から脱離する速度である。 λ_{eff} は陽電子が欠陥に捕獲ないしは散乱されると大きくなるので、 L_d は小さくなる。図中には、焼鈍処理した高純度Cu(99.999%)と、それを90%まで圧延加工した試料のS値も示した。

焼鈍Cuでは、陽電子寿命は 116 ± 1 psとなり、 L_d の値は 168 ± 2 nmとなった。これらの値は、陽電子が欠陥に捕獲されない自由な状態から消滅していることを示している。圧延Cuについては、陽電子寿命は 169 ± 1 ps、 L_d の値は 28 ± 1 nmであった。陽電子は圧延によって導入された空孔型欠陥(転位および、転位に付随した複空孔程度のサイズの空孔)で消滅しているため寿命が長くなり、拡散距離が短くなる。図3で、S値の値が大きいのは、空孔型欠陥の効果である。

めっきCu膜のS値は圧延CuのS値より大きく、膜中には複空孔よりもサイズが大きい空孔型欠陥が存在することを示している。300°C未満の焼鈍ではS値は増大するが、300°C以上では減少する。電子線などによるCuの照射線損傷の研究から、300°C未満の焼鈍では照射により導入された空孔型欠陥は集合するが、300°C以上では形成された欠陥集合体が分解し始めることがわかっている(ステージVと呼

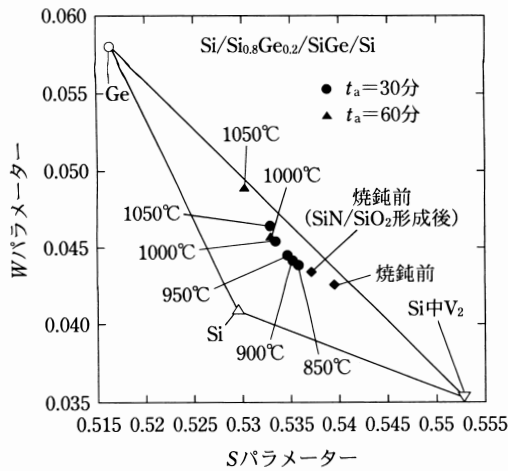


図4 ひずみ Si 膜の S-W プロット。図中には Si, Ge, Si 中の複空孔の (S, W) 値も示した。焼鈍温度が上昇すると、ひずみ Si の値は Ge の (S, W) 値へ近づく。これは、焼鈍により Ge がひずみ Si 膜へ拡散し、空孔型欠陥と複合体を形成するためである。図中、 V_2 は複空孔、 t_a は焼鈍時間を示す。

ぶ)⁹⁾。

観測された S 値の焼鈍特性から、めっき Cu 膜の空孔の振る舞いは、照射損傷により導入された欠陥と同じであると結論できる。ステージ V 以上の焼鈍温度で L_d の値は上昇するが、700°C 焼鈍後でも、その値は 80 nm 程度にとどまり、焼鈍 Cu の値より短い。この焼鈍温度では、S 値は焼鈍 Cu の S に近くなっているため、陽電子は主に空孔型欠陥以外の欠陥（不純物や析出物など）により散乱されていると考えられる。

4. ひずみ Si 膜の評価

SiGe 層上に Si をエピタキシャル成長することにより、ひずみ Si 膜が得られるが、膜中に導入された転位などの欠陥低減や、SiGe 層からの Ge 拡散によるひずみの緩和現象をどのように克服するかが大きな問題となっている。ここでは、ひずみ Si 薄膜の空孔型欠陥を検出した結果について述べる。試料の構造は Si (28.5 nm) / $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ (1 μ m) / 傾斜組成 SiGe (2 μ m) / Si で、Si 層の格子定数の変化は $\langle 110 \rangle$ 方向に +1.17%、 $\langle 001 \rangle$ 方向に -0.73% であった。この試料について、 N_2 雰囲気中で 1050°C までの焼鈍を行った（焼鈍時間 30 分および 60 分）。焼鈍によるひずみ Si 層の酸化を避けるため、化学気相成長 (CVD) 法で SiN/SiO₂ 膜をひずみ Si 上に形成し、焼鈍後に剝離している。

ひずみ Si 膜の S と W の相関関係を図 4 に示した¹⁰⁾。図中、ひずみ Si 層の S 値は Si の S 値より高いことから、ひずみ Si 層には空孔型欠陥が存在することがわかる。焼鈍温度が上昇あるいは焼鈍時間が長くなると S 値が下がったので、欠陥濃度が減少しているように見えるが、陽電子寿命測定を行った結果、すべての焼鈍温度で陽電子は欠陥に捕獲されており、その値は約 320 ps であった。観測された寿命は複空孔のそれに近く、陽電子は 1050°C 焼鈍後においても、空孔型欠陥に捕獲されていると考えられる。

図 4 には、Si, Ge, Si 中の複空孔 (Si 中 V_2) の値も示している。もし、ひずみ Si 膜中で陽電子が複空孔から消滅しており、焼鈍によってその濃度が下がったとすると、観測される (S, W) 値は Si と複空孔の 2 点の値を結ぶ直線上で変化するが、実際は Si よりも Ge の値へ向けて移動している。よって、焼鈍温度が上昇すると、ひずみ Si 膜中へ拡散した Ge 原子が空孔型欠陥と複合体を形成すると考えられる。

実験で得られたドップラー拡がりの詳細を第一原理計算の結果と比較検討することにより、ひずみ Si 膜中には複空孔程度の空孔型欠陥と Ge の複合体が存在することがわかった¹⁰⁾。また、実験結果を説明するには、焼鈍前で 2 個程度、焼鈍後で 3~4 個の Ge 原子が複空孔と複合体を形成している必要がある。ただし、Si の複空孔の焼鈍温度は 200~250°C 程度であるため、1050°C 焼鈍後に複空孔が単独で存在しているとは考えられない。よって、ひずみ Si 膜中に存在する転位や析出物などに関する空隙のサイズが複空孔程度のサイズになっており、ひずみ Si 層中の Ge のシンクになっていると考えられる。

5. High-k 膜の評価

試料が非晶質の場合、陽電子消滅を用いて、試料中の空隙 (自由体積) の情報を得ることができる。High-k 膜の空隙サイズと MOS の過渡リーク電流量は強い相関性があるため^{11,12)}、絶縁膜の空隙サイズが焼鈍プロセスでどのように変化していくかを知ることは重要である。実験で使用した試料は、原子層堆積 (ALD) 法および有機金属気相成長 (MOCVD) 法により、SiON (1 nm) / Si 上に形成した厚さ 3~7 nm の $Hf_{0.3}Al_{0.7}O_x$ と $Hf_{0.6}Si_{0.4}O_x$ である。薄膜形成後、1050°C までの温度で焼鈍を行った。ここで、焼鈍時間は 1 秒および 5 秒、焼鈍時の雰囲気は O_2/N_2 である (酸素比率 0.02%)。焼鈍後、試料は非晶質状態であることを X 線回折 (XRD) 法で確認した。それぞれの薄膜の S 値の焼鈍温度依存性を図 5 に示す^{11~13)}。

薄膜形成直後で S 値が最も大きく、焼鈍することにより S 値が減少した。一般に、多くの固体で S 値が大きいほど、欠陥の空隙サイズは大きい。よって、焼鈍によりそのサイズが減少していると考えられる。ただし、 $Hf_{0.3}Al_{0.7}O_x$ では 900°C 焼鈍により S 値は上昇する。焼鈍時間を短くすれば、1000°C 焼鈍においても、S 値を低下させることができるが、1050°C では S 値は再び上昇する。図 6 には、 $Hf_{0.3}Al_{0.7}O_x$ の各焼鈍温度における陽電子の寿命分布を示す。

焼鈍前には、寿命分布は二つに分かれることから、空隙サイズは 2 種類あると推測される。800°C では空隙分布は狭くなるが、900°C 焼鈍後、寿命分布は再び分離する。金属酸化物では、価電子帯上部を構成する酸素の 2p 軌道に由来する電子との消滅が影響し、S 値は減少している。このため、900°C 焼鈍で観測された S 値の増大と寿命分布の分離は、陽電子で検出している空隙周辺の酸素の数が減少していることが原因であると考えられる。一方、 $Hf_{0.6}Si_{0.4}O_x$ で

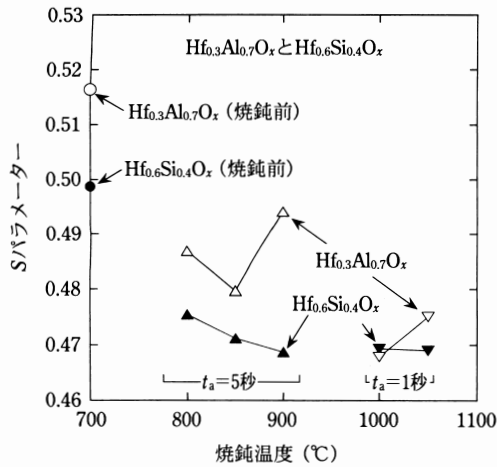


図5 $\text{Hf}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_x$ と $\text{Hf}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_x$ の S 値の焼鈍温度依存性。焼鈍による S 値の減少は、空隙サイズの縮小に対応する。

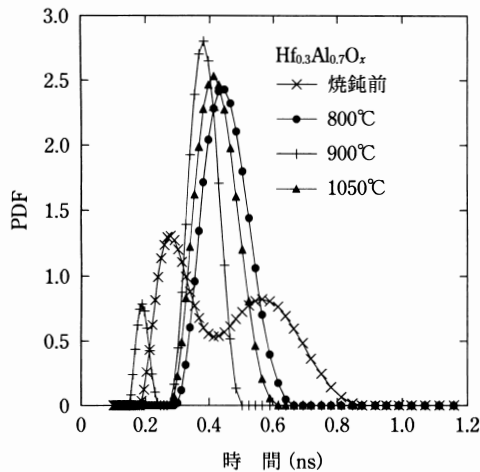


図6 $\text{Hf}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_x$ 膜中の陽電子寿命分布 (PDF: Probability Density Function)。焼鈍前には、寿命分布は二つに分かれるので、空隙サイズが2種類あることがわかる。800°C焼鈍により寿命分布は狭くなるが、900°Cでは再び分布が分かれる。これは、図5の S 値の上昇に対応しており、空隙周辺の酸素原子比率の減少によるものである。

は、焼鈍温度が上がると単調に S 値が減少し、900°C付近で S 値の低下が飽和することから、 $\text{Hf}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_x$ よりマトリックス構造が分離しにくいと考えられる (図5)。

6. む す び

陽電子消滅は評価対象の制約が少ないので、多くの異なる材料で構成される半導体デバイス、特に、多層膜構造の評価に威力が発揮できると考えられる。今後も、点欠陥検出手法としての能力を高めながら、シリコン半導体デバイス材料の開発現場に有意義な情報を提供していきたい。

文 献

1) R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner: *Positron Annihilation in Semiconductors, Solid-State Sciences*, Vol. 127 (Springer-Verlag, Berlin, 1999).

2) 上殿明良, 谷川庄一郎: まてりあ 35, 140 (1996).
 3) A. Uedono, T. Mori, K. Morisawa, K. Murakami, T. Ohdaira, R. Suzuki, T. Mikado, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Hishita, H. Haneda and I. Sakaguchi: *J. Appl. Phys.* 93, 3228 (2003).
 4) A. Uedono, K. Shimoyama, M. Kiyohara and K. Yamabe: *J. Appl. Phys.* 94, 5193 (2003).
 5) A. Uedono, T. Ohdaira, R. Suzuki, T. Mikado, S. Fukui, S. Kimura, H. Miyamoto and H. Nemoto: *J. Polym. Sci.* B 42, 341 (2004).
 6) A. Uedono, N. Hattori, A. Ogura, J. Kudo, S. Nishikawa, T. Ohdaira, R. Suzuki and T. Mikado: *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, 1254 (2004).
 7) A. Uedono, M. Kiyohara, N. Yasui and K. Yamabe: *J. Appl. Phys.* 97, 33508 (2005).
 8) A. Uedono, T. Suzuki and T. Nakamura: *J. Appl. Phys.* 95, 913 (2004).
 9) 石野 栞: 照射損傷, 原子力工学シリーズ 8 (東京大学出版会, 1979).
 10) A. Uedono, N. Hattori, H. Naruoka, S. Ishibashi, R. Suzuki and T. Ohdaira: *J. Appl. Phys.* 97, 23532 (2005).
 11) 上殿明良, 後藤正和, 樋口恵一, 池内恒平, Abudul Hamid Alaa Salaa, 山部紀久夫, 白石賢二, 知京豊裕, 山田啓作, 北島 洋, 三橋理一郎, 堀内 淳, 鳥居和功, 有門経敏, 鈴木良一, 大平俊行: *表面科学* 26, 268 (2005).
 12) A. Uedono, M. Goto, K. Higuchi, K. Shiraishi, K. Yamabe, H. Kitajima, R. Mitsunashi, A. Horiuchi, K. Torii, T. Arikado, R. Suzuki, T. Ohdaira and K. Yamada: *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, 7848 (2004).
 13) A. Uedono, K. Ikeuchi, K. Yamabe, T. Ohdaira, M. Muramatsu, R. Suzuki, A. S. Hamid, T. Chikyow, K. Torii and K. Yamada: *J. Appl. Phys.* 98, 23506 (2005).

(2005年4月27日 受理)



上殿 明良

1989年筑波大学大学院工学研究科物質分子工学専攻博士課程修了。工学博士。横浜市立大学文学部、東京大学工学部、東京大学先端科学技術研究センターを経て、現在、筑波大学物理工学系助教授。陽電子消滅を用いた材料の研究に従事。



鈴木 良一

1991年筑波大学大学院工学研究科物質工学専攻にて博士学位修得。87年工業技術院電子技術総合研究所量子放射部入所。電子加速器を用いた高強度低速陽電子ビームの発生とその材料評価への応用研究に従事。現在、産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門計測極微欠陥評価研究グループ長。



大平 俊行

1994年京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻博士課程修了。工学博士。同年、電子技術総合研究所量子放射部入所。現在、産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門極微欠陥評価研究グループ主任研究員。低速陽電子ビームを用いた表面・薄膜分析技術の開発とその利用研究に従事。



石橋 章司

1991年東京大学大学院工学系研究科金属材料専攻博士課程修了。工学博士。同年、電子技術総合研究所材料科学部入所。現在、産業技術総合研究所計算科学研究部門複合モデリング研究グループ長。第一原理計算による材料物性の研究に従事。