

低速陽電子ビームを用いた high- κ 膜の空隙評価

上殿明良^{1, 2}・後藤正和¹・樋口恵一¹・池内恒平¹・Abudul Hamid Alaa Salah²

山部紀久夫^{1, 2}・白石賢二^{1, 2}・知京豊裕²・山田啓作^{2, 3}・北島 洋⁴

三橋理一郎⁴・堀内 淳⁴・鳥居和功⁴・有門経敏⁴・鈴木良一⁵・大平俊行⁵

¹筑波大学数理物質科学研究科 ☎ 305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

²物質材料研究機構(NIMS) ☎ 305-0003 茨城県つくば市桜 3-13

³早稲田大学ナノテクノロジー研究所 ☎ 162-0041 東京都新宿区早稲田鶴巻町 513

⁴半導体先端テクノロジーズ(Selete) ☎ 305-8501 茨城県つくば市御幸が丘 34

⁵産業技術総合研究所(AIST) ☎ 305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

(2004年10月1日受理)

Characterization of Open Spaces in High- κ Materials by Monoenergetic Positron Beams

Akira UEDONO^{1, 2}, Masakazu GOTO¹, Keiichi HIGUCHI¹, Kouhei IKEUCHI¹, Abudul Hamid Alaa Salah²,

Kikuo YAMABE^{1, 2}, Kenji SHIRAIISHI^{1, 2}, Toyohiro CHIKYO², Keisaku YAMADA^{2, 3}, Hiroshi KITAJIMA⁴,

Riichiro MITSUHASHI⁴, Atsushi HORIUCHI⁴, Kazuyoshi TORII⁴, Tsunetoshi ARIKADO⁴, Ryoichi SUZUKI⁵

and Toshiyuki OHDAIRA⁵

¹Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573

²Nanomaterials Laboratory, National Institute for Materials Science, 3-13 Sakura, Tsukuba, Ibaraki 305-0003

³Nano Technology Research Laboratory, Waseda University, 513 Waseda-Tsurumaki, Shinjuku-ku, Tokyo 162-0041

⁴Semiconductor Leading Edge Technologies, Inc. (Selete), 34 Miyukigaoka, Tsukuba, Ibaraki 305-8501

⁵National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

(Received October 1, 2004)

Positron annihilation is an established technique for investigating defects in solids. Using this technique, thin $\text{Hf}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_x$ films fabricated by an atomic-layer-deposition technique were characterized. It was found that positrons in the HfAlO_x films annihilate from the trapped state by open spaces that exist intrinsically in their amorphous structure. The line-shape parameter S and the positron lifetime corresponding to the HfAlO_x films decreased with increasing oxygen content in the annealing atmosphere. This fact was attributed to the shrinkage of the open spaces due to the change in the matrix structure of amorphous HfAlO_x . A clear correlation between the mean size of the open spaces in HfAlO_x and the suppression of transient leak current was observed.

1. はじめに

シリコン超大規模集積回路(ULSI)の微細加工のレベルが材料の物理限界に到達しようとしている。特に、ゲート酸化膜の薄膜化は微細加工の最前線であり、スケールリング則の維持と信頼性向上のため、従来から数多く

のリソースが投入されてきた。現在、 SiO_2 より高い誘電率を持つ材料を絶縁膜として使用するための研究・開発が活発に行われているが、Hf系酸化物がゲート絶縁膜として高いポテンシャルを持つことがわかってきた。しかし、半導体材料としては新規な材料のため、多くの解決すべき問題が出現している。これらの問題には、Hf系酸化物のアモルファス構造自体が深く関与していると考えられるため、薄膜を原子レベルで評価する手法を開

発することは重要である。本稿では、低速陽電子ビームを用いて HfAlO₃ 薄膜の空隙を検出した結果を紹介する。

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) を持つが、その電荷は正 (+ q) である^{1, 2)}。通常、陽電子は、 β^+ 崩壊する放射性同位元素から得られる。陽電子は物質中に入射すると電子と対消滅するが、消滅により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。1つの光子のエネルギーはアインシュタインの方程式より mc^2 (511 keV) となり、 γ 線領域に対応する。Fig. 1には放射性同位元素 (^{22}Na) 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。消滅前に電子が運動量を持つ場合 (図中では右方向)、対消滅の前後で運動量も保存されるため、 γ 線のエネルギー (E_γ) はドップラー効果により 511 keV からシフトする。 E_γ とドップラー効果の関係は、 $E_\gamma = mc^2 \pm \Delta E_\gamma$ で与えられる。ここで、 $\Delta E_\gamma = cp_L/2$ で、 p_L は γ 線放出方向の電子の運動量分布である。Fig. 2 (a) に Si の消滅 γ 線ドップラー拡がりを示す。スペクトルは主に分布が狭い成分 ($|p_L| < 10^{-2} m_0c$) と広い成分に分かれるが、それぞれ価電子および内殻電子と陽電子の消滅に対応する。

Fig. 3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。陽電子は正の電荷を持ち、イオン殻から反発力を受けるため、なるべく格子間位置に存在しようとする (Fig. 3 (a))。一方、陽電子は固体に入射した後、空孔型欠陥に捕獲される可能性がある (Fig. 3 (b))。この場合、陽電子は空孔型欠陥中の電子と消滅すること

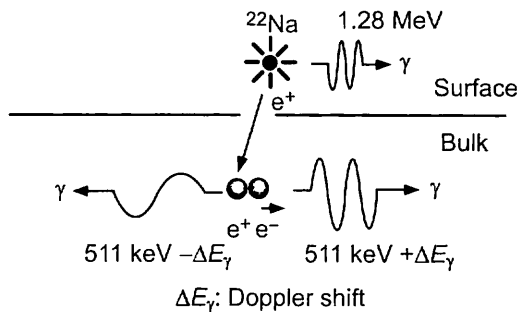


Fig. 1. Schematic diagram of positron annihilation in solids. Positrons can be obtained from radioactive nuclei such as ^{22}Na . When a positron is implanted into solids, it annihilates with an electron and emits two 511 keV γ -rays. The annihilation γ -rays are broadened due to the momentum component of the annihilating electron-positron pair, which is parallel to the direction of the γ -rays.

になるが、その電子運動量分布は、格子間位置の電子とは異なるので、ドップラー拡がりに変化が現れる。多くの場合、陽電子が空孔型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。われわれはこの変化を S 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 (中央部分のカウントを計算するためのウィンドウは固定する)。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。 S 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 値は大きくなる (Fig. 3 (c))。

空孔型欠陥中は電子密度が低いいため、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 中の

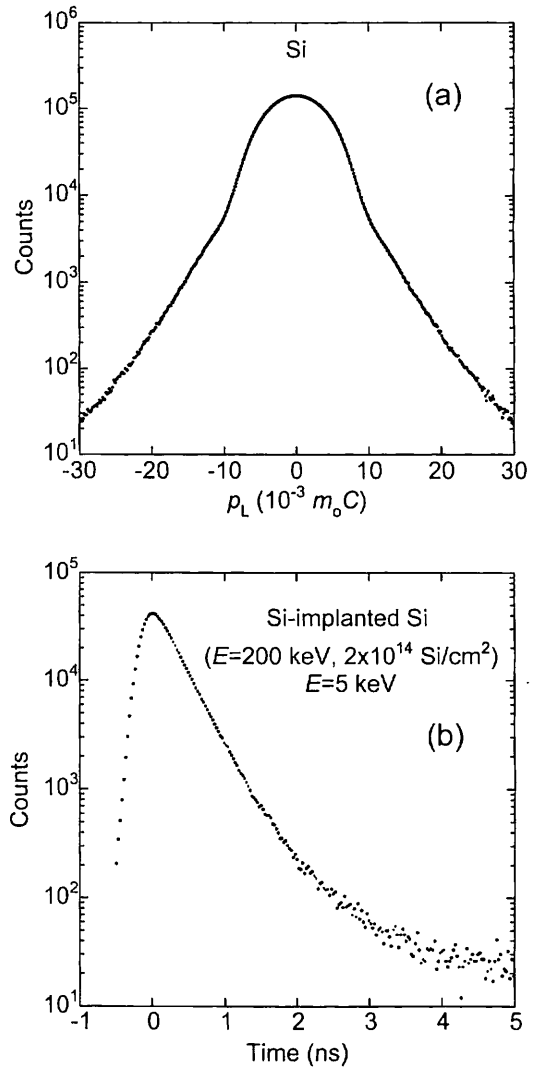


Fig. 2. (a) Doppler broadening spectrum and (b) the lifetime spectrum of positrons for Si. The broad component observed at $p_L > 10 \times 10^{-3} m_0c$ corresponds to the annihilation of positrons with core electrons.

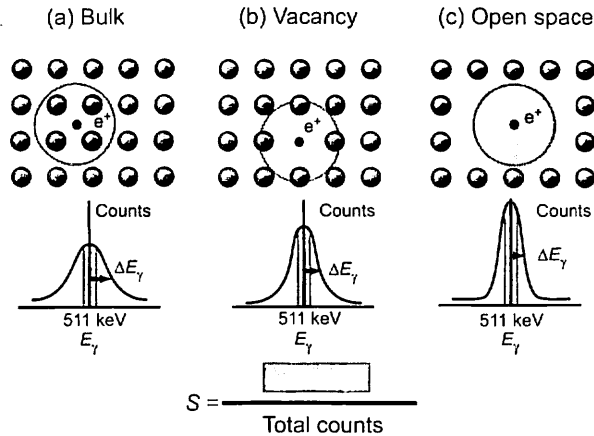


Fig. 3. A freely diffusing positron may be localized in a vacancy-type defect because of Coulomb repulsion from ion cores. The momentum distribution of electrons in such defects differs from that in bulk materials. Thus, the defects can be detected by measuring the Doppler broadening spectra of annihilation radiation.

平均陽電子寿命は約 220 ps であるが、単一原子空孔では約 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、放射性同位元素から陽電子放出時に、ほぼ同時に放出される γ 線をスタート信号として使用する手法や (Fig. 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。Fig. 2 (b) には、イオン注入 Si の損傷領域で陽電子が消滅した場合の陽電子寿命スペクトルを示す。スペクトルは指数関数型で、陽電子が物質中で消滅する様式がいくつかある場合、スペクトルは $S_{LT}(t) = \sum \lambda_i I_i \exp(-\lambda_i t)$ で示される。ここで、 λ_i は i 番目の寿命の逆数 ($1/\tau_i$)、 I_i は対応する強度である ($\sum I_i = 1$)。

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 2 倍 (複空孔) になれば感度は 2 倍、欠陥の電荷が中性から負へ変化した場合は、検出感度は 10 倍程度上昇する。また、中性から正へ変化する、その欠陥にはほとんど捕獲されなくなる。よって、温度変化や光照射で空孔型欠陥の電荷が変化する場合、陽電子の検出感度が大きく変化するので、欠陥の荷電状態についての知見を得ることができる。

陽電子を空孔型欠陥検出ツールとして用いたときの特徴を以下に示す。

- ・検出できる欠陥は、単一原子空孔から空隙、ポア程度 (10 nm^3 オーダー)。
- ・空孔検出手法としては高感度かつ非破壊。
- ・試料の温度、伝導性などの制限がない。

・最表面から数 μm までの欠陥深さ分布が検出可能。

陽電子消滅は金属酸化物の評価方法としても使用されており、単結晶基板や焼結体の点欠陥研究に威力を発揮してきた^{3~12)}。特に、金属酸化物中の酸素空孔や金属原子空孔を検出できることから、TEM 等では観測できないサブミクロンオーダーの欠陥のサイズの変化についての議論が可能となっている。

3. HfAlO_x 薄膜中の空隙評価と電気的特性

本実験で使用した試料は、300 mm p 型 Si ウエハー上に atomic layer deposition (ALD) 法により形成した厚さ 3 nm および 7 nm の Hf_{0.3}Al_{0.7}O_x である。HfAlO_x 形成条件等については文献¹³⁾ に詳しい。使用したソースは Trimethylaluminum (TMA) および HfCl₄ である。薄膜形成前には 0.9 nm の SiON 膜を成長させた。HfAlO_x 膜形成時の基板温度は 300 °C である。Hf と Al の比率は Al₂O₃ と HfO₂ の形成比率を変えることにより得た。薄膜形成後、800~1,050 °C の温度 (T_a) で焼鈍を行った (post-deposition annealing: PDA)。ここで、焼鈍時間 (t_a) は 1s および 5s、焼鈍時の雰囲気は O₂/N₂ で、酸素比率を 0.004 % から 1 % まで変化させた。焼鈍後、試料は非晶質状態であることを XRD で確認した¹³⁾。また、HfAlO_x 薄膜の過渡電流特性を測定するため、150 nm の非晶質 Si 膜を chemical vapor deposition (CVD) で形成し、10 keV の P⁺ を $4 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ までイオン注入した。注入後、1,050 °C の活性化処理を行った (スパイクアニール: $t_a = 0 \text{ s}$)。

本実験は、筑波大学で建設された低速陽電子ビームラインを用いて行った。陽電子のエネルギー (E) を 0.1 keV から 30 keV まで変化させながら、HfAlO_x 表面から Si 基板まで、任意の位置に陽電子を打ち込みながらドップラー拡がり測定を行い、 S 値を E の関数として観測した^{11, 12)}。得られた結果から、 $E = 1 \text{ keV}$ のとき、ほぼすべての陽電子が HfAlO_x 薄膜中で消滅することがわかった。Fig. 4 に $E = 1 \text{ keV}$ の S パラメーターの値を焼鈍温度の関数として示す。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、陽電子の捕獲されている欠陥の空隙サイズは大きい¹⁾。よって、焼鈍により空隙サイズが減少していると考えられる。ただし、850 °C 以下では、焼鈍温度が上昇すると S 値は減少するが、900 °C では上昇に転ずる。焼鈍時間を 5s から 1s に減少させることにより、1,000 °C 焼鈍においても S 値は低下する。しかし、1,050 °C では、 S 値は再び上昇の傾向にある。焼鈍温度が上昇することにより、HfAlO_x の原子結合状態が変化し、平均の空隙サイズが減少してゆくが、一方、空隙サイズ増大をもたらす結合も存在し、両者の

反応が競合していると考えられる。このような振る舞いは、イオン性が強い原子により構成されたアモルファス材料の典型的な特性であると思われる。

Fig. 4には、1,050°Cで、試料を酸素雰囲気(100%)で焼鈍した結果も示した。ここでは、大きくS値が上昇し、酸素が過剰に供給された場合、平均空隙サイズが上昇することがわかる。Fig. 5には、焼鈍温度1,050°C($t_a=1s$)で、酸素濃度の関数としてS値を測定した結果を示す。図より、酸素濃度が0.004%から1%までの範囲では、酸素濃度が上昇するとS値が減少した。一方、産業技術総合研究所で開発された超短パルス低速陽電子ビームラインを用いて、HfAlO_x中の陽電子の寿命を測定した結果をTable 1に示す。薄膜形成直後では、陽電子は2種類の寿命から消滅している。これは、空隙サイズが2種類あることを示す。焼鈍後、消滅様式は1種類となるが、焼鈍により原子配列の組み換えが起こったことが原因である(対応してS値は減少している)。ここで陽電子の寿命は約400 psであるが、一方、高エネルギー陽電子で測定した焼結HfO₂の陽電子寿命は170 psであった。一般に、400 ps程度の陽電子寿命が単一原子空隙や複空隙に対応するケースは報告されていない。よって、陽電子は点欠陥より大きなサイズの空隙で消滅していると考えられる。酸素濃度が上昇すると、S値の変化と同様に、陽電子寿命も減少する。したがって、焼鈍時に適量の酸素を供給することにより、HfAlO_xに固有に存在する空隙の平均サイズを減少させることができると結論できる。Table 1より、酸素雰囲気焼鈍では、陽電子の消滅様式は再び2種類となるが、これがドップラー拡がり測定で観測されたS値の上昇に対応する。

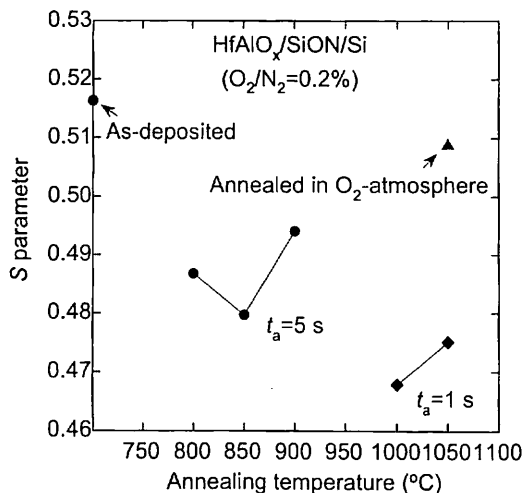


Fig. 4. Characteristic S for annihilation of positrons in Hf_{0.3}Al_{0.7}O_x films annealed at different temperatures ($t_a=1$ and 5s, O₂/N₂=0.2%).

Fig. 6には、厚さ3 nmのHfAlO_x膜をゲート絶縁膜として使用したMOSの過渡リーク電流特性を示す。使用した試料のPDA条件は $T_a=1,050^\circ\text{C}$ ($t_a=1s$)で酸素濃度は0.02%である。ここでは、ゲート電極に-1 Vから-1.5 Vの電圧を20分間印加し、その後、電圧を0 Vにした時のリーク電流値の時間変化を示している。図より、リーク電流値は t^{-1} の特性を示し、印加電圧が低いほど、その値は大きい。この電流の時間依存性は、絶縁膜の誘電緩和との強い相関性があることが指摘されている^{14, 15}。印加電圧を0 Vにしてから1s後の過渡リーク電流を測定した結果をPDA酸素雰囲気関数としてFig. 7に示す(縦軸はキャパシターサイズで規格化している)。ここで、印加電圧は各試料のフラットバンド電圧(V_{fb})から0.5 V低い値とした($V_{fb}-0.5\text{ V}$)。図より、過渡リーク電流が酸素濃度に依存して低下していることがわかる。

過渡リーク電流の起因を酸化膜の誘電緩和に求めるならば^{14, 15}、空隙サイズの減少が誘電緩和を抑制していると考えられる。一般に、誘電緩和は原子位置の変異が

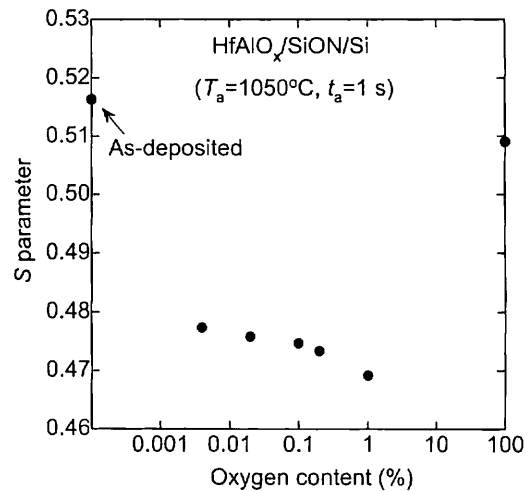


Fig. 5. Characteristic S for annihilation of positrons in Hf_{0.3}Al_{0.7}O_x films annealed at different oxygen contents ($T_a=1,050^\circ\text{C}$ and $t_a=1s$).

Table 1. Lifetimes of positrons (τ_1 & τ_2) and second intensity (I_2 ; $I_1+I_2=1$) in the HfAlO_x films before and after PDA ($T_a=1,050^\circ\text{C}$, $t_a=1s$).

Sample	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	I_2 (%)
As-deposited	281 ± 4	524 ± 6	58 ± 2
After PDA (O ₂ /N ₂ =0.004%)	412 ± 2	—	—
After PDA (O ₂ /N ₂ =1%)	403 ± 1	—	—
Annealed in oxygen atmosphere	390 ± 20	500 ± 10	92 ± 3

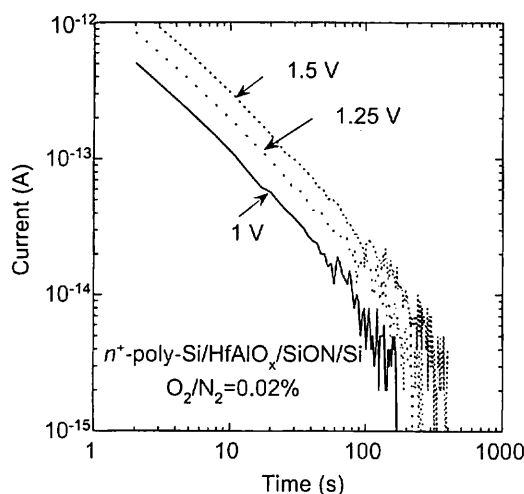


Fig. 6. Time dependence of the transient current for n^+ -poly-Si/Hf $_{0.3}$ Al $_{0.7}$ O $_x$ /SiON/Si after maintaining bias voltage (-1 , -1.25 or -1.5 V) for 20 min. PDA conditions were $T_a=1,050^\circ\text{C}$, $t_a=1\text{s}$, and $\text{O}_2/\text{N}_2=0.02\%$.

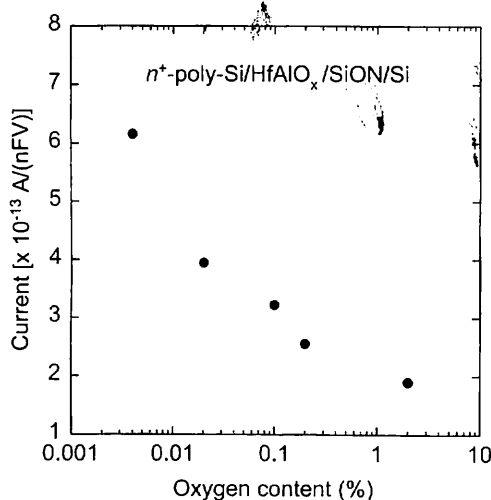


Fig. 7. Transient current for MIS samples after applying a bias voltage at ($V_{\text{th}} - 0.5$ V) as a function of oxygen content during PDA ($T_a=1,050^\circ\text{C}$ and $t_a=1\text{s}$). The current was scaled using the capacitor size and applied bias voltage.

伴う。したがって、空隙サイズの減少に伴い、原子間の相互作用が強くなり誘電緩和の抑制が生じたと考えられることができる。一方、過渡リーク電流は酸化膜中の電子ないしは正孔の捕獲センターおよび放出センターに起因する可能性がある^{16, 17)}。上述の通り、陽電子が捕獲されている空隙は、アモルファス構造に固有な空隙であると考えられ、キャリアの捕獲と放出を生じる欠陥そのものであるかどうかは現時点で不明である。しかし、空隙サイズを減少させるための結合様式の組み換えが、これら欠陥の密度減少を引き起こしており、結果として S 値

ないしは陽電子寿命と過渡リーク電流の間の強い相関が得られていると考えることができる。

4. ま と め

低速陽電子ビームを用いて ALD により製作した HfAlO $_x$ 薄膜の空隙の定量的な評価と過渡電流特性との相関性について研究を行った。HfAlO $_x$ 薄膜のアモルファス構造は焼鈍中の酸素雰囲気濃度に影響を受け、酸素濃度 (1% 以下) が上がるほど、平均の空隙サイズが減少する。このことから、焼鈍中に酸素が適量供給されることにより、アモルファス構造が密に形成されると結論できる。また、過渡リーク電流値も酸素濃度上昇に伴い減少した。空隙サイズ減少により、HfAlO $_x$ 薄膜中の誘電緩和が抑制されるか、あるいは電子・正孔を捕獲・放出する欠陥の濃度が減少すると考えられる。

陽電子消滅は、評価対象に制約が少ないので、無機物、有機物を問わず、最先端材料が次々と導入される半導体デバイス材料の評価にシームレスに適用できる。このため、特に多層膜構造の評価にその威力が発揮できる。今後も、点欠陥検出手法としての能力を高めながら、半導体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" 127 (Springer-Verlag, Berlin, 1999).
- 2) 上殿明良, 谷川庄一郎: までりあ 35, 140 (1996).
- 3) Y. Zhi and A. Chen: J. Phys. Condens. Matter 5, 1877 (1993).
- 4) C.Q. Tang: Phys. Rev. B 50, 9774 (1994).
- 5) D.J. Keeble, A. Krishnan, T. Friessnegg, B. Nielsen, S. Madhukar, S. Aggarwal, R. Ramesh and E.H. Poindexter: Appl. Phys. Lett. 73, 508 (1998).
- 6) T. Friessnegg, S. Madhukar, B. Nielsen, A.R. Moodenbaugh, S. Aggarwal, D.J. Keeble, E.H. Poindexter, P. Mascher and R. Ramesh: Phys. Rev. B 59, 13365 (1999).
- 7) Z. Wang, Z.Q. Chen, J. Zhu, S.J. Wang and X. Guo: Rad. Phys. & Chem. 58, 697 (2000).
- 8) V.J. Ghosh, B. Nielsen and T. Friessnegg: Phys. Rev. B 61, 207 (2000).
- 9) A. Uedono, K. Shimoyama, M. Kiyohara, Z.Q. Chen, K. Yamabe, T. Ohdaira, R. Suzuki and T. Mikado: J. Appl. Phys. 91, 5307 (2002).
- 10) K. Shimoyama, M. Kiyohara, K. Kubo, A. Uedono and K. Yamabe: J. Appl. Phys. 92, 4625 (2002).
- 11) A. Uedono, K. Shimoyama, M. Kiyohara, Z.Q. Chen and K. Yamabe: J. Appl. Phys. 92, 2697 (2002).
- 12) A. Uedono, K. Shimoyama, M. Kiyohara and K. Yamabe: J. Appl. Phys. 94, 5193 (2003).
- 13) T. Kawahara, K. Torii, S. Fukuda, T. Maeda, A. Hori-

- uchi, H. Ito, A. Muto, Y. Kato and H. Kitajima: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **745** (2003) p. 155.
- 14) H. Reisinger, G. Steinlesberger, S. Jakschik, M. Gutsche, T. Hecht, M. Leonhard, U. Schröder, H. Seidl and D. Schumann: *IEDM* (2001) p. 267.
- 15) J.R. Jameson, P.B. Griffin, A. Agah, J.D. Plummer, H.-S. Kim, D.V. Taylor, P.C. McIntyre and W.A. Harrison: *IEDM* (2003) p. 91.
- 16) H. Bachhofer, H. Reisinger, E. Bertagnolli and H. von Philipsborn: *J. Appl. Phys.* **89**, 2791 (2001).
- 17) A. Kerber, E. Cartier, L. Pantisano, R. Degraeve, T. Kauerer, Y. Kim, A. Hou, G. Groeseneken, H.E. Maes and U. Schwalk: *IEEE Electron Device Lett.* **24**, 87 (2003).