

# 極薄膜の計測と標準に関する調査研究

張 麓璐\*

(平成16年11月16日受理)

## A Survey on Thickness Measurements and Standards for Ultra-thin Films

Lulu ZHANG

### 1. 序言

薄膜技術は、今や原子レベルで制御ができるまでに進歩し、多くの先端技術を支える重要な技術として産業界のあらゆる分野に及んでいる。また、その高いポテンシャルから産業界に新たなブレイクスルーをもたらす技術として期待されている。薄膜技術の目標は、デバイスの高密度化・高機能化・高信頼化・低価格化のための「軽薄短小」の実現である。例えば、Siを中心としたエレクトロニクスでは、高集積化するにつれて構成するデバイスの最小寸法はマイクロメートルから今やナノメートルの領域へと移行してきている。このようなデバイスの高集積化を実現するには、材料は必然的に薄膜となり、薄膜作製に関してナノメートルからオングストロームの制御性が必要とされるようになってきている。すなわち、原子レベルで材料を制御しなければならない時代に達しているのである。特に半導体分野では、3年間に4倍という目覚ましいスピードで高集積化が進められてきた。この着実な高集積化に最も大きく貢献してきたデバイスの寸法微細化は、平面寸法の微細化と同時に縦方向の寸法微細化、すなわち薄膜化を意味する。2002年版国際半導体技術ロードマップ (International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS) <sup>1)</sup> はゲート酸化膜の等価換算膜厚 (Equivalent Oxide Thickness: EOT) =0.9-1.4nmが目標値であることを示している。従って、ゲート酸化膜のような1nm程度の極めて薄い薄膜を採用したプロセス開発を進める上で、薄膜の高精度計測技術の重要性はますます高くなっている。しかし、現状はゲート酸化膜の膜厚計測が多くの技術的課題を抱えている。特に、光学的な膜厚計測手法は絶縁膜とシリコン基板との界面層の存在が計測をいっそう困難にし、物理的な膜厚計測は原子

配列の段差やばらつきが無視できなくなるため膜厚の定義そのものの見直しが必要となっている<sup>2)</sup>。

計測技術はプロセス技術の研究開発初期段階から本格量産におけるすべての段階で必要不可欠な技術であり、プロセス、デバイスの研究開発よりも先行して開発が進められるべきである。これらの先行開発を着実に進めるためには、研究開発段階から標準サンプルを計測技術の開発機関や装置メーカーに供給することが必要不可欠である<sup>3)</sup>。

本稿では、極薄膜 (膜厚10nm以下) の計測技術及び標準物質に関する調査研究を行った結果について報告する。2節では国際度量衡委員会 (CIPM) 物質標準委員会 (CCQM) における極薄膜標準に関する活動について述べ、3節では産業技術総合研究所計量標準総合センター (NMIJ) における薄膜標準の現状について紹介する。4節では極薄膜標準物質に関する今後の課題について述べる。最後の5節でこれらの調査研究のまとめを行う。

### 2. 極薄膜標準物質に関する研究の現状

#### —Si基板上SiO<sub>2</sub>極薄膜に関するCCQM Pilot Study

国際半導体技術ロードマップ (ITRS) では、極薄ゲート酸化膜の高精度な膜厚計測が急務とされ、標準不確かさは1%であることが求められている。このような背景の下で、CCQMでは、極薄SiO<sub>2</sub>膜の標準物質の確立を目指し、表面分析におけるトレーサビリティを確立するため超薄SiO<sub>2</sub>/Si膜の膜厚の共同比較を行う提案がなされ、膜厚計測のパイロットスタディ (CCQM P-38) が行われている。

本パイロットスタディでは、英国国立物理研究所 (NPL) はSi(100)基板上に2, 3, 4, 4.5, 5, 8nm, またSi(111)基板上に2, 4, 6, 7nmのSiO<sub>2</sub>熱酸化膜を日本を含む世界11カ国に配布し、国際比較を行った (表1参照) <sup>4)</sup>。

\* 計測標準研究部門 先端材料科

表1 CCQM P-38に参加する研究所及びその分析手法

Country	Method								
	Spectroscopy					Length			
	MEIS	NRA	RBS	SIMS	XPS	Ellipsometry	GIXR	NR	TEM
Canada					1				
France		1							
Germany			1		1	2	1		2
Japan					2	1	1		
Korea	1					1			1
Netherlands			1		2				
Singapore			1		3	1			
South Africa					1				
Switzerland					1				1
UK	1		1	1	1	1			1
USA						2		1	1

表2 各測定手法のトレーサビリティ及び不確かさの要因

分析手法	トレーサビリティ	主な不確かさ
MEIS	計算阻止能 (エネルギー損失)	阻止能, オフセット
NRA	参照サンプルへの入射粒子数	サンプル上既存酸化膜
RBS	ラザフォード断面積, 入射粒子数, 検出器の立体角	入射粒子数, 検出器立体角
EBS	断面積, ビームエネルギー, 入射粒子数, 検出器立体角	断面積, ビームエネルギー
SIMS	参照サンプル	最上層のスパッタリング非線形
XPS	減衰長さ	減衰長さ
Ellipsometry	バルクサンプルの光学データ	光学データの妥当性
GIXR	X線波長, X線光学データ	X線光学データ, 汚染層
NR	中性子波長, 中性子光学データ	中性子光学データ, 汚染層
TEM	Si格子長さ	界面定義

分析方法にX線反射率法 (Grazing Incidence X-ray Reflectivity: GIXR), X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS), 中速イオン散乱法 (Medium Energy Ion Scattering: MEIS), ラザフォード後方散乱法 (Rutherford Backscattering Spectrometry: RBS), 核反応解析法 (Nuclear Reaction Analysis: NRA), 中性子反射率法 (Neutron Reflectometry: NR), エリプソメトリ, 透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) 等が比較として採用された。NMIJは本パイロットスタディにX線反射率法とX線光電子分光法による計測評価で参加している。採用された分析法の中でも、X線光電子分光法は装置が相対的に小さく、また化学結合状態の違う元素の量を測定できるため、10nm以下の極薄膜計測に広く利用されており、NPLをはじめこの方法で本パイロットスタディに参加している国が最も多い。しかし、膜厚算出に必要とされる電子の減衰長さは計測における不確かさの要因となりうる。中速イオン散乱法、ラザフォード後方散乱法、核反応解析法は単位面積あたりの原子数で膜厚を計測す

るため、汚染物の影響を取り除くことは難しいと考えられる。X線反射率法はX線波長により直接長さ単位で膜厚を与えているが、膜表面と界面に左右されやすいところが欠点である。エリプソメトリ測定法は迅速かつ経済的という利点があり、産業界に最もよく利用されている。また、透過電子顕微鏡は直観的に膜厚を計測できる利点がある。しかし、この二つの計測法はそれぞれ表面汚染層に大きく影響されることと界面の定義が不明瞭であるところが欠点である。

図1に各測定手法による膜厚のオフセットを示す (X線光電子分光法のオフセットを0とする)。エリプソメトリ測定法は表面の水分や有機物の汚染が原因で約1nmの膜厚のずれが生じている。また、中速イオン散乱法、核反応解析法、ラザフォード後方散乱法、X線反射率法では吸着水分が原因で膜厚に約0.5nmのずれが観測された。各分析法及び各グループ間で生じた測定結果の相違は、各測定法の原理、膜厚を評価するための関連するパラメーターとデータ処理方法の違いに起因していると考えら

図1 各測定手法による膜厚オフセット

れる。表2は各分析方法のトレーサビリティ及び不確かさの要因を示す。現在、各研究グループ間で各手法の不確かさの低減に関する検討を行っているが、最終的な結論までにはまだ至っていない。

### 3. NMIJの薄膜標準物質の開発

#### 3.1 GaAs/GaAl超格子構造標準物質 (NIMC CRM 5201-a) 及びSiO<sub>2</sub>/Si多層膜標準物質 (NMIJ CRM 5202-a)

NMIJ先端材料材料評価研究室は、2000年物質工学工業技術研究所時代から世界で初めて厚さを長さスケールで記述し、界面の情報を付加したGaAs/GaAl超格子構造標準物質 (NIMC CRM 5201-a) を開発した。さらに、2003年度に各層膜厚20nm、拡張不確かさ0.6nmのSiO<sub>2</sub>/Si多層膜標準物質 (NMIJ CRM 5202-a) も認証されている。これらの標準物質認証の際に用いられた手法はX線反射率法である。また、SiO<sub>2</sub>/Si多層膜標準物質における最表面汚染層の膜厚測定への影響評価にはX線光電子分光法を用いている。

##### 3.1.1 X線反射率法

X線反射率法 (Grazing Incidence X-ray Reflectivity: GIXR)<sup>5)-7)</sup> は、X線波長を基準に薄膜表面や界面におけるX線干渉を測定するため、薄膜や多層膜の膜厚測定に対し絶対評価法と同等の精度を持つとされることに加え、密度、表面及び界面粗さの情報を与える手法として期待されている<sup>8),9)</sup>。近年、多種多様な薄膜素子が開発されており、X線反射率法はその評価に使われている。その特長は、簡便性、繰り返し再現性の良さにあり、加えて理論式とのフィッティングにより埋もれた界面を非破壊で評価できることである。

X線に対する物質の屈折率は1よりも遥かに小さいために、表面が平坦な物質にすれすれにX線を入射すると、ある入射角度  $\theta_c$  以下では全反射を起こす。この角度は臨

界角と呼ばれ、物質の電子密度 (屈折率) に依存して変化する。X線の入射角が臨界角より大きくなるに従って、入射されたX線は物質表面で反射されるものと透過するものに分離し、透過した波は物質中において密度の異なる界面でさらに反射波と透過波に分離する。入射されたX線は次第に深く物質内に進入し、反射されるX線の強度が弱まる。すなわち反射率が低減する。理想的な平面の物質では臨界角以上の角度で反射率が入射角の-4乗に比例して急激に減少する。このような物質の基板の上に電子密度の異なる別の物質を均一に積層すると、基板と積層された薄膜との界面及び薄膜の表面からの反射X線が干渉し反射率プロファイルに振動パターンとして現れる。得られた反射率データを観測データにして、薄膜の層構造モデルを仮定して、各層の膜厚、屈折率、表面粗さを非線形の最小二乗法にて精密化することによって、実空間における薄膜の構造を知ることができる。また、薄膜や多層膜の層の組成が既知であれば、得られた屈折率より密度を計算することができる。さらに、界面での原子の相互拡散 (密度勾配) がある場合には、拡散領域は粗さとして解析することも可能である。

物質の屈折率  $n$  は以下のように示される。

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

$$\delta = \left( \frac{r_e}{2\pi} \right) \lambda^2 N_0 \rho \sum_i x_i (z_i + f_i') / \sum_i x_i M_i$$

$$\beta = \left( \frac{r_e}{2\pi} \right) \lambda^2 N_0 \rho \sum_i x_i f_i'' / \sum_i x_i M_i$$

$r_e$ : 電子の古典半径,  $N_0$ : アボガドロ定数,  $\lambda$ : X線の波長,  $\rho$ : 密度,  $z_i \cdot M_i \cdot x_i$ :  $i$ 原子の原子番号, 原子量, 原子数比.  $f'$ と $f''$ はそれぞれ原子散乱因子の発散と吸収を表す量である。

臨界角  $\theta_c$  は  $(2\delta)^{1/2}$  で与えられる。反射強度は、臨界角よりも大きい角度の領域でX線入射角度  $\theta$  に対して  $\theta^{-4}$  で急激に減少するが、臨界角のごく近傍の付近で観測可能な程度の反射強度が得られる。このため薄膜が積層されている系では、X線は表面および各々の界面で反射され、相互に干渉して臨界角よりも僅かに大きい角度領域に振動構造が観測される。

X線反射率は、入射X線の強度を  $I_0$ 、反射X線の強度を  $I$  とすると次式で与えられる。

$$|r_{12}|^2 = I/I_0$$

図2に示すN層の多層膜の場合は、 $r$ は次の漸化式で表現される。なお、第一層は空気とした。

$$r_{j,j+1} = \frac{r_{j+1,j+2} + F_{j,j+1}}{r_{j+1,j+2} \times F_{j,j+1} + 1} a_j^4$$

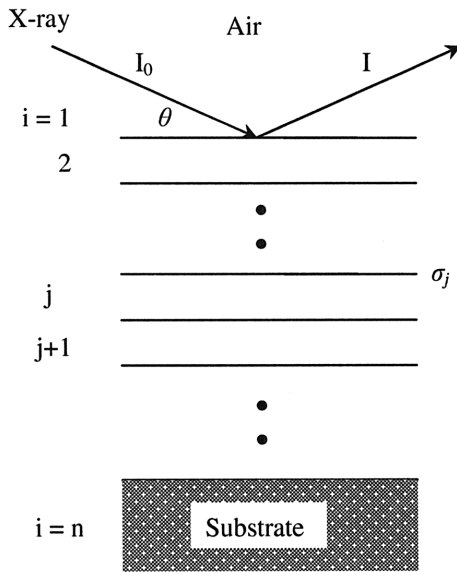


図2 X線反射率法の解析における多層膜モデル

ここで、

$$F_{j,j+1} = \frac{g_j - g_{j+1}}{g_j + g_{j+1}} \exp(-8\pi^2 g_j g_{j+1} \sigma_{j+1}^2 / \lambda^2)$$

$$a_j = \exp(-i\pi g_j d_j / \lambda)$$

$$g_j = \sqrt{n_j^2 - \cos^2 \theta}$$

$n_j$ は  $j$  番目の層の屈折率、 $\theta$ はX線の入射角度であり、臨界角  $\theta_c$ は屈折率の実部1からのずれの量  $\delta$  (密度) と  $(2\delta)^{1/2}$  のような関係がある。  $\lambda$ はX線の波長、 $d_j$ 及び  $\sigma_j$ は  $j$  番目の層の厚さ及び界面粗さである。

各層のパラメーター (膜厚  $d$ , 粗さ  $\sigma$  及び屈折率  $n$  (密度)) の最適値は、非線形最小二乗計算を用いて次式の残差二乗和 ( $\chi^2$ ) を最小化して求める。

$$\chi^2 = \sum [\log(s \times I_{cal}) - \log(I_{exp})]^2$$

ここで  $s$  はスケールファクターである。フィッティングの程度は次のR値によって評価する。

$$R(\%) = \sqrt{\chi^2 / \sum (\log(I_{exp}))^2} \times 100$$

振動パターンの周期は膜厚の情報を、振幅の角度依存性は表面及び界面の粗さの情報を含んでいる。X線反射率法ではこの振動パターンを解析することにより薄膜の構造パラメータ (膜厚・密度・表面及び界面粗さ) を決定する。解析を行うためには、まず初めに層構造のモデルを決定する。使用するパラメーターは  $\delta$ ,  $\beta$ , 膜厚, 粗さの4つであり、各層ごとに設定する。良好な計算結果を得るためには実際とできるだけ近い値を各パラメーターの初期値として設定することが望まれる。各層の厚さの初期値には予想される値を用い、基板の厚さは10000nmと十分厚く設定し、フィッティングを行う。

X線反射率法によって決定したSiO<sub>2</sub>/Si多層膜の標準物質の認証値を表3に示す。X線反射率法解析の不確かさの要因としては、X線波長、角度走査、試料形状、ゴニオメータ・試料の位置調整、及び表面汚染層などが考えられる。表4にSiO<sub>2</sub>/Si多層膜標準物質 (NMIJ CRM 5202-a) の各要因の不確かさを示す。表4に示したように、表面汚染層に起因する不確かさは大きい。

表3 SiO<sub>2</sub>/Si多層膜標準物質 (NMIJ CRM 5202-a) の認証値

	膜厚 (nm)	拡張不確かさ (nm)	備考
第1層(SiO <sub>2</sub> )	20.5	1.1	参考値
第2層(Si)	20.0	0.6	認証値
第3層(SiO <sub>2</sub> )	20.5	0.8	認証値
第4層(Si)	19.9	0.5	認証値
第5層(SiO <sub>2</sub> )	21.4	0.6	認証値

表4 SiO<sub>2</sub>/Si多層膜標準物質 (NMIJ CRM 5202-a) の各要因の不確かさ (nm)

		1層目	2層目	3層目	4層目	5層目
Aタイプ	標準不確かさ $u_A$	0.504	0.315	0.376	0.264	0.304
Bタイプ	波長	$6.00 \times 10^{-3}$	$6.00 \times 10^{-3}$	$6.00 \times 10^{-3}$	$6.00 \times 10^{-3}$	$6.00 \times 10^{-3}$
	角度走査	$2.26 \times 10^{-3}$	$2.26 \times 10^{-3}$	$2.26 \times 10^{-3}$	$2.26 \times 10^{-3}$	$2.26 \times 10^{-3}$
	試料形状	$2.65 \times 10^{-2}$	$2.65 \times 10^{-2}$	$2.65 \times 10^{-2}$	$2.65 \times 10^{-2}$	$2.65 \times 10^{-2}$
	位置調整	$9.41 \times 10^{-4}$	$9.41 \times 10^{-4}$	$9.41 \times 10^{-4}$	$9.41 \times 10^{-4}$	$9.41 \times 10^{-4}$
	汚染層	$2.40 \times 10^{-1}$	—	—	—	—
	標準不確かさ $u_B$	0.242	$2.73 \times 10^{-2}$	$2.73 \times 10^{-2}$	$2.73 \times 10^{-2}$	$2.73 \times 10^{-2}$
合成標準不確かさ $U$		0.559	0.316	0.377	0.265	0.306
拡張不確かさ $U_k$ ( $k=2$ )		1.1	0.6	0.8	0.5	0.6

### 3.1.2 X線光電子分光法

X線光電子分光法は、固体表面にX線を照射し、光電効果により表面から発生する光電子のエネルギーと強度を測定することにより、表面に存在する元素の数と種類を同定する方法である。X線光電子分光法は表面感度が高く、繰り返し精度も良い評価方法であるため、極薄膜のより高精度な評価が期待されている。

X線光電子分光法を用いて膜厚を求める際には、まず基板物質のピーク強度を $I_S$ 、その上の膜厚 $d$ の薄膜物質のピーク強度を $I_F$ 、検出角度を $\theta$ とする。薄膜と基板の強度比を次式に示す<sup>10)11)</sup>。

$$\frac{I_F}{I_S} = \frac{N_F \lambda_F \sin \theta (1 - \exp(-d / \lambda_F \sin \theta))}{N_S \lambda_S \sin \theta \exp(-d / \lambda_F \sin \theta)}$$

ここでは、 $N_F$ と $N_S$ はそれぞれ薄膜と基板の原子密度、 $\lambda_F$ と $\lambda_S$ は薄膜中と基板中の電子の減衰長さである。従って、次式により $d$ が求められる。

$$d = \lambda_F \sin \theta \ln \left( \frac{N_S \lambda_S I_F}{N_F \lambda_F I_S} + 1 \right)$$

上の式に示したように、X線光電子分光法による膜厚測定において減衰長さは非常に重要なパラメーターであり、不確かさに大きな影響を与える。また、光電子強度も不確かさの要因であり、その見積もり、つまり非弾性散乱（固体中に発生した電子のエネルギーのやりとりをして進行方向も変わる。）によるバックグラウンドの引き方にも問題がある。

### 3.2 極薄膜標準物質の開発

経済産業省は、「ナノテクノロジープログラム」においてナノ加工・計測技術の一環として2002年度より3Dナノメートル評価用標準物質創成技術プロジェクトを開始した。このプロジェクトは2006年度までの5年間を予定しており、3次元ナノ形状・構造測定（面内方向及び深さ方向）の校正に利用できる面内方向スケール校正用標準物質、及び深さ方向スケール校正用標準物質の創成技術を確立することを目的としている。その目標は不確かさ1分子層以下で値付けされた厚さ10nm以下の単位構造を有する化合物系半導体及びシリコン系半導体の国家標準にトレーサブルな認証標準物質を開発することである。目標とするナノスケールは、計量標準としては世界最小で不確かさの値も最高水準を目指しており、開発される校正技術は上位の国家計量標準にトレーサブルな計量基準に基づくものであることとしている。

### 4. 今後の課題

膜厚10nm以下の極薄膜標準物質の開発は決して容易ではなく、さまざまな課題が残っている。以下に極薄膜計測標準の今後の課題について述べる。

#### 4.1 薄膜表面

薄膜表面に付着している汚染物は膜厚計測に不確かさを生じる大きな要因の一つである。その主な原因は薄膜材料が置かれた環境（クリーンルーム雰囲気、作業員、洗浄プロセス、保管庫あるいはキャリア等）によるものである。また、薄膜材料を長時間大気に曝すことにより表面吸着種や有機汚染が変化すると考えられ、表面汚染層の同定は非常に困難である。さらに、測定手法によって汚染層の膜厚が異なることがわかっている。例えば、ウェーハの表面には処理プロセス後に保管雰囲気中にある有機物等が付着すると考えられている。2nm程度のシリコン酸化膜において、エリプソメトリ測定法では成膜後10時間で膜厚測定値に0.2nm程度の増加が見られ、一方、X線光電子分光法では表面有機物の汚染層厚さは大気に曝す時間の1/2乗で増加することが報告されている<sup>12)</sup>。従って、酸化膜層に損傷を与えることなく、効果的かつ再現性の高い手法で表面汚染層を除去できる洗浄技術を確立する研究が必要である。また、表面汚染層が膜厚測定に与える影響を測定法ごとに明らかにすることによって、測定法による測定値の差異を小さくすることが出来ると考えている。

#### 4.2 薄膜と基板間の界面

膜厚計測において、膜厚が薄くなるにつれ薄膜と基板の界面が占める割合が増えるため、界面構造は非常に重要となる。しかし、界面層等の構造に関する正確な情報を明らかにすることは極めて困難である。例えば、 $\text{SiO}_2$ ゲート酸化膜の膜厚は年々減少しているのに対し、その $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 間の界面層に対する理解は評価手法が確立されていないため未だ不十分のままである。図3に透過電子顕微鏡で観測した $\text{SiO}_2(8\text{nm})/\text{Si}$ の断面図を示す。 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ の界面は不明瞭であり、界面の定義に問題があることが分かる<sup>3)</sup>。一方、X線光電子分光法を用いた界面層の分析では、 $\text{SiO}_2$ 薄膜とSi基板の間に少なくとも1分子層のSi酸化過程の中間生成物層 ( $\text{Si}^{1+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$ )、すなわちサブオキサイドが存在することが分かっている<sup>13)</sup>。さらに、X線反射率法では、1~1.4nmの界面層を含むモデルを用いたフィッティングが必要であると報告された<sup>14)</sup>。また、Si熱酸化膜には0.13~0.3nmの界面粗さを持っており、これも膜厚測定の不確かさの要因の一つとして挙げられる。

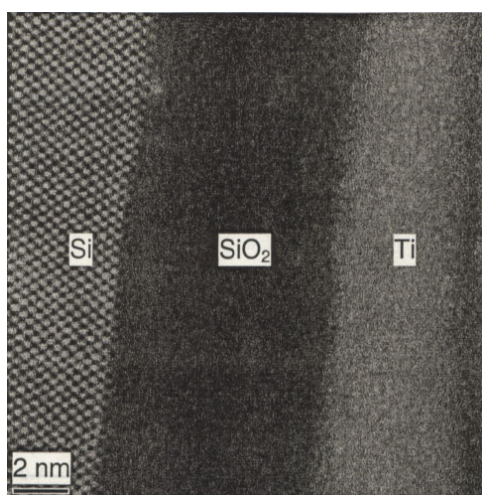


図3 透過電子顕微鏡で観測したSiO<sub>2</sub>(8nm)/Siの断面図

現在、SiO<sub>2</sub>/Si間の界面層の厚さ、密度等について未だ明らかにされていない。しかし、界面層や膜の均質性等の酸化膜構造に関する定量的な情報を各測定手法で得ることが極薄膜試料の膜厚測定の不確かさを低減するために重要であることは明らかである。一方、界面層を極度に低減させる成膜法の開発も必要である。産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門は超高濃度オゾンを利用した低温酸化技術を開発し、界面層がほとんど見られないことが確認された<sup>15)</sup>。現在、この成膜法のSiO<sub>2</sub>極薄膜標準物質への応用が検討されている。

#### 4.3 計測手法

極薄膜試料の計測評価手法の主な問題点は測定精度にある。例えば、X線反射率法では薄膜化することによりX線と相互作用する原子の数が少なく、検出されるX線強度も低い。検出X線強度を上げるために、高強度X線源、高感度検出器の開発が急務である。さらに、各計測手法において解析精度も不確かさをもたらす。例えば、X線反射率法ではモデルの構造は解析過程において非常に重要で、表面・界面の情報が正確でなければ適切なモデルを用いた解析は行えない。また、X線光電子分光法の場合は、信号強度を適切に見積もるための明確な手法がまだ確立されていない。これらの問題を解明するため、正確な表面・界面の情報を取得することはもちろん、各計測手法でのデータ蓄積や得られたデータの総合分析等が必要と考えられる。

#### 4.4 標準物質の付加情報

深さ方向ナノスケール標準物質は膜厚だけではなく、膜を構成する物質の密度・組成の深さ方向の均一性、表

面や界面の粗さ、界面層等、種々のパラメータを制御する必要がある。膜厚のみならず、密度・組成・界面情報が付与された極薄膜標準物質は界面分析の分解能評価も可能にする。このため認証極薄膜標準物質の開発には、これらの種々のパラメータが高度に制御された高品質な薄膜材料と構造評価法が必須である。

#### 4.5 High $\kappa$ 極薄膜標準物質

半導体のゲート酸化膜であるSiO<sub>2</sub>の極薄膜化を進めると、ある厚さ以下でトンネル電流によるリーク電流の急増が見られ、トランジスタ動作が停止する。一般的に、トランジスタのオン電流は以下のように表される：

$$I_{ON} = \frac{1}{2} \frac{W}{L} \mu \epsilon_0 \frac{\kappa_{INS}}{t_{INS}} (V_{gs} - V_{TH})^2$$

W：ゲート幅，L：ゲート長， $\mu$ ：移動度， $\epsilon_0$ ：真空の誘電率， $\kappa_{INS}$ ：ゲート絶縁膜の比誘電率， $t_{INS}$ ：ゲート酸化膜の膜厚， $V_{gs}$ ：ゲート，ソース間印加電圧， $V_{TH}$ ：しきい値電圧。

ここで、 $\kappa_{OX}$  (SiO<sub>2</sub>の比誘電率) を分母，分子にかけて変形すると以下ようになる。

$$I_{ON} = \frac{1}{2} \frac{W}{L} \mu \epsilon_0 \frac{\kappa_{OX}}{EOT} (V_{gs} - V_{TH})^2$$

なお、EOT (Equivalent Oxide Thickness：酸化膜換算膜厚) は、 $EOT = t_{INS} (\kappa_{OX} / \kappa_{INS})$  で与えられる。比誘電率 $\kappa_{INS}$ がSiO<sub>2</sub>の比誘電率 $\kappa_{OX}$ に比して大きい材料を採用することにより、膜厚 $t_{INS}$ をトンネル電流の影響を無視できるような値に設定することや、トランジスタ電流を決定する実効的な膜厚を $t_{INS}$ に比して十分小さい値に設定することが可能になる。このような比誘電率が大きい材料はHigh  $\kappa$  材料と呼ばれ、限界に近いSiO<sub>2</sub>絶縁膜の代替材料としてその応用研究が盛んに行われている。

X線反射率法はHigh  $\kappa$  薄膜の膜厚計測に有効な手法とされており、NMIJ先端材料科材料評価研究室は本測定手法において高いポテンシャルを持っている。現在、当研究室ではHigh  $\kappa$  材料の成膜から計測評価までを実験的に行っている<sup>16), 17)</sup>。

High  $\kappa$  材料の実用化に先立って、その計測評価用標準物質の供給が重要になってくる。標準物質をHigh  $\kappa$  のような新材料にどのように展開してゆくかが大きな問題であり、産業界におけるNMIJの役割が期待されている<sup>18)</sup>。

#### 5. まとめ

本調査研究では、極薄膜 (膜厚10nm以下) 標準物質に関するCCQMでの研究活動を紹介した。また、NMIJ先端

材料科での薄膜標準物質の開発, その測定評価手法として採用されたX線反射率法とX線光電子分光法について説明した. さらに, 極薄膜標準物質開発にあたり, 表面・界面, また計測手法において大きな課題と今後標準物質の開発が期待されているHigh  $\kappa$  極薄膜について述べた. デバイスの高集積化・高機能化に伴い原子レベルで薄膜材料を制御しなければならないため, 極薄膜標準物質の開発, 及びそのための計測評価手法の確立が急務となっていると考えている.

#### 謝辞

本調査研究を行うにあたり, ご指導頂いた小島勇夫先端材料科長, 梅原博行材料評価研究室長に厚くお礼を申し上げます. また, 薄膜標準物質に関して有益なご指導やご助言を頂いた材料評価研究室の方々に深く感謝致します.

#### 参考文献

- 1) ITRS2002: <http://public.itrs.net>
- 2) Alain C. Diebold, Davis Venables, Yves Chabal, David Muller, Marcus Weldon and Eric Garfunkel, *Mat. Sci. in Semiconductor Proc.*, Vol. 2, pp.103 (1999).
- 3) NPL Report COAM S 14: Ultra-thin SiO<sub>2</sub> on Si Part V: Results of a CCQM Pilot Study of Thickness Measurements.
- 4) 表面化学分析技術国際標準化委員会 : JSCAニュース, No. 4, 日本規格協会 (1996).
- 5) E. Chason and T. M. Mayer, *Critical Rev. Solid State Mat. Sci.*, Vol. 22, pp. 1 (1997).
- 6) L. G. Parratt, *Phys. Rev.*, Vol 95, No 2, pp.359 (1954).
- 7) S. K. Sinha, E. B. Sirota and S. Garoff, *Phys. Rev. B*, Vol. 38, No. 4, pp. 2297 (1988).
- 8) Armin Segmuller, *Thin Solid Films*, Vol 18, pp. 287 (1973).
- 9) I. Kojima and B. Li, *The Rigaku Journal*, Vol. 16, pp. 31 (1999).  
<http://www.rigakumsc.com/journal/index.jsp>
- 10) M. P. Seah and S. J. Spencer, *Surf. Interface Anal.*, Vol. 33, pp. 640 (2002).
- 11) M. P. Seah and S. J. Spencer, *Surf. Interface Anal.*, Vol. 35, pp. 515 (2003)
- 12) M. P. Seah and S. J. Spencer, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 21, No. 2, pp. 345 (2003).
- 13) T. Hattori, *CRC Crit. Rev. Solid State Matter. Sci.*, Vol. 20, pp. 339 (1995).
- 14) S. D. Kosowsky, P. S. Pershan, K. S. Krisch, J. Bevk, M. L. Green, D. Brasen, L. C. Feldman and P.K. Roy, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, pp. 3119 (1997).
- 15) 野中秀彦、真空 47巻5号、pp. 364 (2004).
- 16) R. Q. Tan, Y. Azuma, T. Fujimoto, J. W. Fan and I. Kojima, *Surf. Interface Anal.* Vol. 36, pp. 1007 (2004).
- 17) R. Q. Tan, Y. Azuma and I. Kojima, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 222, pp. 346 (2004).
- 18) 半導体技術ロードマップ専門委員会 2003年度報告 (2004).