

高速イオンビームを用いた水素分析法の構築 (強誘電体不揮発性メモリーの評価のために)

綿森道夫 *

金子哲弥 **

加納剛太 ***

* 高知工科大学工学部

** 高知工科大学工学部

*** 高知工科大学工学部

〒 782-8502 高知県香美郡土佐山田町宮ノ口 185

E-mail: *watamori.michio@kochi-tech.ac.jp, **046003g@gs.kochi-tech.ac.jp,
***kano.gota@kochi-tech.ac.jp

要約：ハイテク・リサーチ・センタープロジェクトの一環として、強誘電体薄膜の性能改善と、将来的には実用に耐えうるような高密度メモリーへの適用を目指している。本研究では、パターン配線等の加工特性に優れた MOCVD 法を用いて製膜した強誘電体薄膜の水素含有量を測る手法を構築したので、これを紹介する。

Abstract : The contribution to the High-tech research center project in our group is to improve the electrical properties and film crystalline qualities of the ferro-electric this films which we plan to apply for the prototype of the non-volatile high density memory in future. We have constructed the new method to be able to analyze the hydrogen depth profiling without film destruction using high-energy ion beam. The hydrogen analysis is very important for the improvement of the ferro-electric films because the films are produced by a MOCVD method which uses a hydrogen carrier gas.

1. はじめに

強誘電体薄膜は薄膜自身が自発分極を有することによって不揮発性メモリーとしての応用が期待される。強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリーは、従来のフローティング・ゲートを用いたフラッシュメモリーよりもゲートにホット・エレクトロンをあげるプロセスがない分高速でしかも書き換え回数で表される信頼性や性能劣化に強い。そのうえ、紫外線でデータが変化することがなく磁場環境中でも強い、書き換

えに高電圧が不必要で低電圧化と劇的な低電力化が可能であり、あらゆる磁場や宇宙線にさらされている宇宙に持っていてもなんら特別の遮蔽をしないで利用できる究極の不揮発性メモリーである。しかしながら材料としての課題は、フラッシュに比べて加工精度がよくないことである。これはフラッシュが純粹にシリコン加工技術を利用しているのに対し、強誘電体薄膜はシリコン基板上にシリコンとはまったく異なる元素を用いて薄膜を構成させなければな

らないからである。そこで次のような夢のようなことを想像することができる。－もし強誘電体メモリーの加工精度が現状のシリコンと同程度であったら？－これが可能であれば、強誘電体を用いたメモリーの各セルサイズは1T1CのDRAMと原理的には変わらないのであるから（データ記憶には単純なキャパシタ構造をとればよく、しかもキャパシタのように電荷リークによって時間とともに1の情報欠損していくというようなことはない）、DRAM並みで（リフレッシュ回路を内蔵しない分、DRAMよりも高集積化が可能であるといえる）、しかも不揮発性など、上記の特長をすべていかした究極のメモリーが生まれることになる。製造コストはDRAMよりも高いものの不揮発性の利点は計り知れず、ひょっとするとすべてのコンピュータのメインメモリーを置き換えるようなビックプロジェクトになるかもしれない、と夢は広がるわけである。そこで、強誘電体薄膜の加工精度を上げるためにはどうすればよいかということ、材料面からとりあげるのがハイテク・リサーチ・センタープロジェクトにおけるわれわれのグループの目的である。その結果、われわれは高速イオンビームを用いて水素含有量の深さ分布（あらゆる水素を含む薄膜に適用可能でしかも絶対量を補正なしで求めることができる）を分析する手法を開発したので、これを紹介する。水素を精度良く測る手法はこの方法よりも他に存在しないので、精度の検証および最適化に関してはくどいほどに丁寧に行っている。

2. 強誘電体薄膜の表面観察

図1にsol-gel法で作成したSBT薄膜（共同研究先のアメリカ合衆国、シンメトリックス社で作製。この薄膜のコードネームをY1という）の表面構造を大気中のAFMで観察した結果を示す。

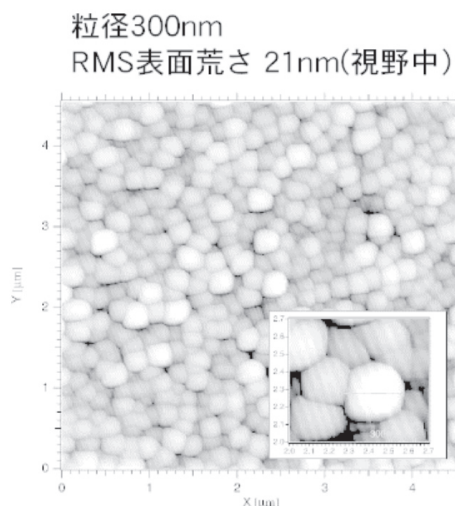


図1 sol-gel法で作製したY1の表面構造

sol-gel法は炭素化合物を含む水溶液中に薄膜を構成する元素を溶かし、スピコートによって均一な薄膜部分を形成させ、焼結によって結晶化させる方法である。この方法では、比較的簡単に高品質な薄膜が得られる反面、結晶粒界と粒界の間に空間が生じ（図1を参照すること）、比較的低密度な薄膜しか得られない。この結果、0.18 μm という微細なパターンングでは断線等の予期せぬ結果が生じて、高密度メモリーが形成できない。なお、この手法で作製した薄膜の断面方向は平坦であり、デザインルールがあまり厳しくない場合は、sol-gel法を用いて作製した薄膜で十分実用可能である。このことを示すために、図2にsol-gel法で作製したSBT薄膜の断面TEM写真を示す。

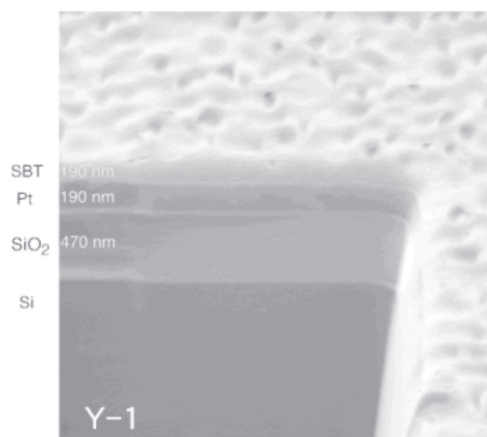


図2 sol-gel法で作製したY1の断面TEM写真

断面 TEM 写真からも sol-gel 法で作製した薄膜が粒界で隙間を有していることがわかる。

微細な加工に薄膜が耐えるために、MOCVD 法を用いて薄膜を作成する。MOCVD 法での製膜プロセスはいまだに条件がおさえられておらず、評価の結果を反映させて改良していくこととする。図 3 に MOCVD 法で作製した SBT 薄膜の表面 SEM 写真を示す。

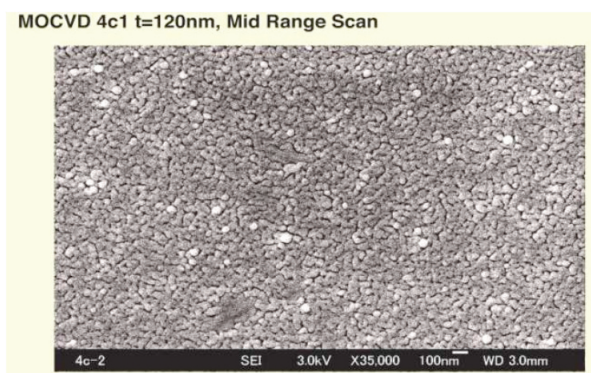


図 3 MOCVD 法で作成した Y1 の表面写真

図 3 で示す表面 SEM 写真は FE-SEM で観察したもので、高分解モードの写真を図 4 に示す。

図 4 においては、図 2 で見られた結晶粒界の間の隙間が見られず、緻密な膜として製膜していることがわかる。しかしながら、この膜においても $0.18 \mu\text{m}$ のデザインルールで良好なパターンが得られず、微視的に何が起きているのか知る必要がある。

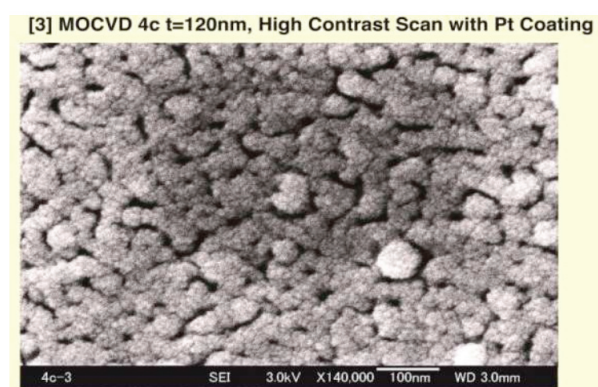


図 4 図 3 の膜の高分解モード写真

図 5 に MOCVD で薄膜の厚さを図 3 の膜の約半分の 49nm にしたときの FE-SEM 写真を示す。

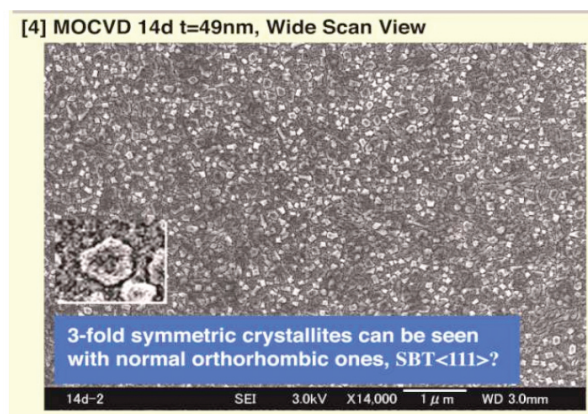
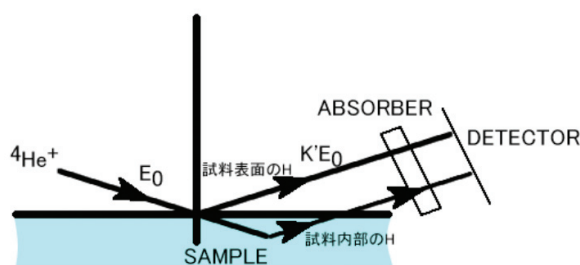


図 5 膜厚 49nm の Y1 薄膜の FE-SEM 写真

図 5 から、膜厚が薄いときは、何らかの対称性を示すドメインが生じていることがわかり、これがどうしてできるのかが、今後の課題である。

3. 高速イオンビームを用いた水素検出法の構築

Elastic Recoil Detection Analysis (弾性反跳散乱分析法) とは、 He^+ をサンプルに照射し、サンプル内に含まれている水素を試料表面から前方に弾き飛ばすことにより、水素の含有量の定量分析を行う方法である。弾性反跳実験には、透過型 ERDA 法と反射型 ERDA 法と呼ばれる 2 種類の方法がある。本研究では反射型 ERDA 法を採用した。ここでは反射型 ERDA 法を用いて弾性反跳実験の原理について説明する。



反射型 ERDA 実験は図 6 に示すように、試料にすれすれでイオンを入射させ、表面からすれすれで出てきた反跳粒子を検出することからなる。試料内に存在する元素より重い入射イ

オンを用いて軽元素（本研究では水素）の深さ分布を調べるためには、検出器の前に吸収する膜を置き、散乱してきた重い入射イオンを止めなければならない（図6の吸収膜）。反跳した粒子のエネルギーは衝突によって入射イオンからエネルギーを与えられることによって決められ、反跳粒子の質量数に依存する。反跳前の入射粒子のエネルギー E_0 と反跳後の反跳粒子のエネルギー E_2 の比を反跳の kinematic factor K といい

$$K = \frac{E_2}{E_0} \quad (1)$$

で表す。反跳の K-factor は

$$k' = \frac{m_2 v_2^2}{m_1 v_0^2} = \frac{m_2}{m_1} \left(\frac{v_2}{v_0}\right)^2 = \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{4m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2 \phi$$

$$= \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2 \phi \quad (2)$$

と表される。

式 (2) において反跳角 ϕ と K-factor の関係をグラフで表すと図7のようになる。

尚、このグラフは入射粒子 He、標的粒子 H とした場合の反跳角 ϕ と反跳の K-factor の関係を示すグラフである。

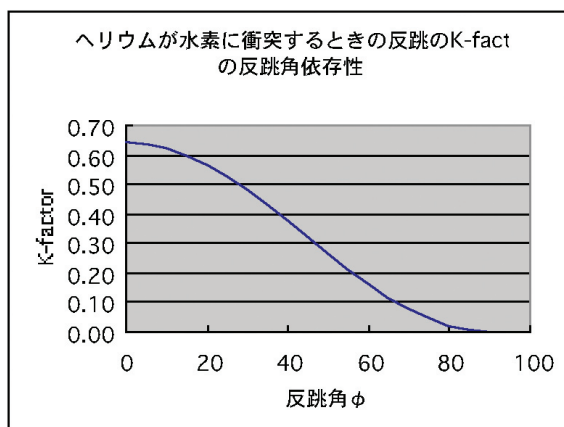


図7 反跳角 ϕ と K-factor の関係

また、定量分析では、試料の中に存在する粒子の数を決定しなければならない。それは散乱現象の起こる確率によって特徴付けられた反跳断面面積という概念を通じて求めることができる。

反跳断面面積とは試料内原子の存在量と反跳される反跳イオンの数の関係を量で示したものである。そして反跳断面面積 $d\sigma/d\Omega$ は式 (3) のように表すことができる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_\varphi = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0}\right)^2 \left(\frac{M_1}{M_2} + 1\right)^2 \frac{1}{\cos^3 \varphi} \quad (3)$$

式 (3) によって求められる反跳角と反跳断面面積の関係及び入射エネルギーと反跳断面面積の関係の計算結果を下図（図8及び図9）に示す。

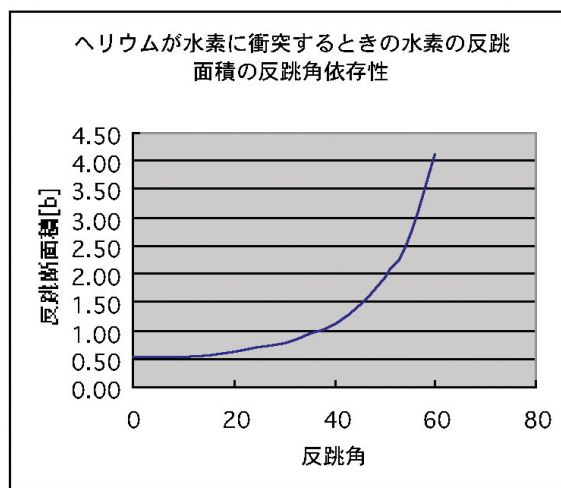


図8 反跳角と反跳断面面積の関係（式(3)による計算結果）

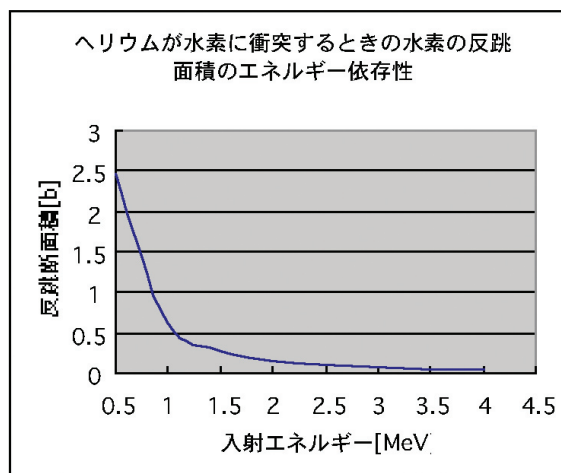


図9 入射エネルギーと反跳断面面積の関係（式(3)による計算結果）

図8は、反跳角と反跳断面面積の関係をグラフ化したものである。ここでは、入射エネルギー E_0 を 1MeV とし、反跳角 $0^\circ \sim 60^\circ$ の場合の反跳断面面積を求めてグラフ化した。

また図9は、入射エネルギーと反跳断面積の関係をグラフ化したものである。ここでは反跳角 20°で固定し、入射エネルギー E_0 を 0.5MeV ~ 4 MeV と可変した場合の反跳断面積を求めてグラフ化した。

ここまでは従来の散乱の式を今回の水素分析に合わせて再計算しただけのことであるが、ERDA で水素分析を行うことの難しさは、実際の反跳断面積がラザフォードの式 (3) からずれることにあり、これをいかにして補正するかが ERDA ができるかできないかを決定する。

本研究においては、現在最も正確といわれている Tirira 等が提唱した反跳断面積を用い、これを汎用のシミュレーションソフト XRUMP に組み込むこととする。この式は、

$$\ln \left[\frac{d\sigma^H(E_{He}, \phi)}{d\Omega} \right] = A_1 E_{He} + A_2 + A_3 E_{He}^{-1} + A_4 E_{He}^{-2} \quad (4)$$

で表わされ、それぞれの反跳角に対する係数 $A_1 \sim A_4$ が表になっている。この式を用いて反跳角 $\phi = 20^\circ$ の時の反跳断面積を求めグラフに示す (図 10)。参考のためにラザフォードの反跳断面積の値も同時に示す。両者はかなり異なっていることがわかる。

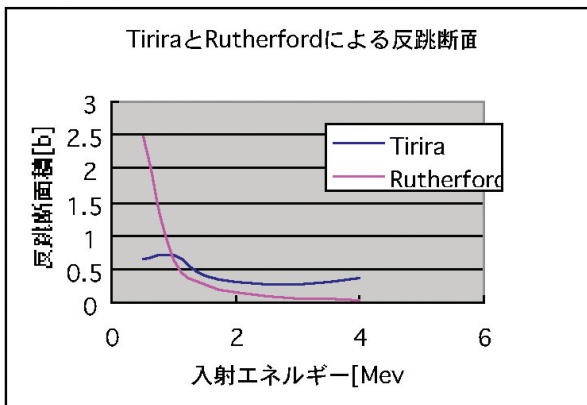


図 10 Tirira と Rutherford による反跳断面積

次にこの散乱断面積をXRUMPで使う方法について述べる。XRUMPではXSECTとE2COFの2つの値を用いて反跳断面積を入力することでラザフォードの式からずれた反跳断面積を取り扱うことができる。具体的にはXRUMPでは

XSECT と E2COF の2つを値を用いて、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = XSECT + \frac{E2COF}{E^2}$$

で示される式に従って反跳断面積を計算する。その際、XRUMPでは通常のb [バーン]単位ではなく、b [バーン]を0.1602で割った単位 (XRUMP 内部単位) を使用する。そこで Tirira の反跳断面積から XRUMP で使用される XSECT と E2COF を求める方法について次に述べる。

まず、Tirira の反跳断面積をあるエネルギー範囲で計算する。

エネルギーの -2 乗 $\left(\frac{1}{(\text{エネルギー})^2} \right)$ と
反跳断面積
0.1602 のグラフを求める。

線形近似の近似曲線を用いて XSECT と E2COF を求める (図 11)。ここでは反跳角 15° の場合を示したが、実際は ERDA で測定可能なあらゆる反跳角について行う。

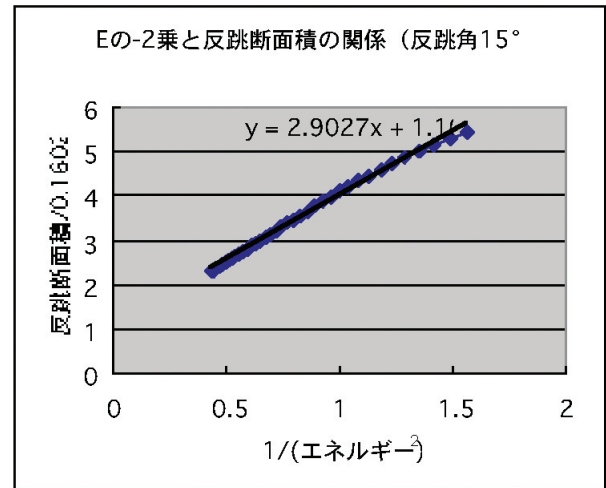


図 11 エネルギーの -2 乗と反跳断面積の関係 (反跳角 15° の場合)

図 11 から、反跳角 15° の場合の XSECT は 1.1032、E2COF は 2.9027 と求められる。求めた XSECT と E2COF を $XSECT + E2COF/E^2$ に代入し、エネルギーの関数として Tirira の値と XRUMP の値を再計算して求めグラフにする (図 12)。

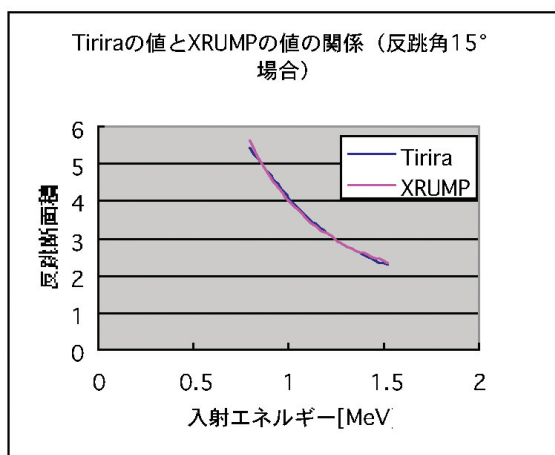


図 12 Tirira の値と XRUMP の値の関係 (反跳角 15° の場合)

図 12 より Tirira の値は XRUMP で使われる 2 つの係数で十分表現できるので、以下の解析においてはこれらの値を用いた。

4. ERDA の最適化

3 で ERDA を構築したが、構築した ERDA はきちんとその性能が確かめられて最適化されていないと安心して使用することができない。以下に ERDA の最適化について述べる。

4.1 反跳角依存性

反跳角の依存性を見るために入射エネルギーを一定 (1.522MeV)、入射角を一定 (80°)、反跳角を 25°~40° と変えながら実験を行った。それらのスペクトルを図 13 に示す。

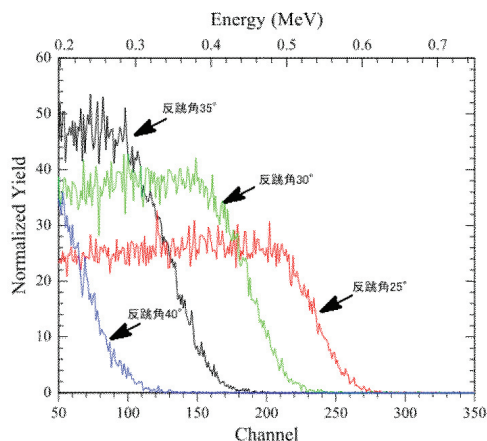


図 13 反跳角依存性

ここで試料は水素含有量がほぼ化学量論組成の $C_{22}H_{10}N_2O_5$ で一定であり、水素含有量の較正に用いることができる標準カプトン膜 (東レ・デュポン社の商品名: 物質名ポリイミド) を用いた。

反跳角依存性のグラフから、入射角が一定であると表面に存在する水素からの信号が現れるチャンネル (反跳エネルギー) が変化する。そして RBS 法や ERDA 法において横軸のチャンネルの位置は試料表面からの深さを表わしているので、1 チャンネルあたりに相当する水素の存在する層の厚さが反跳角によって異なることを意味している。よって ERDA 法では、反跳角によって深さ分解能が変化する。

4.2 入射角依存性

入射角の依存性を見るために入射エネルギー一定 (1.522MeV)、入射角を 70°~85° と変えながら、反跳角を一定 (30°) として実験を行った。それらのスペクトルを図 14 に示す。

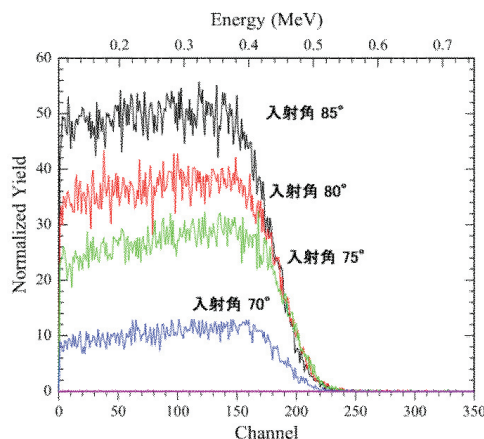


図 14 入射角依存性

試料は反跳角依存性の時と同じ標準カプトン膜を用いた。入射角依存性のグラフから、反跳角が一定であるとカウント数 (強度) が変わるのみで表面に存在する水素からの反跳エネルギー (立ち上がりチャンネル) が変化せず、入射角が変化するとスペクトル強度のみが変化することがわかった。ERDA 法において水素含有

量の深さ分解能は、後で述べる様に表面に存在する水素からの信号が、それぞれの実験条件における深さ分解能のためにどれ程 x 軸方向にずれるかが主要因であって、y 軸方向の信号強度は、深さ分解能が変化すると同じような割合で変化するので、x 軸方向のずれ程重要ではない。

4.3 深さ分解能

4.3.1 測れる深さ

図 13 において、水素の信号強度の大きくなる 80° 付近を選び、主として反跳角を変えた時にどの程度の深さまで測定することができるのかをシミュレーションで検討する。試料は標準のカプトン膜である。以下にどこまで測れるかを求める方法について概略を示す。

最初に XRUMP にカプトン膜に対して適当な膜厚を入力してシミュレーションを行う。この時得られたシミュレーションスペクトルが、0 チャンネル付近まで信号が存在して、チャンネルの途中から信号が消失していなければ入力した膜厚は十分厚く、実験のスペクトルはそれよりも薄い情報しか表わしていないことになる。一方で入力した膜厚が小さければ、シミュレーションスペクトルはある深さ以上で膜がなくなることによって、途中のチャンネルで信号強度が消失する。このことを利用すれば、膜厚をいろいろ変えてシミュレーションを実行した時、丁度 0 チャンネルでシミュレーションスペクトルが終わる時が測れる深さの限界となる。具体的にはある膜厚でのシミュレーション結果と、その膜厚の値を少しずつ変えてシミュレーションしたものと比較する。共に 0 チャンネル付近でシミュレーションスペクトルが終わってどちらも変化しなくなる時の深さの値が測れる深さの限界となる。

実際に入射角 80° 反跳角 25° の場合を例に取り、どのようにしてどこまで測れるかを決定したかについて述べる。まず XRUMP に実験条件を入力しスペクトルを表示する (図 15)。この

スペクトルは入射角 80° 、反跳角 25° で標準カプトンに対して ERDA 測定をしたものである。

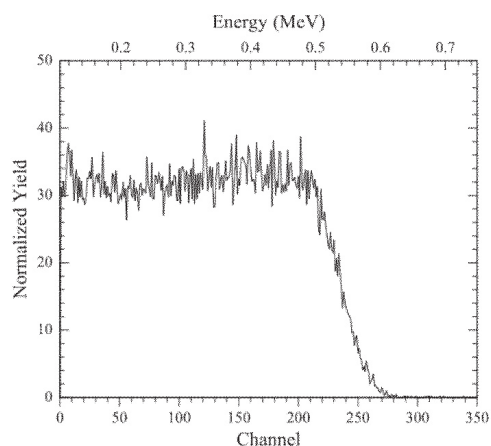


図 15 入射角 80° 、反跳角 25° の実験スペクトル

次にシミュレーションを実行し、実験スペクトルと比較する。シミュレーションにおいてカプトン膜の膜厚を変化させた時のスペクトルの変化の様子を図 16 に示す。

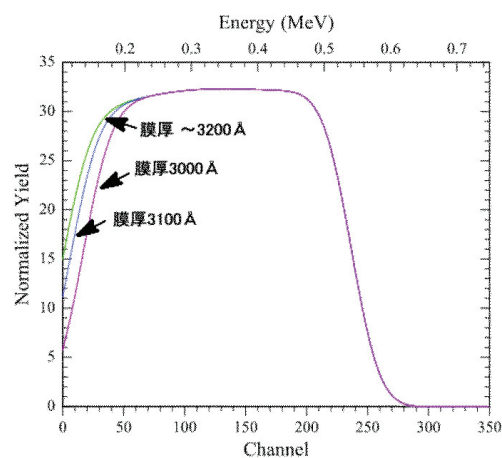


図 16 膜厚を変えてシミュレーションした例

図 16 より、膜厚が 3200 \AA より、シミュレーションスペクトルが変化しなくなるので、この場合の測れる深さは 3200 \AA であるといえる。

4.3.2 立ち上がり位置からみた深さ分解能

ERDA 法を用いた表面水素の分析として深さ分解能を見積もる際に、最初に立ち上がり位置の変化に着目した方法について述べる。これは表面層に存在する水素が、どの程度の深さまで

0であったらスペクトルに違いが表れるかを立ち上がりの位置から調べることからなる。

入射角 80°反跳角 25°の場合を例に取り、その方法を説明する。まず、XRUMP に実験条件を入力しスペクトルを表示する。次に試料である標準カプトンの組成を2つの領域に分け、表面側のカプトン膜の組成において水素含有量を0とし、内部のカプトン膜の組成を標準の組成のままとし、表面側の水素が存在しないカプトン膜の膜厚を調整してシミュレーションを行う。表面側のカプトン膜の膜厚を変えてシミュレーションした結果を、実験スペクトルと共に図17に示す。

図17から、表面側のカプトン膜の膜厚を変えてシミュレーションを行うと、実験結果のスペクトルとシミュレーションしたスペクトルの立ち上がり位置に違いが表れるが、実験のスペクトルから明確にずれていると判断できる厚さ、今回の場合は 100 Å が明らかに分解できる深さであり、これが立ち上がり位置からみた深さ分解能として定義できる（立ち上がり位置から見た深さ分解能は、仮に表面から 0 ~ 50 Å 程度水素の存在しない層が存在しても、実験のスペクトルが誤差を含んで幅を持っているのでスペクトル的には区別できないが、100 Å も存在しない層があれば明らかに区別できることをいう）。

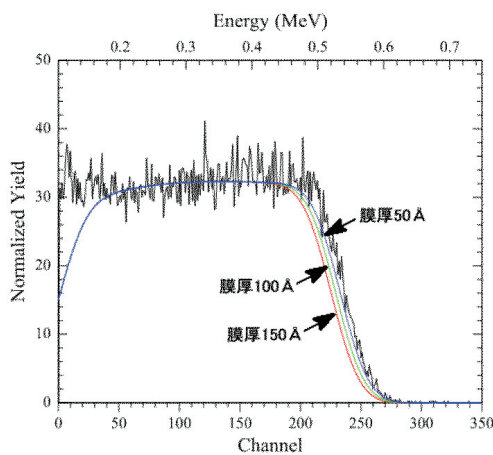


図17 膜厚を変えてシミュレーションした例

他の場合も調べることによって、立ち上がり位置から見た深さ分解能は反跳角が 20°、30°、35°と変化してもそれ程変わらず、入射角が 85°、反跳角 15°の時に多少よくなることがわかった（深さ分解能 80 Å）。

4.3.3 スペクトル強度からみた深さ分解能

次にスペクトルの強度から深さ分解能を見積もる方法について述べる。この方法ではスペクトルの平坦な部分に対して、水素の含有量が0の層を考えることから始める。そしてその水素の含有量が0の層の厚さがどの程度薄ければ実験スペクトルとの区別がつかないかをシミュレーションと比較し、明らかに実験スペクトルと区別がつく水素の含有量が0の層の厚さを求めて深さ分解能とするのである。具体的に入射角 80°反跳角 25°の場合を例に取り、その方法を説明する。まず、XRUMP に実験条件を入力してスペクトルを表示する。図18に挟んだ水素の含有量が0の膜の膜厚を少しずつ変えた時のシミュレーションスペクトルの変化を実験スペクトルと共に示す。この図から実験結果のスペクトルとシミュレーションから得られたスペクトル強度に明らかな違いが表れる水素含有量が0の層の膜厚、今回の場合は 40 Å がスペクトル強度からみた深さ分解能である。

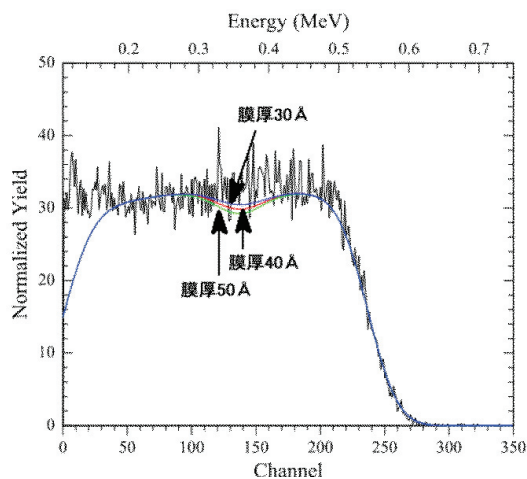


図18 膜厚を変えてシミュレーションした例

スペクトル強度から見た深さ分解能は反跳角が小さくなる程小さく(良く)なり、反跳角 15° において最小の 30 Å を達成した。

4.4 最適化した測定条件

4-3 においていくつかのスペクトルに対して 1) どこまで深く測れるか、2) 信号の立ち上がり位置から見た深さ分解能はどの程度か、3) スペクトル強度から見た深さ分解能はどの程度か、を検討してきた。その結果、1) より深く内部の情報を得たい時は入射角を 80° にして反跳角をできるだけ小さくすればよいこと、2) 信号の立ち上がり位置から深さ分解能を見積もっても、スペクトル強度から深さ分解能を見積もっても、両者で値の大きさは異なるものの深さ分解能の大きさの傾向は同じであること、3) 深さ分解能は反跳角のみならず入射角にも依存し、反跳角が小さい程、そして入射角が大きい程よくなることがわかった。まとめると、より深い内部の情報を得たい時は入射角 80°、反跳角 20° での測定がよく (約 3200 Å まで測定可能)、よりよい深さ分解能で測定を行いたい時は入射角 85°、反跳角 15° での測定がよい (立ち上がり位置から見て約 80 Å 程度の深さ分解能)。以上のことで水素分析における詳しい ERDA 測定条件を決定することができたが、通常の場合では表面領域において最も深さ分解能がよい

ERDA 測定条件

入射エネルギー	1.522MeV
Al の吸収膜の膜厚	5 μm
入射角	85°
反跳角	15°
出射角	80°

という条件を主として用いることにする。

5. おわりに

以上のようにして高速イオンビームを用いて

水素の絶対量を測定する手法を構築した。実はこの高速イオンビームを用いた水素分析は、綿森の知人を通してとか、有料でもいいので測って欲しいとか、いくつか依頼がきている。確かに水素の絶対量を分析する手法はこの ERDA 法しか存在せず、しかも確実に定量分析するために装置を調整するのが結構煩雑であり、いまのところ西日本においては水素定量が可能なところはそれほど存在しないと思われる。このことから水素定量は (わずかではあるが) “金になる” と思い、多少気分がほくほくしているが、現実には全ての依頼を断っているありさまである。それでも綿森のところに測定依頼試料がいくつもたまっている。断っても断ってもたまってくる試料を見ながら、装置は全然混んでいないのに人不足で全く対処できない現実を思い、こういう状況はますますひどくなるという未来しか思い描けないでいる。綿森のところには修了を控えて成果発表に忙しい博士課程の学生一人と、毎日ゼミと授業に追われる綿森の 2 人しか水素分析に従事せず、結果として強誘電体薄膜の分析のみに対応している。もし、2 人に時間ができたら依頼分析ができると思う一方で、人の試料を依頼分析しても何の特にもならず、現在計画中である新しい検出器の構築 (世界でもほとんど例がない飛行時間型検出器を狙っている。もちろん何年かかるかわからない) の方が少なくとも今の綿森にとって魅力的である。もう少し測定装置を効率的に運用するにはいかにしたらよいか? これが今後の大きな課題である。

この実験を遂行するにあたり、綿森の指導のもとで博士課程の金子君と一緒に頑張ってくださいましたかつての修士課程の学生 (現在社会人) 野村志穂さんに感謝いたします。野村さんの頑張りのおかげで綿森ゼミでの水素分析が長足の進歩をしたと言わざるをえません。

文献

- [1] W.K.Chu, J.W.Mayer and M.A.Nicolet, "Backscattering Spectrometry", Academic Press, New York, 1978.
- [2] "Ion Beam Handbook for Material Analysis" edited by J.W.Mayer, E.Rimini, Academic Press, New York, 1977.
- [3] J.Tirira, Y.Serruys and P.Trocellier, "Forward Recoil Spectrometry - Application to Hydrogen Determination in Solids", Plenum Press, New York, 1996.
- [4] M.B.H.Breese, D.N.Jamieson, P.J.C.King, "Materials Analysis using A Nuclear Microprobe", A Wiley-Interscience Publication, 1996.
- [5] 東レ・リサーチ株式会社、私信