

新博士紹介

1. 氏名 豊田智史
2. 論文提出大学 東京大学
3. 学位種類 博士 (工学)
4. 取得年月日 2007年9月
5. 題目 放射光光電子分光によるゲート絶縁膜/シリコンの電子状態解析
6. 使用施設 KEK/PF BL-2C
7. 要旨

[序]

近年、超大規模集積回路 (ULSI) は高集積化とともに微細化が進行しており、金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ (MOSFET) 素子の心臓部に相当するゲート絶縁膜は 1 nm 程度まで薄くなっている。このため、量子力学的なトンネル効果によるゲート漏れ電流が深刻な問題となっている。そこで、従来の酸化シリコン (SiO_2) 膜を窒化した酸窒化シリコン (SiO_xN_y) 膜および高誘電率 (high- k) 酸化物薄膜を用いた素子開発が精力的に行われている。しかしながら、バンド不連続性、トラップ電荷、半導体基板との反応性等、材料の選択上考慮しなくてはならない課題が多く、これらの問題を解決するためには、ゲート絶縁膜/シリコン界面の電子構造や化学構造を明らかにする評価手法の開発が急務とされている。そこで本研究では放射光を用いた光電子分光により、電荷トラップを考慮したバンド不連続の精密解析手法、また high- k 膜/シリコン界面の熱的安定性に関する化学反応機構解明および深さ方向元素濃度分布解析手法の開発を目的とし実験を行った。

実験は高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設 (PF) アンジュレータビームライン BL-2C において行った。放射光を用いた光電子分光法は高いエネルギー分解能

で元素選択性を持ち、電子の平均自由行程を自由に变化させることが特徴である。

[バンド不連続の精密決定法の開発]

シリコンとゲート絶縁膜界面のバンド不連続値を決定することはゲート漏れ電流特性を理解するためには必須である。近年、high- k ゲート絶縁膜系で数多くの研究がなされているが、実験値にばらつきが大きく値が定まらないという問題がある。材料本来が有する物理量であるために、実験上の誤差要因を明らかにするとともに、正確かつ高精度なバンド不連続決定法の確立が強く求められている。

Fig. 1 に Si 窒化膜/Si 界面に対して本手法を適用した典型例を示す。種々材料に対して解析法を検討した結果、水素終端化シリコン基板からの価電子帯スペクトルを差し引き、ゲート絶縁膜からの価電子帯スペクトルを抽出することで、ゲート絶縁膜とシリコン界面の価電子帯不連続 (ΔE_v) を決定できることが分かった^{1,2)}。一方、伝導帯不連続 (ΔE_c) を決定するためには、バンド間損失を利用したエネルギー損失分光法が広く用いられている。しかしながら、立ち上がりを直線近似する際の誤差要因が存在するため、X 線吸収スペクトル (XAS) を用いる手法を考案した。一階微分スペクトルのピークトップから吸収端を決定することで、精度の良い決定法を確立できた^{3,4)}。これによって、(b) に示すようなバンド不連続を決定することが可能となる。一方、ゲート絶縁膜中への電荷トラップによって ΔE_v の測定値に変動が生じてしまうという問題が内在している。そこで、Fig. 1(c) に示すように、内殻準位エネルギーの放射光照射時間依存性に着目した。良く知られているチャージアップの効果とは逆の低結合エネルギー側へのシフトであること、また、膜厚による飽和値の違いが観測されていることから、膜中への電子トラップの効果であると考えられる。そこで、時刻をゼロに外挿したピー

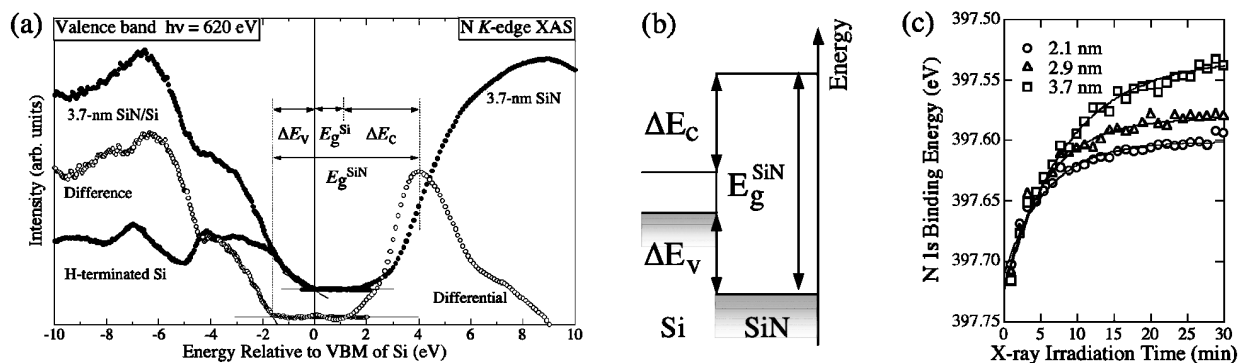


Fig. 1 (a) Valence-band spectrum normalized by a H-terminated Si spectrum and N K-edge XAS spectrum for 3.7-nm SiN film on Si. Energies in XAS were calibrated to relative values from the VBM of Si. Differentiated XAS spectrum is also shown. (b) Energy-band diagram obtained by photoemission spectra and x-ray absorption spectra in SiN/Si heterostructure. (c) N 1s binding-energy positions in SiN films as a function of x-ray irradiation time with the fitting results (solid curves).

ク位置を評価すると膜厚に依存せず、 ΔE_v が理論的に予測される値に近づくことが分かった⁵⁾。以上のように、放射光照射時間依存性による変動の補正を行った結果、0.1 eV以内に実験誤差を押さえることが可能となった。価電子帯上端の決め方において直線近似を用いているため、その決定精度に関しては若干問題が残っているものの、時間に依存するシフト量がゲート絶縁膜/シリコン系において実験的なばらつきを支配的要因であると考えている。

[High-*k* 膜/シリコン界面の熱的安定性]

ゲート絶縁膜/シリコン界面の化学結合状態に関する知見は、ゲート絶縁膜形成プロセスにおいて最重要項目の一つである。特に、デバイスプロセスでは高温熱処理工程を経るため、新しい high-*k* 材料をゲート絶縁膜として用いる際にはシリコン基板との反応性を第一に考えなくてはならない。

Fig. 2 に HfSiO_x/SiO₂ 積層構造の試料の熱的安定性を評価し、それらの結果から考察される構造モデルを示す。熱処理900°Cの高温熱処理を施すと、HfSi合金がHfSiO_x/SiO₂界面付近にわずかに生じることが分かった³⁾。HfSi合金は図中に示すようにわずかな量でも漏れ電流の原因となるため、できる限り生成を抑制することが望ましい。熱処理温度を上げていくと酸化物由来の信号強度が減少することから、界面SiO₂層が脱離していき、最終的には完全にHfSi合金化することが明らかになった。この界面化学反応を他の材料系に対して適用したところ、界面SiO₂層にHfを混ぜた構造を作ればHfSi合金化温度を上昇でき

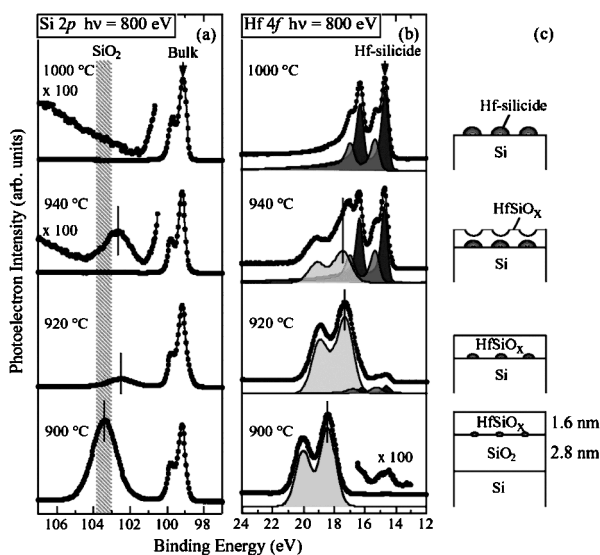


Fig. 2 Annealing-temperature dependence of (a) Si 2*p* and (b) Hf 4*f* core-level photoemission spectra in a HfSiO_x/SiO₂ film on Si. Hatched areas in (a) show the SiO₂ peak positions for several SiO₂ layer thicknesses. (c) Schematic structural changes with increasing annealing temperature are also shown.

ること、また薄膜を窒化することによって熱耐性が向上することが分かった^{6,7)}。機構としては脱離種としてガス状のSiOが high-*k* 膜の反応に参与しているモデルで矛盾なく説明が可能である^{4,7)}。以上の結果を元にして考えると、SiOガスの脱離を妨げるような熱処理プロセスを探索することが必要であることが分かった。

[ゲート絶縁膜の深さ方向分布の解析]

光電子の検出角度を傾けた条件で測定すると、光電子の脱出深さを変化させることができる。この原理を利用した角度分解法は非破壊で薄膜の元素選択的な深さ方向分析が可能である。しかしながら、光電子スペクトルの解析法に強く依存してしまうため、あくまでも定性的な評価に留まることが多いのが現状である。一方で、薄膜化が進行していくゲート絶縁膜形成プロセスからは、解析技術の確立が強く要望されている。そこで、解析プログラムの開発を行い、典型例としてSiO₂/SiO_xN_y積層膜の深さ方向分布を解析した。

Fig. 3 にその解析結果を示す。内殻光電子スペクトルの検出角度を変えて測定したスペクトルを最大エントロピー法で解析することにより深さ方向分布を求めた。表面から1.0 nm付近まではSiO₂で、1.0 nmから2.5 nmまで窒素濃度が25%程度のSiO_xN_y膜であることが見て取れる。さらに、窒素 1*s* 内殻準位スペクトルの化学シフトを詳細に解析することによって、窒素は図中に示すような結合形態を取っていることが明らかになった。本手法を他の分析手法と比較すると、ラザフォード後方散乱法では、元素濃度の深さ方向分布は決定できるが、化学結合状態を分離することができない。また、断面透過型顕微鏡でも窒素や酸素の結合形態まで区別するのに難点がある。従って、この解析技術を元にするれば、より詳細な化学反応モデルの構築などに利用できるのが期待されるとともに、実際のデバイスプロセス薄膜とトランジスタ特性との対応付けが可能となる等、応用の幅は広い。

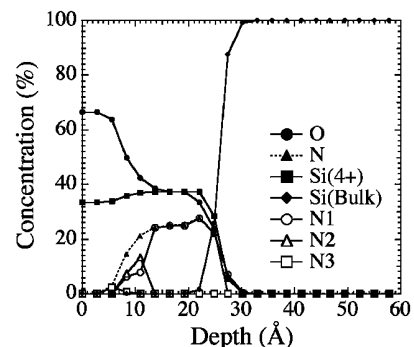


Fig. 3 Chemical-state-resolved in-depth profiles of the SiO₂/SiO_xN_y stack film calculated by MEM analysis.

[展望]

本研究では、放射光光電子分光によりゲート絶縁膜/シリコン界面の電子状態を明らかにするために、主にバンド不連続・トラップ電荷・化学状態識別深さ方向分布に着目してスペクトル解析を行った。ゲート絶縁膜の薄膜化がさらに進行すると、バンド不連続の決定誤差による漏れ電流の見誤りを引き起こす可能性がある。また、ゲート絶縁膜のトラップに関する性質を電極の形成なく非接触で評価できれば、トランジスタ特性の劣化要因がゲート電極側にあるのかゲート絶縁膜自体に存在するのかを特定することが可能となる。さらに、深さ方向分布の解析手法を用いることによって、薄膜形成の初期成長モデル構築や薄膜の機能発現の機構解明等に応用が可能となる。本研究で開発した

解析手法はゲート絶縁膜/シリコン界面のみに限らず、薄膜材料一般に対しても応用でき、デバイスプロセスへのフィードバックだけに留まらず、基礎科学の立場からも幅広い研究展開が期待される。

参考文献

- 1) M. Oshima, *et al.*: Appl. Phys. Lett. **83**, 2172 (2003).
- 2) S. Toyoda, *et al.*: Appl. Phys. Lett. **83**, 5449 (2003).
- 3) S. Toyoda, *et al.*: Appl. Phys. Lett. **84**, 2328 (2004).
- 4) J. Okabayashi, *et al.*: Appl. Phys. Lett. **85**, 5959 (2004).
- 5) S. Toyoda, *et al.*: Appl. Phys. Lett. **87**, 102901 (2005).
- 6) S. Toyoda, *et al.*: Appl. Phys. Lett. **87**, 182908 (2005).
- 7) S. Toyoda, *et al.*: J. Appl. Phys. **99**, 014901 (2006).