



Title	高誘電率ゲート絶縁膜の高機能化に向けた化学構造および界面反応に関する研究
Author(s)	山元, 隆志
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26870
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

高誘電率ゲート絶縁膜の高機能化に向けた
化学構造および界面反応に関する研究

Study on chemical structure and interface reaction
of advanced high- k gate dielectrics

2011年

山元 隆志

高誘電率ゲート絶縁膜の高機能化に向けた
化学構造および界面反応に関する研究

**Study on chemical structure and interface reaction
of advanced high- k gate dielectrics**

2011 年

山元 隆志

目次

第 1 章 序論	1
1.1 次世代半導体デバイスの開発と高誘電率ゲート絶縁膜の導入	1
1.1.1 半導体デバイス産業における MOS デバイスの位置づけ	1
1.1.2 先端 MOS デバイスの研究開発課題	3
1.1.3 高誘電率ゲート絶縁膜の開発課題と材料選択指針	5
1.2 半導体デバイス開発における分析技術の役割	8
1.2.1 代表的な半導体デバイス分析技術とその特徴	8
1.2.2 次世代ゲートスタック開発に求められる分析技術	10
1.2.3 高誘電率ゲート絶縁膜の構造・界面状態解析の重要性	11
1.3 本研究の目的と本論文の構成	14
1.3.1 本研究の背景と目的	14
1.3.2 本論文の構成	15
参考文献	17
第 2 章 HfO₂ ゲート絶縁膜の構造と界面状態の解析	19
2.1 HfO ₂ ゲート絶縁膜実用化の課題と研究開発における分析技術の位置づけ	19
2.2 原子層堆積法により成膜した HfO ₂ 膜の構造と界面状態の解析	21
2.2.1 原子層堆積法の特徴と応用上の問題点	21
2.2.2 試料作製方法および分析方法	21
2.2.3 熱処理による HfO ₂ 膜および界面層の構造変化	23
2.2.4 初期 Si 表面状態が原子層堆積 HfO ₂ 膜の構造と界面状態に及ぼす影響	25
2.2.5 HfO ₂ 膜中へのシリコン拡散と HfO ₂ 膜中の残存塩素	29
2.2.6 原子層堆積法による成膜および熱処理に伴う界面反応モデル	30
2.3 HfO ₂ ゲート絶縁膜開発と分析評価手法選択の指針	33
参考文献	34
第 3 章 HfSiON 膜の構造解析と膜中窒素濃度定量技術の開発	35
3.1 HfSiON 膜の開発経緯と分析技術開発の必要性	35
3.2 HfSiON 膜の構造解析	36
3.2.1 HfSiON 膜の応用上の問題点	36
3.2.2 試料作製方法および分析方法	36
3.2.3 窒素添加による構造変化	37
3.2.4 高温熱処理による構造変化	39
3.2.5 HfSiON 膜の構造変化モデル	41

3.3 HfSiON 膜中の窒素濃度の深さ方向分布測定方法の開発	42
3.3.1 膜中窒素濃度の定量法確立への要求	42
3.3.2 D-SIMS の原理と HfSiON 膜中の窒素濃度定量化への課題	42
3.3.3 試料作製方法および分析方法	45
3.3.4 深さ方向分布の一次イオン入射角依存性	45
3.3.5 窒素濃度定量法の提案とその検証	46
3.4 HfSiON ゲート絶縁膜の特徴と窒素濃度分布最適化の重要性	49
参考文献	50
第4章 希土類系ゲート絶縁膜の構造と界面反応の解析	51
4.1 希土類酸化膜導入への期待と問題点	51
4.2 膜構造および界面安定性の希土類元素種依存性	52
4.2.1 希土類元素の特徴	52
4.2.2 試料作製方法および分析方法	52
4.2.3 成膜時の界面反応による構造変化	54
4.2.4 熱処理時の界面反応による構造変化	57
4.2.5 構造変化と電気特性の関係	63
4.2.6 希土類酸化膜の構造安定性における元素種依存性	64
4.3 アルミネート化と酸化膜挿入による界面反応の抑制	65
4.3.1 希土類酸化膜の界面反応抑制手段	65
4.3.2 試料作製方法および分析方法	65
4.3.3 熱処理に伴う界面構造変化	66
4.3.4 界面反応抑制による電気特性の向上	69
4.4 希土類酸化膜をゲート絶縁膜へ導入する際の指針	70
参考文献	71
第5章 La 添加 HfO₂ 膜 (HfLaO 膜) の構造および電子状態解析	72
5.1 Hf 系高誘電率絶縁膜実用化への課題と HfLaO 膜への期待	72
5.2 HfLaO 膜の構造と界面反応評価	75
5.2.1 HfO ₂ 膜ならびに La ₂ O ₃ 膜の特徴	75
5.2.2 試料作製方法および分析方法	75
5.2.3 HfLaO 膜の組成比と膜構造の関係	76
5.2.4 界面反応性の HfLaO 膜組成比依存	79
5.3 NEXAFS による HfLaO 膜の電子状態解析	82
5.3.1 ゲート絶縁膜材料の電子状態解析の重要性	82
5.3.2 NEXAFS の原理と特徴	83

5.3.3	試料作製方法および分析方法	84
5.3.4	HfLaO 膜の組成比と電子状態の関係	85
5.3.5	界面反応による電子状態変化	86
5.3.6	組成および熱処理条件に依存した HfLaO 膜の電子状態変化	87
5.4	XPS 内殻準位シフトの包括的理解	88
5.4.1	XPS による高誘電率ゲートスタックの界面ダイポール解析	88
5.4.2	化学結合状態変化による XPS 内殻準位シフトの起源	89
5.4.3	試料作製方法および分析方法	89
5.4.4	内殻準位シフトの理論計算方法	90
5.4.5	XPS 分析および理論計算結果の比較	91
5.4.6	XPS による界面ダイポール解析への指針	94
5.5	HfLaO 膜の特徴および電子状態解析の重要性	95
	参考文献	96
第 6 章 金属電極/La 添加 Hf 系高誘電率ゲートスタックの構造解析		98
6.1	金属電極/HfLaSiO ゲートスタックの課題	98
6.2	TiN/HfLaSiO ゲートスタックの構造解析	99
6.2.1	試料作製方法および分析評価方法	99
6.2.2	熱処理に伴う TiN/HfLaSiO ゲートスタックの電気特性変化	101
6.2.3	熱処理に伴う電極および基板界面構造の変化	102
6.2.4	XPS による界面ダイポール解析結果	104
6.2.5	熱処理による HfLaSiO 膜の構造および界面状態の変化	106
6.2.6	原子移動を伴った TiN/HfLaSiO ゲートスタックの構造変化	108
6.3	TiN/HfLaSiO ゲートスタックの構造最適化における分析技術の役割	110
	参考文献	111
第 7 章 総括		113
	謝辞	116
	研究業績	117

略語表

略語	定義
AES	Auger electron spectroscopy
ALD	Atomic layer deposition
ATR	Attenuated total reflection
CL	Cathodoluminescence spectroscopy
CMOS	Complementary metal-oxide-semiconductor field-effect transistor
CRN	Continuous random network
C-V	Capacitance-Voltage
CVD	Chemical vapor deposition
DFT	Density functional theory
DOS	Density of state
DPM	di-pivaloyl-methanate
D-SIMS	Dynamic secondary ion mass spectrometry
EBSD	Electron backscattered diffraction patterns
ED	Electron diffraction
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EELS	Electron energy loss spectroscopy
EPMA	Electron probe micro analyzer
EOT	Equivalent oxide thickness
EFW	Effective work function
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
FT-IR ATR	Fourier transform infrared spectroscopy attenuated total reflection
GDP	Gross domestic product
GI-XR	Grazing incidence X-ray reflectivity
HF	Hydrofluoric acid
HfLaO	Lantunum hafnate
HfLaSiO	Lantunum doped hafnium silicate
HfSiON	Nitogen doped hafnium silicate
HfSiO _x	Hafnium silicate
HR-RBS	High resolution rutherford backscattering spectroscopy
ICP	Inductively coupled plasma
ITRS	International technology roadmap for semiconductor
LSI	Large scale integrated circuit

略語	定義
MEM	Maximum entropy method
MIS	Metal-insulator-semiconductor
MOCVD	Metal-organic chemical vapor deposition
MOS	Metal-oxide-semiconductor
MOSFET	Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor
NEXAFS	Near edge X-ray absorption fine structure
n-MOS	n-channel metal-oxide-semiconductor
PDA	Post deposition annealing
PDOS	Projected density of state
PIXE	Particle induced X-ray emission
PL	Photoluminescence spectroscopy
Poly-Si	Poly-crystalline Silicon
p-MOS	p-channel metal-oxide-semiconductor
RBS	Rutherford backscattering spectrometry
RCP	Random close packing
RSF	Relative sensitivity factor
SCM	Scanning capacitance microscope
SEM	Scanning electron microscope
SIMS	Secondary ion mass spectrometry
SPM	Scanning probe microscope
SSD	Solid state detector
SSRM	Scanning spread resistance microscope
TEM	Transmission electron microscope
TOF-SIMS	Time of flight secondary ion mass spectrometry
UPS	Ultraviolet photoelectron spectroscopy
UV/Vis	Ultraviolet-visible absorption spectroscopy
XAFS	X-ray absorption fine structure
XANES	X-ray absorption near edge structure
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
YAG	Yttrium aluminum garnet
YAlO	Yttrium aluminate

第1章 序論

1.1 次世代半導体デバイスの開発と高誘電率ゲート絶縁膜の導入

1.1.1 半導体デバイス産業における MOS デバイスの位置づけ

半導体デバイス産業は電子デバイス産業の中核を成しており、これからの低炭素社会やユビキタス社会を実現するために、重要性がますます高まると考えられる。図 1.1 に示すように、半導体デバイス産業は 2010 年度には世界総生産（Gross Domestic Product: GDP）の約 0.5%を占めるだけでなく、他産業への波及効果も非常に大きい世界規模の重要産業である[1]。半導体デバイスの要素技術は多岐に渡るが、その中で最も重要な部分が半導体集積回路（Large Scale Integrated circuit: LSI）技術である。

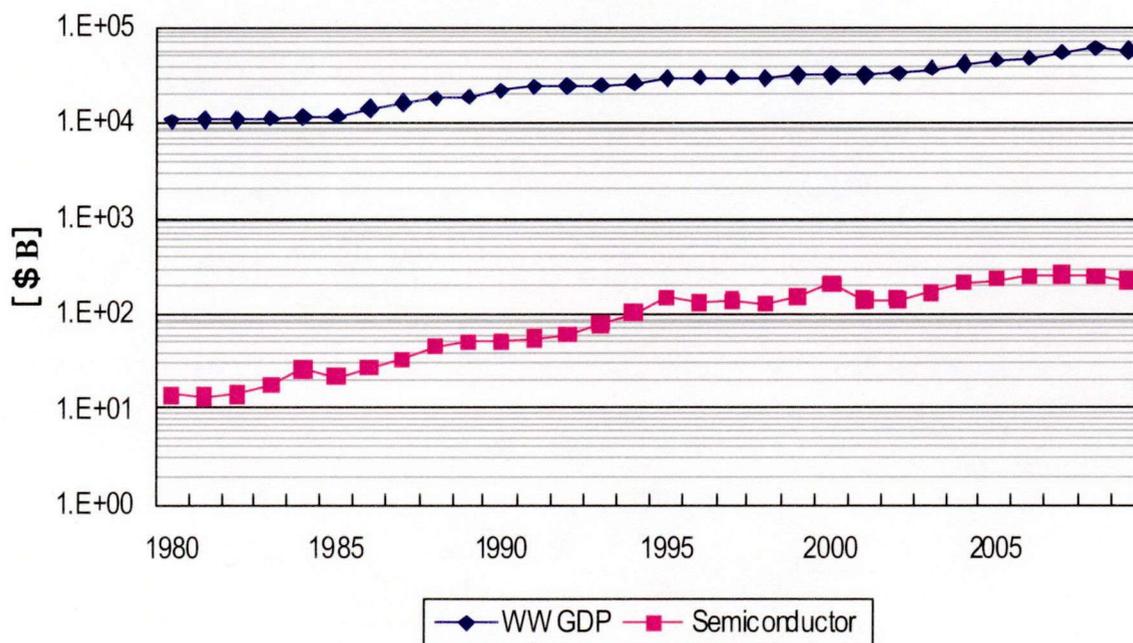


図 1.1 世界 GDP と半導体市場規模.

LSI は多数のトランジスタから構成されるが、現在最も多く用いられているトランジスタは金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ（Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor: MOSFET）である。トランジスタは 1947 年に Bardeen, Brattain, Shockley らが発明し[2]、その後、1960 年の Kahng と Atalla によるゲート絶縁膜にシリコン酸化膜（SiO₂）を用いた MOSFET の実現[3]、1963 年の Wanlass と Sah による相補性金属-酸化物-半導体（Complementary MOSFET: CMOS）の提案[4]を経て、現在まで発展を続けている。

典型的な n チャンネル MOSFET (n-MOS) および p チャンネル MOSFET (p-MOS) の概念図を図 1.2 に示す。n-MOS では、p 型シリコン中に n 型不純物 (ドナー) を拡散させ、ソース (Source) とドレイン (Drain) を形成する。シリコン基板とゲート電極 (Gate Electrode) 間にはゲート絶縁膜 (Gate Dielectric) が形成されている。ゲート電極に正電圧を印加すると、絶縁膜と半導体の界面に電荷が誘起される結果、ソースとドレイン間にチャンネルが形成され、電子をキャリアとして電流が流れる (p-MOS の場合は、負電圧を印加することで、正孔をキャリアとして電流が流れる)。即ち、3 端子のスイッチング素子として機能する。スイッチング素子としての機能を高めた構造が CMOS である。CMOS の基本構造と機能の模式図を図 1.3 に示す。CMOS では、n-MOS と p-MOS を直列接続することで、片方が ON の場合は片方が OFF となり、低消費電力の観点で非常に優れたインバータ回路が得られる。そのため、CMOS デバイスは現在のシリコン LSI における主流技術と位置づけられている。

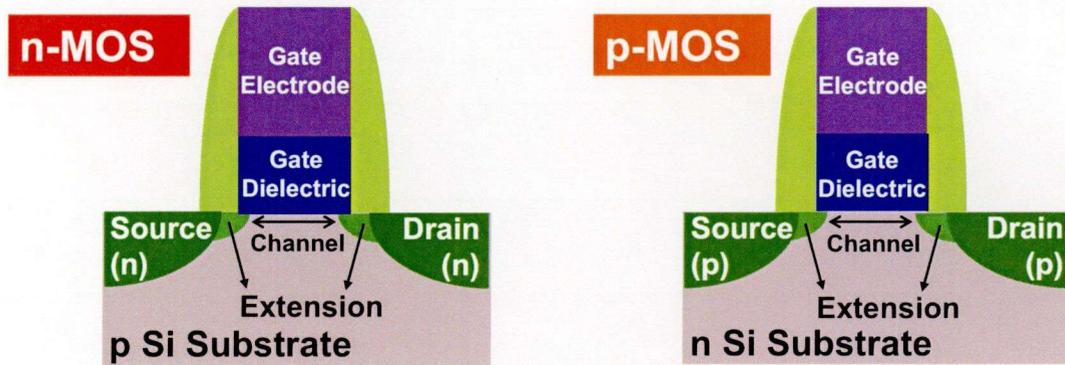


図 1.2 n-MOSFET と p-MOSFET の概念図。

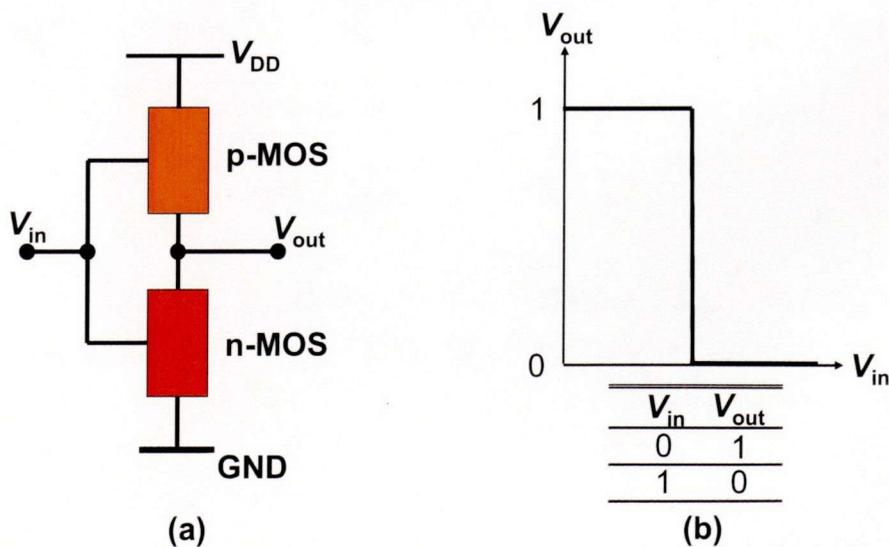


図 1.3 CMOS の基本構造と性能 (a : 基本構造、b : インバータ特性) .

1.1.2 先端 MOS デバイスの研究開発課題

長年にわたる LSI の発展は、Dennard により提唱されたスケーリング則[5]に基づく微細化の進展で達成されてきた。表 1.1 にデバイス内の電界を一定とした場合のスケーリング則を示す。理論上、ゲート長などの横方向サイズ、ゲート酸化膜や接合深さなどの縦方向サイズを $1/k$ に縮小し、チャネルの不純物濃度を k 倍にして電圧を $1/k$ に低くした場合、回路の遅延時間は $1/k$ (速度が k 倍) となり、消費電力は $1/k^2$ に減少し、かつ、集積度が k^2 倍に向上する。即ち、デバイスの微細化によって、集積回路の高速化、低消費電力化、高集積化が達成される。

一方、実際のデバイスにおける微細化は、1965 年に Intel の創設者の一人である Moore による「半導体チップの集積度はおおよそ 1.5-2 年で 2 倍になる」との提唱 (Moore の法則[6]) に沿って進んでおり[7]、これからも同様の集積化が期待されている。これまでの集積化の進展は、理論面・プロセス面・デバイス面・回路設計面だけでなく、原材料、製造装置、分析・評価装置など幅広い分野の技術進展によって実現されてきた。

表 1.1 電界一定のスケーリング則

パラメーター	スケーリング比
ゲート長： L 、ゲート幅： W	$1/k$
ゲート酸化膜厚： t_{ox} 、接合深さ： x_j	$1/k$
基板不純物濃度： N_A	k
電圧： V	$1/k$
電流： I	$1/k$
容量： C	$1/k$
遅延時間： $t=CV/I$	$1/k$
消費電力： $P=VI$	$1/k^2$
集積度 (トランジスタ数)	k^2
消費電力密度 (チップ消費電力)	1

1990 年代半ばから、米国では半導体デバイスの性能向上のために、デバイスの微細化に関する体系化が行われ、その後、欧州やアジアを含んだ国際版ロードマップ (International Technology Roadmap for Semiconductor: ITRS) へと発展を遂げた(表 1.2)。ロードマップには、ムーアの法則に対して産業界における実際のデバイス性能を勘案し、各要素技術に関する開発目標が定量的に示されている[8]。現在、半導体デバイス産業に関わる技術者は、このロードマップを基にして、さらに独自性を加えた研究・開発を進めている。

これまでは主にサイズの縮小により微細化が進んできたが、これからもサイズの縮小により微細化を進めることは、物理的な限界のために困難とされている。このため、

ITRS ロードマップで近年目標とされた技術的課題を解決するには、シリコン MOSFET の発展の中でも大いなる変革が必要とされる。

表 1.2 ロードマップ

Grey cells indicate the requirements projected only for indicated years.

Year of Production	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
MPU Printed Gate Length (nm)	47	41	35	31	28	25	22	20
MPU Physical Gate Length (nm)	29	27	24	22	20	18	17	15
Equivalent oxide thickness for bulk MPU/ASIC T_{ox} (nm) for 1.5E20-doped poly-Si [A, B, C]	1	0.9						
Equivalent oxide thickness for bulk MPU/ASIC T_{ox} (nm) for metal gate [A, B, C]	1	0.95	0.88	0.75	0.65	0.55	0.53	
Gate dielectric leakage at 100 °C (A/cm ²) bulk high-performance [D, E, F]	6.5E+02	8.3E+02	9.0E+02	1.0E+03	1.1E+03	1.2E+03	1.3E+03	
Metal gate work function for bulk MPU/ASIC $ E_{c,v} - \phi_m $ (eV) [G]	<0.2	<0.2	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	
Channel doping concentration (cm ⁻³), for bulk design [H]	3.70E+18	4.00E+18	4.50E+18	5.00E+18	5.70E+18	6.60E+18	7.50E+18	
Bulk/DG on Bulk-Long channel hole mobility enhancement factor due to strain for MPU/ASIC [I]	1.9	2	2.1	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3
Bulk/FDSOI/DG - Long channel electron mobility enhancement factor due to strain for MPU/ASIC [I]	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Equivalent oxide thickness for FDSOI MPU/ASIC T_{ox} (nm) for metal gate [A, B, C]					0.7	0.68	0.6	0.57
Gate dielectric leakage at 100°C (A/cm ²) FDSOI high-performance [D, E, F]					1.1E+03	1.2E+03	1.3E+03	1.4E+03
Metal gate work function for FDSOI MPU/ASIC $\phi_m - E_i$ (eV) NMOS/PMOS [J]					±0.15	±0.15	±0.15	±0.15
Si thickness FDSOI (nm) from PIDS [K]					7	6	5.5	5.1
Maximum allowable parasitic series resistance for FDSOI NMOS MPU/ASIC \times width ((Ω - μ m) [L]					140	140	130	120
Equivalent oxide thickness for multi-gate MPU/ASIC T_{ox} (nm) for metal gate [A, B, C]							0.77	0.7
Gate dielectric leakage at 100°C (nA/ μ m) multi-gate high-performance [D, E, F]							1.3E+03	1.4E+03
Metal gate work function for multi-gate MPU/ASIC [J]							midgap	midgap
Si thickness for multi-gate (nm) from PIDS [M]							8	7.6
Supply voltage of operation (voltage scaling to ensure total active power consumption not to exceed heat removal rate)	1	0.97	0.93	0.9	0.87	0.84	0.81	0.78
Threshold voltage under linear drain bias condition (N)	0.33	0.3201	0.3069	0.297	0.2871	0.2772	0.2673	0.2574
Saturation drive current (mA/ μ m)	1,676	1,818	1,812	2,188	2,414	2,738	3,003	3,276
Max I (Vin=1e7)	1.068	1.117	1.18	1.28	1.37	1.48	1.61	1.7
Off-state current under high drain bias (nA/ μ m) at room temperature	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Manufacturable solutions exist, and are being optimized
 Manufacturable solutions are known
 Interim solutions are known
 Manufacturable solutions are NOT known

例えば、ゲート絶縁膜には、MOSFET が実現されて以来 SiO₂ 膜が用いられてきたが、これ以上の薄膜化は直接トンネル電流が顕在化する領域であり、リーク電流の低減が困難となる。ここで、トランジスタ 1 個あたりのゲート容量: C は、 ϵ_0 を真空中の誘電率、 k をゲート絶縁膜の比誘電率、S をゲート絶縁膜の断面積、d をゲート絶縁膜の膜厚とした場合、以下の式で表される[9]。

$$C = \epsilon_0 k (S/d)$$

そのため、今後もゲート容量を大きくしていくためには、ゲート絶縁膜に比誘電率: k の高い材料 (high- k) を新規に導入する必要がある。

上述したゲート絶縁膜へ新材料導入だけでなく、ゲート電極、チャネル、pn ジャンクション、コンタクトなどの MOSFET の主要構成部へ新材料や新技術の導入が必要とされている（表 1.3 参照）。新材料の導入をベースとした次世代ゲートスタック構造の一例として、ゲート電極に 1 種類のメタルゲート電極、ゲート絶縁膜に 2 種類の high-*k* ゲート絶縁膜を用いた Single-metal Dual-high-*k* 構造を図 1.4 に示す。従来型の微細化・集積化の歩みとは異なる技術的進展が課題であり、その解決に向けた研究・開発が急務とされている。

表 1.3 従来型ゲートスタック構造が有する主要課題と解決策

項目	課題	解決策
ゲート絶縁膜	リーク電流低減	high- <i>k</i> 膜の導入[10, 11]
ゲート電極	空乏化解消	メタルゲート電極の導入[12-16]
チャネル	移動度向上	歪み技術の導入[16, 17]、 高移動度材料の導入[18, 19]
pn 接合	極浅接合化	不純物プロファイル制御技術の導入[20-22]
コンタクト	低抵抗化	低抵抗コンタクト形成技術の導入[23, 24]

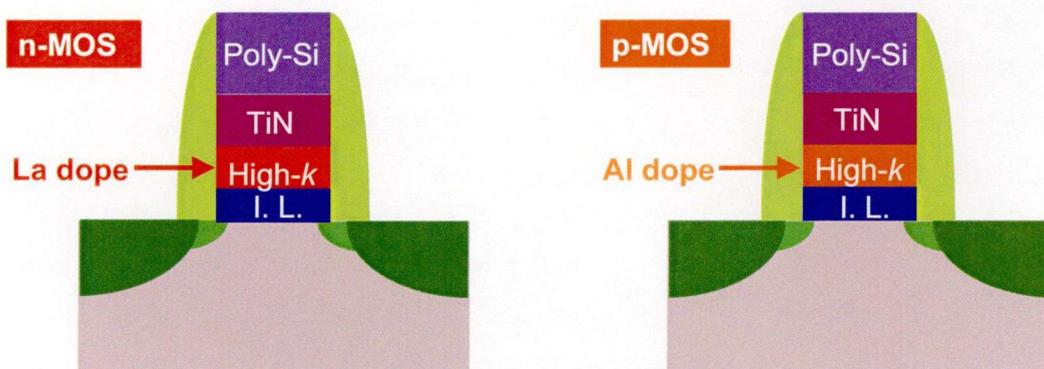


図 1.4 次世代型ゲートスタック構造（Single-metal Dual-high-*k* 構造）。

1.1.3 高誘電率ゲート絶縁膜の開発課題と材料選択指針

ゲート絶縁膜は MOS 構造の基本構成要素であり、長年にわたり SiO₂ 膜が用いられてきた。SiO₂ 膜は良質な絶縁体（誘電体）であり、かつ、SiO₂/Si 界面は MOS 構造にとって理想に近いバンドダイアグラムを形成する。また、SiO₂ 膜は Si 表面を酸化することで任意の厚さの膜を形成することが可能である。さらに、SiO₂/Si は急峻な界面構造を有し、界面準位密度（10¹¹ cm⁻³ 以下）が十分に小さい。ここで挙げた SiO₂ 膜の特徴はゲート絶縁膜に必要な条件を十分に満たしている。そのため、シンプルなプロセスで得られるにも関わらず、ゲート絶縁膜として理想的に機能する SiO₂ 膜は、これまでのシリコン MOSFET の発展に寄与してきた。ただし、現在の MOSFET の性能を支えるために、

安定な Si 表面を得るための表面処理に始まり、良質な SiO₂ 膜を得るための各種酸化法、ゲート電極中のドーパントの拡散を防止するための窒素ドーピングによる高機能化 (SiON 膜) などの作製技術の高度化が成され、さらに SiO₂ 膜の構造 (界面構造含む) や絶縁破壊メカニズムに関するモデル構築など多岐に渡る研究・開発も長年成されて今日に至っている[25]。従って、理想的なゲート絶縁膜である SiO₂ 膜に代わり、前項で述べた高誘電率材料 (high-*k* 材料) を新材料として LSI デバイスへ導入するためには、SiO₂ 膜で長年にわたって進められてきた研究・開発と同等もしくはそれ以上のレベルでの研究・開発を短期間で行う必要がある。このことを実現するために、以下の重要な指針を満たした材料を選択した上で物理的・化学的・電気的な側面から high-*k* 材料を検証し、実用化に繋げていくことが重要である。

- 1) SiO₂ を大きく超える誘電率を有する
- 2) Si に対して十分なバンドオフセット(バンドギャップ)を有する
- 3) SiO₂/Si に匹敵する良好な界面特性 (界面急峻性や低界面欠陥密度) を有する
- 4) 熱安定性および加工特性等のプロセス整合性を有する

上述した材料選択指針のうち 1) と 2) は材料本来の物性である。主要な high-*k* 材料の誘電率とバンドギャップの関係を図 1.5 に示す[26]。主要な high-*k* 材料では、誘電率が高いほど、バンドギャップが小さい傾向にある。この理由は、high-*k* 材料の多くがイオン性酸化物であるためイオン性結合が強く、その結果、原子間の距離が大きくなるとともに共有結合性が弱まり、バンドギャップも減少するためである。CMOS の心臓部が、ゲート電極/ゲート絶縁膜/Si から構成されていることから、バンドギャップが小さいことは Si に対するバンドオフセット (障壁) も小さいことに繋がる。

極薄のゲート絶縁膜の主要なリーク電流が直接トンネル電流に支配されるとした場合、ゲートバイアスが小さい領域ではゲートリーク電流: J_g は、 A を定数、 m^* をキャリアの有効質量、 ϕ_B を電極と絶縁体のエネルギー障壁とした場合、下式で近似される。

$$J_g \propto \exp[-A(m^*\phi_B)^{1/2}(k/k_{SiO_2})EOT]$$

上式から分かるとおり、一定の SiO₂ 換算膜厚 (Equivalent Oxide Thickness: EOT) の下では、直接トンネル電流は絶縁膜の誘電率と (電極に対する) 障壁高さ (ϕ_B) の関数となる。そのため、 $k(\phi_B)^{1/2}$ は high-*k* 材料の性能指数 (Figure of Merit: FOM) となる[27]。リーク電流の低減には、単純に誘電率の高い材料を選択するだけでは十分でなく、ある程度の障壁高さを有する材料であることも重要である。誘電率と障壁高さを考慮した結果、ゲート絶縁膜へ導入する high-*k* 材料の候補が絞られ、主要な high-*k* 材料候補として、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf) などの遷移金属元素やランタン (La)、イットリウム (Y) などの希土類元素からなる酸化物もしくはこれらのシリケートが候補として挙げられた。主要候補元素の周期律表の中での位置づけを図 1.6 に示す (候補元素を赤

字にて区別)。ここに示した元素を中心にして、材料選択指針の 3)と 4)に関する界面特性やプロセス整合性からの要求にも応えることができる優れた high- k 材料の導入が必要とされている。

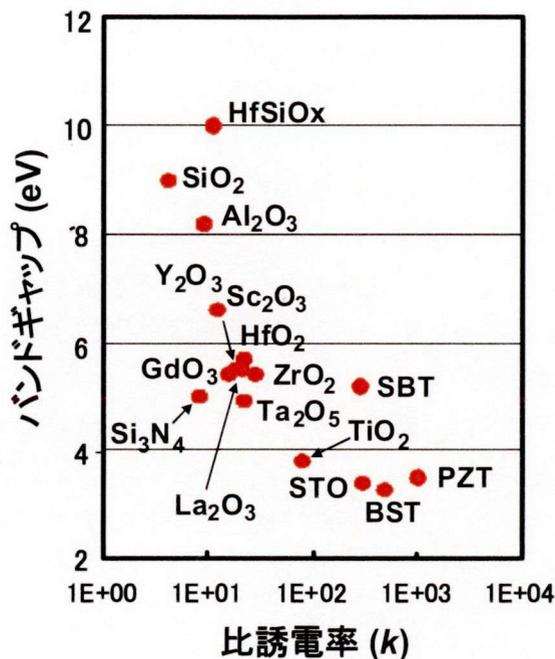


図 1.5 high- k 膜の誘電率とバンドギャップの関係。

H																He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	★	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	☆	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt									
★ La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																	
☆ Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																	

図 1.6 主要な high- k 材料構成元素の周期律表における位置づけ。

1.2 半導体デバイス開発における分析技術の役割

1.2.1 代表的な半導体デバイス分析技術とその特徴

現在、半導体デバイスの研究・開発や製造の現場で、電子顕微鏡や各種表面分析技術を始め多くの分析技術が用いられている。研究・開発では、LSIの微細化に伴う薄膜化や細線化に関わるものから、新材料や新構造の導入に関わるものまで多岐にわたり分析技術が用いられている。また、製造の現場でもデバイス構造のサイズや形状の確認に始まり、不純物や異物の検査、不良発生時のトラブルシューティングなど分析のニーズは多岐にわたる。特に先端LSIの新規デバイス開発では、実際に試作プロセスを経て実証した素子性能を確認しているが、試作コストが高価であり、かつ、開発期間が長期化することから、これらを低減するために分析技術が利用されており、長年にわたって新規デバイス開発を支える役割を担っている。

ここでの分析技術とは、主に「電子線やイオンビームなどの荷電粒子」あるいは「X線や赤外光などの電磁波」をプローブとして用い、プローブとの相互作用によって生じたシグナルを検出することで、形状・組成・構造などの情報を得るものである。プローブとシグナルの組み合わせが異なる多くの分析技術があり、半導体デバイスの分析では分析目的に応じて多種多様な分析技術が使い分けられている。以下、プローブ毎に主な分析技術の特徴を述べる[28]。

(1) 電子線をプローブとした分析技術

分析技術のプローブとして電子線を用いる場合、電子線の収束性の高さを利用した微小部の形態・組成・構造を分析することへの利用が主となる。また、電子線と物質間の主な相互作用として、透過・吸収・散乱（弾性もしくは非弾性）・回折・チャネリング・電子の発生（二次電子やオージェ電子）・X線の発生（特性X線）・光子の発生（ルミネッセンス）などがあり、これらをシグナルとして検出することで、多様な情報を得ることが出来る。分析技術としては走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope: SEM）や透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope: TEM）といった形態観察を行う電子顕微鏡が用いられており、半導体デバイスの分析における汎用技術とされている。特にTEMは原子オーダーの分解能を有し、かつ、分析機能を付加することで組成や化学状態の情報を得ることが出来るため、半導体デバイスのあらゆる局面で重要な分析技術とされている。その他、電子顕微鏡だけでなく、表面の組成や化学状態を調べる事が可能なオージェ電子分光法（Auger Electron Spectroscopy: AES）・バルクの組成を調べる事が可能な電子線プローブマイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer: EPMA）・欠陥などの情報を得ることが可能なカソードルミネッセンス（Cathodoluminescence Spectroscopy: CL）・結晶構造に関する情報を得ることが可能な電子線散乱回折

(Electron Backscattered Diffraction Patterns: EBSD) など多くの電子線をプローブとした分析技術が用いられている。

(2) イオンビームをプローブとした分析技術

分析技術のプローブとしてイオンビームを用いる場合、スパッタリング現象の利用（数百 eV～数十 keV）と散乱現象の利用（数百 keV～数 MeV）があり、何れの場合も元素組成分析への利用が主となる。前者は二次イオン質量分析法（Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS）になり、スパッタリングにより固体表面から放出されたイオンを分析することで高感度分析を可能としている。一方、後者はラザフォード後方散乱分析法（Rutherford Backscattering Spectrometry: RBS）になり、非破壊で確度の高い組成分析を可能としている。その他、イオンビームの場合にも物質との相互作用として、チャネリング・電子の発生・X線の発生・光子の発生があり、粒子励起 X線放出（Particle Induced X-ray Emission: PIXE）などの分析技術も用いられている。

(3) X線をプローブとした分析技術

分析技術のプローブとして X線を用いる場合、波長がサブ nm から nm のレベルであり、これは原子間距離と同等であることから、原子の配列に関する情報が得られることを最大の特徴としている。X線と物質間の相互作用としては、透過・吸収・散乱・回折・電子の発生（光電子やオージェ電子）・X線の発生（特性 X線）などがある。これらを利用して結晶構造解析が可能な X線回折（X-ray Diffraction: XRD）・表面の組成だけでなく化学状態や電子状態も調べることが可能な X線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS）などに加えて、放射光を利用した X線吸収微細構造（X-ray Absorption Fine Structure: XAFS）があり、化学構造および電子状態の解析を可能とする分析技術が X線をプローブとした分析技術として用いられている。

(4) 赤外光・可視光・紫外光をプローブとした分析技術

分析技術のプローブとして赤外光・可視光・紫外光を用いる場合、波長が X線よりも長いために、分子構造に関する情報が得られることが特徴である。これらの光と物質間の相互作用としては、透過・吸収・反射・散乱・回折（屈折）・電子の発生（光電子）などがあり、フーリエ変換赤外分光法（Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR）・紫外可視分光法（Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy: UV/Vis）・紫外線光電子分光法（Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS）などがあり、赤外光・可視光・紫外光をプローブとした分析技術として用いられている。

上述した分析技術やその他の分析技術は、半導体デバイスの研究・開発や製造現場で、それぞれの特徴を生かして利用されている（表 1.4 参照）。

表 1.4 半導体デバイスの分析項目と利用される主な分析技術

項目		主な分析手法
デバイス全般	構造	SEM、TEM、SPM
	故障	X線CT、超音波顕微鏡
基板	欠陥、歪	TEM (nano-ED)、RAMAN、CL、PL
	・拡散層	D-SIMS
	pn接合	SCM、SSRM
ゲート絶縁膜	組成	RBS、XPS、D-SIMS（不純物）、GI-XR（密度）
	状態	XPS、FT-IR、XAFS、XRD
ゲート電極	構造	SEM、TEM、EBSD
	組成	RBS、XPS、D-SIMS（不純物）
配線	構造	SEM、TEM、EBSD
層間絶縁膜 レジスト	組成	RBS、D-SIMS（不純物）
	欠陥	小角X線散乱、陽電子消滅、TEM
	状態	TOF-SIMS、FT-IR、RAMAN、XAFS
	物性	ナノインデント（硬度・弾性率）、 3 ω 法：熱容量スペクトロスコピー（熱伝導率）
汚染評価	デバイス汚染	ICP-MS、イオンクロマト、GC-MS、TOF-SIMS
	雰囲気汚染	ICP-MS、イオンクロマト、GC-MS

1.2.2 次世代ゲートスタック開発に求められる分析技術

先端LSIの新規デバイス開発において、次世代ゲートスタック構造の実現は重要な課題であり、1.1.2項の表1.3に示した新材料や新構造の導入が必要とされている。しかしながら、次世代ゲートスタック構造を実現するためには多くの課題があり、解決するために様々な分析技術の活用が期待されている。従来のPoly-Si電極/SiO₂膜/Si基板から構成されるゲートスタック構造に比べて、次世代のメタルゲート電極/高誘電率ゲート絶縁膜/界面層/Si基板から構成されるゲートスタック構造は、用いられる元素種が多いだけでなく多層薄膜構造であるために複数の界面を有し、分析する上での評価項目は複雑であり、多岐にわたる（図1.7参照）。分析技術の役割として、実際の構造や界面状態を詳細に調べることが求められており、ゲートスタック構造の原子オーダーレベルでの精密なTEM観察、ゲート電極の仕事関数の高精度なUPS分析やXPS分析、ゲート絶縁膜の組成分布に関する深さ分解能や定量性に優れたRBS分析やD-SIMS分析、ゲ

ート絶縁膜の構造や化学状態の高感度かつ高エネルギー分解能のFT-IR 分析やXAFS 分析など、分析技術全般について、空間分解能・深さ分解能・エネルギー分解能・感度の向上、測定・解析技術の進化、新規分析技術の開発が求められている。さらに、次世代ゲートスタック構造では、電気特性を理解する上で明らかにしなければならない物理的因子も複雑となるため、分析技術から得られた結果を基にして物理的因子と電気的特性との関係を結びつける解析技術の開発も強く求められている。

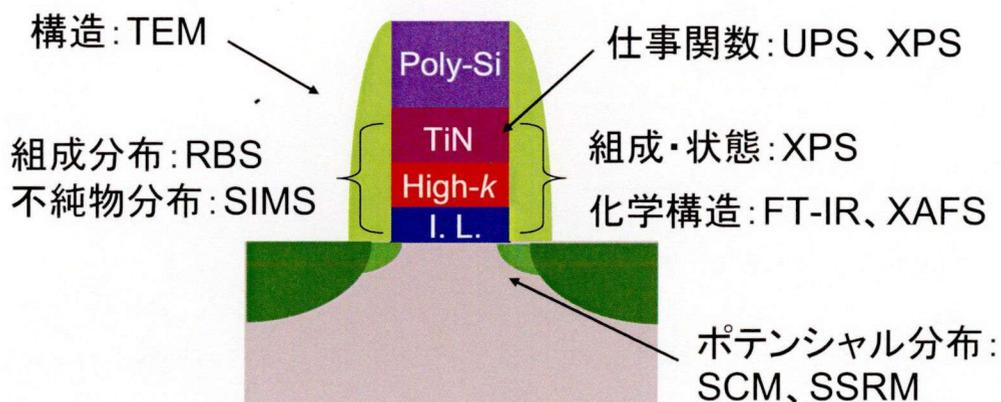


図 1.7 次世代ゲートスタック構造における評価項目と分析技術.

1.2.3 高誘電率ゲート絶縁膜の構造・界面状態解析の重要性

次世代ゲートスタック構造を実現する上で、MOS 構造の基本構成要素である高誘電率ゲート絶縁膜の開発は最重要課題の一つである。しかしながら、従来のゲート絶縁膜である SiO_2 膜とは材料が異なるだけでなく、ゲートスタック構造を作製する方法も異なる。ゲートスタック構造が設計どおりに機能するためには、1.1.3 項で述べた材料選択指針の 1): 誘電率と 2): バンドギャップを満たす必要があり、極薄膜として成膜した高誘電率ゲート絶縁膜が設計どおりに作製されていなければならない。また、材料選択指針の 3): 界面特性に関係する界面層についても設計を反映している必要がある。さらに、材料選択指針の 4): プロセス整合性については高誘電率ゲート絶縁膜および界面層のプロセス安定性も重要である。言い換えると、高誘電率ゲート絶縁膜特有の構造・界面状態の変化が起きるのであれば、それを抑制もしくは制御できるゲートスタック構造設計とプロセス構築を行う必要がある。そのため、高誘電率ゲート絶縁膜および界面層について、構造や化学状態を始めとして組成・不純物・形態なども含めて詳細に解析出来る分析技術が求められており、これらを実現することが分析技術の役割と言える。

半導体デバイスで用いられる薄膜の構造や化学状態解析は、主に電子顕微鏡と表面分析技術[29, 30]が用いられる。しかしながら、高誘電率ゲート絶縁膜のような極薄膜(厚さ数 nm 程度)の構造解析を行う場合、主に感度面の制約から適用可能な分析技術は制限される。高誘電率ゲート絶縁膜に適用が期待される分析技術を表 1.5 にまとめる[31]。

表 1.5 高誘電率ゲート絶縁膜の解析に適用が期待される分析技術の特徴

分析手法	プローブ	得られる情報	極薄膜への適用	微小部への適用
TEM	電子線	形態など	◎	◎
XPS	(軟) X 線	元素組成、化学状態、電子状態	◎	○
FT-IR	赤外光	構造	○	△
XAFS	(硬) X 線	構造、電子状態	○	△
NEXAFS	(軟) X 線	構造、電子状態	—	△
HR-RBS	イオン	元素組成分布 (主成分)	◎	△
D-SIMS	イオン	元素組成分布 (不純物)	○	○

◎：適用可能、○：適用困難な場合ありもしくは測定法などの工夫が必要

△：適用困難、—：適用例が少なく検証が必要

ゲートスタック構造の形態観察には TEM が用いられる。TEM は極薄膜の分析に対して十分な空間分解能を有し、分析機能を利用することで元素組成や化学状態に関する情報も得られるため、高誘電率ゲート絶縁膜の形態観察・構造解析を行う上でも有効な分析技術である。ただし、アモルファス構造や元素組成分布を解析する上では十分な情報を得ることは難しく、この点は他の分析技術が適用される。

高誘電率ゲート絶縁膜の化学状態（電子状態）や構造を調べる分析技術として XPS や FT-IR が挙げられる。両手法ともに、Si 表面の初期酸化過程を調べる際に主要技術として用いられ、SiO₂ ゲート絶縁膜の基礎研究が始められた頃から現在に至るまで多用されてきた[32-35]。しかしながら、高誘電率ゲート絶縁膜の解析を行う上では課題がある。XPS は検出深さが浅いため、極薄膜の化学状態の分析技術としては十分に適用可能である。ただし、バンドベンディングや界面ダイポールなど電子状態に関する情報も XPS では本来得られるが、高誘電率ゲート絶縁膜を用いたゲートスタック構造は界面構造が複雑であり、物理的因子が十分に明らかとされておらず、電子状態を解析する上ではモデル試料の分析などを含めた検討から始める必要がある。また、FT-IR は SiO₂ 膜で注目される-Si-O-結合由来の振動ピークを高感度で検出できることは知られているが、高誘電率ゲート絶縁膜で注目される結合種を解析する際の有用性は確かめられておらず、検討が必要である。その他、高誘電率ゲート絶縁膜の構造や電子状態を調べる上で、バルクの分析技術である硬 X 線を用いた XAFS（以下、XAFS）や現状適用が進んでいない軟 X 線を用いた XAFS（以下、NEXAFS）は有効と期待されるが、測定・解析法の最適化含めて検討が必要である。

高誘電率ゲート絶縁膜の元素組成分布について、主成分では HR-RBS が主に用いられる[36]。HR-RBS は得られる定量値の正確さ（accuracy）が表面分析技術の中で最も高い手法であり、かつ、十分な深さ分解能（0.2 nm 程度）を有することから、高誘電率ゲート

ト絶縁膜の元素組成分布を調べる上で非常に有効な分析技術である。一方、不純物の分析には D-SIMS が主に用いられる。D-SIMS はスパッタリングのメカニズム含めて得られるデプスプロファイルの成り立ちが充分には明らかにされていない。そのため、高誘電率ゲート絶縁膜の D-SIMS 分析から得られたデプスプロファイルの確からしさから検討する必要がある。また、SiO₂ ゲート絶縁膜の分析において、主に SiO₂ 膜を高機能化するために窒化処理 (SiON 膜の形成) を行った際の窒素のデプスプロファイルの取得に D-SIMS は適用されており、D-SIMS の測定条件や解析方法の確立を行うことで、研究・開発の段階から製造プロセスの段階まで適用されている[37-38]。高誘電率ゲート絶縁膜でも窒素などを高濃度で添加した場合は、それに対応できる D-SIMS 分析条件を確立することも重要な課題に挙げられる。

高誘電率ゲート絶縁膜の解析に適用が期待される分析技術について、上述した課題を表 1.6 にまとめる。高誘電率ゲート絶縁膜の構造・界面状態を詳細に解析するためには、TEM や HR-RBS を除くと、主要な分析技術であっても課題を抱えている。TEM や HR-RBS に較べて他の分析技術はコストやスループットの面で利便性が高く、また、構造および状態を解析する上での分解能や感度も高い。そのため、高誘電率ゲート絶縁膜の解析への適用可否に関する初期検討に始まり (FT-IR・D-SIMS)、測定・解析技術の進化 (XPS・XAFS・D-SIMS)、さらには新規分析技術 (NEXAFS) などの開発が強く求められている。

表 1.6 高誘電率ゲート絶縁膜に適用が期待される分析技術の課題

分析手法	課題
TEM	特に懸念される大きな課題はない (試料加工や観察時のダメージに注意する必要あり)
XPS	バンドベンディングや界面ダイポールなどの議論は モデル試料の測定結果との比較など検証が必要
FT-IR	極薄高誘電率ゲート絶縁膜への適用の可否や 注目結合種の感度やピーク位置の調査が必要
XAFS	極薄高誘電率ゲート絶縁膜に関する 測定方法および解析方法の検討が必要
NEXAFS	極薄高誘電率ゲート絶縁膜への適用例が少なく、 測定方法や解析方法など含めた技術開発が必要
HR-RBS	特に懸念される大きな課題はない (スペクトルからプロファイルへの変換に注意する必要あり)
D-SIMS	極薄高誘電率ゲート絶縁膜への適用可否だけでなく、 添加元素 (例えば、窒素) の分析条件確立も必要

1.3 本研究の目的と本論文の構成

1.3.1 本研究の背景と目的

1.1 節で述べたとおり、半導体デバイス産業は電子デバイス産業の中核を成す産業であり、今後もこれまで以上の発展が期待されている。しかしながら、これまでの半導体デバイスの発展を担ってきた微細化の進行は物理的な理由により限界に近づいており、新材料や新構造の導入が必要とされている。新材料や新構造の導入は、MOS デバイスの中心を成すゲートスタック構造において特に顕著であり、中でもゲート絶縁膜への high- k 材料の導入は非常に重要な課題とされている。高誘電率ゲート絶縁膜の開発においては、従来ゲート絶縁膜に用いられてきた SiO_2 膜が有する SiO_2/Si の界面特性やプロセス整合性と同等もしくはそれ以上の特性を示すことも求められている。ただし、新材料である極薄高誘電率ゲート絶縁膜の構造や界面状態については未知な部分が多く、特に、シリコン LSI デバイスに対するプロセス整合性の確認として、熱処理などのプロセスを経た場合の高誘電率ゲート絶縁膜の構造や界面状態に関する詳細な解析が必要とされている。

1.2 節で述べたとおり、半導体デバイスの研究・開発や製造の現場で様々な分析技術が用いられており、長年にわたって新規デバイス開発を支える役割を担ってきた。高誘電率ゲート絶縁膜の開発を始めた次世代ゲートスタック構造の開発でも分析技術の活用が期待されている。しかしながら、高誘電率ゲート絶縁膜の構造や界面状態を詳細に解析することは、既存の分析技術を従来どおり適用するだけでは困難な場合もある。即ち、高誘電率ゲート絶縁膜の構造や界面状態の詳細な解析を行うためには、分析技術も様々な課題を抱えている。そのため、分析技術の有用性の検証に始まり、測定および解析技術の進化も求められ、さらには新規分析技術の開発も求められている。

上述した背景から、本研究では高誘電率ゲート絶縁膜の開発で重要な分析技術について、計算化学の利用や特殊な試料加工の併用も含めた研究・開発（既存技術の有用性の検証：FT-IR、D-SIMS、既存技術の高度化：XPS、XAFS、D-SIMS、新規技術の開発：NEXAFS およびバックサイド NEXAFS）を行い、その結果を用いて高誘電率ゲート絶縁膜の構造や界面状態を詳細に解明し、次世代ゲートスタック構造の実現に繋げることを目的としている。さらに、これらの解析結果を基にして材料科学的見地から次世代デバイス開発の指針を示すことを目指す。

1.3.2 本論文の構成

本論文では、1.3.1 項で述べた背景および目的から、高誘電率ゲート絶縁膜を用いた次世代ゲートスタック構造の実現を目指し、材料選定の段階から高機能化が図られる段階まで、極薄膜の構造と界面状態の詳細な解析技術の開発とそれを適用して進めてきた研究成果を報告する（表 1.7 および図 1.8 参照）。

第 2 章では、**high-*k*** 絶縁膜の研究開発初期の段階での材料選定において最有力とされた HfO_2 膜の構造と界面状態に関する特徴を明らかにするとともに、この材料系における様々な評価項目に対する分析技術適用指針を示す。そのために、初期表面状態の異なる Si 基板に原子層堆積（Atomic Layer Deposition: ALD）法で作製した極薄 HfO_2 膜について、従来の SiO_2 膜の分析に用いられてきた主要な分析技術（TEM、XPS、FT-IR、D-SIMS）を用いて構造や界面状態を調べた。得られた分析結果から、 HfO_2 膜の特徴や分析技術の適用指針を提示する。

第 3 章では、 HfO_2 膜の高機能化のために開発された HfSiON 膜の構造と界面状態に関する特徴を明らかにするとともに、 HfSiON 膜中の窒素の深さ方向濃度分布を得るための分析技術開発を目的とした。そのために、前半では HfSiON 膜の窒化処理および熱処理に伴う構造変化を主要な分析技術（HR-RBS、FT-IR、XPS、D-SIMS）を用いて調べ、得られた分析結果から、 HfSiON 膜の構造変化の特徴を述べる。また、後半では D-SIMS による HfSiON 膜中の窒素の分析方法の検討結果を述べる。

第 4 章では、Hf 系よりもさらに誘電率が高く、将来の **high-*k*** 材料の候補とされる希土類酸化物の特徴を明らかにするとともに、希土類元素をゲート絶縁膜へ導入する際の指針を得ることを目指す。前半では希土類酸化膜の特徴である界面反応に着目し、希土類元素種による構造変化の違いについて、主要な分析技術（XPS、D-SIMS、FT-IR）を用いて調べた結果から、希土類酸化膜の特長を述べる。また、後半では希土類酸化膜に特徴的な界面反応の抑制のために、界面への酸窒化膜挿入とアルミネート化の併用による効果について、分析技術を用いて調べた上で、希土類元素をゲート絶縁膜へ導入する際の指針を述べる。

第 5 章では、Hf 系酸化膜のさらなる高機能化のために開発された La 添加 HfO_2 膜に着目し、La 添加 Hf 系酸化膜の構造や界面状態の特徴を明らかとするとともに、その物性を理解するために必要とされる分析技術を開発することを目指す。前半では組成比を変えた La 添加 HfO_2 膜の構造と界面状態を主要な分析技術（XAFS、TEM、FT-IR ATR）を用いて調べた結果から、La 添加 HfO_2 膜の特徴を述べる。また、後半では La 添加 Hf 系酸化膜の電子状態を明らかにするために、NEXAFS 分析を新規適用した結果を述べる。さらに、XPS ピークシフトの解析高度化を果たすために、理論計算と組み合わせて包括的な理解に取り組んだ結果を述べる。

第 6 章では、La 添加 Hf 系ゲート絶縁膜とメタルゲート電極を積層した次世代ゲートスタック構造について、熱処理による構造と界面状態の変化を明らかにすることを目的

とした。そのために、TiN/HfLaSiO/Si 基板から構成されるゲートスタック構造について、複雑な試料加工技術を併用したバックサイドXPS分析を用いて界面状態を調べた上で、第5章にて取り組んだXPSピークシフトの包括的な理解を踏まえて電気特性変化の要因に関して考察する。さらに、第5章にて開発したNEXAFS分析をバックサイド分析に応用し、La添加Hf系ゲート絶縁膜の構造変化に関して取得した知見を述べる。最後に、第7章にて本論文の内容を総括する。

表 1.7 高誘電率ゲート絶縁膜開発に関する本研究での分析技術の研究・開発

分析手法	研究・開発	備考
D-SIMS	極薄高誘電率ゲート絶縁膜の分析に関する有用性確認	第2章
	高濃度窒素の分析法確立	第3章
FT-IR	極薄高誘電率ゲート絶縁膜の分析に関する有用性確認	第2章
XPS	ピークシフトを用いたダイポール解析指針の確立	第5章
NEXAFS	極薄高誘電率ゲート絶縁膜の分析に関する有用性確認	第5章
	バックサイドNEXAFS分析法の確立	第6章

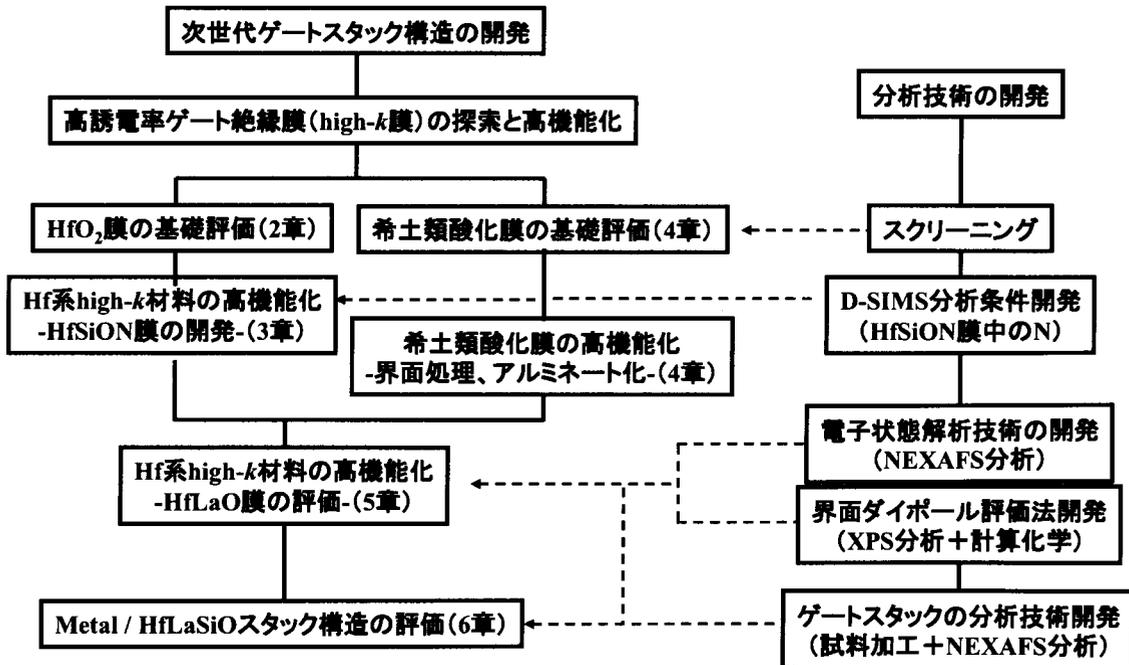


図 1.8 高誘電率ゲート絶縁膜の高機能化に向けた技術開発と本論文の構成。

参考文献

- [1] 中谷 雅夫, IIP Working Paper WP#11-03.
- [2] J. Bardeen and W. H. Brattain, *Phys. Rev.*, **71** (1948) 230.
- [3] D. Kahng and M. M. Atalla, IRE Device Research Conference, Pittsburg, (1960).
- [4] F. M. Wanlass and C. T. Sah, *Tech. Dig. IEEE Int. Solid-State Circuit Conf.*, (1963) 32.
- [5] R. H. Dennard, Gaensslen, H. N. Yu, V. L. Rideout, E. Bassous, and A. R. LeBlanc, *IEEE J. Solid-State Circuits*, **SC-9** (1974) 256.
- [6] G. E. Moore, *IEDM Tech. Dig.*, (1975) 11.
- [7] 平本俊朗, 半導体デバイスシリーズ1 集積ナノデバイス, 丸善, (2009).
- [8] The International Technology Roadmap for semiconductors (ITRS) 2010 Update.
- [9] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed., John Wiley and Sons, (1981).
- [10] A. I. Kingon, J. P. Maria, and S. K. Streiffer, *Nature*, **406** (2000) 1032.
- [11] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 5243.
- [12] J. Kedzierski, D. Boid, P. Ronsheim, S. Zafar, J. Newbury, J. Ott, C. Cabral Jr., M. Jeong, and W. Haensch, *IEDM Tech. Dig.*, (2003) 315.
- [13] E. Cartier, V. Narayanan, E. P. Jamison, B. Linder, M. Steen, K. K. Chan, M. Frank, N. Bojarczuk, M. Copel, S. A. Cohen, S. Zafar, A. Callegari, M. Gribelyuk, M. P. Chudzik, C. Cabral Jr., R. Carruthers, C. D'Emic, J. Newbury, D. Lacey, S. Guha, and R. Jammy, *Symp. VLSI Tech. Dig.*, (2004) 44.
- [14] H. S. Jung, J. H. Lee, S. K. Han, Y. S. Kim, H. J. Lim, M. J. Kim, S. J. Doh, M. Y. Yu, N. I. Lee, H. L. Lee, T. S. Jeon, H. J. Cho, S. B. Kang, S. Y. Kim, I. S. Park, D. Kim, H. S. Baik, and Y. S. Chung, *VLSI Tech. Dig.*, (2005) 232.
- [15] S. K. Han, H.-S. Jung, H. Lim, M. J. Kim, C.-K. Lee, M. Lee, Y.-S. You, H. S. Baik, Y. S. Chung, E. Lee, J.-H. Lee, N.-I. Lee, and H.-K. Kang, *IEDM Tech. Dig.*, (2006) 621.
- [16] J. Welser, J. L. Hoyt, and J. F. Gibbons, *IEDM Tech. Dig.*, (1992) 1000.
- [17] S. Thompson, N. Anand, M. Armstrong, C. Auth, B. Arcot, M. Alavi, P. Bai, J. Bielefeld, R. Bigwood, J. Brandenburg, M. Buehler, S. Cea, V. Chikarmane, C. Choi, R. Frankovic, T. Ghani, G. Glass, W. Han, T. Hoffman, M. Husseinj, P. Jacob, A. Jain, C. Jan, S. Joshi, C. Kenyon, J. Klaus, S. Klopacic, J. Luce, Z. Ma, B. McIntyre, K. Mistry, A. Murthy, P. Nguyen, H. Pearson, T. Sanford, R. Schweinfurth, R. Shaheed, S. Sivakumar, M. Taylor, B. Tufts, C. Wallace, P. Wang, C. Weber, and M. Bohr, *IEDM Tech. Dig.*, (2002) 61.
- [18] S. Takagi, T. Irisawa, T. Tezuka, T. Numata, S. Nakaharai, N. Hirashita, Y. Moriyama, K. Usuda, E. Toyoda, S. Dissanayake, M. Shichijo, R. Nakane, S. Sugahara, M. Takenaka, and N. Sugiyama, *IEEE Trans. Electron Devices*, **55** (2008) 21.
- [19] K. Kutsuki, I. Hideshima, G. Okamoto, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 010106.
- [20] K. Goto, J. Matsuo, Y. Tada, T. Sugii, and I. Yamada, *IEEE Trans. Electron Devices*, **46** (1999) 683.
- [21] D.F. Downey, J.W. Chow, E. Ishida, and K.S. Jones, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 1263.

- [22] G. M. Lopez, V. Fiorentini, G. Impellizzeri, S. Mirabella, and E. Napolitani, *Phys. Rev. B*, **72** (1998) 200.
- [23] Y. Nishi, A. Kinoshita, D. Hagishima, and J. Koga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 99.
- [24] T. Yamauchi, A. Kinoshita, Y. Tsuchiya, J. Koga, and K. Kato, *IEDM Tech. Dig.*, (2006) 385.
- [25] 谷口研二, 鳥海明, 財満鎮明, 半導体デバイスシリーズ3 プロセスインテグレーション, 丸善, (2010).
- [26] J. Robertson and P. W. Peacock, “high-k Gate Dielectrics” ed. By M. Houssa, chap. 4.3, IOP (2004).
- [27] 鳥海明, 電子情報通信学会誌, **CJ84-C** (2001) 76.
- [28] 表面・深さ方向の分析方法, サイエンス&テクノロジー, (2007).
- [29] 日本表面科学会 「新訂版・表面科学の基礎と応用」編集委員会編, 新訂版 表面科学の基礎と応用, エヌ・ティー・エス, (2004).
- [30] 大西孝治編, 固体表面分析 I, II, 講談社サイエンティフィック, (1995).
- [31] 日本表面科学会編, ナノテクノロジー入門シリーズIV ナノテクのための工学入門, 共立出版, (2007).
- [32] T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda, and Y. Nagasawa, *J. Appl. Phys.*, **643** (1988) 3516.
- [33] Y. Nagasawa, H. Ishida, T. Takahagi, and A. Ishitani, *Solid-State, Electronics*, **33** Supplement, (1990) 1123.
- [34] T. Hattori, *Crit Rev. Solid State Mater. Sci.* **20** (1995) 399.
- [35] N. Nagai and H. Hashimoto, *Appl. Surf. Sci.*, **172** (2001) 307.
- [36] K. Kimura, K. Ohshima, and M. Mannami, *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994) 2232.
- [37] D. F. Reich, B. W. Schueler, and J. Bennett, *Proceedings of SIMS XII*, (1999) 557.
- [38] S. W. Novak, E. J. Bekos, and J. W. Marino, *Appl. Surf. Sci.*, **175-176** (2001) 678.

第2章 HfO₂ ゲート絶縁膜の構造と界面状態の解析

2.1 HfO₂ ゲート絶縁膜実用化の課題と研究開発における分析技術の位置づけ

1.1.3 項で述べたように、次世代ゲート絶縁膜へ導入する高誘電率材料 (high- k 材料) として誘電率やバンドギャップを考慮した結果、ハフニウム (Hf) やジルコニウム (Zr) などの遷移金属元素、ランタン (La) やイットリウム (Y) などの希土類元素が候補として挙げられた。その後、high- k 材料に関する研究が進むに従って、Hf 系酸化物が本命視されるに至った。代表的な Hf 系酸化物である HfO₂ について、従来ゲート絶縁膜として用いられてきた SiO₂ と比較した場合、下に示す2点が大きな違いとして挙げられる。

- 1) SiO₂ 膜は Si 基板表面を酸化することで形成可能である。一方、HfO₂ 膜は Si 基板上に数 nm レベルの極薄膜として成膜する必要がある。
- 2) SiO₂ 膜は共有結合性の CRN (Continuous Random Network) 構造であり、アモルファス構造を維持し易い。一方、HfO₂ 膜はイオン結合性の RCP (Random Close Packing) 構造であり、SiO₂ 膜に比べるとアモルファス構造を維持し難い。

上で挙げた 1) については、化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 系の技術が半導体デバイスメーカーでは主流であり、その中でも原子層堆積 (Atomic Layer Deposition: ALD) 法や有機金属気相成長 (Metal-Organic CVD: MOCVD) 法が有力視されている。何れの方法においても、平坦性および均一性が高く、かつ、急峻な界面構造を有する HfO₂ 膜を数 nm レベルで成膜する必要があり、成膜プロセスの最適化は重要課題に挙げられる。2) については、ゲート絶縁膜はアモルファス構造であることが求められるため、シリコン LSI で必須となる熱処理プロセスとの整合性確保は重要課題である。また、HfO₂ は図 2.1 に示すとおり、単斜晶、正方晶、立方晶などの結晶系を有し、それぞれの結晶系で誘電率などの物性が異なる。このことは HfO₂ 膜をアモルファス構造に成膜したとしても構造に起因した物性変化が起きる可能性を示しており、構造の詳細な理解が必要となる。

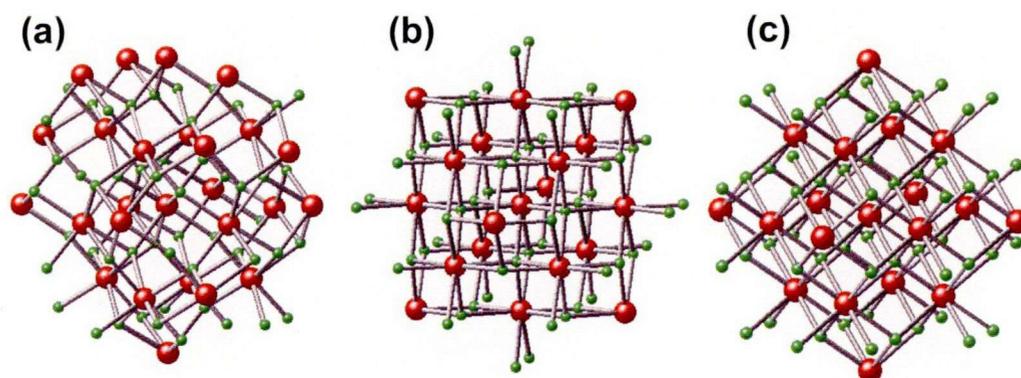


図 2.1 HfO₂ の結晶構造 (a: 単斜晶, b: 正方晶, c: 立方晶) .

上述したように HfO₂ ゲート絶縁膜を実用化するためには成膜プロセスの最適化や熱処理プロセスにおける整合性確保が課題であり、分析技術を利用して構造と界面状態を調べて解決に導くことが望まれる。しかしながら、新材料であり、かつ、極薄膜であるため、HfO₂ ゲート絶縁膜を詳細に解析することは困難な面もあり、既存の分析技術の有用性を検証することも必要である。HfO₂ ゲート絶縁膜では、分析技術の原理およびその技術が有する分解能を考慮すると、構造や形態は断面および平面の透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM)、元素組成や化学状態は X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) を用いることで有用な知見を得られると考えられるが、それだけでは詳細な解析を行うためには充分とは言えない。構造解析にはフーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR) の全反射法 (Attenuated Total Reflectance: ATR、以下 FT-IR ATR)、不純物濃度分布解析にはダイナミック二次イオン質量分析法 (Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry: D-SIMS) の適用が期待され、これらの有用性を確かめることも重要である。

そこで本章では、HfO₂ 膜を表面状態の異なる 3 種類の Si 基板上に ALD 法により成膜した後、熱処理を行うことで得た試料に対して、TEM、XPS、FT-IR ATR、D-SIMS を実施した。得られた結果から、HfO₂ ゲート絶縁膜の構造や界面状態について、成膜プロセスや熱処理プロセスに依存した変化を明らかにするとともに、FT-IR ATR や D-SIMS の有用性を確認した結果を踏まえて分析評価手法の選択指針を述べる。

2.2 原子層堆積法により成膜した HfO₂ 膜の構造と界面状態の解析

2.2.1 原子層堆積法の特徴と応用上の問題点

ALD 法は、図 2.2 に示すように表面に前駆体を吸着させた後、酸化させる工程を繰り返すことで、金属酸化物を原子層レベルで堆積する技術である。1 層ずつ堆積させるため、数 nm レベルの薄膜でも平坦かつ均一に形成できることが特徴である。ただし、表面への吸着を利用することから、基板の初期状態に敏感であり、基板の初期表面状態が極薄膜の構造や界面状態に影響を及ぼす。その他、成膜速度が遅いためスループットが低いことも問題とされる場合がある。

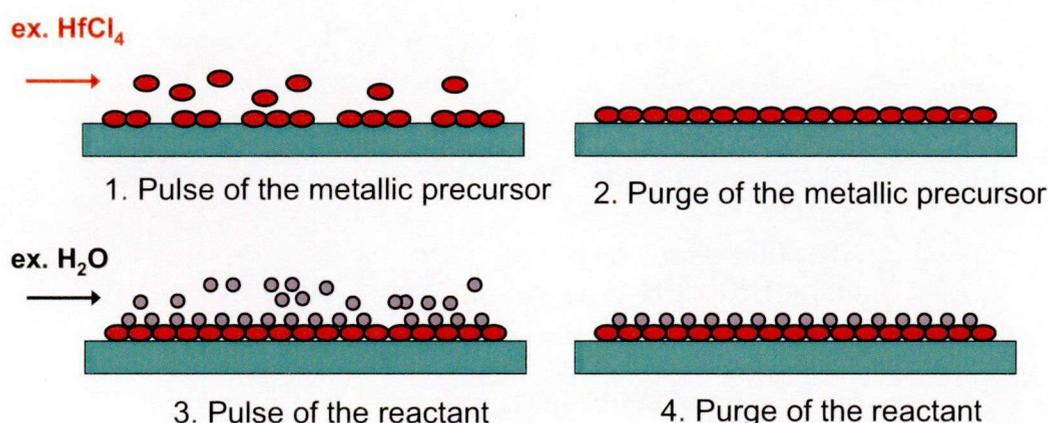


図 2.2 ALD プロセスの模式図 (原料: HfCl₄, 酸化剤: H₂O) .

2.2.2 試料作製方法および分析方法

(1) 試料作製方法

表面状態の異なる次の 3 種類の Si 基板の上に HfO₂ 膜を成膜した。i) RCA プロセス (図 2.3 参照) によりケミカルオキサイドが形成された Si 基板 (化学酸化膜付き Si 基板と表記)、ii) RCA プロセス後、DHF 溶液 (50w%-HF・水 1:200 程度) により自然酸化膜を除去した後、N₂ 雰囲気下で乾燥した Si 基板 (酸化膜除去 Si 基板と表記)、iii) RCA プロセス後、ドライ-O₂ 雰囲気下の熱処理によりサーマルオキサイドが形成された Si 基板 (熱酸化膜付き Si 基板と表記) である。それぞれの Si 基板の上に、300°C にて HfCl₄ と H₂O を 60 サイクル交互供給 (ALD プロセス) することで HfO₂ 膜を成膜した [1-3]。成膜後の試料の一部について、窒素雰囲気下で 950°C、10 分間の熱処理を行った (図 2.4 参照)。

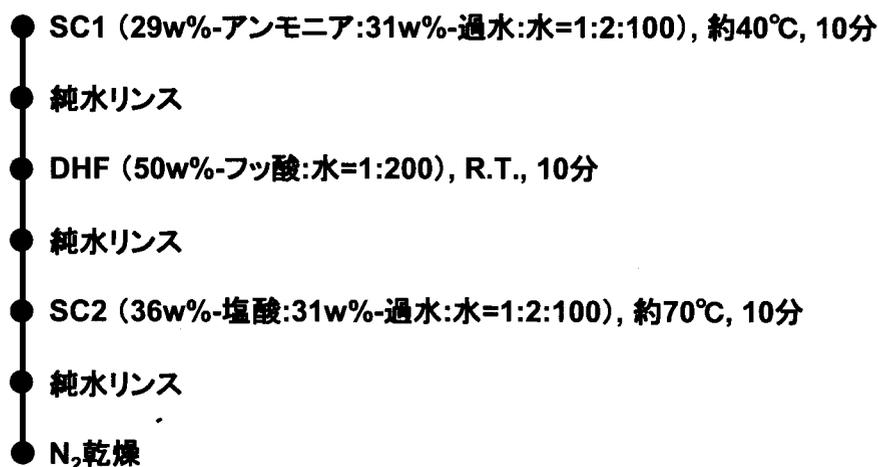


図 2.3 RCA プロセス.

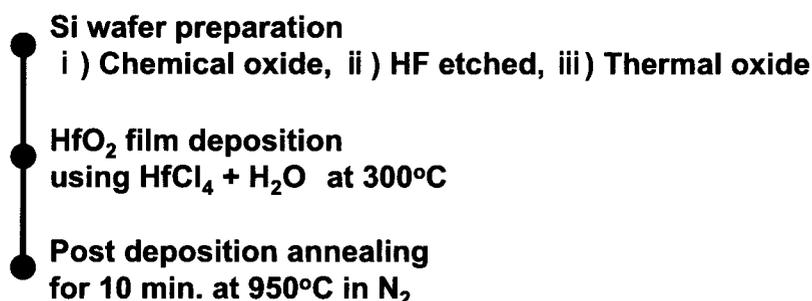


図 2.4 試料作製フロー.

(2) 分析方法

熱処理前後の極薄 HfO₂ 膜について、断面および平面 TEM ならびに XPS、FT-IR ATR、D-SIMS の各手法を用いて評価した。断面および平面の TEM 観察は、機械研磨とイオンミリング法により断面を作製した後、日立製 透過電子顕微鏡 H-9000 UHR を用いて行った。XPS 分析は、VG 社製 VG Escalab 220i XL を用いた。X 線源として単色化した Al K α ($h\nu=1486.6$ eV) 線を用い、検出角度：90°でそれぞれの光電子を検出した。結合エネルギーの補正は Si 基板由来の Si⁰ 成分を 99.5 eV として行った。FT-IR 分析は、ブルカー社製の IFS-120HR を用い、極薄膜の情報を感度良く検出するために Ge の多重反射プリズムによる ATR 測定を行った。ATR 測定は赤外光を入射角 60°で入射し、*p* 偏光により 4000 cm⁻¹ から 680 cm⁻¹ の領域において分解能 4 cm⁻¹ で行った。D-SIMS 分析は、四重極型 SIMS 装置である PHI 社製 ADEPT1010 を用いた。一次イオンとして Cs⁺ を用い、エネルギー：1 keV、入射角：60°で入射した。本実験では微量元素が注目であるため負二次イオンを検出した。

2.2.3 熱処理による HfO_2 膜および界面層の構造変化

(1) TEM 観察および電子線回折

熱処理による構造と界面状態の変化を調べるために、i)化学酸化膜付き Si 基板上の HfO_2 膜について、断面 TEM 観察、平面 TEM 観察、電子線回折評価を行った。図 2.5 に断面 TEM 観察結果を示し、図 2.6 に平面 TEM 観察結果と電子線回折パターンを示す。熱処理前の HfO_2 膜は平坦かつ均一な表面形態であり、アモルファス構造が主体であるものの部分的に微結晶を含んでいた。熱処理後は、平坦かつ均一な表面を維持していたが、 HfO_2 膜は単斜晶からなる結晶構造へと変化し、界面層も増加した。

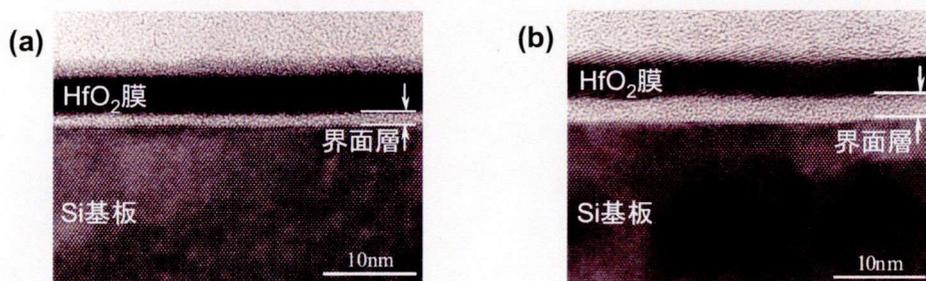


図 2.5 熱処理前後の化学酸化膜付き Si 基板上的 HfO_2 膜の断面 TEM 像;
(a): 熱処理前, (b): 熱処理後膜.

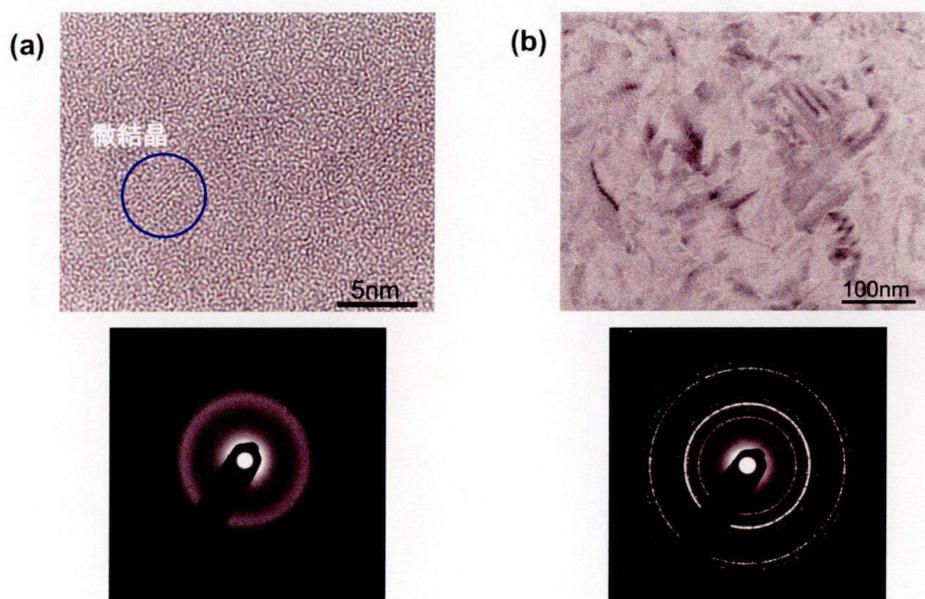


図 2.6 熱処理前後の化学酸化膜付き Si 基板上的 HfO_2 膜の平面 TEM 像と
電子線回折パターン (上段: TEM 像, 下段: 電子線回折パターン);
(a): 熱処理前, (b): 熱処理後.

(2) XPS 分析

断面 TEM 観察でみられた界面層の増加について、化学状態の観点で確認するために、XPS 分析を行った。図 2.7 に両試料から得られた Si 2*p* スペクトルを示す。熱処理前後ともに、103 eV 付近にシリコンの酸化物 (SiO_x~SiO₂) に由来するピークが認められ、このピークは熱処理によって若干高結合エネルギー側へシフトするとともに強度が増加していた。この変化は SiO₂ 成分の増加を意味しており、熱処理による界面層の増加は Si 基板の酸化 (SiO₂ 層の成長) であることが分かった。

(3) FT-IR ATR 分析

有力な構造解析手法である FT-IR ATR について、high-*k* 膜の構造解析へ適用した場合の有用性確認と TEM や XPS 分析で得られた結果を異なる分析技術でも確認するために、i) 化学酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜の FT-IR ATR 分析を行った。FT-IR ATR 測定は、表面電場強度を増大するため、偏光子を用いて *p* 偏光 (入射面に対して平行偏光) の光を入射させてスペクトルを得た。図 2.8 に両試料の FT-IR ATR スペクトルを示す。

スペクトルの特徴として、800 cm⁻¹ から 650 cm⁻¹ の領域に Hf-O の吸収ピーク、1250 cm⁻¹ から 1100 cm⁻¹ の領域に Si-O の吸収ピークがそれぞれ認められる。熱処理前の 800 cm⁻¹ から 650 cm⁻¹ の幅広の吸収ピークはアモルファス構造の Hf-O 結合のものである。この Hf-O のピーク形状は熱処理で顕著に変化し、アモルファス構造から結晶相への変化に対応している。また、Si-O のピークも熱処理で増大しており、SiO₂ 層の成長を示している。これらの結果は TEM および電子線回折で得られた HfO₂ 膜の構造変化や XPS 分析で得られた SiO₂ の増加と良く一致しており、構造や界面状態に関する解析結果の妥

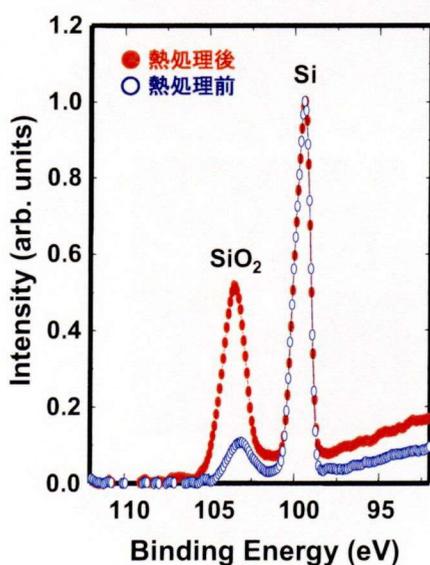


図 2.7 熱処理前後の化学酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜から得られた Si 2*p* スペクトル。

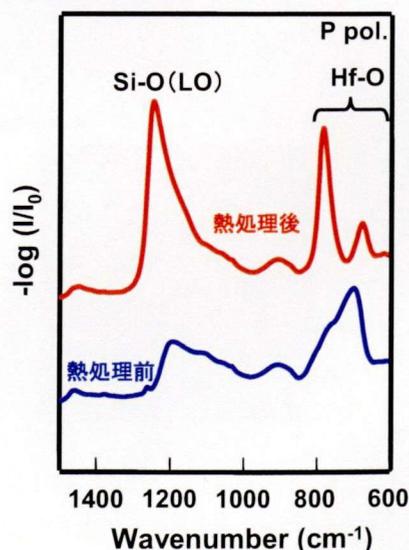


図 2.8 熱処理前後の化学酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜から得られた FT-IR スペクトル。

当性が示された。熱処理前のアモルファス構造を有する HfO_2 膜において、 Hf-O 結合由来のピークが得られる分析手法は限られており、アモルファス構造の維持が必要である high- k 膜の構造解析手法として FT-IR ATR 分析が有用であると言える。

2.2.4 初期 Si 表面状態が原子層堆積 HfO_2 膜の構造と界面状態に及ぼす影響

(1) TEM 観察および電子線回折

初期 Si 表面状態が及ぼす影響を調べるために、ii)酸化膜除去 Si 基板上の HfO_2 膜と iii)熱酸化膜付き Si 基板上の HfO_2 膜について、同様の断面 TEM 観察を行った。試料間比較を行うために、i)化学酸化膜付き Si 基板上の HfO_2 膜の結果も併せて図 2.9 および図 2.10 に示す。また、断面 TEM 像から求めた各々の HfO_2 膜と界面層の膜厚を表 2.1 にまとめる。

ii)酸化膜除去 Si 基板上 HfO_2 膜と iii)熱酸化膜付き Si 基板上の HfO_2 膜は、熱処理前では i)化学酸化膜付き Si 基板上の HfO_2 膜と同様に平坦かつ均一な表面形態を示した。注目すべき点は、ii)酸化膜除去 Si 基板上の HfO_2 膜で界面層が認められたことである。

以下、 HfO_2 膜および界面層の膜厚の傾向を示す。

HfO_2 膜: iii)熱酸化膜付き Si 基板 \approx i)化学酸化膜付き Si 基板 $>$ ii)酸化膜除去 Si 基板
 界面層: iii)熱酸化膜付き Si 基板 $>$ i)化学酸化膜付き Si 基板 \approx ii)酸化膜除去 Si 基板

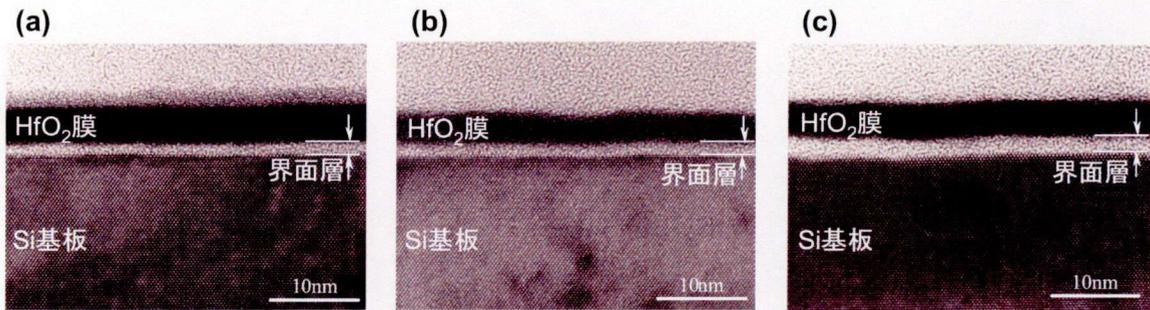


図 2.9 熱処理前の HfO_2 膜の断面 TEM 像; (a): 化学酸化膜付き Si 基板上, (b): 酸化膜除去 Si 基板上, (c): 熱酸化膜付き Si 基板上.

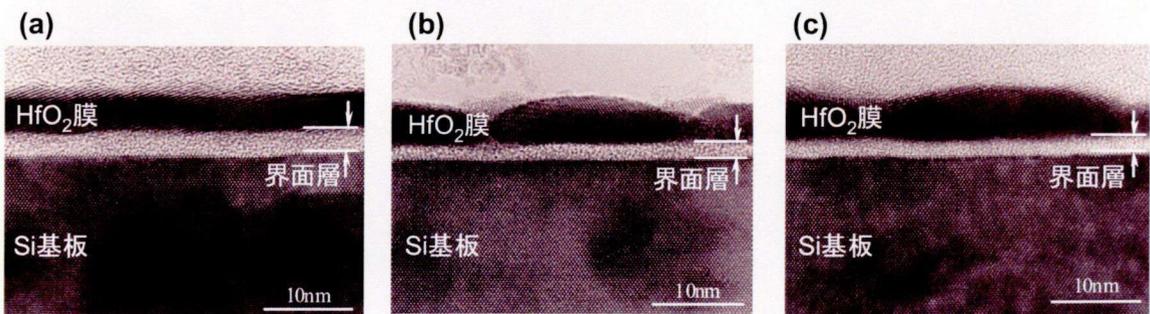


図 2.10 熱処理後の HfO_2 膜の断面 TEM 像; (a): 化学酸化膜付き Si 基板上, (b): 酸化膜除去 Si 基板上, (c): 熱酸化膜付き Si 基板上.

表 2.1 断面 TEM 像から求めた各試料の HfO₂ 膜と界面層の膜厚

試料		膜厚 (nm)	
		HfO ₂ 層	界面層
熱処理前	化学酸化膜付き Si 基板	4.3	1.3
	酸化膜除去 Si 基板	4.0	1.0
	熱酸化膜付き Si 基板	4.3	1.8
熱処理後	化学酸化膜付き Si 基板	5.0	2.5
	酸化膜除去 Si 基板	5.3	1.5
	熱酸化膜付き Si 基板	5.8	1.8

ii)酸化膜除去 Si 基板上の HfO₂ 膜と iii)熱酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜の熱処理後では、HfO₂ 膜が結晶化しただけでなく、i)化学酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜と異なり、アイランド状に形態が変化した。また、ii)酸化膜除去 Si 基板上の HfO₂ 膜では、i)化学酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜と同様に界面層の増加が認められた。

熱処理前後の ii)酸化膜除去 Si 基板上の HfO₂ 膜と iii)熱酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜について、平面 TEM 観察および電子線回折の評価を行った。i)化学酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜の結果も併せて図 2.11 および図 2.12 に示す。

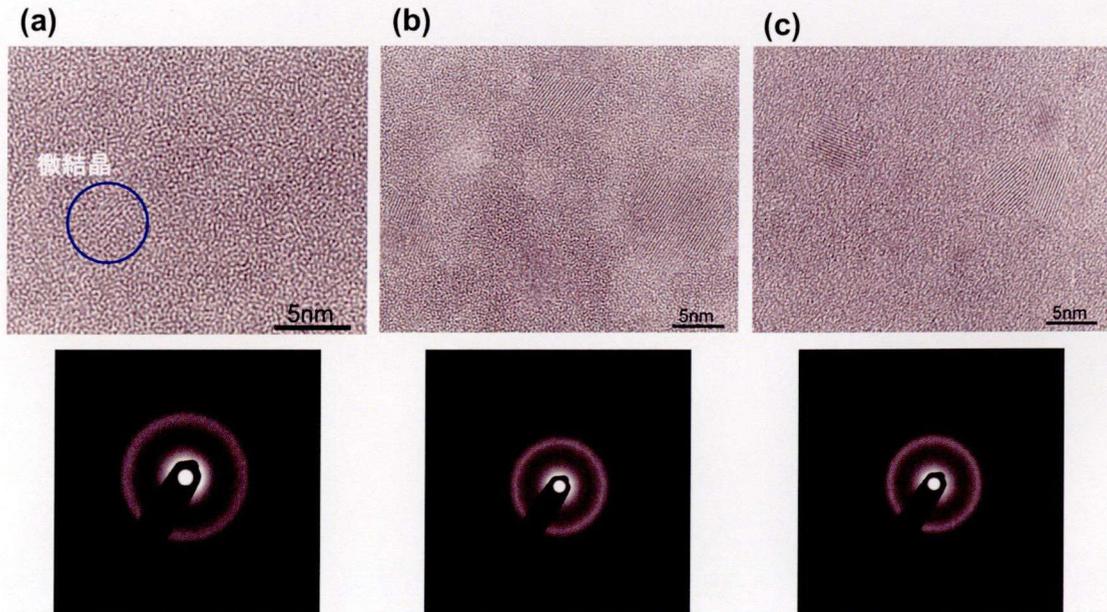


図 2.11 熱処理前の HfO₂ 膜の平面 TEM 像と電子線回折パターン(上段: 平面 TEM 像, 下段: 電子線回折パターン) ; (a): 化学酸化膜付き Si 基板上, (b): 酸化膜除去 Si 基板上, (c): 熱酸化膜付き Si 基板上.

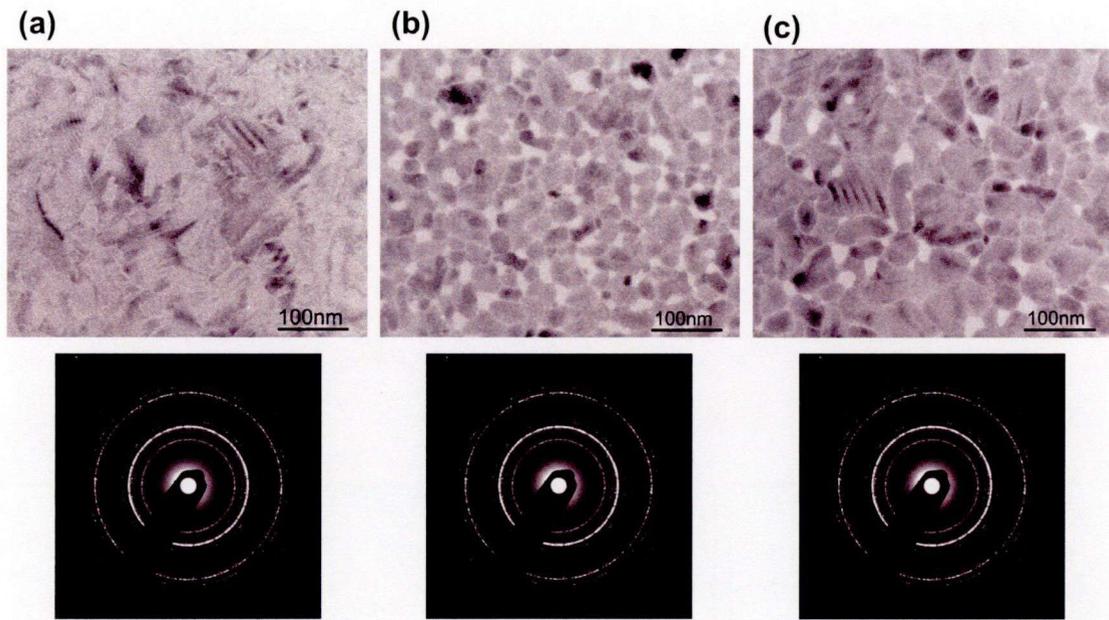


図 2.12 熱処理後の HfO₂ 膜の平面 TEM 像と電子線回折パターン（上段：平面 TEM 像，下段：電子線回折パターン）；(a): 化学酸化膜付き Si 基板上, (b): 酸化膜除去 Si 基板上, (c): 熱酸化膜付き Si 基板上.

ii) 酸化膜除去 Si 基板上の HfO₂ 膜と iii) 熱酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜の熱処理前では、i) 化学酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜と同様に HfO₂ 膜はアモルファス構造が主体であるものの部分的に微結晶を含んでいた。電子回折パターンから、何れの試料ともに微結晶は正方晶である可能性が示された。また、両試料とも微結晶のサイズは i) 化学酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜より大きかった。

ii) 酸化膜除去 Si 基板上の HfO₂ 膜と iii) 熱酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜の熱処理後では、i) 化学酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜と同様に結晶化が認められた。両試料とも平均粒径数十 nm の結晶性粒子がアイランド状に存在しており、i) 化学酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜とは大きく異なる特徴を示した。

(2) FT-IR ATR 分析

初期 Si 表面状態が及ぼす界面状態への影響を明らかにするために、熱処理前後の ii) 酸化膜除去 Si 基板上の HfO₂ 膜と iii) 熱酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜について、FT-IR ATR 分析を行った。i) 化学酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜の結果も併せて図 2.13 に示す。各試料ともに、800cm⁻¹ から 650cm⁻¹ の領域に Hf-O の吸収ピーク、1250cm⁻¹ から 1100cm⁻¹ の領域に Si-O の吸収ピークが認められる。熱処理前の試料について界面状態を反映する Si-O のピークを比較すると、ii) 酸化膜除去 Si 基板上の HfO₂ 膜ではその他の 2 試料よりも低波数側にピークがみられている。このピークの違いを詳細に解析するために、リファレンスである Si 基板のスペクトルを差し引いた結果を図 2.14 に示す。

TEM 観察で得られた膜厚を考慮すると、Si-O 結合ピークの低波数側へのシフトが大きいことから、ii)酸化膜除去 Si 基板上的 HfO_2 膜の界面層は SiO_x 層ではなく、 SiO_2 に Hf が混入した HfSiO_x 層と推定される。熱処理後の試料については、熱処理前よりも鋭いピークが 1230 cm^{-1} 付近にみられており、何れの試料とも界面層は SiO_2 が主であると推定される。また、興味深い点として、ii)酸化膜除去 Si 基板上的 HfO_2 膜の界面層は、熱処理前は HfSiO_x 層であったにも関わらず、熱処理後は SiO_2 に変化したことが挙げられる。これらのことから、熱処理による界面状態の変化は、初期 Si 表面状態の影響よりはむしろ HfO_2 膜の特徴である Si 基板の酸化が優先であること、また、 HfSiO_x は熱処理によって HfO_2 と SiO_2 に相分離することが分かった。

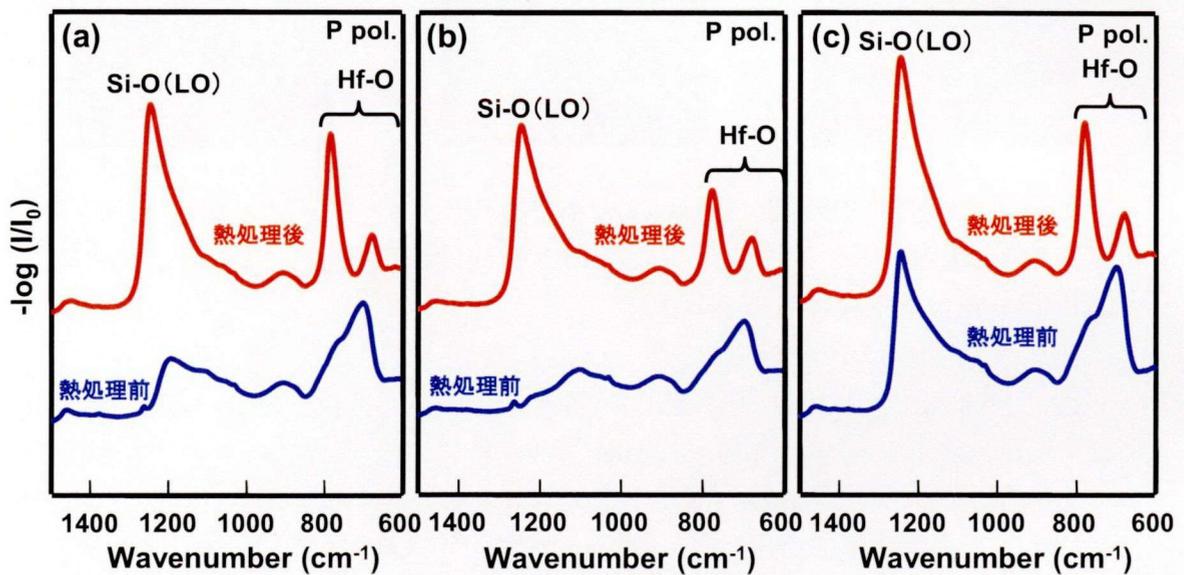


図 2.13 各試料の FT-IR ATR スペクトル; (a): 化学酸化膜付き Si 基板上的 HfO_2 膜, (b): 酸化膜除去 Si 基板上的 HfO_2 膜, (c): 熱酸化膜付き Si 基板上的 HfO_2 膜.

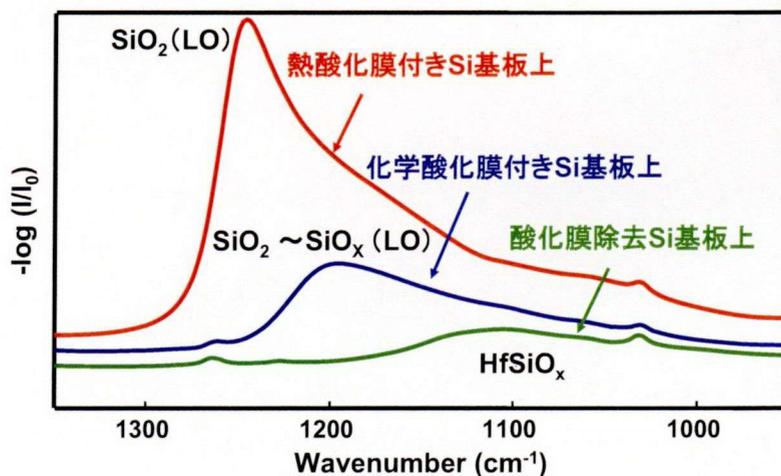


図 2.14 熱処理前の各試料の FT-IR ATR 差スペクトル.

以下、Si 基板の初期表面状態と HfO_2 膜の構造および界面状態の関係をまとめる。

i) 化学酸化膜付き Si 基板上的 HfO_2 膜

HfO_2 膜は熱処理前後ともに平坦かつ均一であった。また、界面層 (SiO_x) は熱処理で増加した。 HfO_2 膜の構造は熱処理により正方晶ライクな微結晶を局所的に含むアモルファス構造から、単斜晶からなる多結晶構造へと変化した。

ii) 酸化膜除去 Si 基板上的 HfO_2 膜

HfO_2 膜は熱処理により平坦かつ均一な構造からアイランド状の構造へと変化した。また、酸化膜を除去した後に HfO_2 を成膜することで HfSiO_x 界面層が形成されていた。この界面層は熱処理で相分離し、界面には SiO_2 が増加した。 HfO_2 膜の構造は熱処理により正方晶ライクな微結晶（化学酸化膜付き Si 基板上よりもサイズが大きい）を局所的に含むアモルファス構造から、単斜晶からなる多結晶構造へと変化した。

iii) 熱酸化膜付き Si 基板上的 HfO_2 膜

HfO_2 膜は熱処理により平坦かつ均一な構造からアイランド状の構造へと変化した。また、界面層の膜厚に熱処理で顕著な変化は認められなかった。 HfO_2 膜の構造は熱処理によって正方晶ライクな微結晶（酸化膜除去 Si 基板上と同等のサイズ）を局所的に含むアモルファス構造から、単斜晶からなる多結晶構造へと変化した。

2.2.5 HfO_2 膜中へのシリコン拡散と HfO_2 膜中の残存塩素

初期 Si 表面状態が及ぼす影響について、特に HfSiO_x 界面層の形成メカニズムを考察するために、D-SIMS を用いて不純物濃度分布を調べた。 HfSiO_x 界面層形成に関わるシリコン (Si) 拡散の様子と ALD 原料に起因した残留塩素 (Cl) のデプスプロファイルを図 2.15 および図 2.16 に示す。

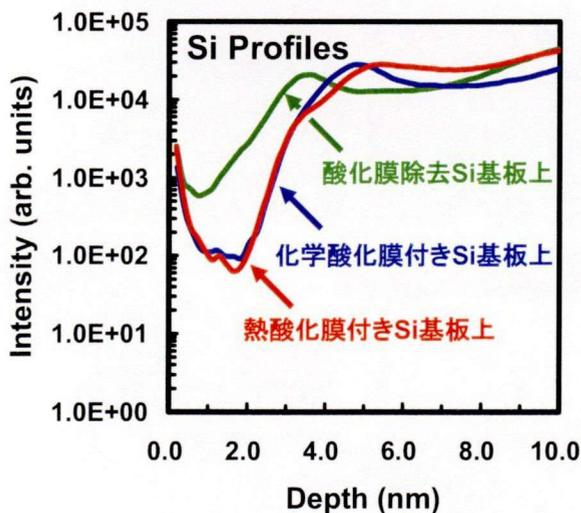


図 2.15 熱処理前の各試料中の Si デプスプロファイル.

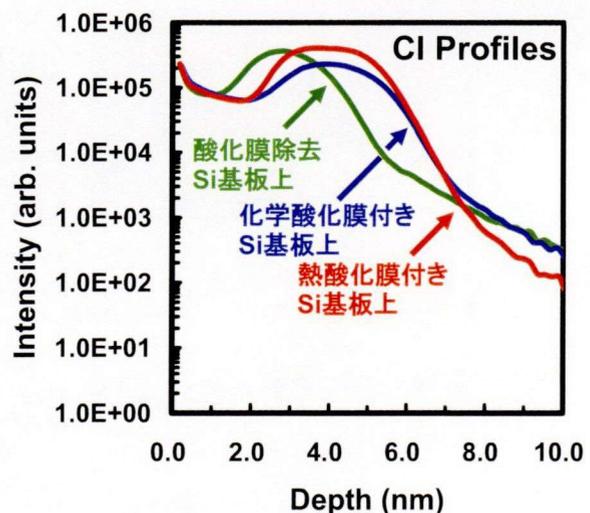


図 2.16 熱処理前の各試料中の Cl デプスプロファイル.

HfO₂ 膜中のシリコン濃度は、ii)酸化膜除去 Si 基板上の HfO₂ 膜の方がその他の 2 試料よりも高かった。D-SIMS 分析ではスパッタリングによるミキシングにより界面付近では、実際のデプスプロファイルよりもブロードなプロファイルを示すことが知られている。ただし、熱処理前の試料は何れも平坦な表面を有することから、試料間の違いについては有意差と判断できる。従って、成膜時に界面で HfSiO_x 層が形成された ii)酸化膜除去 Si 基板上の HfO₂ 膜は、実際にシリコンが HfO₂ 膜中へ拡散したことが分かった。

HfO₂ 膜中の塩素濃度は、何れの試料でも膜中よりも界面付近の方が高かった。塩素は ALD 原料の HfCl₄ 前駆体に含まれる残留成分であり、界面付近の方が残留し易いことを示している。また、この界面付近の塩素濃度は、i)化学酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜よりもその他の 2 試料の方が高かった。残留塩素濃度に違いが現れる理由として、ii)酸化膜除去 Si 基板上の HfO₂ 膜やiii)熱酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜は、i)化学酸化膜付き Si 基板上の HfO₂ 膜に比べて、ALD プロセス (HfCl₄ の吸着と H₂O による酸化) における表面反応の均一性が劣り、そのため残留塩素が多い可能性が挙げられる。

2.2.6 原子層堆積法による成膜および熱処理に伴う界面反応モデル

TEM、XPS、FT-IR ATR、D-SIMS の各分析結果を基に、Si 基板の初期表面状態の違いが HfO₂ 膜と界面層の構造に及ぼす影響と、熱処理による構造変化について、図 2.17 にまとめる。

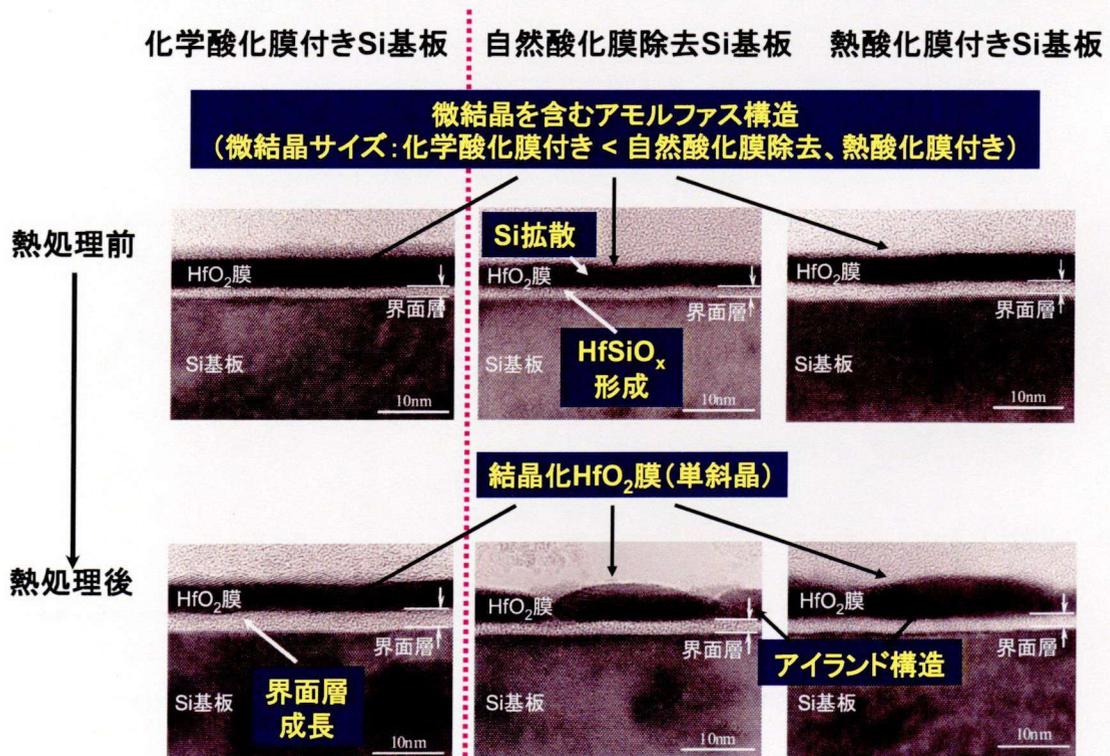


図 2.17 各試料の構造と界面状態の変化.

(1) 初期 Si 表面状態の違いが及ぼす熱処理前の構造への影響

ii)酸化膜除去 Si 基板上の試料では HfO_2 膜を直接 Si 表面に堆積したにも関わらず、TEM 観察により界面層の形成が確認され、この界面層は XPS 分析と FT-IR ATR 分析から、 HfSiO_x 層であることが分かった。また、この試料は D-SIMS 分析から HfO_2 膜中への Si 拡散が確認されており、成膜時に界面で原子オーダーのミキシングが起きていると推定された。これらの結果は、ALD 法の成膜プロセスと密接に関係していると考えられる。通常、シリコン酸化膜は表面の一部が $-\text{OH}$ 基で終端されている。ALD 法はこの $-\text{OH}$ 基への金属原子（本系では HfCl_4 の Hf）の吸着を利用している。i)化学酸化膜付き Si 基板では SiO_2 表面に $-\text{OH}$ 基が十分に存在するため、理想的な ALD 反応が進行する。一方、ii)酸化膜除去 Si 基板では SiO_2 膜がなく、 $\text{H}-\text{Si}$ で終端された表面では Hf の吸着よりはむしろ Cl の吸着が起き易いサイトもあるため、図 2.18 に示すような成膜プロセス初期の段階で不均一な表面反応が進行し、 HfO_2 膜中への Si の拡散が起きたと考えられる[5]。また、iii)熱酸化膜付き Si 基板上の試料でも i)化学酸化膜付き Si 基板上の試料よりも大きな微結晶が HfO_2 膜中で存在していた。熱酸化膜表面の方が化学酸化膜表面よりも $-\text{OH}$ 基が少ないこと[6]ならびに HfCl_4 由来の Cl 残渣が多いことを考慮すると、iii)熱酸化膜付き Si 基板上でも不均一な表面反応が進行した可能性が挙げられる。

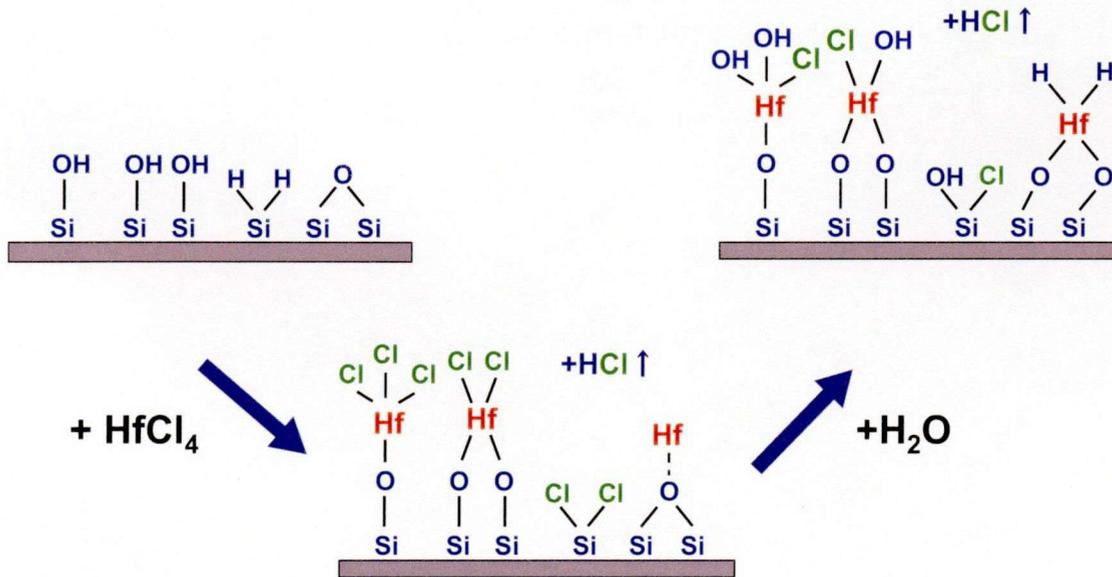


図 2.18 ALD 成長初期の反応モデル (不飽和吸着サイトを含むモデル)。

(2) 初期 Si 表面状態の違いが及ぼす熱処理後の構造への影響

何れの基板上でも熱処理で増膜した界面層の主成分は SiO_2 であった。これは、 HfO_2 の化学的性質が主に関与していると考えられる。つまり、 HfO_2 の化学的性質は周期律表で Hf の一つ上に位置する Zr の酸化物である ZrO_2 に類似しており、 ZrO_2 は酸素センサーに用いられるように活性な酸素イオンの伝導体であり、かつ、酸素に対して触媒的に作用する。そのため、 N_2 雰囲気下の熱処理時に微量ながら含まれている酸素が HfO_2 膜中で活性化し、 HfO_2 膜越しに Si 基板側を酸化させたものと考えられる[7]。特筆すべき点として、ii)酸化膜除去 Si 基板上の熱処理前の界面層は HfSiO_x であったにも関わらず、熱処理により HfSiO_x が HfO_2 と SiO_2 へと相分離し、界面層が SiO_2 として増膜したことが挙げられる。これら界面層の成長や HfSiO_x の相分離は Hf 系 high- k 材料の本質的な特徴と言える。

また、 HfO_2 膜は何れの試料ともに熱処理後によって結晶化（単斜晶構造）した。ただし、膜形状としては化学酸化膜付き Si 基板上のみ平坦な表面を維持し、他の 2 試料はアイランド状の構造へと変化した。この形態の違いは熱処理前の微結晶サイズの違いと相関を有している。つまり、熱処理による界面層の状態変化で述べたように HfO_2 膜は微量の Si を含んでいても相分離して HfO_2 として結晶化する。このとき、熱処理前で何れの試料にもみられた微結晶は結晶核となる。この結晶核が大きいと不均一な結晶化が進みアイランド状の構造をつくりやすく、小さいと均一な結晶化が進み平坦な構造を維持し易いと考えられる。

2.3 HfO₂ ゲート絶縁膜開発と分析評価手法選択の指針

本章では、初期表面状態の異なる 3 種類の Si 基板上に ALD 法を用いて HfO₂ 膜を成膜し、その後熱処理することで得た試料に対して、TEM、XPS、FT-IR ATR、D-SIMS の各手法による分析を適用し、HfO₂ ゲート絶縁膜の構造や界面状態に関する特徴を調べた。その結果、HfO₂ 膜は熱処理で容易に結晶化することが分かり、また、Si 基板が酸化して界面層を増加することが分かった。この 2 点は HfO₂ 膜の本質的な特徴であるが、ゲート絶縁膜に導入する際は大きな障害になる。また、一連の分析から HfSiO_x が熱処理によって、HfO₂ と SiO₂ とに相分離することが明らかになった。この点も Hf 系酸化膜の本質的な特徴であり、Hf は相分離を起こし易い元素 (Phase Separator) であると考えられる。そのため、Hf 系酸化物をゲート絶縁膜へ導入するためには、結晶化の抑制などで熱安定性を向上し、界面反応を抑制 (もしくは界面層を制御) することが重要であることが明らかになった。また、本章で取り上げた ALD 法では、Si 初期表面状態が HfO₂ 膜の構造や界面状態にも影響を及ぼすことも明らかになった。極薄 HfO₂ 膜の成膜法は、ALD 法の他にも MOCVD 法などの技術も有力であるが、何れの成膜法でも数 nm の極薄膜を成膜することから、Si 基板の初期表面状態を含めた成膜法の最適化が必須である。

分析技術の観点からは、TEM は極薄膜の形態に加えて構造を調べる手法として有効であるが、アモルファス構造を解析する際は必ずしも充分とは言えないことが分かった。また、XPS は表面数 nm の情報を得る手法であり、元素組成と化学状態の両情報が得られるため、定量的に化学状態の評価が可能であり、さらに、電子状態解析へも展開できるという優れた特徴を有する。ただし、シリケート構造などを詳細に解析する場合はエネルギー分解能が不足していることが分かった。一方、FT-IR ATR は極薄 HfO₂ 膜でも Hf-O の吸収ピークが得られ、シリケートの吸収ピークと SiO₂ の吸収ピークが明瞭に分離できるという利点も有する。そのため、極薄 Hf 系ゲート絶縁膜において、アモルファス構造から結晶構造への変化を調べる場合や、シリケート構造に着目して界面状態を調べる場合には特に有効であることが分かった。その他、D-SIMS は不純物分析において有効な手法であるが、分析対象材料によってはイオン照射に伴うスパッタリング現象が複雑となり、デプスプロファイルの正しい解釈を困難とする場合もある。しかしながら、本章で示したとおり極薄 Hf 系ゲート絶縁膜の界面付近で起きるシリコン拡散を十分に捉えることが出来ている。そのため、原料由来や汚染由来の不純物分析だけでなく、界面付近における拡散などを考慮して界面状態を詳細に解析する際にも D-SIMS は特に有効であると結論できる。

参考文献

- [1] K. Kukli, J. Ihanus, M. Ritala, and M. Lesketa, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 3737.
- [2] M. Copel, M. Gribelyuk, and E. Guev, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 436.
- [3] T. Suntola, *Appl. Surf. Sci.*, **100-101** (1996) 391.
- [4] T. Yamamoto, N. Morita, N. Sugiyama, A. Karen, and K. Okuno, *Appl. Surf. Sci.*, **203-204** (2003) 516.
- [5] M. L. Green, M. Y. Ho, B. Busch, G. D. Wilk, and T. Sorsch, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 7168.
- [6] Y. Sugita and S. Watanabe, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **16** (1995) 49.
- [7] H. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 3803.

第3章 HfSiON 膜の構造解析と膜中窒素濃度定量技術の開発

3.1 HfSiON 膜の開発経緯と分析技術開発の必要性

第2章にて述べたとおり、 HfO_2 膜は熱処理で容易に結晶化し、このことが HfO_2 膜をゲート絶縁膜に導入する際の大きな障害になった。そのため、Hf 系酸化膜について、結晶化の抑制など熱安定性の向上が検討された。当初、熱安定性向上のために、アモルファス構造を維持しやすい SiO_2 との複合酸化物であるハフニウムシリケート (HfSiO_x) の形成が有力な手段として挙げられた[1, 2]。しかしながら、第2章で明らかにしたように、 HfSiO_x は高温熱処理により HfO_2 と SiO_2 へと相分離することから、シリケート化したとしても熱安定性は充分ではない。それ故、 HfSiO_x の相分離抑制が検討された結果、 HfSiO_x への窒素添加 (HfSiON) が有効であることが見出された[3-5]。また、窒素の添加は、熱安定性向上だけでなく高誘電率化にも繋がり、さらにはゲート電極中のドーパントの基板側への拡散バリアとしても機能することが確認された。従って、 HfSiON 膜は次世代ゲート絶縁膜の有力候補と位置づけられている。ただし、 HfSiON 膜の構造や熱処理時の構造変化は、明らかにされておらず、本格的にゲート絶縁膜へ導入するためには詳細な理解が求められている。

ゲート絶縁膜への窒素の添加は、従来のゲート絶縁膜である SiO_2 膜でも重要な技術 (SiON 膜形成技術) であり、ゲート電極中のドーパントの拡散バリアとして機能することから、信頼性の向上を担ってきた。しかしながら、Si 基板 (SiO_2/Si 界面) まで窒化されると、トランジスタの移動度が劣化することが知られている。そのため、 SiO_2 膜のみを窒化するプロセス開発が精力的に行われてきた。この研究・開発を進めるにあたり、数 nm の SiO_2 中の窒素のデプスプロファイルを調べるが必要となり、窒素のデプスプロファイルを得る分析手法が検討された。高分解能ラザフォード後方散乱分析法 (High Resolution Rutherford Backscattering Spectrometry: HR-RBS)、最大エントロピー法 (Maximum Entropy Method: MEM) による解析を併用した角度分解 X 線光電子分光法 (Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy: AR-XPS)、ダイナミック二次イオン質量分析法 (Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry: D-SIMS) などが検討されてきたが、スループットの高さから産業界では D-SIMS が多用されてきた。しかしながら、 HfSiON の D-SIMS 分析は、極薄膜であることや窒素が高濃度で含まれていることから難易度が高く、窒素の正確なデプスプロファイルを得る分析方法の開発が必要とされている。

本章では、窒素添加 HfSiO_x 膜 (HfSiON 膜) について、3.2.節では窒素添加およびその後の熱処理時の構造変化を調べた結果を詳細に述べる。さらに、3.3.節では正確さ (accuracy) とスループットを両立させた窒素濃度デプスプロファイルの D-SIMS 分析技術開発結果を述べる。

3.2 HfSiON 膜の構造解析

3.2.1 HfSiON 膜の応用上の問題点

HfSiON 膜の形成は、SiON 膜を形成する際に用いられる熱窒化やプラズマ窒化技術の応用から始められ、また、窒化処理後の熱処理による膜質向上などのプロセス検討も進められた。形成された HfSiON 膜の特性を左右する因子として、窒素の化学状態と深さ方向分布がある。化学状態において特に懸念される点は、絶縁性低下に繋がる結合成分の形成である。Hf の窒化物 (HfN_x) の一部は導電性を示すため、 HfSiO_x を窒化したときに HfN_x が形成されると、絶縁性の低下を招く可能性が高い。また、深さ方向分布において特に懸念される点は、前節でも述べたトランジスタの移動度劣化に繋がる Si 基板の窒化である。つまり、これらの懸念点を解決した窒化処理技術およびその後の熱処理プロセスの開発が求められる。

3.2.2 試料作製方法および分析方法

(1) 試料作製方法

本実験では、膜厚：約 1 nm の SiO_2 膜が形成された Si 基板上に有機金属気相成長 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) 法により膜厚約 2.5 nm の HfSiO_x 膜を成膜した後、窒化処理により HfSiON 膜を得た。得られた HfSiON 膜を幾つかに分割し、窒素雰囲気下でそれぞれ 600°C、800°C、1000°C の熱処理を 10 分間行った。なお、熱処理温度は、Poly-Si 成膜時の温度からその後の活性化温度を考慮して決定した。

(2) 分析方法

各々の極薄 HfSiO_x 膜および HfSiON 膜について、HR-RBS、フーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR) の全反射法 (Attenuated Total Reflectance: ATR、以下 FT-IR ATR)、XPS、D-SIMS の各手法を用いて分析を行った。HR-RBS 分析は神戸製鋼所製の HRBS500 を使い、500 keV の He^+ イオンを照射してスペクトルを得た。得られたスペクトルを基にして、成膜時に設定された物理膜厚値を用いて各構成元素のデプスプロファイルへ変換した。FT-IR 分析は、ブルカー社製の IFS-120HR を使い、極薄膜の情報を感度良く検出するために Ge の多重反射プリズムによる ATR 測定を行った。ATR 測定は赤外光を入射角 60° で入射し、*p* 偏光により 4000 cm^{-1} から 680 cm^{-1} の領域において分解能 4 cm^{-1} で行った。XPS 分析は、PHI 社製 Quantera SXM を用いた。X 線源として単色化した Al *K* α ($h\nu=1486.6$ eV) 線を用い、検出角度：90° でそれぞれの光電子を検出した。結合エネルギーの補正は中性炭素を 284.6 eV として行った。D-SIMS 分析は、四重極型 SIMS 装置である PHI 社製 ADEPT1010 を用いた。一次イオンとして Cs^+ を使い、エネルギー：500 eV、入射角：60° で入射した。二次イオンはマトリックス効果の低減のために CsN^+ 分子イオンを検出した (D-SIMS 分析の詳細は 3.3 節で述べる)。

3.2.3 窒素添加による構造変化

(1) HR-RBS 分析

図 3.1 に熱処理前の HfSiO_x 膜と HfSiON 膜の HR-RBS の測定結果を示す。HR-RBS の測定結果から、 HfSiO_x 膜の試料構成は約 2.5 nm の HfSiO_x 膜と約 1.0 nm の SiO_2 膜の積層構造として矛盾しない。一方、 HfSiON 膜は添加された窒素が高濃度で存在し、 HfSiO_x 膜に比べて酸素濃度が減少していた。この結果から、 HfSiO_x 膜の窒化処理は膜中の窒素濃度を増加させ、酸素濃度を減少させていることが分かった。

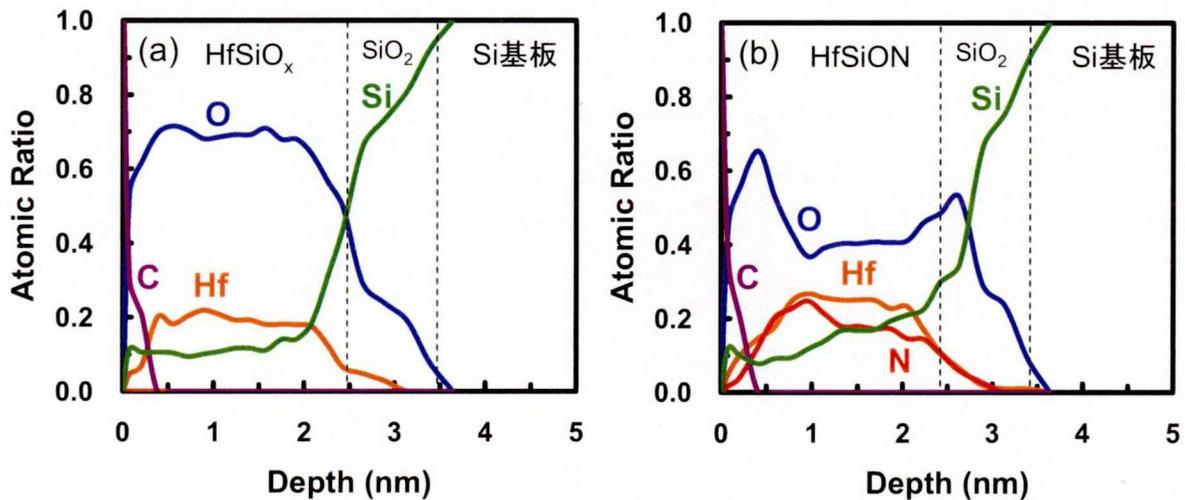


図 3.1 HfSiO_x 膜および HfSiON 膜の HR-RBS より得られたデプスプロファイル; (a): HfSiO_x 膜, (b): HfSiON 膜.

(2) FT-IR ATR 分析

図 3.2 に熱処理前の HfSiO_x 膜と HfSiON 膜の FT-IR ATR 分析結果を示す。 HfSiON 膜では HfSiO_x 膜に較べて、 $1100\text{cm}^{-1} \sim 1050\text{cm}^{-1}$ 付近のシリケート構造に帰属される吸収ピークに強度減少が認められた。このことは、窒化処理で HfSiO_x 膜中の $-\text{Si}-\text{O}-\text{Hf}$ 結合が減少し、 $\text{Si}-\text{N}-\text{Hf}$ 結合が増加していることを示している。また、 1235cm^{-1} 付近の界面層 (SiO_2) に由来する $\text{Si}-\text{O}$ に帰属される吸収ピークの形状が低波数側にブロード化していた。このブロード化は界面層を形成する SiO_2 の構造変化を示しており、界面層の窒化による SiON 成分の増加を示していると考えられる。

(3) XPS 分析

図 3.3 (a) に熱処理前の HfSiO_x 膜と HfSiON 膜の XPS 測定から得られた $\text{Hf } 4f$ スペクトルを示し、図 3.3 (b) に熱処理前の HfSiON 膜から得られた $\text{N } 1s$ スペクトルのピーク分割結果を示す。

$\text{Hf } 4f$ スペクトルはスピンスピン軌道分裂のため、一定の間隔で二本に分かれてピ

ークが出現する。そのピーク位置は HfO_2 を基準として考えた場合、シリケート化が進行した場合は第2近接効果のために高結合エネルギー側へシフトし、窒化が進行した場合は低結合エネルギー側へシフトする (Hf 単体が生成した場合はさらに低結合エネルギー側へシフトする) [6]。 HfSiO_x 膜から得られた Hf 4f スペクトルは HfO_2 よりも高結合エネルギー側に位置しており、ハフニウムシリケートとして妥当と考えられる。一方、 HfSiON 膜から得られた Hf 4f スペクトルは、 HfSiO_x 膜のそれよりも低結合エネルギー側に位置している。このシフトは HR-RBS から得られた窒化処理による窒素濃度の増加と酸素濃度の減少 (XPS による定量値からも同様の傾向が得られている) を併せて考えると、 $-\text{O}-\text{Hf}$ -結合が一部窒化されて $-\text{N}-\text{Hf}$ -結合が生成していることを示している。

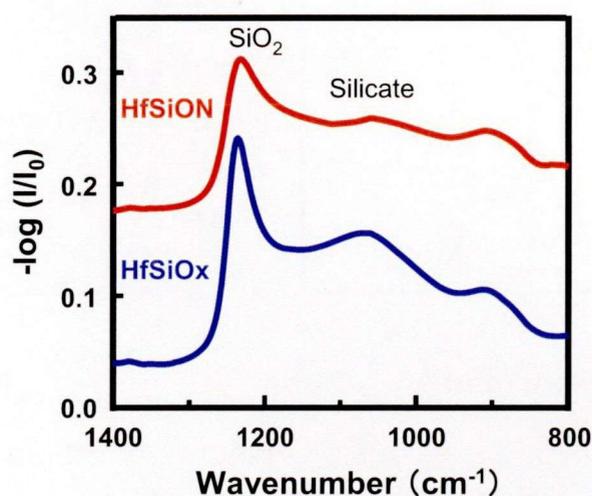


図 3.2 HfSiO_x 膜および HfSiON 膜の FT-IR ATR スペクトル。

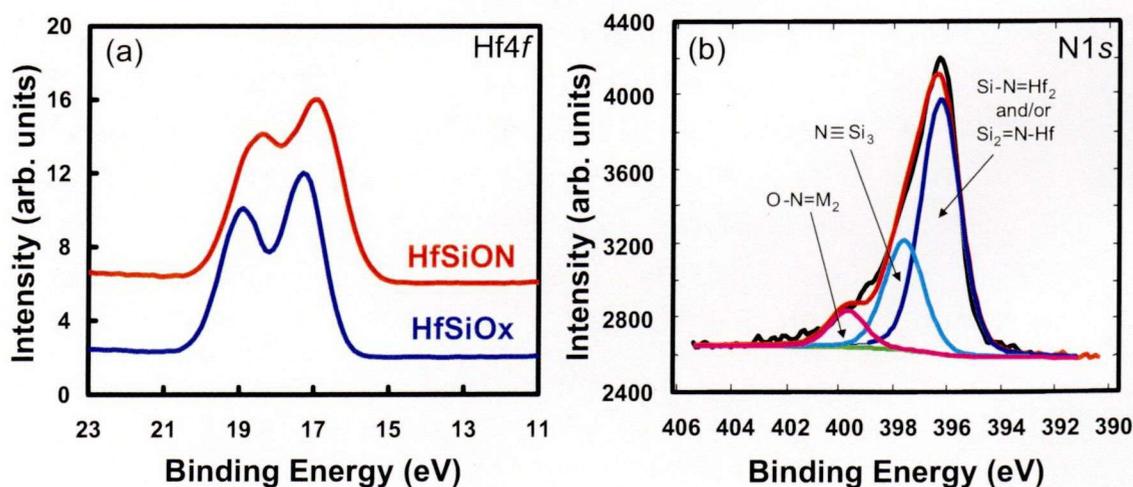


図 3.3 HfSiO_x 膜と HfSiON 膜の XPS 評価結果; (a): Hf 4f スペクトル, (b): HfSiON 膜からの N 1s ピーク分割結果。

N 1s スペクトルは Hf 4f と異なり、一本のピークとして出現する。そのピーク位置は窒化物よりも酸窒化物や有機系窒素、アンモニウム塩などの方が高結合エネルギー側へシフトする[6]。また、窒化物についても、窒化物の種類（状態）によって、若干のケミカルシフトが生じる。HfSiON 膜の N 1s スペクトルのピーク分割結果から、HfSiON 膜では窒化物として、「N≡Si₃-」成分と「-Si₂=N-Hf-」もしくは「-Si-N=Hf₂-」成分が認められ、その他、酸窒化物（-O-N=M₂-, M は Si もしくは Hf）が認められた。このことから、本窒化処理では、HfSiO_x 膜中で窒素は Hf だけでなく、Si と一部結合した成分をつくっていることが分かり、懸念点の一つである HfN_x 構造の形成を意味する「-N≡Hf₃-」結合成分は認められなかった。

本窒化処理による HfSiO_x 膜の構造変化について、物理分析から得られた知見を以下にまとめる。

- ・ 窒化処理により膜中に窒素が導入され、酸素濃度が大きく減少する。このとき、膜中では-N-Hf-結合が増加し、-Si-O-Hf-結合が減少する。
- ・ 窒化処理により導入された窒素の化学状態は、「-Si₂=N-Hf-」もしくは「-Si-N=Hf₂-」結合を主とするが、N≡Si₃-成分や-O-N=M₂-成分も一部存在する。
- ・ 窒化処理によって、界面層も窒化される（SiON の形成）。

3.2.4 高温熱処理による構造変化

(1) FT-IR ATR 分析

図 3.4 に、熱処理前後の各試料の FT-IR 分析結果を示す。HfSiO_x 膜では、熱処理温度の増加に従ってシリケート構造に帰属される吸収ピークが減少し、600°C 以上で HfO₂ に帰属される吸収ピークが増加した。一方、HfSiON 膜では、600°C では HfO₂ 由来の

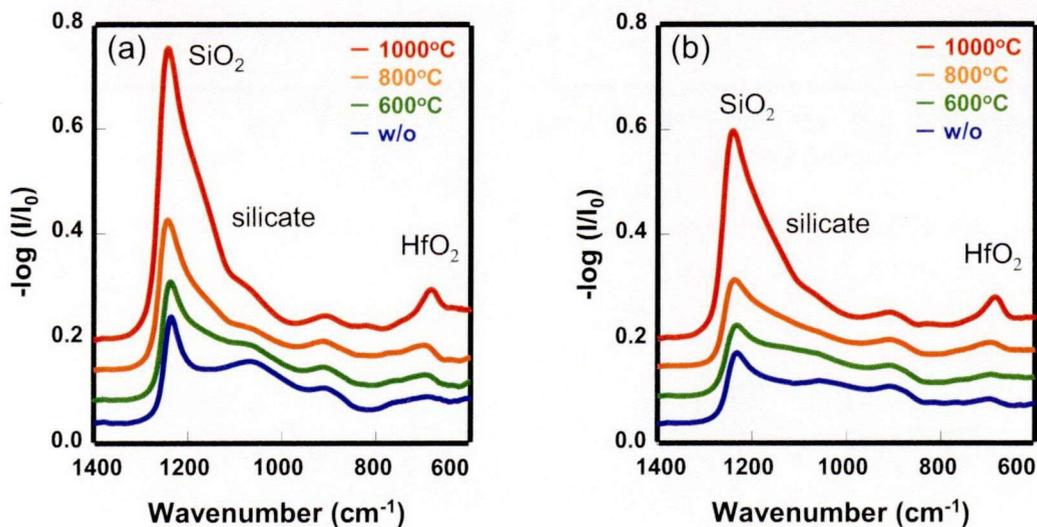


図 3.4 HfSiO_x 膜および HfSiON 膜の熱処理（600°C, 800°C, 1000°C）による FT-IR ATR スペクトルの変化; (a): HfSiO_x 膜, (b): HfSiON 膜.

吸収ピークはほとんど認められておらず、窒化処理による熱処理時の相分離抑制効果が確認された。ただし、1000°Cでの熱処理ではHfSiO_x膜と同等の相分離が認められた。

(2) XPS 分析

熱処理による窒素の濃度変化や化学状態変化を調べるために XPS 分析を行った。HfSiON 膜中における N 1s ピークの熱処理による変化を図 3.5 に示す。N 1s スペクトルの変化から、熱処理による窒素濃度の減少が認められた。特に、「-Si₂=N-Hf-」もしくは「-Si-N=Hf₂-」成分や「-O-N=M₂- (M=Si もしくは Hf)」成分は温度上昇とともに減少するが、N≡Si₃-成分は 1000°C 処理後も残存していることが分かった。

(3) D-SIMS 分析

XPS 分析でみられた窒素濃度の減少について、詳細を調べるために D-SIMS 分析を行った。HfSiON 膜中の窒素の深さ方向分布の熱処理による変化を図 3.6 に示す。HfSiON 膜中の窒素は熱処理で減少しており、特に表面側で顕著であった。一方、界面層側 (SiO₂ 層付近) では、1000°C の熱処理においても窒素濃度の減少は少なく、界面層の成長とともに深部にまで窒素が拡散したと思われる。

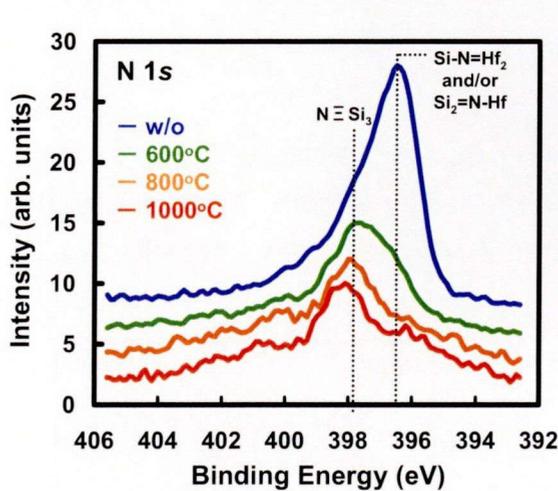


図 3.5 HfSiON 膜の熱処理 (600°C, 800°C, 1000°C) による N 1s スペクトルの変化。

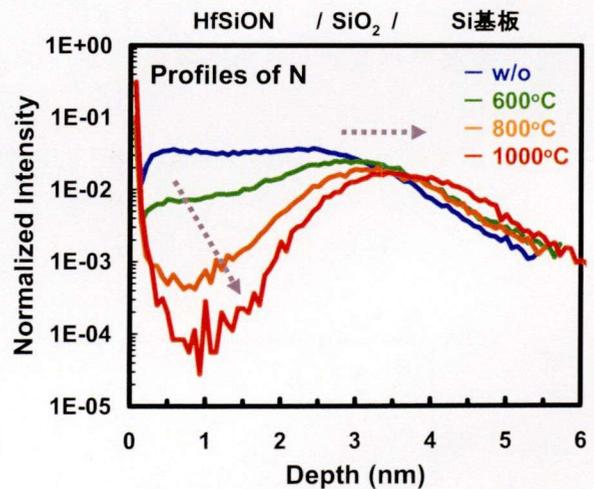


図 3.6 HfSiON 膜の熱処理による N デプスプロファイルの変化 (一次イオン種: Cs⁺、二次イオン種: CsN⁺)。

以下に本熱処理による構造変化について、物理分析から得られた知見をまとめる。

- ・ HfSiO_x 膜を窒化処理することで熱処理による相分離が抑制される。これは、添加された窒素原子が構成原子の熱拡散を抑えるため、HfO₂ と SiO₂ への相分離を抑制していると考えられる。

- ・ 熱処理により「 $-\text{Si}_2=\text{N}-\text{Hf}-$ もしくは $-\text{Si}-\text{N}=\text{Hf}_2-$ 」成分や $-\text{O}-\text{N}=\text{M}_2-$ （ $\text{M}=\text{Si}$ もしくは Hf ）成分は顕著に減少するものの、 $\text{N}=\text{Si}_3-$ 成分は 1000°C 処理後も残存する。また、窒素濃度は膜の表面側で特に減少するものの、界面層付近ではほとんど減少しない。これは、 HfSiON 膜中の N よりも SiON 膜中の N の方が高い熱安定性を有しているためと考えられる。

3.2.5 HfSiON 膜の構造変化モデル

本節では、 HfSiON 膜の窒化処理時の構造変化や熱処理時の構造変化を詳細に調べた。構造変化に関するモデル図を図 3.7 に示す。本実験における窒化処理の場合、 $-\text{Hf}-\text{O}-\text{Si}-$ 結合が減少（酸素濃度が減少）し、「 $-\text{Si}_2=\text{N}-\text{Hf}-$ もしくは $-\text{Si}-\text{N}=\text{Hf}_2-$ 」結合が生成（ N 濃度の増加）していた。この結合種の変化が熱安定性の向上（相分離の抑制）を果たす主要因と考えられる。また、本実験における熱処理の場合、窒化処理による相分離の抑制効果が低温領域では示されるが、高温領域では示されなかった。これは、熱処理の進行によって、 HfSiON 膜の表面側から窒素が脱離し、「 $-\text{Si}_2=\text{N}-\text{Hf}-$ もしくは $-\text{Si}-\text{N}=\text{Hf}_2-$ 」結合が減少した結果、高温領域では相分離が徐々に進行したためと考えられる。即ち、「 $-\text{Si}_2=\text{N}-\text{Hf}-$ もしくは $-\text{Si}-\text{N}=\text{Hf}_2-$ 」結合の維持が、熱安定性の向上（相分離の抑制）に関して重要であることが分かった。

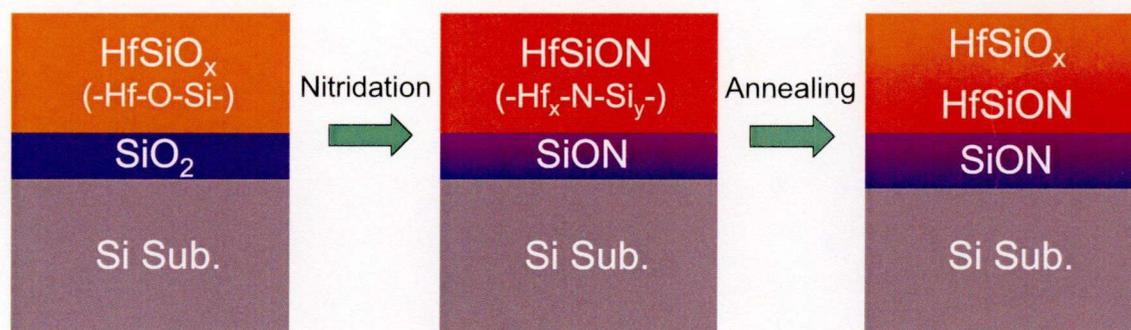


図 3.7 HfSiON 膜の窒化処理時および熱処理時の構造変化モデル。

3.3 HfSiON 膜中の窒素濃度の深さ方向分布測定方法の開発

3.3.1 膜中窒素濃度の定量法確立への要求

HfSiON 膜をシリコン LSI プロセスへ本格導入するために、研究・開発の段階だけでなく、製造段階の検査でも精度 (Precision) および確度 (Accuracy) の高い窒素濃度のデプスプロファイルを得ることが必要とされる。しかしながら、膜厚数 nm の薄膜中の不純物について、製造段階で求められるスピードを満たした高いスループットを実現し、かつ、正確性の高いデプスプロファイルが取得できる分析技術は限られており、これまで SiON 膜ではスループットの高さから D-SIMS 分析が多用されてきた。今後、HfSiON 膜の実用化を進める際も、D-SIMS 分析の利用が期待される。

3.3.2 D-SIMS の原理と HfSiON 膜中の窒素濃度定量化への課題

(1) D-SIMS の原理

100eV~20keV 程度に加速されたイオンビーム (一次イオン) を物質に照射することによって、スパッタリング現象による粒子が放出される。この放出された粒子の大部分は中性であるが、わずかな確率で電荷を有するものが生成され (1%以下)、これを二次イオンと呼ぶ (図 3.8 参照)。この二次イオンの質量を測定する方法が SIMS 分析である [7, 8]。SIMS は、試料を構成する原子や分子からなるイオンを直接検出することにより高感度の分析が可能であり、また、スパッタリングしながら測定するために深さ方向に関する情報を他手法よりも容易に得ることができる。SIMS は、一次イオンの照射量の程度により、ダイナミック SIMS (D-SIMS) とスタティック SIMS (S-SIMS) に分けられる。前者は材料中の極微量元素の高感度な深さ方向分析が行える点が特徴である。後者は 1×10^{12} atoms/cm² 以下の一次イオンを照射することにより、最表面の微量元素の化学分析が行える点が特徴である。

D-SIMS では、質量分析計として二重収束型 (セクター磁場型) と四重極型のものが実用化されている。二重収束型と四重極型の模式図を図 3.9 に示す。四重極型の装置は、質量分解能や感度面では二重収束型に劣るものの一次イオンの加速電圧と入射角を独立に設定できるという利点を有する。極薄膜の分析では、特に高い深さ分解能が必要とされる。深さ方向分解能の劣化については、最も本質的な要因であるアトミックミキシングの低減のためには、一次イオンビームの加速エネルギーを小さくすることや一次イオンビームの入射角を (試料法線に対して) 大きくすることが効果的である。そのため、四重極型の質量分析計を有する D-SIMS 装置が極薄膜の分析では主に利用されている。

D-SIMS 分析は、不純物の深さ方向分布を得ることができるだけでなく、その定量化も可能である。ただし、D-SIMS 分析は測定の精度 (Precision) は高い技術であるが、確度 (Accuracy) は標準試料の選定や測定・解析条件に依存する技術である。D-SIMS 分析では、二次イオン強度が試料中に含まれる不純物元素の濃度に比例して変動するが、元素毎に感度が異なることに加え、試料の組成によっても感度が異なる。そのため、二次イオン強度を濃度に換算するためには、標準試料が必要となる。SIMS では、実際の試料と同様の組成を有する試料に対する濃度既知の標準試料が必要であり、一般的にはイオン注入により作成した標準試料が用いられている。分析対象試料と標準試料を同一測定条件で分析することにより、相対感度係数 (Relative Sensitivity Factor: RSF) を求め、実際の試料中に含まれている不純物の濃度を定量化することが可能となる。

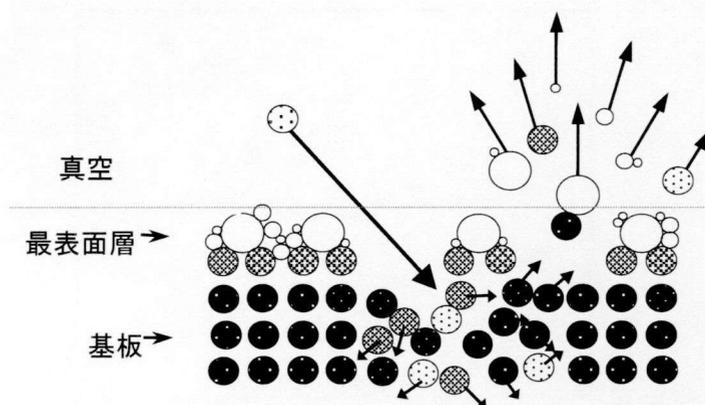


図 3.8 固体からのスパッタリング過程における二次イオン放出の模式図.

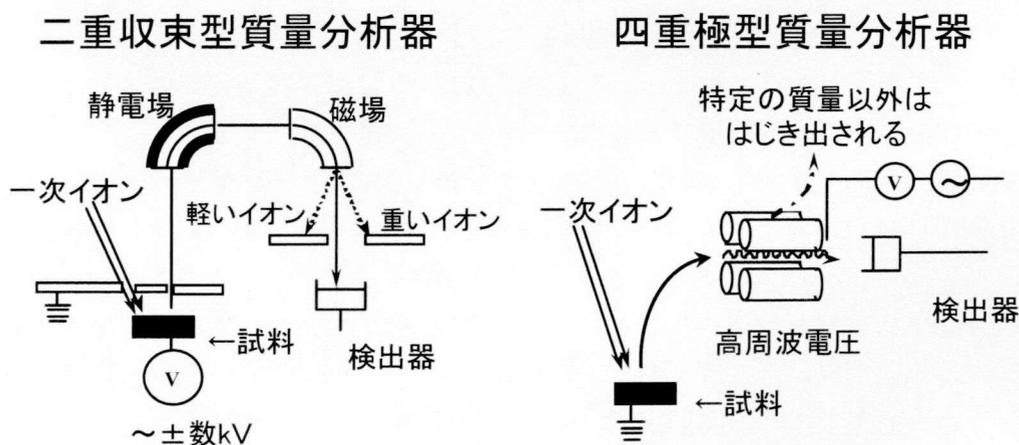


図 3.9 二重収束型質量分析系と四重極型質量分析系の SIMS 装置の模式図.

(2) D-SIMS による high- k 材料の定量分析への課題

D-SIMS は high- k 材料の分析においても重要な技術として利用されている[9-11]。ただし、正確な定量値を求めるためには、幾つかの課題を抱えている。high- k 材料中の不純物や添加元素を定量する場合、主に①炭素や水素などの成膜原料由来の不純物、②金属汚染由来の不純物、③高濃度で添加された窒素の 3 種類の目的に大別される。ここで、①や②は D-SIMS で分析される典型的なケースであり、前述したようにイオン注入により作製した標準試料を基に定量することができるため、各 high- k 材料毎に目的とする元素の標準試料を準備すれば良い。ただし、 $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ のような多元系の材料では、Hf と Si の組成比の変化に伴い感度も変化するため[11]、組成比に応じた相対感度係数 (Relative Sensitivity Factor: RSF) を正しく用いる必要がある (図 3.10 参照)。

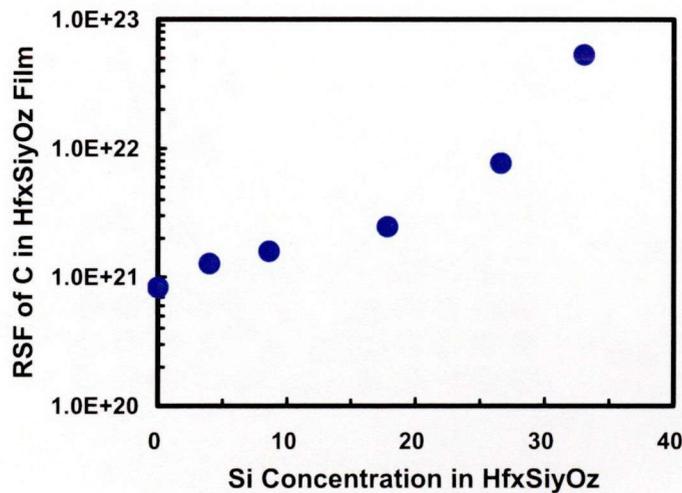


図 3.10 $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 膜の組成と C の RSF の関係。

一方、③については、測定条件や解析条件などを含めたある種のプロトコールが必要とされ、その構築が非常に重要である。本来 D-SIMS では不純物元素の分析は得意であるが、主成分の分析は不得手である。この理由は、不純物オーダーでは二次イオン強度と実際の濃度の間の相関が高いが、主成分オーダーでは二次イオン強度と実際の濃度の間の相関が低いためである (主にマトリックスの変動による二次イオンの感度変化と考えられている)。そのため、SiON 膜中の N の分析については、測定条件や解析条件の最適化に関する検討が長年にわたり行われており、その結果、一次イオンを低加速エネルギーかつ高角度 (試料法線に対して) で入射することで深さ分解能を高め、併せて、二次イオンとして CsM^+ (M は Si、O、N) をモニターする方法が取られてきた[12, 13]。 CsM^+ 二次イオンはスパッタリングで生成した中性粒子と一次イオンとして照射した Cs が結合した二次イオンを主としている (ある種のポストイオン化)。そのため、マトリックスの変動による二次イオンの感度変化が小さく、主成分オーダーでも二次イオン強度と実際の濃度の間の相関が高いと考えられている。SiON 膜中の N の分析では、一次

イオンエネルギーや一次イオン入射角によって得られるデプスプロファイルが大きく変わることから、特に、最適な一次イオン入射角の検討がキーポイントとなる。したがって、HfSiON 膜中の N について、定量化を含めたデプスプロファイルの分析技術確立のためには、主に一次イオン入射角の最適化によるプロファイルの妥当性検証や標準試料から求めた RSF のリニアリティー検証が必要である。本節では、デプスプロファイルの標準データとして HR-RBS 分析結果を用い、低濃度（数%）から高濃度（数十%）までのリニアリティーの確認には XPS 分析結果を用いて、D-SIMS の測定条件や解析条件の検討を行った。

3.3.3 試料作製方法および分析方法

本実験では、膜厚約 1 nm の SiO₂ 膜を形成した Si 基板の上に MOCVD 法により膜厚約 2.5 nm の HfSiO_x 膜を成膜した。その後、段階的に窒化量を変更することで計 5 種類の窒素濃度が異なる HfSiON 膜を得た (No.1- No.5)。これらの試料を用いて窒素濃度分布の測定条件を検討した。

D-SIMS 測定は、四重極型 SIMS 分析装置である ADEPT1010 (PHI 社製) を用いた。一次イオン種に Cs⁺ を用い、一次イオンの加速エネルギーは実用性を考慮して 500 eV に設定した。また、一次イオン入射角は 45.0° から 75.0° まで変化させた。検出二次イオン種は、マトリックス効果の低減を目的として CsM⁺ を検出した。窒素の濃度分布を検証するために同一の試料 (No.3) に対して HR-RBS 測定 (神戸製鋼社製 HRBS500) を実施した。また、窒素濃度の定量性を検証するために XPS 測定 (PHI 社製 Quantera SXM) を実施した。

3.3.4 深さ方向分布の一次イオン入射角依存性

図 3.11 に HR-RBS 分析から得られた試料 No.3 のデプスプロファイルを示す。

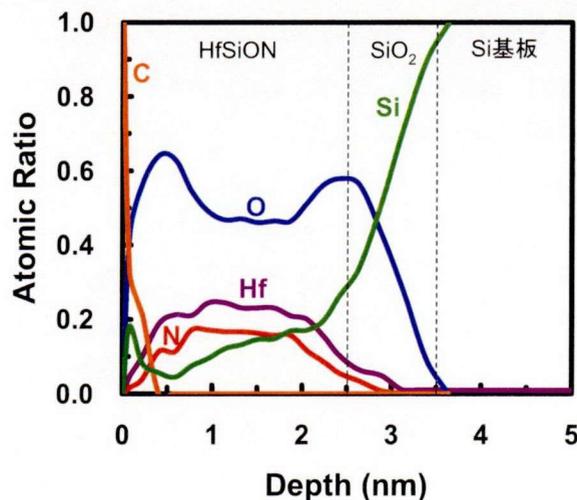


図 3.11 HfSiON 膜 (No.3) の HR-RBS から得られたデプスプロファイル。

HR-RBS の結果から、窒素濃度は最表面から徐々に増加し、深さ 1 nm から 2 nm の領域ではほぼフラットとなり、それ以降減少することが確認される。一方、酸素濃度は最表面から徐々に減少し、深さ 1 nm から 2 nm の領域ではほぼフラットとなり、それ以降一旦増加した後、界面 (HfSiON/SiO₂ と Si 基板の界面) 以降減少することが確認される。

図 3.12 に D-SIMS 分析から得られた試料 No.3 の CsO⁺ と CsN⁺ のデプスプロファイルの入射角依存性を示す。なお、D-SIMS 測定における一次イオン入射角 (試料法線に対する角度) は、45.0°、60.0°、65.0°、70.0°、72.5°、75.0° とした。図 3.12 より CsO⁺ と CsN⁺ の両イオン種ともに、プロファイルは一次イオン入射角に依存することが明らかになった。

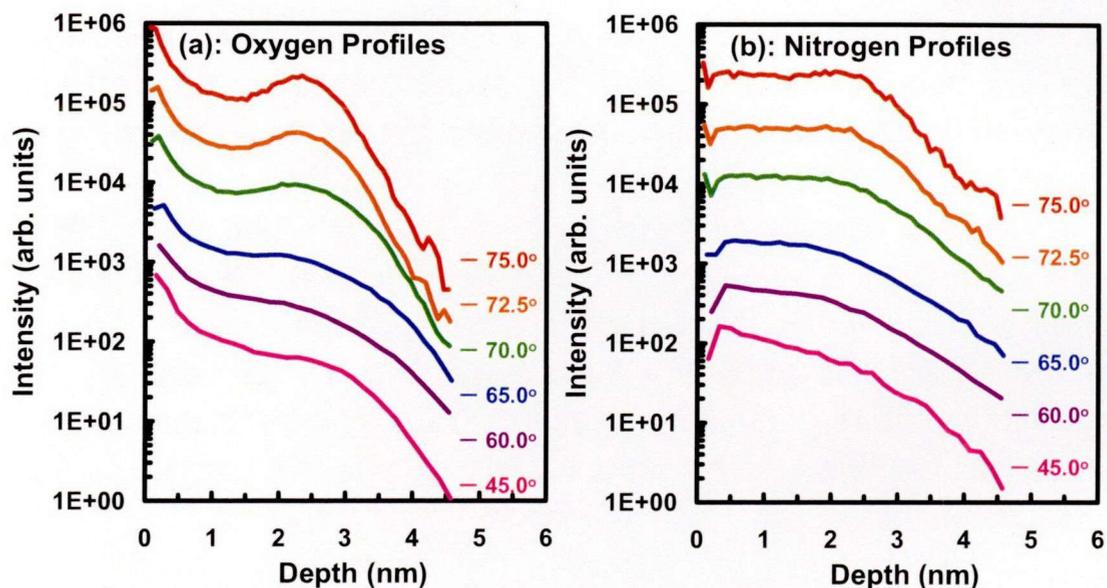


図 3.12 HfSiON 膜 (No.3) の D-SIMS 分析から得られた CsO⁺ と CsN⁺ の一次イオン入射角依存性 (一次イオン種: Cs⁺, 二次イオン種: CsO⁺ および CsN⁺) .

3.3.5 窒素濃度定量法の提案とその検証

図 3.13 に D-SIMS 分析から得られた一次イオン入射角: 65° から 75° における CsO⁺ のデプスプロファイルを HR-RBS 分析から得られた酸素のデプスプロファイルとともに示す。一次イオン入射角: 70° における CsO⁺ のデプスプロファイルは、最表面から深さ約 1 nm の領域を除き、HR-RBS から得られた酸素のデプスプロファイルと比較的良好一致を示している。最表面から深さ約 1 nm の領域は、スパッタ初期において感度変化が著しく起きている領域と考えられることから、この影響は CsN⁺ のデプスプロファイルにも影響を与えていると考えられる。SiON 膜評価の場合は主に最適な一次イオン入射角を見出すことで確度の高い N のデプスプロファイルを取得可能としていたが、HfSiON の場合は必ずしもその限りではない。そのため、D-SIMS 分析におけるデータ解析法の一つである point-by-point 法を用いた解析を行った。具体的には、CsO⁺ を基準

とし、各サイクルで CsN^+ の強度を CsO^+ の強度で割り返した。なお、 CsO^+ (酸素) の他に基準となる元素の候補としてハフニウムやシリコンが挙げられるが、ハフニウムは測定可能な質量数の制限から CsM^+ として取得することが難しく基準に用いることは困難であり、シリコンは Si 基板由来の信号による妨害が特に界面付近で強くなるため基準に用いることは困難であった。 $\text{CsN}^+/\text{CsO}^+$ 強度補正により得られた窒素のデプスプロファイルと HR-RBS 分析から得られた結果とともに図 3.14 に示す。最表面付近のデプスプロファイルについては未だ検討の余地を多分に残すものの、それ以降から基板との界面付近までの領域では、何れの入射角においても D-SIMS 分析から得られた窒素のデプスプロファイルは HR-RBS のそれと良い一致を示している。これらの結果から、一次イオン種、一次イオンエネルギー、一次イオン入射角、二次イオン種、補正法 (point-by-point 法による $\text{CsN}^+/\text{CsO}^+$ の算出) の最適化により、 HfSiON 膜中の窒素のデプスプロファイルと HR-RBS と同等レベルで取得が可能であることが分かった。

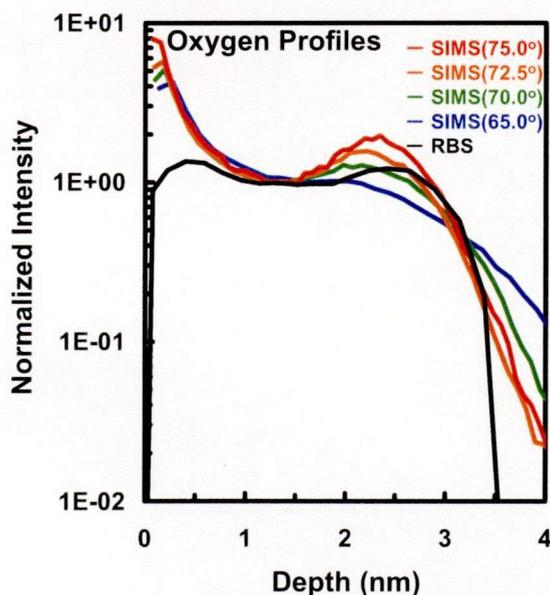


図 3.13 D-SIMS 分析と RBS 分析の O デプスプロファイルの比較。

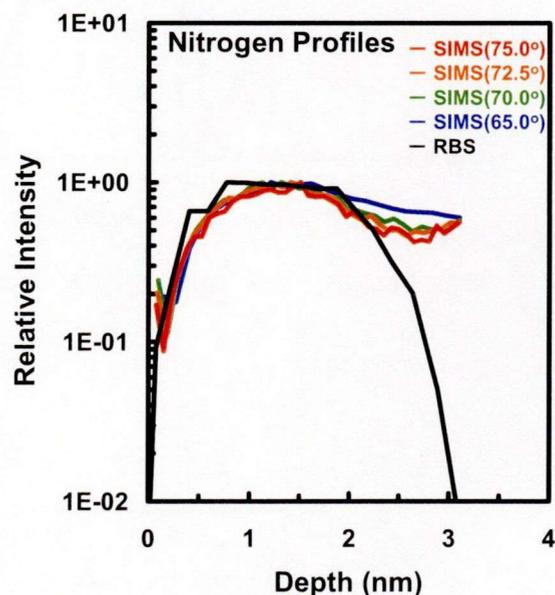


図 3.14 D-SIMS 分析と RBS 分析の N デプスプロファイルの比較。

試料 No.3 を除いた 4 試料について、D-SIMS 分析から得られたデプスプロファイルを図 3.15 に示す。何れの試料とも比較的似通ったデプスプロファイルを示しているが、濃度レベルは異なっている。つまり、本実験で用いた試料 No.1 から No.5 では窒化処理条件の変更を反映して、段階的に窒素濃度が増加する HfSiON 膜として成膜されており、D-SIMS 分析の標準試料として用いることが可能であると判断される。

図 3.16 に D-SIMS 分析から得られた窒素濃度と XPS 分析結果から得られた窒素濃度の相関を示す。なお、D-SIMS 分析結果の定量は、深さ約 0.2 nm から約 2.5 nm の領域における積分強度が試料 No.3 の XPS 分析から得られた窒素濃度と同等となるような

RSF を求めて行った。D-SIMS 分析と XPS 分析の比較において、3%から 15%の領域では良い相関が得られた。しかしながら、XPS 分析の結果から窒素濃度が 20%と求められた試料 No.5 は、D-SIMS 分析の結果では 45%以上の窒素濃度と求められた。この乖離は、HfSiON 膜の N/O 比の変化に伴う二次イオン化率の変化によるものであると考えられる。これらの検討から、D-SIMS の測定結果を基に $\text{CsN}^+/\text{CsO}^+$ 補正を用いた濃度換算を行うことで、一次イオン入射角の変化に依存することなく、15%以下の領域では窒素濃度の定量が可能であると結論できる。

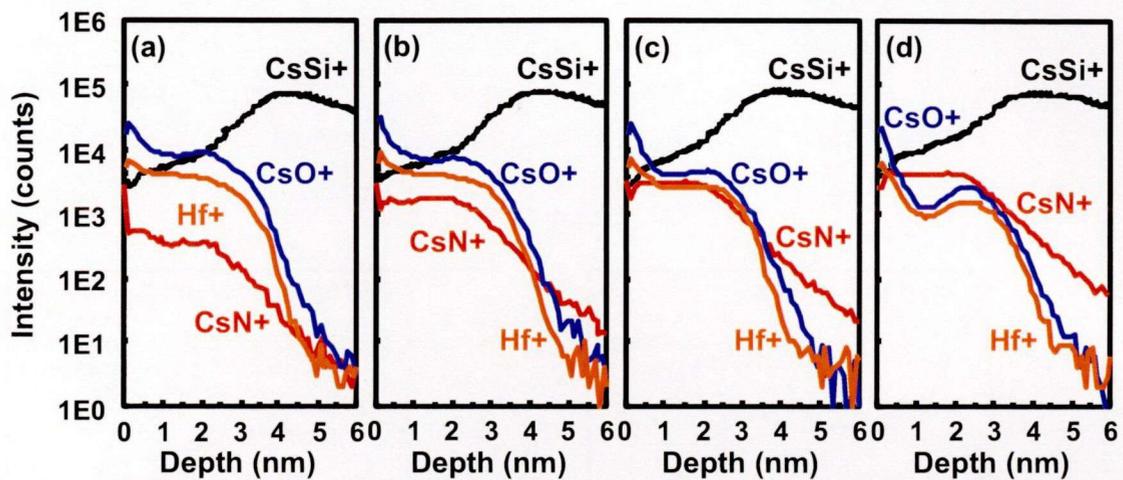


図 3.15 HfSiON 膜の D-SIMS 分析から得られた各構成元素のデプスプロファイル (一次イオン種: Cs^+ , 一次イオンエネルギー: 500 eV, 一次イオン入射角: 70° , 二次イオン種: CsM^+) ; (a): No.1, (b): No.2, (c): No.4, (d): No.5.

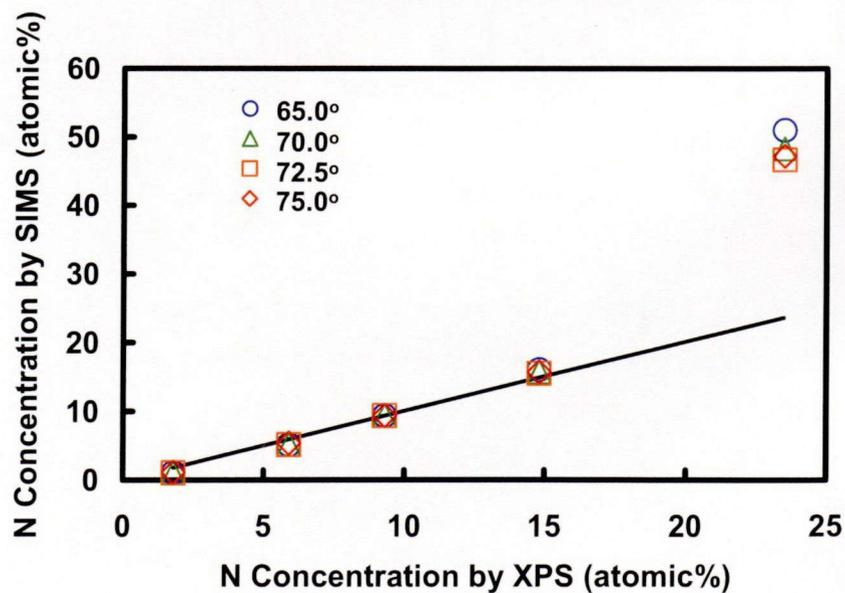


図 3.16 HfSiON 膜の窒素濃度に関する D-SIMS 分析結果と XPS 分析結果の相関.

3.4 HfSiON ゲート絶縁膜の特徴と窒素濃度分布最適化の重要性

本章では、MOCVD 法により成膜した HfSiO_x 膜を窒化処理することで得た HfSiON 膜を用いて、HfSiON 膜の窒化処理時および熱処理時の構造変化を調べ、また、HfSiON 膜中の窒素濃度分布の分析技術開発を行った。

HfSiON 膜の特徴として HfSiO_x よりも熱安定性が高いことが示された。この熱安定性向上の主要因は、「 $-\text{Si}_2=\text{N}-\text{Hf}-$ もしくは $-\text{Si}-\text{N}=\text{Hf}_2-$ 」結合の生成による構造変化である。また、HfSiON 膜中の窒素は SiON 膜中の窒素に較べて、熱処理による脱離や拡散などの移動が起き易いことも重要な特徴である。ここで挙げた特徴に加えて、誘電率の向上やドーパントのバリア性向上などの特徴を有する HfSiON 膜は、非常に優れた次世代ゲート絶縁膜として期待される。ただし、過剰な窒素添加による HfN_x 構造の形成や Si 基板の窒化は電気特性の劣化を招く可能性がある。また、3.2 節で示したとおり、熱処理による脱離や拡散が起きることからも窒素は膜中で移動し易い元素であり、添加した窒素の濃度分布は、窒化処理時だけでなく、熱処理による移動も含めて最適化することが重要である。そのためには、窒素濃度分布の評価が重要であり、3.3 節で示した D-SIMS を用いた窒素の深さ方向分布分析技術の活用が期待される。

参考文献

- [1] A. I. Kingon, J. P. Maria, and S. K. Streiffer, *Nature*, **406** (2000) 1032.
- [2] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. P. Anthony, *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 5243.
- [3] M. A. Quevedo-Lopez, M.El. Bouanani, B. E. Gnade, R. M. Wallace, M. R. Visokay, A. Li. Fatou, M. J. Bevan, and L. Colombo, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 1074.
- [4] M. A. Quevedo-Lopez, M. El. Bouanani, B. E. Gnade, R. M. Wallace, M. R. Visokay, A. Li. Fatou, M. J. Bevan, and L. Colombo, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 1609.
- [5] M. Koike, T. Ino, M. Koyama, Y. Kamata, Y. Kamimuta, M. Suzuki, A. Takashima, Y. Mitani, A. Nishiyama, and Y. Tsunashima, *Int. Conf. Solid State Devices and Materials (SSDM)*, (2003) 52.
- [6] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, (1979).
- [7] R. Wilson, F. Stevie, and C. Magee, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, John Wiley and Sons, New York, (1989).
- [8] 二次イオン質量分析法（日本表面科学会編），丸善株式会社, (1999).
- [9] J.Bennett, C. Gondran, C. Sparks, P. Y. Hung, and A. Hou, *Appl. Surf. Sci.*, **203-204** (2003) 409.
- [10] W.Vandervorst, *Appl. Surf. Sci.*, **203-204** (2003) 371.
- [11] T.Yamamoto, N.Morita, N.Sugiyama, A.Karen, and K.Okuno, *Appl. Surf. Sci.*, **203-204** (2003) 516.
- [12] S.W.Novak, E.J.Bekos, and J.W.Marino, *Appl. Surf. Sci.*, **175-176** (2001) .678
- [13] D.F.Reich, B.W.Schueler, and J.Bennett, *Proceedings of SIMS XII*, (1999) 557.

第4章 希土類系ゲート絶縁膜の構造と界面反応の解析

4.1 希土類酸化膜導入への期待と問題点

1.1.3 項で述べたように、次世代ゲート絶縁膜へ導入する元素としてハフニウム (Hf) やジルコニウム (Zr) などの遷移金属元素の他に、ランタン (La) やイットリウム (Y) などの希土類元素も候補として挙げられる。2010 年前後の世代では、最先端デバイスで要求される SiO_2 換算膜厚 (Equivalent Oxide Thickness: EOT) は 1.0 nm 程度であるため、ハフニウムシリケート (HfSiO_x) や窒化ハフニウムシリケート (HfSiON) の導入で要求を満たすことが出来る。しかしながら、2015 年前後の世代では、要求される EOT が 0.5 nm 程度となるため、 HfSiO_x や HfSiON よりもさらに高い誘電率を有する材料が必要とされる[1]。これを実現するための有力な候補が希土類酸化膜である。

希土類酸化膜を high- k 材料として導入するためには、シリコン LSI プロセスとの整合性を確かめることが必要である。希土類酸化膜は吸湿性が高いことが知られており、ウェットプロセスの適用が不安視される。それ以上に問題点とされているのが、熱処理に伴う界面反応である[2]。希土類酸化膜の界面反応は、シリコンやその他の金属酸化物とは異なり激しく進行するため、プロセス整合性の観点ではシリケート形成を抑制もしくは制御することが求められる。これまで EB 蒸着法やスパッタ法などで成膜された希土類酸化膜について、物理分析や電気特性評価結果が数多く報告されており[3-17]、界面反応によるシリケートの形成が認められている。しかしながら、これまでの希土類酸化膜の研究では、半導体デバイスメーカーで用いられる化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法を用いた例は少なく、また、熱処理を 1000°C 程度の高温で行った例も少ない。そのため、量産展開が可能な方法で成膜された希土類酸化膜を用いて、高温熱処理を行った際の界面反応とそれに伴う構造変化を明らかにすることが必要である。さらに実用化の観点では、様々な希土類元素の中からゲート絶縁膜に導入する元素を選択する必要があり、希土類元素種による界面反応の違いを調べることが重要である。また、希土類酸化膜の界面反応抑制を検討することも重要である。

そこで本章では、典型的な希土類酸化膜として Y_2O_3 膜および La_2O_3 膜を有機金属気相成長 (Metal-Organic CVD: MOCVD) 法により成膜した後、熱処理を行うことで得た試料に対して、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)、フーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR) の全反射法 (Attenuated Total Reflectance: ATR、以下 FT-IR ATR)、ダイナミック二次イオン質量分析法 (Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry: D-SIMS) の各手法による分析を実施し、界面反応による構造変化を解析する。4.2 節では希土類元素種による界面反応性の違いや界面窒化処理による界面反応の抑制効果を述べ、さらに界面反応による構造変化と電気特性との関係を述べる。また、4.3 節では希土類酸化膜のアルミネート化と界面窒化処理の併用に

よる反応抑制効果と電気特性向上を述べる。これらの結果を踏まえて、4.4 節では、希土類酸化膜をゲート絶縁膜へ導入する際の指針を議論する。

4.2 膜構造および界面安定性の希土類元素種依存性

4.2.1 希土類元素の特徴

希土類は化学的性質が類似した 17 種類の元素群からなり、放射性を有するプロメチウム (Pm) と希少資源であるスカンジウム (Sc) を除いた 15 元素が high- k 材料の候補となる。希土類元素は原子番号が増大するに従って連続的にイオン半径が減少する。これはランタニド収縮として知られており、希土類元素種により反応性が異なる原因である。high- k 材料の候補となる 15 種類の希土類酸化物は下に示すとおり、誘電率が高い ($\epsilon \sim 20$) もののイオン半径が大きく化学的安定性が課題の軽希土類であるランタン (La) からユーロピウム (Eu) と、誘電率が低い ($\epsilon \sim 10$) もののイオン半径が小さく化学的安定性が比較的高いために取り扱いが容易な重希土類であるガドリニウム (Gd) からルテチウム (Lu) とに大別できる。なお、イットリウムは性質が類似しているため重希土類に分類する。ゲート絶縁膜に導入する元素を選択する上では、希土類元素種による界面反応性の違いを詳細に明らかにすることが求められる。そこで本節では、希土類酸化膜の界面反応および反応抑制に関する希土類元素種依存性を調べ、さらに、界面反応による構造変化と電気特性の変化との関係を調べる。

- ・ 軽希土類：ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、ユーロピウム (Eu)
- ・ 重希土類：イットリウム (Y)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ディスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、ルテチウム (Lu)

4.2.2 試料作製方法および分析方法

(1) 試料作製方法

本実験では、表面酸化膜 (界面層) の状態が異なる 2 種類の Si 基板上に、MOCVD 法を用いて、 Y_2O_3 膜と La_2O_3 膜を成膜した。表面酸化膜の一つは SPM 洗浄、DHF 処理、SC2 洗浄を組み合わせ形成した約 1 nm の化学酸化膜 (SiO_2 膜) であり (図 4.1 参照)、もう一つは化学酸化膜形成後、 NH_3 アニールを行い形成した酸窒化膜 ($SiON$ 膜) である。MOCVD は図 4.2 に示す DPM (di-pivaloyl-methanate: $C_{11}H_{19}O_2$) 錯体を原料に用い、溶媒である THF (Tetra-Hydro-Furan) 中に溶解した後、液体マスフローと気化器を用いて供給した。アルゴン (Ar) をキャリアーガスとして用い、酸化剤として O_2 を導入した。典型的な圧力は 5 Torr とし、成膜温度は $500^\circ C$ とした。物理分析用の希土類酸化膜

の膜厚は界面層を含めて約 5 nm である。電気特性評価用の希土類酸化膜の膜厚は膜厚依存性を調べるために、約 8 nm、約 10 nm、約 40 nm の試料を準備した。希土類酸化膜の成膜後、N₂ 雰囲気下で 800°C、900°C、1000°C の熱処理を 10 分間行った。

- SPM (96w%-硫酸+31w%-過水:水=9:1), boil, 5 min.
- 純水リンス
- DHF (50w%-フッ酸:水=1:100程度), R.T., 4 min.
- 純水リンス
- SC2 (36w%-塩酸:31w%-過水:水=1:2:10), 約70°C, 10 min.
- 純水リンス
- N₂乾燥

図 4.1 化学酸化膜形成フロー.

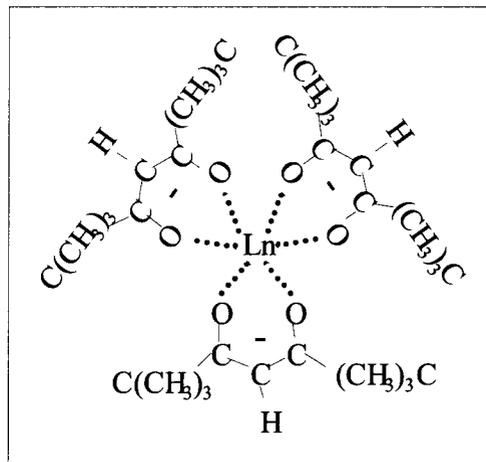


図 4.2 Ln DPM 錯体の構造.

(2) 物理分析

極薄 Y₂O₃ 膜および La₂O₃ 膜について、XPS、FT-IR ATR、D-SIMS の各手法により分析を行った。XPS 分析は、PHI 社製 Quantera SXM を用いた。X 線源として単色化した Al K α (hv=1486.6 eV) 線を用い、検出角度：45°でそれぞれの光電子を検出した。結合エネルギーの補正は中性炭素を 284.6 eV として行った。D-SIMS 分析は、四重極型 SIMS 装置である PHI 社製 ADEPT1010 を用いた。一次イオンとして Cs⁺を用い、エネルギー：750 eV、入射角：60°で入射した。窒素はマトリックス効果の低減のために CsN⁺分子イ

オンを二次イオンとして検出し、その他の微量元素はそれぞれの負二次イオンを検出した。FT-IR ATR 分析はブルカー社製の IFS-120HR を用い、Ge の多重反射プリズムによる ATR 測定を行った。ATR 測定は赤外光を入射角 60° で入射し、*p* 偏光により 4000 cm^{-1} から 680 cm^{-1} の領域において分解能 4 cm^{-1} で行った。

(3) 電気特性評価

極薄 Y_2O_3 膜および La_2O_3 膜について、MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) 構造を作製して電気特性を評価した。試料の作製フローと構造模式図を図4.3および図4.4に示す。ゲート電極は白金 (Pt) とし (仕事関数: 5.65 eV)、シャドーマスクを用いたDCスパッタ法により成膜した。その後、それぞれの試料について $5\%-\text{H}_2/\text{N}_2$ 雰囲気下にて 450°C のシンタリングを行った。C-V測定は、 100 kHz にて行った。

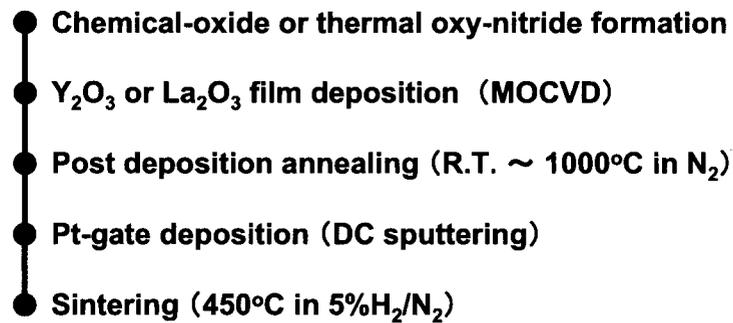


図 4.3 Y_2O_3 膜および La_2O_3 膜を用いた MIS キャパシタの作製フロー。

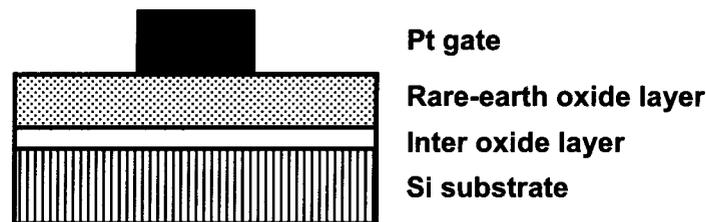


図 4.4 Y_2O_3 膜および La_2O_3 膜を用いた MIS キャパシタ構造の模式図。

4.2.3 成膜時の界面反応による構造変化

希土類酸化膜の構造解析は、希土類酸化物、界面 SiO_2 層、界面反応で形成されるシリケートの情報が得られる XPS 分析を主体に行った (FT-IR ATR の方が SiO_2 とシリケートの情報を分離し易いが、測定波数より低波数側に現れる)。化学酸化膜上と酸化窒化膜上に成膜した Y_2O_3 膜および La_2O_3 膜 (熱処理前) の XPS 分析から得られた $\text{O } 1s$ スペクトルを図 4.5 および図 4.6 に示す。

化学酸化膜上に成膜した Y_2O_3 膜から得られた O 1s スペクトルでは、529 eV 付近と 531 eV 付近の二つのピークが認められた。529 eV 付近のピークは -Y-O-Y-結合に帰属される (Y_2O_3 の標準的なピーク位置は 529.5 eV である[5])。また、531 eV 付近のピークについては、 SiO_2 の標準的なピーク位置 (533.0eV) [19]よりも低結合エネルギー側であることから、-Y-O-Si-結合に帰属される。酸窒化膜上に成膜した Y_2O_3 膜から得られた O 1s スペクトルでは、529 eV 付近と 531.5 eV 付近の二つのピークが認められた。両者ともに化学酸化膜上に成膜した Y_2O_3 膜と同様に -Y-O-Y-結合と -Y-O-Si-結合に帰属される。ただし、-Y-O-Si-結合については、高結合エネルギー側へのシフト量が多いことから、化学酸化膜上に成膜した Y_2O_3 膜よりも SiO_x 成分が多く含まれている可能性がある (-Y-O-Si-成分は、 YO_x 成分が多いほど低結合エネルギー側、 SiO_x 成分が多いほど高結合エネルギー側にシフトする)。また、化学酸化膜上に成膜した Y_2O_3 膜よりも酸窒化膜上に成膜した Y_2O_3 膜の方が -Y-O-Y-結合成分の割合が高かった。

化学酸化膜上に成膜した La_2O_3 膜から得られた O 1s スペクトルでは、531 eV 付近のメインピークと 529 eV 付近のショルダーピークが認められた。529 eV 付近のショルダーピークは -La-O-La-結合に帰属される (La_2O_3 の標準的なピーク位置は 529.5 eV である [19])。また、531 eV 付近のメインピークについては、 Y_2O_3 膜の場合と同様に SiO_2 の標準的なピーク位置 (533.0eV) [19]よりも低結合エネルギー側であることから、-La-O-Si-結合に帰属される。酸窒化膜上に成膜した La_2O_3 膜から得られた O 1s スペクトルでも 531 eV 付近のメインピークと 529 eV 付近のショルダーピークが認められた。両ピークともに化学酸化膜上に成膜した La_2O_3 膜と同様に -La-O-Si-結合と -La-O-La-結合に帰属される。また、化学酸化膜上に成膜した La_2O_3 膜よりも酸窒化膜上に成膜した La_2O_3 膜の方が -La-O-La-結合成分の割合が高かった。

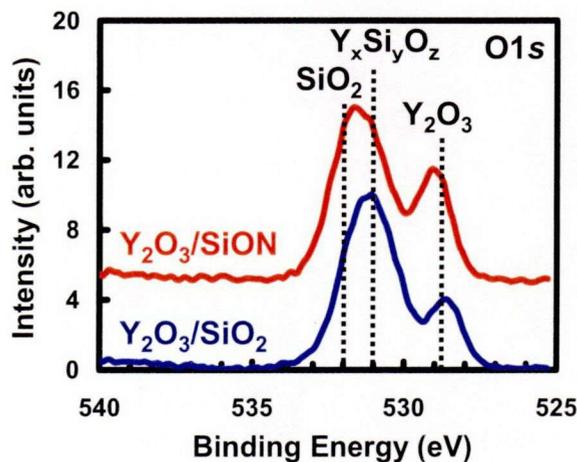


図 4.5 化学酸化膜と酸窒化膜上に Y_2O_3 膜を成膜した試料 (熱処理前) から得られた O 1s スペクトル。

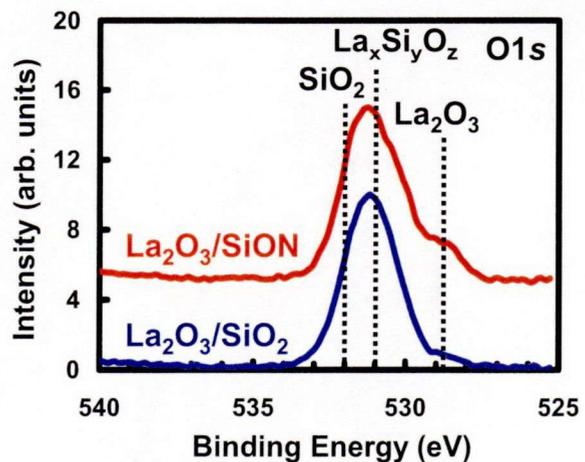


図 4.6 化学酸化膜と酸窒化膜上に La_2O_3 膜を成膜した試料 (熱処理前) から得られた O 1s スペクトル。

Y_2O_3 膜と La_2O_3 膜のXPS分析結果から、化学酸化膜と酸窒化膜の両酸化膜上ともに、成膜後の段階で-Y(La)-O-Si-結合が見られていることから、成膜時にシリケート構造が形成されていることが分かった。また、化学酸化膜と酸窒化膜の違いに関わらず、 La_2O_3 膜から得られた-La-O-La-結合のピークは、 Y_2O_3 膜から得られた-Y-O-Y-結合のピークよりも割合が低かった。これは、 La_2O_3 膜の方が Y_2O_3 膜よりもシリケート構造の形成が進行していることを示し、 La_2O_3 膜の方が Y_2O_3 膜よりも界面反応性が高いことが分かった。さらに、 Y_2O_3 膜および La_2O_3 膜ともに、化学酸化膜上よりも酸窒化膜上に成膜した方が、酸化物成分(-Y-O-Y-結合もしくは-La-O-La-結合)の割合が高かった。このことから、酸窒化膜上に成膜することで成膜時の界面反応が若干抑制されていることが分かった。

希土類酸化膜成膜時に形成されたシリケート成分が膜中に均一に存在するか、あるいは膜中のある深さ領域で局在するかを調べるためにD-SIMS分析を行った。化学酸化膜上と酸窒化膜上に成膜した Y_2O_3 膜および La_2O_3 膜(熱処理前)のD-SIMS分析から得られたデプスプロファイルを図4.7および図4.8に示す。なお、本デプスプロファイルは、酸素のプロファイルが膜中の1/2の強度を示す点を界面と定義して、エリプソメトリで求めた膜厚を基にスパッタ速度を換算した。そのため、図中の点線は酸化膜層(希土類酸化膜および界面 SiO_2 層)とSi基板の界面に相当する。

全試料ともに、シリコンは表面側では濃度が低く、酸化膜層の中程の深さから一旦濃度増加し(図中丸印)、その後Si基板との界面付近でさらに濃度増加した。希土類酸化膜層と界面 SiO_2 層の膜厚はそれぞれ約5nmと約1nmである。また、スパッタレートは両層で異なると予想されるが、希土類酸化層に較べて界面 SiO_2 層のスパッタレートが5倍程度遅くなるとは考え難い。そのため、シリコン濃度が増加した酸化膜層の中程の深さは、希土類酸化膜中の領域と考えられる。

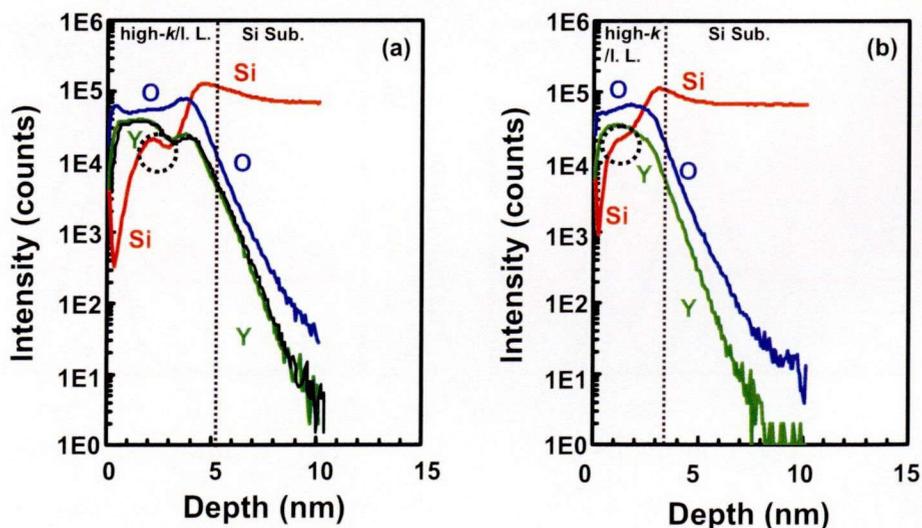


図4.7 化学酸化膜と酸窒化膜上に成膜した Y_2O_3 膜から得られたY, O, Siのデプスプロファイル; (a): 化学酸化膜上の Y_2O_3 膜, (b): 酸窒化膜上の Y_2O_3 膜.

つまり、希土類酸化膜は、表面側ではシリコン濃度が低く、界面側ではシリコン濃度が高い（シリケート成分と推定）2層構造を形成していることが分かる。従って、 SiO_2 膜上に希土類酸化膜を成膜した場合、界面反応の結果、希土類酸化膜/希土類シリケート/界面 SiO_2 層の構造が形成され易いことが分かった。

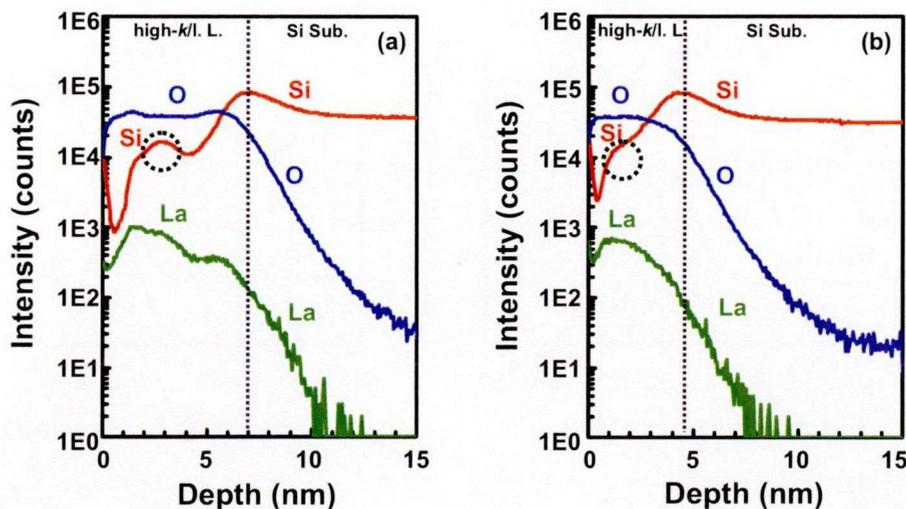


図 4.8 化学酸化膜と酸窒化膜上に成膜した La_2O_3 膜から得られた La, O, Si のデプスプロファイル; (a): 化学酸化膜上の La_2O_3 膜, (b): 酸窒化膜上の La_2O_3 膜.

4.2.4 熱処理時の界面反応による構造変化

化学酸化膜上と酸窒化膜上に成膜した Y_2O_3 膜の XPS 分析から得られた O 1s スペクトルの熱処理による変化を図 4.9 に示す。化学酸化膜上に成膜した Y_2O_3 膜から得られた O 1s スペクトルでは、熱処理温度の増加に従い 529 eV 付近のピークが減少しており、 Y_2O_3 成分が減少することが分かった。また、531 eV 付近のピークの割合は徐々に低結合エネルギー側へシフトしながら増加しており、 SiO_2 成分の減少を伴いながらシリケート形成が進行することが分かった。酸窒化膜上に成膜した Y_2O_3 膜から得られた O 1s スペクトルでも、化学酸化膜に成膜した Y_2O_3 膜とほぼ同様の変化が認められた。529 eV 付近の Y_2O_3 成分、532 eV 付近の SiO_2 (SiON) 成分の熱処理による減少は、化学酸化膜上に成膜した Y_2O_3 膜のそれよりも緩やかであり、シリケート形成が抑制されていることが分かった。

化学酸化膜上と酸窒化膜上に成膜した La_2O_3 膜の XPS 分析から得られた O 1s スペクトルの熱処理による変化を図 4.10 に示す。化学酸化膜上に成膜した La_2O_3 膜から得られた O 1s スペクトルでは、熱処理温度の増加に従い 529 eV 付近のショルダーピークが消失しており、 La_2O_3 成分が速やかに減少することが分かった。また、531 eV 付近のピークは熱処理温度 800°C で低結合エネルギー側へ大きくシフトしており、 SiO_2 成分の減少とシリケート形成が速やかに進行していることが分かった。酸窒化膜上に成膜した La_2O_3 膜から得られた O 1s スペクトルでも、化学酸化膜に成膜した Y_2O_3 膜とほぼ同様の変化

が認められた。529 eV 付近の La_2O_3 成分、531.5 eV 付近の SiO_2 (SiON) 成分の熱処理による減少は、化学酸化膜上に成膜した La_2O_3 膜のそれと大差なく、熱処理に伴うシリケート形成の抑制は困難であることが分かった。

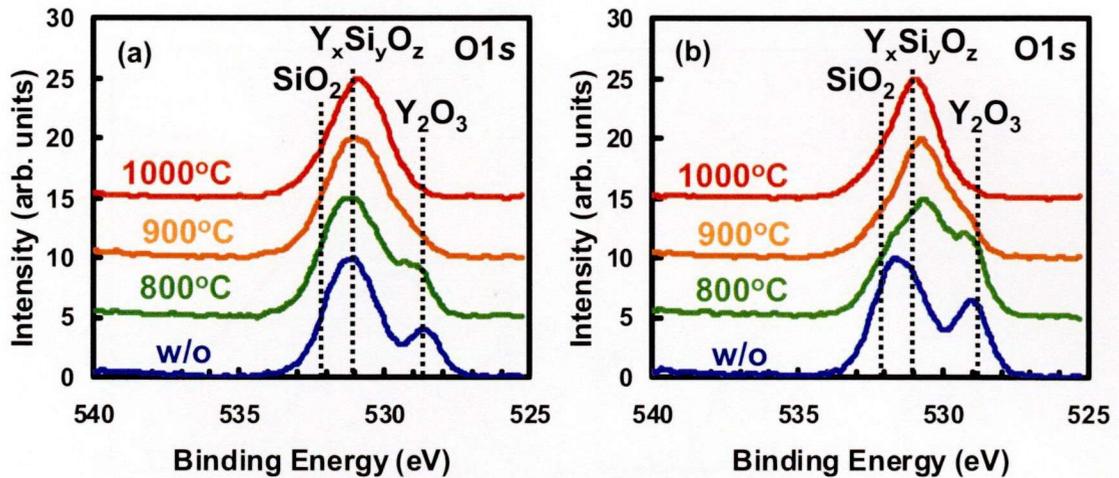


図 4.9 化学酸化膜と酸窒化膜上の Y_2O_3 膜から得られた O 1s スペクトル; (a): 化学酸化膜上の Y_2O_3 膜, (b): 酸窒化膜上の Y_2O_3 膜.

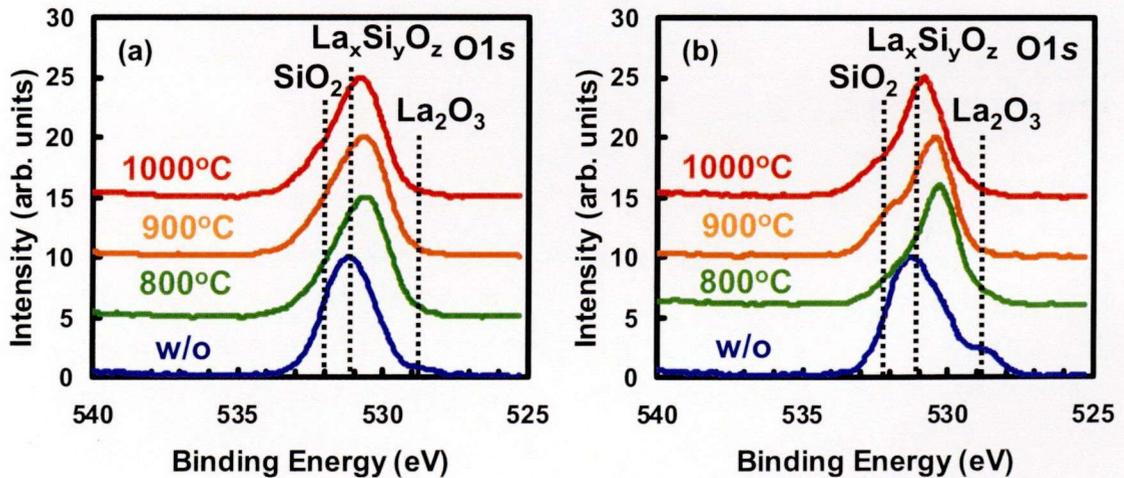


図 4.10 化学酸化膜と酸窒化膜上の La_2O_3 膜から得られた O 1s スペクトル; (a): 化学酸化膜上の La_2O_3 膜, (b): 酸窒化膜上の La_2O_3 膜.

希土類酸化膜の熱処理によるシリケート形成に伴うシリコン濃度分布の変化を調べるために、D-SIMS 分析を行った。化学酸化膜上と酸窒化膜上に成膜した Y_2O_3 膜および La_2O_3 膜におけるシリコン濃度分布の熱処理による変化を図 4.11 および図 4.12 に示す。化学酸化膜上に成膜した Y_2O_3 膜では、800°C の熱処理により表面側もシリコン濃度が増加した。このシリコンの濃度分布は、900°C の熱処理では顕著な変化を示さなかったが、1000°C の熱処理により大きく濃度増加した [図 4.11(a)参照]。これらの結果から、化学

酸化膜上に成膜した Y_2O_3 膜中のシリコン濃度分布変化は、以下の3段階の過程を経ていると考えられる。

- 1) 成膜時の界面反応による Y_2O_3 膜界面側におけるシリコンの濃度増加（界面側のシリケート形成に伴う変化）
- 2) $800^\circ C$ 熱処理時の界面反応による Y_2O_3 膜表面側におけるシリコンの濃度増加（膜全体のシリケート化進行に伴う変化）
- 3) $1000^\circ C$ 熱処理時の界面反応による Y_2O_3 膜全体におけるシリコンの顕著な濃度増加（膜全体のシリケート化のさらなる進行に伴う変化）

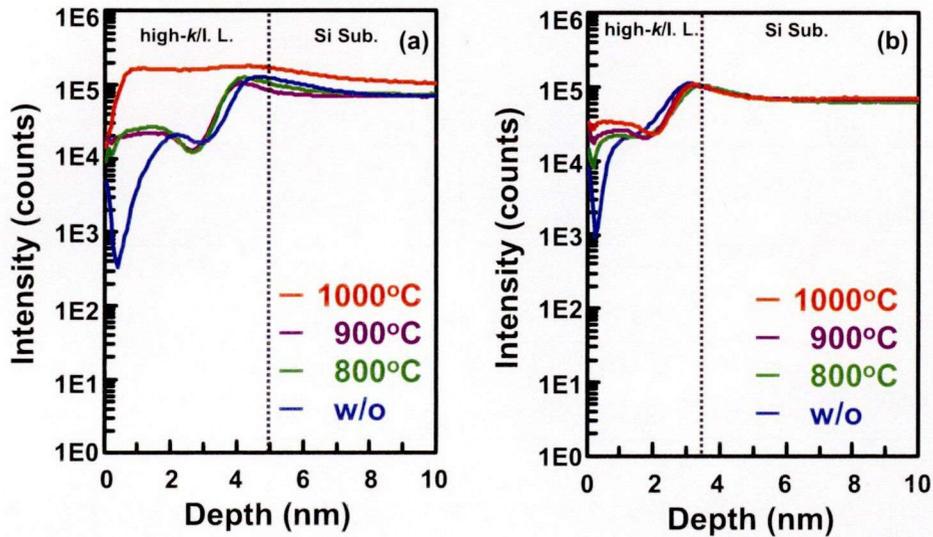


図4.11 化学酸化膜と酸窒化膜上に成膜した Y_2O_3 膜中の熱処理によるシリコン濃度分布の変化; (a): 化学酸化膜上の Y_2O_3 膜, (b): 酸窒化膜上の Y_2O_3 膜.

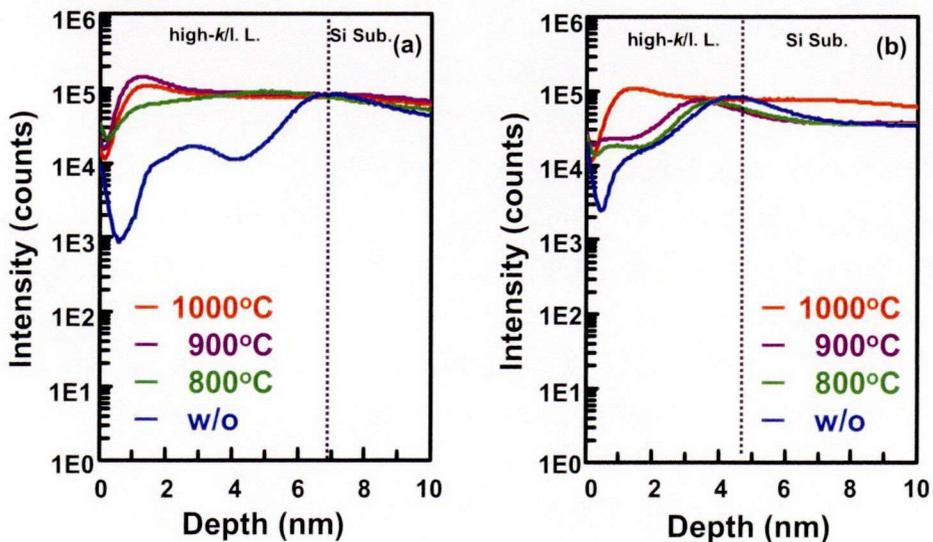


図4.12 化学酸化膜と酸窒化膜上に成膜した La_2O_3 膜中の熱処理によるシリコン濃度分布の変化; (a): 化学酸化膜上の La_2O_3 膜, (b): 酸窒化膜上の La_2O_3 膜.

酸窒化膜上に成膜した Y_2O_3 膜では、 $800^\circ C$ の熱処理による上述した 1)から 2)への濃度分布変化は同様に見られたが、 $1000^\circ C$ の熱処理による 3)の濃度分布変化は認められなかった [図 4.11(b)参照]。このことは、化学酸化膜上に成膜した Y_2O_3 膜の場合よりもシリケート形成に伴うシリコン拡散が抑制されていることを示している。一方、化学酸化膜上に成膜した La_2O_3 膜では、 $800^\circ C$ の熱処理で既に上述した 3)のシリコン濃度の顕著な増加が見られ [図 4.12(a)参照]、化学酸化膜上に成膜した Y_2O_3 膜よりもシリケート形成に伴うシリコン拡散が速やかであった。また、酸窒化膜上に成膜した La_2O_3 膜では、 $800^\circ C$ の熱処理により表面側もシリコン濃度が増加し、 $1000^\circ C$ の熱処理により 3)のシリコン濃度の顕著な増加が認められた [図 4.12(b)参照]。D-SIMS 分析から得られた結果を表 4.1 にまとめる。

表 4.1 D-SIMS 分析から得られた熱処理温度に対するシリコン拡散挙動のまとめ

希土類酸化膜種	Si 表面の酸化膜	表面側のシリコン濃度増加	膜全体のシリコン濃度増加
Y_2O_3 膜	化学酸化膜	$< 800^\circ C$	$1000^\circ C$
	酸窒化膜	$< 800^\circ C$	—
La_2O_3 膜	化学酸化膜	$< 800^\circ C$	$< 800^\circ C$
	酸窒化膜	$< 800^\circ C$	$1000^\circ C$

XPS 分析や D-SIMS 分析で確認された熱処理時の界面反応によるシリケート形成について、界面層やシリケートの状態を更に詳細に調べるため、FT-IR ATR 分析を行った。FT-IR ATR の特徴の一つとして、XPS 分析よりも界面層 (SiO_2 もしくは $SiON$) とシリケートの情報を分離し易いことが挙げられる (ただし、 Y_2O_3 や La_2O_3 の結合に由来する吸収ピークは、遠赤外線領域に出現するため ATR 測定では検出不可能である[20])。

化学酸化膜と酸窒化膜上に Y_2O_3 膜および La_2O_3 膜を成膜した試料における熱処理による FT-IR ATR スペクトルの変化を図 4.13 に示す。熱処理前では全ての試料で、 $1240-1200cm^{-1}$ 付近に SiO_2 もしくは $SiON$ 層に由来する LO モードの $-Si-O-Si-$ 吸収ピークが見られる[21]。また、 $1030cm^{-1}$ 付近にブロードなバンドが現れており、 $-Y-O-Si-$ もしくは $-La-O-Si-$ の吸収ピークに帰属される [5,22]。化学酸化膜上に成膜した Y_2O_3 膜では $-Si-O-Si-$ 吸収ピークは熱処理により減少し、 $900^\circ C$ の熱処理でほぼ消失した。一方、 $-Y-O-Si-$ 吸収ピークは熱処理により増加し、 $1000^\circ C$ の熱処理で結晶化によるピーク形状の変化も認められた [図 4.13(a)参照]。D-SIMS 分析で見られた $1000^\circ C$ の熱処理によるシリコン濃度の顕著な増加を考慮すると、化学酸化膜上の Y_2O_3 膜におけるシリケート形成は、 $900^\circ C$ の熱処理までは界面層を消費しながら進行し、界面層がほぼ消失した $900^\circ C$ 以降では基板側からのシリコン拡散により進行すると考えられる。酸窒化膜上に成膜した Y_2O_3 膜でも熱処理による $-Si-O-Si-$ 吸収ピークの減少と $-Y-O-Si-$ 吸収ピークの増

加が認められたが、化学酸化膜上の Y_2O_3 膜とは異なり $-Si-O-Si-$ 吸収ピークは $1000^\circ C$ の熱処理後も僅かながら認められた [図 4.13(b)参照]。従って、界面層の窒化が界面反応を抑制していると考えられる。化学酸化膜と酸窒化膜上に成膜した La_2O_3 膜においても熱処理による $-Si-O-Si-$ 吸収ピークの減少と $-La-O-Si-$ 吸収ピークの増加が認められた。ただし、両者とも Y_2O_3 膜に較べて、 $800^\circ C$ の熱処理による $-Si-O-Si-$ 吸収ピークの減少が顕著に起きており [図 4.13(c)および 4.13(d)参照]、界面反応が低温域から速やかに進行していると考えられる。特に、化学酸化膜上の La_2O_3 膜は $800^\circ C$ の熱処理で界面層がほぼ消失しており、この温度域で既に基板側からシリコンが拡散していると考えられる。これらの結果から、 La_2O_3 膜では界面反応が激しく進行するため、界面層の窒化による反応抑制効果も Y_2O_3 膜の場合ほどは現れないと考えられる。

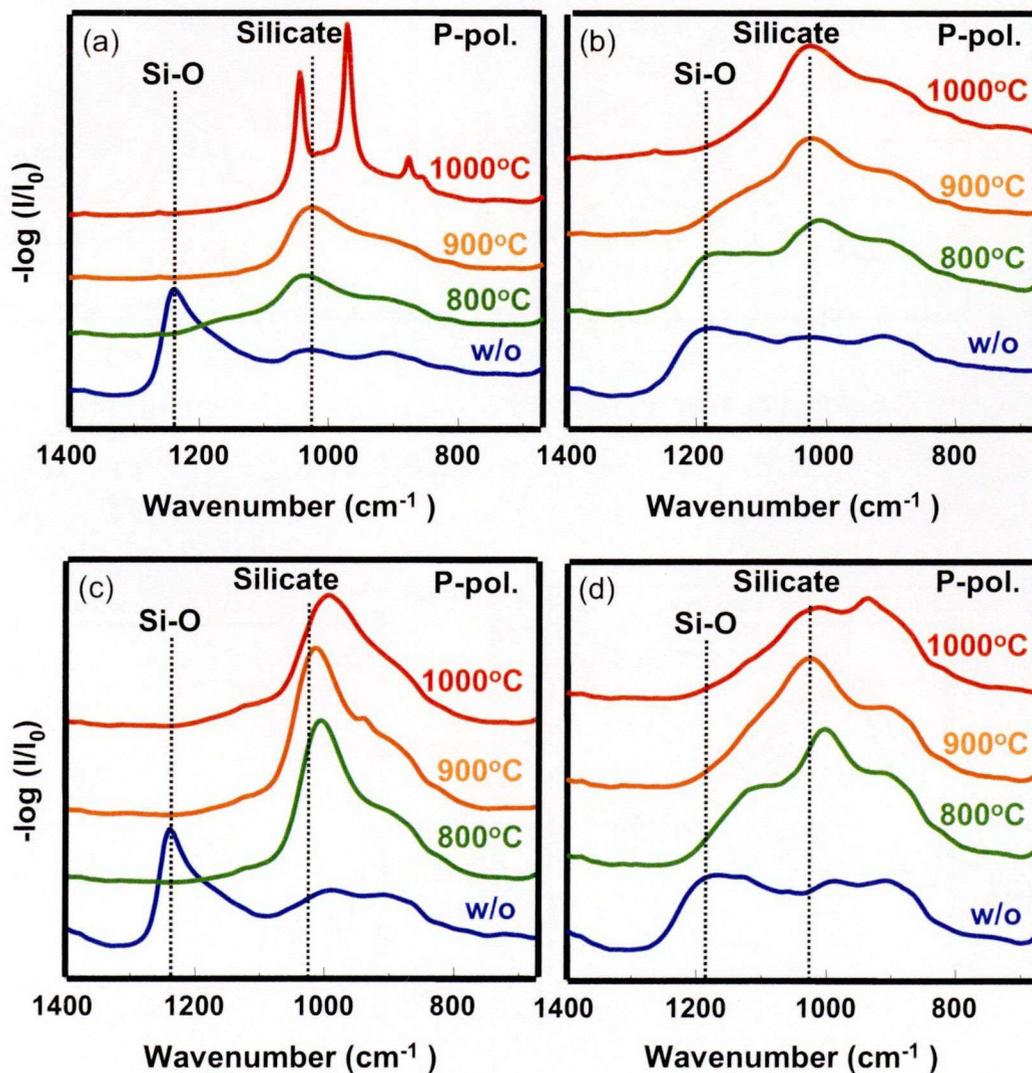


図 4.13 化学酸化膜と酸窒化膜上の Y_2O_3 膜および La_2O_3 膜の熱処理による FT-IR ATR スペクトルの変化; (a): 化学酸化膜上の Y_2O_3 膜, (b): 酸窒化膜上の Y_2O_3 膜, (c): 化学酸化膜上の La_2O_3 膜, (d): 酸窒化膜上の La_2O_3 膜.

次に、反応抑制のために添加した窒素の挙動に着目した。酸窒化膜上に Y_2O_3 膜と La_2O_3 膜を成膜した試料について、XPS 分析と D-SIMS 分析を行った。N 1s スペクトルの熱処理による変化と N のデプスプロファイルの変化を図 4.14 および図 4.15 に示す。N 1s スペクトルにおいて、熱処理温度の増加に従い 396.5 eV 付近の「-Y-N-結合もしくは-La-N-結合」のピーク[19]は増加し、397.5 eV 付近の Si-N 結合のピークは減少した。また、N のデプスプロファイルから、熱処理温度の増加に従い窒素の high- k 膜側への拡散が認められた。これらの結果から、熱処理により窒素が拡散し、「-Y-N-結合もしくは-La-N-結合」が観測されたことから、 $YSi_xO_yN_z$ もしくは $LaSi_xO_yN_z$ 構造が形成されることが分かった。

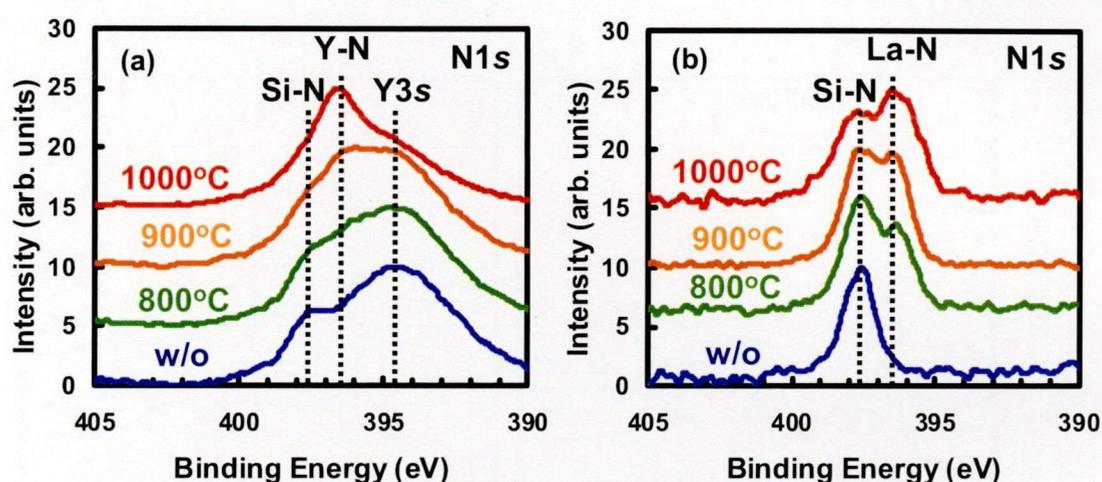


図 4.14 酸窒化膜上の Y_2O_3 膜と La_2O_3 膜から得られた N 1s スペクトル; (a): 酸窒化膜上の Y_2O_3 膜, (b): 酸窒化膜上の La_2O_3 膜。

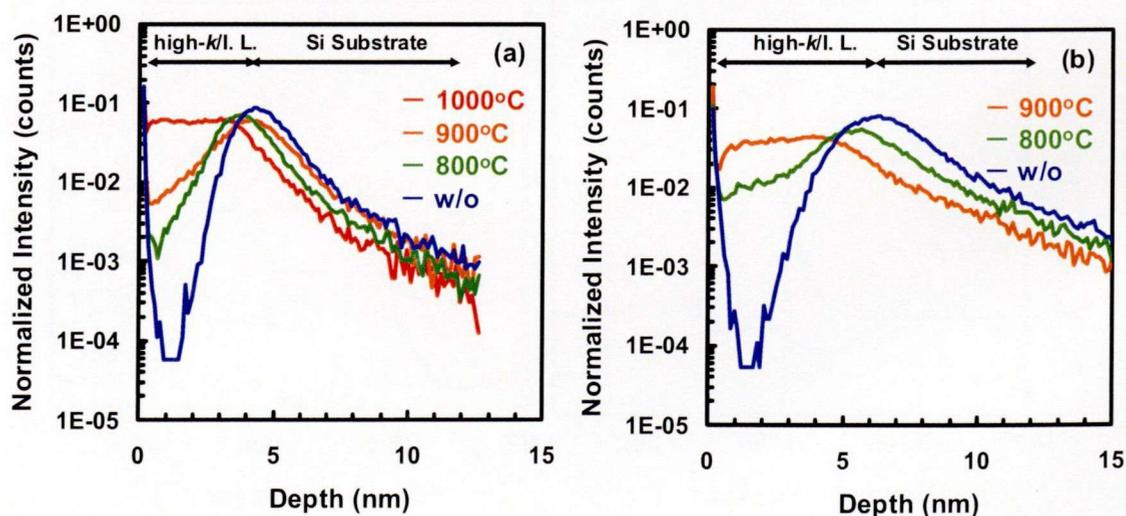


図 4.15 酸窒化膜上の Y_2O_3 膜と La_2O_3 膜から得られた窒素の濃度分布の熱処理による変化; (a): 酸窒化膜上の Y_2O_3 膜, (b): 酸窒化膜上の La_2O_3 膜。

4.2.5 構造変化と電気特性の関係

化学酸化膜と酸化窒化膜上に作製した Y_2O_3 膜および La_2O_3 膜の MIS キャパシタの C-V 測定を行った。得られた C-V カーブから求めたフラットバンド電圧 (V_{fb}) シフトと熱処理温度の関係を図 4.16 および図 4.17 に示す。なお、基準となる V_{fb} 値については Pt ゲート電極の仕事関数と Si 基板のドーピング濃度から算出し、 V_{fb} シフト量については実測された V_{fb} 値と基準 V_{fb} 値との差から算出した。

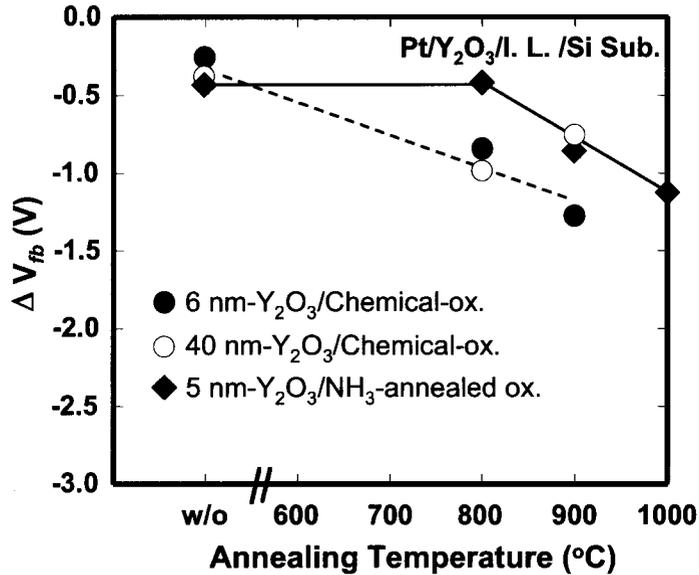


図 4.16 化学酸化膜上と酸化窒化膜上に成膜した Y_2O_3 膜を用いた MIS キャパシタの C-V カーブから得られた V_{fb} シフト値と熱処理温度との関係。

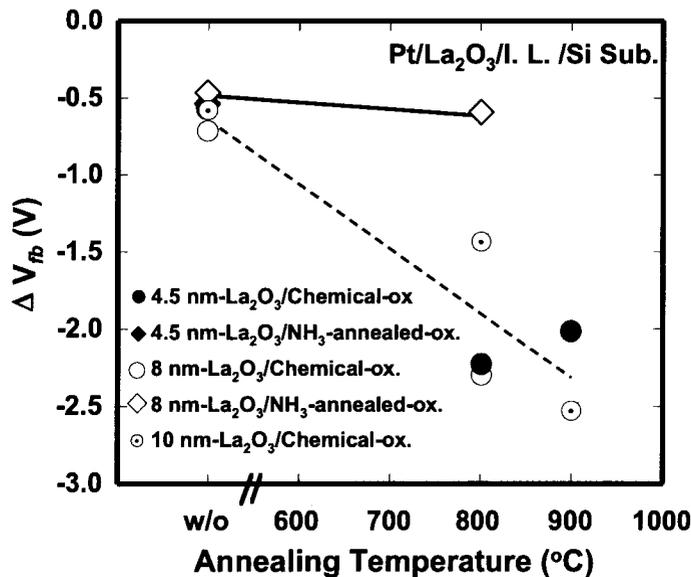


図 4.17 化学酸化膜上と酸化窒化膜上に成膜した La_2O_3 膜を用いた MIS キャパシタの C-V カーブから得られた V_{fb} シフト値と熱処理温度との関係。

Y_2O_3 膜および La_2O_3 膜を用いて作製した MIS キャパシタはともに、熱処理前の時点で V_{fb} 値が 500 mV 程度負バイアス側にシフトしており、膜中に既に正電荷が生じていることが分かる。図 4.16 より、化学酸化膜上に成膜した Y_2O_3 膜を用いた MIS キャパシタでは、熱処理により大きな V_{fb} シフトが確認された。また、酸窒化膜上に成膜した Y_2O_3 膜を用いた MIS キャパシタでは、 V_{fb} シフトの抑制が確認された。図 4.17 より、化学酸化膜上に成膜した La_2O_3 膜を用いた MIS キャパシタでは、熱処理により Y_2O_3 膜の場合よりもさらに大きな V_{fb} シフトが確認された。また、酸窒化膜上に成膜した La_2O_3 膜を用いた MIS キャパシタでは、800°C の熱処理において小さいながらも V_{fb} シフトが見られるが大幅な改善が認められた。

先述した物理分析結果から、 Y_2O_3 膜および La_2O_3 膜ともに熱処理による界面反応でシリケート形成が進行することが明らかとなっている。希土類酸化膜との界面反応によるシリケート形成と、電気特性評価から得られた V_{fb} シフトには、熱処理温度や表面酸化膜の状態（界面層の状態；化学酸化膜または酸窒化膜）と強い相関が見られており、さらに、 Y_2O_3 膜と La_2O_3 膜の反応性の違いとも一致している。これは、熱処理前の試料において既に観測される V_{fb} シフトの原因についても、成膜時にシリケートが形成されていることで理解できる。希土類酸化膜では界面反応によるシリケート形成の進行は電気特性にも大きな影響を及ぼし、 V_{fb} 値安定化のためには熱処理プロセスにおける反応抑制もしくは制御が重要であることが明らかになった。

4.2.6 希土類酸化膜の構造安定性における元素種依存性

イオン半径が大きい軽希土類としてランタン (La)、イオン半径が小さい重希土類の典型的な元素としてイットリウム (Y) を取り上げ、熱処理時の界面反応による構造変化や界面層の窒化処理による反応抑制効果を詳細に調べた。その結果、イオン半径が大きい軽希土類であるランタン (La^{3+} のイオン半径：0.117 nm) はイオン半径が小さい重希土類であるイットリウム (Y^{3+} のイオン半径：0.104 nm) に較べて、界面反応性が著しく高く、反応抑制も難しいことが分かった。この結果は Ono と Katsumata が示した厚い希土類酸化膜を用いた実験から得たシリケート化反応の進行し易さとイオン半径との相関[23]とも良く一致しており、極薄膜の場合でもイオン半径の大きさと界面反応性の高さは相関を持つと言える。そのため、La などのイオン半径が大きい軽希土類は界面反応によるシリケート形成が速やかに進行し、その抑制も容易ではないため、酸化膜としての構造安定性は低く、むしろ膜全体をシリケート化したものをゲート絶縁膜として利用の方が現実的である。一方、Y などのイオン半径が小さい重希土類も界面反応によるシリケート形成が進行するが、界面層の窒化である程度界面反応を抑制できるため、酸化膜として構造安定化を図れる可能性がある。

4.3 アルミネート化と酸窒化膜挿入による界面反応の抑制

4.3.1 希土類酸化膜の界面反応抑制手段

4.2 節において、希土類酸化膜の界面反応は、窒化処理により酸窒化膜を界面層に挿入することである程度抑制できることを示した。これらの材料をゲート絶縁膜へ導入する際、出来るだけ高い誘電率を有する方が好ましく、界面反応も抑制できる方が好ましい。界面反応の抑制手段は、上述した酸窒化膜界面層への挿入の他、希土類酸化膜自体の安定化が考えられる。これはイットリウムなどの重希土類の選択に加えて、アルミネート化が一つの方法として挙げられる。イットリウムアルミネート (YAIO) では、熱安定性の向上が報告されており、例えば、イットリウム・アルミニウム・ガーネット (Yttrium Aluminum Garnet: YAG [$Y_3Al_5O_{12}$]) はその高い熱安定性を特徴として産業界の様々な分野で用いられている。しかしながら、YAIO 膜を実際に high- k 材料として用いた場合、シリケート化反応をある程度抑制できるものの充分ではなく、更なる工夫も求められている [24]。そこで本節では、YAIO 膜について、界面層への酸窒化膜挿入の併用により、さらなる界面反応の抑制を試みた。さらに、界面反応の抑制と電気特性の変化との関係を調べた。

4.3.2 試料作製方法および析方法

(1) 試料作製方法

本実験では、2種類の表面酸化膜（界面層）上に、MOCVD法を用いてYAIO膜を成膜した。表面酸化膜の一つはSPM洗浄、DHF処理、SC2洗浄を組み合わせ形成した約1 nmの化学酸化膜（ SiO_2 膜）であり（図4.1参照）、もう一つは化学酸化膜形成後、一酸化窒素（NO）でアニールを行い形成した酸窒化膜（SiON膜）である。CVDの原料はY-DPM錯体とAl-DPMの錯体とし（図4.2参照）、THF中に両者を所定の混合比（Y:Al=0.55:0.45）で溶解した後、液体マスフローシステムを用いて供給した。キャリアガスをArとし、酸化剤として O_2 を導入した。典型的な成膜圧力は5 Torrであり、500°CにてCVD成長した。希土類酸化膜は界面層を含めて約5 nmの膜厚とした。成膜後、 N_2 雰囲気下で800°C、900°Cの熱処理を10分間行った。

(2) 物理分析

極薄YAIO膜について、XPS、D-SIMS、FT-IR ATRの各手法により分析を行った。XPS分析は、PHI社製Quantera SXMを用いた。X線源として単色化した $Al K\alpha$ ($h\nu=1486.6$ eV)線を用い、検出角度は45°で測定を行った。結合エネルギーの補正は中性炭素(284.6 eV)を用いた。D-SIMS分析は、PHI社製ADEPT1010を用い、一次イオンは Cs^+ を用い、エネルギー:750 eV、入射角:60°で入射した。検出二次イオン種は、 CsM^+ 分子イオン ($M=Si, O, Y$)と負二次イオンをそれぞれ検出した。FT-IR ATR分析はブルカー社製のIFS-120HR

を用い、GeプリズムによるATR測定を行った。ATR測定は赤外光を入射角 60° で入射し、 p 偏光により 4000 cm^{-1} から 680 cm^{-1} の領域において分解能 4 cm^{-1} で行った。

(3) 電気特性評価

極薄YAIO膜について、MIS構造を作製して電気特性を評価した。試料の作製フローと構造模式図を図4.18および図4.19に示す。ゲート電極は白金(Pt)とし(仕事関数: 5.65 eV)、シャドーマスクを用いたDCスパッタ法により成膜した。その後、それぞれの試料について $5\%\text{-H}_2/\text{N}_2$ 雰囲気下にて 450°C のシンタリングを行った。C-V測定は、 100 kHz にて行った。

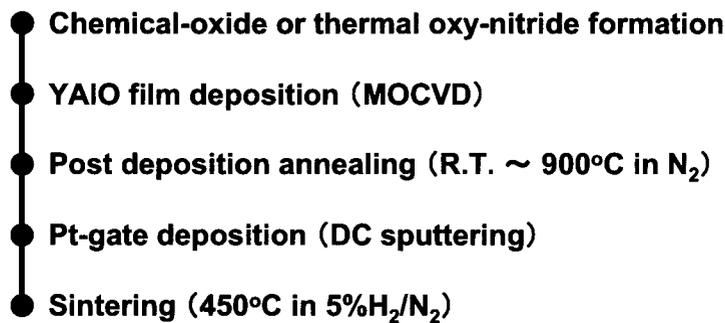


図 4.18 YAIO 膜を用いた MIS ダイオードの作製フロー。

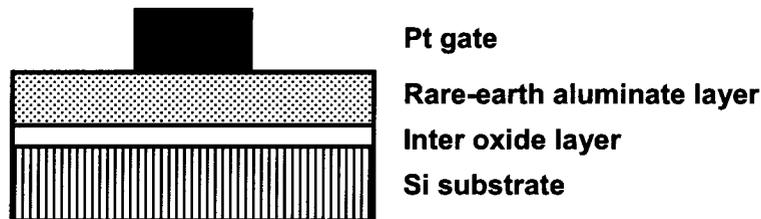


図 4.19 YAIO 膜を用いた MIS キャパシタ構造の模式図。

4.3.3 熱処理に伴う界面構造変化

化学酸化膜上と酸窒化膜上に YAIO 膜を成膜した試料について、XPS 分析から得られた $\text{Y } 3d$ スペクトルの熱処理による変化を図 4.20 に示す。なお、 Y_2O_3 膜の解析時は Y_2O_3 成分、シリケート成分、 SiO_2 成分が分離して観測される $\text{O } 1s$ ピークを用いたが、YAIO 膜の解析時はアルミネート成分、シリケート成分、 SiO_2 成分が $\text{O } 1s$ ピークでは混在するため、シリケート化によるピークシフトの観測に絞り $\text{Y } 3d$ ピークを用いた。化学酸化膜と酸窒化膜上の $\text{Y } 3d$ スペクトルは、熱処理前では 157.2 eV 付近に位置していたが、熱処理温度の増加にしたがい徐々に高結合エネルギー側にシフトしており、シリケート化の進行に対応していると考えられる。このピークシフトは、化学酸化膜上に成膜した

YAIO 膜に較べて酸窒化膜上に成膜した YAIO 膜の方が小さく、シリケート化の進行が界面の窒化処理で抑制されていることが分かる。

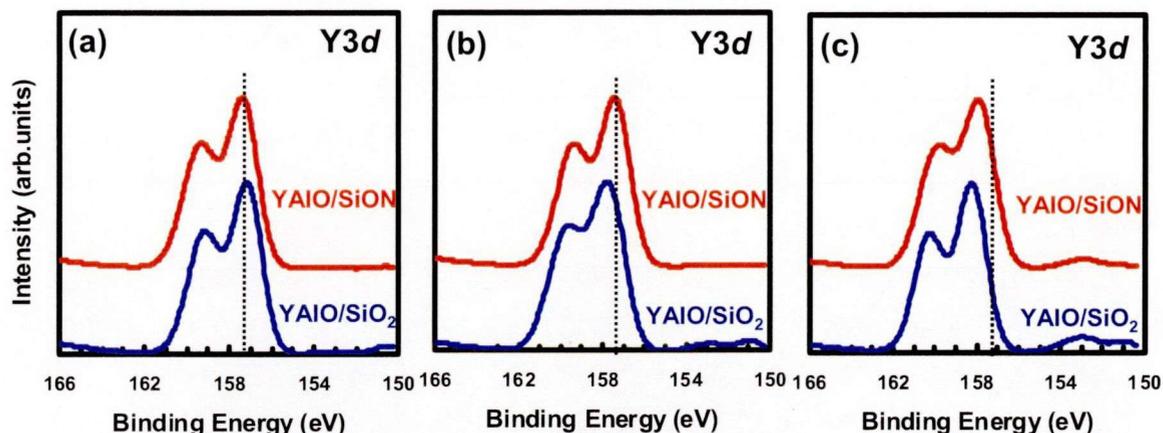


図 4.20 化学酸化膜と酸窒化膜上の YAIO 膜から得られた Y 3d スペクトル; (a): 熱処理前, (b): 800°C 熱処理後, (c): 900°C 熱処理後, 図中破線は熱処理前の両 YAIO 膜から得られた Y3d 5/2 成分のピーク位置。

酸窒化膜上に YAIO 膜を成膜した試料について、D-SIMS 分析から得られた熱処理による各構成元素のデプスプロファイル変化を図 4.21 に示す。酸窒化膜上の YAIO 膜においても、成膜後の段階で既に界面付近にシリコン高濃度層が認められた。そのため、 Y_2O_3 膜や La_2O_3 膜と同様に、表面側ではシリコンが低く、界面側ではシリコンが高くなる 2 層構造を形成している。また、熱処理により特に表面側のシリコン濃度が増加しており、high- k 膜中へのシリコンの拡散が認められた。

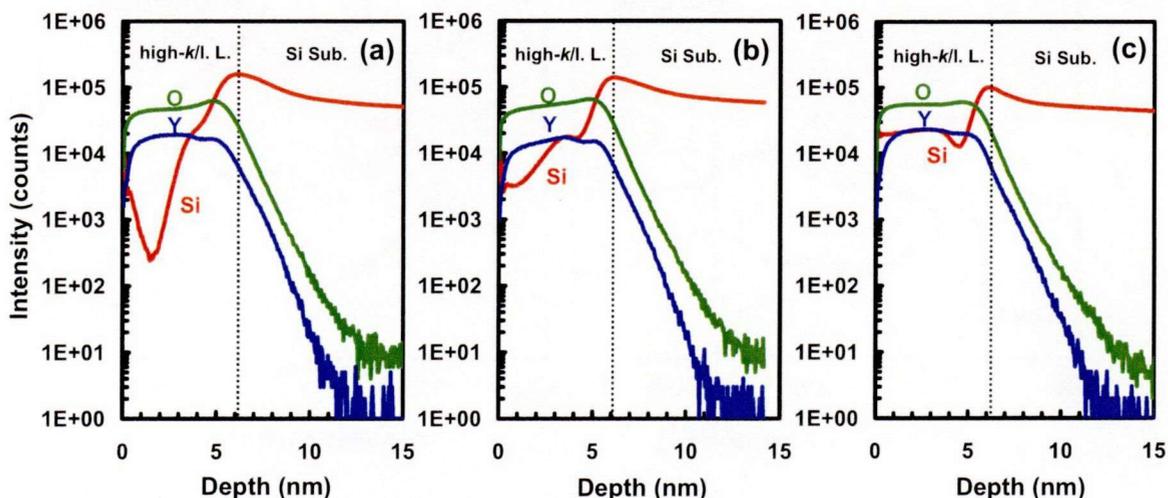


図 4.21 酸窒化膜上の YAIO 膜の熱処理による D-SIMS デプスプロファイルの変化; (a): 熱処理前, (b): 800°C 熱処理後, (c): 900°C 熱処理後。

XPS分析やD-SIMS分析で確認された界面反応によるシリケート化の進行やシリコンの拡散を踏まえて、界面層の状態、シリケートの状態、アルミネートの状態を更に詳細に調べるために、FT-IR ATR分析を行った。化学酸化膜上と酸窒化膜上に成膜したYAIO膜について、FT-IR ATRスペクトルの熱処理による変化を図4.22に示す。両試料とも、 $1240\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ 付近に SiO_2 もしくは SiON 層に由来するLOモードの -Si-O-Si- 吸収ピークが現れた[20]。また、 1030 cm^{-1} 付近のブロードなバンドは -Y-O-Si- （シリケート構造）の吸収ピークに帰属され、 870 cm^{-1} 付近のブロードなバンドは -Y-O-Al- （アルミネート構造）の吸収ピークに帰属される。

化学酸化膜上と酸窒化膜上に成膜したYAIO膜ともに、 -Si-O-Si- に由来する吸収ピークと -Y-O-Al- に由来する吸収ピークは熱処理によって減少していた。対照的に、 -Y-O-Si- に由来する吸収ピークは熱処理によって増加した。これらの結果から、熱処理によって界面層の消費とアルミネート構造の変化を起こしながら、シリケート構造の形成が進行すると考えられる。また、 800°C の熱処理後において、 -Si-O-Si- の吸収ピークと -Y-O-Al- の吸収ピークは化学酸化膜上のYAIO膜に比べて酸窒化膜上のYAIO膜の方が強く、 -Y-O-Si- の吸収ピークは化学酸化膜上のYAIO膜の方が酸窒化膜上のYAIO膜よりも強かった。そのため、 800°C 熱処理の段階では、界面層の窒化処理によって界面反応が抑制されていることが分かった。ただし、 900°C 熱処理後では、 -Y-O-Al- の吸収ピークと -Y-O-Si- の吸収ピークの強さは化学酸化膜上と酸窒化膜上でほぼ同等であり（ -Si-O-Si- の吸収ピークはほとんど認められない）、界面層の窒化処理による反応抑制効果は認められなかった。

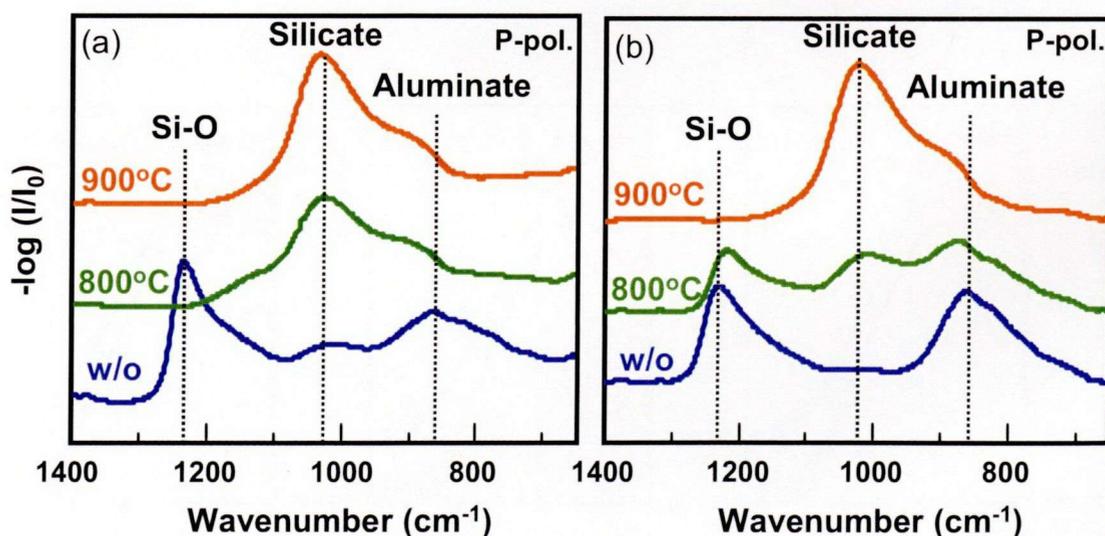


図 4.22 化学酸化膜と酸窒化膜上の YAIO 膜の熱処理による FT-IR ATR スペクトルの変化; (a): 化学酸化膜上, (b): 酸窒化膜上.

4.3.4 界面反応抑制による電気特性の向上

化学酸化膜上と酸窒化膜上に成膜した YAIO 膜を用いて作製した MIS キャパシタについて、C-V 測定を行った。C-V カーブの熱処理による変化を図 4.23 に示す。化学酸化膜上に成膜した YAIO 膜を用いた MIS キャパシタでは、800°C の熱処理で大きな V_{fb} シフトが認められた。一方、酸窒化膜上に成膜した Y_2O_3 膜を用いた MIS キャパシタでは、800°C の熱処理後では顕著な V_{fb} シフトは認められなかったが、900°C の熱処理で大きな V_{fb} シフトと C-V ヒステリシスが認められた。

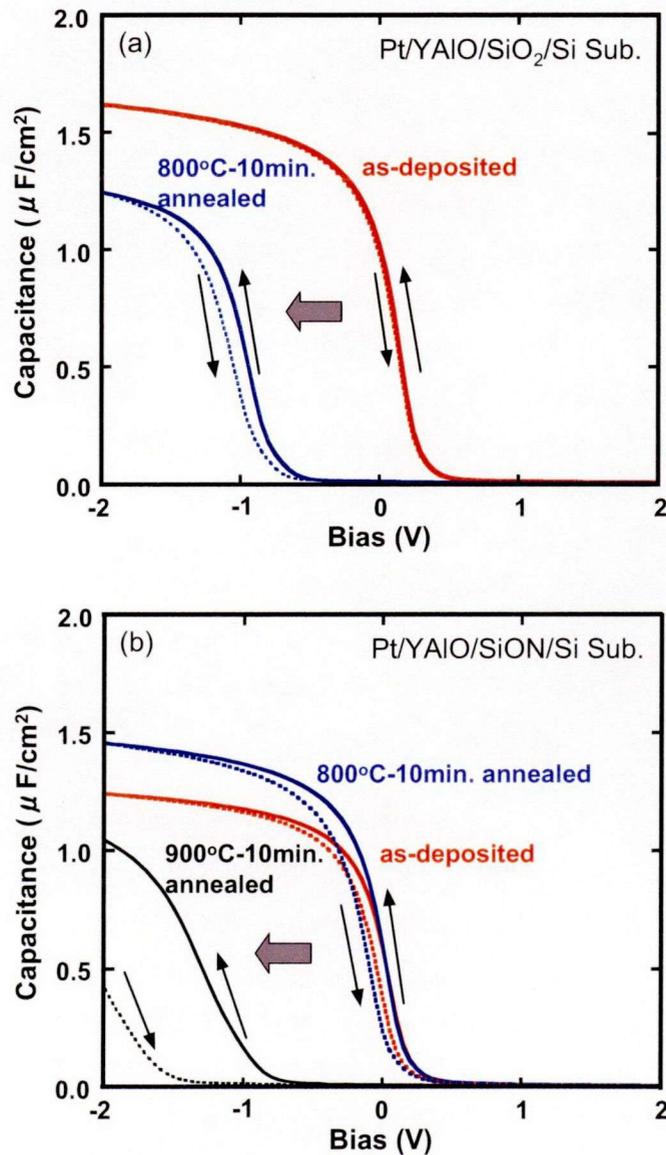


図 4.23 化学酸化膜上と酸窒化膜上に成膜した YAIO 膜を用いた MIS キャパシタの C-V 曲線; (a): 化学酸化膜上の YAIO 膜, (b): 酸窒化膜上の YAIO 膜.

物理分析結果から、YAlO膜においても熱処理によりシリケート形成が進行することやシリケート形成が窒化膜挿入によって800°Cまでは抑制されることが確認された。また、シリケート形成の進行による構造変化を抑制することで、電気特性評価から得られた V_{fb} シフトも抑制できることが見出された。従って、希土類酸化膜の場合と同様に、YAlO膜の場合も界面反応によるシリケート形成は電気特性に大きな影響を与えるため、界面の安定化のためには熱処理プロセスの最適化が必要である。

4.4 希土類酸化膜をゲート絶縁膜へ導入する際の指針

本章では、希土類酸化膜を high- k 材料としてゲート絶縁膜へ導入する際の指針を得るために、希土類酸化膜の界面反応による構造変化の特徴を調べ、特に、元素種による界面反応性の違いや界面窒化処理あるいはアルミネート化による界面反応の抑制効果を検討し、さらに界面反応による構造変化と電気特性との関係を議論した。

希土類酸化物では、熱処理によって界面層 (SiO_2 あるいは SiON) との反応が進行し、シリケート構造が形成されることが分かった。この界面反応は、イオン半径が大きい軽希土類であるランタンの方が、イオン半径が小さい重希土類のイットリウムよりも速やかに進行することが分かった。また、界面層の窒化処理は反応抑制に有効であり、900°C以上の高温熱処理でも Y_2O_3 では界面反応をある程度抑制することに成功した。ただし、 La_2O_3 では界面反応を抑制することは困難であった。さらに、イットリウムをアルミネート化して構造安定化を図るとともに界面窒化処理を併用した結果、800°C程度の熱処理においては、構造安定化を実現した。構造変化と電気特性評価結果とを比較した結果、構造変化の抑制は V_{fb} シフトなどの電気特性を安定化することに繋がることを示された。上述した結果から、希土類元素種を主として high- k 材料に用いるための指針は以下のようによまとめられる。

(1) 誘電率が高いもののイオン半径が大きい軽希土類 (例えば、La)

高い誘電率を有することを魅力とするが、 SiO_2 との親和性が非常に高いため、シリケート構造を形成し易く、この反応抑制は容易ではない。そのため、界面反応によるシリケート化を積極的に行い、膜全体を均一にシリケート化することにより、構造を安定化の方が現実的である。また、低温 (800°C 程度) での熱処理に限定すれば、アルミネート化や界面層の最適化により、構造変化を抑制できる可能性はある。

(2) 誘電率が低いもののイオン半径が小さい重希土類 (例えば、Y)

軽希土類に較べて取り扱いが容易であることを魅力とするが、 SiO_2 との親和性はある程度高いことには変わりはない。ただし、界面層の窒化やアルミネート化によって、シリケート化反応を抑制できる可能性を有する。なお、界面層の窒化とアルミネート化の併用により、800°C程度の熱処理であれば比較的良好な電気特性が維持される。

参考文献)

- [1] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 5243.
- [2] K. J. Hubbard and D. G. Schlom, *J. Mate. Res.*, **11** (1996) 2757.
- [3] J. J. Chambers and G. N. Parsons, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 2385.
- [4] B. W. Busch, J. Kwo, Hong, J. P. Mannaerts, B. J. Sapjeta, W. H. Schulte, E. Garfunkel, and T. Gustafsson, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 2447.
- [5] J. J. Chambers and G. N. Parsons, *J. Appl. Phys.*, **90** (2001) 918.
- [6] J. J. Chambers, B. W. Busch, W. H. Schulte, T. Gustafsson, E. Garfunkel, S. Wang, D. M. Maher, T. M. Klein, and G. N. Parsons, *Appl. Surf. Sci.*, **181** (2001) 78.
- [7] J. Kwo, M. Hong, A. R. Kortan, K. T. Queeney, Y. J. Chabal, J. P. Mannaerts, T. Boone, J. J. Krajewski, A. M. Sergent, and J. M. Rosamilla, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 130.
- [8] D. Niu, R. M. Ashcraft, Z. Chen, S. Stemmer, and G. N. Parsons, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 676.
- [9] V. Narayanan, S. Guha, M. Copel, N. A. Bojarczuk, P. L. Flaitz, and M. Gribelyuk, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 4183.
- [10] T. S. Jay, Y. Y. Liao, W. D. Liu, Y. H. Lai, W. H. Hung, J. Kwo, M. Hong, and J. P. Mannaerts, *Solid-State Electron.*, **47** (2003) 1021.
- [11] M. Leskela and M. Ritala, D. Niu, R. M. Ashcraft, Z. Chen, S. Stemmer, and G. N. Parsons, *Solid State Chem.*, **171** (2003) 170.
- [12] J. P. Maria, D. Wicaksana, A. I. Kingon, B. Busch, H. Schulte, E. Garfunkel, and T. Gustafsson, *J. Appl. Phys.*, **90** (2001) 3476.
- [13] S. Stemmer, J. P. Maria, D. Wicaksana, and A. I. Kingon, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 102.
- [14] M. Copel, E. Cartier and F. M. Ross, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 1607.
- [15] T. Gougousi, M. J. Kelly, D. B. Terry, and G. N. Parsons, *J. Appl. Phys.*, **93** (2003) 1691.
- [16] Y. Izumi, T. Yamamoto, H. Hashimoto, M. Oosawa, and Y. Sugita, *IEICE Technical Report* **103** (2003) 47.
- [17] C. Oshima, J. Taguchi, I. Kashiwagi, H. Yamamoto, S. Ohmi, and H. Iwai, *Appl. Surf. Sci.*, **216** (2003) 302.
- [18] N. E. Topp 著, 塩川二郎, 足立吟也 共訳, 希土類元素の化学, 化学同人, (1974).
- [19] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P.E. Sobol, and K. D. Bomben: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, 1992.
- [20] *The Sadtler Standard Spectra, inorganics and related compounds*, Sadtler Research Laboratories Inc., 1967.
- [21] C. T. Kirk, *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 1955.
- [22] T. Yamamoto, Y. Izumi, N. Sugiyama, K. Yoshikawa, H. Hashimoto, and Y. Sugita, *IEICE Trans. Electron.*, **87-C** (2004) 17.
- [23] H. Ono and T. Katsumata, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 1832.
- [24] Y. Izumi, T. Yamamoto, T. Miyamoto, K. Okada, N. Sugiyama, H. Hashimoto, M. Inoue, M. Oosawa, and Y. Sugita, *Extended Abstract of IWDTF-04*, (2004) 117.

第5章 La 添加 HfO₂ 膜 (HfLaO 膜) の構造および電子状態解析

5.1 Hf 系高誘電率絶縁膜実用化への課題と HfLaO 膜への期待

半導体デバイスメーカーを中心とした high- k 材料の探索研究の結果、Hf 系の high- k 材料が主流となった。その後、2007 年にはインテル社が CMOS ゲート絶縁膜に HfO₂ 膜を導入した CPU を発表した[1]。今後 Hf 系 high- k 材料が多くのデバイスへ展開されることが期待されている。しかしながら、Hf 系 high- k 材料の実用化を進める上では、以前から重要な課題が指摘されている。

従来、相補性 金属-酸化物-半導体 (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor: CMOS) ではイオン注入を行った多結晶シリコン (Poly-Si) をゲート電極として用いており、n-MOSFET には n⁺ Poly-Si を用い、p-MOSFET には p⁺ Poly-Si を用いることで、トランジスタの動作特性が正負ゲートバイアスで対称となる (電子と正孔の移動度の違いは除く)。Poly-Si ゲート電極の導入はゲートプロセスの自己整合化を可能とし、結果としてトランジスタの微細化を牽引する役割を果たしてきた。しかしながら、Poly-Si をゲート電極として high- k ゲート絶縁膜とのスタック構造を作製した場合、ゲート電極の仕事関数が設計値から大きくずれる現象が観測された。これは広義のフェルミレベルピンニングと解釈されている[2-4]。フェルミレベルピンニングの原因として、Poly-Si ゲート電極中の Si と high- k 材料中の Hf とが Si-Hf 結合をつくることに関与するモデル[2]や high- k 膜中で酸素空孔 (V_o) が形成されて生成した電子の Poly-Si ゲート電極中への移動によるエネルギー利得が関与するモデル (図 5.1 参照[3]) が提案されている。

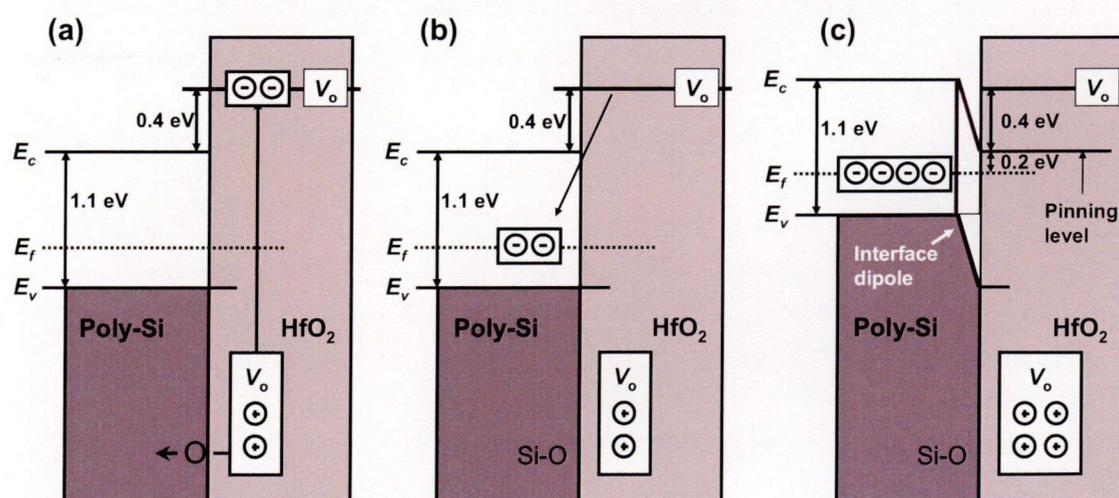


図 5.1 high- k ゲートスタックのフェルミレベルピンニングに関する酸素空孔モデル; (a): HfO₂ 中から酸素原子が Poly-Si 中へ引き抜かれて酸素空孔(V_o)が形成して余剰電子が生じる, (b): 余剰電子が Poly-Si 中に移動することでエネルギー利得が生じる, (c): HfO₂ と Poly-Si 界面にダイポールが形成してフェルミレベルが上昇する[3].

本来、MOSFET のしきい値電圧 (V_{th}) はゲート電極と Si 基板の仕事関数差で決まり、これを前提として設計がなされる。そのため、仕事関数の設計値からのずれは、しきい値電圧を制御するために解決しなければいけない重要な課題である。このフェルミレベルピンングの解決策として、金属膜をゲート電極に用いることが当初提案された。この提案は、Poly-Si ゲート電極で問題とされていた空乏化の課題[5]も解決できると期待され (図 5.2 参照)、high- k ゲート絶縁膜の導入はメタルゲート電極との組み合わせが有力とされた。しかしながら、実際にはゲート電極を Poly-Si からメタル膜へ変えた場合でもフェルミレベルピンングが観測され、改めてしきい値電圧の制御は high- k 材料の導入に際しての最重要課題となっている。

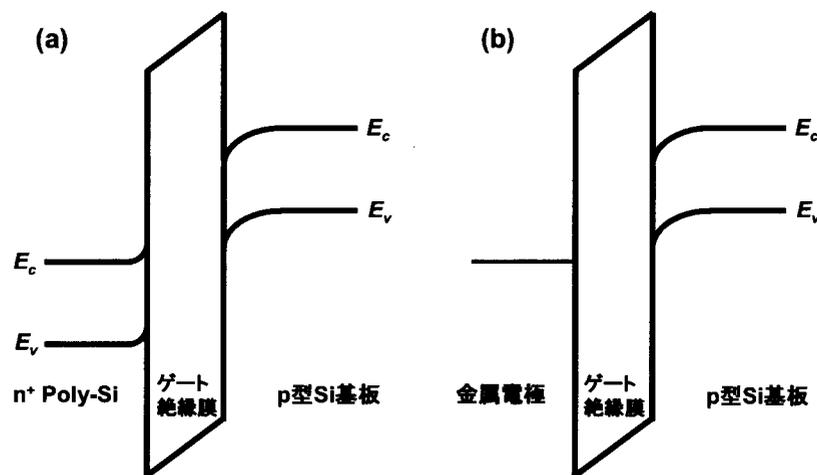


図 5.2 n-MOS にバイアスを印加した際のバンドダイアグラム; (a): ゲート電極が Poly-Si の場合, Poly-Si とゲート絶縁膜の界面付近でバンドが曲がり, 空乏層が形成される, (b): ゲート電極が金属の場合, 空乏層は形成されない。

一方、Hf 系材料へ他の元素を添加した複合酸化物が活発に研究されている。例えば Yamamoto 等は、 HfO_2 膜へ La を添加した際、その量が 5%を超えたあたりから膜の結晶化温度が上昇し、30%を超えると La 未添加の場合に較べて 100°C 近く高い温度まで結晶化温度が上昇し、さらに誘電率も増加することを報告している[6]。即ち、 HfO_2 膜への La の添加は、熱的安定性の高い higher- k 材料を得ることが出来る非常に有力な技術と言える。さらに、 HfO_2 膜上への極薄 La 層の成膜を利用して得られた HfLaO 膜において、La の添加量に依存した V_{fb} 値のシフトが報告されている[1]。さらに注目すべき特性として、Hf 系 high- k 材料にランタンなどの異種元素を添加すると V_{fb} 値のシフト量を変調できるため、上述したフェルミレベルピンングの課題を解消出来る非常に重要な技術と位置づけられる。この技術を利用した次世代ゲートスタック構造として、ゲート電極には 1 種類のメタル膜を用い、ゲート絶縁膜には実効仕事関数の変調が可能な 2 種類の high- k ゲート絶縁膜を用いる Single-metal Dual-high- k 構造が提案されている (図 5.3 参照)。こ

のゲートスタック構造は、プロセス整合性の面からも大いに期待されている。実際に n-MOS には La を添加し、p-MOS にはアルミニウム(Al)を添加した CMOS において、実用的な電気特性（しきい値）が得られている[7-11]。

上述したとおり、 HfO_2 膜へ La を添加した HfLaO 膜は higher- k 材料としての期待に加えて、デュアル high- k 材料としてのポテンシャルも有しており、high- k 材料の高機能化を果たす上で非常に魅力的な複合酸化物である。しかしながら、HfLaO 膜の構造や界面反応性、加えて電子状態に関する理解は充分でなく、特に電子状態を解析するためには分析技術の開発も必要である。そこで本章では、HfLaO 膜の構造と界面反応性を調べた上で、電子状態を詳細に解析するための分析技術の開発を行った。

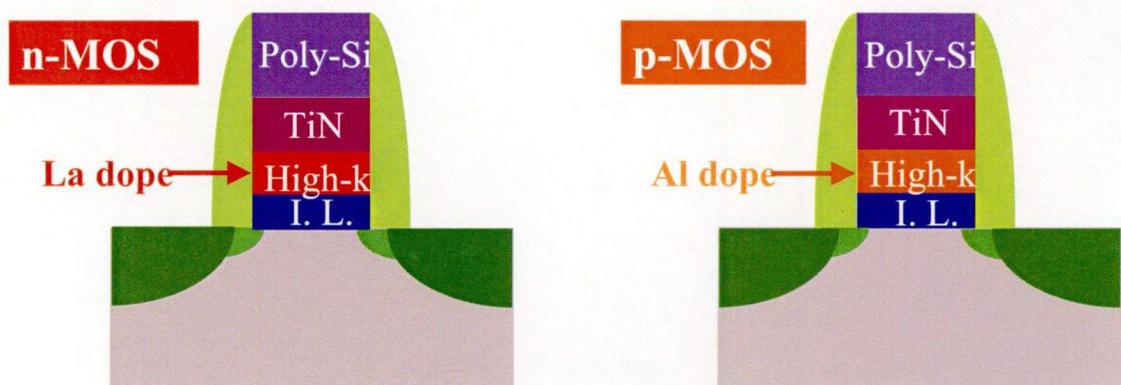


図 5.3 Single-metal Dual-high- k ゲートスタック構造; 1 種類のメタルゲート電極と 2 種類の high- k ゲート絶縁膜を用いることで n-MOS と p-MOS が作製出来る。また、ゲート電極全体は Poly-Si と薄いメタル膜で構成された MIPS (Metal Inserted Poly-Silicon) 構造であり、Poly-Si の空乏化の問題を回避するとともに、Poly-Si の優れた加工特性を生かすことが出来る。

5.2 HfLaO 膜の構造と界面反応評価

5.2.1 HfO₂ 膜ならびに La₂O₃ 膜の特徴

HfO₂ 膜への La 添加により形成された HfLaO 膜は興味深い物性および電気特性を示すが、その構造や界面反応性の理解は充分ではない。構造は誘電率やバンドギャップなどに直接関係し、界面反応性は製造プロセスを構築する上で重要な検討事項となる。HfLaO 膜が HfO₂ 膜と La₂O₃ 膜の複合酸化物であることから、両者の特徴が共存する可能性も考えられる。以下、HfO₂ 膜と La₂O₃ 膜の特徴を整理する。

- ・ HfO₂ 膜： 熱処理によって結晶化や界面層の成長が起こり易い[12]。
- ・ La₂O₃ 膜： 熱処理によって界面反応を起こしシリケートを形成し易い[13]。

HfO₂ 膜と La₂O₃ 膜では、界面層の変化に関する特徴が大きく異なるため、HfLaO 膜の界面反応性は組成比依存性を示すことが予想される。プロセス構築の観点では特に界面反応性の定量的な把握が求められる。そこで本節では、HfLaO 膜の構造と界面反応性について、X 線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure: XAFS)、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)、フーリエ変換赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR)の全反射法(Attenuated Total Reflectance: ATR、以下 FT-IR ATR)を用いて詳細に解析する。

5.2.2 試料作製方法および分析方法

(1) 試料作製方法

本実験に用いた試料の作製フローを図 5.4 に示す。構造解析用の試料として、Si 基板上に熱酸化によって厚さ約 600 nm の SiO₂ 膜を形成した後、共スパッタ法によって厚さ約 20 nm の組成比の異なる HfLaO 膜を 6 種類成膜した(以下、厚膜試料)。組成比は La/(La+Hf)=0%, 5%, 40%, 60%, 80%, 90%とした(RBS 分析結果から算出)。また、界面反応解析用の試料として、Si 基板上に熱酸化によって厚さ約 1 nm の SiO₂ 膜を形成した後、共スパッタ法によって厚さ約 3 nm の組成比の異なる HfLaO 膜を 5 種類成膜した(以下、薄膜試料)。成膜時の組成比は、La/(La+Hf)=10%, 30%, 50%, 70%, 100%と設定した。

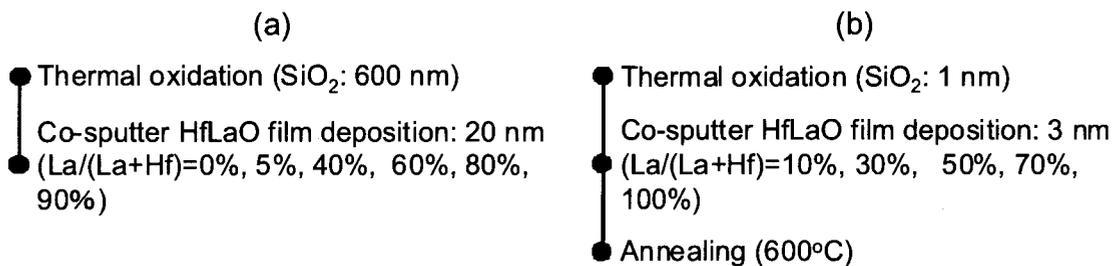


図5.4 HfLaO膜作製フロー; (a): HfLaO厚膜試料 (HfLaO:20 nm / SiO₂: 600 nm / Si Sub.) , (b): HfLaO 薄膜試料 (HfLaO: 3 nm / SiO₂: 1 nm / Si Sub.) .

薄膜試料については、窒素中にて、600°Cのアニールを10分間行った試料を準備して、熱処理による界面反応の解析に利用した。

(2) 構造解析

HfLaO 厚薄試料について、蛍光収量 XAFS 分析を行った。、蛍光収量 XAFS 法は、物質が X 線を吸収して内殻に空孔が生じた後、その空孔を外殻の電子が埋める際のエネルギー差により放出される蛍光 X 線を検出することで、XAFS 信号を求める方法である。濃度が低く厚い試料もしくは濃度が高く薄い試料に対して有効である。ただし、散乱 X 線に由来するバックグラウンドが大きいと十分な S/N 比を得ることが困難になる。そのため、本実験では、全反射薄膜ステージを用いて入射角度：5°（試料面からの角度）で X 線を入射した後、蛍光 X 線を検出することで Hf L_3 -edge の XAFS スペクトルを得ており、半導体検出器である 19 素子 SSD(Solid State Detector)検出器を用いることで、主に吸収端より低エネルギー側のバックグラウンドを除外している。蛍光収量 XAFS 測定のセットアップに関するレイアウトを図 5.5 に示す。なお、本 XAFS 分析は高エネルギー加速機研究機構（Photon Factory: PF）の BL12C にて行い、XAFS スペクトルの解析は Athena/Arthemis を用いて行った。

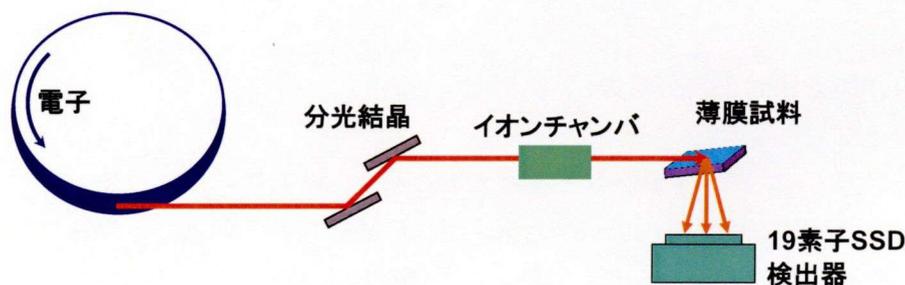


図5.5 蛍光収量XAFS測定時の光学系レイアウト。

(3) 界面反応解析

熱処理前後の HfLaO 薄膜試料について、断面 TEM および FT-IR ATR の両手法を用いて分析を行った。断面 TEM 観察は、機械研磨とイオンミリング法により断面を作製した後、日立製 透過電子顕微鏡 H-9000 UHR を用いて行った。FT-IR ATR 分析はブルカー社製の IFS-120HR を用い、Ge の多重反射プリズムによる ATR 測定を行った。ATR 測定は赤外光を入射角 60°で入射し、 p 偏光により 4000 cm^{-1} から 680 cm^{-1} の領域において分解能 4 cm^{-1} で行った。

5.2.3 HfLaO 膜の組成比と膜構造の関係

HfLaO 膜の構造の理解、特に La 添加による構造変化の有無を調べるために、XAFS 分析を行った。図 5.6 に各 HfLaO 厚膜試料の XAFS 分析から得られた Hf- L_3 -edge の

XANES スペクトルを示す。XANES スペクトルとは XAFS スペクトル全体の中の吸収端付近のスペクトル構造であり、内殻準位から空いた軌道やバンドへの遷移に対応する。そのため、空状態の密度を反映しており、主に価数や電子状態の情報を有している。

La/(La+Hf)=0%から 60%の範囲では、Hf- L_3 -edge XANES スペクトルは La 濃度の増加に従いピークトップ強度が徐々に低下している [図 5.6(a)]。一方、La/(La+Hf)=60%を超えた 80%や 90%ではピークトップ強度が若干回復している [図 5.6(b)]。Hf- L_3 -edge XANES スペクトルのピーク強度は空状態の密度に比例することから、La/(La+Hf)=0%から 60%の範囲では La 濃度の増加にしたがい Hf のイオン化が単調に減少し、それよりも La の濃度が増加すると Hf のイオン化が若干増加することが分かった (図 5.7 参照)。

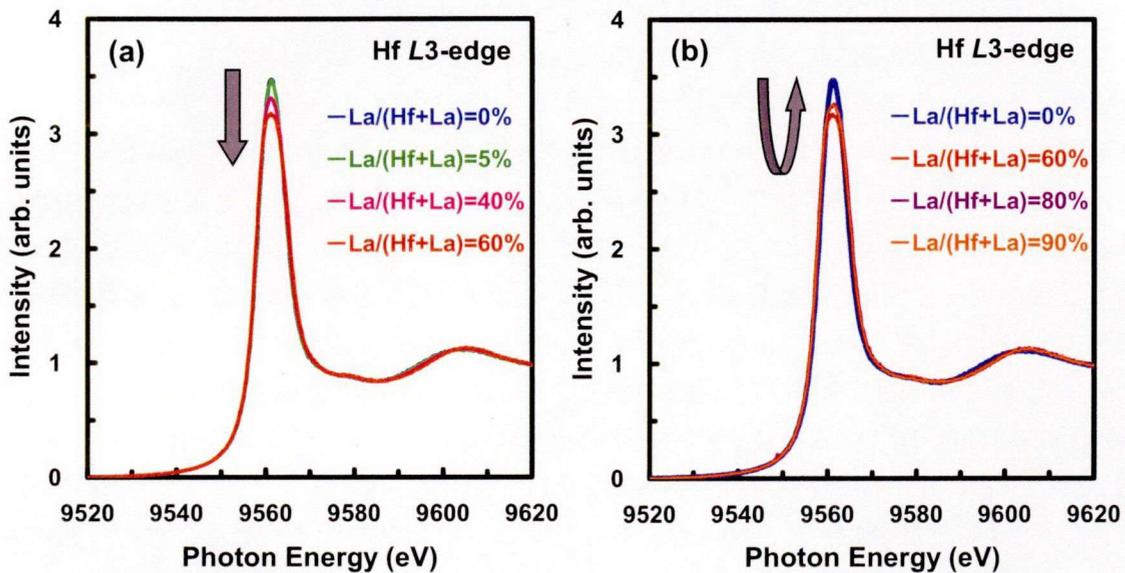


図 5.6 HfLaO 膜の Hf L_3 XANES スペクトル; (a): La/(La+Hf)=0%, 5%, 40%, 60%, (b): La/(La+Hf)=0%, 60%, 80%, 90%.

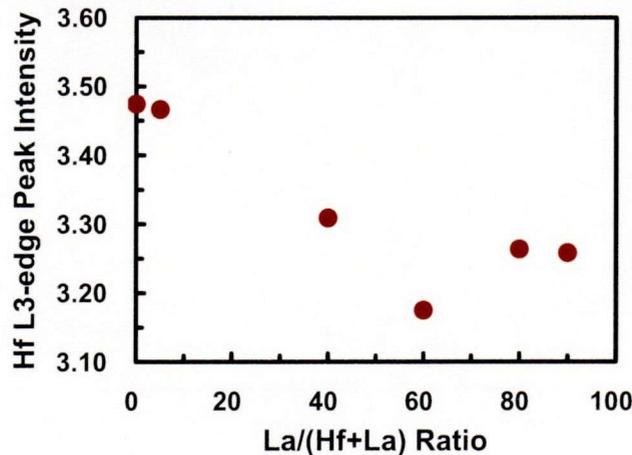


図 5.7 HfLaO 膜から得られた Hf L_3 XANES スペクトルのピークトップ強度と La/(Hf+La)比の関係。

La の濃度増加による Hf のイオン化の変化について、 $\text{La}/(\text{La}+\text{Hf})=0\%$ から 60% 程度までは HfO_2 中に La を添加（主構造： HfO_2 中へ La を添加）したことによる単調な変化であったのに対して、 $\text{La}/(\text{La}+\text{Hf})=80\%$ や 90% は La_2O_3 中へ Hf を添加（主構造： La_2O_3 中へ Hf を添加）した状態であり、電子状態が大きく変化した可能性が挙げられる。

図 5.8 に各試料の XAFS 分析から得られた Hf- L_3 -edge の EXAFS 領域をフーリエ変換することで求めた動径分布関数を示す。EXAFS とは XAFS スペクトル全体の中の吸収端より高エネルギー側に現れる緩やかな波打ち構造であり、X 線の吸収によって特定原子から放出される電子と周囲の原子によって散乱される電子との干渉効果で引き起こる。そのため、特定原子周囲の構造を反映しており、フーリエ変換を行うことで特定原子周囲の原子間距離と配位数に関する情報を有する動径分布関数が得られる。

各試料の動径分布関数において、0.17 nm 付近にピークがみられており、これは第 1 近接原子との結合である **-Hf-O-** のピークに帰属される（太字は中心原子の Hf を意味し、以下同様に表記する）。また、0.25 nm から 0.40 nm の領域に 2 本のピークがみられており、これは第 2 近接の **-Hf-O-M-**（ $M=\text{Hf}$ or La ）のピークに帰属される（図中では **-Hf-M-** と表記）。なお、**-Hf-La-** に帰属されるピークはみられなかった。試料間で比較した結果、第 1 近接のピーク位置は La 濃度に依存しなかったが、第 2 近接のピークは La 濃度の増加により変化し、特に 0.37 nm 付近のピークが顕在化した。La の添加による合金生成を意味する **-Hf-La-** 結合はみられないことから、添加された La は酸化物を形成しており、**-Hf-O-Hf-** 結合は **-Hf-O-La-** 結合へと変化すると考えられる。そのため、動径分布関数の第 2 近接位置に原子間距離の長い結合成分が La 添加によって増加するのは、**-Hf-O-Hf-** 結合よりも原子間距離が長い **-Hf-O-La-** 結合の増加に対応している。このことは、La のイオン半径が Hf のイオン半径よりも大きいことと矛盾しない。

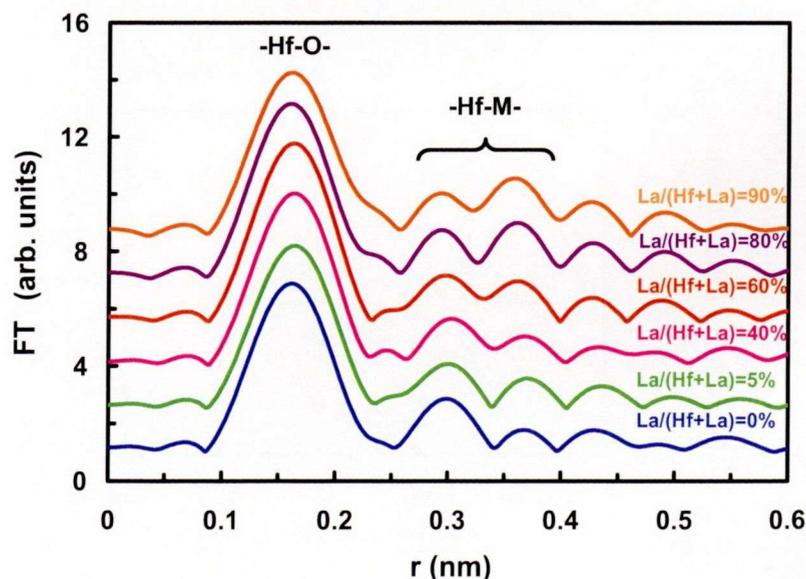


図 5.8 HfLaO 膜の動径分布関数の変化 [$\text{La}/(\text{La}+\text{Hf})=0\%$, 5%, 40%, 60%, 80%, 90%]

現在、 HfO_2 膜への La 添加による V_{th} 変調の原因として、high- k/SiO_2 界面における酸素の面密度差がダイポール形成に寄与するモデルが提案されている[14]。EXAFS 解析結果から得られた原子間距離の拡張は、単位面積あたりの酸素原子数の減少に繋がるため、 HfO_2 膜への La 添加による構造変化の点において上記モデルの妥当性を示したと言える。

5.2.4 界面反応性の HfLaO 膜組成比依存

図 5.9 に熱処理前後の HfLaO 薄膜試料 [La/(La+Hf)= 10%, 30% 50%] の断面 TEM 観察結果を示す。

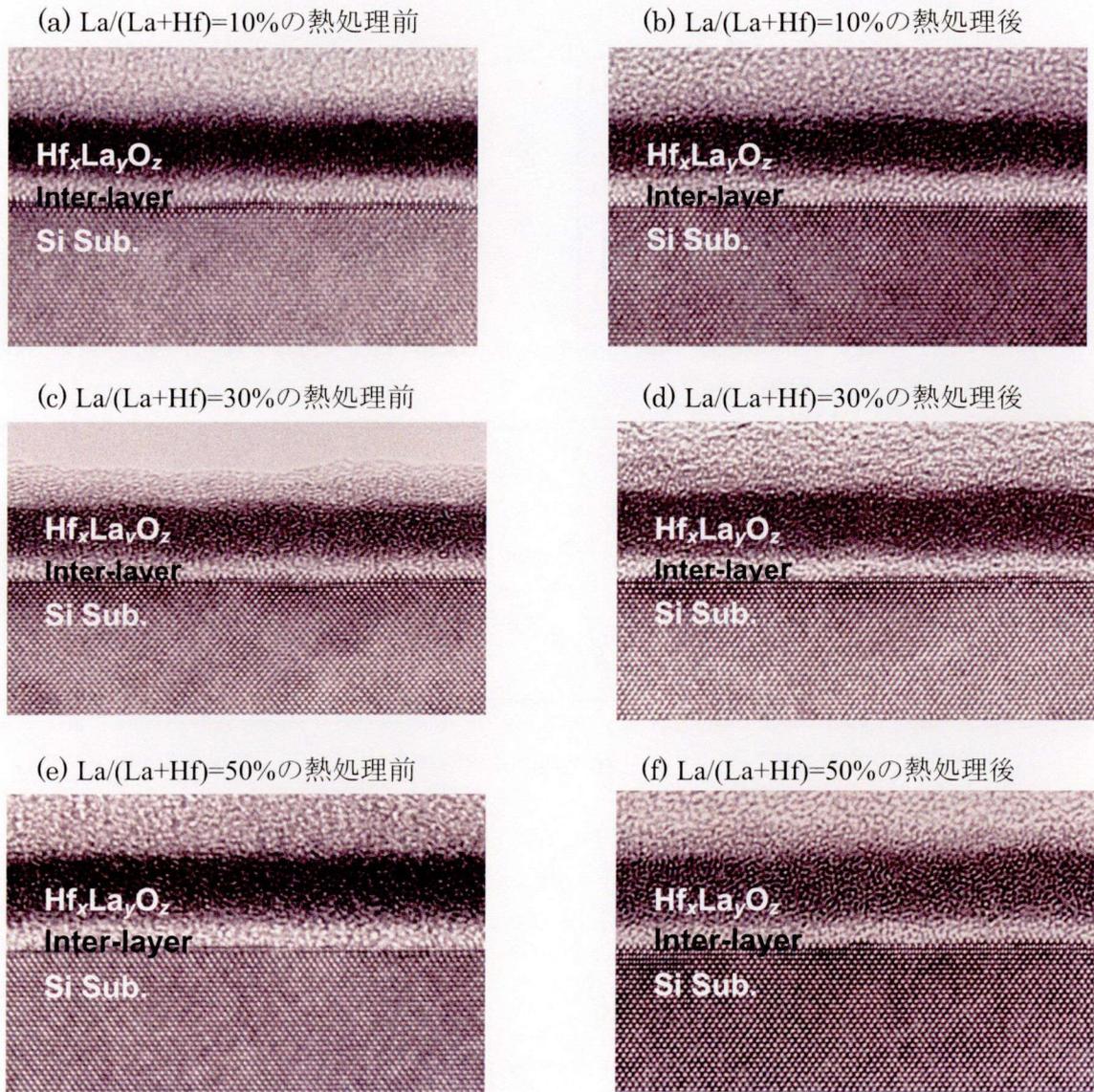


図 5.9 熱処理前後の HfLaO 膜の断面 TEM 観察結果; (a): La/(La+Hf)=10%の熱処理前, (b): La/(La+Hf)=10%の熱処理後, (c): La/(La+Hf)=30%の熱処理前, (d): La/(La+Hf)=30%の熱処理後, (e): La/(La+Hf)=50%の熱処理前, (f): La/(La+Hf)=50%の熱処理後

何れの試料とも600°Cの熱処理ではHfLaO膜の結晶化は認められない。ただし、La/(Hf+La)=10%では熱処理により界面層（SiO₂膜）が僅かに増加していた。また、La/(Hf+La)=50%では熱処理によりHfLaO膜とSiO₂膜界面が若干不明瞭になることを確認できる。

熱処理による構造変化を詳細に調べるためにFT-IR ATR測定を行った。各HfLaO薄膜試料〔組成比：La/(Hf+La)=10%, 30%, 50%, 70%, 100%〕から得られたFT-IR ATRスペクトルの熱処理による変化を図5.10に示す。

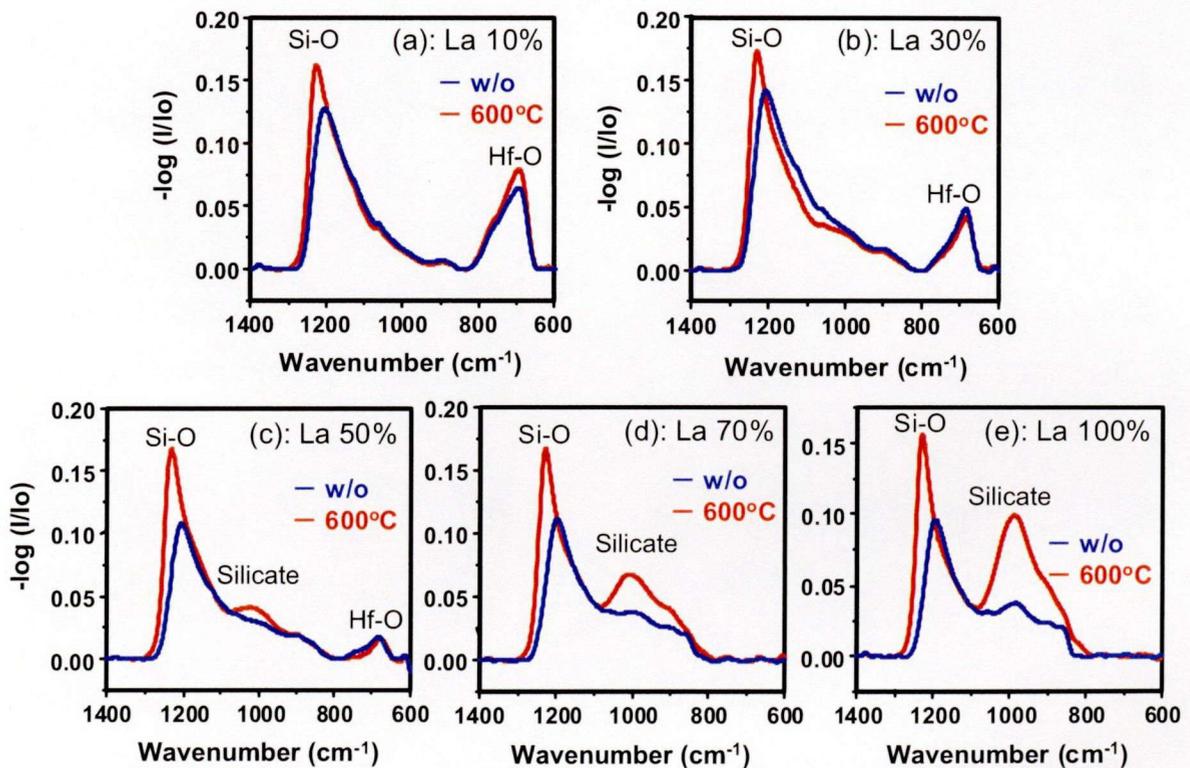


図5.10 HfLaO膜から得られたFT IR ATRスペクトル (p偏光) の600°C熱処理による変化; (a): La/(La+Hf)=10%, (b): La/(La+Hf)=30%, (c): La/(La+Hf)=50%, (d): La/(La+Hf)=70%, (e): La/(La+Hf)=100%。

FT-IR ATR スペクトルにおいて、1250 cm^{-1} ~1150 cm^{-1} のピークがSi-O、1050 cm^{-1} ~950 cm^{-1} のピークがシリケート、750 cm^{-1} ~650 cm^{-1} のピークがHf-Oの吸収ピークにそれぞれ帰属される。La/(Hf+La)=10, 30%では熱処理前後ともにシリケートピークは認められない。一方、La/(Hf+La)=(50, 70, 100%)ではシリケートのピークが熱処理前から認められており、La濃度が高い領域では成膜した時点でシリケートが形成されていることが分かった。このシリケートピークは熱処理によりさらに増加しており、シリケート

反応の進行を示している。また、Si-O のピークは何れの試料ともにアニール後は、高波数側へシフトしている。このシフトは界面の SiO₂ 層の増加もしくは緻密化と考えられるが、TEM 観察から、La/(Hf+La)=50%では、顕著な界面層の増加が認められていないことやシリケート形成挙動と併せて考えた場合、次に示す界面層の変化が起きていると推定される。

- La/(Hf+La)比が低い場合、成膜時点でのシリケート形成はみられないが、熱処理により SiO₂ 層が若干増膜する。これは、HfO₂ 膜の特徴と言える。
- La/(Hf+La)比が高い場合、成膜時点でシリケートが形成され、熱処理によりさらにシリケート反応が進行する。このとき、もともと界面層として存在していた SiO₂ 層が消費されるが、基板側の新たな酸化も起こり、SiO₂ 層が形成される。

上述から、La/(Hf+La)比が低い場合、HfO₂ 膜の特徴が優先されると言える。一方、La/(Hf+La)比が高い場合、シリケート形成は La₂O₃ 膜の特徴が優先されると言えるが、界面酸化の進行は必ずしも La₂O₃ 膜の特徴とは言えない。そこで、La/(Hf+La)比が高い場合の界面反応メカニズムの詳細を以下に議論する。

La/(Hf+La)比とシリケート反応の関係を定量的に考察するために、FT-IR ATR スペクトルから求めたシリケート反応パラメーター（シリケートピークの増加量）と La/(Hf+La)比の関係をまとめて図 5.11 に示す。また、XAFS 分析から HfLaO 膜中の La 量が増加すると、-Hf-O-La-結合も増加することが示されているため、この結果を基に HfLaO 膜中の主な結合種の La/(Hf+La)比との関係を推定し、図 5.12 に示す。

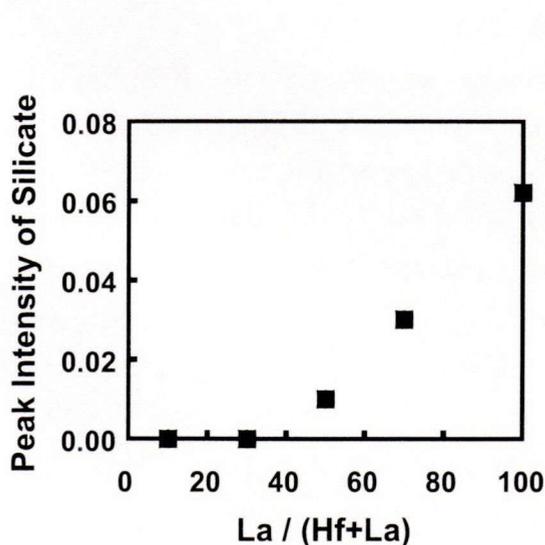


図5.11 シリケート反応パラメーターと La / (Hf+La) 比の関係

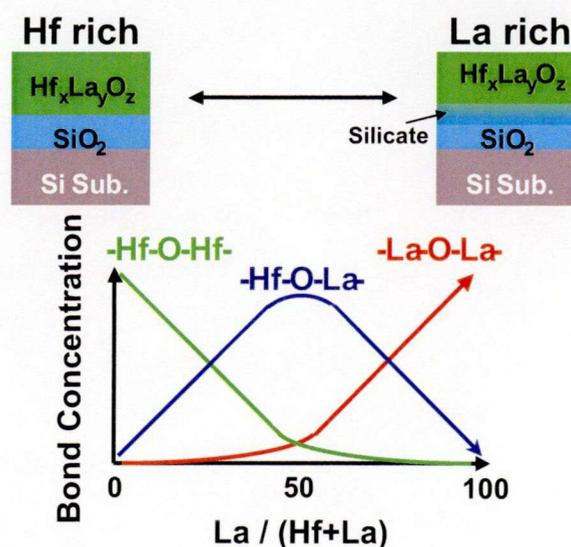


図5.12 HfLaO膜中の主な結合種の La / (Hf+La) 比との関係

それぞれの図の比較から、シリケート反応パラメーターは-La-O-La-結合の量と相関を持つと考えられる。つまり、HfLaO 膜の界面反応によるシリケート形成は、-La-O-La-結合量に関係するため、La/(Hf+La)比：30%以下でほぼ認められないことは妥当と考えられる。そのため、HfLaO 膜の界面層を SiO₂として維持する際は La/(Hf+La)比を 30%以下とし、シリケート形成を積極的に利用する際は La/(Hf+La)比を 30%以上としてプロセス条件を構築することが望ましい。ただし、HfLaO 膜の界面層の酸化は、もともと HfO₂ 膜の特徴であるものの La 濃度の増加で抑制されない。この理由としては、HfO₂ と化学的に似通った性質を有する ZrO₂ へ Y を添加した安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia: YSZ) における酸素伝導メカニズムが一つのモデルとして挙げられる [15]。YSZ は ZrO₂ の Zr⁴⁺サイトに Y³⁺が置換することで酸素空孔が生成し、この酸素空孔が O²⁻イオンの伝導経路となる。このメカニズムと類似の現象が HfLaO 膜で起きる可能性が高い。即ち、HfO₂ の Hf⁴⁺サイトに La³⁺が置換することにより酸素空孔が形成し、O²⁻イオンの伝導経路を形成するためと考えられる。

5.3 NEXAFS による HfLaO 膜の電子状態解析

5.3.1 ゲート絶縁膜材料の電子状態解析の重要性

high-*k* ゲート絶縁膜をシリコン MOSFET に導入するためには、誘電率やバンドギャップだけでなく、シリコンに対するバンドアライメントの情報は重要であり、特にバンドエッジの構造は MOSFET 設計の上で非常に重要である。ただし、極薄膜のバンドアライメントを決定するための電子状態評価は難しい面もある。現状、バンドギャップは紫外可視吸収分光法 (Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy: UV/Vis)、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) などで評価され、価電子帯構造は XPS などで評価されている。しかしながら、伝導帯下端の情報は n-MOSFET の特性に密接に関与するにも関わらず、十分な解析がなされていない。一方、吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure: NEXAFS) は空準位に関する情報が得られるため、伝導帯下端の情報を得ることが可能であると考えられる。また、NEXAFS はエネルギー分解能の高い手法であることから、構造解析手法としても有用である。そこで本節では、high-*k* ゲート絶縁膜の電子状態解析手法として NEXAFS 分析の適用を検討し、得られた結果から HfLaO 膜の電子状態および構造を解析する。

5.3.2 NEXAFS の原理と特徴

NEXAFS は軟 X 線領域の XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 分析であり、本来 XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) と同義であるが、その歴史的経緯から NEXAFS と呼ばれている。XAFS 分析はその名のとおり X 線の吸収スペクトルであるが、軟 X 線領域では X 線の試料中での吸収が大きく (X 線の試料中の透過能が小さく)、その結果、様々な実験上の制約が生まれ、硬 X 線領域の XAFS 分析ほどには多用されていなかった。しかしながら、近年、放射光施設の実験設備充実により、活発に研究がなされている。

XAFS 分析の実験方法として、硬 X 線領域では主成分であれば透過法、微量成分であれば蛍光収量法が一般的である。軟 X 線領域では透過法に適した試料調整が困難であり、また、内殻励起の緩和過程においてオージェ電子放出の方が蛍光 X 線放出よりも支配的であるために電子収量法が用いられる。X 線の吸収に伴い放出されるオージェ電子や 2 次電子の収量を測定する方法が電子収量法であり、エネルギーの選別有無により、全電子収量法と部分電子収量法とに分けられる。特に、全電子収量法は信号強度が大きいため、比較的行ない易い実験法に位置づけられる。X 線のエネルギーを変化させることで、特定原子の吸収端前後の領域のスペクトルを取得するが、実際は X 線の吸収に伴って放出された電子を補償する電流について、試料とアースの間に挿入した電流計で電子収量を計測する。X 線の吸収に伴って放出された電子を検出するため、情報深さはオージェ電子の脱出深さ程度であり、表面敏感な測定法である。

NEXAFS は上述したように幾つかの制約はあるものの特定の目的に関するれば、非常に強力な分析技術である。軟 X 線領域の対象としては、C・N・O・F の K 吸収端 (K-edge)、遷移金属の L 吸収端 (L-edge) などが主に該当し、内殻励起による分光スペクトルを得る手法としては高いエネルギー分解能を有する電子状態解析法である [16-19]。一般に、遷移金属などの酸化物において、価電子帯の上端と伝導帯の下端はそれぞれ酸素原子の 2p 軌道 (O 2p) と金属原子の d 軌道 (Metal d) で構成されている。HfO₂ について、DV-X α 法により求めた DOS (Density of State) を図 5.13 に示す。HfO₂ の場合についても主に価電子帯の上端は O 2p 軌道で構成されており、伝導帯の下端は Hf 5d 軌道で構成されている [図 5.13(a)参照]。ここで伝導帯の下端について注目した場合、Hf 5d 軌道と O 2p 軌道の混成が認められる [図 5.13(b)参照]。この混成部分の O 2p 軌道はいわゆる空準位であり、図 5.14 に示すとおり NEXAFS における O K-edge のスペクトルにおいて観測される [20, 21]。そのため、NEXAFS は伝導帯下端の情報取得を可能とする分析技術である。

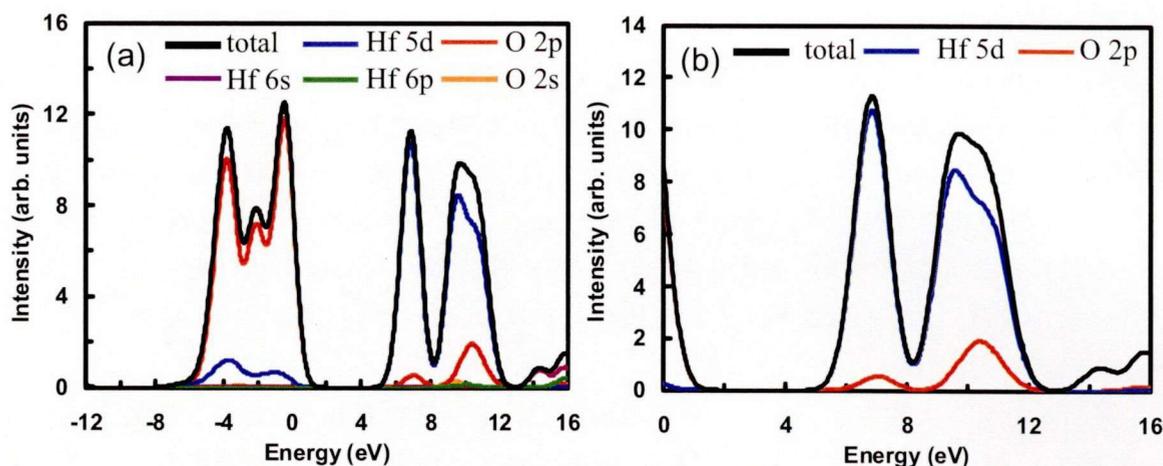


図 5.13 DV-X α 法により計算した cubic HfO₂ の Density of State (DOS), 空間群 : Fm $\bar{3}$ m, クラスタ内の原子数: 85 による計算結果; (a): 価電子帯上端から伝導帯下端の DOS の特徴, (b): 伝導帯下端付近の DOS の拡大図.

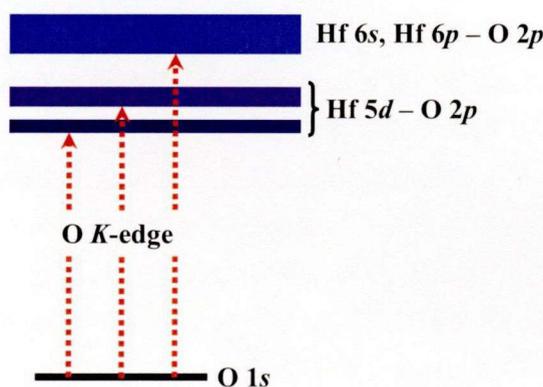


図 5.14 O 1s 軌道から O 2p 空準位への励起に関する模式図.

5.3.3 試料作製方法および分析方法

(1) 試料作製方法

実験に用いた試料の作製フローを図 5.15 に示す。電子状態解析用の試料として、5.2 節で用いた構造解析用の試料と同一の試料を用いた (以下、厚膜試料)。また、極薄膜への適用検討用の試料として、Si 基板上に熱酸化によって厚さ約 1 nm の SiO₂ 膜を形成した後、共スパッタ法によって厚さ約 1 nm の組成比の異なる HfLaO 膜を 2 種類成膜した (以下、極薄膜試料)。成膜時の組成比は、La/(La+Hf)=30%, 70% と設定した。極薄膜試料については、窒素中にて、60°C のアニールを 10 分間行った試料を準備して、熱処理による界面反応の解析に利用した。

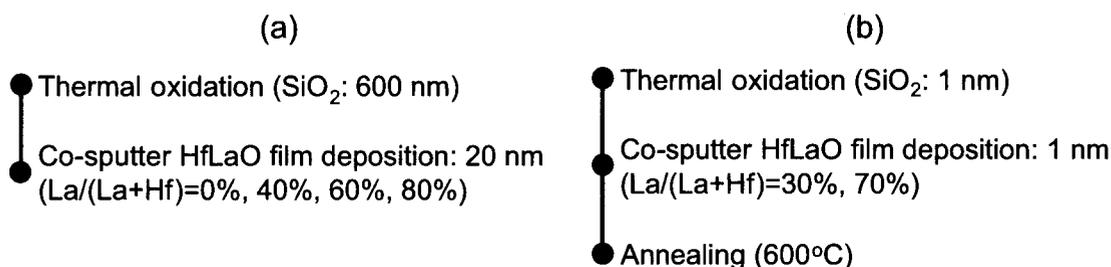


図5.15 HfLaO膜作製フロー; (a): HfLaO厚膜試料 (HfLaO:20 nm / SiO₂: 600 nm / Si Sub.) , (b): HfLaO 極薄膜試料 (HfLaO:1 nm / SiO₂: 1 nm / Si Sub.) .

(2) 電子状態解析

HfLaO 膜の試料について、NEXAFS 分析を行った。NEXAFS 分析は佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) の BL12 にて行い、試料面に対して垂直方向から X 線を入射した後、全電子収量法 (サンプルカレント法) により NEXAFS スペクトルを得た。横軸のエネルギー補正については、LiF 標準化合物の測定結果から得られた F K-edge スペクトルのピーク位置を用いて行った[22]。なお、スペクトルのバックグラウンド補正は、吸収端前の領域を最小二乗近似し、吸収端より高エネルギー側に外挿して行った。また、スペクトルの強度補正は、吸収スペクトル後の領域の強度を用いて規格化した。

5.3.4 HfLaO 膜の組成比と電子状態の関係

HfLaO 膜の電子状態の理解、特に La 添加による伝導帯下端の位置の変化の有無を調べるために、厚膜試料を用いて NEXAFS 分析を行った。図 5.16 に HfLaO 厚膜試料 [組成比 : La/(Hf+La)= 0%, 40%, 60%, 80%] の NEXAFS 分析から得られた O K-edge スペクトルを示す。HfO₂ 膜 [La/(Hf+La)= 0%] において、二つの特徴的なピークが認められており、それぞれ Hf 5*d* 軌道と O 2*p* 軌道の混成による *e_g* 成分と *t_{2g}* 成分に帰属される[23]。これらの特徴に加えて、La を添加した試料では、La 濃度の増加にしたがいブロードなピーク成分が徐々に認められるようになり、この成分が La 5*d* 軌道と O 2*p* 軌道の混成によるものと帰属される。前節で述べたように、HfLaO 膜は La の添加により結晶化が抑制され、アモルファス構造を維持している。そのため、La 濃度の増加にしたがい現れるブロードな成分はランダムに La 原子が配置され、La 濃度の増加にともない -La-O-La-結合が増加することによって、顕在化したものと考えられる。また、La 濃度の増加にしたがって O K-edge スペクトルの形状は変化しているもののスペクトルの立ち上がり部分 (CB Edge) に大きな変化は認められていない。このことから、伝導帯下端の位置は、HfLaO 膜中の La 濃度の増加で変化せず、Hf 5*d* 軌道と O 2*p* 軌道の混成された準位で決まっていることが分かった。

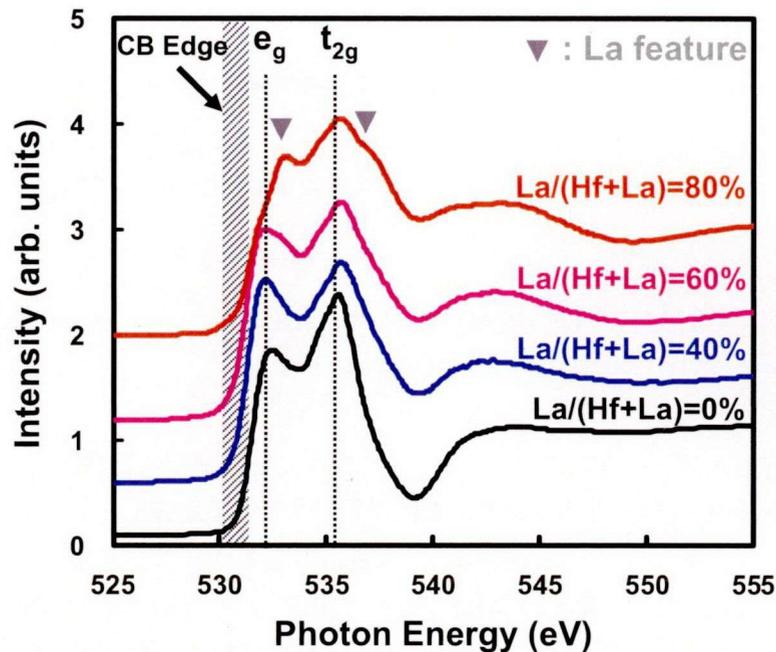


図5.16 HfLaO厚膜試料 [組成比: La/(Hf+La)= 0%, 40%, 60%, 80%]
のNEXAFS分析から得られたO K-edge スペクトル。

5.3.5 界面反応による電子状態変化

ゲート絶縁膜で実際に用いられる HfLaO 膜の電子状態や構造、界面反応の分析への NEXAFS 適用の可能性を検証するために、熱処理前後の極薄膜試料について NEXAFS 分析を行った。図 5.17 に HfLaO 極薄膜試料 [組成比: La/(Hf+La)= 30%および 70%] の NEXAFS 分析から得られた O K-edge スペクトルを示す。HfLaO 極薄膜試料では、HfLaO 厚膜試料でみられた HfO_2 や La_2O_3 に由来するピーク成分に較べて、高エネルギー側にブロードなピーク成分がみられた。このピーク成分は、 SiO_2 が high- k 材料よりも大きいバンドギャップを有することからも SiO_2 成分に由来していると考えられる。また、Hf リッチな HfLaO 極薄膜 [La/(Hf+La)= 30%] では熱処理により顕著なスペクトル形状の変化は認められなかったが、La リッチな HfLaO 極薄膜 [La/(Hf+La)= 70%] では熱処理により 537 eV から 540 eV のピーク強度の増加が認められた。このピーク強度の変化はシリケート化反応の進行と考えられ、薄膜試料の FT-IR ATR 分析で明らかとなった HfLaO 膜の組成比とシリケート化反応との関係と矛盾しない。一方、伝導帯下端の位置は、Hf リッチおよび La リッチな HfLaO 膜ともに熱処理前後で変化は示していないため、熱処理によるシリケート化反応が進行した場合でも HfLaO 膜中の伝導帯下端の位置は変化せず、Hf 5d 軌道と O 2p 軌道の混成された準位で決まっていることが分かった。

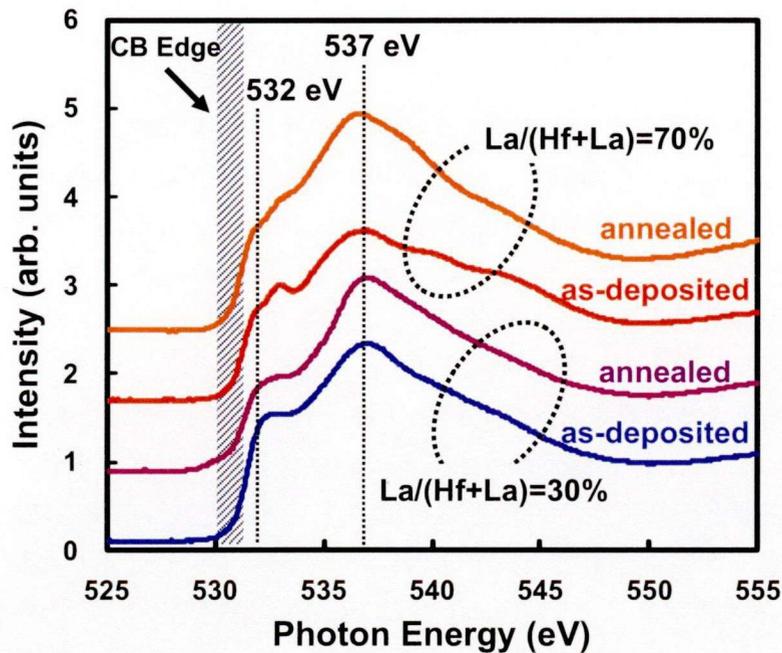


図5.17 HfLaO極薄膜試料 [組成比: La/(Hf+La)= 30%および70%] の NEXAFS分析から得られたO K-edge スペクトル.

5.3.6 組成および熱処理条件に依存した HfLaO 膜の電子状態変化

n-MOSFET の特性に密接に関与する伝導帯構造の解析技術として NEXAFS 分析の有効性を検討し、実際に HfLaO 膜の電子状態解析に適用した。HfLaO 膜では Hf と La の組成比により伝導帯構造は変化するが、伝導帯下端の位置は Hf 5*d* 軌道と O 2*p* 軌道が混成した準位で決められているため、Hf と La の組成比で変化は示さなかった。また、熱処理により HfLaO 膜のシリケート形成が進行した場合についても、伝導帯構造は変化するが、伝導帯下端の位置には影響を及ぼさなかった。

5.4 XPS 内殻準位シフトの包括的理解

5.4.1 XPS による高誘電率ゲートスタックの界面ダイポール解析

ゲート電極に1種類のメタル膜を用い、ゲート絶縁膜に実効仕事関数の変調が可能な2種類の high- k ゲート絶縁膜を用いる Single-metal Dual-high- k 構造の実現が期待されている。実効仕事関数の変調要因について、Kita と Toriumi が high- k 材料と SiO₂ 界面においてダイポールが生成するモデルを提案し、このモデルにより HfO₂ 膜へ La や Al など添加した際にみられる V_b シフトが説明可能であると報告している [14]。そのため、ダイポールの向きとその量を直接的に評価することへの興味が高まり、評価技術の開発が求められている。XPS は界面ダイポールの評価技術として期待されている。実際、Kita 等は金属電極と high- k ゲート絶縁膜を用いたゲートスタック構造において、各種熱処理に伴い生成する界面ダイポールを XPS ピークシフトから評価した結果を報告している (図 5.18 参照[24])。また、Arimura 等は Hf 系 high- k 材料に La を添加した際の V_b シフトの方向とそのシフト量について、XPS ピークシフトと相関を示した結果を報告している[25]。ただし、XPS ピークシフトは本来様々な影響を受けており、HfO₂ 膜へ La や Al など添加した場合は、結合状態の変化によるピークシフトと界面ダイポールの生成によるピークシフトを区別して解析することが求められる。そのために、XPS ピークシフトに関する包括的な議論が必要とされている。そこで本節では、Dual-high- k 材料として注目されている La 添加 HfO₂ 膜 (HfLaO 膜) について、XPS の実験結果と理論計算結果との比較からピークシフトの起源を考察した上で、界面ダイポールの評価を行う際に示す。

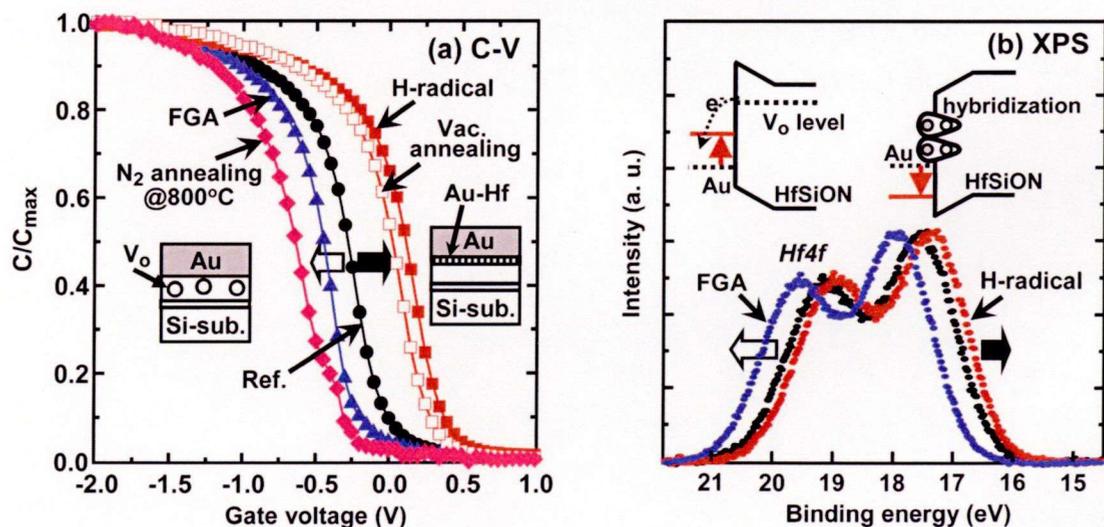


図5.18 Au/HfSiONゲートスタック構造においてAu/HfSiON界面で生成したダイポールのXPS測定による評価例; (a): Au/HfSiON/Siキャパシタから得られたC-Vカーブ, (b): XPS測定から得られたHf 4fピークシフト (参考文献[24]から引用) .

5.4.2 化学結合状態変化による XPS 内殻準位シフトの起源

XPS 分析では、照射する X 線のエネルギー($h\nu$)と放出された光電子の運動エネルギー(E_k または Kinetic Energy: K. E.)および軌道の結合エネルギー(E_b または Binding Energy: B. E.)には下式がエネルギー保存則から成立する (図 5.19 参照)。

$$h\nu = E_k + E_b + \phi_{sp}$$

上式において、 ϕ_{sp} は分光器の仕事関数であり、 E_k の測定値から E_b を求めることができる。同一元素の同一軌道の結合エネルギーは、注目元素の周囲の状態により微妙に変化 (ケミカルシフト) するため、XPS 分析により元素の状態分析が可能となる。ケミカルシフトは主に化学結合に関係する価電子の電荷移動に起因した内殻軌道エネルギーの変化によるものであり、有効電荷の変化だけでなく結合距離や配位数などの違いにも大きく影響される。また、半導体ではフェルミ準位の変化を受けて結合エネルギーも変化し、半導体表面ではバンドベンディングによっても結合エネルギーは変化する。従って、結合エネルギーの変化 (ケミカルシフト) から元素の状態に関する情報が得られるが、その変化の原因を詳細に解析出来ていない場合は誤った理解に結びつく可能性がある。そのため、ピークシフトの解釈には対象試料の物理的および化学的な特徴を踏まえた上で慎重に取り扱うことが必要とされる [26-28]。

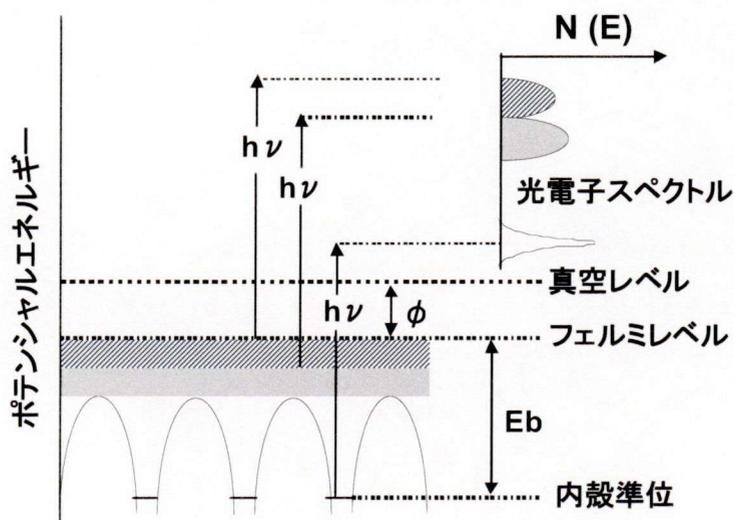


図 5.19 固体からの光電子放出の模式図。

5.4.3 試料作製方法および分析方法

(1) 試料作製方法

本実験では、物理分析用試料として、5.2 節の構造解析および 5.3 節の電子状態解析で用いた HfLaO 厚膜試料 (HfLaO 膜 : 20 nm / SiO₂ 膜 : 600 nm / Si 基板) を用いた。

(2) XPS 分析

XPS 分析は、PHI 社製 Quantera SXM を用いた。X 線源として単色化した Al $K\alpha$ ($h\nu=1486.6$ eV) 線を用い、検出角度： 45° でそれぞれの光電子を検出した。測定時の帯電補償はフラッドガン (e^-) と低エネルギーイオン (Ar^+) の照射により行った。結合エネルギーの補正は中性炭素を 284.6 eV として行った。

5.4.4 内殻準位シフトの理論計算方法

(1) 計算ソフトと計算方法

電子状態の理論計算については、アドバンスソフト社製の計算ソフト (Advance/PHASE) を使用し[29]、擬ポテンシャルと平面波基底を用いた密度汎関数 (Density Functional Theory: DFT) 計算を行った。

(2) 計算モデル

計算に用いた HfO_2 の結晶構造を図 5.20 に示す。結晶構造としては立方晶 (Cubic) を仮定し、周期構造とするために単位胞中の原子数は Hf 原子を 4 個とし、O 原子を 8 個とした。なお、結晶軸のなす角度は 90° に固定した。La 原子の導入は 4 原子ある Hf を 1 つずつ置換することにより実現した。従って、La の濃度は 0%、25%、50%、75% の 4 通りとなる。

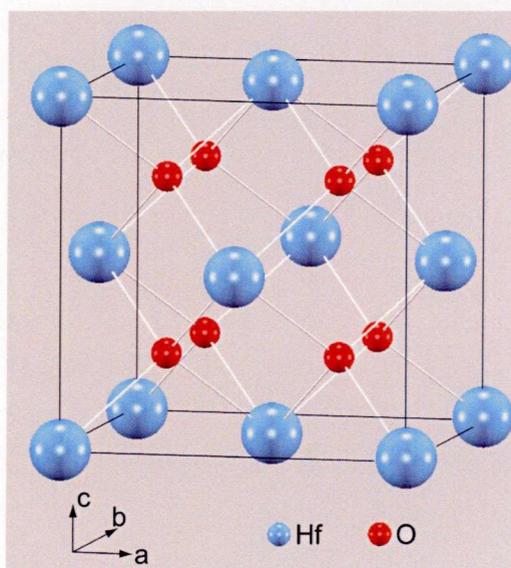


図 5.20 計算に用いた Hf (La) O の構造モデル.

(3) 計算手順

La 濃度：0%、25%、50%、75%の4種類の HfLaO 膜について、上述した Cubic-like な結晶構造を仮定して、それぞれの格子定数を算出した。求めた格子定数からなる構造を用いて、電子状態密度 (Density of states: DOS) を計算し、これを Hf 4*f* 軌道に射影した電子状態密度 (Projected density of states: PDOS) を計算した。計算に用いた主要な入力データを表 5.1 に示す。なお、本計算ではスピン軌道相互作用は考慮していない。

表 5.1 計算に用いた主要な入力データ項目

	構造最適化および 単位胞最適化計算	状態密度計算
相関交換ポテンシャル	GGAPBE	GGAPBE
波動関数カットオフエネルギー [Rydberg]	25	49
電荷密度カットオフエネルギー [Rydberg]	225	245
K 点分割数	Monk (6×6×6)	Mesh (6×6×6)
エネルギー収束条件 [Hartree/Atom]	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸
力の収束条件 [Hartree/Bohr]	2×10 ⁻⁴	—
単位胞にかかるストレスの収束条件 [Hartree/Bohr ³]	10 ⁻⁴	—

注) 状態密度計算では、局在性の強い 4*f* 軌道エネルギー位置をより精密に計算するため、構造最適化及び単位胞最適化計算に比べて、カットオフエネルギーを大きめにしている。

5.4.5 XPS 分析および理論計算結果の比較

(1) XPS 分析

HfLaO 厚膜試料 [組成比：La/(Hf+La)= 0%, 5%, 40%, 60%] の XPS 分析から得られた Hf 4*f* スペクトルを図 5.21 に示す。また、Hf 4*f* ピークは La 5*p* ピークが重複するため (約 18 eV 付近)、ピーク分割を行い Hf 4*f*_{7/2} 成分のピーク位置を抽出した (図 5.22 参照)。Hf 4*f* スペクトルは La 濃度の増加にしたがって低結合エネルギー側にシフトすることが確認された。このシフトの方向は、イオン化の程度が減少する方向 (電子を放出する方向ではなく、電子を受容する方向) である。また、この結果は 5.2 節の XANES スペクトルから得られた傾向とも一致している。

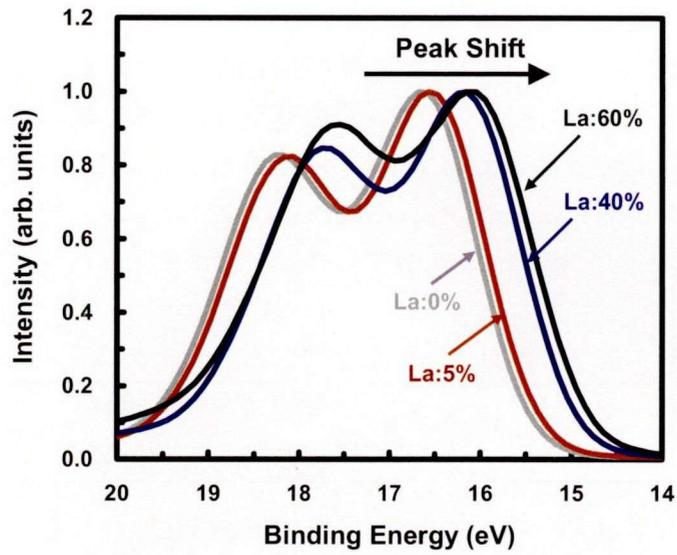


図 5.21 組成の異なる HfLaO 膜の XPS 分析から得られた Hf 4f スペクトル。

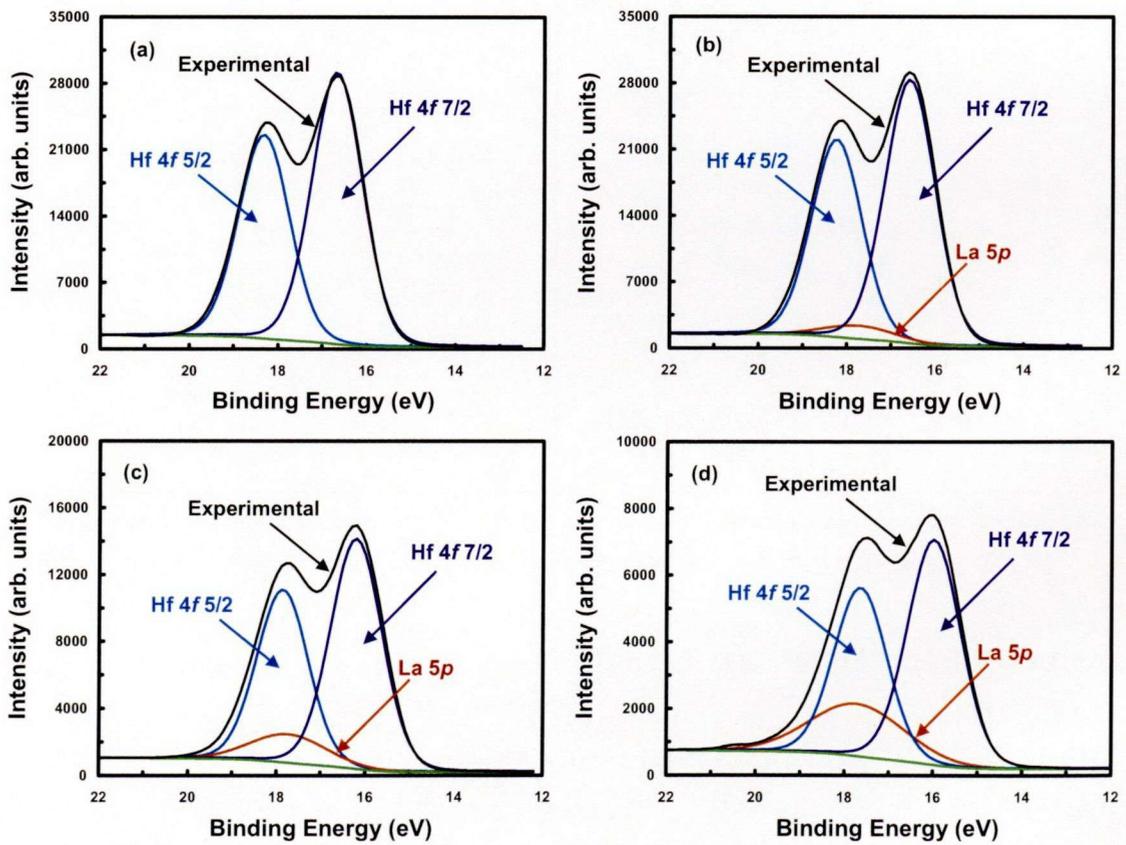


図 5.22 HfLaO 膜の XPS 分析から得られた Hf 4f スペクトルのピーク分割結果；
 (a): La/(Hf+La)=0%, (b): La/(Hf+La)=5%, (c): La/(Hf+La)=40%, (d): La/(Hf+La)=60%。

(2) 理論計算

理論計算から得られた HfLaO 膜における La 濃度の増加に伴う格子定数の変化をまとめて表 5.2 に示す。La 濃度 : 0% (HfO₂) の格子定数 0.506 nm であり、実験から求められた格子定数 0.508 nm と良く一致していることから、計算の妥当性が確認された。また、La 濃度が増加するにしたがい格子定数も増加しており、特に La の濃度が 75% の場合は格子サイズが HfO₂ に較べて 9.1% 程度大きくなっている。この結果は 5.2 節の EXAFS 解析から求めた動径分布関数の変化とも一致している。理論計算から得られた HfLaO 膜中の La 濃度の増加に伴う Hf 4f に関する PDOS の変化を図 5.23 に示す。なお、横軸の原点はフェルミレベルとしている。これより Hf 4f レベルは La 濃度の増加に従って高エネルギー側にシフトすることが確認された。

表 5.2 計算から得られた格子定数

La 濃度 (%)	a=c (nm)	b (nm)	実験値[30]
0	0.506	0.506	0.508
25	0.519	0.519	—
50	0.531	0.547	—
75	0.552	0.552	—

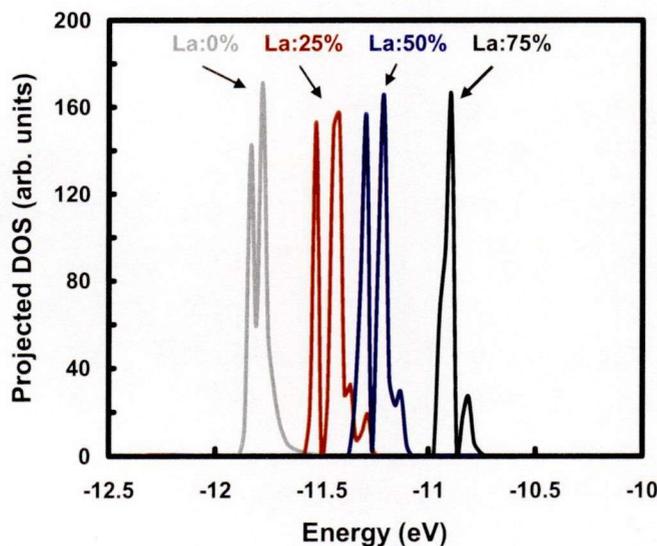


図 5.23 Hf 4f 軌道に射影した状態密度の La 濃度依存性。

HfLaO 膜の La 濃度増加による XPS 分析から得られた Hf 4f ピークのシフトと理論計算から得られた Hf 4f レベルの相関を図 5.24 に示す。本結果から、XPS 分析の実測結果と理論計算結果から得られたピークシフトは良い一致を示すことが確認された。

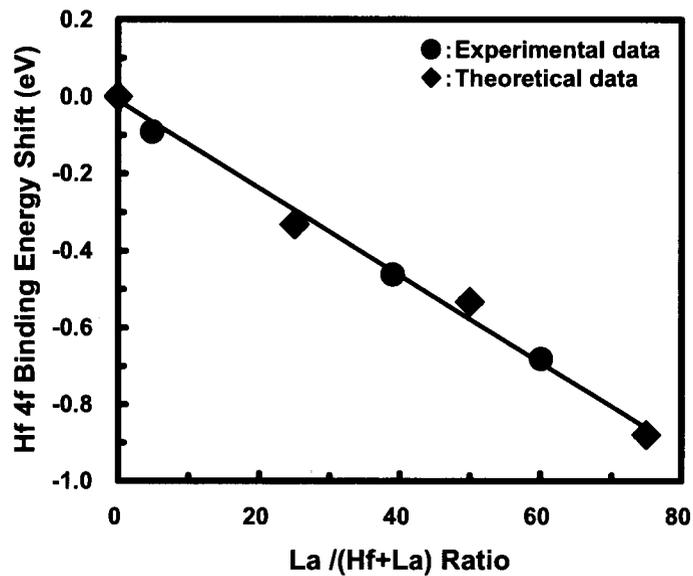


図 5.24 HfLaO 膜における Hf 4f レベル準位の結合エネルギー値の La 濃度依存性.

このピークシフトの原因は、5.2 節で述べた物理分析結果から、 HfO_2 への La 導入に伴う $-\text{Hf}-\text{O}-\text{Hf}-$ 結合から $-\text{Hf}-\text{O}-\text{La}-$ 結合への構造変化（格子定数もしくは結合長の増加含む）に起因する電荷移動効果[31]によって Hf 原子のイオン性が減少したためと考えられる。

5.4.6 XPS による界面ダイポール解析への指針

HfLaO 膜の XPS ピークシフトについて、その主たる原因を実測値と理論計算値との比較から考察した。その結果、 HfO_2 へ La を導入した場合、 $-\text{Hf}-\text{O}-\text{Hf}-$ 結合から $-\text{Hf}-\text{O}-\text{La}-$ 結合への構造変化（格子定数もしくは結合長の増加含む）に起因した電荷移動効果によって Hf 原子のイオン性が減少し、低結合エネルギー側への一定量のピークシフトが見られることが分かった。そのため、 HfO_2 へ La を導入することで見られる V_b シフトへの界面ダイポールの寄与は、以下の手順で XPS ピークシフトを解析することによって判断可能となる。

- (1) XPS 測定から得られたピーク位置を適切に補正してピークシフト量を求める
- (2) XPS 測定から Hf と La の組成比を求める
- (3) ピークシフトと組成比の関係をプロットして組成変化によるピークシフトであるか否かを確認する
- (4) 組成変化によるピークシフトと見なされない場合、XPS ピークシフトと V_b シフト量との関係をプロットして、ダイポールの寄与の程度を確認する

5.5 HfLaO 膜の特徴および電子状態解析の重要性

本章では、*high-k* 材料の高機能化を果たす技術として注目される HfO₂ 膜への La 添加を行った HfLaO 膜について、構造および界面反応性を調べた。加えて、電子状態を詳細に解析するために新規分析技術の適用と既存解析技術の向上を試みた。

HfO₂ 膜に較べて HfLaO 膜は、-Hf-O-Hf-結合が-Hf-O-La-結合へ変化することによって、Hf 原子のイオン性が低下し、結合距離が拡張した構造へと変化した。この構造変化が HfO₂ 膜へ La 添加した際に見られる電気特性変化の原因に繋がる可能性を示した。一方、界面反応に関する特徴として、SiO₂ 層との界面反応によるシリケート形成は-La-O-La-結合量に依存し、La 濃度 30%で顕在化することが分かり、界面層の成長（増膜）は組成比の変化に必ずしも依存しないことが分かった。これらの特徴は HfLaO 膜の熱処理プロセスを最適化する上で重要な知見である。また、電子状態に関する新規解析技術として NEXAFS を適用した結果、HfO₂ 膜への La 添加によって伝導帯構造は変化するが、伝導帯下端の位置は Hf 5*d* と O 2*p* が混成した準位で決まるために変化しないことが分かった。さらに、XPS 分析結果と理論計算結果の比較による包括的研究から、HfO₂ 膜へ La を添加することによって、Hf 4*f* ピークが低結合エネルギー側へ一定量のシフトを示すことが分かり、XPS ピークシフトを用いた界面ダイポール評価に関する指針が得られた。Hf 系 *high-k* 材料への異種元素の添加による高機能化は、*high-k* ゲート絶縁膜を導入した次世代ゲートスタック構造実現のための重要な課題である。Hf 系 *high-k* 材料の高機能化を達成するためには、バンドアライメントの理解に加えて、界面ダイポールの評価なども重要であり、そのためには構造だけでなく電子状態についても詳細な理解が必要である。本章で開発した NEXAFS による伝導帯構造の解析技術や XPS ピークシフトを用いた界面ダイポール評価法は、電子状態を詳細に把握するための重要な評価技術となる。

参考文献)

- [1] M. T. Bohr, R. S. Chau, T. Ghani, and K. Mistry, *IEEE Spectrum*, **44** (2007) 29.
- [2] C. Hobbs, L. Fonseca, V. Dhondapani, S. Samavedam, B. Taylor, J. Grant, L. Dip, D. Triyoso, R. Hegde, D. Gilmer, R. Garcia, D. Roan, L. Lovejoy, R. Rai, L. Hebert, H. Tseng, B. White, and P. Tobin, *VLSI Tech. Dig.*, (2003) 9.
- [3] K. Shiraishi, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyo, H. Kiyajima, and T. Arikado, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (2004) 1413.
- [4] E. Cartier, F. R. McFeely, V. Narayanan, P. Jamison, B. P. Linder, M. Copel, V. K. Paruchuri, V. S. Basker, R. Haight, D. Lim, R. Carruthers, T. Shaw, M. Steen, J. Sleight, J. Rubino, H. Deligianni, S. Guha, R. Jammy, and G. Shahidi, *VLSI Tech. Dig.*, (2005) 230.
- [5] 谷口研二, 鳥海明, 財満鎮明, 半導体デバイスシリーズ3 プロセスインテグレーション, 丸善, (2010).
- [6] Y. Yamamoto, K. Kita, K. Kyuno, and A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 032903.
- [7] V. Narayanan, V. K. Paruchuri, N. A. Bojarczuk, B. P. Linder, B. Doris, Y. H. Kim, S. Zafar, J. Stathis, S. Brown, J. Arnold, M. Copel, M. Steen, E. Cartier, A. Callegari, P. Jamison, J. P. Locquet, D. L. Lacey, Y. Wang, P. E. Baston, P. Ronsheim, R. Jammy, M. P. Chudzik, M. Jeong, S. Guha, G. Shahidi, and T. C. Chen, *VLSI Tech Dig.*, (2006) 178.
- [8] H. N. Alshareef, H. R. Harris, H. C. Wen, C. S. Park, C. Huffman, K. Choi, H. F. Luan, P. Majhi, B. H. Lee, R. Jammy, D. J. Lichtenwalner, J. S. Jur, and A. I. Kingon, *VLSI Tech Dig.*, (2006) 7.
- [9] X. P. Wang, C. Shen, M. F. Li, H. Y. Yu, Y. Sun, Y. P. Feng, A. Lim, H. W. Sik, A. Chin, Y. C. Yeo, P. Lo, and D. L. Kwong, *VLSI Tech. Dig.*, (2006) 12.
- [10] M. Kadoshima, A. Ogawa, H. Ota, K. Iwamoto, M. Takahashi, N. Mise, S. Migita, M. Ikeda, H. Satake, T. Nabatame, and A. Toriumi, *J. Appl. Phys.*, **99** (2006) 054506.
- [11] R. J. Carter, W. Sai, E. Young, M. Caymax, J. W. Maes, P. J. Chen, A. Delabie, C. Zhao, S. DeGendt, and M. Heyns, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **745** (2003) 35.
- [12] T. Yamamoto, Y. Izumi, K. Yoshikawa, N. Sugiyama, H. Hashimoto, and Y. Sugita, *IEICE Trans. Electron.*, **87-C** (2004) 17.
- [13] T. Yamamoto, Y. Izumi, H. Hashimoto, M. Oosawa, and Y. Sugita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) 6196.
- [14] K. Kita and A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 132902.
- [15] L. Smart and E. Moore, *Solid State Chemistry 2nd ed.*, Chapman and Hall, London (1992).
- [16] J. Stohr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Science, Vol. **25**, Springer, New York, (1992).
- [17] J. Chen, *Sur. Sci. Reports*, **30** (1997) 1.
- [18] 宇田川康夫編, “X線吸収微細構造—XAFSの測定と解析” 学会出版センター (1993).
- [19] 太田俊明編, “X線吸収分光法—XAFSとその応用—” アイピーシー (2002).
- [20] G. Lucovsky, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2006) 311.

- [21] S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, M. Niwa, K. Usuda, and N. Hirashita, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **137-140** (2004) 141.
- [22] S. Nakai, M. Ohashi, T. Mitsuishi, H. Maezawa, H. Oizumi, and T. Fujikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55** (1986) 2436.
- [23] G. Lucovsky, C. C. Fulton, Y. Zhang, Y. Zhou, J. Luming, L. F. Edge, J. L. Whitten, R. J. Nemanich, H. Ade, D. G. Schlom, V. V. Afanase'v, A. Stesmans, S. Zollner, D. Triyoso, and B. R. Rogers, *IEEE Trans. Dev. Mat. Reliabil.*, **5** (2005) 84.
- [24] Y. Kita, S. Yoshida, T. Hosoi, T. Shimura, K. Shiraishi, Y. Nara, K. Yamada, and H. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 122905.
- [25] H. Arimura, Y. Oku, M. Saeki, N. Kitano, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe, *J. Appl. Phys.*, **107** (2010) 034104.
- [26] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, 2nd ed., John Wiley (1990).
- [27] X線光電子分光法（日本表面科学会編），丸善株式会社（1998）.
- [28] 改訂 X線分析最前線，アグネ技術センター（2002）.
- [29] The URL address is http://www.advancesoft.jp/product/advance_phase/
- [30] J. Wang, H. P. Li., and R. Stivens, *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 5397.
- [31] M. J. Guittet, J. P. Crocombette, and M. Gautier-Soyer, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 125117.

第 6 章 金属電極/La 添加 Hf 系高誘電率ゲートスタックの構造解析

6.1 金属電極/HfLaSiO ゲートスタックの課題

5.1 節で述べたとおり、Hf 系 high- k 材料を次世代ゲートスタック構造へ導入するために解決しなければならない重要課題の一つがしきい値 (V_{th} 値) 制御である。そのため、Hf 系 high- k 材料へ La や Al などの異種元素を添加することによる V_{th} 値制御[1-3]を利用して、1 種類の金属膜をゲート電極とし、2 種類の high- k 膜をゲート絶縁膜とした Single-metal Dual-high- k 構造が次世代のゲートスタック構造として期待されている[4-10]。しかしながら、この様なゲートスタック構造においても課題が挙げられている。一般に仕事関数の小さい電極材料は反応性が高く、仕事関数の大きい電極材料は加工が難しい。実際に Cartier 等は、金属電極として TiN 膜を用いた TiN/high- k ゲートスタック構造において、TiN/high- k 界面で TiN が酸化 (TiON が形成) し、その結果、実効仕事関数 (Effective Work Function: EWF) が変調されることを報告している[11]。また、Arimura 等は、TiN/HfLaSiO ゲートスタック構造を用いて実際のプロセスを想定した熱処理 (Post Deposition Annealing: PDA) を行った場合、 SiO_2 換算膜厚 (Equivalent Oxide Thickness: EOT) が増加することや La が上部界面側へ移動することにより V_{fb} がシフトすることを報告している[12]。そのために、金属電極/high- k ゲート絶縁膜スタック構造における構造や界面状態の変化とそれが及ぼす電気特性への影響を解明することが求められている。

一方、分析技術の観点からは、ゲートスタック構造を有する試料では表面に厚い電極が成膜されていることから、表面感度の高い分析技術の適用が困難となる。この問題を解決するために、試料裏面の加工を併用したバックサイド分析が利用されており[13]、バックサイド D-SIMS やバックサイド XPS は非常に有効な分析方法と位置づけられている。しかしながら、バックサイド分析における解析技術の高度化やその他の分析技術のバックサイド分析への適用は幾つかの問題から進んでおらず、構造や界面状態、さらには電子状態の詳細な解析に至っていない。そこで本章では、TiN/HfLaSiO ゲートスタック構造について、バックサイド XPS 分析により界面状態の変化を詳細に解析した上で、5.4 節で開発した XPS ピークシフトを用いた界面ダイポールの解析を行い、さらに 5.3 節で開発した NEXAFS をバックサイド分析へ応用し、詳細な構造および電子状態の解析を行った。

6.2 TiN/HfLaSiO ゲートスタックの構造解析

6.2.1 試料作製方法および分析評価方法

(1) 試料作製方法

本実験で用いた Metal/high- k スタック試料の作製フローを図 6.1 に示す。Si 基板の上に 1.8 nm の SiO_2 を形成した後、物理膜厚約 0.7 nm の Hf-La アロイもしくは Hf メタルを低ダメージ DC スパッタ法にて成膜した。その後、*in situ* プロセスにより 1×10^{-3} Torr の雰囲気下で 850°C、1 分間の熱処理を行い、固相反応 (Solid Phase Interface Reaction: SPIR 法) [19]を利用して HfLaSiO もしくは HfSiO の極薄膜を形成した。得られた極薄膜上にクラスターツールを用いて真空一貫で TiN ゲート電極を成膜し、Metal/high- k スタック構造を作製した。ゲートスタック構造作製後、高真空下で 600°C から 900°C の範囲にて熱処理を行った[20]。なお、本作製方法による試料の電気特性の詳細は既発表の論文の中に報告されている。また、HfLaSiO 膜の評価を行うために、上部電極を有さない HfLaSiO 薄膜試料も作製した。約 1.8 nm の SiO_2 膜を有する Si 基板の上に 3 種類の組成比(Hf:La=1:0, 3:1, 1:1)で約 0.5 nm の厚さの Hf-La アロイを成膜した後、上述した固相反応法 (SPIR 法)を利用して HfLaSiO 薄膜試料を形成した。

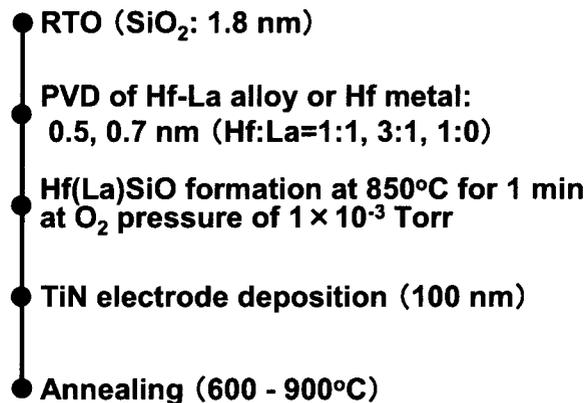


図 6.1 TiN/HfLaO/Si Sub.ゲートスタック作製フロー.

(2) 物理分析

ゲートスタック構造を有する TiN/HfLaSiO (HfSiO) /Si 基板の試料について、化学構造と界面反応を調べるために、バックサイド XPS 分析およびバックサイド NEXAFS 分析を実施した。バックサイド分析を行うために実施した試料加工フローを図 6.2 に示す。TiN 電極をガラス基板に樹脂を用いて貼り付け、試料裏面側から Si 基板を機械加工と化学エッチング処理によって除去した。その後、試料電位を接地するため、導電性コーティングを施してサンプルホルダーと電気的に接続させた。

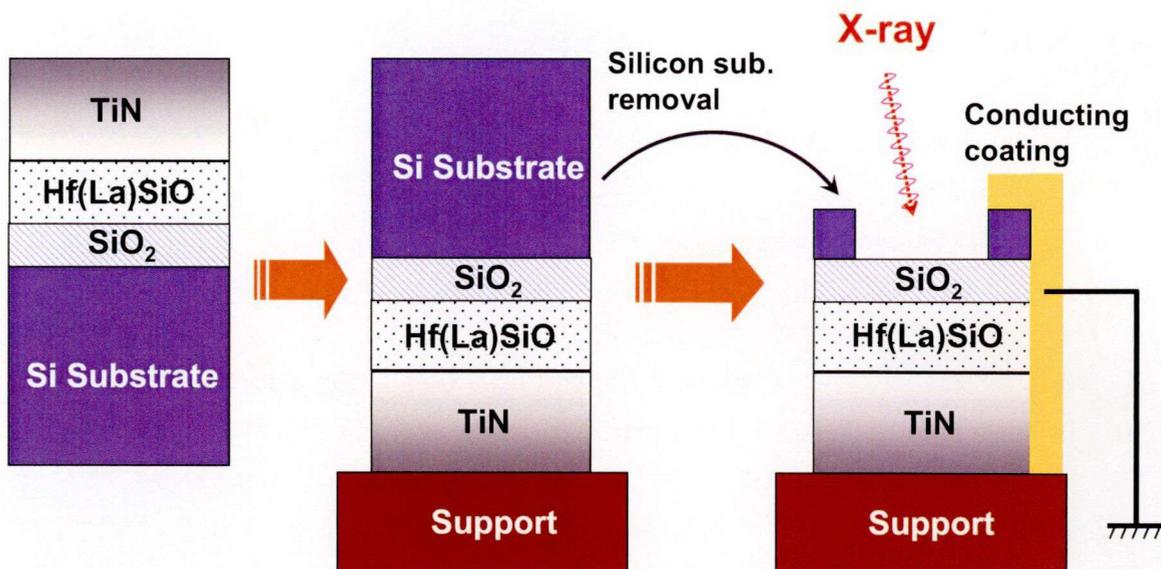


図 6.2 バックサイド加工の模式図.

XPS 分析は、PHI 社製 Quantera SXM を用いた。X 線源として単色化した Al $K\alpha$ ($h\nu=1486.6$ eV) 線を用い、検出角度： 30° , 45° , 90° でそれぞれの光電子を検出した（角度分解 XPS 分析）。測定時の帯電補償はフラッドガン（電子線）と低エネルギーイオン (Ar^+) の照射により行った。結合エネルギーの補正は、Ti は TiN 層の Ti $2p$ ピークを用いて行い、Hf, La, Si, O は中性炭素由来の C $1s$ ピークを用いて行った。

NEXAFS 分析は佐賀県立九州シンクロトン光研究センター（SAGA-LS）の BL12 にて行い、試料面に対して垂直方向から X 線を入射した後、全電子収量法（サンプルカレント法）により NEXAFS スペクトルを得た。バックサイド NEXAFS 分析は、本研究で始めて行われた分析方法であるため、測定方法の検証から行った。電子収量法では、試料とサンプルホルダーとの電気的な接続が不十分な場合、帯電の影響が強く生じる。帯電の影響が強い場合、典型的には吸収端直後の強度が充分に取れなくなり、正しいスペクトルが取得出来ない。帯電の影響を無くするためには、試料とサンプルホルダーとの電気的な接続を十分に確保することが必要である。帯電の影響を確認するための実際的な方法として、測定時間（積算時間）を変えることで、X 線の吸収に伴い発生する電子を補償する電流が安定することを確認することが有効である。そのため、測定試料毎に測定時間を変更して帯電の影響がないことを確認した後、最終データを取得した。横軸のエネルギー補正について、バックサイド NEXAFS 分析では HfO_2 の薄膜から得られた O K -edge スペクトルのピーク位置（Hf $5d$ と O $2p$ の混成軌道によるピーク位置）[15]を用い、表面からの NEXAFS 分析では LiF 標準物質から得られた F K -edge スペクトルのピーク位置[21]を用いた。なお、スペクトルのバックグラウンド補正は、吸収端前の領域を最小二乗近似し、吸収端より高エネルギー側に外挿して行った。また、スペクトルの強度補正は、吸収スペクトル後の領域の強度を用いて規格化した。

6.2.2 熱処理に伴う TiN/HfLaSiO ゲートスタックの電気特性変化

本章で実験に用いたTiN/HfLaSiOゲートスタックの熱処理による電気特性変化とそのメカニズムは、有村等によって既に報告および提案されている[12]。主な内容を以下に述べる（図6.3および図6.4参照）。

(1) 電気特性の評価結果

- ・ EOTは850°C以上の熱処理を行うことで増加する。
- ・ V_{fb} は650°Cの熱処理で負方向にシフトし、850°Cの熱処理で正方向にシフトする。
- ・ D_{it} は600°Cの熱処理で増加し、その後、熱処理温度の増加に従い減少する

(2) 構造変化によるバンドダイアグラム変化のモデル

- ・ 650°Cの熱処理でHfLaSiO膜中のLaが下界面側へ移動し、Laリッチ構造へと変化した結果、SiO₂界面層との間にダイポールを形成し、 V_{fb} が負方向へ変調する。
- ・ 900°Cの熱処理でHfLaSiO膜中のLaが上界面側へ移動し、LaSiO構造へと変化した結果、下界面側で形成されていたダイポールが解消され、 V_{fb} が正方向へ変調する。

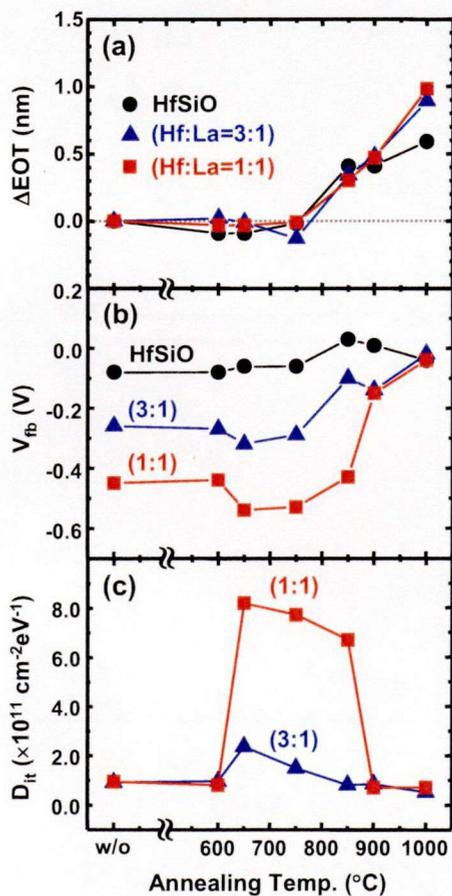


図 6.3 TiN/HfLaSiO ゲートスタック構造における熱処理による電気特性変化; (a): EOT の変化, (b): V_{fb} の変化, (c): D_{it} の変化 (参考文献[12]から引用)。

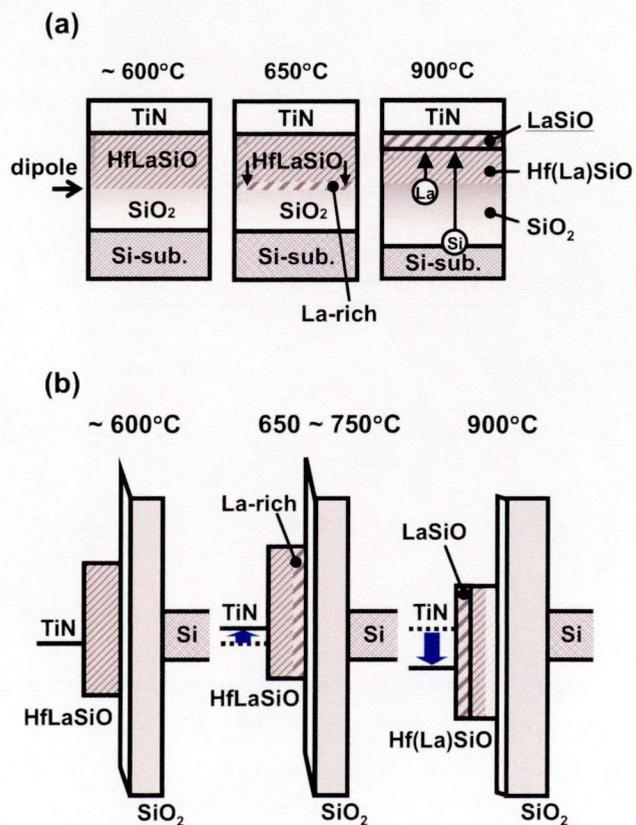


図 6.4 TiN/HfLaSiO ゲートスタック構造における構造変化とバンドダイアグラム変化のモデル; (a): 構造変化, (b): バンドダイアグラム変化 (参考文献[12]から引用)。

6.2.3 熱処理に伴う電極および基板界面構造の変化

TiN/high- k 膜 (HfLaSiO および HfSiO、Hf:La=1:1 および 1:0) /Si 基板ゲートスタック試料について、バックサイド XPS 分析により、界面状態の変化を調べた。

(1) high- k 膜/Si 基板の界面状態

バックサイド XPS 分析では、複数の検出角度で測定する角度分解 XPS 分析を行うことによって、各元素の深さ方向分布の変化を定性的に解析することが出来る。high- k 膜の主構成元素である Hf に由来する Hf 4 f ピークと界面層の主構成元素である Si に由来する Si 2 p ピークの強度比率から Si/Hf 比を求めた。Si/Hf 比と検出角度から計算した深さパラメータである $\sin \theta$ の関係を図 6.5 に示す。high- k 膜として HfLaSiO あるいは HfSiO を用いた場合ともに、Si/Hf 比は $\sin \theta$ の値が小さいほど増加していた。 $\sin \theta$ の値が小さくなるに従い表面敏感になることから、Si/Hf 比は界面層の情報を敏感に反映する。HfLaSiO あるいは HfSiO ともに、熱処理温度が 750°C までは Si/Hf 比がほぼ同等の値を示していたが、850°C 以上では Si/Hf 比が増加していた。このことから、熱処理温度が 850°C 以上になると、high- k 膜と Si 基板との界面に存在する SiO₂ 界面層が増膜すると考えられる。従って、界面層の状態変化は La の添加有無に依存せず、両者ともに 850°C 以上の熱処理で SiO₂ ライクな界面層が成長すると考えられる。この界面層の成長には酸素の拡散が必要であり、ゲートスタック構造中もしくは熱処理雰囲気中の微量酸素が原因と推定される。

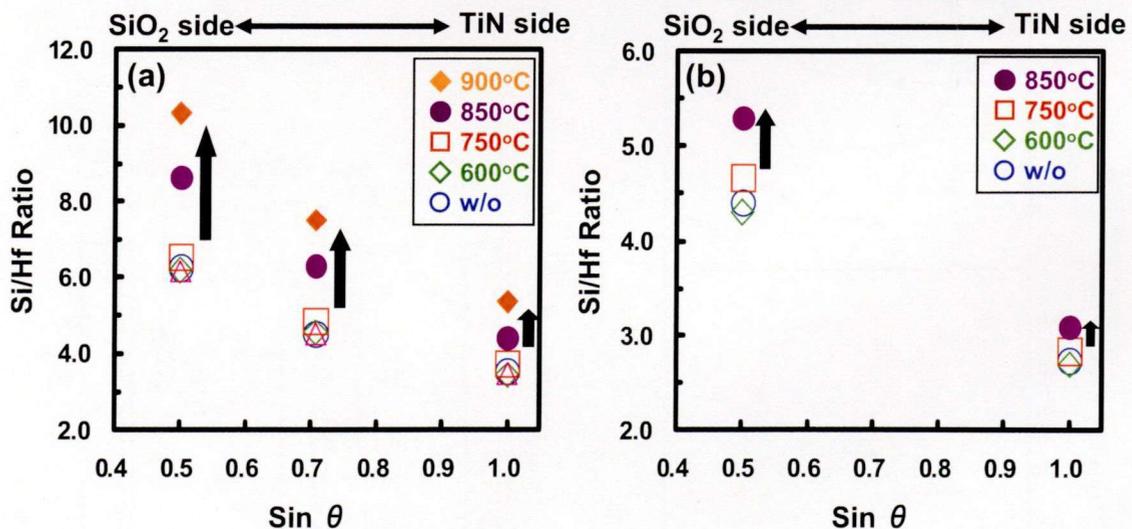


図 6.5 熱処理前後の TiN/high- k /Si 基板ゲートスタック構造のバックサイド XPS 分析から得られた Si/Hf 比の検出角度依存性; (a): TiN/HfLaSiO 試料, (b): TiN/HfSiO 試料。

TiN/HfLaSiO/Si 基板のゲートスタック構造において、バックサイド XPS 分析から得られた Si/Hf 比と電気特性評価 (Capacitance-Voltage: C-V) から得られた EOT[12] の関係を図 6.6 に示す。Si/Hf 比と EOT の変化が良い相関を示していることから、既報告にある熱処理による EOT の増加は SiO₂ ライクな界面層の成長が原因と推定される。また、本結果から、原子レベルでの界面層の成長をバックサイド XPS 分析で検出することが可能であることも示された。

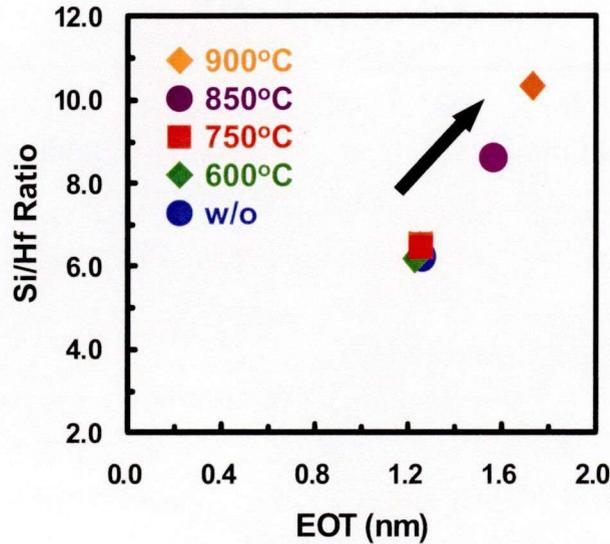


図 6.6 TiN/HfLaSiO 試料の Si/Hf 比 (XPS 分析) と EOT (電気特性評価) の関係.

(2) TiN 膜/high-*k* 膜の界面状態

TiN/HfLaSiO および TiN/HfSiO ゲートスタック試料のバックサイド XPS 分析 (検出角度: 30°) から得られた Ti 2*p* スペクトルを図 6.7 に示す。TiN 膜由来の Ti-N 成分に加えて、何れのスペクトルにおいても TiON 成分が検出された[22]。この TiON 成分は TiN 膜と high-*k* 膜界面で形成されていると推定される。この TiON 成分の存在量は TiN/HfLaSiO 試料と TiN/HfSiO 試料間で顕著な違いはみられなかった。また、両試料ともに TiON 成分は 600°C の熱処理において一旦増加した後、それよりも高温の熱処理で減少していた。TiN/high-*k* 界面における TiON 成分の形成が実効仕事関数を変調させることが報告[11]されているが、本実験で用いたゲートスタック構造では、 V_{fb} は 650°C の熱処理で負方向にシフトした後、850°C の熱処理で正方向にシフトしている。バックサイド XPS 分析から得られた TiON 成分は熱処理温度 600°C から熱処理温度 900°C まで減少するのみであり、実効仕事関数の変化とは必ずしも一致しない。そのために、本実験で用いたゲートスタック構造における実効仕事関数の変調について、TiON 成分が影響する可能性は低いと考えられる。

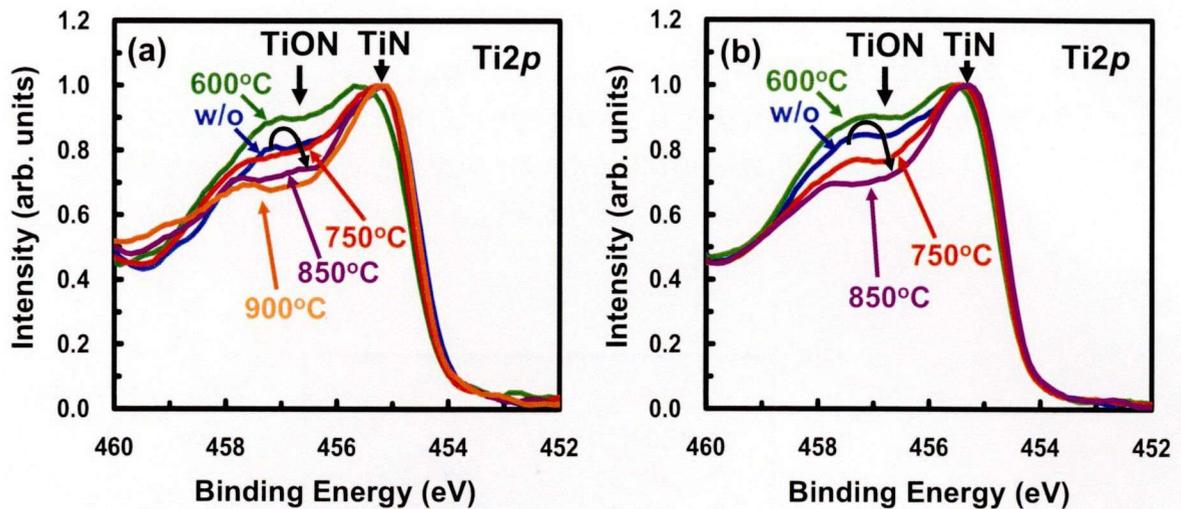


図 6.7 熱処理前後の TiN/high- k /Si 基板ゲートスタック試料のバックサイド XPS 分析から得られた Ti 2 p スペクトルの変化; (a): TiN/HfLaSiO 試料, (b): TiN/HfSiO 試料.

6.2.4 XPS による界面ダイポール解析結果

本実験で用いたゲートスタック試料では、熱処理温度 650°C~750°C では、La 添加により high- k /SiO₂ 界面にダイポールが形成されることで V_{fb} が変調されるが、熱処理温度 850°C 以上ではその変調効果が消失するモデルを Arimura 等が報告している[12]。しかしながら、界面ダイポールの挙動を直接的に評価したわけではなく、分析技術を利用した直接的な評価を行うことは意義深い。そのため、5.4 節で述べた XPS ピークシフトを用いた界面ダイポールの評価指針に基づいてより詳細な評価を行った。TiN/HfLaSiO ゲートスタック試料のバックサイド XPS 分析（検出角度：30°）から得られた Hf 4 f スペクトルを図 6.8 に示す。Hf 4 f ピークは熱処理温度 650°C で一旦低結合エネルギー側へシフトし、その後、熱処理温度の増加にしたがい高結合エネルギー側へ徐々にシフトした。この高結合エネルギー側へのシフトは特に熱処理温度 900°C で顕著であった。これらのピークシフトの原因に関して La/Hf 組成比の変化による影響を調べるため、Hf 4 f ピークシフトと La/Hf 比の関係をまとめて図 6.9 に示す。顕著な V_{fb} シフトが起きる熱処理温度 600°C と 650°C の関係は La/Hf 比が減少する方向であるため、組成比変化に依存するピークシフトの方向とは異なっていることが分かる。従って、Hf 4 f ピークシフトは界面ダイポールが主な原因と結論づけられる。Hf 4 f ピークシフトの熱処理温度との関係について、電気特性評価から得られた V_{fb} シフト[12]とともに図 6.10 に示す。Hf 4 f ピークシフトと V_{fb} シフトには概ね相関が得られており、 V_{fb} シフトの主な原因についても界面ダイポールの影響で説明することが出来る。

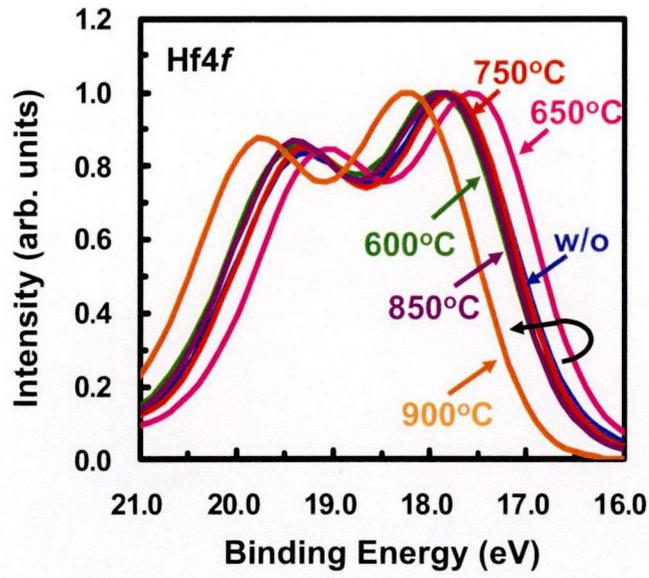


図 6.8 TiN/HfLaSiO 試料の Hf 4f スペクトルの熱処理による変化.

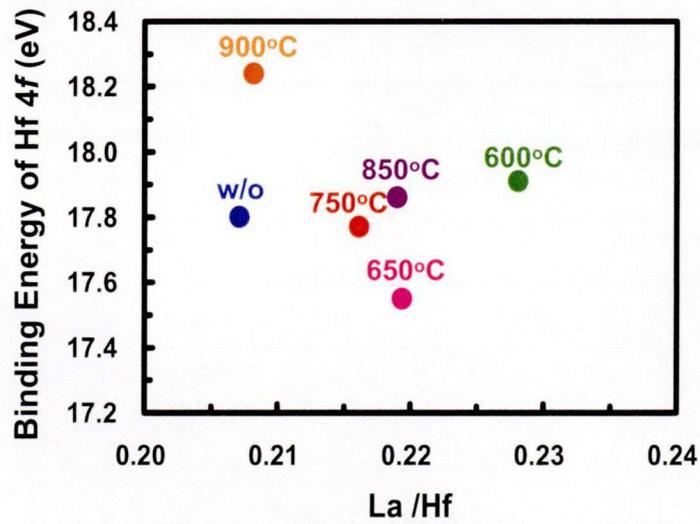


図 6.9 TiN/HfLaSiO 試料の Hf 4f ピーク位置および La/Hf 比と熱処理温度との関係.

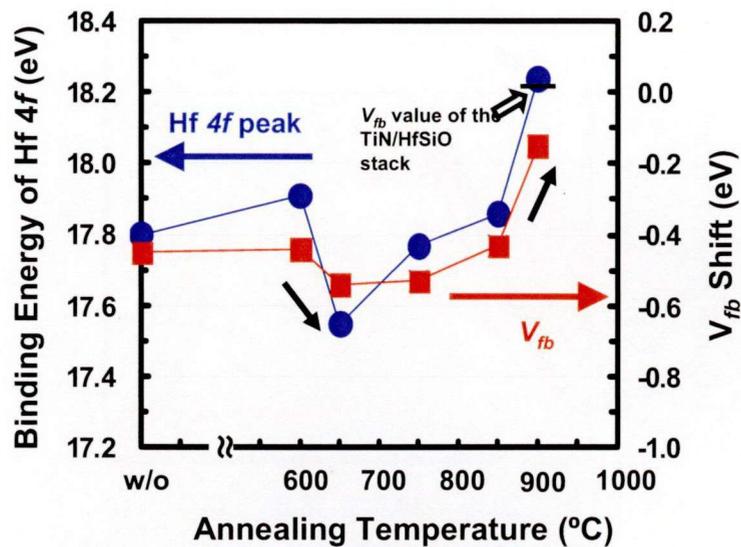


図 6.10 TiN/HfLaSiO 試料の Hf 4f ピーク位置および V_{fb} シフト値と熱処理温度の関係.

6.2.5 熱処理による HfLaSiO 膜の構造および界面状態の変化

TiN/HfLaSiO ゲートスタック構造について、熱処理時の構造変化をより詳細に調べることを目的として 5.3 節において新規に適用した NEXAFS のバックサイド分析への応用を試みた。また、バックサイド NEXAFS により得られた解析結果を検証するために、HfLaSiO 薄膜試料について、表面からの NEXAFS 分析も行った。

(1) TiN/HfLaSiO ゲートスタック試料の NEXAFS 分析 (バックサイド NEXAFS)

TiN/HfLaSiO ゲートスタック試料について、バックサイド NEXAFS 分析を行った。得られた O K-edge スペクトルについて、 SiO_2 および HfO_2 の標準試料から得たスペクトルとともに図 6.11 に示す。図中に点線で示した e_g と t_{2g} のエネルギー位置が HfO_2 から得られる Hf 5d と O 2p 混成軌道のピーク位置[24]であり、図中に三角の記号で示したエネルギー位置が -La-O-結合のピーク位置[18]である。

熱処理前 (w/o) の TiN/HfLaSiO ゲートスタック試料において、538 eV 付近に観測されるブロードなピークは -Si-O-の結合 (SiO_2 またはシリケート) に帰属される。また、533 eV 付近に観測されるブロードなピークは HfO_2 から得られる e_g 成分に帰属される。両ピークとも 750°C の熱処理を行った試料では顕著な変化は示さなかった。一方、900°C の熱処理を行った試料では両ピークともに鋭い形状へと変化した。-Si-O-結合のピーク形状の変化は、バックサイド XPS 分析から確認された SiO_2 界面層の増加を主な理由として説明できる。一方、 HfO_2 の e_g 成分のピーク形状の変化は、-Hf-O-結合成分の顕在化と考えられ、HfLaSiO 膜中で HfO_2 ライクな構造が形成されたことを意味している。従って、900°C の熱処理によって -O-Hf-O-La(Si)-O- 結合から -O-Hf-O-Hf(Si)-O- 結合へと局所的な構造変化が起きたと考えられる。

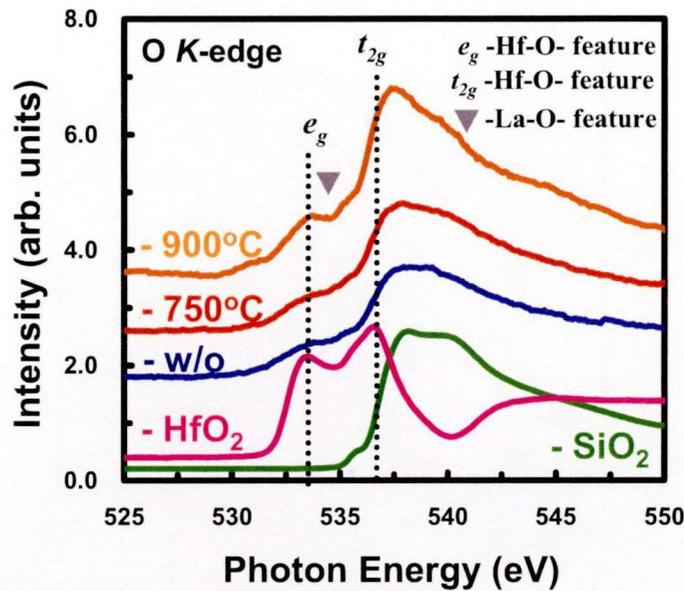


図 6.11 TiN/HfLaSiO 試料から得られた O K-edge スペクトルの熱処理による変化。

(2) HfLaSiO 薄膜試料の NEXAFS 分析

Hf と La の組成比の異なる HfLaSiO 薄膜試料 (Hf:La=1:0, 3:1, 1:1) について、表面からの NEXAFS 分析を行った。得られた O K-edge スペクトルを図 6.12 に示す。HfSiO 薄膜 (Hf:La=1:0) の O K-edge スペクトルに対して、La を添加した HfLaSiO 薄膜試料 (Hf:La=3:1, 1:1) の O K-edge スペクトルは低エネルギー側へシフトしていた。5.3 節において、HfO₂ 膜へ La を添加した際 (HfLaO の形成) の O K-edge スペクトルの変化を調べた結果、HfLaO の場合は La の添加による低エネルギー側へのシフトは認められなかった (図 5.14 参照)。この違いから、HfSiO へ La を添加することによって Hf 原子周りの構造が変化することが分かり、HfSiO と HfO₂ では La を添加することで起きる構造変化が大きく異なることが示唆される。

HfLaSiO と HfLaO において、La 添加による構造変化が異なる原因については、以下に示す各々の high-*k* 材料構成元素の化学的な性質が関係すると考えられる。

- i) Hf や Zr: 熱処理などによって HfO₂ や ZrO₂ として結晶化し、複合酸化物を形成するよりはむしろ相分離しやすい元素 (phase separator)
- ii) La や Y: 熱処理などによって La₂O₃ や Y₂O₃ として結晶化するよりはむしろ SiO₂ などと反応してシリケート化しやすい元素 (silicate former)
- iii) Si や Al: 熱処理などによる結晶化は起こしにくく、アモルファス構造を維持し易い元素 (amorphousizer)

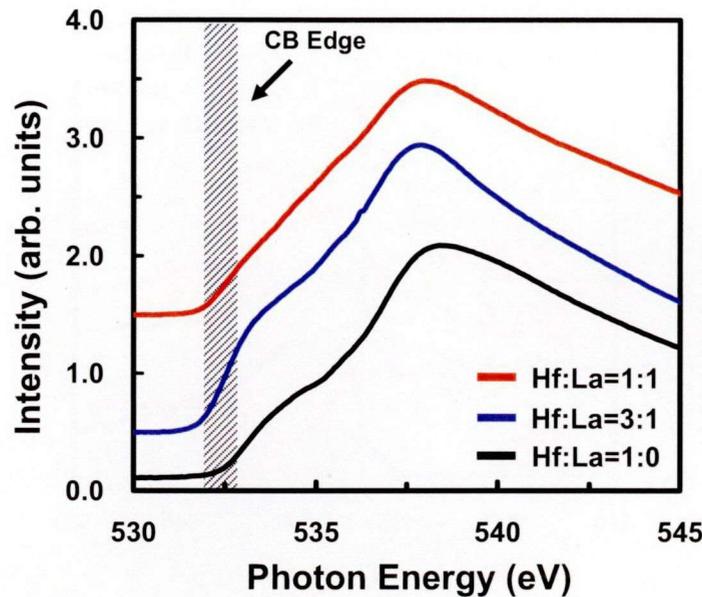


図 6.12 組成比の異なる HfLaSiO 薄膜から得られた O K-edge スペクトル; Hf:La=1:1, 3:1, 1:0.

上述した化学的性質を考慮すると、HfLaSiO 膜の高温熱処理時の構造変化としては、La (-La-O-) と Si (-Si-O-) の反応によるシリケート形成の進行と -O-Hf-O-La(Si)-O- 結合から -O-Hf-O-Hf(Si)-O- 結合への変化による相分離の進行が起きると考えられる。この構造変化が HfLaSiO 膜中における原子移動のトリガーとなり、La の TiN/HfLaSiO 界面側への移動を引き起こすと考えられる。なお、この構造変化は Si の有無に依存するため、HfLaO 膜では顕在化しないものと考えられる。

6.2.6 原子移動を伴った TiN/HfLaSiO ゲートスタックの構造変化

バックサイド XPS 分析およびバックサイド NEXAFS 分析から得られた結果を基に、TiN/HfLaSiO ゲートスタック構造の熱処理による構造変化を模式図として図 6.13 に示す。バックサイド XPS 分析から、TiN/HfLaSiO 界面では、比較的低温の熱処理である 600°C の段階で酸化反応（酸素の移動）が進行して TiON 層が形成され、それより高温の熱処理によって TiON 層の薄膜化（酸素の引き抜き）が起きることが分かった。また、HfLaSiO/Si 界面では、750°C の熱処理までは界面層 (SiO₂) は安定を保っているが、850°C の熱処理を超えると EOT の増加に繋がる界面層の成長（ゲートスタック構造中もしくは熱処理雰囲気中の微量酸素の移動）が起きることが分かった。また、バックサイド NEXAFS 分析から、HfLaSiO 膜の化学構造は熱処理温度の増加に従ってランタンシリケート成分の形成進行（ランタンやシリコンの移動）と HfO₂ 成分相分離進行（ハフニウムの移動）が起き、その結果 HfLaSiO 膜は熱処理によって深さ方向に組成が変化すると推察される。

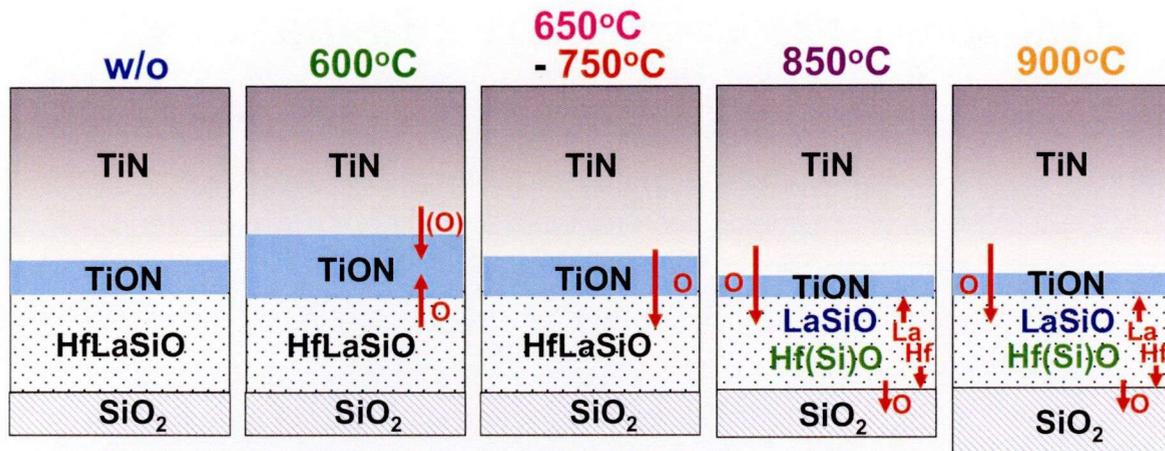


図 6.13 TiN/HfLaSiO/Si ゲートスタックの熱処理による構造変化に関するモデル図; TiON/HfLaSiO/SiO₂ 全体の膜厚は XPS 分析の検出深さから 10 nm 以内と判断できる, TiON 層と SiO₂ 層の厚みに関する相対的な変化はバックサイド XPS 分析から推定される, 図中の矢印は原子の移動方向を表す.

以下、上述した構造変化から電気特性の変化の原因を考察した結果を述べる。

(1) 850°C 以上の高温熱処理による EOT の増加

・・・バックサイド XPS 分析で示された high-*k*/Si 界面における界面層の成長が主原因と考えられる。

(2) 650°C の低温熱処理による実効仕事関数の負方向シフト

・・・high-*k*/界面層におけるダイポール形成が実効仕事関数変化の主原因と考えられる。

(3) 900°C の高温熱処理による実効仕事関数の正方向シフト

・・・TiN/high-*k* 膜界面においては本来正方向への変化を示す TiON 層がむしろ減少する方向で示されたため TiN/high-*k* 界面の状態変化が主な原因とは考えがたい。そのため、ダイポールの解消が実効仕事関数変化の主原因と考えられる。このダイポール解消の主原因は、HfLaSiO 膜中の原子オーダーでの構造変化 (HfO の相分離進行と LaSiO のシリケート化進行) を伴う La の上部側への移動と推察される。

6.3 TiN/HfLaSiO ゲートスタックの構造最適化における分析技術の役割

本章では、次世代ゲートスタック構造として有力とされるメタルゲート電極と high- k ゲート絶縁膜を組み合わせた TiN/HfLaSiO ゲートスタックについて、バックサイド XPS およびバックサイド NEXAFS 分析を用いて構造、界面状態、電子状態を解析した。TiN/HfLaSiO ゲートスタックでは、850°C 以上の熱処理によって HfLaSiO/Si の界面層が成長し、EOT の増加に繋がること明らかになった。また、650°C の低温熱処理による実効仕事関数の負方向シフトの主な原因は、TiN/high- k 界面の状態変化ではなく、HfLaSiO/界面層の界面で形成されるダイポールにあると推察された。さらに、900°C の熱処理による実効仕事関数の正方向シフトの主な原因は、HfLaSiO 膜の原子オーダーでの構造変化 (HfO の相分離進行と LaSiO のシリケート化進行) に起因する HfLaSiO/界面層でのダイポールの解消と推察された。これらの結果から、TiN/HfLaSiO ゲートスタックでは、熱処理に伴い構造、界面状態、電子状態が複雑に変化する。今後、メタルゲート電極/high- k ゲート絶縁膜スタック構造の実用化を進めるためには、熱処理による複雑な構造変化を考慮した構造最適化が必要とされる。構造最適化を達成するためには、構造、界面状態、電子状態についての詳細な解析は不可欠であり、分析技術が果たす役割も大きくなる。特に、メタルゲート電極/high- k ゲート絶縁膜スタック構造では、極薄膜が多層構造を形成しているため、各薄膜の構造だけでなく各界面の状態についても詳細に解析することが求められ、さらに電子状態に踏み込んだ高度な解析も求められる。そのため、本章で有効性を示した試料加工を併用した分析技術 (バックサイド分析)、計算科学を利用した解析技術 (XPS ピークシフトによる界面ダイポール評価)、放射光を利用した分析技術などあらゆる分析技術を駆使して、ゲートスタック構造を詳細に解析することが分析技術の役割であり、大いなる課題とも言える。

参考文献

- [1] C. Hobbs, L. Fonseca, V. Dhondapani, S. Samavedam, B. Taylor, J. Grant, L. Dip, D. Triyoso, R. Hegde, D. Gilmer, R. Garcia, D. Roan, L. Lovejoy, R. Rai, L. Hebert, H. Tseng, B. White, and P. Tobin, *VLSI Tech. Dig.*, (2003) 9.
- [2] K. Shiraishi, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyo, H. Kitajima, and T. Arikado, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (2004)1413.
- [3] E. Cartier, F. R. McFeely, V. Narayanan, P. Jamison, B. P. Linder, M. Copel, V. K. Paruchuri, V. S. Basker, R. Haight, D. Lim, R. Carruthers, T. Shaw, M. Steen, J. Sleight, J. Rubino, H. Deligianni, S. Guha, R. Jammy, and G. Shahidi, *VLSI Tech. Dig.*, (2005) 230.
- [4] V. Narayanan, V. K. Paruchuri, N. A. Bojarczuk, B. P. Linder, B. Doris, Y. H. Kim, S. Zafar, J. Stathis, S. Brown, J. Arnold, M. Copel, M. Steen, E. Cartier, A. Callegari, P. Jamison, J. -P. Locquet, D. L. Lacey, Y. Wang, P. E. Baston, P. Ronsheim, R. Jammy, M. P. Chudzik, M. Jeong, S. Guha, G. Shahidi, and T. C. Chen, *VLSI Tech Dig.*, (2006) 178.
- [5] H. N. Alshareef, H. R. Harris, H. C. Wen, C. S. Park, C. Huffman, K. Choi, H. F. Luan, P. Majhi, B. H. Lee, R. Jammy, D. J. Lichtenwalner, J. S. Jur, and A. I. Kingon, *VLSI Tech Dig.*, (2006) 7.
- [6] X. P. Wang, C. Shen, M. F. Li, H. Y. Yu, Y. Sun, Y. P. Feng, A. Lim, H. W. Sik, A. Chin, Y. C. Yeo, P. Lo, and D. L. Kwong, *VLSI Tech. Dig.*, (2006) 12.
- [7] M. Kadoshima, A. Ogawa, H. Ota, K. Iwamoto, M. Takahashi, N. Mise, S. Migita, M. Ikeda, H. Satake, T. Nabatame, and A. Toriumi, *J. Appl. Phys.*, **99** (2006) 054506.
- [8] Y. Yamamoto, K. Kita, K. Kyuno, and A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 032903.
- [9] R. J. Carter, W. Sai, E. Young, M. Caymax, J. W. Maes, P. J. Chen, A. Delabie, C. Zhao, S. DeGendt, and M. Heyns, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **745** (2003) 35.
- [10] T. Kawahara, K. Torii, S. Fukuda, T. Maeda, A. Horiuchi, H. Ito, A. Muto, Y. Kato, and H. Kitajima, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **745** (2003) 155.
- [11] E. Cartier, M. Steen, B. P. Linder, T. Ando, R Iijima, M. Frank, J. S. Newbury, Y. H. Kim., F. R. McFeely, M. Copel, R Haight, C. Choi, A Callegari, V. K. Paruchuri, and V. Narayanan, *VLSI Tech. Dig.*, (2009) 42.
- [12] H. Arimura, Y. Oku, M. Saeki, N. Kitano, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe, *J. Appl. Phys.*, **107** (2010) 034104.
- [13] T. Yamamoto, T. Miyamamoto, K. Matsuda, S. Ogawa, F. Takeno, T. Sugimoto, N. Fujiyama, K. Hosaka, and T. Aoyama, *Extended Abstract of IWDTF-06*, (2006) 113.
- [14] J. Stohr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Science, Vol. **25**, Springer, New York, (1992).
- [15] J. Chen, *Sur. Sci. Reports*, **30** (1997) 1.
- [16] G. Lucovsky, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2006) 311.
- [17] S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, M. Niwa, K. Usuda, and N. Hirashita, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **137-140** (2004) 141.
- [18] T. Yamamoto, S. Ogawa, M. Kunisu, J. Tsuji, K. Kita, M. Saeki, Y. Oku, H. Arimura, N. Kitano, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **11** (2011) 2823.

- [19] H. Watanabe, S. Horie, T. Minami, N. Kitano, M. Kosuda, T. Shimura, and K. Yasutake, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) 1910.
- [20] H. Arimura, N. Kitano, Y. Naitou, Y. Oku, T. Minami, M. Kosuda, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 212902.
- [21] S. Nakai, M. Ohashi, T. Mitsuishi, H. Maezawa, H. Oizumi, and T. Fujikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55** (1986) 2436.
- [22] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, (1979).
- [23] T. Yamamoto, H. Seki, J. Tsuji, S. Ogawa, N. Sugiyama, and K. Kita, *Extended Abstract of IWDTF-08*, (2008) 27.
- [24] G. Lucovsky, C. C. Fulton, Y. Zhang, Y. Zhou, J. Luming, L. F. Edge, J. L. Whitten, R. J. Nemanich, H. Ade, D. G. Schlom, V. V. Afanasev, A. Stesmans, S. Zollner, D. Triyoso, and B. R. Rogers, *IEEE Trans. Dev. Mat. Reliabil.*, **5** (2005) 84.

第7章 総括

半導体デバイスの性能向上のために、次世代ゲートスタック構造の実現が必要とされ、新材料や新構造の研究・開発が進められている。中でも MOS デバイスの基本構成要素であるゲート絶縁膜への高誘電率材料 (high- k 材料) の導入は非常に重要であり、高誘電率ゲート絶縁膜 (high- k ゲート絶縁膜) の構造や界面状態に関する詳細な解析が必要とされている。そのためには、分析技術の有用性の検証に始まり、測定および解析技術の進化が求められ、さらには新規分析技術の開発も求められる。そこで本研究では、分析技術の研究・開発 (既存技術の有用性の検証、既存技術の高度化、新規技術の開発) を行い、さらに開発した技術を用いて high- k ゲート絶縁膜の構造・界面状態を詳細に調べた。

第1章では、本研究の背景として、半導体デバイスにおける MOS デバイスの位置づけに始まり、先端 MOS デバイスの研究・開発課題、特に high- k ゲート絶縁膜の研究・開発課題を前半で示し、半導体デバイス開発における分析技術の役割と重要性、そして high- k ゲート絶縁膜を評価する上での課題を後半で示した。その上で、本研究の目的と本論文の構成を述べた。

第2章では、代表的な high- k ゲート絶縁膜である HfO_2 膜の構造と界面状態に関する特徴を明らかにするとともに、本系における分析技術適用指針を示すことを目指した。そのために、初期表面状態の異なる Si 基板に原子層堆積 (Atomic Layer Deposition: ALD) 法で作製した極薄 HfO_2 膜について、主要な分析技術である透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM)、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)、フーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR) の全反射法 (Attenuated Total Reflectance: ATR、以下 FT-IR ATR)、ダイナミック二次イオン質量分析法 (Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry: D-SIMS) を用いて構造や界面状態を調べた。その結果、熱処理プロセスにおいて、 HfO_2 膜は結晶化が進行し易く、界面層の増加が起き易いことが分かった。また、ALD 法では Si 表面の -OH 基が重要な役目を果たすことを明らかにした。さらに、TEM や XPS だけでなく、FT-IR ATR や D-SIMS もまた high- k ゲート絶縁膜の解析に有用であることを確認した。

第3章では、 HfO_2 膜の熱処理プロセスに対する安定性向上を主な目的として開発された窒化ハフニウムシリケート膜 (HfSiON 膜) の構造と界面状態を明らかにするとともに、 HfSiON 膜中の窒素の深さ方向濃度分布を正確に取得する分析技術の開発を目指した。前半では、 HfSiON 膜の窒化処理および熱処理に伴う構造変化を高分解能ラザフォード後方散乱分析法 (High Resolution Rutherford Backscattering Spectrometry: HR-RBS)、FT-IR ATR、XPS、D-SIMS を用いて調べた。その結果、 HfSiON 膜の熱処理安定性向上

は-Hf_x-N-Si_y-結合の形成による構成元素の拡散抑制が主要因であることが分かった。また、HfSiON/SiON 構造において、窒素結合種は SiON 膜中よりも HfSiON 膜中の方が不安定であることを明らかにした。後半では、産業界での利用を視野に入れた確度 (accuracy) とスループットに優れる深さ方向の窒素濃度分布評価法として D-SIMS 分析技術開発に取り組んだ。その結果、検出二次イオンの強度補正 (CsN⁺/CsO⁺補正) を行うことにより、最大 15%までは窒素濃度を定量可能とする規格化法を開発した。

第 4 章では、将来の high-*k* 材料の候補である希土類酸化物の特徴を明らかにするとともに、希土類元素をゲート絶縁膜へ導入する際の指針を得ることを目指した。前半では、希土類酸化物膜の特徴である界面反応の希土類元素種依存性に着目し、成膜プロセスおよび熱処理プロセスに伴う構造変化を XPS、D-SIMS、FT-IR ATR を用いて調べた。その結果、希土類酸化物膜の界面反応は、イオン半径が大きい軽希土類であるランタン (La) の方が、イオン半径が小さい重希土類であるイットリウム (Y) よりも速やかであることを明らかにした。後半では、界面への酸窒化膜挿入とアルミネート化 (YAIO 膜) の併用により、Y では界面反応がある程度抑制可能であることを明らかにした。これらの結果から、希土類元素をゲート絶縁膜へ導入する際の指針として、La などの軽希土類では膜全体のシリケート化、Y などの重希土類では酸窒化膜挿入やアルミネート化が現実的であることを示した。

第 5 章では、Hf 系酸化膜のさらなる高機能化のために開発された La 添加 HfO₂ 膜 (HfLaO 膜) の構造や界面状態の特徴を明らかにするとともに、HfLaO 膜の物性を詳細に解明できる分析技術の開発を目指した。前半では、組成比を変えた HfLaO 膜の構造について、X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) を用いて調べた結果、HfO₂ 膜に添加された La は Hf と置換し、結合距離が拡張した構造へと変化することを明らかにした。また、熱処理による界面反応について FT-IR ATR を用いて調べた結果、界面反応によるシリケート形成は-La-O-La-結合量に相関を持つことを明らかにした。後半では、HfLaO 膜の電子状態解析に関する新技術として、吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure: NEXAFS) の適用を検討した。その結果、極薄膜でも電子状態解析が十分に可能なスペクトル取得に成功し、HfLaO 膜の伝導帯下端が Hf 5*d* と O 2*p* の混成軌道で形成されていることを明らかにした。さらに、XPS 分析で得られるピークシフトを用いたダイポール評価を高度化するために、理論計算との比較による包括的理解に取り組み、HfLaO 膜の La/Hf 組成比と XPS ピークシフトとの関係を明らかにした。この結果から、ダイポール評価に関する指針として、XPS ピークシフトと La/Hf 組成比の関係を確認し、その上で電気特性評価結果と較べることでダイポールの寄与を判断できることを示した。

第 6 章では、TiN 電極/La 添加ハフニウムシリケート膜 (HfLaSiO 膜) から構成される次世代ゲートスタック構造について、熱処理による構造と界面状態の変化を明らかにすることを目指した。そのために、試料加工を併用したバックサイド XPS 分析を用い

て界面状態を調べた結果、TiN/HfLaSiO 界面における TiON 層の増減や HfLaSiO/Si 界面における界面層の増加について、熱処理温度との関係を明らかにした。また、本ゲートスタック構造における電気特性の変化に関して、第 5 章にて取り組んだ XPS ピークシフトの包括的な理解を踏まえて解析した結果、実効仕事関数の変化は HfLaSiO/界面層に生じるダイポールが支配的であることを明らかにした。さらに、第 5 章にて開発した NEXAFS をバックサイド分析へ応用した結果、HfLaSiO 膜が高温熱処理によって局所的に相分離して-Hf-O-Hf-結合が生成することを明らかにし、この構造変化が電気特性変化を招く主要因であり、かつ、この構造変化は high-*k* ゲート絶縁膜の化学的性質に大きく依存する本質的な現象であることを述べた。

先端半導体デバイスへの high-*k* ゲート絶縁膜導入は産業界で既に始められており、今後、高機能化がさらに進められていくと期待される。しかしながら、high-*k* ゲート絶縁膜の物性に関する理解はまだ充分でない。高機能化を進めていくためには、本研究で明らかにした high-*k* ゲート絶縁膜の「化学的性質」に起因する「構造変化」や「電気的特性変化」への影響を理解することが重要である。また、本研究を通して研究・開発を進めた「D-SIMS による HfSiON 膜中の窒素濃度分布分析法」、「物理分析と計算化学を組み合わせた XPS ピークシフトの解析」、「NEXAFS による電子状態解析およびそのバックサイド分析への応用」などは（表 7.1 参照）、これからの半導体デバイスを始めとした産業界の発展を支える分析技術になると期待される。

表 7.1 高誘電率ゲート絶縁膜の詳細な解析のために行った分析技術の研究・開発

分析手法	研究・開発	備考
D-SIMS	極薄高誘電率ゲート絶縁膜の分析に関する有用性確認	第 2 章
	高濃度窒素の分析法確立	第 3 章
FT-IR	極薄高誘電率ゲート絶縁膜の分析に関する有用性確認	第 2 章
XPS	ピークシフトを用いたダイポール解析法の確立	第 5 章
NEXAFS	極薄高誘電率ゲート絶縁膜の分析に関する有用性確認	第 5 章
	バックサイド NEXAFS 分析法の確立	第 6 章

謝辞

本研究を進めるにあたり、その機会を与えていただき、懇切なるご指導ならびにご鞭撻を受け賜りました大阪大学大学院工学研究科 先端生命工学専攻 渡部平司教授に深甚なる謝意を表します。また、本論文をまとめるにあたって有益なるご指導を受け賜りました大阪大学大学院工学研究科 先端生命工学専攻 伊東一良教授、高井義造教授に心より謝意を表します。

本研究を進めるにあたり、有益なご助言ならびにご議論をいただきました大阪大学大学院工学研究科 先端生命工学専攻 志村考巧准教授、細井卓治助教に心より厚く御礼申し上げます。また、本研究を進めるにあたり有益なるご議論をいただきました大阪大学大学院工学研究科 先端生命工学専攻 渡部研究室 安藤崇志博士、朽木克博博士、有村拓晃博士、北野尚武様ならびにその他の研究室の皆様にご御礼申し上げます。さらに、事務的な面でご支援を頂きました須賀真理子様にご感謝いたします。

本研究は、筆者が株式会社東レリサーチセンターにて分析技術開発の一環として行ってきた研究成果をまとめたものでありますが、分析試料の多くは共同研究者の皆様にご提供いただきました。本研究の第2章ならびに第4章を進めるにあたって試料をご提供いただき、分析結果に関して有益なるご議論をいただきました富士通セミコンダクター株式会社 杉田義博博士に心より厚く御礼申し上げます。本研究の第4章を進めるにあたって試料のご提供にご協力いただきました旧日本酸素株式会社 小林一三博士に心より厚く御礼申し上げます。本研究の第5章を進めるにあたって試料をご提供いただき、分析結果に関して有益なるご議論をいただきました東京大学 喜多浩之准教授に心より厚く御礼申し上げます。本研究の第5章第4節を進めるにあたって理論計算をご担当いただき、有益なるご議論をいただきましたアドバンスソフト株式会社 田上勝規博士、宇田毅博士に心より厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、株式会社東レリサーチセンターにて、その機会を与えていただきました前研究部門長 石田英之博士(現大阪大学)、現研究部門長 長澤佳克博士、現形態科学研究部長 橋本秀樹様、現表面科学研究部長 加連明也様、現表面解析研究部長 中川善嗣様に心より厚く御礼申し上げます。また、分析技術開発を共に進めてまいりました D-SIMS 担当の宮本隆志様、藤山紀之様、XPS 担当の小川慎吾様、宮田洋明様、XAFS 担当の辻淳一博士、国須正洋博士、藤田学様、FT-IR 担当の関洋文様、RBS 担当の井上憲介様、TEM 担当の杉山直之様ならびにご協力いただきました ESCA グループ、SIMS グループ、SEM グループを始めとした皆様にご心より感謝いたします。

最後に、本研究を進めるにあたり、研究開始初期より FT-IR 分析をご担当いただくとともに、公私に渡り常に献身的に支えていただきました妻 由貴子に心より深く感謝いたします。また、精神的に支えていただきました息子 煌太と母 清子、そして亡き父 裕に深く感謝いたします。

研究業績

●本研究に関する主たる原著論文●

- [1] T. Yamamoto, N. Morita, N. Sugiyama, A. Karen, and K. Okuno, "Characterization of high- k gate dielectric film using SIMS", *Applied Surface Science*, **203-205** (2003) 516.
- [2] T. Yamamoto, Y. Izumi, N. Sugiyama, H. Hashimoto, and Y. Sugita, "Characterization of HfO₂ films prepared on various surfaces for gate dielectrics", *IEICE Transactions on Electronics*, **E87-C** (2004) 17.
- [3] T. Yamamoto, T. Miyamoto, and A. Karen, "Quantification of nitrogen profiles in HfSiON films for gate dielectrics", *Applied Surface Science*, **231-232** (2004) 561.
- [4] T. Yamamoto, Y. Izumi, H. Hashimoto, M. Oosawa, and Y. Sugita, "Structural changes of Y₂O₃ and La₂O₃ films by heat treatment", *Japanese Journal of Applied Physics*, **45** (2006) 6196.
- [5] T. Yamamoto, S. Ogawa, M. Kunisu, J. Tsuji, K. Kita, M. Saeki, Y. Oku, H. Arimura, N. Kitano, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe, "Electronic structure characterization of La incorporated Hf-based high- k gate dielectrics by NEXAFS", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **11** (2011) 2823.
- [6] T. Yamamoto, S. Ogawa, H. Arimura, M. Saeki, N. Kitano, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe, "Impact of thermally-induced structural changes on the electrical properties of TiN/HfLaSiO gate stacks", *Japanese Journal of Applied Physics*, **50** (2011) 10PA02.
- [7] T. Yamamoto, S. Ogawa, J. Tsuji, K. Kita, K. Tagami, T. Uda, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe, "Comprehensive study of XPS peak shift on La incorporated Hf oxide for gate dielectrics", *Japanese Journal of Applied Physics*, (accepted).

●国際会議における発表●

- [1] T. Yamamoto, N. Morita, N. Sugiyama, A. Karen, and K. Okuno, "Characterization of high- k gate dielectric film using SIMS", 13th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry and Related Topics (SIMS13), (2001) 169. (poster presentation)
- [2] T. Yamamoto, T. Miyamoto, and A. Karen, "Quantification of nitrogen profiles in HfSiON films for gate dielectrics", 14th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry and Related Topics (SIMS14), (2003) 120. (poster presentation)
- [3] T. Yamamoto, Y. Izumi, H. Hashimoto, M. Oosawa, and Y. Sugita, "Structure change of Y₂O₃ and La₂O₃ films by heat treatment", 2004 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices (IWDTF-04), (2004) 115. (poster presentation)

- [4] T. Yamamoto, Y. Izumi, T. Miyamoto, H. Seki, H. Hashimoto, M. Inoue, M. Oosawa, S. Hasaka, Y. Sugita, and K. Ikeda, "Thermal Stability of the Yttrium Aluminate films and the suppression of its structural change and electrical properties degradation", 2005 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2005), (2005) 492. (poster presentation)
- [5] T. Yamamoto, H. Seki, J. Tsuji, S. Ogawa, N. Sugiyama, and K. Kita, "La concentration dependence of chemical state and interface reaction in $\text{Hf}_x\text{La}_y\text{O}_z$ / SiO_2 / Si substrate stack.", 2008 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices (IWDTF-08), (2008) 27. (poster presentation)
- [6] T. Yamamoto, S. Ogawa, H. Arimura, M. Saeki, N. Kitano, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe, "Impact of thermally induced structural changes on the electrical properties of TiN/HfLaSiO gate stacks", 2011 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices (IWDTF-11), (2011) 39. (poster presentation)

