Osaka University Knowledge Archive

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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【74】

氏　　名	山　元　隆　志（やま もと たか し）
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学 位 記 番 号	第　２５４６５　号
学位授与年月日	平成24年３月22日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科生命先端工学専攻
学 位 論 文 名	**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)
論 文 審 査 委 員	（主査） 教　授　渡部　平司 （副査） 教　授　金谷　茂則　　教　授　福住　俊一　　教　授　宮田　幹二 教　授　菊地　和也　　教　授　伊東　　忍　　教　授　高井　義造 教　授　伊東　一良　　教　授　兼松　泰男

論 文 内 容 の 要 旨

半導体デバイス性能向上のためには、金属ゲート電極／高誘電率ゲート絶縁膜のスタック構造を有する次世代ゲートスタック構造の実現が必要とされ、ゲート絶縁膜への高誘電率材料（high-*k*材料）の導入が重要な課題とされている。そのために、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求められており、同時に構造や界面状態を詳細に解析できる分析技術の開発も求められている。そこで本研究では、分析技術の研究・開発を行い、開発した技術を用いて高誘電率ゲート絶縁膜の構造・界面状態の解明を行った。第1章では、これらの背景と研究目的を述べた。第2章では、高誘電率ゲート絶縁膜であるHfO_2膜は、熱処理プロセスで結晶化し易く、界面層が増加し易いことを明らかにした。また、原子層堆積法により成膜する際、Si初期表面の-OH基が重要な役目を果たすことを明らかにした。第3章では、HfO_2膜の熱安定性向上のために開発された窒化ハフニウムシリケート膜（HfSiON膜）は、-Hf-N-Si-結合の形成が安定性向上の主要因であることを明らかにした。また、HfSiON膜中の深さ方向窒素濃度分布を得るダイナミック二次イオン質量分析法(D-SIMS)分析技術の開発に取り組み、二次イオン強度補正最適化（CsN^+/CsO^-補正）で、最大15%までの窒素定量を可能とした。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界面反応性に関する元素種依存性を調べた。その結果、イオン半径の大きい軽希土類であるランタン(La)の方が、イオン半径の小さい重希土類であるイットリウム(Y)よりも界面反応性が高いことを明らかにした。また、界面への酸窒化膜挿入とアルミネート化（YAlO膜）の併用により界面反応の抑制を試み、イットリウム系酸化物ではある程度を反応抑制できることを明らかにした。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ランタン添加HfO_2膜（HfLaO膜）を詳細に解析するための分析技術開発を行った。電子状態解析の新技術として吸収端近傍X線吸収微細構造(NEXAFS)の適用を検討し、極薄膜でも電子状態解析が充分に可能であることを示し、HfLaO膜の伝導帯下端がHf 5*d*-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。また、X線光電子分光法(XPS)のピークシフトに関して理論計算との比較による包括的理解に取り組み、La/Hf組成比の増加によるXPSピークシフトを確認し、界面ダイポール判定する上での指針を示した。第6章では、TiN電極/ランタン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、電気特性変化と構造変化の関係を調べた。電気特性変化に関して、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、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ることを明らかにした。さらに、これらの構造変化は高誘電率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。第7章では、以上の結果をまとめて総括とした。

論文審査の結果の要旨

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、半導体デバイスの性能向上が求められている。半導体デバイスの性能向上は、主に金属－酸化物－半導体電界効果型トランジスタ（MOSFET）の微細化により達成されてきた。しかしながら、従来の SiO_2 ゲート絶縁膜が薄膜化限界を迎えたため、新規ゲート絶縁膜として高誘電率（high-*k*）ゲート絶縁膜の導入が必要となり、研究・開発が進められた結果、実用化が始められている。high-*k* ゲート絶縁膜の研究・開発において、初期段階では材料の選定が行われ、実用化段階では高機能化による閾値電圧などの電気特性制御が行われている。それぞれの段階で、high-*k* ゲート絶縁膜の構造や界面状態に関する詳細な理解が必要とされ、同時に構造や界面状態に関する詳細な解析技術の開発も求められてきた。そこで本論文では、high-*k* ゲート絶縁膜に関する分析技術の研究・開発を行い、開発した技術を用いて高誘電率ゲート絶縁膜の構造・界面状態の詳細を解明し、high-*k* ゲート絶縁膜の高機能化を図る上での指針を示している。

第 1 章では、前半で high-*k* ゲート絶縁膜導入の必要性および課題を述べ、後半で半導体デバイスにおける分析技術の役割と high-*k* ゲート絶縁膜を分析する上での分析技術の課題を述べている。第 2 章では、high-*k* ゲート絶縁膜の最有力候補である HfO_2 膜に焦点を絞り、成膜時や熱処理時の構造および界面状態の変化を検討している。その結果、HfO_2 膜は熱処理プロセスで結晶化し易く、界面層が増加し易いことを明らかにしている。また、原子層堆積法により成膜する際、Si 初期表面の-OH 基が重要な役目を果たすことを明らかにしている。第 3 章では、HfO_2 膜の熱安定性向上のために開発された窒化ハフニウムシリケート膜（HfSiON 膜）について、熱安定性向上の主要因が-Hf-N-Si-結合の形成であることを明らかにしている。また、HfSiON 膜中の深さ方向窒素濃度分布を得るダイナミック二次イオン質量分析法(D-SIMS)分析技術の開発に成功し、二次イオン強度補正最適化（CsN^+/CsO^+補正）によって、最大 15%までの窒素定量を可能としている。第 4 章では、将来の high-*k* 材料の候補である希土類酸化物について、界面反応の元素種依存性を検討している。その結果、イオン半径の大きい軽希土類であるランタン(La)の方が、イオン半径の小さい重希土類であるイットリウム(Y)よりも界面反応性が高いことを明らかにしている。また、界面への酸窒化膜挿入とアルミネート化（YAIO 膜）の併用により界面反応の抑制を試み、イットリウム系酸化物ではある程度の反応抑制を期待できることを明らかにしている。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ランタン添加 HfO_2 膜（HfLaO 膜）に着目し、新規分析技術の開発を進めている。X 線光電子分光法(XPS)のピークシフトに関して理論計算との比較による包括的理解に取り組み、La/Hf 組成比の増加による XPS ピークシフトを確認し、界面ダイポール判定する上での指針を示している。さらに、電子状態解析の新技術として吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)の適用に成功し、極薄膜でも電子状態解析が充分に可能であることを示した上で、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ている。続く第 6 章では、TiN 電極/ランタン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、電気特性変化と構造変化の関係を調べている。電気特性変化に関して、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ている。また、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ることを明らかにしている。さらに、これらの構造変化は 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示した。第 7 章では、以上の結果をまとめて総括としている。

以上のように、本論文は high-*k* ゲート絶縁膜の構造および界面状態の評価において、既存分析技術の高度化として「D-SIMS による HfSiON 膜中の窒素濃度分布分析技術開発」や「XPS ピークシフトの解析による界面ダイポール評価技術」を確立した上で、新規分析技術である「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」の開発に成功している。さらに、ここで挙げた分析技術を適用することにより、high-*k* ゲート絶縁膜の高機能化を実現するための鍵となる構造および界面状態の詳細を明らかにしている。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。