

高温熱処理による HfSiON ゲート絶縁膜結晶化の窒素濃度依存性

Nitrogen concentration dependence of structural changes in high-temperature annealed high-*k* gate dielectric HfSiON films

山崎 英之^a、佐竹 秀喜^b、木村 滋^c

Hideyuki Yamazaki^a, Hideki Satake^b, Shigeru, Kimura^c

^a (株) 東芝 LSI 基盤技術ラボラトリー、^b 半導体 MIRAI プロジェクト-ASET

^c (財) 高輝度光科学研究センター

^aAdvanced LSI Technology Laboratory Toshiba Corporation, ^bMIRAI Project-ASET, ^cJASRI

高温熱処理後の窒素添加ハフニウムシリケート (HfSiON) 膜について、膜構造の窒素濃度依存性を評価するため、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 で X 線回折実験を行った。Si 基板表面に成膜した窒素添加ハフニウムシリケート (HfSiON) 膜を窒素雰囲気 1000°C、30 秒の熱処理を行うと、膜中の窒素濃度が 5 at. % の試料は結晶化が起り、斜方晶系の HfO₂ 相が生じることがわかった。窒素濃度が 30 at. % の試料では、結晶化は抑制されているが、斜方晶系の HfO₂ 相が生じ始めていることがわかった。

The dependence of nitrogen concentration on structural changes in high-temperature annealed HfSiON films has been investigated using x-ray diffraction technique with synchrotron radiation. The HfSiON films were deposited by reactive sputtering on Si wafers, and nitrogen concentrations in the films were on the order of 5 at. % and 30 at. %. Some samples were annealed at 1000 °C in N₂ ambient for 30 s. Annealing of 5 at. % N content films causes crystallization with orthorhombic HfO₂ phase. It was also found that annealed films with N content of 30 at. % remain amorphous even after annealing; however, the film structure is beginning to be orthorhombic HfO₂ phase.

背景と研究目的

Si LSI に使用されるトランジスタは、高性能化および低消費電力化を志向して、急速に微細化が進んでいる。微細化が急速に進行する Si LSI において、寸法が最も小さいものがゲート絶縁膜であり、今後、サブナノメートルスケールの超薄膜が要求されている。ゲ

ート絶縁膜のサブナノメートル世代において、これまで 30 年以上にわたって使用されてきたシリコン酸化膜では、リーク電流の急激な上昇と容量の確保が両立できなくなるため、従来の技術の延長では適用不可と考えられている。このため、これらの膜に替わる高誘電率を有する新ゲート絶縁膜 (high-*k* 膜) が広

く開発されている。しかし、現時点において、**high-*k*** 膜は i)耐熱性が低い、ii)膜中のトラップが多く、トランジスタのしきい値異常を誘発する、iii)トランジスタの移動度が低いなどの深刻な問題を抱えている。特に、**high-*k*** 膜を形成した後に行うソース・ドレインの不純物活性化を目的とする熱処理工程において、非晶質状態の **high-*k*** 膜が部分的に結晶化することによる膜の信頼性劣化が実験的に確認されている。このため、結晶化抑制のガイドライン設計が必須になっている。しかし、結晶化が起きているか否かの判定を実験室系の測定装置で行うことは、結晶相の存在が微量であることが考えられるため、きわめて不確定性が大きい。

本研究の目的は、高温熱処理後の窒素添加ハフニウムシリケート (HfSiON) 薄膜について、結晶構造の窒素濃度依存性を明らかにすることである。HfSiON 薄膜は、世界中で数多く検討されている **high-*k*** ゲート絶縁膜材料の中で、第一世代 **high-*k*** 材料の最有力候補のひとつである。SPRING-8 BL02B2 の優れた測定系を利用して、結晶化抑制ガイドライン設計の指針を明確にする。

実験

測定試料は、Si 基板表面に成膜した HfSiON 膜であり、高温熱処理前後のものを用意した。膜厚は 5 nm で、膜中の窒素濃度は 5 at.%と 30 at.%の 2 種類であった。高温熱処理は 1000℃、30 秒で行った。X 線回折実験は BL02B2 ビームラインで行った。入射 X 線波長は 1.3Å であった。

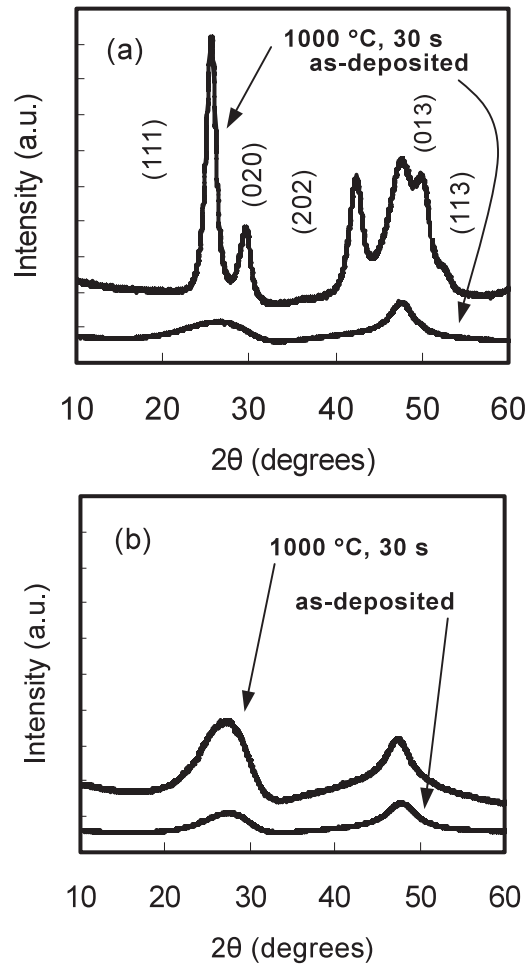


Fig. 1 XRD spectra of as-deposited and annealed HfSiON films with N content of (a) 5 at. % and (b) 30 at. %.

測定結果、および考察

高温熱処理前後の HfSiON 膜の X 線回折スペクトルを Fig.1 に示す。窒素濃度が 5 at.%と 30 at.%の両方とも、高温熱処理前の HfSiON 膜の回折スペクトルがブロードであることから、膜は非晶質であることが考えられる。窒素濃度が 5 at. %の試料を熱処理すると、結晶化が起これ、斜方晶系の HfO₂ 相が生じることがわかった。一方、窒素濃度が 30 at. %の試料の測定結果では、熱処理を行ってもシャープなピークが見られないが、回折強度比の変化が確認される。このことから、結晶化は抑制されるが、斜方晶系の HfO₂ 相に近づいていることがわかった。

まとめ

高温熱処理後の HfSiON 膜について膜構造変化の窒素濃度依存性に関する情報を得ることができた。本実験により、結晶化抑制のガイドライン設計に役立てることができた。

論文発表状況・特許状況

本課題実験に関する論文、特許出願は未発表。

キーワード

高誘電率ゲート絶縁膜、窒素添加ハフニウムシリケート膜、X 線回折