

硬 X 線光電子分光法によるゲート電極／ゲート絶縁膜界面の解析

Characterization of gate electrode/gate insulator interface

by hard x-ray photoelectron spectroscopy

吉木 昌彦¹、土屋 義規¹、竹村 モモ子¹、池永 英司²、小林 啓介²

Masahiko Yoshiki¹, Yoshinori Tsuchiya¹, Momoko Takemura¹, Eiji Ikenaga², Keisuke Kobayashi²

¹(株)東芝 研究開発センター、²高輝度光科学研究センター

¹ Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation,

² Japan Synchrotron Radiation Research Institute

金属ゲート電極を用いた MOS トランジスタにおいて、金属に添加された不純物がゲート絶縁膜との界面に偏析し、金属の仕事関数を変化させるメカニズムを明らかにするため、硬 X 線光電子分光法により偏析不純物の化学結合状態を調べた。ニッケルシリサイド電極／シリコン酸化膜界面に偏析したリンおよびヒ素の場合、リン、ヒ素はいずれも界面の電極側に偏析しており、大部分がニッケルあるいはシリコンと結合しているものの、一部はシリコン酸化膜の酸素とサブオキサイドを形成していることが明らかとなった。仕事関数の変化は、この偏析によって生じたサブオキサイドによるものと考えられる。

Hard x-ray photoelectron spectroscopy was used to reveal the mechanism of metal work-function modulations caused by doped impurities segregated at gate metal/gate insulator interface of MOSFET. In the case of P or As-doped Ni₂Si/SiO₂/Si-substrate, it was found that both P and As segregated at the gate metal side of the interface and most of them bonded with Ni or Si atoms, but some of them also bonded with O atom(s) of SiO₂ to be sub-oxide state. This suggests that work-function modulations originate the sub-oxide at Ni₂Si/SiO₂ interface.

背景

LSI の微細化にともない、その基本素子である金属酸化物半導体電解効果トランジスタ (MOSFET) はゲート長 50nm 以下を目指して開発が進められている。この世代ではゲート電極が現在用いられているポリシリコンから金属に変更されるが、そのためには p、n

のチャンネルに合わせて仕事関数の異なる金属材料を用意する必要がある。これに対して最近、金属であるニッケルシリサイドのゲート電極にリンやヒ素、ボロンを不純物として添加するだけで、ポリシリコンと同様に仕事関数を変調できることが報告されている。¹⁾ 二次イオン質量分析法により、これらの不純

物はいずれもゲート電極／ゲート絶縁膜界面に偏析していることが確認されているが、実際に仕事関数が増加するメカニズムは明らかとなっておらず、変調幅も実用的にはまだ不十分である。メカニズムを解明してより大きな変調幅を実現するには、不純物が界面のどちら側に存在するのか、またどのような化学結合状態にあるのかといったより詳細な情報が必要不可欠である。

このような薄膜の化学結合状態分析にはX線光電子分光法（XPS）が有効であるが、不純物は厚い電極層下の“埋もれた界面”に原子層オーダーで偏析しているため、通常のXPSの検出深度、感度では測定が困難である。そこで、より検出深度の大きな硬X線光電子分光法（HX-PES）を用いて、“埋もれた界面”における不純物の結合状態分析を行った。

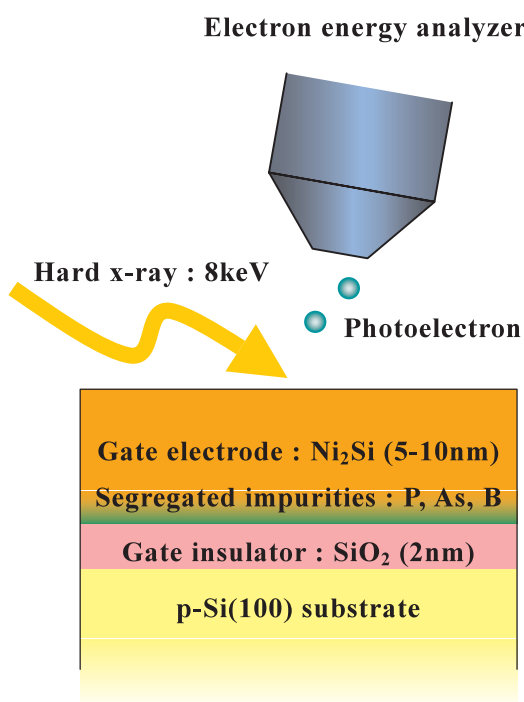


Fig.1 Schematic view of HX-PES measurement.

実験

試料はp型Si基板上にゲート絶縁膜として SiO_2 (2nm)を形成したものをベースとした。この上にSiを成膜し、不純物のイオン注入と活性化アニールを行って通常のポリシリコン電極とした後、さらにNiを成膜して熱処理を行うことにより Ni_2Si (50nm)電極を形成した。不純物はこの Ni_2Si の形成にともなって $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{SiO}_2$ 界面に偏析する。不純物はP、As、Bの3種類で、それぞれの注入量は $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ とした。なお、そのまま測定するには Ni_2Si が厚過ぎるため、残り膜厚が5~10nm程度になるようあらかじめスパッタエッチングを行った。

HX-PES測定はSPring-8 BL47XUにてSES2002電子エネルギー分析器を用いて行った(Fig.1)。励起X線のエネルギーは8keV、光電子検出角度は表面に対して80度とし、Auのフェルミ端から求めたエネルギー分解能は0.3eVであった。

結果と考察

Pドープ試料およびAsドープ試料について、それぞれ $\text{P}1s$ 、 $\text{As}2p_{3/2}$ ピークを測定した結果、いずれのピークも Ni_2Si 電極の残り膜厚が小さいほど $\text{Ni}2p_{3/2}$ ピークに対する強度比が大きく、ゲート電極／ゲート絶縁膜界面に偏析していることが確認できた。ただし、不純物は熱処理の際に Ni_2Si 表面にも析出するため、界面に偏析する量はたかだか数原子層相当であり、解析可能なスペクトルを得るには数時間以上の積算測定を必要とした。またBについては、 $\text{B}1s$ ピークの励起断面積が小さいことから、ピークは確認できたものの解析可能なスペクトルは得られなかった。

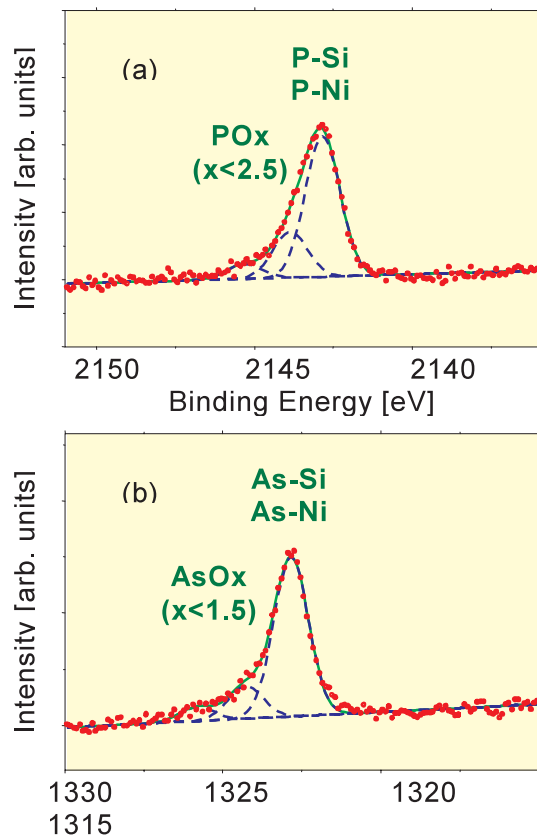


Fig.2 (a) P1s and (b) As2p_{3/2} photoelectron spectra of P-doped and As-doped Ni₂Si/SiO₂/Si. The measured spectra (red dotted) are fitted with 3 components (blue dashed).

Fig.2 に P ドープおよび As ドープ試料における、P1s、As2p_{3/2} 光電子スペクトルを示す。P1s ピークは高エネルギー側にすそを持った非対称な形状をしており、これをフィッティングにより 3 つのピークに分離した。メインピークの位置は 2142.8eV であり、主な結合状態は P-Si あるいは P-Ni と考えられる。また、メインピークよりも高エネルギー側の 2 つのピークについては、もっとも価数が高い P₂O₅ のピーク位置 (2149eV 付近) よりも低エネルギー側であり、Si や Ni とともに O との結合も含むサブオキシドの状態と考えられる。これらのことから、界面に偏析してきた P の多くは Ni₂Si 電極側に存在しており、まさに SiO₂ 層と接している部分では SiO₂ の O と結合しているが、完全に SiO₂ 側に侵入して

P₂O₅ を形成するまでには至っていないと推定できる。As ドープ試料の As2p_{3/2} ピークについても、サブオキシドの比率は P1s と異なるものの同様の傾向が認められた。

界面の電極側にある P-Si/Ni 結合や As-Si/Ni 結合では、P、As は Ni₂Si に取り込まれた状態にあり、組成変化によって仕事関数のバルク項を変調する可能性はあるが、その効果は小さい。これに対して、サブオキシドによる Si/Ni-P-O 結合や Si/Ni-As-O 結合はまさに Ni₂Si/SiO₂ 界面に局在しており、不純物をドーピングしない場合の Si-O 結合や Ni-O 結合と置き換わることによって、仕事関数を大きく変調させると考えられる。

まとめ

HX-PES を用いてゲート電極／ゲート絶縁膜界面に偏析した P および As の結合状態を明らかにし、界面における Si/Ni-P-O 結合、Si/Ni-As-O 結合が仕事関数変調の要因となることを示した。今後はこれを元にして具体的なメカニズムを推定するとともに、P や As とは仕事関数の変調方向が異なる B についてもそのメカニズムを明らかにする予定である。これらの知見は、金属ゲート電極の仕事関数をより広い範囲で制御するための技術開発にきわめて有効と期待される。

参考文献

- 1) J. Kedzierski et al., IEEE International Electron Device Meeting 2003, p315 (2003)

キーワード

HX-PES、金属ゲート電極、ニッケルシリサイド