

## 硬 X 線光電子分光法による高誘電率ゲート絶縁膜／シリコン 界面遷移層の深さ方向分析

### Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Study on Depth Profiling of High K Gate Dielectrics/Si Interfacial Transition Layer

中塚理<sup>a</sup>、近藤博基<sup>a</sup>、池永英司<sup>b</sup>、高田恭孝<sup>c</sup>、小林啓介<sup>b</sup>、野平博司<sup>d</sup>、服部健雄<sup>d</sup>  
O. Nakatsuka<sup>a</sup>, H. Kondo, E. Ikenaga<sup>b</sup>, Y. Takata<sup>c</sup>, K. Kobayashi<sup>b</sup>, H. Nohira<sup>d</sup>, and T. Hattori<sup>d</sup>

<sup>a</sup>名古屋大学、<sup>b</sup>高輝度光科学研究センター、<sup>c</sup>理化学研究所、<sup>d</sup>武蔵工業大学  
<sup>a</sup>Nagoya University, <sup>b</sup>JASRI, <sup>c</sup>RIKEN, <sup>d</sup>Musashi Institute of Technology

HfO<sub>2</sub>/SiN/Si 構造の角度分解光電子スペクトルを、BL47XU に設置した硬 X 線光電子分光装置を用いて測定し、界面遷移層の化学結合状態のプロセスに依存した変化を評価した。同構造のラジカル窒化処理によって、化学的に極めて安定な HfON/SiN/Si 構造を形成可能ことがわかった。

The chemical bonding structure of interlayers in HfO<sub>2</sub>/SiN/Si system has been investigated using hard X-ray photoelectron spectroscopy at the undulator beam line BL47XU. The radical nitridation process for HfO<sub>2</sub>/SiN/Si system realizes the chemically stable HfON/SiN/Si structure.

#### 背景及び研究目的

超大規模集積回路の基本素子である金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ (MOSFET) の極微細化は、現在ナノスケールに達している。その結果、ゲート絶縁膜の極薄化に伴うリーク電流増大による、消費電力の急増が深刻な問題となっている。SiO<sub>2</sub> 換算膜厚が 1nm に達する次世代 MOSFET ゲート絶縁膜として、リーク電流増大抑制のために、HfO<sub>2</sub> 等の遷移金属酸化膜、更に次世代の材料として La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の希土類系酸化膜からなる物理膜厚 3～5nm の高誘電率酸化膜が期待されている。高誘電率酸化膜の信頼性

を SiO<sub>2</sub> 膜と同水準にまで高める為、高誘電率酸化膜と Si 基板界面への膜厚 1nm 以下の反応バリア層の導入や、高い熱的安定性を見込めるシリケート膜などの検討が盛んに行われている。高い信頼性を持つ高誘電率酸化膜の実現には、高誘電率酸化膜、バリア層と Si 基板界面の組成遷移層における化学的結合状態のプロセス依存性の解明が極めて重要である。しかし、従来の X 線光電子分光装置において、膜厚 3～5nm の厚さを持つ金属酸化膜を通して界面の組成遷移層を検出することは極めて困難であった。この問題は放射光により発生させたフォトンエネルギー 6keV に達

する硬 X 線を用いた光電子分光により解決できる<sup>1)</sup>。前回までに  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Si}$  界面の組成遷移層における化学結合状態の深さ方向変化の評価に成功している。今回、バリア膜として有望な  $\text{SiN}$  膜上に形成した  $\text{HfO}_2$  膜に対するラジカル窒化の効果に関して、本手法を用いた界面層の構造評価を行った。

## 実験

$\text{Si}(001)$ 基板上に  $\text{HfO}_2/\text{SiN}$  及び  $\text{HfON}/\text{SiN}$  積層構造を形成した<sup>2)</sup>。膜厚 4~5nm の  $\text{HfO}_2$  層形成は電子銃蒸着法、 $\text{SiN}$  及び  $\text{HfON}$  層形成の為に窒化処理は基板温度 500℃のラジカル窒化法によって行った。いくつかの試料には更に 700℃、30 秒間の急速熱酸化処理 (RTO) も施した。 $\text{Hf}3d$ 、 $\text{Si}1s$ 、 $\text{O}1s$ 、及び  $\text{N}1s$  の光電子スペクトルを光電子脱出角 15、30、52、及び 80 度で測定した。分光器として高分解エネルギーアナライザ ESCA-2002 を用いた。

## 結果及び考察

Fig. 1 に  $\text{HfO}_2/\text{SiN}/\text{Si}$  及び  $\text{HfON}/\text{SiN}/\text{Si}$  試料に対する脱出角 80 度の場合の  $\text{N}1s$  光電子スペクトルを示す。 $\text{HfO}_2$  層を通して、 $\text{SiN}$  層の  $\text{Si-N}$  結合状態を観測できる。 $\text{HfON}/\text{SiN}$  構造

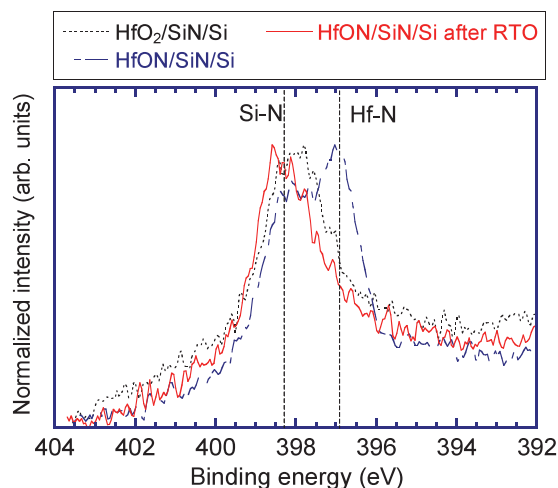


Fig. 1  $\text{N}1s$  spectra of  $\text{HfO}_2/\text{SiN}/\text{Si}$  and  $\text{HfON}/\text{SiN}$  samples at a take of angle (TOA) of 80°.

における  $\text{Hf-N}$  結合状態は RTO 処理によって著しく減少することがわかった。

Fig.2(a)及び 2(b)は、各脱出角における  $\text{HfO}_2/\text{SiN}/\text{Si}$  及びそのラジカル窒化後の試料の  $\text{Si}1s$  光電子スペクトルである。 $\text{HfO}_2/\text{SiN}/\text{Si}$  試料においては、 $\text{Si}$  基板より高結合エネルギー側にある  $\text{Si}1s$  結合状態が、光電子脱出角の減少に伴ってより高エネルギー側へシフトする。これは  $\text{HfO}_2/\text{SiN}$  界面に近い領域に  $\text{Si-O}$  結合状態が形成されていることを示している。一方、ラジカル窒化後の試料においては、 $\text{Si}1s$  準位は全脱出角に対して高エネルギー側へ化学シフトしており、かつ角度依存性がない。また、化学シフトした  $\text{Si}1s$  光電子スペクトル強度を評価したところ、 $\text{HfO}_2$  層窒化後の試料では、窒化前の約 3 倍となっており、これは RTO 処理後もほとんど変化しなかった。これらの結果より、 $\text{HfO}_2$  層のラジカル窒化に伴い、

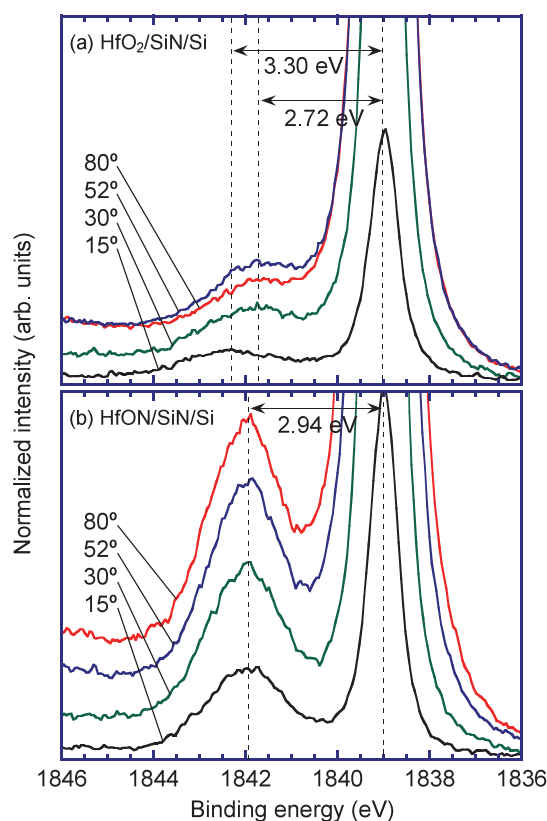


Fig. 2  $\text{Si}1s$  spectra of (a)  $\text{HfO}_2/\text{SiN}/\text{Si}$  and (b)  $\text{HfON}/\text{SiN}$  after the radical nitridation at various TOAs.

HfO<sub>2</sub>層から分離した酸素によって界面 SiN 層が極めて均一な SiON 層へと変化することがわかった。また、HfO<sub>2</sub> 窒化処理によって SiON バリア層の膜厚は若干増加するが、その後は RTO 処理に対してもバリア層の膜厚は変化せず、Si-O 結合の密度だけが增加することがわかる。これらの結果は、高分解能透過電子顕微鏡を用いた膜構造の観察結果とも一致する。

### 今後の課題

硬 X 線光電子分光を用いることにより、数 nm～十数 nm の厚さを持つ多層構造を通した深い領域の界面化学結合構造を、非破壊的に評価できる。今後は、近年注目されている金属ゲート電極/高誘電率酸化膜構造などにも、本手法を応用し、高い信頼性をもつ MOS 構造の形成手法確立の指針となる構造評価を行なっていきたい。

### 参考文献

- 1) K. Kobayashi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 1005 (2003).
- 2) R. Takahashi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 7821 (2004).

### 論文発表状況

- 1) O. Nakatsuka *et al.*, Fourth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-4) (ポスター発表).