SPELEEM の high-k ゲート絶縁膜への適用 Application of SPELEEM to high-k gate dielectrics

安原隆太郎1、谷内敏之1、組頭広志1、尾嶋正治1、郭 方准2、小野寛太3、木下豊彦2、 池田和人4、劉 国林4、劉 紫園4、臼田宏治4

Ryutaro Yasuhara¹, Toshiyuki Taniuchi¹, Hiroshi Kumigashira¹, Masaharu Oshima¹, Fangzhun Guo², Kanta Ono³, Toyohiko Kinoshita², Kazuto Ikeda⁴, Guo-Lin Liu⁴, Ziyuan Liu⁴, and Koji Usuda⁴

□東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻、2高輝度光科学研究センター、 3高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所、4半導体理工学研究センター ¹Department of Applied Chemistry, The University of Tokyo, ²SPring-8/JASRI, ³Institute of Materials Structure Science, KEK, ⁴Semiconductor Technology Academic Research Center

SPring-8の BL17SU で SPELEEM を用いて、poly-Si 上部電極 /HfO₂/Si および HfO₂/Si ゲートス タック構造試料の超高真空中加熱時における表面形状と微小領域光電子スペクトルのリアル タイム観察を行なった。MEM モードにより、poly-Si 無しの HfO2 薄膜において 2 段階反応が 観察されたが、poly-Si 有りのほうでは同様の反応は見られなかった。700℃ 付近での加熱に おいて、表面形状が粗くなるとともに Hf 4f 光電子スペクトルにおいて Hf シリサイドのピー クが増大した。光電子分光測定と表面形状観察を同時に行なうことにより、表面形状変化と 化学状態変化の直接的な関係が明らかになった。

We have performed the real-time observation of surface morphology and micro-region photoelectron spectra of HfO₂/Si gate stacks with and without poly-Si top electrodes during thermal annealing under ultrahigh vacuum (UHV), using Spectroscopic PhotoEmission and Low Energy Electron Microscope (SPELEEM). The experiments were performed using SPELEEM installed at BL17SU of SPring-8. Using Mirror Electron Microscope (MEM) mode, a "two-step" reaction was observed in HfO2 thin films without poly-Si electrodes, while the same reaction did not occur in HfO₂ thin films with poly-Si electrodes. During the thermal annealing process at around 700 °C, the surface morphology became rough with increasing the Hf-silicide peaks in Hf 4f photoelectron spectra. By measuring the photoelectron spectra and observing the surface morphology at a time, the direct relationship between changes in the surface morphology and the chemical states was clarified.

背景および研究の目的

高誘電率 (high-k) ゲート絶縁膜の有力な

反応初期において膜にサブミクロン~ミクロ ンサイズのvoid構造を形成することが報告さ 候補である HfO2 は超高真空中加熱によりシ れている 1,2,2, それゆえ、Hf シリサイド形成 リサイド化反応が起こることが知られており、 のメカニズムを解明するためには、微小領域 の電子状態を調べるとともに、電子状態の変 化を表面形状の変化や相分離の様子と比較す ることが重要である。

Spectroscopic PhotoElectron and Low Energy Electron Microscope (SPELEEM) はこの問題に 対して大変有用な装置である。SPELEEM は 水銀ランプおよび電子銃を備えており、また 半球型エネルギー分析器によって電子のエネ ルギー分解が可能である。加熱中の試料の表 面形状変化は低エネルギー電子顕微鏡 (LEEM: Low Energy Electron Microscope) の特 殊なモードである Mirror Electron Microscope (MEM) モードを用いることでリアルタイム 観察することができる。さらに、高輝度放射 光とエネルギー分析器を用いることにより微 小領域の光電子スペクトルを得ることができ る。そこで今回我々は SPELEEM を HfO2 薄膜 に適用し、Hfシリサイド形成中の表面形状と 光電子スペクトルの関係を調べた。

実験方法

実験は SPring-8 のビームライン BL17SU にて SPELEEM を用いて行った。poly-Si/HfO₂/Si 試料および HfO₂/Si 試料について、SPELEEM 装置の測定チェンバーで超高真空中加熱を行いながら MEM により表面形状を観察した。また、それらの試料について放射光を光源とする微小領域の光電子分光測定を行った。

結果および考察

まず、MEMによるHfO₂/Si 試料の加熱中ビデオレート観察において、図1に示すように、void の広がっていく様子が明瞭に2段階で観察された。1段階目の反応では100 nm 程度の小さな void が生じ、それが互いにつながりな

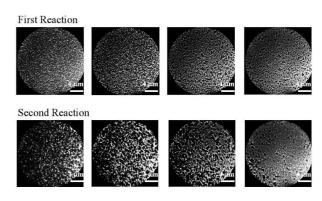


Fig. 1 MEM images showing the two-step reaction in UHV annealing of HfO₂/Si samples.

がらゆっくりと全体に広がっていく様子が観察された。一方2段階目の反応では蜘蛛の巣状に反応が短時間で一気に広がっていった。しかしpoly-Si/HfO₂/Si 試料では HfO₂/Si 試料における2段階目に対応するような反応は起こらず、反応の様子が大きく異なっていた。

さらに、図2に示すように、MEM像と光電子スペクトルとの比較により、HfO2/Si 試料では反応初期において100 nm程度の小さなvoidが生じ、それが広がるとともにHfシリサイドが生成していく様子を観測した。poly-Si/HfO2/Si 試料では1ミクロン弱のvoid 構造を確認することができたが、図3に示すように、void 領域とそれ以外の領域でスペクトルに明確な違いは見られなかった。このことから、1ミクロンのvoid 構造が生じている段階では

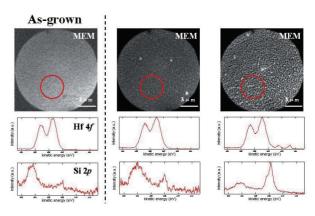


Fig. 2 Comparison of MEM images between photoelectron spectra in the initial stage of silicidation for HfO₂/Si samples.

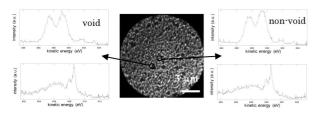


Fig. 3 Comparison of Hf 4*f* and Si 2*p* photoelectron spectra for a void region and a non-void region.

すでにvoid領域以外の領域でもシリサイド化 反応が起こっている可能性が示唆される。こ のように、光電子スペクトルと表面形状の変 化の直接的な関係を得ることにより、これま で明らかになっていなかったシリサイド化反 応における微小領域の変化と光電子スペクト ルの直接的な関係を見出すことができた。

今後の課題

本実験では、high-kゲート絶縁膜を超高真空中で加熱を行った際のミクロン〜サブミクロン領域の光電子分光測定を行うことが出来た。今後 SPELEEM 装置を架台に固定することにより高い空間分解能で測定が出来るようになれば、シリサイド化反応初期段階における 100 nm 程度の小さな void 領域のみの光電子スペクトルを得ることも可能になると考えられる。

参考文献

- 1) N. Miyata *et al.*, Appl. Phys. Lett. **82**, 3880 (2003).
- 2) H. Takahashi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **87**, 012903 (2005).

キーワード

・high-kゲート絶縁膜 絶縁膜の極薄化に伴いリーク電流の増加が 問題となっている MOS トランジスタにおいて、これまでのシリコン酸化膜に変わり新しく用いられる高誘電率(high-k)の絶縁膜のこと。