

硬 X 線光電子分光法によるゲート電極／高誘電体絶縁膜界面の解析

Characterization of gate electrode/high-k insulator interface by hard x-ray photoelectron spectroscopy

吉木 昌彦、土屋 義規

Masahiko Yoshiki, Yoshinori Tsuchiya

(株) 東芝 研究開発センター

Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation

フルシリサイドゲート電極と高誘電体ゲート絶縁膜を用いた MOS トランジスタにおいて、界面に偏析した不純物による電極仕事関数の変調効果が減少する原因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。Ni フルシリサイド電極／HfSiON 絶縁膜界面における P（リン）の場合、SiO₂ 絶縁膜の場合に見られるサブオキサイドや Ni あるいは Si との結合に加え、Hf との結合が認められた。SiO₂ 絶縁膜の場合に現れる仕事関数変化が HfSiON 絶縁膜では消失する原因は、この界面に存在する P-Hf 結合と考えられる。

Hard x-ray photoelectron spectroscopy was used to reveal the reason of decreases in metal work-function modulation caused by doped impurities segregated at gate metal/gate insulator interface of MOSFET. In the case of P-segregated NiSi/HfSiON interface, it was found that some of P atoms bond to Si or/and Ni or are sub-oxide as well as in the case of NiSi/SiO₂, but the others bond to Hf. This suggests that P-Hf bonding negates work-function modulations which originate with the sub-oxide at NiSi/SiO₂ interface.

背景

金属酸化物半導体電界効果トランジスタ（MOSFET）におけるメタルゲート電極、高誘電体ゲート絶縁膜の導入は、ゲート長 50nm 以下の LSI では必須の技術として開発が進められている。メタルゲート電極では p、n のチャネルに合わせた仕事関数制御が必要となるが、その 1 つとして有望な不純物偏析によるフルシリサイド電極の仕事関数変調効果について、我々は HX-PES（硬 X 線光電子分光法）を用いて Ni₂Si/SiO₂ 界面に存在する不

純物の結合状態を明らかにし、不純物の種類と界面に対する偏析位置が変調量および変調方向を決定付けるとするメカニズムを提案した。しかし、ゲート絶縁膜として高誘電体膜を用いると、SiO₂ に比べて変調量が小さくなったり、変調そのものが認められない場合があり、その原因は十分に解明されていない。

そこで本研究では、HX-PES を用いて高誘電体膜との界面に偏析した不純物の結合状態を調べることにより、変調量減少の原因を明らかにすることを目的とした。

実験

試料は Ni フルシリサイドをゲート電極とし、ゲート絶縁膜として HfSiON、SiO₂ の 2 種類、不純物として P、Al ($1 \times 10^{16} / \text{cm}^2$) の 2 種類を組み合わせた。なお、実デバイスと同様の膜厚で作製した Ni フルシリサイド電極は厚さが 100 nm 以上もあり、そのままでは HX-PES でも界面を検出できないため、あらかじめスパッタエッチングにより電極を薄くした。この際、傾斜エッチングによって一方向に電極残り膜厚を変化させた試料を作製した (図 1)。

HX-PES 測定は SPring-8 BL47XU にて R4000 電子エネルギー分析器を用いて行った。この分析器は E-X の 2 次元検出器を有しており、最大で長さ (X) が約 4 mm のライン状の分析領域を、複数の領域 (slice) に区別して同時に測定できるため、傾斜エッチング試料と組み合わせて、1 回の測定で擬似的な深さ方向分析を行った。なお、励起 X 線のエネルギー

ギーは 8 keV、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 0.3 eV であった。

結果と考察

図 2 に P を偏析させた NiSi/HfSiON/Si の P1s および Hf3d_{5/2} スペクトルを示す。これらは約 2.1 mm × 0.1 mm の領域を 10 分割で測定したもので、この範囲の電極の残り膜厚の変化は 20 nm 程度と見積もられること、また Hf3d_{5/2} ピークが最も強く検出される領域でも Ni2p ピークが検出されていることから、電極残り膜厚 25 ~ 5 nm における深さ方向プロファイルに相当すると考えられる。

P1s スペクトルでは、電極残り膜厚が厚い領域から薄い領域にかけてピークの位置、形状が変化しており、界面から遠い領域と近い領域で P の結合状態が異なることを示している。界面から遠い領域で顕著なピークは SiO₂ 上でも検出されるもので、界面よりも電極側に存在する P-Si あるいは P-Ni 結合に帰属されるが、界面付近で顕著となる低エネルギー側のピークは SiO₂ 上では認められないものである。一方、Hf3d_{5/2} スペクトルにおいても、界面付近では Hf-O 結合に帰属される主ピークの低エネルギー側に小さなピークが認められる。このピークは Al を偏析させた試料では検出されないことから、上記の P1s の低エネルギー側ピークと対応する P-Hf 結合と推定される。また、界面付近のスペクトルは高エネルギー側にすそを引いており、界面で絶縁膜側の O と結合したサブオキシド (metal-P-O 結合) も存在することが分かる。我々はこのサブオキシドによって生じる界面ダイポールが仕事関数変調の原因と

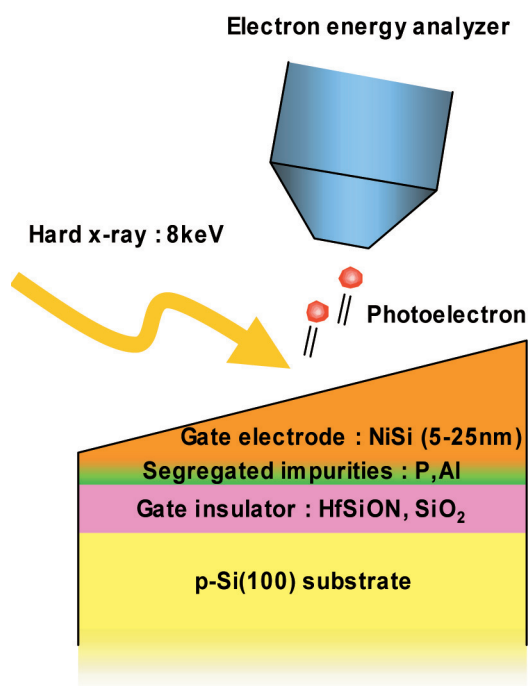


Fig. 1 Schematic view of HX-PES measurement.

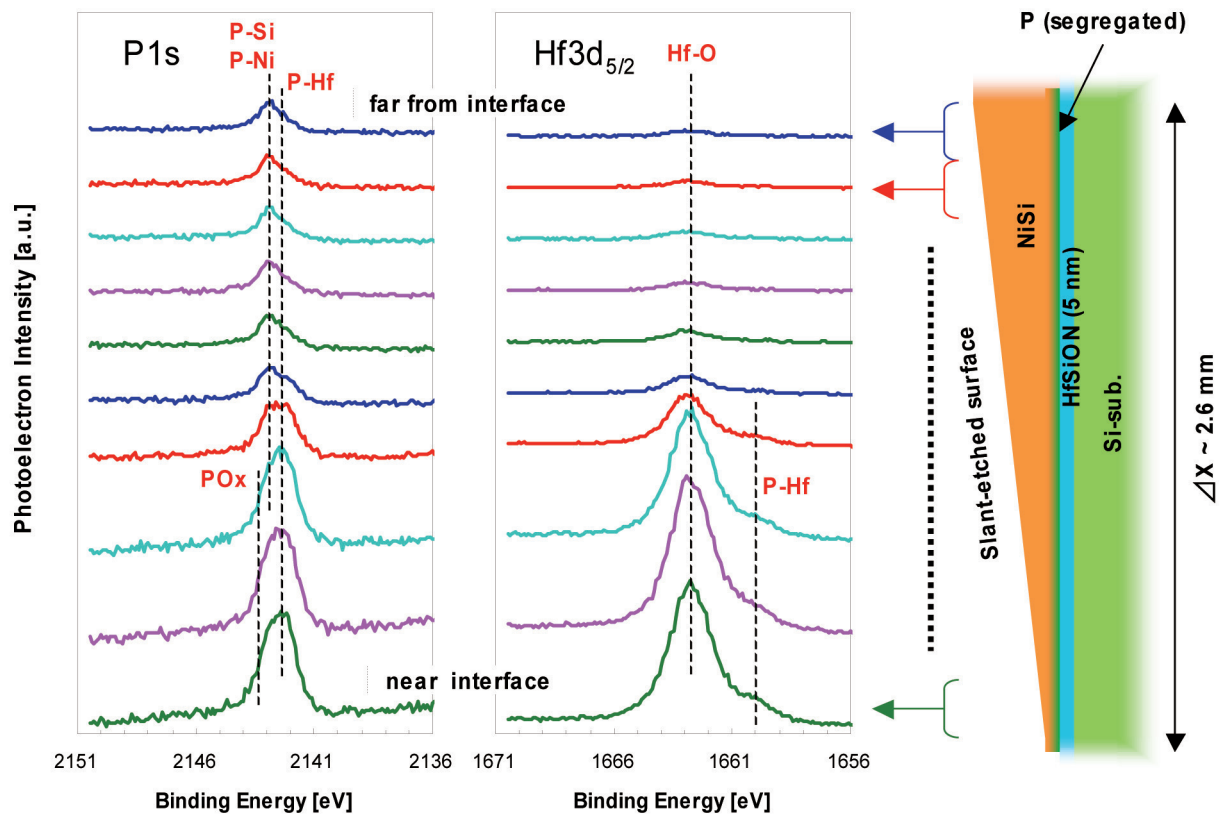


Fig. 2 P1s and Hf3d_{5/2} photoelectron spectra of P-doped NiSi/HfSiON/Si. A set of spectra measured by “slice mode” for slant etched sample corresponds to a depth profile near the interface. Binding energies were calibrated by C1s of 285.0 eV and intensity were normalized by Ni2p peak area.

考えている。

このように、変調効果を示す SiO₂ 上との大きな違いは界面に存在する P-Hf 結合であり、これが HfSiON 上で P の偏析による仕事関数変調効果が得られない原因と考えられる。

まとめ

HX-PES を用いて Ni フルシリサイド/HfSiON 界面に偏析した不純物の結合状態を明らかにし、界面の P-Hf 結合が P 偏析による仕事関数変調を抑制する原因となる可能性を示した。引き続き種々の高誘電体絶縁膜、不純物、電極の組み合わせについてメカニズムの検証を行うことで、最適な材料、プロセスの開発に貢献できるものと期待される。

参考文献

- 1) Y. Tsuchiya et al., IEEE International Electron Device Meeting 2005, p622 (2005)

キーワード

・仕事関数：表面あるいは界面から電子を取り出すのに必要なエネルギー。MOSFET ではゲート電極の仕事関数がトランジスタ動作のしきい値電圧を大きく左右する。