

高誘電率酸化物における窒素原子導入の本質的な効果 Intrinsic Effect of N Incorporation of High-k insulator

山下良之^a、小口和博^a、片山哲夫^a、大村彩子^a、向井孝三^a、吉信 淳^a、
原田慈久^b、徳島 高^b、辛 埴^{a,b}

Y. Yamashita^a, K. Oguchi^a, T. Katayama^a, A. Omurai^a, K. Mukai^a, J. Yoshinobu^a,
Y. Harada^b, T. Tokushima^b, and S. Shin^{a,b}

^a東大物性研、^b理研 /SPring-8

^aISSP. Univ. of Tokyo and ^bRIKEN/SPring-8

HfAlO 酸化物中における酸素欠損欠陥の電子状態および窒素導入によるデバイスの特性向上メカニズムを軟 X 線吸収発光分光法及び光電子分光法により調べた。O-K 端吸収スペクトルではサンプルによらず酸素欠損に起因する状態密度は検出限界以下であった。一方、N-K 端吸収スペクトルでは窒素導入後 PDA 処理したサンプルでは非結合結合、結合及び結合性軌道が識別できたのに対し PDA 処理しないサンプルでは特徴のないブロードなスペクトルが観測された。以上の結果より、PDA 処理によるデバイス特性の向上は HfAlO 膜中に窒素が効果的に導入され、膜の質が向上したと結論した。

The conduction and valence electronic states at HfAlO/SiO₂/Si(100) and HfAlON/SiO₂/Si(100) were investigated using soft X-ray absorption and emission spectroscopy. For HfAlON/SiO₂/Si(100) with the PDA treatment, non-bonding, π bonding, and bonding states were noticeably observed in a N K-edge emission spectrum. For HfAlON/SiO₂/Si(100) without the PDA treatment, on the other hand, a broad peak was only observed in a N K-edge spectrum. Thus, we concluded that the PDA treatment is effective in the HfAlON film preparation, resulting in improvement of the device characteristics.

Introduction

シリコン酸化膜に替わるゲート酸化膜として高誘電率酸化物が次世代酸化膜として活発に研究がなされている。Hf 系酸化物が誘電率が優れている事などの理由から、次世代酸化膜の有力候補として研究がなされている。しかしながら、Hf 系酸化物の酸化膜中には酸素欠損等に起因する種々の欠陥が存在し、デバイスの特性に重要な影響をもたらすことが

報告されている。また、Al 系酸化物は絶縁性には優れているものの誘電率は高くはないといった問題がある。近年、これらの混合酸化物である HfAlO 酸化物の研究が盛んに行われている。また、HfAlO 酸化物に窒素を導入することによりデバイスの電気的特性が向上することが報告されている。

本研究では、次期ゲート酸化膜として有力視されている高誘電率酸化物の一つである

HfAlO 膜を用いた。HfAlO 膜の電子状態及び窒素導入による電子状態の変化を軟 X 線吸収発光分光法を用いて元素選択的に観測を試み、デバイス特性との相関を明らかにする事を目的として研究を行った。

実験

測定に用いたサンプルは MIRAI で作成された HfAlO/SiO₂/Si(100)、HfAlON/SiO₂/Si(100) であり、HfAlON/SiO₂/Si(100) は窒素導入後 PDA 及び PDA 無しのサンプルを用いている。窒素の導入はアンモニアガスを用いて行っている。測定は SPring-8 BL27SU で行った。O-K 端吸収分光、N-K 端吸収分光により伝導帯の電子状態を O-K 端発光分光、N-K 端発光分光法により価電子帯の測定を行った [1-5]。ここで、軟 X 線の発光分光スペクトルは O-K 端では 800 meV また N-K 端では 400meV の分解能で測定を行っている。また、用いたサンプルの化学結合状態を明らかにするため内殻光電子分光測定も行っている。これらの種々の手法を用いて、HfAlON/SiO₂/Si(100)、HfAlON/SiO₂/Si(100) サンプルの膜の評価を行った。

結果及び考察

O-K 端吸収分光法により HfAlO/SiO₂/Si(100)、HfAlON/SiO₂/Si(100)PDA 及び PDA 未処理のサンプルを比較を行った。電気的手法により酸素欠損に由来する準位はフェルミ準位より上方に位置していることから、O-K 端吸収分光法により酸素欠損準位を測定することが可能である。しかしながら、得られてスペクトルはサンプルに依存せず、ほぼ同じスペクトル形状を示していたことから、酸素欠損由来の状態密度数は検出限界以下であると結論した。

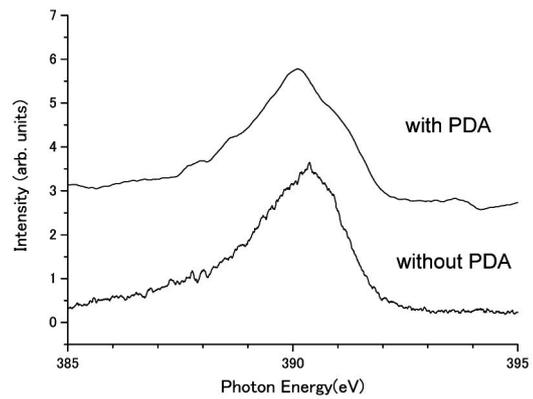


図 1 : HfSiON 膜の N-K 端発光スペクトル

次に O-K 端発光分光スペクトル測定を行ったところ PDA 及び PDA 処理無しともスペクトルに優位な差は観測されなかった。一方 N-K 端発光スペクトルでは、PDA 処理では非結合結合、 π 結合及び結合性軌道が認識できて観測されたのに対し、PDA 処理無しでは特徴的な構造が無いブロードなピークとして観測された (図 1)。このことから PDA 処理を施さない場合、窒素由来の準位が inhomogeneous な状態をとっていると結論した。これは HfAlO 膜への窒素導入後の PDA 処理が膜質の向上に関与していることを示唆している。

以上の結果より、PDA 処理によるデバイス特性の向上は HfAlO 膜中に窒素が効果的に導入され、膜質が向上したと結論した。ただ、現段階では PDA 処理によるデバイス特性の向上が膜中の欠陥準位と窒素が結合した事に主に由来するのか、もしくは膜の特性が変化したためであるかは結論づけられない状況である。

[1] Y. Yamashita et al., Phys Rev B **73** (2006) 045336.

[2] 山下良之 等., 表面科学 26 (2005) 514.

- [3] Y. Yamashita et al., e-J. Surf. Sci. Nano. Tech.
4 (2006) 280.
- [4] Y. Yamashita et al. Journal de Physique IV **132**
(2006) 259.
- [5] Y. Yamashita et al., submitted to Appl. Phys.
Lett.