

放射光を利用した La 系酸化物薄膜の X 線回折 X-ray Diffraction of La-based Oxides using Synchrotron Radiation

角嶋邦之、館 喜一、岩井 洋

Kuniyuki Kakushima, Kiichi Tachi, Hiroshi Iwai

東京工業大学

Tokyo Institute of Technology

大型放射光施設 SPring-8 の BL13XU を利用して Si 基板に堆積した La_2O_3 と LaON 薄膜の斜入角 X 線回折を行った。膜厚はゲート絶縁膜応用を想定し 4nm とし、熱処理温度を変えた試料を用意した。その結果、窒素の導入によって低温での結晶化が抑えられることが分かった。同様に作製した試料の電気特性を測定したところ、結晶化による界面準位密度への影響が明瞭に見られることが明らかになった。

Crystalline structure of La_2O_3 and LaON thin films have been analyzed by X-ray diffraction using synchrotron radiation at SPring-8 with BL13XU. It has been revealed that nitrogen incorporation can suppress the crystallization at low temperature. Strong correlation of the crystallization and interfacial state has been observed through electrical measurement of these films.

背景と研究目的

MOSFET のゲート絶縁膜の薄膜化限界を打破するための技術として Hf 系酸化物を中心とした高誘電率絶縁膜 (high- k 膜) の研究が盛んに行われている。我々は Hf 系酸化物の先の世代の絶縁膜材料として La 系酸化物に着目し、主に電気特性の研究を行ってきた結果、低温プロセスでは良好なトランジスタ特性が得られている。

ゲート絶縁膜として必要な特徴の一つとして高い結晶化温度がある。ゲート絶縁膜中に微結晶が存在すると膜中に誘電率のばらつきが生じ、結果としてキャリアへのラフネス散乱として移動度を下げってしまう問題が生じる。一般的に high- k 材料は結晶化温度が

1000°C 以下であり、ソース・ドレインの活性化温度に耐える材料探索が必要である。

本研究ではゲート絶縁膜応用を考えた La_2O_3 の薄膜の結晶化について斜入射 X 線回折法を用いて分析を行うことを目的とする。また、結晶化抑制の一つの方法として La_2O_3 膜中に窒素を導入した LaON 膜について検討を行う。また、同様に製作した膜の電気特性との比較を行う。ところで、4nm の薄膜の X 線回折は通常の $\text{CuK}\alpha$ を光源とした XRD では信号が弱く長時間のスキャンを行わなくてはならない。図 1 に例を示すように SPring-8 の高輝度の放射光を用いることで短時間の測定が可能となる。測定時間は 10 分である。

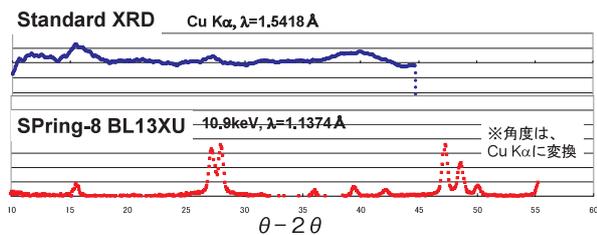


Fig. 1 An example of θ - 2θ scan using XRD taken with (a) Cu K α and (b) synchrotron radiation at SPring-8.

実験方法

試料には La_2O_3 と LaON の二種類の絶縁膜の検討を行った。共に超高真空中 (10^{-6}Pa) で La_2O_3 をソースとした電子線蒸着による堆積であり、 LaON に関しては堆積時に窒素ガスを高周波で励起した窒素ラジカルを基板に照射することで LaON とした。膜厚は共に 4nm とし、堆積後の汚染を防ぐためにカーボン (C) を続けて 10nm 程度堆積した。その後、窒素雰囲気中で 300℃、500℃、700℃ で熱処理を行った試料を用意した。

測定は BL13XU のリガク社製 ATX-G を利用した斜入角の X 線回折で行った。基板に対して 0.24° の角度で入射し X 線が Si 基板に僅かに入る角度となるように設定した。

結果

図 2 に La_2O_3 膜の X 線回折結果を示した。300℃、500℃ においては明瞭なピークが確認

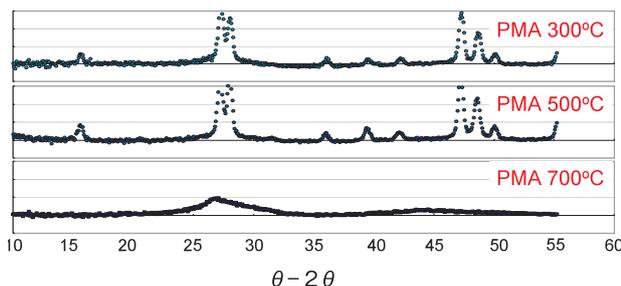


Fig. 2 θ - 2θ scan of La_2O_3 thin film with annealing at 300, 500 and 700 °C in nitrogen.

できる。このピークは主に $\text{La}(\text{OH})_3$ の信号と同一することができる。このことは、カーボンの保護膜では空気中の水分による吸湿が完全には抑えられないようである。700℃の熱処理ではピークが消え、アモルファスとなったことを示している。700℃の熱処理では La_2O_3 膜が Si 基板と反応し La シリケートを形成している結果が硬 X 線光電子分光で既に得られており、La シリケート層はアモルファスであることを示している。

一方で窒素を導入した LaON 膜では図 3 のような結果を得ることができた。300℃の熱処理ではピークが確認できず膜がアモルファスとなっていることがわかる。しかし、500℃の熱処理では La_2O_3 膜同様に結晶ピークが確認された。このことは、窒素の導入は 300℃程度の範囲では結晶化を抑える効果があることを示している。

図 4 に同様にして製作した膜の CV 特性を示した。 La_2O_3 膜ではどの熱処理温度に対しても高い界面準位に起因するバンプが見られる。一方、窒素を導入した膜では 300℃の熱処理では良好な CV カーブが得られるが、500℃の熱処理でバンプが見られるようになった。以上より微結晶による結晶グレインの界面における準位の影響が強く影響していると考えられる。

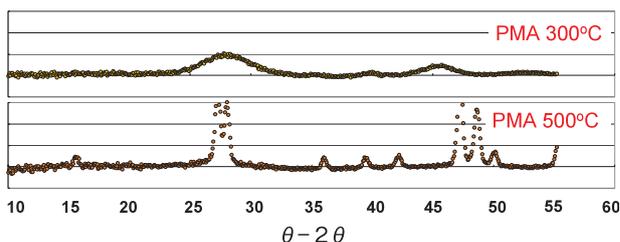


Fig. 3 θ - 2θ scan of LaON thin film. Nitrogen incorporation can suppress crystallization at low temperature.

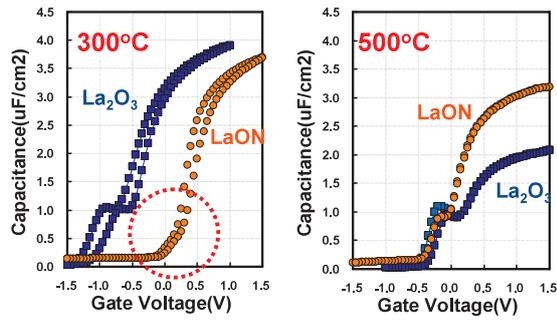


Fig. 4 Capacitance-voltage curves of La_2O_3 and LaON films with tungsten electrode. Low interfacial states were obtained with nitrogen incorporation with low temperature annealing.

結論

本研究ではゲート絶縁膜に実用的な膜厚の high- k 膜の結晶化について考察を行った。その結果、 La_2O_3 膜に窒素を導入することによって低温での結晶化を防ぐことができ、準位の少ない良好な電気特性を得ることができることを示した。