

Hf 酸化膜のバンドギャップに及ぼす酸素欠損と混入炭素の影響 Effect of Oxygen Deficiency and Interstitial Carbon on the Band Gap of Hafnium Oxide

三浦英生^a、鈴木 研^a、寒川誠二^b、吉川英樹^c

Hideo Miura^a, Ken Suzuki^a, Seiji Samukawa^b, Hideki Yoshikawa^c

^a 東北大学大学院工学研究科、^b 東北大学流体科学研究所、^c 物質・材料研究機構

^aFRRI, Tohoku University, ^aIFS, Tohoku University, ^bNational Institute of Material Science

高集積半導体デバイス用トランジスタやメモリキャパシタに活用が期待されている高誘電率材料としてハフニウム酸化膜を取り上げ、絶縁特性を支配するバンドギャップに影響する結晶構造ゆらぎ因子として酸素欠損と薄膜形成時に混入する炭素に着目し光電子分光分析を実施した。その結果、混入炭素や酸素欠損濃度の低下により、ハフニウムや酸素の化学結合状態が大きく変化し、バンドギャップも 1 eV のオーダーで変化することを明らかにした。

The effect of oxygen deficiency and interstitial carbon on the band gap of hafnium oxide thin film was analyzed using synchrotron-radiation photoemission spectroscopy. The reduction of both oxygen deficiency and interstitial carbon shifts the chemical bonding conditions of hafnium atoms and oxygen atoms clearly. It increases the width of the band gap of the film by about 1 eV. Thus, it is very important to minimize the defects to improve the electronic performance of the film.

背景と研究目的

半導体デバイスの高集積化(微細化)を継続するためには、トランジスタやコンデンサ用絶縁膜の膜厚を薄膜化することが不可欠となるが、従来使用してきた SiO₂ 薄膜では膜厚を 1 nm 以下にしなければならず、トンネル電流の増加を抑制できないため高誘電率材料の研究開発が進められている。多くの候補材料の中で HfO₂ が有力材料として注目されている。しかし、Si 基板やトランジスタ電極との界面制御など多くの課題があり、必ずしも満足した性能や信頼性が得られていない。

この HfO₂ 薄膜形成には有機ガスを使用することが多く、膜内部には炭素が混入する。また、下地材料の表面酸化などの影響で化学量論的な組成 (Hf:O=1:2) から酸素欠損が生じやすい。また、Si 結晶を積極的にひずませることで、電子や正孔の移動度を向上できることが明らかになり、トランジスタ電極や絶縁薄膜を内部応力の高い状態で堆積したひずみ Si トランジスタなども実用化され始めている。このため、トランジスタ絶縁膜にも結果として高い応力(ひずみ)が残留することになる¹⁾。

このような薄膜内部の点欠陥や応力・ひずみの発生は、 HfO_2 薄膜内部の結晶構造をひずませるため、材料のバンド構造すなわちバンドギャップにも変化を生じさせ、結果として実効的な誘電率も変化させることが懸念される。そこで著者らは量子分子動力学解析を応用し、このような点欠陥や応力・ひずみが HfO_2 薄膜のバンドギャップに及ぼす影響を定量的に解析した。その結果、酸素欠損や格子間炭素はバンドギャップ内に不純物準位となるドナー準位を局所的に形成し、その領域のバンドギャップを著しく低下させること、引張ひずみの作用もバンドギャップを低下させること、などを明らかにした²³⁾。したがって、 HfO_2 薄膜の絶縁特性は点欠陥密度や残留応力（ひずみ）状態で大きく変化する可能性がある。

そこで、酸素欠損や格子間炭素濃度が異なる HfO_2 薄膜を準備し、光電子分光法を応用して薄膜内部におけるハフニウムや酸素の化学結合状態を分析するとともに、Fermi 端近傍のバンド構造変化の有無を測定した。

実験

実験は BL15XU の高エネルギー内殻光電子分光設備を使用して行った。光源のエネルギーは 5947.90 eV である。

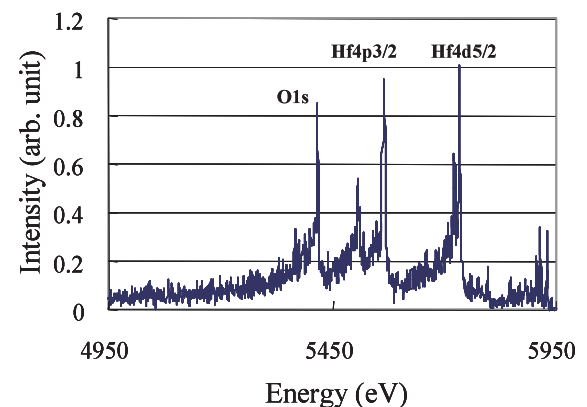
測定試料には、洗浄 Si 基板上に有機金属を用いた ALD(Atomic Layer Deposition) 法で約 4 nm 堆積したハフニウム酸化膜を使用した。膜堆積後に酸素中性粒子ビームを照射し追酸化を施し、膜内部の酸素濃度と格子間炭素濃度を変化させた。

測対象には主要構成元素の化学結合状態評価として Hf の 3d, 4f ピークと O の 1s ピーク、

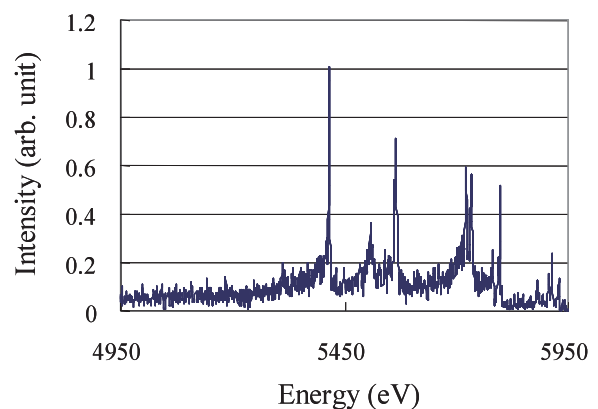
不純物としての C の 1s ピークと基板界面近傍評価を目的に Si の 1s,2p ピークを選択した。また、バンド構造評価を目的に Fermi 端近傍の詳細分析と膜内部の組成変化評価を目的とした広域測定も並行して行った。なお、ビームの照射角は、ほぼ垂直入射となる 88 度と、水平入射に近い 30 度の二条件で実施した。以下の結果では相対的に膜の内部情報を捉えていると考えられる 30 度入射の場合につき紹介する。

結果、および、考察

膜堆積直後には、炭素 1s ピークが明確に現れ、炭素の混入が確認された。追酸化を施すことでこの炭素ピークが減少するととも



(a) As-deposited



(b) After oxidation

Fig. 1 Change of a wide spectrum of an atomic layer deposited HfOx film caused by oxidation

に、図 1 に示すようにハフニウムと酸素のピーク強度比が大きく変化し、ハフニウムに対する酸素の相対濃度比が著しく増加することを確認した。この酸化前後で図 2 に示すようにハフニウムの化学結合状態がシフトすることが明らかになった。また、ピークの半価幅も増加する傾向を示しており、酸化反応による体積変化が基板で拘束されることに基づく膜内部ひずみの変化が推測される。同様な化学結合状態のシフトは酸素の 1s ピークでも顕著に認められ、膜内部での原子結合状態が変化している状況を捉えることができた。

この膜内部の構成元素の化学結合状態のシフトと同時に、Fermi 端近傍のエネルギー構造にも図 3 に示すような明確な変化が現れた。すなわち、酸化により価電子帯端の高エネルギー側へのシフトが明確に認められ、バンドギャップが拡大する傾向にあることが明らかになった。しかもシフト幅は約 1 eV にも達している。この酸化過程では Si 基板の酸化も進行したことが明らかになったことから、この基板酸化の影響を検討するため、ハフニウム酸化膜の堆積前に Si 基板表面を熱酸化し、その後ハフニウム酸化膜の堆積と追酸化した試料でも同様の分析を行った。その結果、熱酸化膜の存在はこのようなスペクトル変化に影響を及ぼさないことが確認できたことから、このバンド構造の変化は、ハフニウム酸化膜内部で生じていることを確認した。

まとめ

ハフニウム酸化膜のバンドギャップが膜内部の酸素欠損や格子間炭素の存在により大きく減少することを明らかにした。

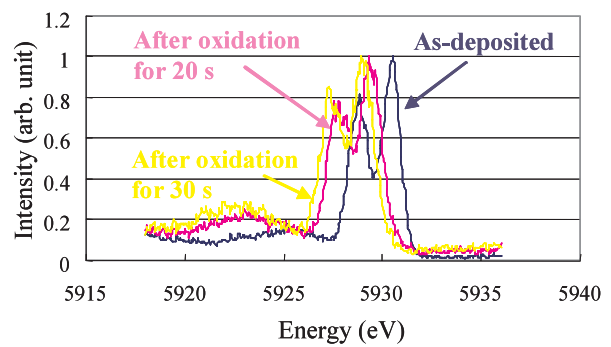


Fig. 2 Change of Hf-4f spectrum caused by oxidation of an atomic-layer-deposited HfO_x film

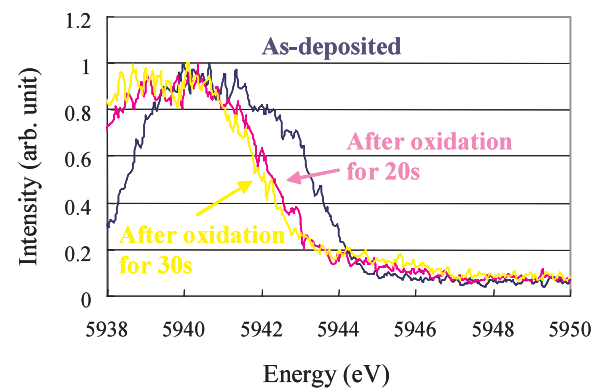


Fig. 3 Change of a spectrum near the Fermi edge due to oxidation of an atomic-layer-deposited film

今後の課題

ひずみと結晶欠陥の相互作用の解明

参考文献

- 1) H. Miura and S. Ikeda, IEICE Trans. on Electronics, Vol. E82-C, No. 6, (1999), pp. 830-838.
- 2) Y. Ito, K. Suzuki, and H. Miura, IEEE Proc. of the International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices 2006, (2006.9), pp. 150-153.
- 3) K. Suzuki, Y. Ito, and H. Miura, IEEE Proc. of the International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices 2005, (2005.9), pp. 327-330.

キーワード

・バンドギャップ

物質内部に存在する電子のエネルギー状態は離散的になる。電子と結晶のイオン殻との相互作用の結果、電子が存在することが禁じられるエネルギー領域が発生し、この領域をバンドギャップという。