

金属/キャップ層/Hf系高誘電率絶縁膜ゲートスタック構造の 光電子分光分析

Photoemission study of Metal / capping layer / Hf-based high-k dielectric stack structure

村上秀樹、宮崎誠一、大田晃生、森大樹、貫目大介、要垣内亮

H. Murakami, S. Miyazaki, A. Ohta, T. Mori, D. Kanme, R. Yougauchi

広島大学大学院先端物質科学研究科

Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University

金属/キャップ層/高誘電率絶縁膜(High-k)ゲートスタック構造の実用化は、次世代 LSI の高性能化のために必要不可欠である。そこで本研究では、ゲート電極の実効仕事関数変化の理解とその精密制御を目的とし、SPring-8 BL47XU の高輝度硬 X 線光電子分光法の有する深い検出深度を活用し、金属ゲート/High-k 界面の化学結合状態分析評価を行った。W/HfO₂(1nm)/Al₂O₃(1nm)/SiO₂(1nm)/Si 積層構造において、500°Cアニール前後で、Al1s スペクトルは、ピーク位置に変化がないのに対し、Hf3d スペクトルでは、アニール後において 0.3eV 高結合エネルギー側にピークシフトしており、アニールにより HfO₂ 中あるいは、W との界面近傍に酸素空孔が発生し、HfO₂ の電位が低下したことが示唆された。

The implement of metal/cap layer/high-k dielectric gate stack structure is needed for practical application of the next generation Large scale integrated circuits (LSIs). In this work, we focused on understand and precise control of the effective work function of gate electrode, the characterization of chemical bonding feature for the interface of metal gate/high-k were examined by using hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) in Spring-8 BL47XU with large probing depth. For W/HfO₂(1nm)/Al₂O₃(1nm)/SiO₂(1nm)/Si stacked structure before and after annealing at 500°C, No significant change in the peak energy of Al1s spectra was observed. Notice that the peak energy of Hf3d spectrum was shifted toward higher binding energy side. This result suggests that the oxygen vacancies were generate in HfO₂ and/or near the interface between HfO₂/W, which results in the potential of HfO₂ film.

キーワード／高誘電率絶縁膜、ゲートスタック、HAXPES

背景と研究目的： MOS デバイスの高性能化には、高誘電率(High-k)絶縁膜とメタルゲートを積層した、メタル/High-k ゲートスタック構造の実現が強く望まれている。

特に、メタル/Hf系 High-k ゲートスタックの実用化において、しきい値電圧制御が最重要課題となっている。これまでに、現在最も有力視されている Hf系 High-k 絶縁膜上の実効仕事関数値が、SiO₂ 上の場合と異なることが明らかになっている。Hf系 High-k 絶縁膜上の実効仕事関数値の変化は、特に PMOS 用の真空仕事関数値が高い金属に対して顕著で、高温熱処理および還元性雰囲気中の熱処理で顕在化し、酸化性雰囲気中の熱処理で緩和することが報告されており、実効

仕事関数を決定する物理要因の解明とその制御手法の確立が求められている。

最近の報告において、実効仕事関数変化を引き起こす要因として、メタル/Hf系 High-k 界面でのミキシングによる軌道混成、熱処理により発生する Hf系酸化物中の酸素空孔と余剰電子に伴う電荷移動、High-k/SiO₂ 界面の界面ダイポールなどが議論されている。

現在、現実的な実効仕事関数の制御手法として、ゲート電極からの原子拡散や電極界面へのキャップ層の挿入による Hf系酸化物中への、低価数イオン(Mg²⁺, Sr²⁺, Al³⁺, La³⁺ およびランタノイドイオンなど)の導入が注目されている。

上記のような、仕事関数変化の起源を調べるた

めには、Metal/ High-k/Si 積層構造の界面及びその近傍の化学結合状態に関する情報が不可欠で、金属ゲート電極下に埋もれた界面及び High-k 膜中の化学構造及び電子状態を高感度定量測定する必要がある。一般的な X 線光電子分光 (X 線エネルギー : $\sim 1.5\text{keV}$) では、検出深さが 10nm 以下のため、金属ゲートの高精度エッチング除去した後に評価せざるを得ず、エッチング損傷の影響のない測定・評価は困難である。そこで、本研究では、ゲート電極の実効仕事関数制御の指針を得ることを目的とし、SPring-8 の高輝度硬 X 線光電子分光法を用いて、金属ゲート/High-k 界面の化学結合状態分析評価を行った。

実験 : 具体的な評価試料として、

- (1) W/Al₂O₃(1nm)/SiO₂(1nm)/Si(100)基板積層構造
- (2) W/HfO₂(1nm)/SiO₂(1nm)/Si(100)基板積層構造
- (3) 500°C, N₂ アニール後の W/HfO₂(1nm)/Al₂O₃(1nm)/SiO₂(1nm)/Si(100)基板積層構造を作成し評価を行った。

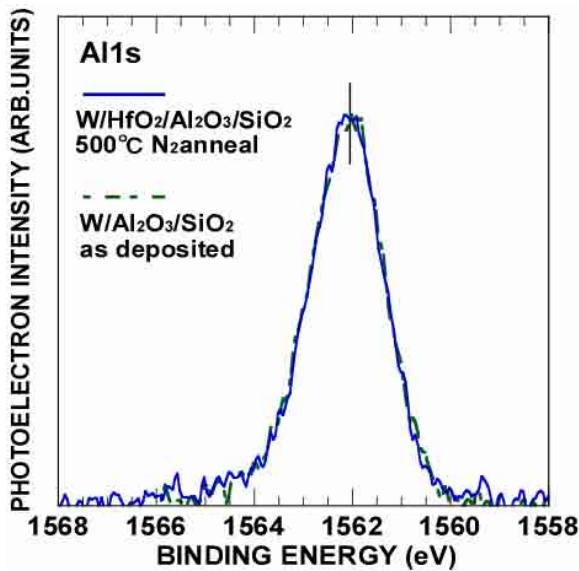


図 1 (1) W/Al₂O₃(1nm)/SiO₂(1nm)/Si (100) 基板および(3) 500°C, N₂ アニール後の W/HfO₂(1nm)/Al₂O₃(1nm)/SiO₂(1nm)/Si (100)基板の Al1s スペクトル

結果、および、考察 : (1)および(3)の Al1s スペクトル(図 1)、(2)および(3)の Hf3d スペクトル(図 2)を示す。

信号強度は、それぞれの軌道ごとに、規格化を行った。Al1s スペクトルでは、アニール前後でピーク位置に変化がないのに対し、Hf3d スペクトルでは、アニール後において 0.3eV 高結合エネルギー側にピークシフトしていることが分かる。これは、アニールにより HfO₂ 中あるいは、W との界面近傍に酸素空孔が発生し、HfO₂ の電位が低下した結果と解釈できる。

今後の課題 : 今後は、角度分解測定をおこない、膜中の組成プロファイルの評価する。また、W をより薄膜化したものおよび完全に除去した試料を測定し、酸素および基板からの信号も併せて評価することで、酸素空孔の起源を調べる。

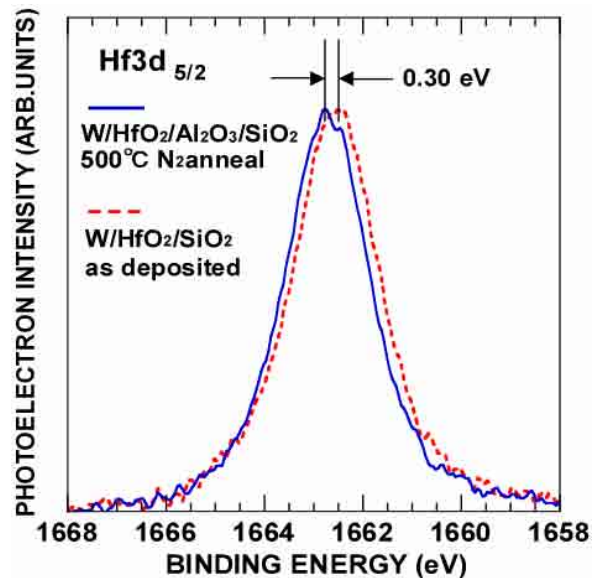


図 2 (2)W/HfO₂(1nm)/SiO₂(1nm) /Si(100) 基板および(3)500°C, N₂ アニール後の W/HfO₂(1nm)/Al₂O₃(1nm)/SiO₂(1nm)/Si (100)基板の Hf3d スペクトル