

硬 X 線光電子分光法による Pt/Pr 酸化膜/Si MOS 構造の化学結合状態評価 Characterization of Chemical Bonding States in Pt/Pr Oxide/Si MOS Structures by using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

中塚 理^a, 近藤 博基^a, 加藤 公彦^a, 坂下 満男^a, 財満 鎮明^a
Osamu Nakatsuka^a, Hiroki Kondo^a, Kimihiko Kato^a, Mitsuo Sakashita^a, Shigeaki Zaima^a

^a名古屋大学大学院工学研究科

^aGraduate School of Engineering, Nagoya University

次世代 Si 系 MOSFET のゲート絶縁膜として期待される Pr 酸化膜の成膜時および大気曝露時における水分吸着の影響、および成膜後の熱処理が膜中の化学結合状態に与える影響について、硬 X 線光電子分光法を用いて評価した。水分吸着に起因する Pr 酸化物膜中の Pr(OH)₃ 成分は成膜後熱処理によって除去可能であり、また、同熱処理は界面構造には顕著な影響を与えないことが明らかになった。

The influence of moisture adsorption on the chemical bonding states in Pr oxides for a gate insulator of MOSFET during deposition and atmospheric exposure has been investigated. We found that the component of Pr(OH)₃ related to the moisture adsorption can be removed by the post deposition annealing, and the annealing does not significantly affect on the interfacial structures between a Pr oxide layer and a Si substrate.

キーワード：半導体集積回路、MOSFET、シリコン、硬 X 線光電子分光

背景と研究目的： 現代の高度情報化社会を支えている基幹デバイスである Si 系超々大規模集積回路 (ULSI) の更なる高性能化に向け、金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ (MOSFET) の更なる極微細化が進められている。素子の微細化に伴い、薄膜化されたゲート絶縁膜を流れるリーク電流が問題となっており、従来の Si 系酸化窒化膜や Hf 系高誘電率ゲート絶縁膜に代わる高誘電率材料の導入によって、物理膜厚を維持することが求められている。近年では、Hf 系高誘電率ゲート絶縁膜よりも大きな誘電率を有する希土類金属酸化膜 (Pr₂O₃, La₂O₃ など) が期待されている。我々はこれまでに Pr 酸化膜を用いた高誘電率ゲート絶縁膜の結晶物性や電気的特性に関して、報告を行ってきた¹⁻⁴⁾。高性能 MOSFET の実現に向けては、メタルゲート/希土類金属酸化膜/Ge 等の新規半導体という、全く新しい材料を用いた積層構造による MOS デバイスの構築も必要となっている。しかし、これら新規材料を用いた MOS 構造における実際の電気的特性と、界面構造、熱処理などのプロセス条件との相関は十分には明らかにはなっていない。

希土類系酸化膜の応用に向けて、問題となる点の一つに、その高い吸湿性が挙げられる。吸湿した希土類金属酸化膜/半導体構造試料を熱処理した場合、膜中の水分が、予期しない界面反応を誘発したり、誘電率、リーク電流などの電気的特性に影響を与えることが懸念される。

本研究では、原子層堆積 (ALD) 法を用いて形成した Pr 酸化膜の成膜時および大気曝露時における水分吸着の影響、および成膜後の熱処理が Pr 酸化膜中の化学結合状態に与える影響について、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 法を用いて評価した。

実験： 基板には Si(001)ウェハを用いた。Si ウェハを化学洗浄後、希フッ酸を用いて表面酸化膜を除去した。基板を真空装置に導入し、Pr(EtCp)₃ と H₂O を原料とする ALD 法によって、膜厚 7.2 nm の Pr 酸化膜を成長温度 130°C で堆積した。大気曝露による吸湿の影響を調べるために、一部の試料は一旦、大気中に取り出した後、再度、真空装置に導入した。膜中に吸着した水分を脱離させるため、真空一貫、あるいは大気曝露した試料の一部は、真空中で 130°C、15 分間の成膜後熱処理 (PDA: Post Deposition Annealing) を施した。最後に、搬送中の吸湿防止膜として、膜厚 5 nm の Pt をスパッタリング法によって成膜した。試料を BL47XU の HAXPES 装置に持ち込み、O_{1s}、Pr_{3d} 等の内殻準位スペクトルを測定した。

結果、および、考察： 酸化物を Pt キャップした試料の光電子スペクトル解析にあたっては、O_{1s} および Pt_{4p3/2} 内殻準位スペクトル同士の重畳が問題となる。今回、別途作製した Pt/SiO₂/Si 試料において、結合エネルギー 500~540 eV 付近

で取得された光電子スペクトルを Fig. 1 に示す (図中黒丸)。この測定結果から、結合エネルギー533 eV 付近の O-Si-O およびサブオキシドの O_{1s} 内殻準位スペクトル形状 (図中下、緑線、青線) をフィッティングにより差し引くことで、Pt_{4p_{3/2}} の非対称な内殻準位スペクトル形状を抽出した (図中赤鎖線)。今回、Pt/Pr 酸化膜/Si 試料において得られた O_{1s} 周辺の光電子スペクトルに対しても、ここで得られた Pt_{4p_{3/2}} の内殻準位スペクトルを型紙として差分を取ることで、Pt の内殻準位スペクトル重畳の影響のない、O_{1s} 内殻準位スペクトルを抽出して議論できる。

Fig. 2 に、真空一貫および大気曝露した Pt/Pr 酸化膜/Si 試料の O_{1s} 内殻準位スペクトルを示す。重畳する Pt_{4p_{3/2}} の内殻準位スペクトルは前述の方法で差し引いてある。532 eV 付近に、Pr 酸化膜の吸湿によって形成されたと考えられる Pr(OH)₃ に起因する信号が見られる。また真空一貫で処理を行った試料においては、PDA 処理によって、Pr(OH)₃ 起因の信号強度が減少することがわかる (黒線から赤線)。この結果は、大気曝露を行わない試料においても Pr 酸化膜中に一定量の Pr(OH)₃ 成分が含まれていることを示しており、その起源は成膜中に導入される原料としての H₂O であると推測される。一方、大気曝露した PDA 処理なしの試料 (青線) においては、最も強い Pr(OH)₃ 起因の強度が得られ、この成分は PDA 処理を施すことで減少する (緑線)。これらの結果は、室温における大気曝露によって、Pr 酸化膜の吸湿性のために、より多量の水分が膜中に取り込まれることを示している。

同 Pr 酸化膜/Si 試料を大気曝露後、通常の X 線光電子分光装置に導入し、1000 秒間の Ar イオンによる表面スパッタリングを施した後に、測定された O_{1s} 内殻準位スペクトルを Fig. 2 下部に示す (紫線)。Pr 酸化物膜内部においては、Pr₂O₃ 成分に近いスペクトルのみが観察され、PrO₂ 由来の成分はほとんど表れない。この結果は、形成された Pr 酸化物中において、PrO₂ 結晶相は表面近傍にのみ存在することを示唆している。また、スパッタリング後の酸化膜中においては、Pr(OH)₃ に起因する強度も弱く、Pr(OH)₃ 成分が表面近くに偏在していることが示唆される。一方、HAXPES を用いて Si の内殻準位スペクトルも評価したところ、大気曝露の有無に関わらず、PDA 処理前後において、界面に形成されるシリケート (PrSi_xO_y) 成分はほとんど増大しないことが明らかになった。以上の結果から、Pr 酸化物膜中の Pr(OH)₃ 成分は PDA 処理によって除去することが可能であり、また、PDA 処理は界面構造に大きな影響を与えないことが明らかになった。従って、Pr 酸化膜形成後の水分脱

離のための PDA 処理は Pr 酸化膜 MOS 構造の特性改善に有効であることが期待される。

参考文献 :

- 1) A. Sakai *et al.*, Appl. Phys. Lett. **85** (22), pp. 5322-5324 (2004).
- 2) K. Ariyoshi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (4B), pp. 2903-2907 (2006).
- 3) M. Sakashita *et al.*, in Ext. Abstra. of SSDM2007, p.330, Tsukuba, Japan, Sept., 2007.
- 4) H. Kondo *et al.*, in Ext. Abstra. of SSDM2009, p.856, Tsukuba, Japan, Sept., 2008.

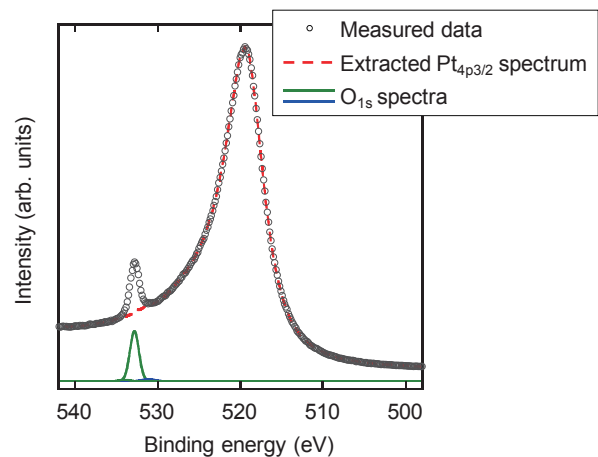


Fig. 1 Measured spectrum from Pt/SiO₂/Si samples and extracted Pt_{4p_{3/2}}.

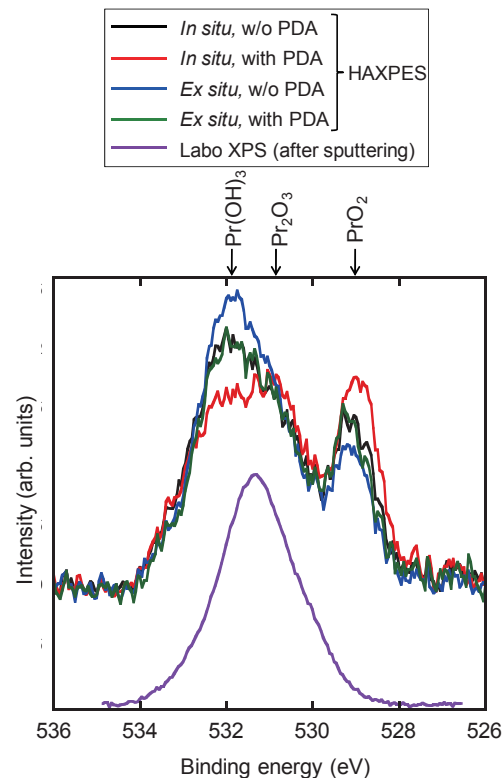


Fig. 2 Spectra from various Pt/PrO_x/Si samples by HAXPES and conventional XPS.