

MOSFET 用ゲート絶縁膜の光電子分光 Photoemission study of gate insulator films for MOSFET

豊田 智史

Satoshi TOYODA

¹ Department of Applied Chemistry, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

² CREST, Japan Science Technology Agency, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

*e-mail: toyoda@sr.t.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言

近年、超大規模集積回路(ULSI)は高集積化とともに微細化が進行しており、金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ(MOSFET)素子の心臓部に相当するゲート絶縁膜は1 nm 程度まで薄くなっている。このため、量子力学的なトンネル効果によるゲート漏れ電流が深刻な問題となっており、従来の酸化シリコン(SiO_2)膜を窒化した酸化シリコン(SiO_xN_y)膜および高誘電率(high- k)酸化物薄膜を用いた素子開発が精力的に行われている。しかしながら、バンド不連続性、トラップ電荷、半導体基板との反応性等、材料の選択上考慮しなくてはならない課題が多く、ゲート絶縁膜/シリコン界面の電子構造や化学構造の解明が強く求められている。そこで我々は放射光光電子分光を用いて、バンド不連続性・電荷トラップおよび深さ方向元素濃度分布解析手法を開発しつつ、high- k ゲート絶縁膜へ応用を展開してきた。

2. 実験

実験は高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設(PF)アンジュレータビームラインBL-2Cにおいて行った。試料として SiO_2 膜、 SiN 膜、 SiON 膜、high- k 酸(窒)化物を用いて光電子分光スペクトルを測定した。バンド不連続を解析する

ためには価電子帯およびX線吸収分光スペクトル、電荷トラップを検出するためには内殻スペクトルの測定時間依存性、元素濃度の深さ方向分布を求めるためには光電子検出角度依存性に着目し、スペクトル解析を行った。

3. バンド不連続・トラップ電荷分布の解析

シリコン基板とゲート絶縁膜界面のバンド不連続値を決定することはゲートリーク電流特性を理解するためには必要である。一方、high- k ゲート絶縁膜系では数多くの研究報告がなされているにも関わらず、実験値にばらつきが大きく値が定まらないという問題がある。そこで、誤差要因を明らかにするとともに、精度の良いバンド不連続決定法を確立することが強く求められている。

図1に Si 窒化膜/ Si 試料における解析例を示す。水素終端シリコン基板からの価電子帯スペクトルを差し引くことにより、絶縁膜からの価電子帯スペクトルを抽出することで、ゲート絶縁膜とシリコン界面の価電子帯不連続(ΔE_v)を決定した。また、X線吸収スペクトル(XAS)を用い、一階微分スペクトルのピークから吸収端を決定することで、伝導帯下端を決定した。本手法を用いることによって、バンド不連続を決定でき

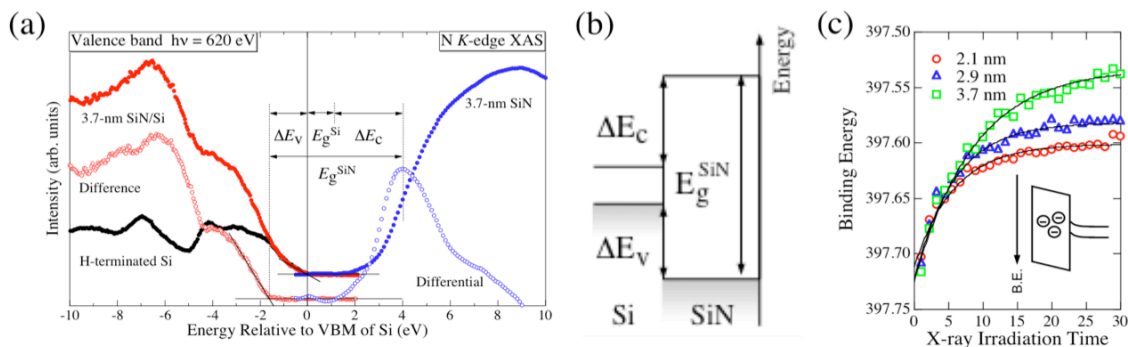


図1. (a) 価電子帯スペクトルとX線吸収分光スペクトルを用いたバンド不連続の決定法、(b) 対応するバンド不連続の模式図、(c) 膜中電荷トラップによる結合エネルギーのシフト。

る。そして、各種high- k 材料に適用することで、材料選択指針を得ることが可能となる。研究成果の一例として挙げると、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物において、 Al_2O_3 の添加量50%がバンド不連続性の観点からの最適組成であることを明らかにした[2]。

一方、図1(c)に示すように、ゲート絶縁膜中への電荷トラップによって測定値に変動が生じてしまうという問題がある。バンド不連続の解析には誤差として働くため、補正が必要である。図から、測定時間を0分に外挿した値は膜厚に依存しないが、飽和値は変化している様子が見て取れ、これが電荷トラップの効果である。また、これを逆用すれば、非接触で絶縁膜中の電荷トラップを検出することができる。そこで、膜厚による飽和値の違いに着目し、high- k 膜であるHfSiON膜に対して膜中への電荷トラップの効果を調べた。その結果、表面に電子が多くトラップされることが分かり、化学結合状態の解析から電子トラップはN-Hf結合に強く関係していることが明らかになった[3]。このように絶縁膜厚・測定時間に着目することによって、high- k 絶縁膜中のトラップ電荷密度分布を求めることが可能となる。トラップ電荷はトランジスタの閾値を変動させるため、本手法は薄膜形成プロセスへのフィードバックとしても応用が期待できる。

4. 化学状態識別元素濃度深さ分布の解析

光電子の検出角度を傾けた条件で測定する角度分解法は非破壊で薄膜の元素選択的な深さ方向分析が可能となる。薄膜化が進行していくゲート絶縁膜形成プロセスからは、解析技術の確立が強く要望されている。

図4に SiO_2/SiN 積層膜を解析した結果を示す。検出角度を変えて測定した内殻光電子スペクトルを最大エントロピー法で解析することにより深さ方向分布を決定した。SiN膜は酸化が進行しており、SiON化していることが見て取れる。また、窒素1s内殻準位スペクトルの化学シフトを解析することによって、窒素は図中に示すよ

うな結合形態を取っていることも分かった[4]。本解析技術を用い、トランジスタ特性と化学構造の対応関係を調べることによって、high- k 絶縁膜を用いた半導体プロセス開発へのフィードバックが可能となった[5]。

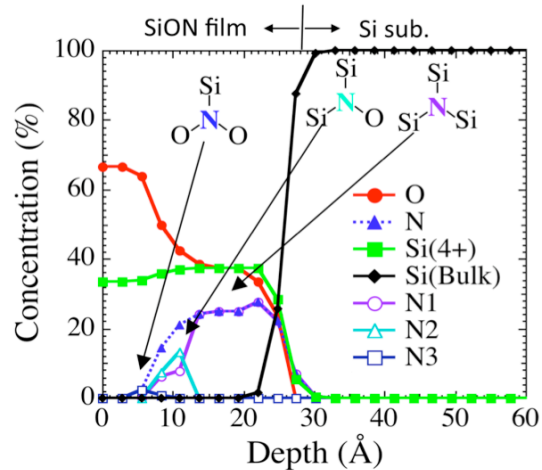


図2. SiO_2/SiN 積層膜の化学状態識別深さ方向分布。

5. まとめ

放射光光電子分光によりゲート絶縁膜/シリコン界面の電子状態を明らかにし、主にバンド不連続・トラップ電荷・化学状態識別深さ方向分布に着目してスペクトル解析を行った。深さ方向分布の解析手法を用いることによって、薄膜形成の初期成長モデル構築や薄膜の機能発現の機構解明等に応用が期待できる。本研究で開発した解析手法はMOSデバイスプロセスへのフィードバックだけに留まらず、薄膜形成一般への応用も展開していきたい。

謝辞

本研究を行うにあたり、有意義な議論、サポートをしていただいた尾嶋教授、組頭准教授、尾嶋研大学院生 安原君、谷村君、鎌田君、半導体理工学センター(STARC)および半導体先端テクノロジーズ(Selete)の研究員の皆様に感謝申し上げます。

参考文献

1. S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **87**, 102901 (2005).
2. R. Yasuhara *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 122904 (2006).
3. T. Tanimura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 082903 (2008).
4. S. Toyoda *et al.*, Surf. Interface Anal. **40**, 1606 (2008).
5. I. Oshiyama *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 2379 (2008).