

(amorphous-Si)/ HfSiO_xN_y/ SiON/ Si の界面反応解析とその制御

東大工¹、JST-CREST²、STARC³

鎌田洋之¹、谷村龍彦¹、豊田智史¹、組頭広志^{1,2}、尾嶋正治^{1,2}、劉 国林³、劉 紫園³、池田和人³

The Univ. of Tokyo¹, JST-CREST², STARC³

H. Kamada¹, T. Tanimura¹, S. Toyoda¹, H. Kumigashira^{1,2}, M. Oshima^{1,2}, G. L. Liu³, Z. Liu³, K. Ikeda³

1. はじめに

MOSFET のゲート絶縁膜は、薄膜化に伴い従来の SiO₂ から高誘電率 (High-*k*) を持つ材料へ変換が求められている。これら High-*k* ゲート絶縁膜において、ドーパント活性化アニール時の酸化還元反応(還元による絶縁膜の金属化および酸化による膜厚の増加)は膜質を劣化させる大きな要因となっている。これらを抑制することは重要な課題であるが、High-*k* 材料として最有力である Hf シリケート (HfSiO) およびその窒素添加物 (HfSiON) については未だあまり報告がない。そこで本研究では、HfSiO および HfSiON 膜を各雰囲気条件下で加熱し、放射光光電子分光測定を行うことにより (1) 酸化還元の抑制される条件、(2) 酸化還元反応における膜中窒素および雰囲気ガスの効果、の 2 点を解明することを目的とする。

2. 実験方法

High-*k* ゲート絶縁膜試料 HfSiO_xN_y (2 nm) / SiON (0.7 nm) / Si (y = 0, 0.2) について、窒素・酸素の各分圧条件下で 1050 °C を 1 分間行い、放射光光電子スペクトル測定を行った。また電極を形成した試料 amorphous-Si (2 nm) / HfSiO_xN_y / SiON / Si (y = 0, 0.2) についても同様の加熱処理を行い、放射光光電子スペクトル測定を行った。

3. 結果と考察

膜中窒素ありの単膜試料 HfSiO_xN_y / SiON / Si (y = 0.2) における Hf 4*f* および Si 2*p* 内殻光電子スペクトルを図 1 に示す。 $P_{N_2} = 10$ Torr の条件では 15.1 eV にピークが観測され、Hf 酸化物が還元し Hf ナイトライドが生成していることが分かる。また $P_{N_2} = 1$ atm では Si 酸化物成分 Si^{x+} の増加が見られ酸化が起こっていることが分かる。ここで Si 2*p* ピーク強度から絶縁膜の膜厚を見積もったところ、 $P_{N_2} = 100$ Torr において加熱前後の膜厚がほぼ同じとなり、酸化還元反応が抑制されていることを見出した。酸化還元の主要因は窒素ガス中に混入した酸素 (~0.2 ppm) の働きによるものだと考えられ、 $P_{N_2} = 100$ Torr では酸素分圧は $P_{O_2} \sim 10^{-5}$ Torr と見積もられる。

同様に (1) 試料を変えず雰囲気を酸素ガス ($P_{O_2} = 10^{-5} \sim 10^{-3}$ Torr) に変えたもの、および (2) 雰囲気条件を変えず試料を膜中窒素なし (y = 0) に変えたもの、の 2 つの実験を行った。その結果、いずれの場合も酸化や還元が起こりやすくなり制御が難しくなった。このことから、絶縁膜中の窒素および雰囲気ガス中の窒素がともに酸化還元反応抑制に効果をもたらしていることが明らかとなった。

発表では電極ありの試料での実験結果も取り入れ、抑制メカニズムについて議論する。

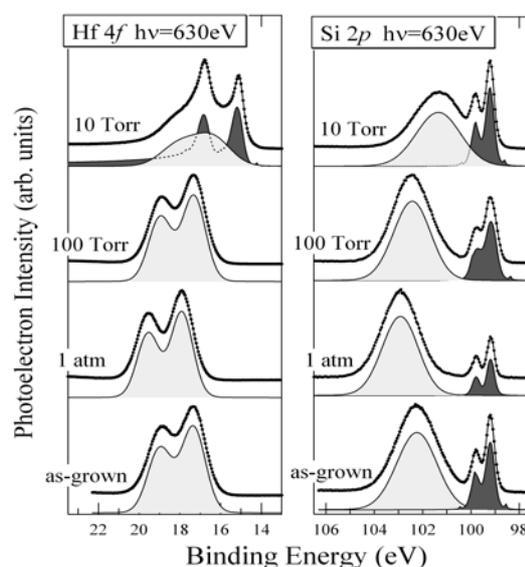


図 1 HfSiON/ Si 単膜の(a) Hf 4*f* および (b) Si 2*p* 内殻光電子スペクトルの窒素分圧依存性