

最近の研究から

高誘電率絶縁薄膜の結晶化過程のその場観察

秋本晃一¹, 寺澤直也¹, Voegeli Wolfgang¹, 高橋敏男²

¹名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻, ²東京大学物性研究所

Crystallization process of High-k gate dielectrics studied by surface X-ray diffraction

Koichi Akimoto¹, Naoya Terasawa¹, Voegeli Wolfgang¹, Toshio Takahashi²

¹Department of Quantum Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University

²Institute of Solid State Physics, The University of Tokyo

1. はじめに

シリコン半導体技術は「LSIに集積可能なトランジスタの数は約3年で4倍になる」というムーアの法則と呼ばれる経験則に従って発展してきた。その原動力となってきたのは、トランジスタの微細加工技術の進展である。微細加工技術の進歩は、LSIの機能あたりのコスト低減のみならず、低消費電力化、高速化などの高性能化にも寄与する。その結果、多くのデジタル機器がモバイル化、パーソナル化し、半導体の応用範囲を大きく広げてきた。将来のコピキタス社会においてもシリコン半導体は、その中核を担うと考えられる。

しかし、シリコンLSIに従来使われている材料を用い続ける限り、近い将来、LSIの性能向上は大きな壁にぶつかると予想される。その1つが、トランジスタに使われている絶縁膜(SiO₂)の漏れ電流による消費電力の増大という問題である。トランジスタの微細化をさらに進めるには、絶縁膜の膜厚は、1 nm以下にする必要がある。しかし絶縁膜をこの膜厚まで薄くするとその厚さは原子数個分しかなく、量子力学的なトンネル効果で電子が通り抜けてしまう。この問題を解決するために、誘電率が高く厚い膜でも電気的にはSiO₂と等価な膜厚を薄くできる新材料、高誘電率(High-k)絶縁材料を採用する必要がある。

高誘電率材料の中でもHfO₂は、有力候補の1つである。適度に高い誘電率、低い漏れ電流、大きなバンドギャップといった特徴を持つからである[1-3]。しかし、熱処理により結晶化してしまうという課題もある。結晶同士の粒界にリーク電流が流れてしまうからだ。そのため、熱処理後の結晶構造の解明は非常に重要となってくる。またHfO₂にAlを添加したHfAlO_xは、熱処理での結晶化温度が上昇することが報告されている[4]。

本研究では、ALD(Atomic Layer Deposition)法によって作製したHfO₂及びHfAlO_xについて表面X線回折法を用いてその結晶化過程の解明を目的とした。ALD法とは、原料ガスの供給、基板上に原料化合物の分子をモノレイヤごとに表面への吸着、反応による成膜、系内の原料ガスの排気を繰り返しおこなうことによって、高品質かつ段差被覆性の高い膜を形成させるもので、反応原料が吸着する全範囲にわたって同じ成長速度を維持する特性(表面化学反

応の自己停止機構)を有しているため、大面積に均一な成膜が可能となるだけでなく、原理的に大型化に対する制約もないという利点がある。このような特性のため、高誘電率絶縁膜のプロセスとして有力候補となっている。

本報告では放射光共同利用S型課題『表面X線回折法による半導体表面構造の解析と界面構造の制御』(2003S2-001及び2006S2-003)の研究課題で行った研究の中から高誘電率絶縁薄膜の結晶化過程のその場観察[5]について報告する。共同利用実験はBL-15B2の表面X線回折計を用いて行った。なおこのステーションを用いた他の研究については、いくつかの報告が既に高橋らにより行われている[6, 7]。BL-15B2の表面X線回折計は、超高真空中で試料を加熱できるため試料表面の構造変化を表面の酸化や汚染を気にせずにその場観察できる特徴を持つ。世界的に見てもそのようなステーションはそれほど多くはない。

2. 試料

本実験で用いた試料は、実際にデバイスとして用いるときと同様に、シリコン基板上の高誘電率(High-k)絶縁薄膜の上に多結晶シリコンが成膜されており、MOS構造をシミュレートしたものになっている。高誘電率(High-k)絶縁薄膜は大きく分けて3種類あり、ALD法で成長させたHfO₂、HfAlO_xとLL-D&A法(原子層制御成膜)で成長させた窒素の混入したHfAlO_x(N)である。それぞれの作製条件は次の通りである。なお、本研究で用いた試料はすべて半導体MIRAI(Millennium Research for Advanced Information Technology)プロジェクトにより作製されたものである。

ALD法によるHfO₂試料作製に際して、成膜に用いた原料ガスは、Hf[N(CH₃)₂]₄及びH₂Oである。成膜中のSi基板温度は250°Cで、膜厚は4 nmまで成長させた。成膜後PDA(post deposition anneal; poly-Siを蒸着する前のアニール)を650°Cで30秒間、130 PaのO₂中で行っている。

次に、ALD法によるHfAlO_x試料作製に際して、成膜に用いた原料ガスは、Hf[N(CH₃)₂]₄及びAl(CH₃)₃、H₂Oである。成膜中のSi基板温度は250°Cで、膜厚は4 nmまで成長させた。成膜後、PDAを650°Cで30秒間、130 PaのO₂中に行っている。またHf:Alは3:1である。

最後に LL-D&A 法による $\text{HfAlO}_x(\text{N})$ 試料であるが、まず LL-D&A 法の特徴について述べる。従来の ALD 法は原子層を 1 層ずつ目的の膜厚まで順次積層させていくが、LL-D&A 法ではさらに所定数の原子層を成膜する毎にアニールを行うという違いがある。今回の実験に用いた LL-D&A 法による $\text{HfAlO}_x(\text{N})$ 試料作製に際して、成膜に用いた原料ガスは $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 及び $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, H_2O である。成膜中の Si 基板温度は 250°C 、所定数の原子層を成膜する毎の 750°C のアニールを 7 \AA 毎に 30 秒間、130 Pa の NH_3 中で行い、膜厚 4 nm の試料を得た。また PDA を 30 秒間、130 Pa の O_2 中に行っている。Hf : Al は 3 : 1 である。D&A の NH_3 中でのアニール温度により N 含有量に違いが生ずるが、この試料の N 含有量は 10% と見積もられた。

3. HfO_2 の X 線回折パターンの温度変化

まず、 HfO_2 の報告されている結晶構造について述べる。 HfO_2 は常温常圧において Monoclinic 構造 [8], 1300 K 以上で Tetragonal 構造 [9], さらに 2700 K 以上で Cubic 構造 [10], 高圧下において Orthorhombic 構造 [9, 11] となると報告されている。

Fig. 1 に HfO_2 のアニール前 (As-depo.) と各温度でのアニール後の X 線回折パターンを示す。なお、横軸は面間隔 d の逆数である。この測定データから次のことがわかる。

- (1) As-depo. の回折パターンにおいていくつかのピークが存在することから、 HfO_2 膜はすでに結晶化している。
- (2) $1/d=0.34[1/\text{\AA}]$ のピークは、アニール温度の上昇とともに小さくなっている。
- (3) 900°C 以上のアニール後、 $1/d=0.43, 0.54[1/\text{\AA}]$ 付近に新たなピークが出現している。

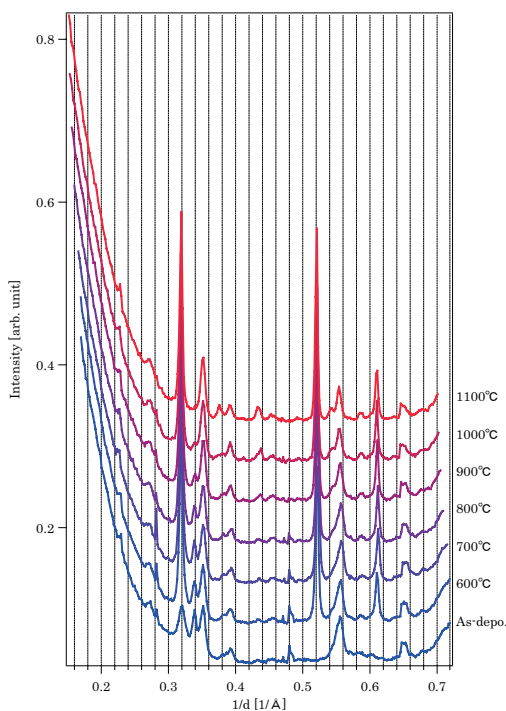


Figure 1
XRD patterns of the HfO_2 film as-deposited and after annealing from 600 to 1100°C .

なお、 $1/d=0.32, 0.52, 0.61[1/\text{\AA}]$ 付近のピークは、上部の amorphous-Si が結晶化し、poly-Si となり現れたものである。

粉末 X 線回折のデータベース ICDD(International Center for Diffraction Data) カードを用いて、X 線回折パターンに現れたピークから結晶構造を解析した。As-deposition からすべての温度のアニール後に現れていた回折ピークは、Fig. 2 で示されるように、 HfO_2 Monoclinic 構造によるものだとことがわかる。同時に、アニール温度の上昇とともに強度が弱くなった $1/d=0.339[1/\text{\AA}]$ のピークは Monoclinic 構造には属していないことがわかる。このピークは、Fig. 3 及び Fig. 4 より Orthorhombic 構造あるいは Tetragonal 構造に起因することを示唆するが、今回の実験からは、どちらの構造であるのか、もしくは両方でできているのかについては判断することができなかった。

最後に、 900°C 以上でのアニール後に $1/d=0.435, 0.543[1/\text{\AA}]$ 辺りに現れたピークは、Fig. 5 より HfSi_2 によるものだとことがわかる。この HfSi_2 は上部の poly-Si

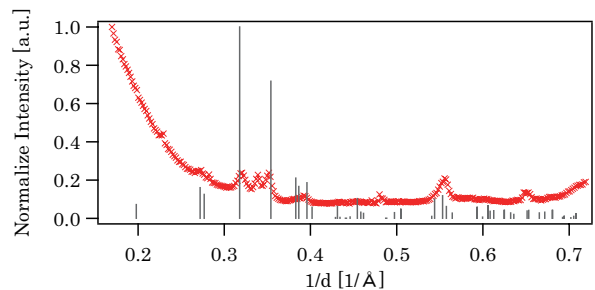


Figure 2
XRD data (shown as \times) of the as-deposited HfO_2 film and ICDD data (shown as $|$) for HfO_2 Monoclinic structure (78-0049) [12].

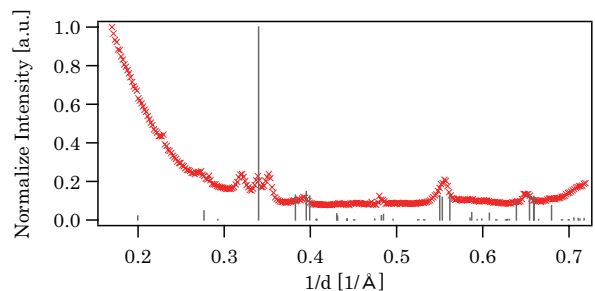


Figure 3
XRD data (shown as \times) of the as-deposited HfO_2 film and ICDD data (shown as $|$) for HfO_2 Orthorhombic structure (83-0808) [13].

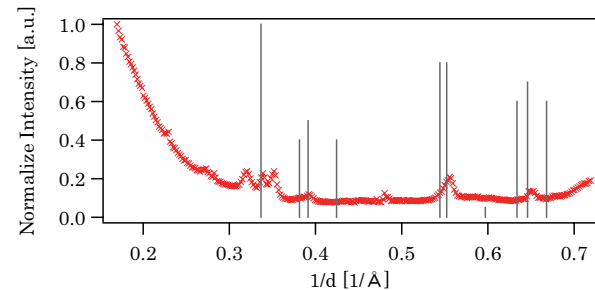


Figure 4
XRD data (shown as \times) of the as-deposited HfO_2 film and ICDD data (shown as $|$) for HfO_2 Tetragonal structure (08-0342) [14].

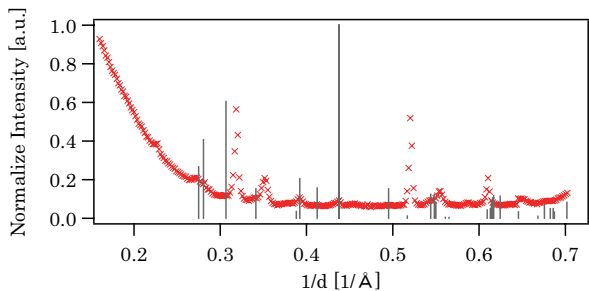


Figure 5
XRD data (shown as ×) of the HfO₂ film after 1000°C annealing and ICDD data (shown as |) for HfSi₂ Orthorhombic structure (72-12019) [13].

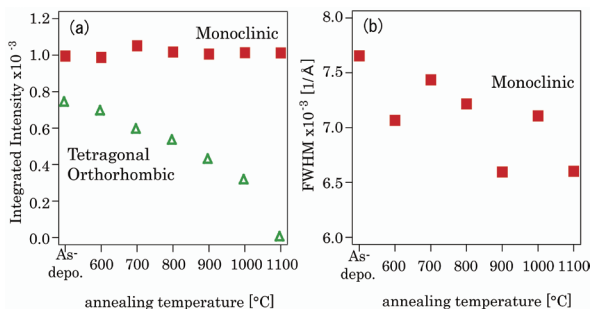


Figure 6
(a) Integrated intensity dependence on annealing temperature. (b) FWHM of X-ray peak dependence on annealing temperature.

と HfO₂ が反応したため形成されたと考えられる。

アニール温度の上昇とともに強度が減少していく Tetragonal 構造, Orthorhombic 構造についてさらに調べるために, Gaussian を用いてフィッティングし, 積分強度を求めた。比較のために Monoclinic 構造の 1/d=0.352[1/Å] のピークについても同様に行った。その結果を Fig. 6(a) に示す。Tetragonal 構造, Orthorhombic 構造はアニール温度の上昇とともに積分強度が減少していることがわかる。一方, Monoclinic 構造の積分強度は変化していない。また, Fig. 6(b) で示される Monoclinic 構造の半値幅はアニール温度の上昇とともに減少する傾向にある。つまり結晶性が向上している。以上のことから, ALD 法で作製された HfO₂ 膜は Monoclinic 構造が安定な構造であり, Tetragonal 構造, Orthorhombic 構造が準安定な構造であると考えられる。

4. HfAlO_x(ALD 法) の X 線回折パターンの温度変化

Fig. 7 に ALD 法によって作製された HfAlO_x の As-depo. と各温度でのアニール後の X 線回折パターンを示す。この測定データから次のことがわかる。

- (1) 1/d=0.3 ~ 0.4[1/Å] にかけてのバックグラウンドの増加から, As-depo. 及びアニール温度が 800°C まで, HfAlO_x 膜はアモルファスであることがわかる。しかし, 900°C のアニール後に, 1/d=0.3 ~ 0.4[1/Å] にかけてのバックグラウンドが減少し, 新たに 5 つのピーク (1/d=0.34, 0.40, 0.56, 0.64, 0.69[1/Å] 付近) が出現している。このことから, 900°C で HfAlO_x 膜は結晶化することがわかる。
- (2) 1000°C のアニール後に, 1/d=0.28, 0.31, 0.39, 0.44,

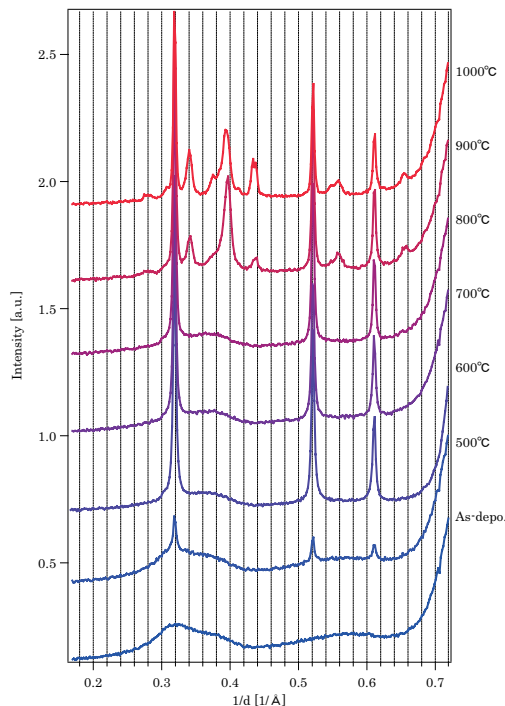


Figure 7
XRD patterns of the HfAlO_x film as-deposited and after annealing from 600 to 1000°C.

0.55, 0.68[1/Å] 付近に新たなピークが出現している。なお, 一部のピークは 900°C から出現しはじめています。(3) (2) のピーク強度の増加とともに, (1) 及び poly-Si のピーク強度が減少している。つまり, HfAlO_x 膜と poly-Si が反応していると考えられる。

なお, 1/d=0.32, 0.52, 0.61[1/Å] 付近のピークは, 上部の amorphous-Si が, poly-Si に結晶化し現れたものである。

ALD 法によって作製された HfAlO_x の X 線回折パターンの大きな特徴は 900°C で現れた特徴的な 5 つのピーク (1/d=0.34, 0.40, 0.56, 0.64, 0.69[1/Å] 付近) である。これらは一見して前節で述べた, HfO₂ の Monoclinic 構造や Tetragonal 構造, さらには Orthorhombic 構造とは一致しない。また, V. A. Lysenko[16] により報告されている HfAlO_x の相図に常温常圧で現れる Monoclinic 構造の HfO₂ と α-Al₂O₃ との混合状態とも一致しない。1000°C で現れたピークは, HfO₂ の場合と同様に HfSi₂ のピークであることがわかる。

そこで HfAlO_x 膜に現れた 5 つのピークについて詳しく考える。HfO₂ は ICDD カードには報告されていないが, 2700 K 以上の高温において Cubic 構造も形成する。Pearson handbook[17] によれば, HfO₂ は CaF₂ 型の Cubic 構造を形成すると述べられている。そこで実験で現れた 5 つのピークを Cubic 構造の 111, 200, 220, 311, 222 反射とし, 格子定数を a=5.055 Å とした計算により求められたピーク位置と実験のピーク位置を比較したものを Fig. 8 に示す。これらの結果からピーク位置は CaF₂ 型の Cubic 構造と非常によく一致していることがわかる。また, 各ピークの形状が同一であり, 2 つ以上のピークの重ね合わせとは考えにくいことこのことから HfAlO_x 膜中の HfO₂ は

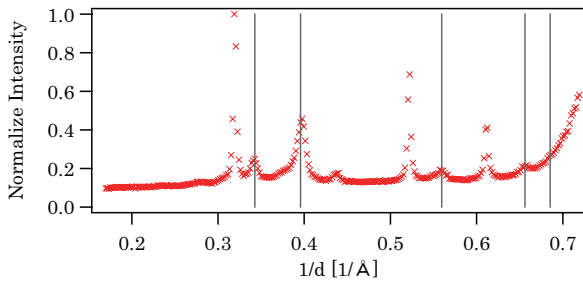


Figure 8
XRD data (shown as ×) of the HfAlO_x film after 900°C annealing and calculated peak positions for HfO_2 Cubic (CaF_2) structure ($a=5.055\text{Å}$).

CaF_2 型の Cubic 構造を形成しているといえる。さらに積分強度の理論計算と実験値を比較しても大きな差はないので、 HfO_2 が CaF_2 型の Cubic 構造を形成しているという考えに矛盾しない。

HfO_2 の Cubic 構造は本来 2700 K 以上の高温相であるが、Hf と同族であり HfO_2 に非常によく似た性質を持つ ZrO_2 (High-k 物質) においても、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 CaO [18] 等の酸化物の添加により低温においても Cubic 構造が出現することが報告されている。また、 HfO_2 においても Y_2O_3 を添加することで低温でも Cubic 構造が出現することも報告されている [19]。つまり、低温において Cubic 構造が出現することはそれほど不思議なことではないと考えられる。

5. $\text{HfAlO}_x(\text{N})$ (LL-D&A 法) の X 線回折パターンの温度変化

Fig. 9 に LL-D&A ALD 法によって作製された HfAlO_x の As-depo. と各温度でのアニール後の X 線回折パターンを示す。この測定データから次のことがわかる。

- (1) $1/d=0.3 \sim 0.4[1/\text{Å}]$ にかけて、As-depo. やアニール温度によってはバックグラウンドの増加が見られるので、この時 $\text{HfAlO}_x(\text{N})$ 膜がアモルファスであることがわかる。また、ALD 法で作製された HfAlO_x 膜と同様に、950°C から、 $1/d=0.3 \sim 0.4[1/\text{Å}]$ にかけてのバックグラウンドが減少し、さらに 5 つのピーク ($1/d=0.34, 0.40, 0.56, 0.64, 0.69[1/\text{Å}]$ 付近) が出現しているので、結晶化していることわかる。
- (2) 1100°C から、 $1/d=0.44 [1/\text{Å}]$ 付近に新たなピークが出現している。
- (3) (1)(2) のピークは前節の HfAlO_x 膜の結果と比較すると、ピークはブロードであり、Si のピークを基準として強度も弱い。

なお、 $1/d=0.32, 0.52, 0.61[1/\text{Å}]$ 付近のピークは、上部の amorphous-Si が、poly-Si に結晶化し現れたものである。

前節の結果と比較すると 10% の窒素の含有で結晶化温度は 900°C から 950°C に上昇したことになる。また、窒素の含有により結晶化した部分の量が少なく、結晶粒の大きさも小さくなるのが定性的にわかった。実際 D&A の NH_3 中でのアニール温度を 850°C (N 含有量 13%) にすると結晶化は観測されなかった。

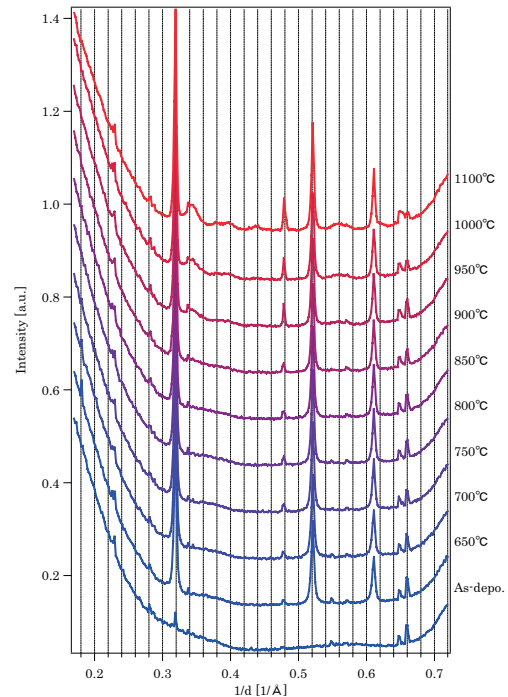


Figure 9
XRD patterns of the $\text{HfAlO}_x(\text{N})$ film as-deposited and after annealing from 650 to 1100°C.

前節の結果も含めて、今回の実験における X 線回折パターンからは、 Al_2O_3 のピークは見出せなかった。この原因としては、 Al_2O_3 が、アモルファス状態、結晶に欠陥が多い、結晶サイズが非常に微小、といった要因のために非常にブロードなピークとなり見出せなかったと考えられる。

6. まとめ

本研究では、ALD 法によって成膜した HfO_2 薄膜、ALD 法および LL-D&A 法によって成膜した HfAlO_x 薄膜および $\text{HfAlO}_x(\text{N})$ 薄膜について、温度を変えてその構造変化をみるその場観察の実験を表面 X 線回折法により研究を行った。

ALD 法によって成膜した HfO_2 は、Monoclinic 構造のみでなく Tetragonal 構造もしくは Orthorhombic 構造を形成していることがわかった。アニール温度の上昇とともに Tetragonal, Orthorhombic 構造は減少し、そして消滅していることから準安定な構造、結晶性の向上した Monoclinic 構造が安定な構造であることが判明した。

ALD 法によって成膜した HfAlO_x は、900°C で結晶化し CaF_2 型の Cubic 構造を形成することがわかった。LL-D&A 法によって成膜した $\text{HfAlO}_x(\text{N})$ 薄膜も CaF_2 型の Cubic 構造を形成していることがわかった。また窒素含有量が多くなるほど結晶化温度が上昇した。アニール温度 1000°C 以上で HfO_2 、 HfAlO_x とともに HfSi_2 が形成されていることがわかった。

本研究で、極薄膜 (厚さ 4 nm) の高誘電率絶縁膜に高温や高圧でしか現れないはずの結晶相が比較的低温のアニールで出現することが明らかになった。この原因の一つに薄膜にかかる応力があげられる。現在、薄膜、基板の表面

近傍, 界面の格子ひずみや応力に着目して研究を進めている [20, 21]。

謝辞

本稿では著者の一人である寺澤直也が名古屋大学大学院博士前期課程（修士課程）在学中に行った研究で得られた成果の一部を紹介させていただきました。BL-15B2の表面X線回折実験にあたって、高エネルギー加速器研究機構におきましては、河田洋先生、張小威先生、杉山弘先生をはじめスタッフの皆様へ深く感謝いたします。また本研究を進めるにあたり、東京大学物性研究所の中谷信一郎先生、隅谷和嗣氏に大変お世話になりました。深く感謝します。試料作製にあたり、半導体 MIRAI プロジェクトの鳥海明先生（東京大学大学院工学系研究科）、生田目俊秀氏には大変お世話になりました。深く感謝申し上げます。なお、本研究は NEDO からの委託により実施されました。

参考文献

- [1] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).
- [2] B. H. Lee, L. Kang, R. Nieh, W. J. Qi, J. C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1926 (2000).
- [3] J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol.* **B18**, 1785 (2000).
- [4] H. Y. Yu, M. F. Li, B. J. Cho, C. C. Yeo, M. S. Joo, D. L. Kwong, J. S. Oan, C. H. Ang, J. Z. Zheng, and S. Ramanathan, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 376 (2002).
- [5] N. Terasawa, K. Akimoto, Y. Mizuno, A. Ichimiya, K. Sumitani, T. Takahashi, X. W. Zhang, H. Sugiyama, H. Kawata, T. Nabatame, and A. Toriumi, *Appl. Surf. Sci.*, **244**, 16 (2005).
- [6] 高橋敏男, 田尻寛男, 隅谷和嗣, 秋本晃一, *Photon Factory News*, **21**, 21 (2003).
- [7] H. Tajiri, K. Sumitani, S. Nakatani, A. Nojima, T. Takahashi, K. Akimoto, H. Sugiyama, X. Zhang, and H. Kawata, *Phys. Rev.* **B68**, 035330 (2003).
- [8] J. M. Leger, A. Atouf, P. E. Tomaszewski, A. S. Pereira, *Phys. Rev.* **B 48**, 93 (1993).
- [9] M. Ritala, M. Leskela, L. Niinisto, T. Prohaska, G. Friedbacher, M. Grasserbauer, *Thin Solid Films* **250**, 72 (1994).
- [10] I. A. El-Shanshoury, V. A. Rudenko, I. A. Ibrahim, *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 264 (1970).
- [11] J. Aarik, A. Aidla, A.-A. Kiisler, T. Uustare, V. Sammelselg, *Thin Solid Films* **340**, 110 (1999).
- [12] International Center for Diffraction Data, Card 78-0049.
- [13] International Center for Diffraction Data, Card 83-0808.
- [14] International Center for Diffraction Data, Card 08-0342.
- [15] International Center for Diffraction Data, Card 72-1201.
- [16] V. A. Lysenko, *Inorg. Mater. (Transl. of Neorg. Mater.)* **30**, 930 (1994).
- [17] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook for Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 3, ASM, Metals Park, Ohio, 2480 (1985).
- [18] R. J. Ackermann, S. P. Grag and E. G. Scott, *J. Solid State Chem. Soc.* **61**, 275 (1978).
- [19] T. Nishide, S. Honda, M. Matsuura, Y. Ito, T. Takase, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 237 (2000).
- [20] T. Emoto, K. Akimoto, Y. Yoshida, T. Nabatame, and A. Toriumi, *Appl. Surf. Sci.* **244**, 55 (2005).
- [21] Y. Ito, K. Akimoto, H. Yoshida, T. Emoto, D. Kobayashi, K. Hirose, *Journal of Physics: Conference Series*, **83**, 012011 (2007).

(原稿受付日：2010年6月18日)

著者紹介

秋本晃一

名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻 准教授

現在の研究：表面界面の格子ひずみの研究, ワイドギャップ半導体の結晶評価

akimoto@nagoya-u.jp

寺澤直也

名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻大学院博士前期課程（当時）

三菱電機株式会社（現在）

Voegeli Wolfgang

東京大学物性研究所特任研究員

現在の研究：表面の構造解析, 表面構造の相転移

wvoegeli@issp.u-tokyo.ac.jp

高橋敏男

東京大学物性研究所 教授

現在の研究：放射光X線表面回折による表面界面構造, 表面回折における位相問題

ttaka@issp.u-tokyo.ac.jp