

■第16回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

放射光光電子分光による MOSFET ゲートスタック構造の界面電子状態解析

豊田智史 (東京大学放射光連携研究機構)

1. はじめに

低消費電力、高速動作を実現する半導体デバイス開発に向けて、スケーリング則に基づき金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ (MOSFET) の微細化が進められている。しかしながら、従来用いられてきた多結晶 Si (poly-Si) / SiO₂ の構造ではゲート絶縁膜の膜厚が 1 nm 以下になり、ゲート漏れ電流の問題によって微細化の限界が指摘されるようになった。このため、高い誘電率 (high-*k*) を持つ Ta₂O₅, SrTiO₃, ZrO₂, HfO₂ などの酸化物材料を従来の SiO₂ に置き換えるプロセス開発が必要不可欠である。これらの材料の中では熱的安定性、高い誘電率、広いバンドギャップを持つ ZrO₂ や HfO₂, あるいはそのシリケートが特に有望視され、一部実用化され始めている。我々は、放射光光電子分光により、このような high-*k* 材料の選択指針を得ることを目的とし、デバイスプロセスにフィードバックするため、バンドアライメントの決定法^{1,3,8}、電荷トラップ解析法^{7,9}、high-*k* 膜/シリコン界面化学反応解析^{2,4-6}を中心に研究を展開してきた。

さらに、ここ最近のトピックとして、金属電極と high-*k* ゲート絶縁膜界面の深さ方向解析に関する研究を進めている。金属電極は空乏層が形成されないため、従来の poly-Si に比べて実効的な電氣的容量を増大できるという利点がある。しかしながら、金属/high-*k* 酸化物ゲートスタック構造ではドーパント不純物の活性化アニール工程を経ると、しきい値電圧が変動し、消費電力の増大が起きってしまうという問題が残されている^{10,11}。したがって、金属/high-*k* 酸化物ゲートスタック構造における界面反応メカニズムの解明が必要不可欠であり、熱処理下で元素選択的な深さ方向分布を解析するための手法の開発が急務となっている。そこで、実際のプロセスで使われうる TiN/high-*k* ゲートスタック構造界面に着目し、角度分解光電子分光による深さ方向解析手法の開発を行った。深さ方向元素濃度分布は最大エントロピー法を用いて解析した。解析手法の詳細は先の文献¹²⁻¹⁴を参照していただき、本稿では信頼できる深さ方向解析に必要な角度分解光電子分光装置の高感度化、および実デバイス構造試料の解析結果に関して紹介を行う。

2. 角度分解光電子分光装置の高感度化

Fig. 1 に高エネルギー加速器研究機構放射光施設 (KEK -PF) BL-2C ビームラインにて立ち上げた角度分解光電

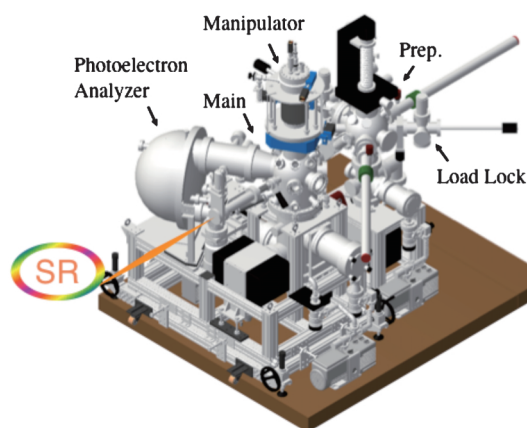


Fig. 1 (color online) Overview of the UHV apparatus for angle-resolved photoemission spectroscopy measurements. The sample holder is moved to a suitable position for sample transfer using an external XYZ stage. Polar and tilt rotations of the sample are carried out using a differentially-pumped-rotary-feed through and a flip stage, respectively.

子分光装置の概略図を示す。光電子分光アナライザーとして VGScienta 社 SES2002 を用い、エネルギー分解能は軟 X 線領域 (400–800 eV) で 100 meV 以下を達成している。アナライザーは光軸に対して 60° の角度で配置しており、角度分解データを効率良く取得するため、2 軸性のマニピュレータを取り付けた。マニピュレータの垂直軸に対する方向 (θ) の回転に加えて、入射光の軸に沿って傾斜させる方向 (ϕ) の回転もでき、これにより光の入射方向を斜入射条件に保ったまま角度分解測定が可能となる。Fig. 2 に、 θ 回転と ϕ 回転で Au 4*f* 内殻光電子強度の角度分布を評価した結果を示す。光電子放出角度は垂直放射方向を基準 (0°) としている。それぞれの方式で強度減衰の度合いを調べたところ、 θ 方向の回転では検出角度 60° で 1/10、80° で 1/30 程度まで減衰する。これは検出角度を大きくすると光が垂直入射条件に近づくためである。一方、 ϕ 回転では、60° で 1/2、80° で 1/5 程度であり、強度減衰を抑制が改善されている様子が見取れる。本改良を行うことによって、従来用いていたシステムに比べ、一桁以上の高感度化に成功した。金属電極/high-*k* 膜のゲートスタック構造では、光電子の脱出深さに比べて試料の合計膜厚がかなり厚くなってしまふこともあるので、界面近傍の情報を詳細に探るためには、このように高検出角度条件でのスペクトルの S/N 比を向上させることが必要不可欠である。

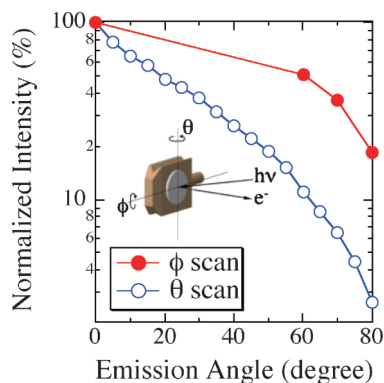


Fig. 2 (color online) Normalized intensity of Au 4f core-level spectra from gold depending on emission angle. Inset shows schematic pictures for polar (θ) and tilt (ϕ) angle scans with geometries of incident photon and emitted photoelectron.

3. デバイス構造試料の深さ方向解析

金属電極材料として、Siのエネルギーギャップの中心付近にフェルミ準位を持つTiNを選択した。TiN電極はhigh- k 層との界面にLaO_xやAlO_xを挿入することで、それぞれNMOSやPMOS用に仕事関数を調整することが可能であり、また、加工性の観点からも有望な電極材料であると期待されている。半導体製造プロセスを想定した金属電極堆積、アニール処理などを施した後、角度分解光電子分光測定を行った。試料としてp型Si(100)基板にHfSiO₂を原子層堆積法により堆積し、その後プラズマ窒化により窒素を添加したものをを用いた。この試料の上部に、マグネトロンスパッタリングにより1.5 nmのTiN金属電極を堆積し、試料を光電子分光測定チャンバーまで真空を保ったまま搬送した後、Ti 2p, Hf 4f, Si 2p, O 1sおよびN 1s内殻準位スペクトルの光電子検出角度依存性を測定した。入射光のエネルギーは $h\nu=800$ eVに設定した。元素濃度分布の解析結果をFig. 3(a)に示す。それぞれの層の膜厚や組成もほぼ成膜の条件と一致しており、TiN/HfSiONゲートスタック構造が再現できた。元素濃度分布はラザフォード後方散乱法により得られた結果とはほぼ一致しており¹⁵⁾、手法の妥当性も確認することができた。また、TiN層の表面側にも酸素が分布している。これは、TiN成膜中にHf-OやSi-O結合が切断され、押し出された酸素が表面に分布してTiとの結合を形成していると考えられる。Si 2pおよびHf 4f内殻準位スペクトルを解析し、Fig. 3(b)にSiとHfの化学結合状態を識別した各成分の深さ方向分布解析結果を示す。TiSi_xおよびHfN_y成分がTiN/HfSiON界面近傍に局在していることが明らかになり、また、SiとHfではSiのほうがTiN層中に拡散しやすく、TiN/high- k 界面でTiSi_y結合を形成している様子も見て取れる。

このような、化学結合状態を分解できる深さ方向分布解析手法はCMOS用実デバイス開発においても有力な手法

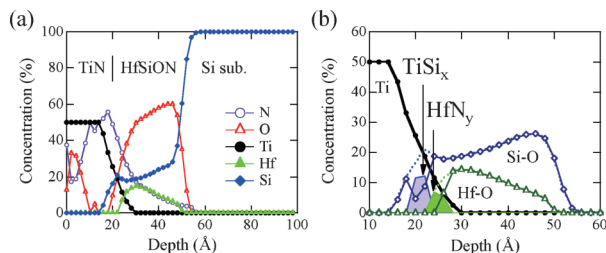


Fig. 3 (color online) (a) In-depth profile of the 1.5-nm TiN/HfSiON gate stack structures on Si substrates obtained from angle-resolved core-level photoemission spectra. (b) Chemical-state-resolved in-depth profiles for Ti, Hf, and Si atoms are also presented.

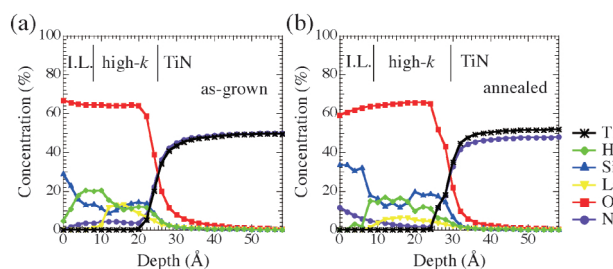


Fig. 4 (color online) In-depth profiles for as-grown (a) and annealed (b) sample, which is obtained from the angle-resolved core-level intensity as a function of θ_e . Insets show data points and simulated curves in dots and solid lines, respectively.

となる。Fig. 4に一例として、仕事関数をNMOS用に制御するため、TiN/HfSiO₂界面にLaO_xを挿入した試料の熱処理前後における深さ方向解析結果を示す。熱処理前では、LaO_xがTiN/HfSiO₂界面付近に局在している様子、熱処理後にはLa原子がhigh- k 層中を拡散し、下地SiO₂界面層(I.L.)へ到達している様子を明白に捉えることができた。ゲートスタック中のLa原子は実効仕事関数を低下させることが報告されているが¹⁰⁾、これはI.L.近傍へのLa原子拡散によるhigh- k /SiO₂界面双極子の変化に起因することが明らかとなった¹⁶⁾。加えて、Hf 4fとSi 2p内殻スペクトルのシフトから実験的な界面双極子の決定も可能であることを示し¹⁷⁾、LaO_xの代わりに、AlO_xを挿入してPMOS側へ仕事関数を調整したゲートスタックにおいても同等の結果が得られた¹⁸⁾。これらの知見は、デバイスプロセス開発へフィードバックされ、角度分解光電子分光による深さ方向解析は、ゲートスタック構造界面を調べるための非常に有益な手法となることが示唆される。

4. まとめと今後の展望

本研究で開発した解析手法はゲートスタック形成プロセスのみに限らず、多層膜材料界面の解析に対しても応用できる。本手法はSPring-8の東大アウトステーションビームラインBL07LSUにて開発を進めているナノ集光軟X

線を利用した走査型光電子顕微鏡 (nanoESCA) において、先端的ナノデバイス材料の解析へと応用展開されていくことが期待される^{19,20)}。今後は半導体プロセス開発のフィードバックだけでなく、ReRAM, MRAM, 太陽電池、蓄電デバイスなど様々なナノデバイス材料界面の解析への応用や基礎科学の立場からの研究展開も模索していきたい。

謝辞

本研究を進めるにあたりまして、非常に多くの方々のご指導・ご支援をいただきました。尾嶋正治教授、組頭広志准教授 (現 KEK 物構研教授)、堀場弘司助手、には学部生時代から現在に至るまでご指導をいただき、ならびに尾嶋研究室のスタッフ・学生の皆様には研究に大変なご助力をいただきました。本研究は10年間にわたって、半導体理工学研究センター (STARC) 共同研究のプロジェクトの元、行われました。STARC 客員研究員の平下紀夫博士、丹羽正昭博士、臼田宏治博士、劉国林博士、杉田義博博士、池田和人博士、劉紫園博士、助川孝江博士、岩本邦彦博士、片山俊治博士、には産業界側の立場から非常に有益な議論をいただいた他、私自身の研究の社会における位置づけや在り方を学ぶ機会を与えていただきました。半導体先端テクノロジーズ、パナソニックの研究者の方々には high-*k* ゲートスタック構造、裏面研磨試料作製に関しまして有益な議論をいただきました。これらの方々に、この場を借りて心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) S. Toyoda *et al.*: Appl. Phys. Lett. **83**, 5449 (2003).
- 2) S. Toyoda *et al.*: Appl. Phys. Lett. **84**, 2328 (2004).
- 3) S. Toyoda *et al.*: Appl. Phys. Lett. **87**, 102901 (2005).
- 4) S. Toyoda *et al.*: Appl. Phys. Lett. **87**, 182908 (2005).

- 5) S. Toyoda *et al.*: J. Appl. Phys. **99**, 014901 (2006).
- 6) S. Toyoda *et al.*: Appl. Phys. Lett. **93**, 182906 (2008).
- 7) Tanimura, S. Toyoda *et al.*: Appl. Phys. Lett. **92**, 082903 (2008), *ibid* **94**, 082903 (2009).
- 8) T. Tanimura, S. Toyoda *et al.*: Appl. Phys. Lett. **95**, 183113 (2009).
- 9) T. Tanimura, S. Toyoda *et al.*: Appl. Phys. Lett. **96**, 162902 (2010).
- 10) P. D. Kirsh *et al.*: Appl. Phys. Lett. **92**, 092901 (2008).
- 11) K. Iwamoto *et al.*: Appl. Phys. Lett. **92**, 132907 (2008).
- 12) A. K. Livesey *et al.*: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **67**, 439 (1994).
- 13) S. Toyoda *et al.*: Surf. Interface Anal. **40**, 1619 (2008).
- 14) S. Toyoda *et al.*: J. Appl. Phys. **106**, 064103 (2009).
- 15) S. Toyoda *et al.*: Appl. Phys. Lett. **97**, 262903 (2010).
- 16) S. Toyoda *et al.*: Appl. Phys. Lett. **96**, 042905 (2010).
- 17) S. Toyoda *et al.*: J. Appl. Phys. **107**, 124103 (2010).
- 18) S. Toyoda *et al.*: J. Appl. Phys. **110**, 104107 (2011).
- 19) S. Toyoda *et al.*: e-j. Surf. Sci. Nanotech. **9**, 224 (2011).
- 20) K. Horiba *et al.*: Rev. Sci Instrum. **82**, 113701 (2011).

● 著者紹介 ●



豊田智史

東京大学放射光連携機構・特任助教

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

専門：光電子分光，半導体物性，表面分析

【略歴】

2007年9月東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻博士課程修了，博士(工学)。同学，日本学術振興会研究員，JST-CREST 特任研究員，最先端研究開発支援プログラム特任研究員，GCOE 特任研究員，を経て2011年より現職。