

中性粒子ビーム堆積技術を用いて作製した $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 積層構造の膜密度のデプスプロファイルの測定

実験責任者：寒川誠二 共同実験者：生駒亨、石川寧

東北大学 流体科学研究所

[緒言]

現代社会を支える半導体デバイスの微細化の進展は目覚ましい。しかしその心臓部であるゲート絶縁膜の薄膜化は既に 1nm 程度に達し、これ以上の薄膜化は困難である。そこで各半導体メーカーは誘電率が SiO_2 より高い Hf 化合物膜および界面特性改善のための下地酸化膜の開発に取り組んでいるが、まだ広く実用化されるに至っていない。その原因は、現在研究・実用化されているプラズマを用いた成膜では、プラズマに含まれる紫外光や荷電粒子により膜にダメージが生じるためと考えられ、界面特性の制御、リーク電流の低減などの課題が未解決である。これらの課題を克服できれば、 SiO_2 換算膜厚 (EOT) 1nm 以下の次世代ゲート絶縁膜が実現できると期待される。

この課題に対し、我々は独自技術である中性粒子ビーム[1,2]を応用し、300 以下の低温で、中性粒子ビーム酸化 (NBO) による SiO_2 膜形成および中性粒子ビーム原子層堆積 (NB-ALD) による HfO_2 膜形成を連続して行うプロセスにより上記課題を解決し、High-k ゲートスタックを実用化するための研究を行っている。中性粒子ビームは紫外光や荷電粒子を含まず運動エネルギーを持った中性粒子を照射できるため低ダメージかつ低温でのプロセスが可能である。本技術により製膜した SiO_2 膜は、現在広く実用化している熱酸化膜よりも低いリーク電流が得られている[3]。また HfO_2 膜についてもビームエネルギーを制御することによって界面・バルクの構造を制御できる。

本課題の目的は、これら膜について、超低リーク電流の原因と予想される構造遷移層の構造を明らかにすることである。そのため、高輝度放射光を用いた X 線反射率測定を行うことにより、原子密度の厚さ方向の分布を求めた。

[実験]

NBO により作製した SiO_2 膜および NB-ALD により作製した HfO_2 膜について、X 線反射率測定を行った。NBO 膜については、成膜温度を室温、200、300、400 と変化したサンプルを準備した。すべて、膜厚は約 5nm とした。 HfO_2 膜については、中性粒子ビーム生成室圧力を低圧 (0.86Pa) および高圧 (4.42Pa) に変化させることでビームエネルギーを制御したサンプルを準備した。NB-ALD のサイクル数は 50 回とした。また、熱酸化により作製した SiO_2 膜および PE-ALD で作製した HfO_2 膜をリファレンスとして測定した。測定条件は、X 線エネルギー 12keV であった。高輝度放射光を用いることで、ダイナミックレンジが 9~10 桁程度のデータが得られた。

図 1 は、NBO 膜および熱酸化膜の X 線反射率測定結果である。解析の結果を表 1 に示す。NBO 膜はすべて 2~3 層からなる層状の構造をしており、基板界面付近および表面付近は膜の中間付近と比較して密度が低いことが分かった。また、成膜温度が高いほど膜密度が高くなる傾向にあった。一方、熱酸化膜は単層構造で、膜密度は NBO 膜より高いことが分かった。

NBO 膜のこのような複雑な密度分布は、NBO の酸化過程に関連していると考えられる。即ち、ビームが照射される間は酸化膜表面では活性種は絶え間なく供給されることから、活性種は常に表面から深部へと反応しながら拡散していく。そして、Si 基板近傍の界面に到達する前に、膜の中間で高密度な層を形成すると同時に、基板温度が高いほど熱による活性種の拡散が進み易くなり、高密度層はより厚く形成されると推察される。

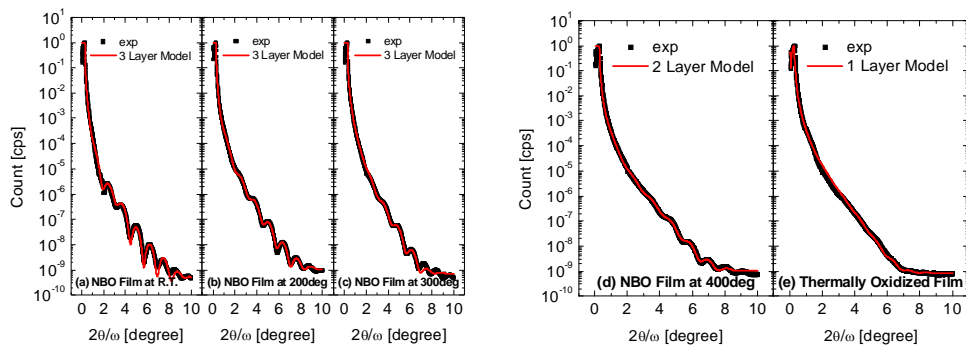


図1. 基板温度が室温、200 C、300 C、400 Cにおいて成膜したNBO膜と熱酸化膜の反射率曲線の実測値とフィッティング曲線

表1. 図1の反射率測定結果から求められた層構造と各層の膜厚、密度、ラフネス

Sample Condition	Model	Density [g/cm ³]	Thickness [nm]	Roughness [nm]
NBO Film at R.T.	SiO ₂	1.27	1.65	0.28
	Interfacial Layer 1	2.23	0.86	0.76
	Interfacial Layer 2	2.11	2.06	0.19
	Si substrate	2.33	-	0
NBO Film at 200deg	SiO ₂	1.81	0.70	0.26
	Interfacial Layer 1	2.21	1.67	1.11
	Interfacial Layer 2	2.12	2.09	0.45
	Si substrate	2.33	-	0.13
NBO Film at 300deg	SiO ₂	2.05	0.94	0.32
	Interfacial Layer 1	2.33	3.33	0.32
	Interfacial Layer 2	2.12	0.23	0.24
	Si substrate	2.33	-	0.20
NBO Film at 400deg	SiO ₂	2.06	1.18	0.29
	Interfacial Layer 1	2.26	3.73	0.42
	Si substrate	2.33	-	0.08
Thermally Oxidized Film	SiO ₂	2.32	5.50	0.33
	Si substrate	2.33	-	0

図2は、NB-ALDおよびPE-ALDで作製したHfO₂膜のX線反射率測定結果である。その解析結果を表2に示す。すべての膜は、基板との界面にInterfacial Layer (SiO₂)を持つ構造をしていた。また、HfO₂膜の密度は、NB-ALD膜(0.86Pa)が8.66g/cm²、NB-ALD膜(4.42Pa)が6.10g/cm²、PE-ALD膜が6.34g/cm²と求められ、NB-ALDで作製した膜の密度は中性粒子ビームエネルギーに強く依存すること、高エネルギー条件で作製したNB-ALD膜の密度は非常に高いことが分かった。従って、NB-ALDで得られるHfO₂膜の密度はビームエネルギーに依存しており、酸化エネルギーの最適化を行うことでより緻密な膜を得ることも可能であると考えられる。

さらに、HfO₂膜の膜厚は、NB-ALD膜(0.86Pa)が26.7nm、NB-ALD膜(4.42Pa)が1.44nmと求められ、大きな違いが見られた。これは、NB-ALDでは膜の成長速度についても、ある程度のエネルギーが必要であることを示唆していると考えられる。

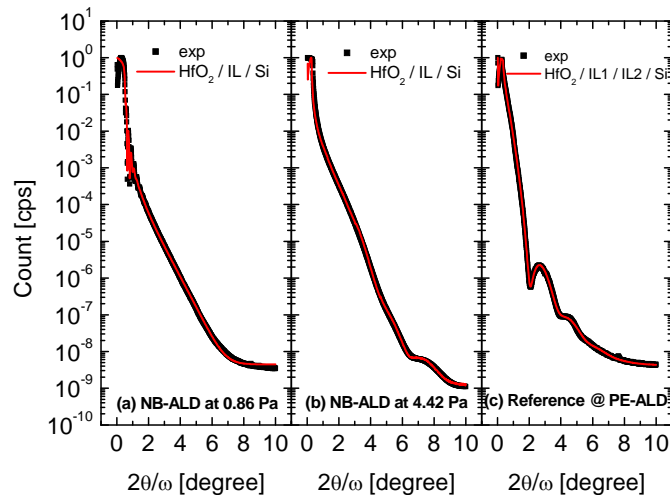


図 2. NB-ALD において基板処理室の圧力が (a)0.86Pa と(b)4.42Pa で成膜した HfO₂ 膜と PE-ALD により成膜した HfO₂ 膜の反射率曲線の実測値とフィッティング曲線

表 2. 図 2 の反射率測定結果から求められた層構造と各層の膜厚、密度、ラフネス

Sample Condition	Model	Density [g/cm ³]	Thickness [nm]	Roughness [nm]
NB-ALD at 0.86 Pa	HfO ₂	8.66	26.70	2.27
	Interfacial Layer	1.67	2.11	0.31
	Si substrate	2.33	-	1.20
NB-ALD at 4.42 Pa	HfO ₂	6.10	1.44	0.40
	Interfacial Layer	2.49	0.71	0.41
	Si substrate	2.33	-	0
Reference @ PE-ALD	HfO ₂	6.34	1.82	1.15
	Interfacial Layer 1	6.84	1.79	0.48
	Interfacial Layer 2	2.86	1.89	0.78
	Si substrate	2.33	-	0.21

[結論]

NBO 膜は基板界面付近に密度の低い構造遷移層を持っていることが分かった。特に、形成温度が低温になるほど、構造遷移層が顕著である。これは、酸化に必要なエネルギーが、熱エネルギーの形ではなく、照射ビームのエネルギーとして表面から供給されるためであると考えられる。また、この結果から、NBO 膜は熱酸化膜と比較してリーク電流が低い理由は、構造遷移層のために界面におけるひずみが緩和されているためではないかと考えられる。

NB-ALD 膜は、中性粒子ビームエネルギーに膜の密度が強く依存する。このことから、膜の密度を制御できる可能性が示された。とくに、PE-ALD 膜よりも非常に高密度で緻密な膜が、NB-ALD で得られている。また、エネルギーに依存して膜厚が大幅に異なることから、膜の形成に必要なエネルギーの閾値が存在することが示唆される。

[参考文献]

1. S. Samukawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. 40, L779 (2001).
2. S. Samukawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. 40, L997 (2001).
3. 生駒ら「中性粒子ビーム酸化を用いた低温プロセスでの低リーク電流極薄 SiO₂ 膜の形成 (2)」2007 年春季 第 54 回応用物理学関係連合講演会 29a-ZH-12