

重点産業利用課題報告書

【実施課題番号】

2007B1939

【実施課題名】

蛍光 EXAFS による high-k ゲート絶縁膜 HfSiON 中 Hf 原子周辺の局所構造解析(2)

【実験者所属機関および名前】

東京大学工学研究科 応用化学専攻 尾嶋正治

(財)高輝度光科学研究センター 産業利用推進室 大淵博宣

【使用ビームライン】

BL14B2 (割当シフト数:9 シフト)

【実験目的】

通常 LSI-CMOS プロセスでは、不純物活性化のために 1000 以上の高温アニーリングが必要不可欠である。しかしながら高温下では、 HfO_2 と Si との反応により SiO_x や HfSi_2 などシリサイドの形成や、アモルファス HfO_2 層の結晶化のため、リーク電流が増大するという業界共通の課題が実用化への大きな障害となっている。この問題に対し、 HfSiO の窒化処理による HfSiON 膜の形成という手法が開発され、これにより電気的特性(電子トラップ密度)が改善されることが明らかとなった。しかしながら、シリサイド形成や結晶化などの問題は完全には解決されていない。また、窒化処理の際、酸素欠損が形成しやすいという新たな問題が生じる。このため作製条件の最適化が急務となっている。

今回の実験では、ポストアニール条件を変化させた HfSiON/SiON/Si 膜に対して蛍光 XAFS 測定を行い、 HfSiON 層の酸素欠損、およびシリサイド化について検討した。

【実験方法】

(1) XAFS 測定条件

使用ビームライン: BL14B2

分光器結晶: Si(111)

ミラー角度: 3.5 mrad

測定方法: 蛍光法、透過法

検出器: 19 素子ゲルマニウム半導体検出器

測定吸収端: Hf L 9.22 ~ 10.30 keV

ステップ幅: 0.0005 ~ 0.005deg.

積算時間: 1 点あたり 20 ~ 80 秒

測定温度: 室温

エネルギー校正: Cu-foil スペクトルで、エッジジャンプの midpoint を 12.7185deg. とした。

(2) 測定試料

今回測定した HfSiON 試料の作製条件を表 1 に示す。試料はシリケート化および窒化処理を施した後、異なる条件でポストアニールを行ったものである。いずれの試料も蛍光法にて測定した。また、標準試料として BN で希釈しペレット状にした HfO₂ 粉末試料を透過法にて測定した。

【実験結果及び考察】

(1) ポストアニール時の窒素圧依存性

各試料の規格化 EXAFS を図 1 に示す。窒素圧 1atm の雰囲気下でアニールした試料(A3)のスペクトルはアニール前(A1)と大きな違いが見られない。これに対し、窒素圧 10Torr にてアニールした試料(A2)のスペクトルはアニール前よりも高波数側の振幅が大きく、振動周期も短くなっていることが分かる。次に各試料の動径分布を図 2 に示す。いずれの試料においても 1.7Å 付近にピークが現れており、ピーク位置は HfO₂ の第一近接 O に起因したピークにほぼ一致する。このため、このピークは Hf-O 結合に起因したものであると推測される。また、試料 A2 では 3Å 付近に別のピークが明瞭に現れていることが分かる。試料 A2 については光電子分光測定からシリサイド形成が示唆されていることから、3Å 付近のピークは Hf シリサイドの Hf-Si 及び Hf-Hf 結合に起因したものであると推測される。

各試料のカーブフィッティング結果を表 2(a)に示す。試料 A2 の原子間距離が試料 A1 と A3 に比べて約 0.1Å 長くなっている。試料 A2 は光電子分光測定からナイトライド形成が示唆されており、Hf-O 結合よりも原子間距離の長い Hf-N が混在したことにより、フィッティングにより得られた原子間距離が見かけ上長くなった可能性がある。また、配位数はいずれの試料においても HfO₂ の値 7 よりも小さくなっている。

各試料の XANES スペクトルを図 3 に示す。各試料のホワイトラインの強度を比較すると、ポストアニール前の試料と窒素圧 1atm でアニールした試料の強度はほぼ同じであり、HfO₂ のものよりも強くなっていることが分かる。一方、窒素圧 10Torr でアニールした試料(A2)のホワイトラインの強度は HfO₂ よりも弱くなっていることが分かる。EXAFS 測定や光電子分光測定の結果と併せて考えると、Hf シリサイドの形成によりホワイトラインの強度は減少するものと思われる。試料 A1 及び A3 ではホワイトライン強度の減少は見られないことから、カーブフィッティングで得られた配位数の減少は酸素欠損に起因するものであると思われる。

(2) ポストアニール時のアニール温度依存性

各試料の規格化 EXAFS を図 4、動径分布を図 5 に示す。各試料のスペクトルを比較すると、アニール前後でスペクトル形状に大きな変化は見られず、HfO₂ のスペクトルとほぼ同じである。このため、これらの試料は HfO₂ と同様、Hf の周囲に O が配位した構造を形成していると考えられる。

各試料のカーブフィッティング結果を表 2(b)に示す。アニール前の試料(B1)の配位数は HfO₂ の配位数 7 に近い値を示すが、アニール後の試料はいずれも配位数の値が小さくなっていることが分かる。また、配位数の減少はアニール温度の高い試料 B3 の方が大きい。配位数が減少する原

因として、(i)酸素欠損の割合の増加、(ii)HfSiON以外の構造(主に Hf シリサイド)の形成、が考えられる。しかしながら、図 6 に示す XANES スペクトルを比較すると、アニール前後でホワイトラインの強度にほとんど変化が見られず、窒素圧依存性の試料でみられたような Hf シリサイド形成の可能性は低い。このことから、アニール後の配位数の減少は酸素欠損に起因する物であり、アニール温度が高くなると酸素欠損の割合が増加すると推測される。

【結論】

HfSiON/SiON/Si 膜に対して蛍光 XAFS 測定を行い、ポストアニール条件の違いに対する HfSiON 層の酸素欠損、およびシリサイド化について検討した。測定の結果、(1)窒素圧の増加に対しシリサイド化が抑制される、(2)アニール温度が増加するにつれて酸素欠損の割合も増加することを示唆する結果が得られた。

表 1 今回測定した HfSiO(N)試料の作製条件

試料番号	試料構造	アニール条件
A1	HfSiON([N=20%])/SiON/Si(001)	as-grown
A2		10 Torr and 1050 in N ₂
A3		1 atom and 1050 in N ₂
B1	HfSiO/SiON/Si(001)	as-grown
B2		1 atom and 850 in N ₂
B3		1 atom and 1050 in N ₂

表 2 カーブフィッティング結果

(a) 窒素圧依存性

(フーリエ変換範囲: 3.0 ~ 10.0 Å⁻¹、逆フーリエ変換範囲: 1.01 ~ 2.27 Å)

試料	結合種	原子間距離 r (Å)	配位数 N	Debye-Waller 因子 σ (Å)
A1	Hf-O	2.12	4.4	0.108
A2	Hf-O	2.22	3.7	0.092
A3	Hf-O	2.11	3.9	0.099
HfO ₂	Hf-O	<u>2.14</u>	<u>7</u>	0.139

(b) アニール温度依存性

(フーリエ変換範囲: 3.0 ~ 10.0 Å⁻¹、逆フーリエ変換範囲: 1.01 ~ 2.27 Å)

試料	結合種	原子間距離 r (Å)	配位数 N	Debye-Waller 因子 σ (Å)
B1	Hf-O	2.12	6.5	0.124
B2	Hf-O	2.11	5.7	0.111
B3	Hf-O	2.11	4.9	0.102
HfO ₂	Hf-O	<u>2.14</u>	<u>7</u>	0.139

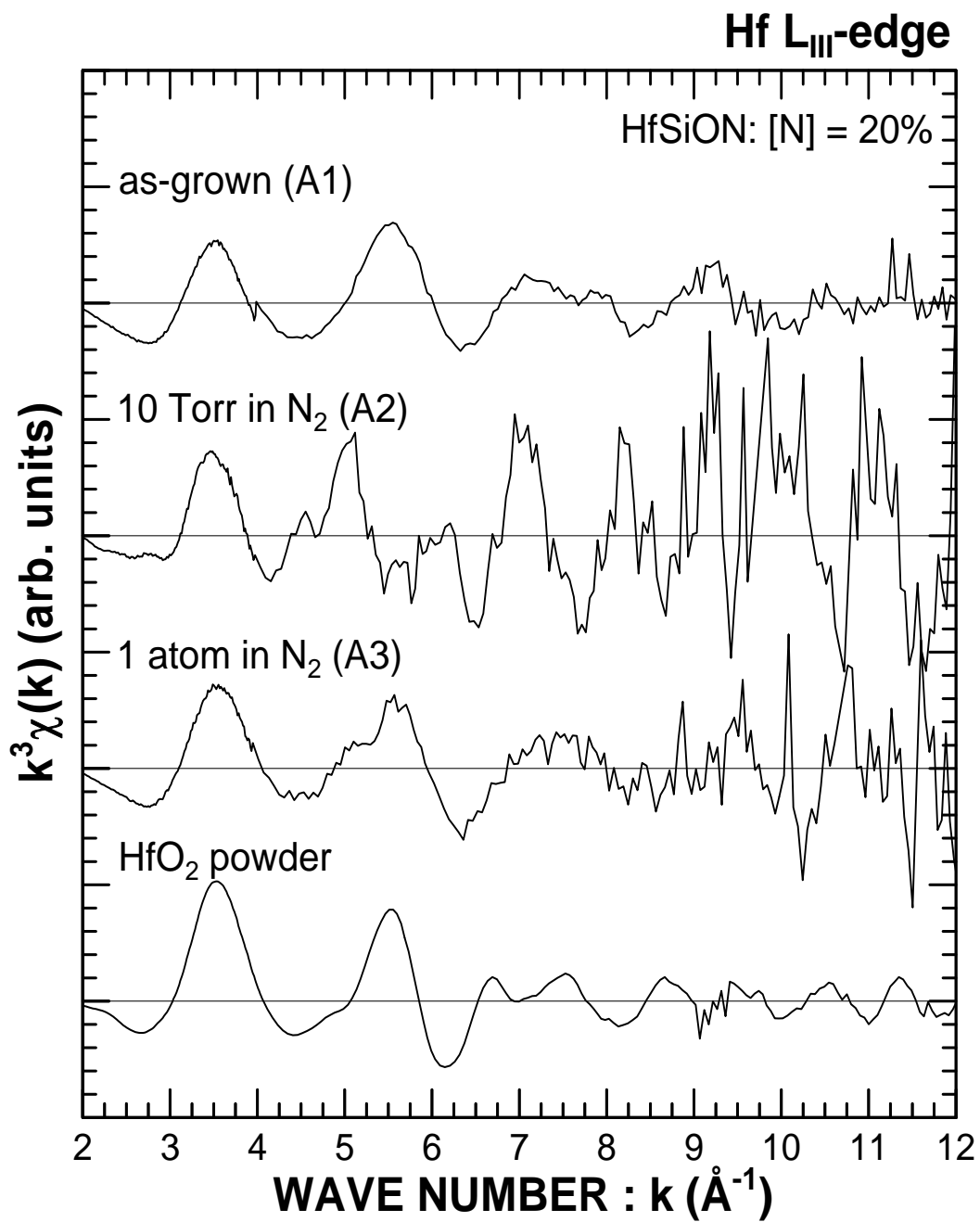


图 1 规格化 EXAFS(窒素压依存性、Hf L_{III}-edge)

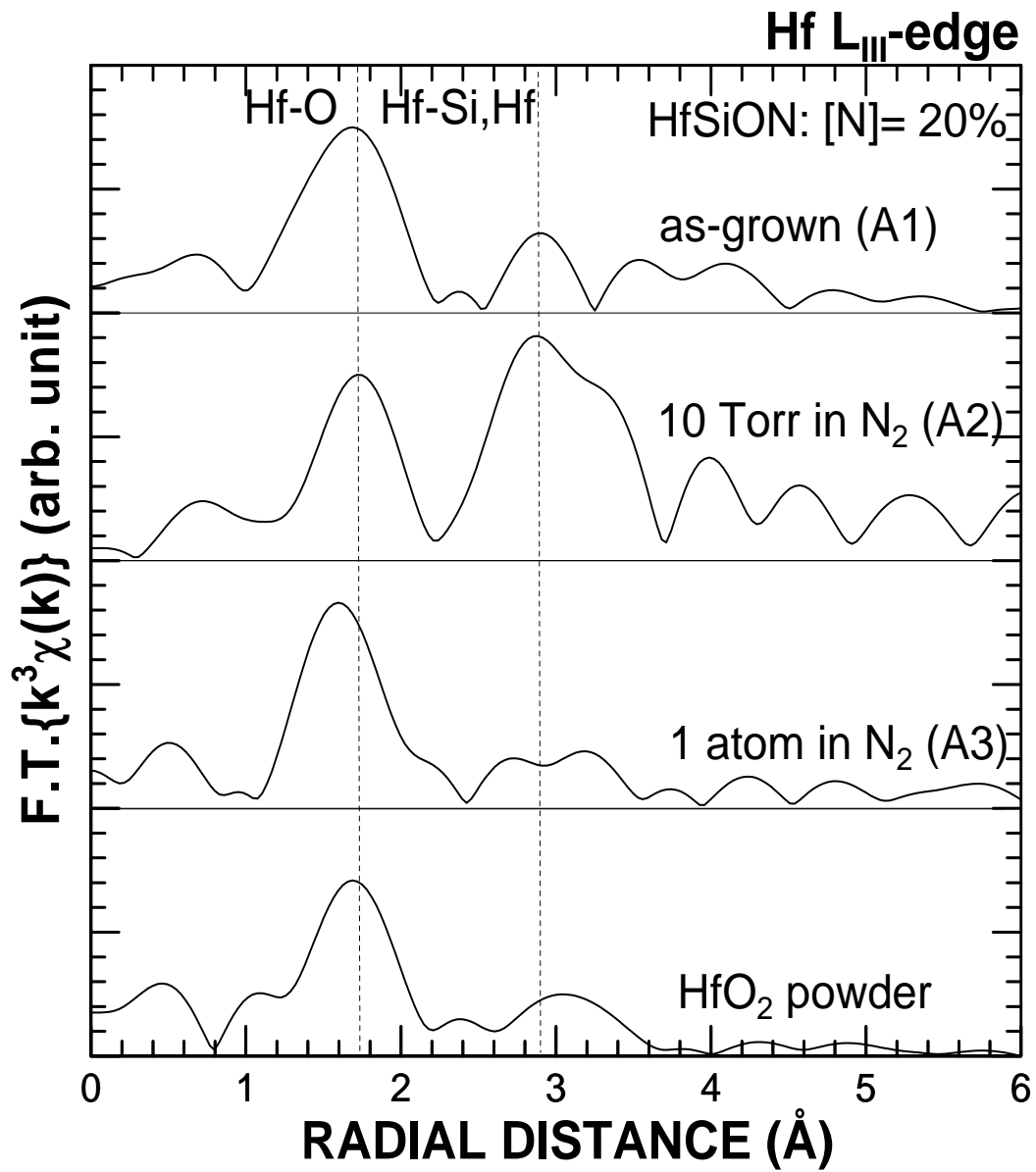


図2 動径分布(窒素圧依存性、Hf L_{III}-edge)
 (フーリエ変換範囲: 3.0 ~ 10.0 Å⁻¹)

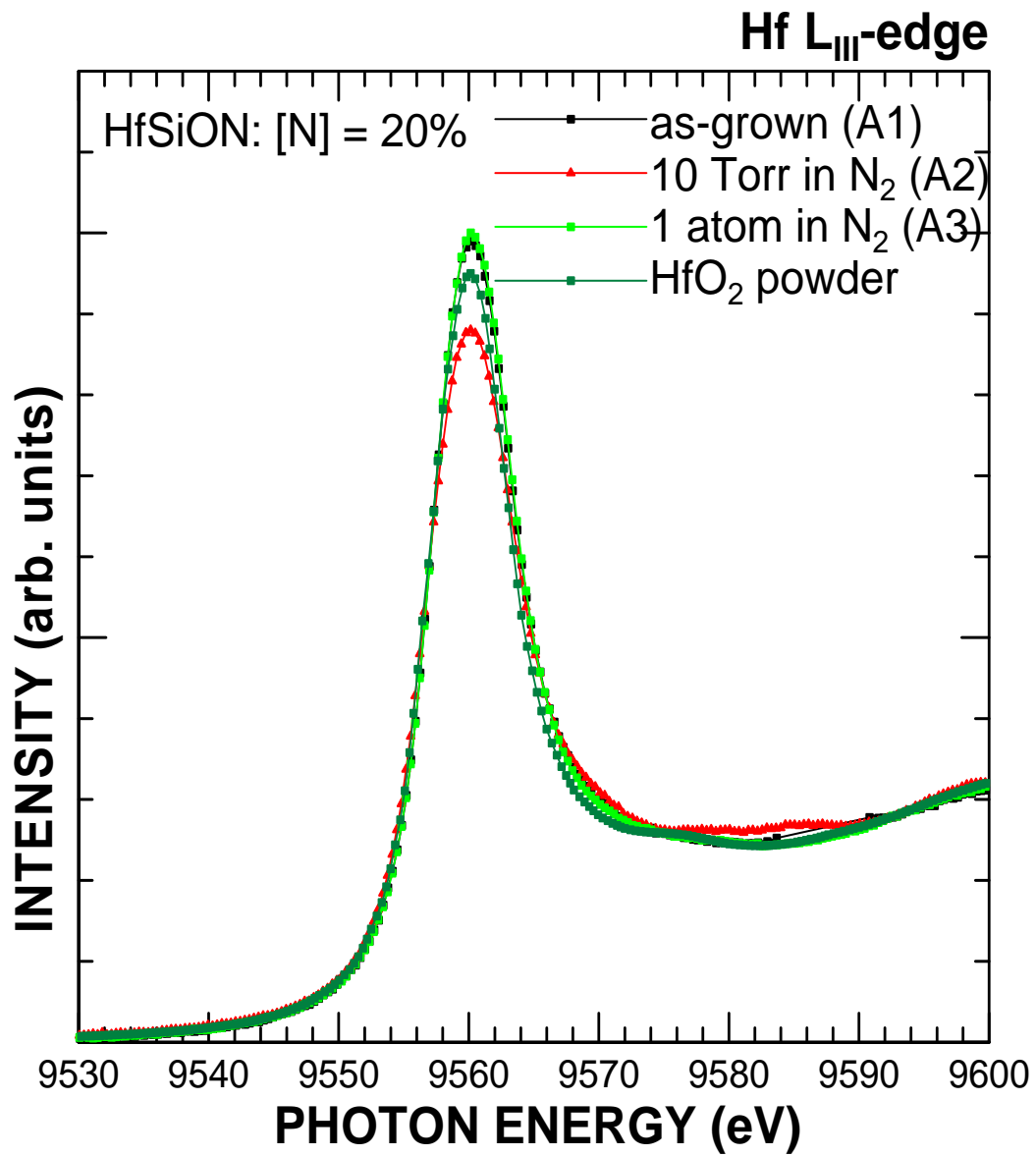


図 3 XANES スペクトル(窒素圧依存性、Hf L_{III}-edge)

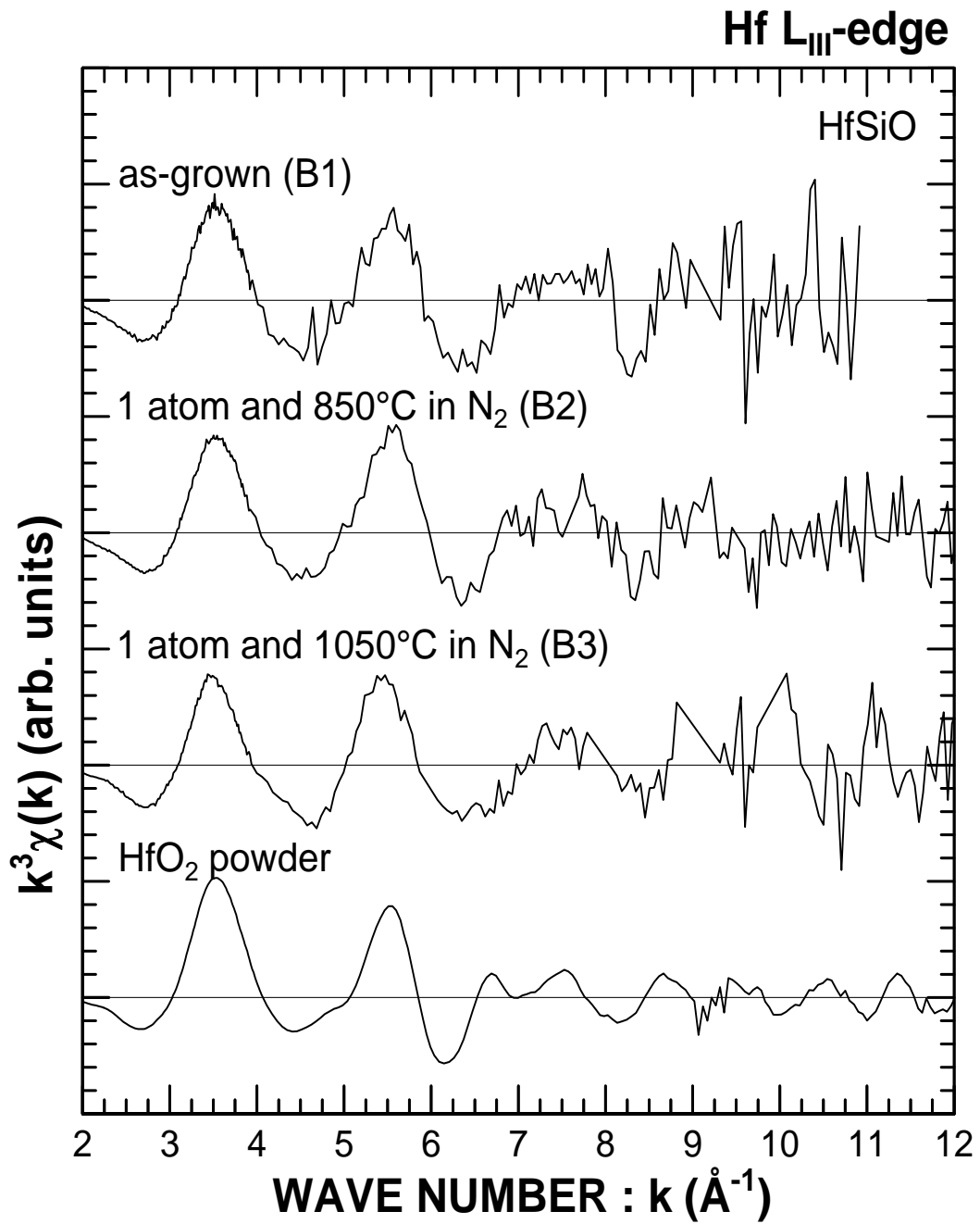


図4 規格化 EXAFS(アニール温度依存性、Hf L_{III}-edge)

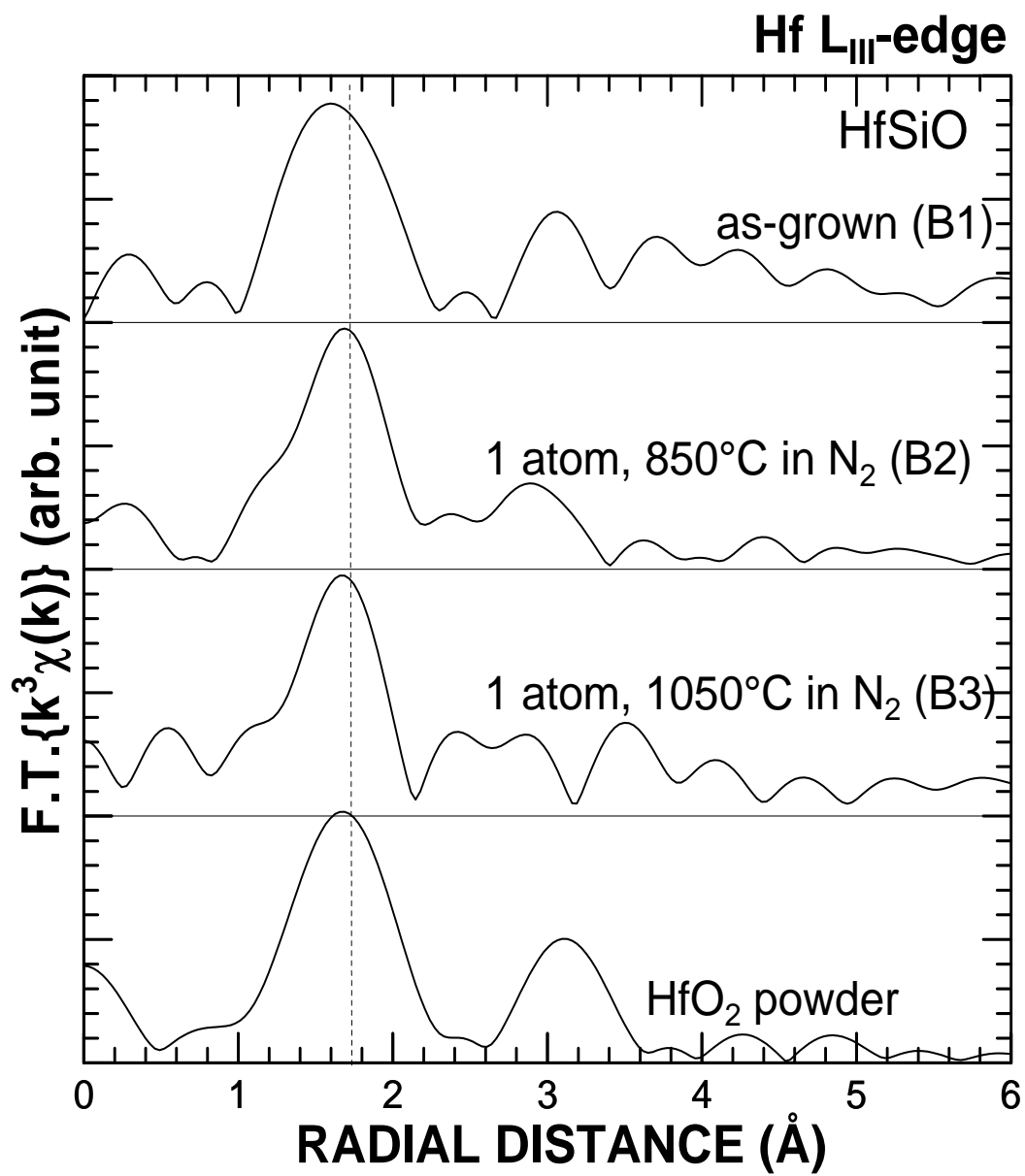


図5 動径分布(アニール温度依存性、Hf L_{III}-edge)
(フーリエ変換範囲: 3.0 ~ 10.0 Å⁻¹)

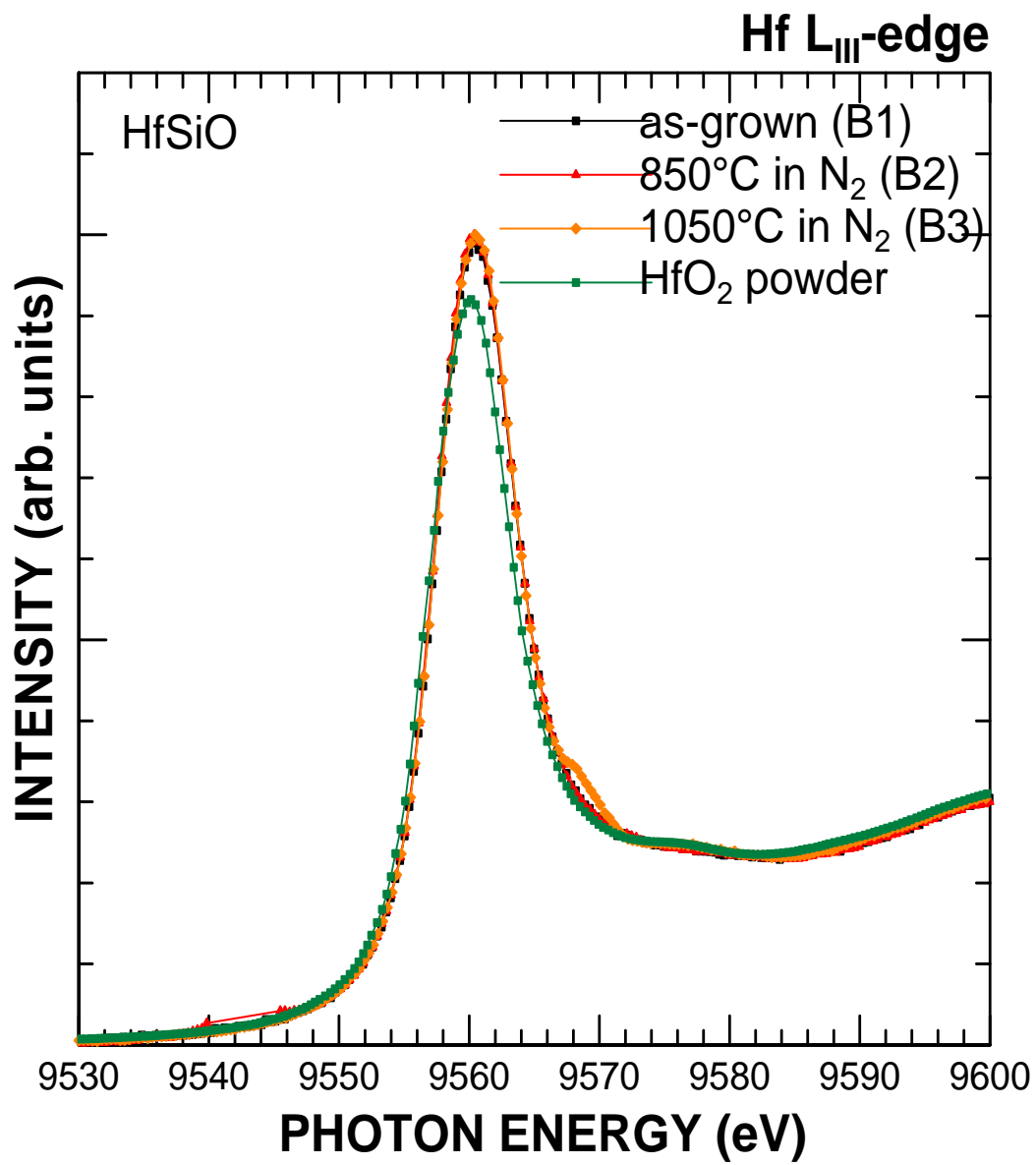


図 6 XANES スペクトル(アニール温度依存性、Hf L_{III}-edge)