

1. 課題番号

2006A0198

2. 課題名

次世代LSIゲート用ハフニウム酸化物の光励起水蒸気再酸化による酸素空孔の低減

3. 実験責任者所属機関及び氏名

大阪大学基礎工学研究科 金島岳

4. 使用ビームライン

BL27SU B-branch

5. 実験結果

5.1 背景

半導体ULSIの集積化・微細化はとどまることなく進み、最近ではナノメートルスケールの薄膜が求められている。特に、ゲート絶縁膜の極薄化は著しく、従来の SiO_2 ではトンネル電流が無視できない大きさとなる。そのためリーク電流が増大し、低消費電力デバイスには使えない、信頼性が確保できない、放熱しきれないなどの問題が発生し、材料の見直しが積極的に検討されている。現在、比誘電率が適当であること（20程度）や、デバイスを作製したときに移動度が大きいということから HfO_2 およびその窒化物・シリケートなどHf酸化物系材料が新たな絶縁膜の候補として精力的に研究されている。しかし、 SiO_2 のような共有結合性の材料ではなく、Hfのようなイオン性の大きな酸化物は酸素が抜けた、いわゆる酸素欠損などの膜中欠陥ができやすく、これが移動度の劣化やデバイスの信頼性を損ねるため、低減することが求められている。

そこで、放射光励起プロセスを用いて欠陥の低減を試みた。放射光によるプロセスは空間的に限られた部分のみ反応を起こす、また光のエネルギーや材料を適切に選ぶことで反応を制御できる可能性があるだけでなく、比較的低温で処理を行えるなどの特徴を持つ。

5.2 実験方法

照射実験はSPring-8 BL27SUB-branchで行った。このブランチはアンジュレータからの強力な軟X線を分光器や光学窓を通すことなく、ガス雰囲気中で試料を加熱しながら照射することができる。照射試料である HfO_2 薄膜は交互供給MOCVDにより作製した。原料としてはHTB ($\text{Hf}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_4$) および H_2O を使用し、原料を順次供給し、窒素パージを行うのを1サイクルとし、Si基板上に15～50サイクルの製膜を行った[1]。なお、作製された HfO_2 膜厚はおおよそサイクル数に比例する。製膜された HfO_2 薄膜は、一般的にRTA (rapid thermal annealing) などによりアニールが行われるが、本研究ではas-depositedの薄膜をSPring-8へ持ち込んだ。

BL27SUB-branch上の照射用チェンバーに H_2O 蒸気を約0.05 Torr導入し、アンジュレータギャップを51 mmまたは70 mmとし、室温から600℃（ヒータ温度）で加熱しながら20～60分間放射光を照射した。なお、アンジュレータギャップを51 mmとしたとき、1次光のエネルギーがほぼ0.1sの

エネルギーと対応する。また70 mmのときに金を用いた光モニタの出力が最大になることから光強度が最大になると考えられる。照射後試料は所属機関へ持ち帰り、Al電極を蒸着しMIS構造を作製し容量-電圧特性 (C-V) や電流-電圧特性 (J-V) などの電気的特性を調べた。なお電極面積は約 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ である。

5.3 結果と考察

アンジュレータギャップを51 mmにセットし、放射光を照射した時の H_2O からの発光スペクトルを測定したところ400–500 nmに水素原子からと考えられる発光が見られ H_2O は光照射により解離していることが示唆された[2]。もちろん、放射光では2次電子による解離や非輻射の解離など多くの解離過程があるためこの発光で見える解離過程が全てではないが、少なくとも原子状の水素が生成されていると考えられる。最大の発光ピークであった487 nmの強度をアンジュレータギャップに対してプロットしたものを図1に示す。なお、実線は測定点を通る滑らかな曲線で補完したものである。ギャップが60–80 mm付近で最大の強度になり、金を用いた光量モニタとほぼ同様の傾向を示し光の量に対応することが分かった。

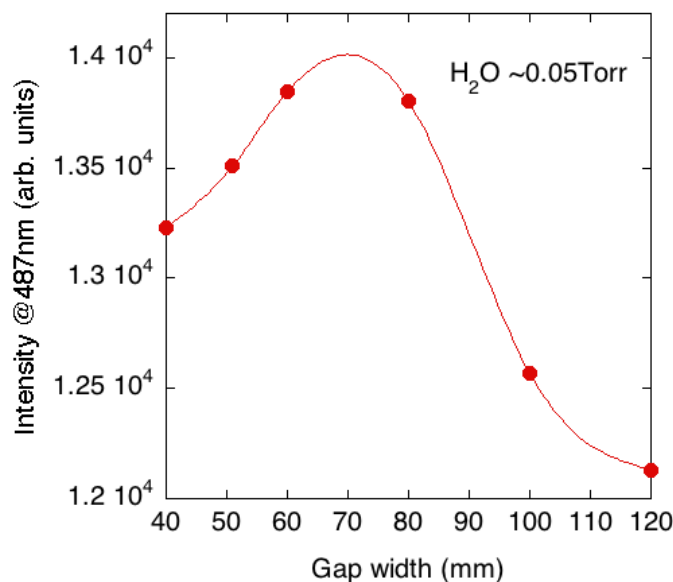


図1 H_2O 0.05 Torrの雰囲気中で放射光を照射したときの427 nmの発光強度のアンジュレータギャップに対するギャップ依存性

次に、水蒸気雰囲気中でヒータ温度 300°C 、10分間照射した試料の、照射部と非照射部の高周波C-Vを評価した。結果を図2に示す。膜中でのばらつきがあるため5点の平均値として示してある。また蓄積側の容量から求めた酸化膜換算膜厚 (CET) は約5 nmである。光照射部は非照射部に比べて容量 (C) の減少が見られたが、C-Vカーブの立ち上がりが少し急峻になりまたヒステリシスが減少したことから、界面が改善されていることが示唆された。高周波C-VからTerman法により界面準位を見積もったところ、midgap付近の極大値で照射部が約 $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ と非照射部に比べて2/3程度に減少した。またフラットバンドシフトはAlとの仕事関数差を-0.9 Vとして計算したとこ

ろ、非照射部は-0.7 V、照射部は0.02 Vと改善されていることが見られた。これらのことからHfO₂膜中の欠陥を解消することができたものの、界面の改善効果はあまり大きくないことが分かった。

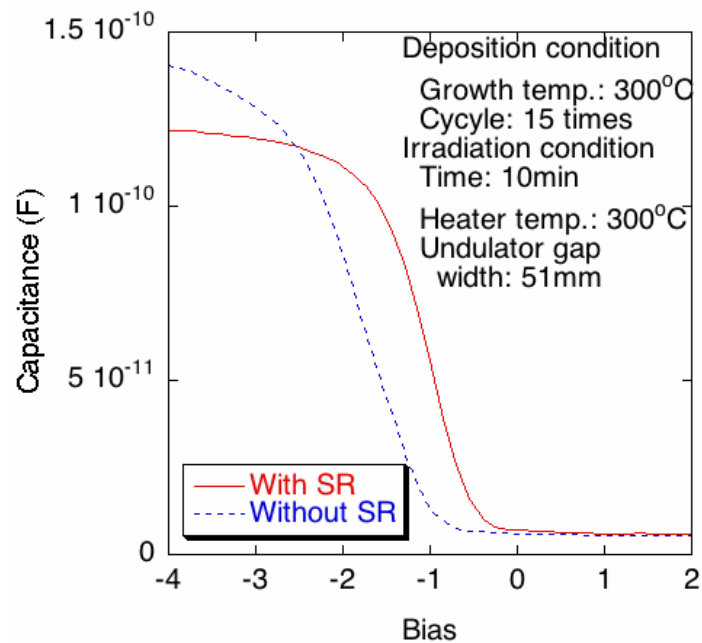


図2 HfO₂薄膜にH₂O雰囲気下で10分放射光を照射した試料のC-V特性。
光照射部を実線、非照射部を点線で示す。

図3にJ-V特性を示す。光照射部は非照射部に比べて1桁以上電流が減少していることが示された。なおこれらのJ-V特性をFowler-Nordheim (FN) プロットおよびPoole-Frenkel (PF) プロットしたところ、2.5 V程度以下ではPFが主な電導機構になっていると思われる結果を得た。PF電導は膜中の比較的浅いトラップを介した電導機構であり、膜中のトラップが減少したことが電流低減の主要原因であると示唆される。しかし、20分照射したものはC-Vカーブのヒステリシスが增大した。これは、HfO₂薄膜が薄いため長時間の照射では高エネルギーフォトンによりHfO₂の結合が切られるなど欠陥が導入されると考えられ、最適な条件を選択する必要がある、また界面準位については、今回は行っていないが電極形成後フォーミングガスアニール (PMA) などを行うことでさらに低減させることは可能であると考えられる。

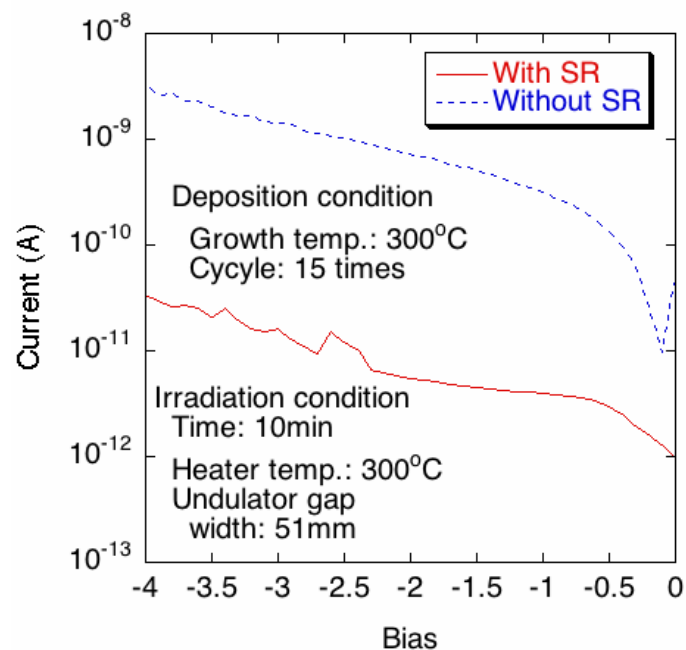


図3 HfO₂薄膜にH₂O雰囲気下で10分放射光を照射した試料のJ-V特性。

光照射部を実線、非照射部を点線で示す。

5.4 まとめ

H₂O雰囲気放射光をHfO₂薄膜に照射し、光アニール処理を行った。H₂Oは放射光により解離し、HfO₂薄膜の光照射部は非照射部に比べて界面特性が改善されることが示唆された。今までの熱アニールでは改善のために500°C程度必要であるが、光アニールにおいては300°C以下で改善が見られ、解離したH₂OとHfO₂が光励起により効果的に反応を起こしたものと考えられる。

参考文献

- [1] T. Kanashima, T. Tada and M. Okuyama, J. Phys. IV France **132** (2006) 279.
- [2] K. Mitsuke: J. Chem. Phys, **117** (2002) 8334.