

放射光光電子分光によるゲート絶縁膜/シリコン界面の電子状態解析  
～次世代 ULSI 用 MOSFET 素子開発の設計指針～

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻  
博士課程 3 年  
豊田 智史

## 1. 緒言

ULSI (Ultra Large Scale Integration: 超大規模集積回路) はムーアの法則として知られるように、3年で4倍あるいは2年で3倍という速度で性能が向上している。図1に示すように、2007年現在では一つのチップ当たりにも十億個以上もの素子が搭載されている。この性能向上は MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor: 金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ) 素子寸法を縮小することによって達成されてきた。しかしながら、素子の心臓部に相当するゲート絶縁膜は 1 nm 程度にまで薄くなっており、量子力学的なトンネル効果によるゲート漏れ電流が深刻な問題となっている。そこで現在では、従来の酸化シリコン ( $\text{SiO}_2$ ) 膜よりも大きな誘電率 (high- $k$ ) を持つ酸窒化シリコン ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) 膜および金属酸化物薄膜を用いた素子開発が精力的に行われている。High- $k$  酸化物薄膜 (例えば  $k=20$ ) を用いると、 $\text{SiO}_2$  膜厚が 1.0 nm と同等の容量を  $1.0 \times 20 / 3.9 = 5.1$  nm の物理膜厚で実現できることになり、トンネル効果による漏れ電流の問題を解決できる。この 1.0 nm 膜厚の  $\text{SiO}_2$  に相当する換算膜厚のことを EOT (Equivalent Oxide Thickness) と呼ぶ。図2に EOT に対するゲート絶縁膜材料の推移を示す。今後、EOT が 1.0 nm を切る世代を迎えることは明白であり、MOSFET の進化を継続させるためにはゲート絶縁膜の高誘電率 (high- $k$ ) 化は必須である。

しかしながら、単純に誘電率が高い材料を選べば良いという問題ではなく、バンド不連続、トラップ電荷、半導体基板との反応性等、材料の選択上考慮しなくてはならない課題は多い。バンド不連続とは禁制帯幅 (バンドギャップ) の異なる異種材料を接合した時に生じるバンド端の相対的な位置関係を示すものであり、ゲート絶縁膜/シリコン界面の漏れ電流解析における主要なパラメータの一つである。固体のバンドギャップは誘電率が高くなれば小さくなる傾向があるため、材料の高誘電率化はシリコンとのバンド不連続の低下を招き、漏れ電流が逆に増大してしまう。また、ゲート絶縁膜中のトラップ電荷の性質によっても、しきい値電圧の変動やキャリア移動度の低下を招く等、トランジスタの特性に直結した問題がある。さらに、薄膜堆積時にシリコン基板との反応によって界面に  $\text{SiO}_2$  に近い組成比である低誘電率層が形成されることで、全体としての実効容量が低下してしまう。近年では、いかにして完全な界面  $\text{SiO}_2$  を作り込むかという技術も注目されている。このように、素子の一部としてのゲート絶縁膜だけを持ってしても様々な材料選択の余地があるため、的確に構造・膜厚・組成比を最適化することが難しくなっている。

本研究では、ゲート絶縁膜の極薄膜化を迎える時代背景の元、光電子分光法に着目し、ゲート絶縁膜/シリコン界面の電子状態を解析した。特に、従来の光電子分光法における問題点を明らかにするとともにそれを克服するための測定・解析手法を開発し、物理・電気・化学的な観点から電子状態の総合的な解釈を行った。

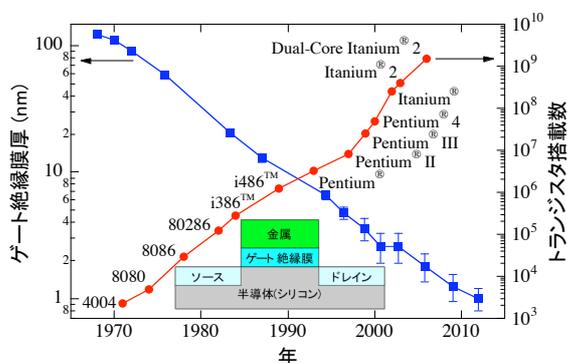


図1. ムーアの法則と MOSFET 素子構造

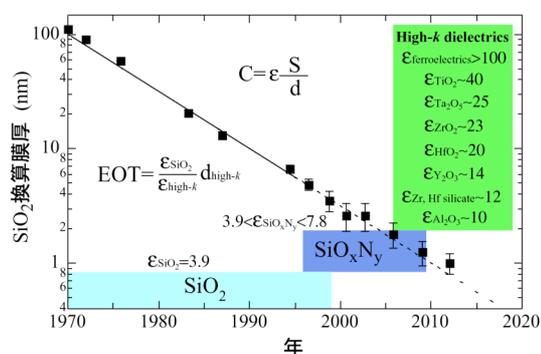


図2. High- $k$  絶縁膜の材料選択

## 2. 放射光利用光電子分光法の原理

光電子分光は固体表面・界面の電子状態を直接観測でき、バンド不連続や化学結合状態を決定できる分析手法である。図 3 に示すように、物質にあるエネルギー( $h\nu$ )を持つ光を照射すると、光電効果により固体中の電子が様々なエネルギー分布をもって放出される。分光器を用いてそれらのエネルギー分布を計測することで、固体の価電子帯や内殻準位の情報を光電子スペクトルとして観測する。放射光を用いた光電子分光法は高いエネルギー分解能で元素選択性を持ち、電子の平均自由行程を自由に变化させることが可能、という大きな特徴を持つ。

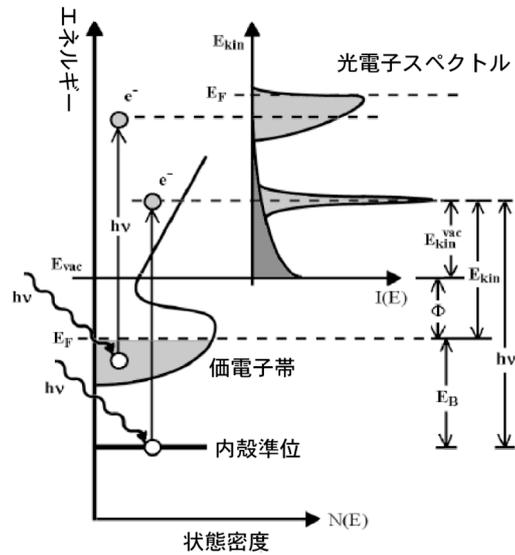


図 3. 光電子分光法の原理

物理分析の一つとしてはバンド不連続の解析が挙げられる。しかしながら、光誘起による電流がゲート絶縁膜中に流れることで、ゲート絶縁膜内部に電荷がトラップされてしまい、観測されるスペクトルのエネルギー軸に変動が起きる。光電子分光の原理上、このように電気的な寄与が含まれてスペクトルが観測されることを完全に防ぐのは不可能に近く、バンド不連続に決定誤差が生じてしまう問題があった。一方、化学分析の観点からはデバイス特性の劣化要因を特定するために、深さ方向元素濃度分布の解析手法を確立することが産業界から強く望まれている。

図 4 に本研究の流れを示す。デバイスプロセスへのフィードバックを最終目標とし、光電子スペクトル関数を各要因に分けて詳細に解析することで、バンド構造・電荷分布・化学構造を抽出する解析手法の確立を目的とした。

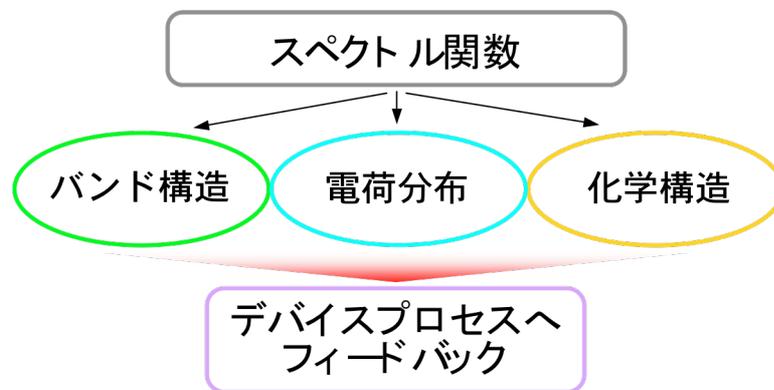


図 4. 本研究の流れ

## 3. ゲート絶縁膜/シリコン界面バンド不連続の正確な決定法の開発

窒化シリコン( $\text{SiN}$ )膜/シリコン( $\text{Si}$ )界面を酸化させることで形成した酸窒化シリコン( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ )膜は、従来の $\text{SiO}_2$ 膜を窒化して形成した絶縁膜よりも絶縁性を遥かに凌ぐことが明らかとなっており、注目を集めている。これまで、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 系については窒素濃度の増大とともに窒素  $2p$  に由来した価電子帯上端の形成によってバンド不連続が減少することを見出している。図 5 に、膜厚 3.7 nm  $\text{SiN}$  膜/ $\text{Si}$  界面に対して適用したバンド不連続の解析法を示す。赤色で示されるデータが  $\text{SiN}$  膜/ $\text{Si}$  からの価電子帯スペクトルであり、単純に測定だけでは  $\text{Si}$  基板からの信号が含まれる。そこで、黒色で示した水素終端  $\text{Si}$  基板からの価電子帯スペクトルを差

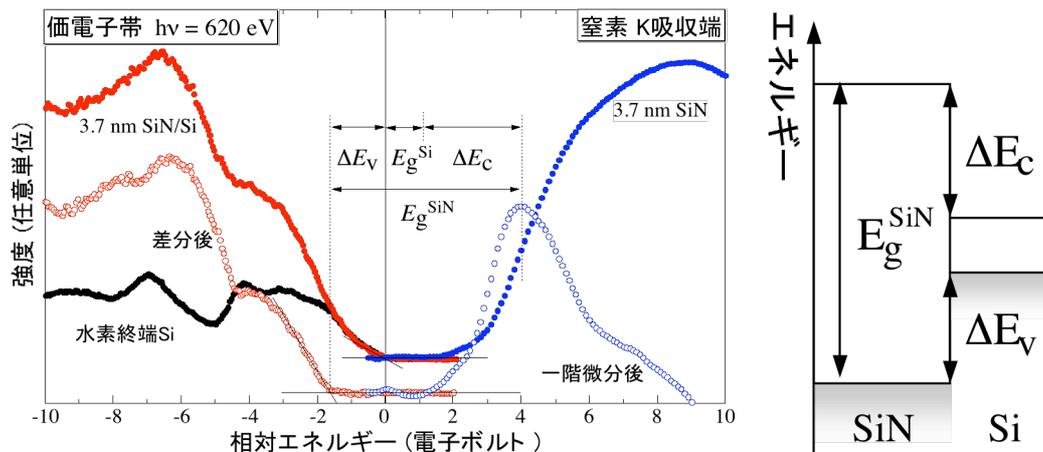


図 5. バンド不連続の解析法(左)、バンド構造の模式図(右)

し引くことにより、SiN 膜と Si 界面の価電子帯不連続( $\Delta E_v$ )を決定できる。一方、伝導帯不連続( $\Delta E_c$ )を決定するため、窒素 1s 内殻準位から伝導帯下端を形成する窒素  $2p^*$ への遷移に相当する X 線吸収スペクトルを測定した。吸収スペクトルを青色のデータとして示すが、一階微分スペクトルのピークトップから吸収端を決定し、伝導帯不連続( $\Delta E_c$ )を決定することができた。実験の再現性等も含めて解析精度を検討した結果、0.1 eV 以内に誤差を押さえることが可能となる。決定精度に関しては、デバイスプロセス側の要求を満たしている。右図に示すようなバンド不連続を明らかにすることで、ゲート絶縁膜の漏れ電流をトンネル電流成分とトラップ起因の電流成分に分離することが可能になる。

しかしながら、先に述べたように絶縁膜中への電荷トラップによってエネルギー準位の違いが生じてしまう問題が出てくる。図 6 に窒素 1s 内殻準位スペクトルの放射光照射時間依存性を示す。放射光照射時間によって結合エネルギー位置が変動するという事は、電気的な寄与が含まれているということである。一方、時刻をゼロに外挿したピーク位置は膜厚によらず、ほぼ一定値になることが分かった。そこで、時間をゼロに外挿する補正を加えた結果、 $\Delta E_v$ は 1.8 eV となった。また、膜厚を厚くするとエネルギー変動量は増大する。これは、絶縁膜内部への電子のトラップに起因するものだと考えられる。このような電気的な振る舞いは絶縁膜材料によって大きく異なることが期待されるため、本評価を無視してバンド不連続を決定した値は信頼性が高いものとはいえない。特に、材料の高誘電率化を進めていく上で、バンドギャップは小さくなっていくため、図 6 に示した数 100 meV 程度の誤差によっても、漏れ電流量が桁で変わってしまう可能性がある。

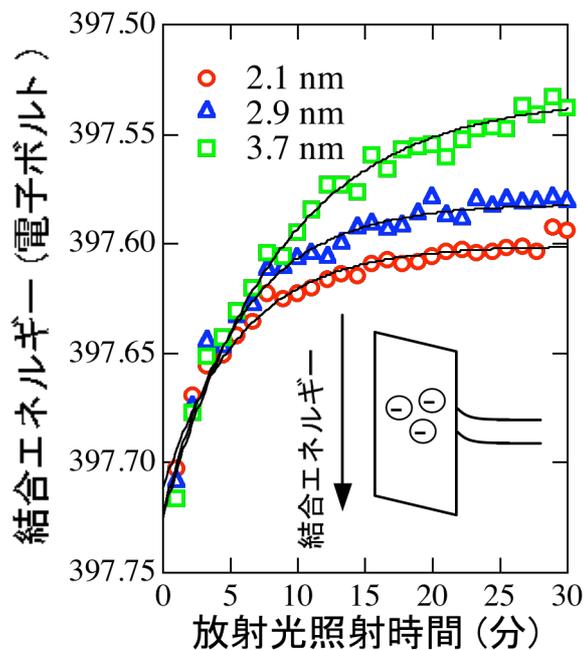


図 6. SiN膜/Siからの窒素1s内殻準位スペクトルの放射光照射時間依存性

#### 4. ゲート絶縁膜中トラップ電荷分布の非接触解析法の開発

絶縁膜中に存在する電荷の性質を明らかにすることは重要である。そこで、放射光照射に伴うエネルギー準位の変動を積極的に利用し、電極を付けることなく非接触でトラップ電荷分布を明らかにする手法を開発することを目的として研究を行った。まず、界面の欠陥準位密度を極力抑制したデバイスクオリティのSiO<sub>2</sub>膜を研究材料の対象とした。図7に横軸を放射光照射時間、縦軸をSi 2p光電子スペクトルの運動エネルギーの変動量としてプロットした。それぞれ酸化膜厚に対して酸化膜からの信号(a)および基板からの信号(b)に分けて示している。注目すべき点は、(I) 酸化膜ピークと基板ピークでは変動量に差がある、(II) 膜厚を5.0 nmから1.2 nmまで薄くすると変動量は大きくなるが、1.2 nmを境に減少する二点が着目すべき点である。先に述べたバンド不連続の決定誤差としては、酸化膜ピークと基板ピークのシフト量の差となる。先ほどのSiN膜の結果と同じエネルギー方向の変動であるが、膜厚に対する傾向が違ってくる。これは、材料ごとに電荷トラップの性質による違いであると考えられる。また、(II)の結果を元に戻すと、エネルギー変動効果の起源について考察を深めることができる。図7のような振る舞いは、絶縁膜中への電子トラップモデルでは説明することができない。そこで、図8に示すような容量モデルを考案した。膜厚が5.0 nmから薄くなると、酸化膜の容量が増大することで蓄積電荷量が多くなり、シフト量が増大する。また、1.2 nmを境界として1.0 nmで減少した

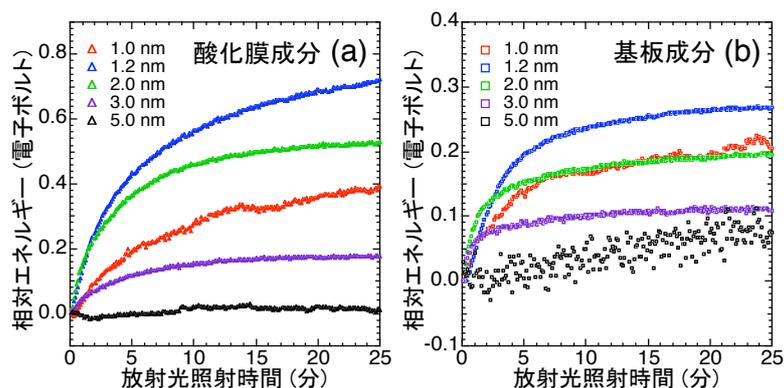


図7. SiO<sub>2</sub>膜/SiからのSi 2p内殻準位スペクトルの酸化膜成分(a)と基板成分(b)の放射光照射時間依存性

のは、薄膜化によるトンネル効果が支配的になり容量が減少したためであると考えられる。このようにエネルギー変動の起源を絶縁膜中の容量に起因すると考えると、表面に正電荷が集中するものとなる。固体材料表面の電子状態は固体の外側へ電子がしみ出そうとするために、再表面は負に分極している。そこで、再表面に誘起した正電荷がこの表面分極を打ち消した結果として、シフトの起源を説明できるので

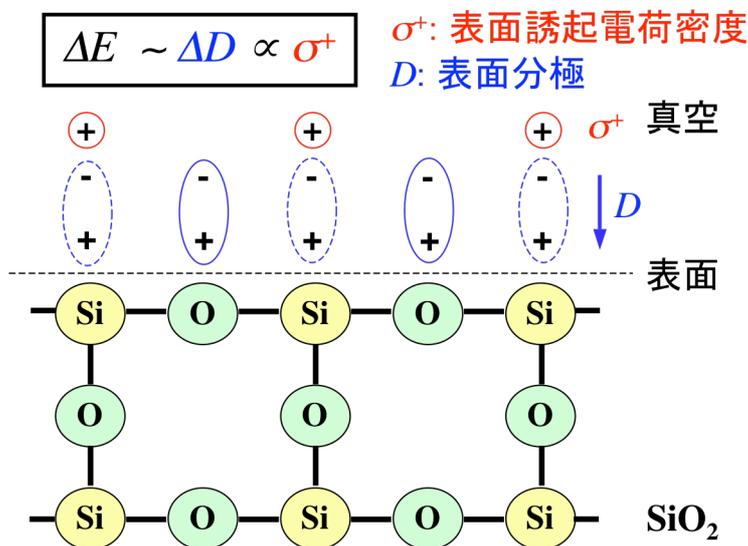


図8. 容量モデルの概念図

このようにエネルギー変動の起源を絶縁膜中の容量に起因すると考えると、表面に正電荷が集中するものとなる。固体材料表面の電子状態は固体の外側へ電子がしみ出そうとするために、再表面は負に分極している。そこで、再表面に誘起した正電荷がこの表面分極を打ち消した結果として、シフトの起源を説明できるので

はないかと考察した。

以上のように、内殻準位スペクトルの変動量を容量に起因した効果からモデル化したが、これは界面準位密度が十分低減された  $\text{SiO}_2$  膜だからこそ浮き彫りにできたと考えられる。逆に、電荷トラップの効果を実量的に評価するためには、ある程度膜厚の厚い絶縁膜を評価する必要がある。そこで、5.5 nm の  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  膜のトラップの性質の異なる試料(電子および正孔トラップ)を測定した結果を図9に示す。 $\text{SiO}_2$  に比べると微弱ではあるが、エネルギー変動量は実験誤差範囲内で明確に観測できている。図を見ると、トラップの性質の違いによって、40 meV 程度異なることが見て取れる。この違いが、試料のトラップの性質に起因する違いである。このとき、エネルギー変動量を Si 基板におけるバンドの湾曲効果だとみなすことができ、以下の式を用いることでトラップ密度 ( $Q_{depl.}/e$ ) を定量化できる。

$$\frac{Q_{depl.}}{e} = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_{Si}N_DV_D}{e}} \quad (1)$$

$N_D$  は Si 基板のキャリア濃度、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $\epsilon_{Si}$  は Si の誘電率、 $V_D$  は内部電位、 $e$  は電荷素量を示している。実験的に求まるのは  $V_D$  の内部電位である。二つのトラップ密度の違う材料から  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  膜中への電子トラップ密度を算出すると  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  であり、電氣的に評価した値とほぼ一致する。これは電極形成プロセスを介さずに絶縁膜のトラップ電荷を評価できることを示しており、本手法のデバイスプロセスへのフィードバックが期待される。一方、放射光照射 10 分までに生じた短い時間スケールでの振る舞いは容量モデル等で単純に説明できない点もあり、電荷トラップ密度の定量性を向上させるため、その起源を解明することが今後必要である。

## 5. ゲート絶縁膜/シリコン界面における化学反応解析と反応抑制法の提案

ゲート絶縁膜/シリコン界面の化学結合状態に関する知見は、ゲート絶縁膜形成プロセスにおいて最重要項目の一つである。トランジスタ特性が劣化する理由あるいは特性が出る理由を化学構造から理解するため、光電子分光法は重要な役割を演じてきた。特に、デバイスプロセスでは高温熱処理工程を経るため、新しい high- $k$  材料をゲート絶縁膜として用いる際にはシリコン基板との反応性を考えなくてはならない。図 10 に  $\text{HfSiO}_x/\text{SiO}_2$  試料の熱的安定性を評価し、それらの結果から考察される構造モデルを示す。熱処理 900°C の高温熱処理を施すと、HfSi 合金が  $\text{HfSiO}_x/\text{SiO}_2$  界面付近にわずかに生じることが分かった。この HfSi 合金は図中に示すようにわずかな量でも漏れ電流の原因となるため、できる限り生成を抑制することが望ましい。熱処理温度を上げていくと酸化物由来の信号強度が減少することから、界面  $\text{SiO}_2$  層が脱離していき、最終的には完全に HfSi 合金化することが明らかになった。この界面化学反応を他の材料系に対して適用したところ、界面  $\text{SiO}_2$  層に

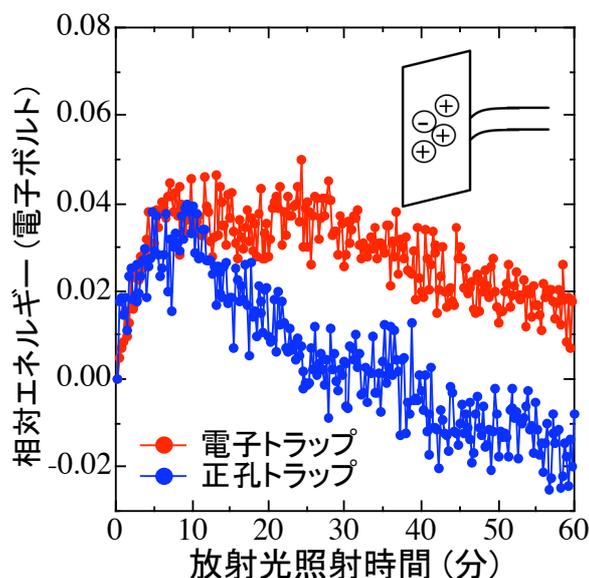


図 9. トラップの性質の異なる  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  膜/ $\text{Si}$  からの Si 2p 内殻準位スペクトル(基板成分)の放射光照射時間依存性

Hf を混ぜた構造を作れば HfSi 合金化温度を上昇できること、また薄膜を窒化することによって熱耐性が向上することが分かった。

次に、 $\text{HfSiO}_x$  を窒化することにより形成した  $\text{HfSiON}$  膜に対して、熱的安定性を調べた結果を示す。図 11 は熱処理前後の断面透過型顕微鏡写真である。堆積後には界面  $\text{SiO}_2$  層が 2.6 nm 形成されており、二層構造になっている様子が見て取れる。熱処理温度 900 °C でも二層構造が保たれている。また、Hf 4f 内殻光電子スペクトルから HfSi 合金が形成していないことが分かった。しかしながら、界面層の厚みが 2.6 nm から 1.4 nm に減少している。図 10 の結果を考慮すると、界面  $\text{SiO}_2$  層は Si 基板と次に示すような反応が起きていると考えられる。

$\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiO} \uparrow$  (2)  
熱処理中、脱離種としてガス状の SiO が Si 基板界面付近から発生し、界面  $\text{SiO}_2$  層が薄くなる。また、図

10 の結果で  $\text{HfSiO}_x/\text{SiO}_2$  界面に HfSi 合金が形成されたのは、SiO ガスが反応の助けとなり  $\text{HfSiO}_x$  が還元されたと推測される。以上の結果を元にして考えると、SiO ガスの脱離を妨げるような熱処理プロセスを探索することが必要である。

一方、high- $k$  絶縁膜の熱的安定性において、結晶化制御という重要な課題もある。ゲート絶縁膜は均一な非晶質で形成するのが望ましいが、金属酸化物は比較的低温で結晶化してしまう傾向がある。結晶化はトランジスタ特性に悪影響を及ぼすことが分かっている。そこで、HfSi 合金化反応と結晶化を抑制できる最適な熱処理プロセスの探索を行うことを目的として、熱処理時の雰囲気を変えて熱的安定性を調べた。図 12 に熱処理後の断面透過型顕微鏡写真を示す。試料はデバイス構造に近い多結晶シリコン電極を形成した  $\text{HfO}_2$  膜を用いた。窒素中で加熱した場合、HfSi 合金が形成してしまう。酸素中で加熱すると、HfSi 合金化は抑制できたが  $\text{HfO}_2$  膜が結晶化してしまう。一方、酸素 (5 %) / 窒素 (95 %) 混合ガス中で加熱すると結晶化も抑制できることが明らかになった。HfSi 合金化の抑制機構としては雰囲気中の

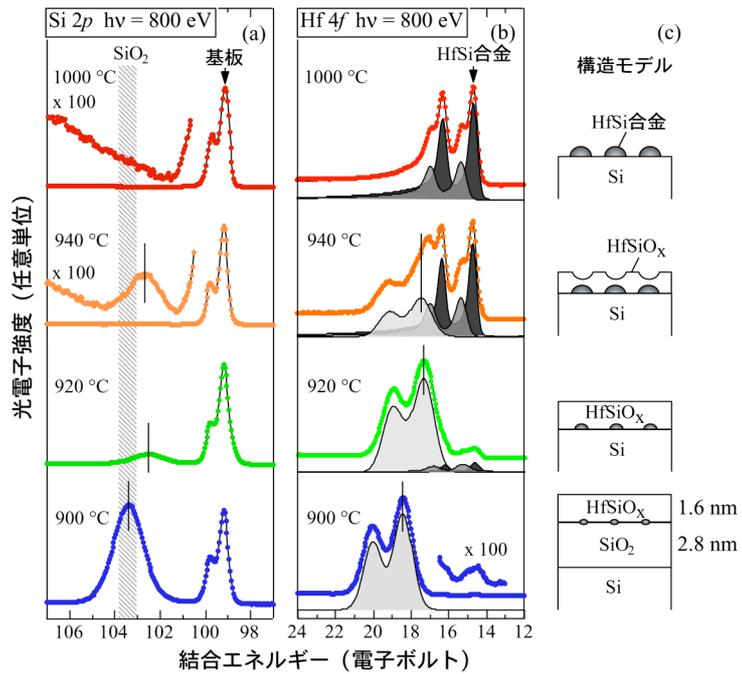


図 10.  $\text{HfSiO}_x/\text{SiO}_2$  試料の熱的安定性: (a) Si 2p、(b) Hf 4f 内殻光電子スペクトル、(c) 構造モデル

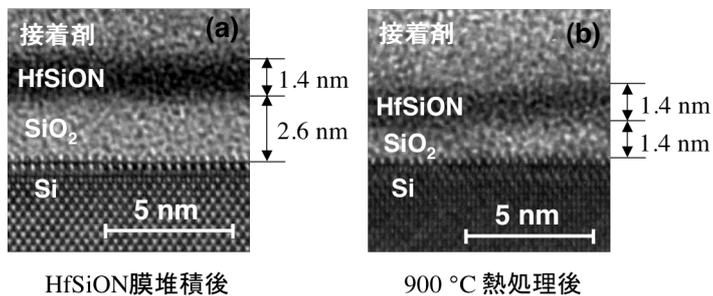


図 11. HfSiON 膜の断面透過型顕微鏡写真: (a) 堆積後、(b) 900 °C 熱処理後

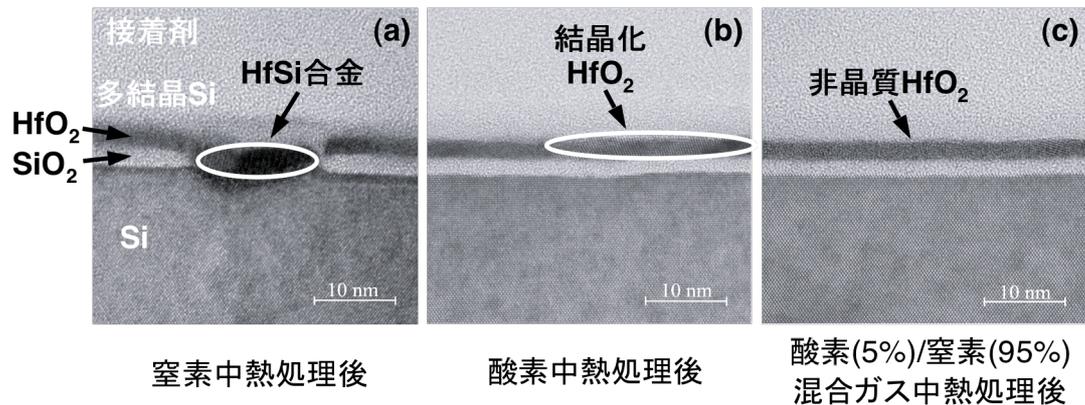


図 12. 多結晶 Si/HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 試料の熱的安定性: (a)窒素中、(b)酸素中、(c)混合ガス中熱処理後

酸素が SiO<sub>2</sub> ガス脱離を防ぐ働きをしたことで説明できる。また、混合ガスにより結晶化も抑制された機構としては不明な点も多いが、HfO<sub>2</sub> 中の酸素欠損を元にした考察が必要である。

## 6. 化学状態を識別した高分解能深さ方向分析法の開発

光電子の検出角度を傾けた条件で測定すると、光電子の脱出深さを変化させることができる。この原理を利用した角度分解法は非破壊で薄膜の元素選択的な深さ方向分析が可能である。しかしながら、光電子スペクトルの解析法に強く依存してしまうため、あくまでも定性的な評価に留まることが多いのが現状である。一方で、薄膜化が進行していくゲート絶縁膜形成プロセスからは、解析技術の確立が強く要望されている。そこで、解析プログラムの開発を行い、典型的なゲート絶縁膜の深さ方向分布を解析した。図 13 に SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜/Si 試料の深さ方向分布の解析結果を示す。内殻光電子スペクトルの検出角度を変えて測定したスペクトルが生データであり、それらを解析することにより深さ方向分布を求めた。表面から 1.0 nm 付近までは SiO<sub>2</sub> で、1.0 nm から 2.5 nm まで窒素濃度が 25 % 程度の SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜であることが見て取れる。さらに、窒素 1s 内殻準位スペクトルの化学シフトを詳細に解析することによって、窒素は図中に示すような結合形態を取っていることが明らかになった。従来法であるラザフォード後方散乱法では、元素濃度の深さ方向分布は決定できるが、化学結合状態を分離することができない。また、断面透過型顕微鏡でも窒素や酸素の結合形態まで区別するのに難点がある。この解析技術を元にするると、より詳細な化学反応モデルの構築などに利用できるのが期待されるとともに、実際のデバイスプロセス薄膜とトランジスタ特性との対応付けが可能となる等、応用の幅は広い。

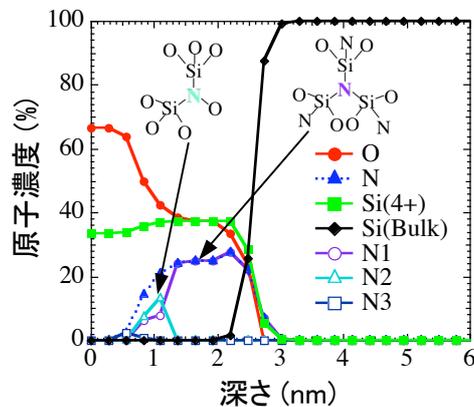


図 13. SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜/Si の深さ方向分布

## 7. まとめと今後の展望

放射光光電子分光を用いてゲート絶縁膜/シリコン界面の電子状態解析を行った。従来の光電子分光法は物理分析・化学分析と大別でき、物理的・化学的な思考を元にスペクトルを解釈していくことが重要であった。しかしながら、本研究の結果から、ゲート絶縁膜/シリコン界面における「本来の」電子状態を観測・理解するためには試料の電気的な性質も含めて解釈を進めなくてはならないことが明らかになった。ゲート絶縁膜の薄膜化が進行すると伴に、バンド不連続の決定誤差が致命的要因となり、不可避な漏れ電流を見誤ってしまう可能性も高くなっていくと思われる。また、ゲート絶縁膜のトラップに関する性質を電極の形成なく引き出す手法は、トランジスタ特性の劣化要因が電極側にあるのかゲート絶縁膜自体に存在するかを特定することが可能となるため、より高精度な定量性を有する解析法の確立が強く望まれる。そして、本研究にて開発した深さ方向分布の解析手法を用いることにより、薄膜形成の初期成長モデル構築や、薄膜の機能発現の機構解明等に役立つことが期待される。特に本研究で取り上げたゲート絶縁膜に限らず、あらゆる薄膜材料に対しての応用が期待できるため、デバイスプロセスへのフィードバックだけに留まらず、基礎の立場からも幅広い研究展開が可能となるだろう。今後はナノ界面計測における基盤技術の確立の一環として、科学技術振興機構-戦略的創造研究推進事業(JST-CREST)「超高輝度機能界面解析・制御ステーション」(代表:尾嶋正治教授)プロジェクトにおいて、数10 nm放射光ビームを用いた三次元ナノ光電子分光装置の開発を行うとともに三次元ナノ機能薄膜解析ステーションを立ち上げる予定である。

#### 謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導・ご鞭撻を賜りました東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻の尾嶋正治教授、岡林潤助手(現:東工大)、組頭広志助教授に心より感謝申し上げます。また、有意義な議論、サポートをして下さった半導体理工学センターの特別研究員の皆様にも感謝申し上げます。

#### 参考文献

1. M. Oshima, S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 2172 (2003).
2. S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 5449 (2003).
3. S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **84**, 2328 (2004).
4. J. Okabayashi, S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **85**, 5959 (2004).
5. S. Toyoda *et al.*, J. Appl. Phys. **97**, 104507 (2005).
6. H. Takahashi, S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **87**, 012903 (2005).
7. S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **87**, 102901 (2005).
8. S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **87**, 182908 (2005).
9. S. Toyoda *et al.*, J. Appl. Phys. **99**, 014901 (2006).
10. H. Takahashi, S. Toyoda *et al.*, J. Appl. Phys. **99**, 113710 (2006).
11. H. Takahashi, S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 012102 (2006).
12. M. Oshima, S. Toyoda *et al.*, J. Appl. Phys. **100**, 033709 (2006).

#### 【表彰】

1. 豊田他、2006年度第19回放射光学会年会合同シンポジウム(学生会員発表賞受賞)。
2. 豊田他、2006年STARCシンポジウム(最優秀ポスター賞受賞)。
3. 豊田他、2007年度第20回放射光学会年会合同シンポジウム(学生会員発表賞受賞)。