

## 重点産業利用課題報告書

### 【実施課題番号】

2007A1922

### 【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

### 【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】

BL01B1 (割当シフト数:6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°C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、 $\text{HfO}_2$ と Si との反応により  $\text{SiO}_x$  や  $\text{HfSi}_2$  などシリサイドの形成や、アモルファス  $\text{HfO}_2$  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、 $\text{HfSiO}$  の窒化処理による  $\text{HfSiON}$  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、異なる条件で作製された  $\text{HfSiON/SiON/Si}$  膜について、 $\text{HfSiON}$  層の酸素欠損の割合、及び結晶化の度合いを蛍光 EXAFS 法により定量することを試みた。

### 【実験方法】

#### (1) XAFS 測定条件

使用ビームライン: BL01B1

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  $L_{III}$  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、エッジジャンプの中点を 12.7185deg.とした。

#### (2) 測定試料

今回測定した  $\text{HfSiON}$  試料の作製条件を表 1 に示す。A 社の試料はシリケート化および窒化処

理を施したものである。また、B社の試料は膜厚の異なるHfSiON上にpoly-Si層を堆積させたものと、HfSiON層の窒化の度合いを変化させたものである。いずれのHfSiON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HfO<sub>2</sub>粉末試料を透過法にて測定した。

### 【実験結果及び考察】

#### (1)A社試料のEXAFS解析結果

A社試料の規格化EXAFSを図1、動径分布を図2に示す。いずれの試料も標準試料として測定したHfO<sub>2</sub>粉末試料のスペクトルに類似していることが分かる。このことから、今回測定したHfSiON試料は、HfO<sub>2</sub>と同様、基本的にHf周辺に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(a)に示す。解析の結果、HfSiOおよびHfSiON試料の酸素の配位数がHfO<sub>2</sub>試料に比べて小さくなることが分かった。この結果は、シリケート化および窒化処理により酸素欠損が生じることを示唆するものである。また、Debye-Waller因子については有意な違いは見られず、結晶化の度合いに大きな違いはないものと思われる。

#### (2)B社試料のEXAFS解析結果

B社試料の規格化EXAFSを図3-4、動径分布を図5-6に示す。A社試料と同様、HfO<sub>2</sub>粉末試料のスペクトル形状と類似していることから、基本的にHf周辺にはOが配位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。HfSiON層1nmの試料B1の配位数はB2,B3に比べて小さくなっており、膜厚が薄い試料では酸素欠損の割合が増加することを示唆している。

また、窒化処理20%の試料B6の配位数が他の試料に比べて小さくなっていることが分かった。この結果は、窒化処理により配位数が小さくなるというA社の試料の解析結果と一致する。Debye-Waller因子が窒化の割合の増加に対し大きくなっていることが、窒化処理が進むにつれて結晶化の度合いが大きくなっていることが示唆される。

#### (3)EXAFS測定法の改善点

今回の実験は室温にて測定を行ったため、動径分布において第二近接以降のピークが不明瞭となり、結晶化の度合いを十分に検討することができなかった。これは、Debye-Waller因子が大きくなったためであると考えられる。次回のEXAFS測定ではクライオスタットを用いて試料を冷却して測定することでDebye-Waller因子を小さくし、EXAFS振動の振幅を大きくすることで動径分布の第二近接以降のピークをより明瞭にすることができると期待している。

表 1 今回測定した HfSiON 試料の作製条件

(a) A 社試料

Sample No.	Structure
A1	HfO <sub>2</sub> (2nm)/SiO <sub>2</sub> /Si(001)
A2	HfSiO (3nm)/SiO <sub>2</sub> /Si(001)
A3	HfSiON(3nm)/SiO <sub>2</sub> /Si(001)

(b) B 社試料

Sample No.	Structure	Nitridation (%)
B1	poly-Si/HfSiON(1nm)/SiON/Si(001)	20
B2	poly-Si/HfSiON(2nm)/SiON/Si(001)	20
B3	poly-Si/HfSiON(3nm)/SiON/Si(001)	20
B4	HfSiON(2nm)/SiON/Si(001)	0
B5	HfSiON(2nm)/SiON/Si(001)	10
B6	HfSiON(2nm)/SiON/Si(001)	20

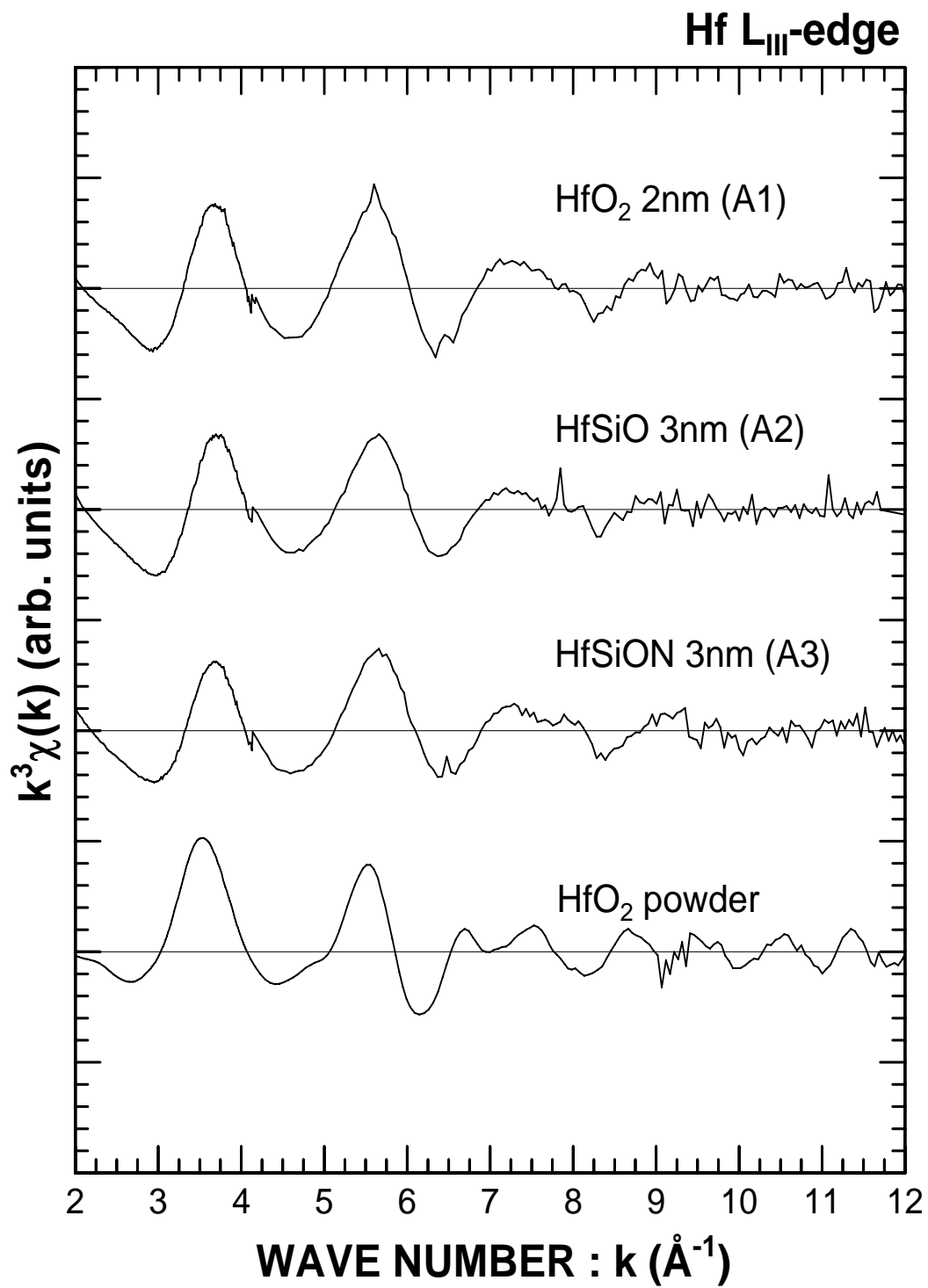


図1 規格化 EXAFS(HfSiON(A 社試料), Hf L<sub>III</sub>-edge)

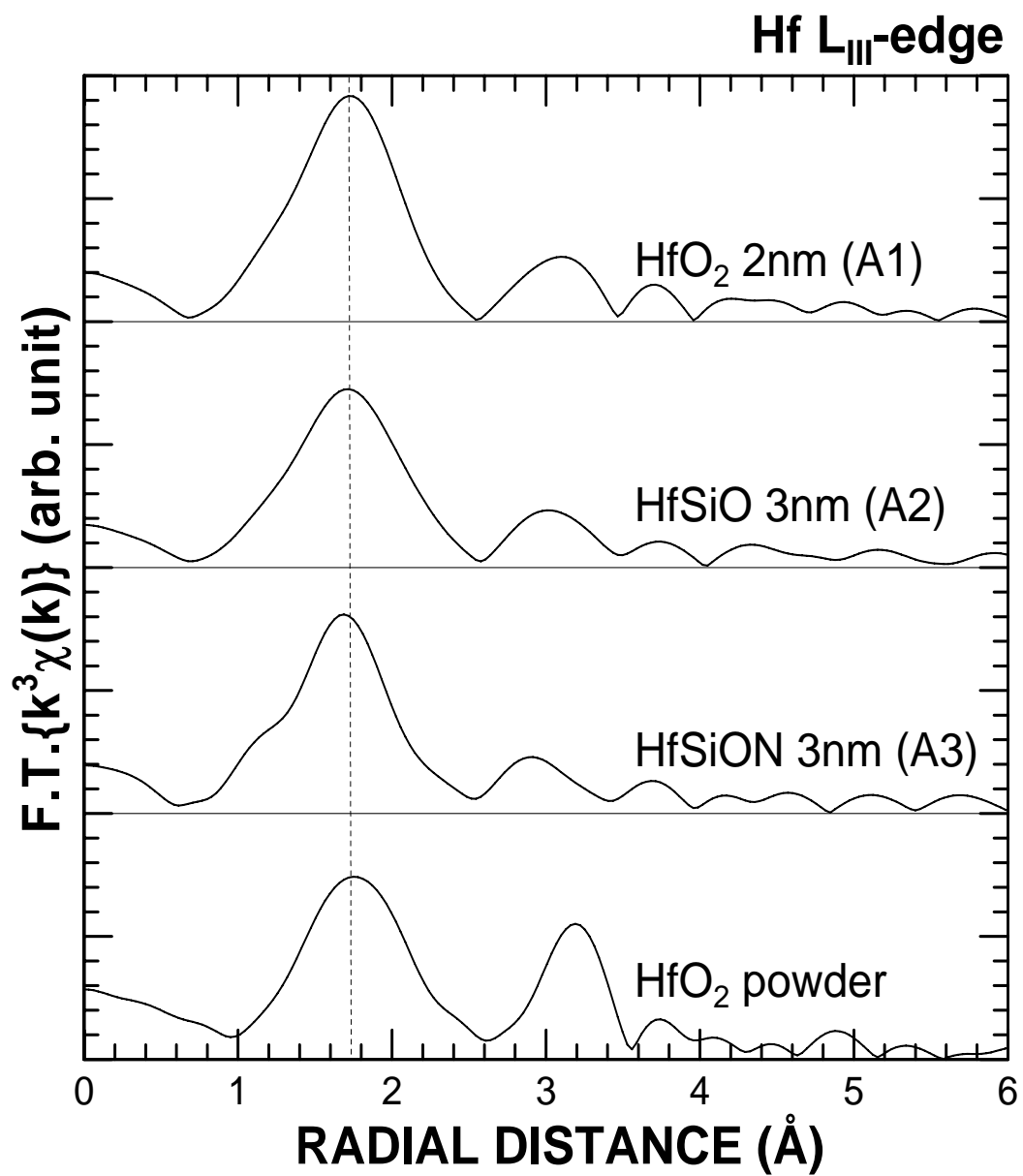


図2 動径分布(HfSiON(A社試料), Hf L<sub>III</sub>-edge)  
(フーリエ変換範囲: 3.0~12.0Å<sup>-1</sup>)

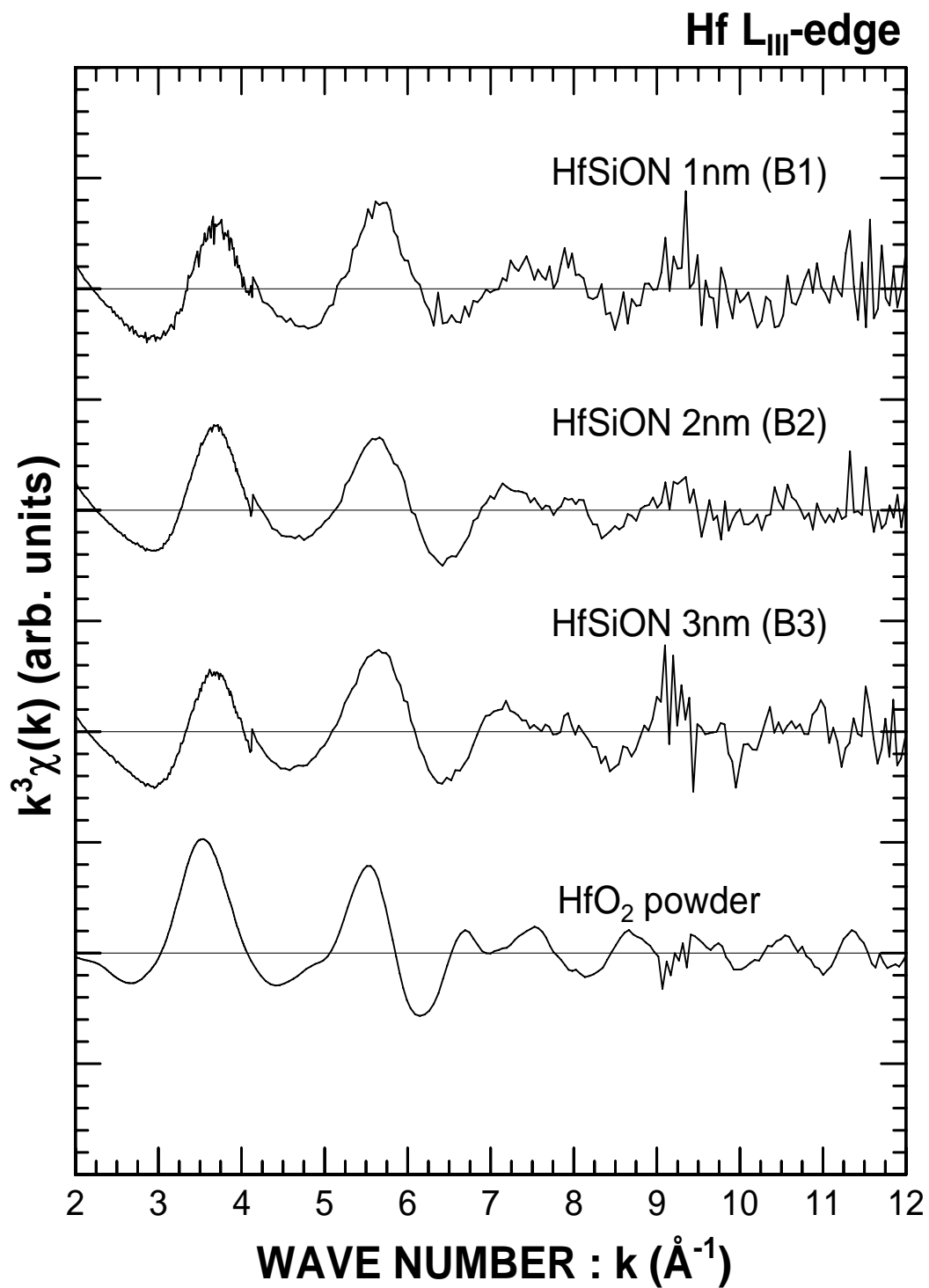


図3 規格化 EXAFS(HfSiON(B 社試料、膜厚依存性), Hf L<sub>III</sub>-edge)

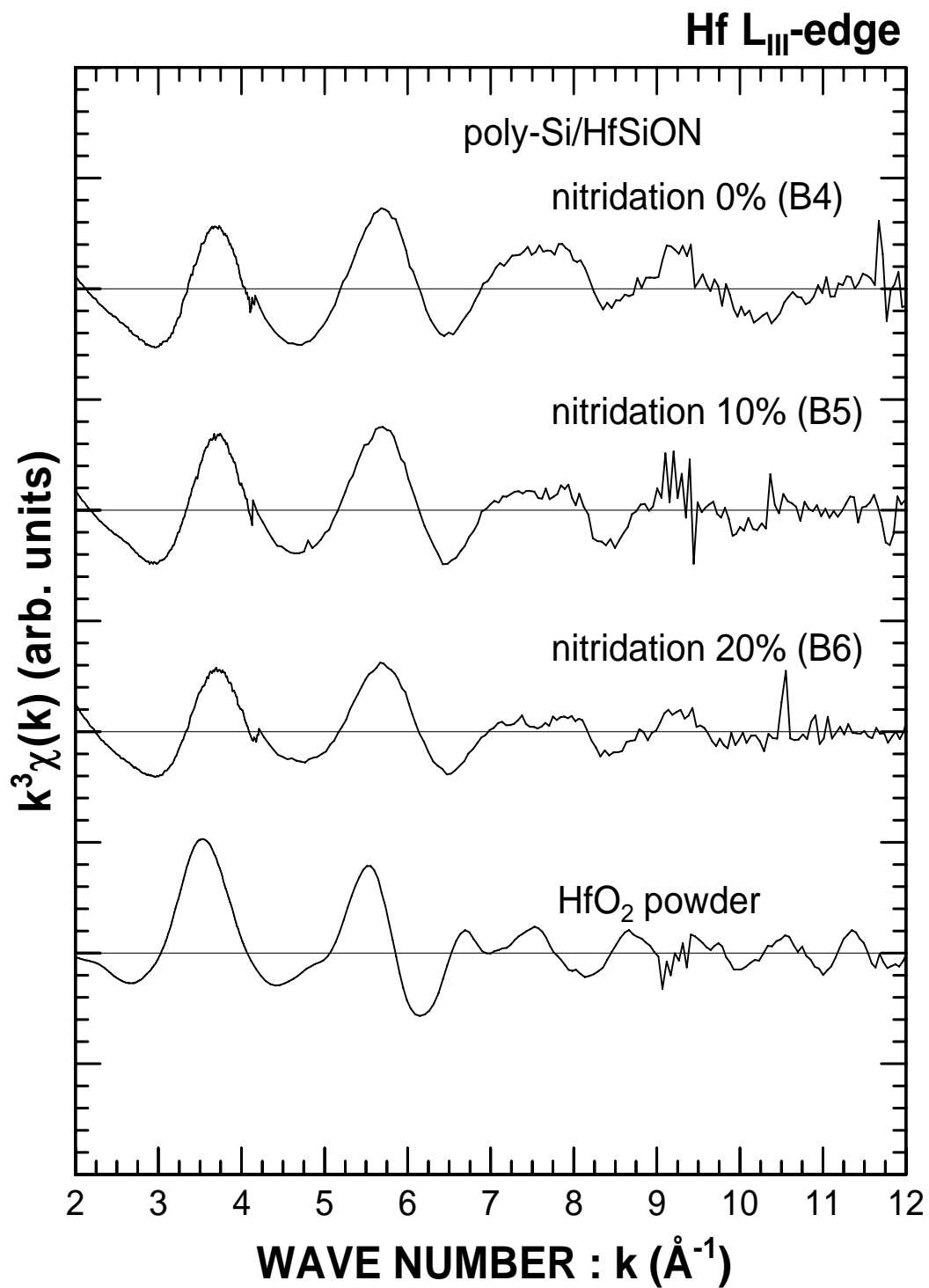


図4 規格化 EXAFS(HfSiON(B 社試料、窒素圧依存性), Hf L<sub>III</sub>-edge)

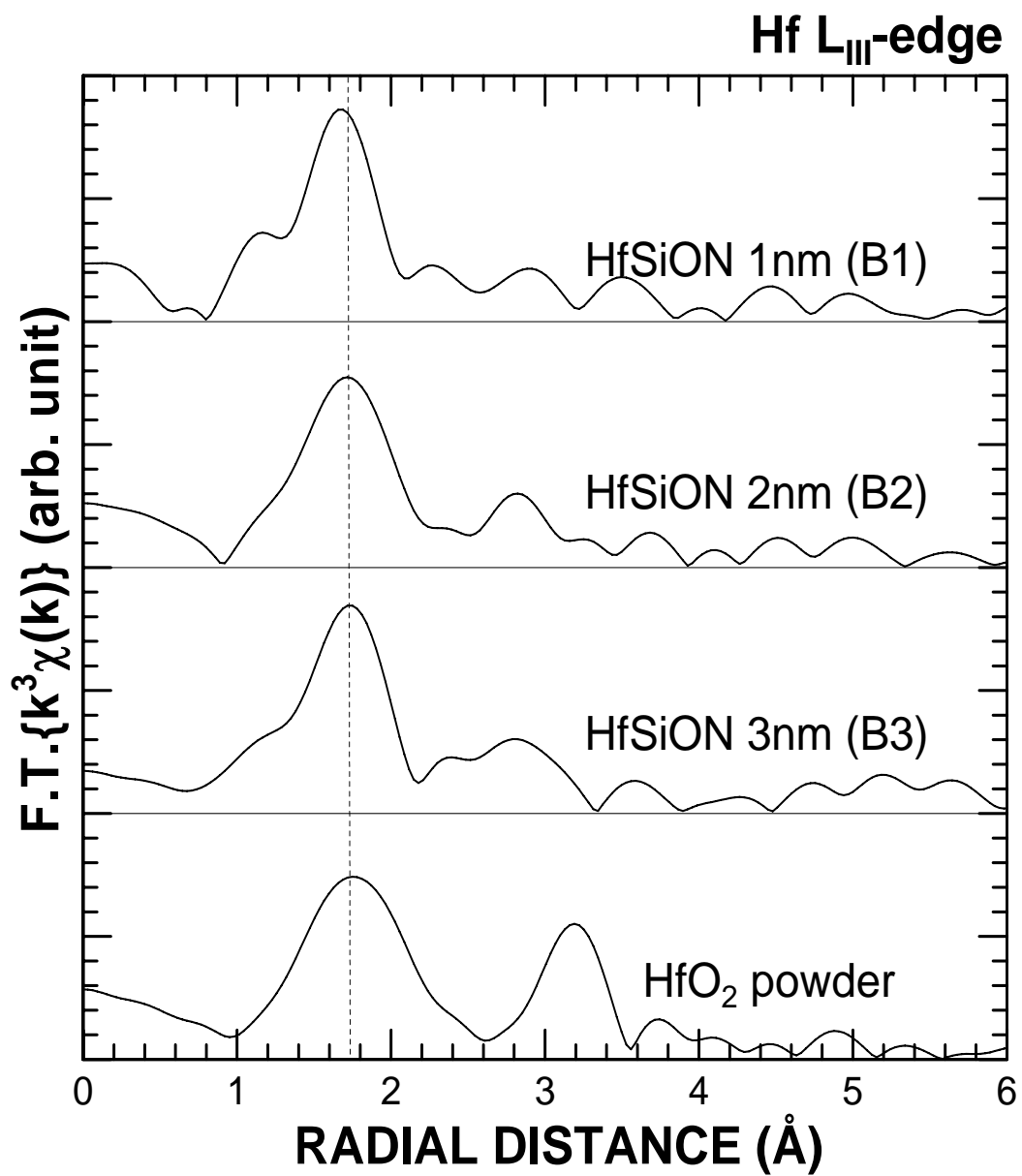


図5 動径分布(HfSiON(B社試料、膜厚依存性), Hf L<sub>III</sub>-edge)  
(フーリエ変換範囲: 3.0~12.0Å<sup>-1</sup>)



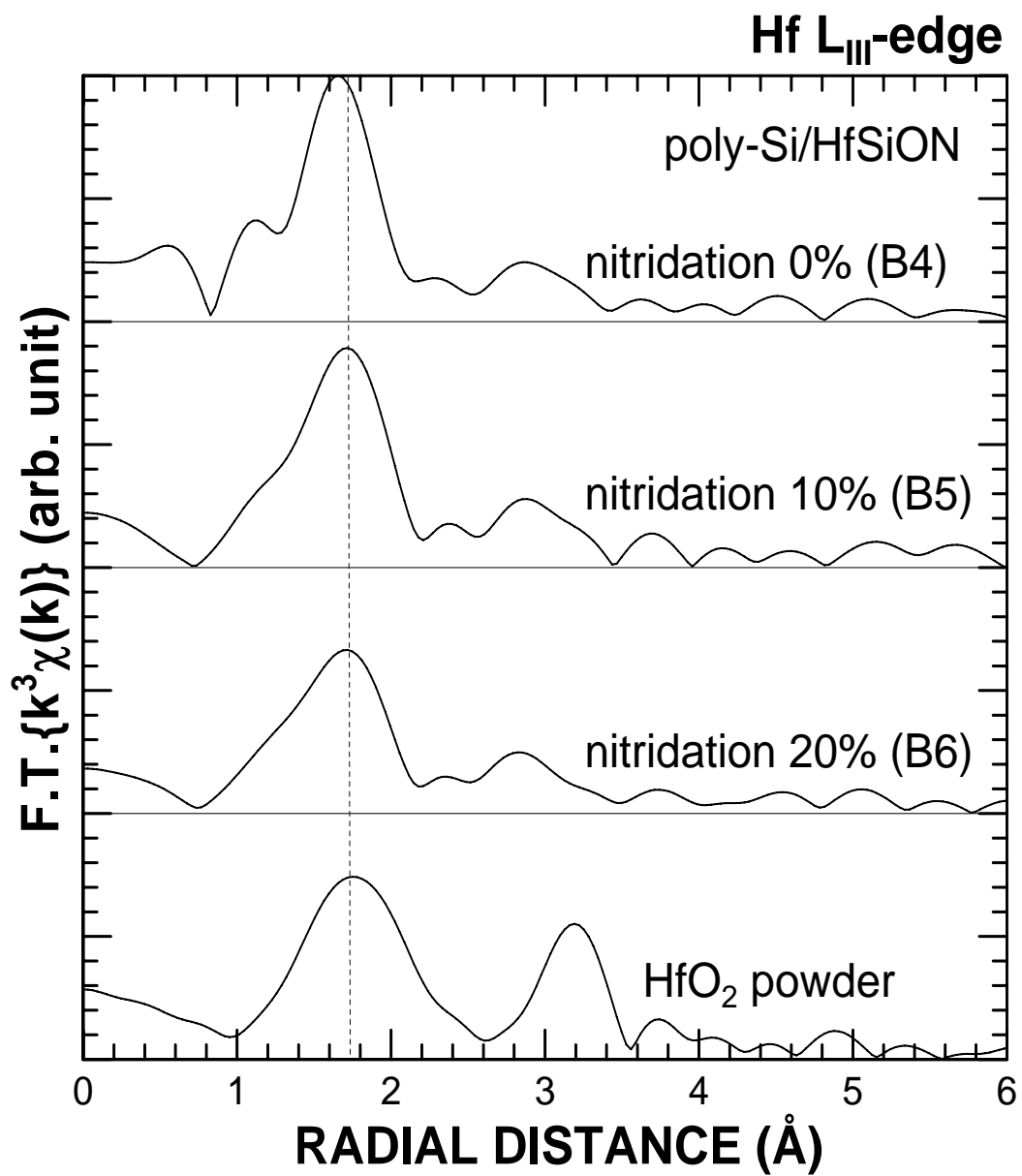


図 6 動径分布(HfSiON(B 社試料、窒素圧依存性), Hf L<sub>III</sub>-edge)  
(フーリエ変換範囲: 3.0~12.0 $\text{\AA}^{-1}$ )

表 2 カーブフィッティング結果

(a) A 社試料

(フーリエ変換範囲: 3.0~11.65Å<sup>-1</sup>、逆フーリエ変換範囲: 0.95~2.27Å)

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	2.15	5.9	0.110
A2	Hf-O	2.10	4.8	0.100
A3	Hf-O	2.12	4.4	0.107

(b) B 社試料

(フーリエ変換範囲: 3.0~11.65Å<sup>-1</sup>、逆フーリエ変換範囲: 0.95~2.27Å)

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	2.08	3.5	0.088
B2	Hf-O	2.09	6.5	0.119
B3	Hf-O	2.09	5.5	0.104
B4	Hf-O	2.06	5.7	0.098
B5	Hf-O	2.08	6.6	0.112
B6	Hf-O	2.10	4.0	0.118