

メタルゲート/high-k 薄膜の蛍光 XAFS 法による評価 Fluorescence XAFS study of metal gate and high-k gate dielectrics

尾嶋正治^{1,2,3}, 大淵博宣⁴, 豊田智史^{1,2,3}, 劉国林^{5,6}, 劉紫園^{5,7}
Masaharu Oshima^{1,2,3}, Hironori Ofuchi⁴, Satoshi Toyoda^{1,2,3}, Guo Lin Liu^{5,6}, Liu Ziyuan^{5,7}

¹ 東大院工, ² 東大放射光機構, ³ JST-CREST, ⁴ STARC, ⁵ JASRI/SPring-8,
⁶ STARC, ⁷ 沖電気工業, ⁸ NEC エレクトロニクス
¹ The Univ. of Tokyo, ² UT-SRRO, ³ JST-CREST, ⁴ JASRI/SPring-8,
⁵ STARC, ⁶ Oki Electric Industry, ⁷ NEC Electronics Corp.

メタルゲート/high-k 薄膜である Ru/HfSiON/SiON/Si のポストアニール時間依存性について議論するために、Hf L_{III}、Hf L_I 吸収端及び Ru K 吸収端での XAFS 測定を行い、アニール時間の違いに対する局所構造の変化を調べた。測定の結果、(1) Ru K 吸収端での測定結果から、アニール時間 5min の試料で Ru 金属以外の構造が形成されている可能性が示唆される、(2) Hf L_{III} 及び Hf L_I 吸収端での測定ではアニール時間の違いに対するスペクトル形状の違いは観測されず、基本的に HfSiON を形成している、という結果が得られた。

キーワード： High-K、メタルゲート、HfSiON、Ru、XAFS

背景と研究目的：

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、high-k 絶縁膜 HfO₂ と Si との反応により SiO_x や HfSi₂ などシリサイドの形成や、アモルファス HfO₂ 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、ゲート絶縁膜を HfSiON に置き換えたことで、従来のポリシリコン(poly-Si)でできたゲート電極と組み合わせて使用した場合、(1) poly-Si/HfSiON 界面で不具合が発生しやすく動作電圧が上昇する、(2) 内部でフォノン振動が発生し電子の流れを阻害するといった問題も生じている。この問題に対し、ゲート電極に金属を用いたメタルゲートを用いることでフォノン振動が緩和されることが報告されている。しかしながら、高温アニーリングを行う際、(1) メタルゲートと HfSiON との反応でメタルシリサイドが形成される、(2) Si 基板側に拡散したメタル不純物が欠陥準位を作り、少数キャリア生成、リークの原因となる、といった新たな問題が生じている。このような業界共通の課題が実用化への大きな障害となっており、このため作製条件の最適化が急務となっている。

前回の実験では、ポストアニール条件を変化させた HfSiON/SiON/Si 極薄膜について Hf L_{III} 及び Hf L_I 吸収端での蛍光 XAFS 測定を行った。今回の実験ではメタルゲート電極として Ru を堆積させた Ru/HfSiON/SiON 極薄膜に対して Hf L_{III} 及び Hf L_I 吸収端での蛍光 XAFS 測定を行った。

実験方法：

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、異なるアニール時間で N₂ 圧雰囲気下にてポストアニールを行った。いずれの試料も蛍光法にて測定し、検出器は 19 素子 Ge SSD を用いた。全ての測定は室温にて行った。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)Hf L_{III} 及び Hf L_I 吸収端

各試料の L_{III} 吸収端での規格化 EXAFS 及び動径分布をそれぞれ図 1、2 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。カーブフィッティングにより得られた各パラメータを表 1 に示すが、Hf-O 原子間距離 2.14 Å 前後、配位数約 7 と各試料間で大きな違いは見られない。このため、いずれの試料も基本的に HfSiON を形成していると考えられる。

各試料の L_{III}、L_I 吸収端での XANES スペクトルを図 3(a)、(b) に示す。図 3(b) の 11270eV 付近のピーク形状に若干の違いは見られる。しかしながら、今回の実験では SSD のダークカレントが大きく元のスペクトルの S/B 比が悪かったため、優位な違いであるとは言い難い。これらの違いが優位なものかどうかを確かめるためには積算時間を増やして測定を行う必要がある。

(2)Ru K 吸収端

Ru K 吸収端における規格化 EXAFS 及び動径分布をそれぞれ図 4、5 に示す。各試料の動径分布を比較すると、いずれの試料も動径分布の 2.4 Å 付近にメインピークが現れており、理論計算により得られた Ru 金属の第一近接 Ru のピーク位置とほぼ同じである。また、アニール前の試料 A とアニール時間 5 min の試料 D のメインピーク高さはアニール時間 30 min と 1 min の試料 B 及び C に比べて低くなっている。

図 6 に Ru K-edge における XANES スペクトルを示す。EXAFS スペクトルと同様、試料 B 及び C ではスペクトル形状に違いは見られないものの、試料 A と試料 D の 22130~22140eV あたりのピーク形状が試料 B、C とは明らかに異なっている。

カーブフィッティングにより得られた各パラメータを表 2 に示す。いずれの試料も Ru の周囲に Ru が配位したモデルでよくフィットし、得られた Ru-Ru 原子間距離は約 2.66 Å と実際の Ru 金属の原子間距離に近い。カーブフィッティングの結果、いずれの試料も得られた配位数は実際の値 12 よりも小さい。特に試料 D の配位数は他の試料の約半分である。今回の実験では Ru 金属の測定を行っていないため、FEFF による理論計算と実験値との配位数との誤差が考えられるが、それを考慮しても試料 D の配位数の減少は優位なものである。XANES スペクトル形状の違いとあわせて考えると、試料 D では Ru 金属以外の構造形成の可能性が示唆される。本試料の光電子分光測定の結果、Ru-Si 結合の存在が示唆されている。このため、一部の Ru がシリサイド化したことが試料 D の配位数減少の原因の可能性として考えられる。しかしながら、図 4 で示されるように、Ru シリサイドの EXAFS 振動は Ru 金属に比べて小さいため、Ru 金属中の一部の Ru シリサイドを EXAFS スペクトルから判別するのは困難である。XANES スペクトルの形状には違いが現れていることから、今後 Ru シリサイドや Ru 金属の XANES スペクトルを測定し比較することで、Ru シリサイド形成の有無を検討する予定である。

試料 A の XANES スペクトル形状の違いについては、カーブフィッティングにより得られた Debye-Waller 因子が他の試料に比べて大きいことから、アニール処理前の結晶性の乱れが原因である可能性がある。また、試料 D のような Ru 金属以外の構造形成の可能性もあるので、今後 XANES スペクトルによる比較検討を行う必要がある。

表 1 今回測定した HfSiON 試料の作製条件

試料	試料構造	アニール条件
#A	Ru(1.5nm)/HfSiON/SiON/Si(001)	as-grown
#B		30sec and 950°C in N ₂
#C		1min and 950°C in N ₂
#D		5min and 950°C in N ₂

表2 カーブフィッティング結果

(a) Hf L_{III}-edge

(フーリエ変換範囲: 3.0~8.5Å⁻¹、逆フーリエ変換範囲: 1.01~2.27Å)

試料	結合種	原子間距離 r (Å)	配位数 N	Debye-Waller 因子 σ (Å)
#A	Hf-O	2.13	6.5	0.117
#B	Hf-O	2.14	6.9	0.106
#C	Hf-O	2.15	7.7	0.117
#D	Hf-O	2.14	7.0	0.115
HfO ₂	Hf-O	2.14	7	0.100

(b) Ru K-edge

(フーリエ変換範囲: 3.0~12.0Å⁻¹、逆フーリエ変換範囲: 1.679~2.70)

試料	結合種	原子間距離 r (Å)	配位数 N	Debye-Waller 因子 σ (Å)
#A	Ru-Ru	2.66	6.7	0.106
#B	Ru-Ru	2.66	7.5	0.074
#C	Ru-Ru	2.67	8.3	0.077
#D	Ru-Ru	2.67	4.0	0.081

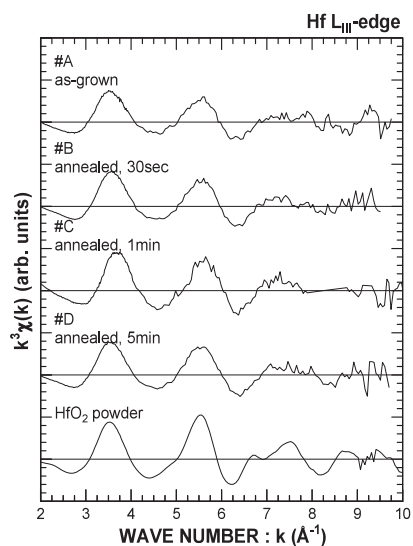


図1 規格化 EXAFS(Hf L_{III}-edge)

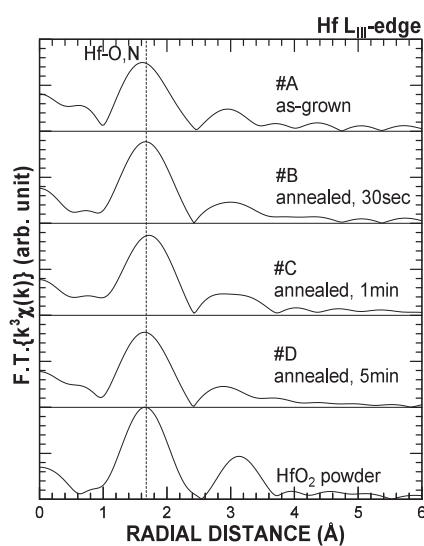
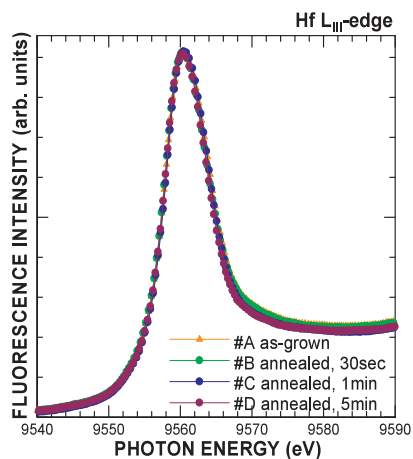
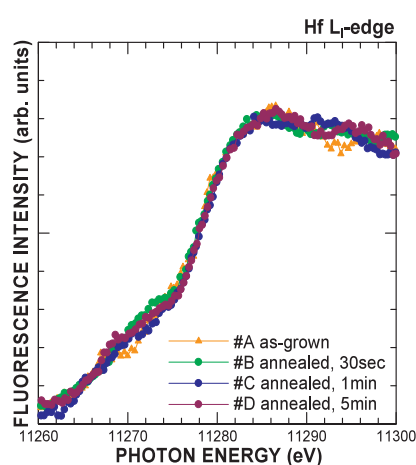


図2 動径分布(Hf L_{III}-edge)



(a)



(b)

図3 XANES スペクトル((a) Hf L_{III}-edge、(b) Hf L_I-edge)

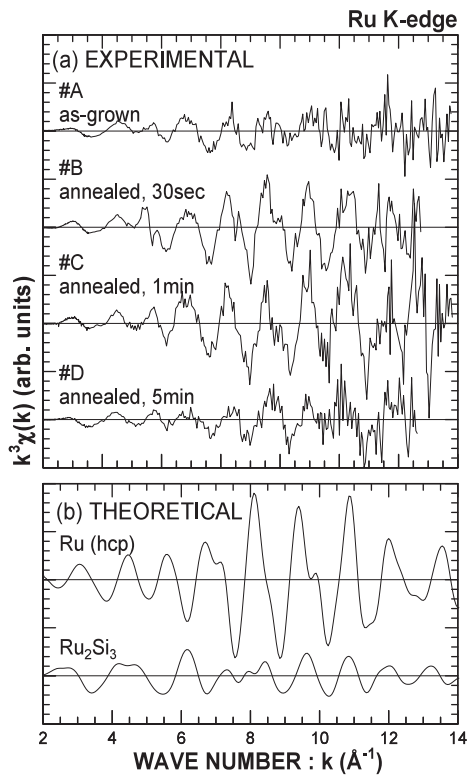


図 4 規格化 EXAFS(Ru K-edge)

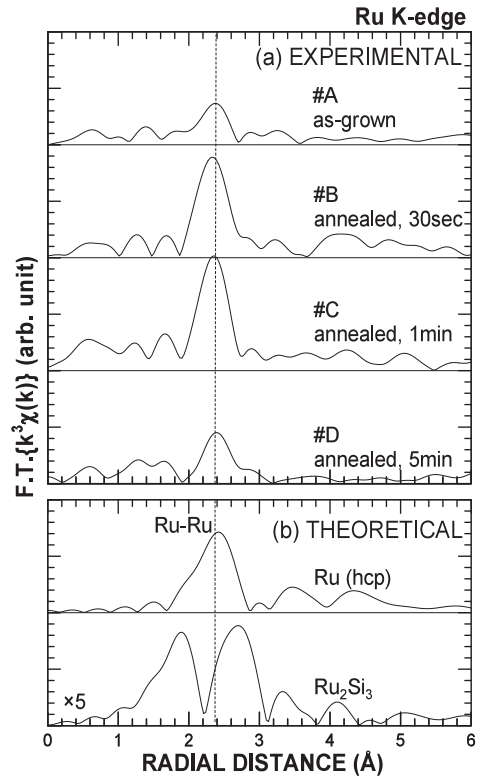


図 5 動径分布(Ru K-edge)

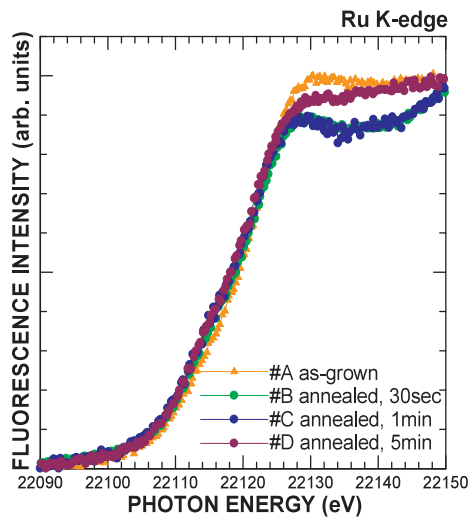


図 6 XANES スペクトル(Ru K-edge)