

## 金属/高誘電率酸化膜/Ge ゲートスタック構造における 硬 X 線光電子分光解析

### Hard-X-ray Photoelectron Spectroscopy Analyses of Metal/High-k/Ge Gate Stack Structures

加藤 公彦, 坂下 満男, 斉藤 貴俊, 柴山 茂久, 田岡 紀之, 中塚 理, 財満 鎮明  
Kimihiko Kato, Mitsuo Sakashita, Takatoshi Saito, Shigehisa Shibayama, Noriyuki Taoka,  
Osamu Nakatsuka, Shigeaki Zaima

名古屋大学大学院工学研究科  
Graduate School of Engineering, Nagoya University

高性能、低消費電力 Ge チャンネル CMOS デバイスを用いた ULSI の実現に向け、金属/高誘電率 (high-k) 絶縁膜/半導体ゲートスタック構造における high-k 絶縁膜/半導体界面の化学結合状態を硬 X 線光電子分光法により評価した。High-k 絶縁膜中に添加された Ge は、膜中に取り込まれることなく、膜表面へと拡散した。また、high-k 絶縁膜/半導体界面における界面反応には、high-k 絶縁膜形成時の酸素分圧が強く影響することが明らかとなった。加えて、high-k 絶縁膜/半導体構造上への金属膜形成は、基板温度が室温の場合においても high-k 絶縁膜/半導体界面の酸化反応に影響を与えることが見出された。

キーワード： MOSFET、ゲートスタック、界面反応、HAXPES

#### 背景と研究目的：

我が国におけるエネルギー問題およびグローバルな観点からの CO<sub>2</sub> 排出低減の問題から、低消費電力デバイスの開発が急務となっている。また、モバイル機器やクラウドコンピューティング等のデータセンターの増加が、ますます低消費電力デバイスの需要を高めている。そのため、超々大規模集積回路 (ULSI) デバイスの低消費電力化に関する研究開発に近年拍車がかかっている。

Ge は電子および正孔共に、Si と比較して移動度が高い。そのため、低い動作電圧においても、高い電流駆動力を実現できると考えられることから、Ge は次世代低消費電力相補型金属酸化膜半導体 (CMOS) デバイスのチャンネル材料として期待されている。一方、Ge の酸化物は、熱的および化学的に不安定であることが知られている[1]。また、界面において形成された Ge 酸化物は、high-k 絶縁膜中および表面に拡散する傾向にある[2]。良好な high-k 絶縁膜/Ge MOS 界面の実現には、high-k 絶縁膜/Ge 界面の化学反応や、high-k 絶縁膜中の Ge の拡散現象を理解する必要がある。加えて、high-k 絶縁膜/Ge (および Si) MOS 界面は、ゲート金属の影響を強く受け、界面の電気的特性が大きく変化することが明らかとなっている[3]。特に、high-k 絶縁膜の薄膜化は今後さらに要求され、金属膜形成が high-k 絶縁膜/Ge (および Si) 界面に与える影響がますます大きくなることが予想される。そのため、MOS 界面の電気特性を決定付ける界面構造の精密な制御には、ゲート金属まで形成した構造での化学結合状態を詳細に評価、理解する必要がある。

そこで本研究では、high-k 絶縁膜中における Ge 拡散現象の理解のため、Si 基板上に原子層堆積 (ALD) 法による high-k 絶縁膜中への Ge 添加を検討し、Ge の深さ分布を詳細に評価した。同時に、high-k 絶縁膜形成が Si 基板との界面反応に与える影響を評価し、その物理的要因の解明を目指した。また、high-k 絶縁膜/Si 構造上への金属膜形成がゲートスタック構造の化学結合状態に与える影響を評価した。

#### 実験：

##### 1. 試料構造および作製手法

本研究では、Ge 添加-ジルコニウム (Zr) 酸化膜/Si 構造およびプラセオジウム (Pr) 酸化膜/Si 構造試料を作製し、化学結合状態およびその深さ分布を評価した。また、Pr 酸化膜/Si 構造の一部には Al 膜を形成し、金属膜形成が Pr 酸化膜/Si 構造の化学結合状態に与える影響を評価した。

Si(001)基板に対し希フッ酸(HF)溶液洗浄を施し、基板表面の自然酸化膜を除去した後、Ge 添加-Zr 酸化膜、もしくは、Pr 酸化膜を形成した。Ge 添加-Zr 酸化膜の形成には、ALD 法を用い、原料にはテトラキスメチルエチルアミノジルコニウム(TEMAZ)、テトラエトキシゲルマニウム(TEOG)、および H<sub>2</sub>O を使用した。基板温度は 250°C とした。また、Ge は以下の手順により Zr 酸化膜中に導入した。

(TEMAZ 供給 ↔ H<sub>2</sub>O 供給:  $n$  サイクル) → TEOG 供給(1 回) → H<sub>2</sub>O 供給(1 回) → (TEMAZ 供給 ↔ H<sub>2</sub>O 供給:  $n$  サイクル) → TEOG 供給(1 回) → …

このとき、Ge 原料の全導入回数を 4、7、および 13 回と変化することにより、Zr に対する Ge の比率を変化させた(Ge 割合: 1.9~6.5%(後述))。対応する Zr 原料導入サイクル数  $n$  はそれぞれ 20、12、および 7 サイクルであり、Ge 原料は Zr 原料に対し均等なプロセス間隔で供給している。Zr 原料の全供給回数は 100 回であり、Zr 酸化膜厚は 9 nm 一定の条件とした。一方、Pr 酸化膜は、有機金属化学気相堆積(MOCVD)法により形成し、原料にはエチルシクロペンタジエニルプラセオジウム(Pr(EtCp)<sub>3</sub>)および H<sub>2</sub>O を用いた。Pr 酸化膜中の酸素濃度を変化させるため、Pr 酸化膜形成時の H<sub>2</sub>O 分圧を 3、20、および 240 Pa と変化させた。基板温度は 300°C であり、Pr 酸化膜厚は 8~9 nm であった。続いて、Pr 酸化膜/Si 構造に対してスパッタリング法により Al 膜を形成し、Al/Pr 酸化膜/Si 構造に対し、250°C、30 分間の熱処理(PMA)を施した。

## 2. 実験条件:

作製した試料は BL46XU において硬 X 線光電子分光(HAXPES)法により化学結合状態を評価した。硬 X 線はチャンネルカットモノクロメーター (Si111 結晶)を用いて単色化し、そのエネルギーは 7939 eV であった(Au4f<sub>7/2</sub> および Au 伝導帯スペクトルにより評価)。測定時のパスエネルギーは 200 meV、光電子検出角度(TOA)は 8、15、および 80°であった。HAXPES 測定時には、中和銃は使用していない。測定した内殻電子軌道は、Si1s、Zr2p<sub>3/2</sub>、Pr3d<sub>5/2</sub>、Ge2p<sub>3/2</sub>、O1s および Al1s であった。

## 結果および考察:

### 1. Ge 添加-Zr 酸化膜を用いた Ge 拡散現象の理解

Ge を添加した Zr 酸化膜/Si 構造試料を用いて、Zr 酸化膜中の Ge の拡散現象を議論する。はじめに、TOA=80°において Zr 酸化膜/Si 構造(Ge: 0%)の Zr2p<sub>3/2</sub> および O1s スペクトルから Zr と O の原子密度比を求めたところ、原子密度比は 1 : 1.8 であり、化学量論比に近い ZrO<sub>2</sub> 膜の形成が確認された。Fig. 1 は、Ge 添加-Zr 酸化膜/Si 構造における、Zr2p<sub>3/2</sub> スペクトルに対する Ge2p<sub>3/2</sub> スペクトルの面積強度比の TOA 依存性である。TOA=80°の結果より Zr に対する Ge の割合を求めたところ、Ge 原料導入回数 4、7、および 13 回の試料において、それぞれ 1.9%、2.9%、および 6.5% であった。Zr 酸化膜厚が 9 nm であることより、Ge 量を膜厚に換算したところ、それぞれ 0.17、0.26、および 0.59 nm であった。Ge 原料供給 1 回あたりの Ge 添加量(換算膜厚)は、それぞれ、0.043、0.037、および 0.045 nm/回であり、Ge 原料供給回数に対して比例して Ge が試料に添加されていることがわかる(Table 1)。

面積強度比の TOA 依存性に着目すると、TOA の減少と共に面積強度比が増大している(Fig. 1)。HAXPES 測定では、TOA の減少と共に膜表面が敏感な測定が可能となる。そのため、この結果より、Ge は Zr 酸化膜表面近傍において高濃度であることがわかる。前述の通り、Ge 原料は Zr 原料に対して一定のプロセス間隔で導入し、また、Ge 原料導入 1 回あたりの、Zr 酸化膜添加量は一定であった(~0.04 nm/回)。それにも関わらず、僅かな濃度の Ge であっても、Ge は

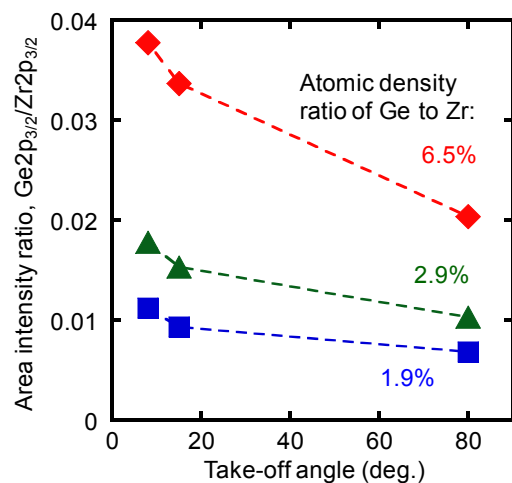


Fig. 1. TOA dependence of area intensity ratio of Ge2p<sub>3/2</sub> to Zr2p<sub>3/2</sub> spectra of Ge-doped-Zr-oxide/Si structures.

Zr 酸化膜中に取り込まれ一様に分布することは無く、Zr 酸化膜表面へと拡散している。この結果は、Ge 基板上に Zr 酸化膜を形成した際に界面反応により形成した Ge 酸化膜は、Zr 酸化膜表面へと拡散する可能性を強く示唆している。加えて、界面に形成された Ge 酸化物の分解反応は、界面の電気的特性の劣化を導くことが報告されていることから[1]、本結果は、Ge の拡散および Ge 酸化物の分解の制御、すなわち、界面構造制御の重要性を示している。

Table 1. Growth conditions of Ge-doped-Zr-oxide films and summary of the amount of Ge in the films.

TEMAZ supply times	TEOG supply times	Atomic density ratio of Ge to Zr (%)	Equivalent thickness of Ge (nm)	Growth rate of Ge (nm/TEOG-supply)
100	0	—	—	—
100	4	1.9	0.17	0.043
100	7	2.9	0.26	0.037
100	13	6.5	0.59	0.045

## 2. Pr 酸化膜形成時の H<sub>2</sub>O 分圧が high-k 絶縁膜/Si 界面反応に与える影響

Fig. 2 は、Pr 酸化膜/Si 構造における Si1s 光電子スペクトルである。スペクトル強度は Si 基板ピーク強度で規格化し、結合エネルギーは Si 基板ピーク結合エネルギー(1839.4 eV)により補正した。全ての試料において Si 基板および Si 酸化物(SiO<sub>2</sub>: 1843.4 eV)に起因するピークが観測される。Si 酸化物ピーク結合エネルギーは、H<sub>2</sub>O 分圧の増大に伴い、SiO<sub>2</sub> を示すエネルギー位置から低エネルギー側にシフトしている。これより、高 H<sub>2</sub>O 分圧において Pr 酸化膜を形成した試料においては、SiO<sub>2</sub> に比べ、Pr 酸化膜中における PrSi 酸化物の形成がより支配的であることが示唆される。このとき、Pr3d<sub>5/2</sub> 光電子スペクトル(Fig. 3)における Pr 酸化物ピーク結合エネルギーは、H<sub>2</sub>O 分圧の減少と共に、高エネルギー側にシフトしている。Pr は、Pr<sup>3+</sup>(Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)や Pr<sup>4+</sup>(PrO<sub>2</sub>)の複数の価数をとる。同時に、Pr 酸化膜中における Pr 価数の変化は、Pr 酸化膜ピーク結合エネルギーの変化を導く。例えば、高エネルギー側へのピーク位置の変化は、Pr 酸化膜中における Pr<sup>3+</sup>割合の増大を示している。六方晶 Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、Pr 酸化膜における高誘電率結晶相であることが報告されており[4]、我々も、膜形成時の H<sub>2</sub>O 分圧の減少に伴う Pr 酸化膜の誘電率の増大を確認している。これらの

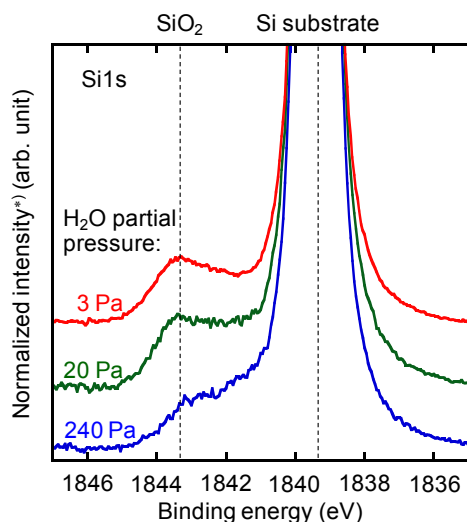


Fig. 2. Si1s photoelectron core spectra of Pr-oxide/Si samples measured with TOA of 80°. The intensities of spectra were normalized by maximum intensity of Si substrate peak.

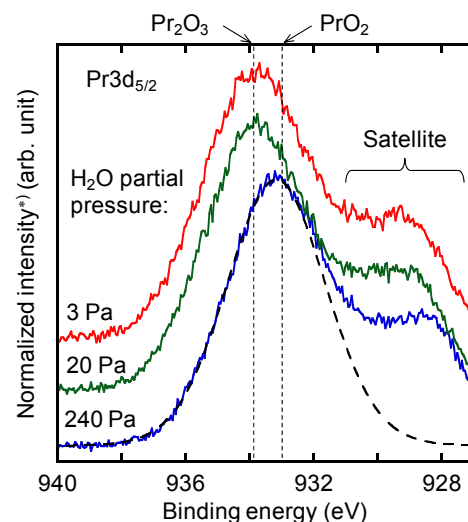


Fig. 3. Pr3d<sub>5/2</sub> photoelectron core spectra of Pr-oxide/Si samples measured with TOA of 80°. The intensities of spectra were normalized by maximum intensity of Pr-oxide peak.

HAXPES および電気的特性評価の結果は、Pr 酸化膜中における  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  の形成を支持している。つまり、Pr 酸化膜時の  $\text{H}_2\text{O}$  分圧の減少に伴い、Pr 酸化膜中の酸素濃度が減少し、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$  割合が増大したと考えられる。したがって、high-k 絶縁膜形成時の  $\text{H}_2\text{O}$  分圧は、high-k 絶縁膜中の酸素濃度の変化を導くと同時に、high-k 絶縁膜/Si 界面における Si 酸化物形成や、その後の拡散現象に大きく影響することが明らかとなった。

### 3. High-k 絶縁膜/Si 構造上への金属膜形成が化学結合状態に与える影響

Fig. 4 は、Al/Pr 酸化膜/Si 構造における、TOA=15°において取得した Si1s 光電子スペクトルである。スペクトル強度の規格化、および、結合エネルギーの補正は Fig. 2 と同様である。Al 膜形成後の試料においては、PMA (250°C) 前後の結果を共に示している。Si 酸化物ピーク強度は、Al 膜形成直後に顕著に増大している。その一方で、PMA による Si 酸化物ピーク強度の変化は、Al 膜形成時に比べ僅かである。Al 膜形成および PMA は、真空中および  $\text{N}_2$  雰囲気中において行っていることから、Si 酸化物の形成は Pr 酸化膜から Si 基板表面への酸素供給によると考えられる。以上の結果より、high-k 絶縁膜/Si 構造における金属膜形成は、high-k 絶縁膜/Si 界面の化学反応にも大きな影響を与えることが明らかとなった。

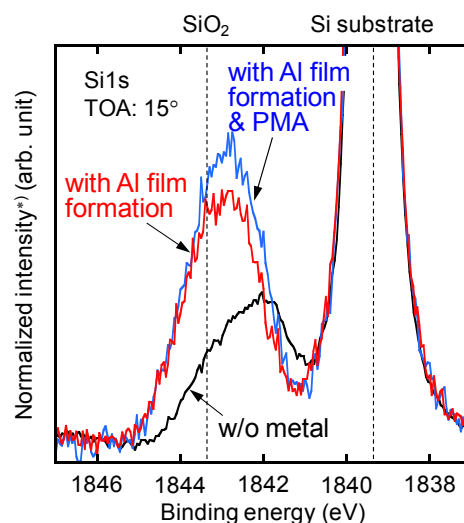


Fig. 4. Si1s photoelectron core spectra of Al/Pr-oxide/Si samples with and without PMA measured with TOA of 15°. The intensities of spectra were normalized by maximum intensity of Si substrate peak.

#### まとめと今後の課題：

本研究では、次世代高性能 CMOS デバイスの実現に求められる金属/high-k 絶縁膜/半導体ゲートスタック構造の実現に向け、high-k 絶縁膜や金属膜形成が high-k 絶縁膜/Si 界面における化学反応に与える影響を化学結合状態から詳細に評価した。Ge 添加-ZrO<sub>2</sub>/Si 構造における Ge の深さ分布評価より、添加された Ge 原子は ZrO<sub>2</sub> 膜中に一様に分布することなく、表面近傍に拡散することが明らかとなった。Pr 酸化膜/Si 構造を用いて、Pr 酸化膜形成が Si 基板との界面反応に与える影響を評価したところ、high-k 絶縁膜形成時の  $\text{H}_2\text{O}$  分圧の違いが、Si 酸化物形成量や化学結合状態の違いに影響を与えることがわかった。特に、高  $\text{H}_2\text{O}$  分圧により形成された試料における Si 酸化物の結合エネルギー値から、Pr 酸化膜中における PrSi 酸化物の形成が示唆され、Pr 酸化膜/Si 界面において形成された Si 酸化物が Pr 酸化膜中に拡散したと考えられる。Pr 酸化膜/Si 構造上に Al 膜を形成した場合、Si 酸化物量の増大が観測された。今後の課題としては、high-k 絶縁膜/Ge 界面における界面反応や high-k 絶縁膜中への Ge の拡散現象の物理的な理解をより深めるため、化学結合状態およびその深さ分布の、プロセス時間に依存した変化を詳細に評価する必要があると考える。

参考文献：

- [1] K. Kita et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 2349 (2008).
- [2] S. Shibayama et al., *Thin Solid Films* **520**, 3397 (2012).
- [3] 加藤 他, ゲートスタック研究会 —材料・プロセス・評価の物理— (第18回研究会), p.155.
- [4] H. Kondo et al., *Appl. Phys. Lett.* **96**, 012105 (2010).