

硬 X 線光電子分光による金属ゲート/高誘電率ゲート絶縁膜/シリコン 多層構造の深さ方向分析

Hard X-ray Photoelectron Spectroscopic Depth Profiling of Metal Gate/High-k Gate Dielectrics/Si Multilayer Structure

近藤博基^a、中塚 理^a、池永英司^b、小島雅明^b、小林啓介^b、野平博司^c、宮崎誠一^d、
服部健雄^e、酒井 朗^a、小川正毅^a、財満鎮明^a
O. Nakatsuka^a, H. Kondo^a, E. Ikenaga^b, M. Obata^b, K. Kobayashi^b, H. Nohira^c, S. Miyazaki^d,
T. Hattori^e, A. Sakai^a, M. Ogawa^a, and S. Zaima^a

^a名古屋大学、^b高輝度光科学研究センター、^c武蔵工業大学、^d広島大学、^e東北大学
^aNagoya University, ^bJASRI, ^cMusashi Institute of Technology, ^dHiroshima University,
and ^eTohoku University

金属ゲート電極(NiGe)/ゲート絶縁膜(SiO₂)/Si 積層構造の角度分解光電子スペクトルを、硬 X 線光電子分光装置(BL47XU)を用いて測定し、各積層界面の化学結合状態を評価した。入射エネルギー8keVの硬 X 線を用いることにより、NiGe(15nm)/SiO₂(12nm) 厚膜積層下の SiO₂/Si 界面構造が評価可能であることがわかった。また、NiGe/SiO₂ 界面は界面遷移層を有さない急峻な構造であることがわかった。

Angle-resolved X-ray photoelectron spectra of metal gate electrode (Nickel germanide (NiGe))/gate dielectric (SiO₂)/Si stacked structures were measured using hard X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) at the undulator beam line BL47XU, and the chemical bonding structure of their interlayers were investigated. Even under NiGe(15nm)/SiO₂(12nm) stacked films, SiO₂/Si interlayer structures can be evaluated using hard X-ray with an incident beam energy of 8 keV.

背景及び研究目的

超々大規模集積回路 (ULSI) の基本素子である金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ (MOSFET) は、デバイスサイズを相似的に縮小することで、デバイスの高集積化と共にトランジスタ動作の高速化が実現できる。このことから従来、Poly-Si / SiO₂(SiON) / Si

という基本的な構成材料およびデバイス構造を変えることなく、デバイスサイズを縮小し、集積度を上げることで、ULSI の高性能化が達成されてきた。しかし近年、MOSFET のデバイスサイズがナノメートルオーダに達し、従来の比例縮小則 (スケーリング則) に則った高性能化が困難となっている。例えばゲート絶

縁膜の薄膜化に伴って直接トンネル電流が顕在化するため、3nm 以下の SiO₂ 膜ではゲート - 基板間のリーク電流を抑制することはできない。また pMOS では、poly-Si に注入された B が Si 基板に拡散してしまい、チャンネル部の不純物濃度の制御が困難となる。これらの問題を回避し、MOSFET の更なる微細化、高性能化を実現するために、新しいトランジスタ材料の導入が必要となっており、金属ゲート電極 / High-k ゲート材料（金属酸化膜） / Si(SiGe) といった新しい MIS キャパシタ構造が活発に研究されている。

このような新しい積層構造を検討するに当たり、金属電極 / 金属酸化膜、金属酸化膜 / Si といった、従来の Si/SiO₂ 界面に比べて格段に複雑な界面構造の理解が必要となっている。金属酸化膜 / Si 界面の低誘電率な界面遷移層は、キャパシタ容量を低下させるだけでなく、界面ラフネスや電荷捕獲によってチャネル移動度低下の要因にもなることから、透過電子顕微鏡(TEM)や X 線光電子分光(XPS)による構造評価、化学結合状態評価はもはや必須となっている。一方、金属電極 / 金属酸化膜界面の界面構造、元素分布、化学結合状態は、MOSFET の閾値電圧に影響するため、極めて重要である。しかし、10nm 以上の膜厚の金属電極下の界面状態を評価することは、従来の X 線光電子分光装置では不可能であった。厚膜下の金属電極 / 金属酸化膜界面評価には、放射光により発生させた硬 X 線を用いた光電子分光がほぼ唯一の評価手法であり、Spring-8 で発生可能なフォトンエネルギー 8keV に達する硬 X 線の利用が極めて有効である¹⁾。今回、金属酸化膜との反応し難く、界面層を形成しないことが期待されることか

ら金属電極材料として有望な NiGe に着目し、NiGe / SiO₂ / Si 積層構造に対して界面層の構造評価を行った。

実験

熱酸化(1000℃)によって Si(001)基板上に SiO₂を形成し、更に Ni および Ge を室温で電子銃蒸着した。その後、急速熱処理(500℃、30sec)を施すことで Germanide 化し、NiGe(7、12 および 15nm) / SiO₂(12nm) / Si 積層構造を形成した。Ni2p、Ge2p、Si1s、及び O1s の光電子スペクトルを光電子脱出角 15、35、及び 80 度で測定した。分光器として高分解能エネルギーアナライザ ESCA-2002 を用いた。

結果及び考察

Fig. 1 に NiGe/SiO₂/Si 試料に対する脱出角 80 度の場合の Si1s 光電子スペクトルを示す。NiGe(7、12、15nm) / SiO₂(12 nm)を介しても、Si 基板からの光電子が検出可能なことがわかる。

Fig.2(a)及び 2(b)は、NiGe(12 nm) / SiO₂(12 nm) / Si における各脱出角での O 1s および Ge 2p 光電子スペクトルである。O 1s スペクトルにおいて、532.8 eV および 531.3 eV 付近にそれぞれ O-Si および O-Ge 結合に起因するピークが見られる。光電子脱出角の減少に伴い、ゲート SiO₂ 膜に由来する O-Si 結合ピークに対して相対的に O-Ge 結合ピークの強度が強くなっており、より試料表面側に O-Ge 結合状態が存在することを示している。ピーク分離の結果によれば、光電子脱出角の変化に対するピーク位置の変化は見られなかった。したがって、試料深さ方向に対する O-Ge 結合の結合状態変化は無いものと考えられる。一

方、Ge 2p スペクトルにおいても、それぞれ Ge-Ni および Ge-O 結合に起因するピークが観測されている。光電子脱出角の減少に対して、Ge-O 結合ピークの Ge-Ni 結合ピークに対する相対的なピーク強度が上昇している。し

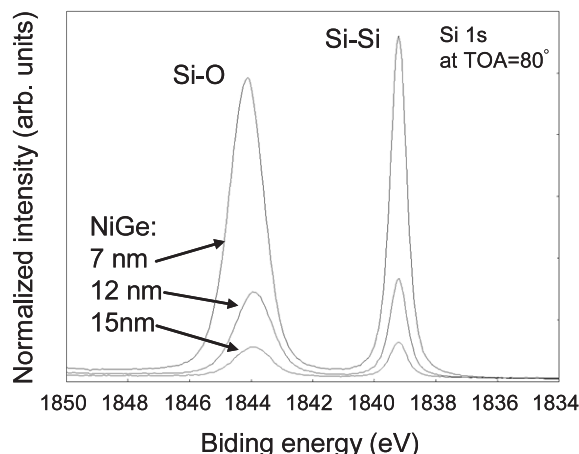


Fig.1 Si 1s spectra of NiGe(7, 12, 15 nm) / SiO₂(12 nm) / Si at a TOA of 80°.

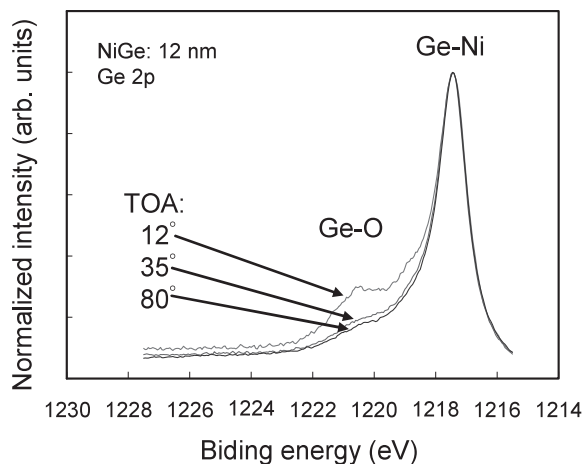
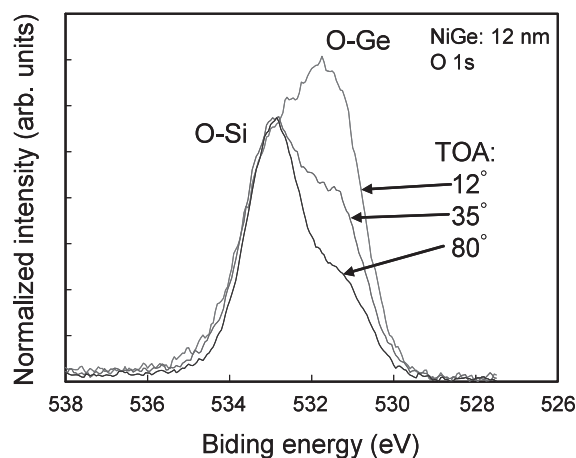


Fig.2 O 1s & Ge 2p spectra of NiGe(12 nm) / SiO₂(12 nm) / Si at various TOAs.

たがって、この Ge-O 結合ピークは、大気暴露によって NiGe 電極表面に形成された表面酸化層に起因するものと考えられる。NiSi / HfO₂ 系ゲート絶縁膜 / Si 積層構造では、NiSi / 絶縁膜界面に Si-O 結合や SiO 界面層が形成されることが知られており、これに起因した仕事関数の変調が問題となっている。本実験で用いた系では、金属 / 絶縁膜界面にそのような O 起因の界面層は見られなかった。また界面や表面付近での Ni-Ge 組成の揺らぎを示唆する、光電子脱出角に依存した Ge-Ni 結合ピーク位置の変化も見られなかった。以上より、本研究で評価を行った NiGe / SiO₂ / Si 積層構造においては、急峻な NiGe / SiO₂ 界面が形成されていることがわかった。同試料に対する高分解能透過電子顕微鏡観察像においても、NiGe / SiO₂ 界面において界面層は観察されず、また NiGe は均一な柱状構造であり、本実験結果と一致する結果であった。

今後の課題

硬 X 線光電子分光を用いることにより、実際の MOSFET 構造に近い十数 nm 以上の厚さの金属電極を持つ多層構造において、金属電極下界面での結合状態が評価可能であることがわかった。今後は、近年注目されている NiSi/Hf(Si)O(N)/Si 構造や、NiGe/Hf(Si)O(N)/Si 構造などに本手法を応用し、緊急課題でありながら未だ殆ど未解明に近い金属電極 / 高誘電率ゲート絶縁膜界面の界面反応を解明してゆきたい。

参考文献

- 1) T. Hattori et al., Int. J. of High Speed Electronics and Systems, (2004), to be

published.

- 2) Y. Kaneko *et al.*, Proceedings of 206th Meeting of the Electrochemical Society, proceedings volume 2004-07, pp. 1107-1111. (2004).