

Hf 酸化物における窒素原子導入の本質的な効果

Intrinsic effect of N incorporation of HfO₂

山下良之^a、小口和博^a、吉信 淳^a、原田慈久^b、徳島 高^b、辛 埴^{a,b}
Y. Yamashita^a, K. Oguchi^a, J. Yoshinobu^a, Y. Harada^b, T. Tokushima^b, and S. Shin^{a,b}

^a 東大物性研、^b 理研/SPring-8

^a ISSP, Univ. of Tokyo and ^b RIKEN/SPring-8

Hf 酸化物中における酸素欠損欠陥の電子状態および窒素導入によるデバイスの特性向上メカニズムを軟 X 線吸収発光分光法及び光電子分光法により調べた。O-K 端吸収スペクトルでは酸素欠損に起因する状態密度は検出限界以下であった。N-K 端吸収スペクトルでは π 軌道由来のピークが観測された。また N 1s 光電子分光法により窒素分子由来のピークは観測されなかった。このことから、Hf 酸化物中に窒素を導入することにより窒素は π 結合(-N=N-)を残したまま酸化物中に存在することがわかった。以上より、窒素導入により酸素欠損由来の欠陥が-N=N-を生成することにより減少し結果としてデバイス特性が向上すると結論した。

The conduction and valence electronic states at HfSiO/SiO₂/Si(100), HfSiON/SiO₂/Si(100) and SiON/Si(100) were investigated by soft X-ray absorption and emission spectroscopy. For HfSiON/SiO₂/Si(100), a π peak was observed in a N-K edge absorption spectrum. For SiON/Si(100), on the other hand, a σ peak was only observed. In addition, N1s photoelectron spectroscopy revealed that molecular N₂ did not exist in the HfSiON film. Thus, we concluded that incorporation of nitrogen atoms in the Hf oxide induced formation of -N=N- species, resulting in decrease a defect density in the film.

背景と研究目的

シリコン酸化膜に替わるゲート酸化膜として High-K 酸化物が次世代酸化膜として活発に研究がなされているおり、Hf 酸化物がその有力候補として研究がなされている。しかしながら、Hf 酸化物の酸化膜中には酸素欠損等に起因する種々の欠陥が存在し、デバイスの特性に重要な影響をもたらすことが報告されている。膜中の欠陥準位については理論的

研究が活発に行われているのに対し、実験的にはその欠陥準位を直接観測し同定したという報告例はない。また、これらの欠陥密度は経験的に窒素原子の導入により減少することがわかっているが、窒素の導入によって窒素原子が欠陥準位とどのように相互作用するかは未だ不明である。

本研究では、サイト選択的軟 X 線吸収発光分光法[1-4]を用いることにより、膜中の種々

の欠陥準位について直接観測を行うとともに、窒素原子導入による欠陥準位の消滅機構を原子レベルで明らかにすることを目的として行った。

実験

測定に用いた試料は、測定に用いたサンプルは HfSiO/SiO₂/Si(100)、HfSiON/SiO₂/Si(100) であり、SiON/Si(100)を参照サンプルとして用いている。測定は O-K 端吸収分光、N-K 端吸収分光及び O-K 端発光分光、N-K 端発光分光法により行った。また、用いたサンプルの化学状態を明らかにするため光電子分光測定も行った。今回測定に用いたサンプルの膜厚は約 2.0 nm である。実験は軟 X 線アンジュレータライン BL27SU で行った。このビームラインは 10 μm 以下の集光ビームが利用でき、軟 X 線発光分光測定に最適なビームラインである。

結果及び考察

O-K 端吸収分光では HfSiO/SiO₂/Si(100)、HfSiON/SiO₂/Si(100)を比較したところ、ほぼ同じスペクトル形状を示していたことから、欠陥由来のピークは検出限界以下であると結論した。次に N-K 端吸収分光を測定したところ、HfSiON/SiO₂/Si(100)では窒素の二重結合に由来するピークが観測されされた。これは参照サンプルとして SiON には観測されなかったピークである[5]。また、N1s の光電子分光スペクトルから窒素分子由来のピークが観測されなかった。このことから、HfSiON では膜中で -N=N- を形成していると結論した (図 1)。

次に O-K 端発光分光測定を行ったところ、

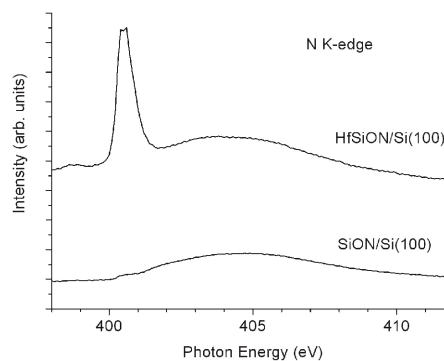


図 1 N K-edge 全電子収量吸収スペクトル。
(a) HfSiON/SiO₂/Si(100), (b) SiON/Si(100)

入射する光を選択することにより HfO₂ 及び SiO₂ の酸素の部分状態密度を分離する事に成功した。

これにより HfO₂ 膜中での酸素の構造に関する知見が得られると期待される。一方、N-K 端発光分光測定では入射する光を選択する事により -N=N-由来の占有状態、-N-由来の占有状態を分離する事に成功した。-N-由来の占有状態は SiON/Si(100)とほぼ同じ形状を示していた。

以上の実験結果から、HfSiO/SiO₂/Si(100)に窒素を導入することにより、窒素は膜中で -N=N-を形成し膜中の酸素欠損準位を減少させると推測した。また、膜中の欠陥準位が少ない SiO₂ に窒素原子を導入した SiON/Si(100)とは違う結合状態を HfSiON/SiO₂/Si(100)ではとることが本研究の結果により示唆される事から HfSiO/SiO₂/Si(100)では窒素導入により酸素欠損準位に窒素原子が -N=N-を形成して膜中の欠陥準位を減少しているものと思われる。

- [1] Y. Yamashita et al., Phys Rev B **73** (2006) 045336.
- [2] 山下良之 等., 表面科学 **26** (2005) 514.
- [3] Y. Yamashita et al., e-J. Surf. Sci. Nano. Tech,

in press

[4] Y. Yamashita et al. Journal de Physique IV, in press

[5] Y. Yamashita et al., submitted to Appl. Phys. Lett.