

低速陽電子ビームを用いた high-k ゲート絶縁膜の空隙の評価

上殿 明良^{1,†}, 大塚 崇¹, 伊東 健一¹, 白石 賢二¹, 山部 紀久夫¹, 宮崎 誠一²

梅澤 直人³, 知京 豊裕³, 大平 俊行⁴, 鈴木 良一⁴

犬宮 誠治⁵, 神山 聡⁵, 赤坂 泰志^{5,*}, 奈良 安雄⁵, 山田 啓作⁶

¹筑波大学数理物質科学研究科 〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

²広島大学大学院 先端物質科学研究科 〒739-8530 東広島市鏡山 1 丁目 3-1

³物質材料研究機構 (NIMS) 〒305-0003 茨城県つくば市桜 3-13

⁴産業技術総合研究所 (AIST) 〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

⁵半導体先端テクノロジーズ (Selete) 〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1

⁶早稲田大学ナノテクノロジー研究所 〒16-0041 東京都新宿区早稲田鶴巻町 513

*現: 東京エレクトロン株式会社 〒407-0192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 650

E-mail: † uedono@sakura.cc.tsukuba.ac.jp

あらまし 陽電子消滅を用いて, ALD 法により作成した HfSiO_x 薄膜へのプラズマ窒素化の効果を評価した. 陽電子は HfSiO_x 薄膜のアモルファス構造に由来した空隙から消滅することがわかった. プラズマ窒素化後, 空孔サイズは減少するが, 窒素化後の焼鈍 (1050°C , 5 s) により空隙サイズは増大する. この現象は, プラズマ窒素化直後では窒素は空隙へ捕獲され, 陽電子で観測される空隙は見かけ上小さくなるが, 焼鈍後, 窒素が空隙の外へ拡散することにより, 空孔サイズが大きくなると解釈することができる.

キーワード 空隙, High-k, ゲート絶縁膜, 陽電子消滅

Characterization of Open Volumes in High-k Gate Dielectrics by Using Monoenergetic Positron Beams

Akira UEDONO^{1,†}, Takashi OTSUKA¹, Keiichi ITO¹, Kenji SHIRAISHI¹, Kikuo YAMABE¹

Seiichi MIYAZAKI², Naoto UMEZAWA³, Toyohiro CHIKYO³,

Toshiyuki OHDAIRA⁴, Ryoichi SUZUKI⁴, Seiji INUMIYA⁵, Satoshi KAMIYAMA⁵

Yasushi AKASAKA^{5,*}, Yasuo NARA⁵ and Keisaku YAMADA⁶

¹Graduate School of Pure and Applied Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

²Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8530, Japan

³Nanomaterials Lab., National Institute for Materials Science, 3-13 Sakura, Tsukuba, Ibaraki 305-0003, Japan

⁴National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

⁵Semiconductor Leading Edge Technologies, Inc., 34 Miyukigaoka, Tsukuba, Ibaraki 305-8501, Japan

⁶Nano Technology Research Laboratory, Waseda University, 513, Waseda-Tsurumaki, Shinjuku, Tokyo 16-0041, Japan

*Present address: Tokyo Electron LTD., Nirasaki, Yamanashi 407-0192, Japan

E-mail: † uedono@sakura.cc.tsukuba.ac.jp

Abstract The impact of nitridation on open volumes in thin HfSiO_x films fabricated on Si substrates by atomic layer deposition was studied using monoenergetic positron beams, x-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculation. For HfSiO_x , positrons were found to annihilate from the trapped state due to open volumes which exist intrinsically in an amorphous structure. After plasma nitridation, the size of open volumes decreased at a nitrogen concentration of about 20 at.%. An expansion of open volumes, however, was observed after post-nitridation annealing (PNA: 1050°C , 5 s). We also found that the size of open volumes increased with increasing nitrogen concentration in HfSiO_x . The change in the size of open volumes was attributed to the trapping of nitrogen by open volumes. and an incorporation of nitrogen into the amorphous matrix of HfSiO_x during PNA.

Keyword Open volume, High-k, Gate Dielectric, Positron Annihilation

1. はじめに

シリコン超大規模集積回路 (ULSI) の微細加工のレベルが材料の物理限界に到達しようとしている。各種のプロセスの中でも、ゲート酸化膜の薄膜化は微細加工の最前線であり、スケーリング則の維持と信頼性向上のため、数多くのリソースが投入されてきた。従来から用いられてきた SiO_2 ないしは SiON より高い誘電率を持つ材料 (high- k 材料) を絶縁膜として使用するための研究・開発が行われているが、Hf系酸化物がゲート絶縁膜として高いポテンシャルを持つことがわかってきた。しかし、半導体デバイス材料としては新規材料であるため、多くの解決すべき問題が出現している。これらの問題には、Hf系酸化物のアモルファス構造自体が深く関与していると考えられる。陽電子消滅は表面近傍の空孔を感度良く非破壊で検出することができる手法である。本稿では、低速陽電子ビーム、XPS、第一原理計算を用いてプラズマ窒化した HfSiO_x ゲート膜の空隙を評価した結果を紹介する。

2. 陽電子消滅の原理

陽電子は電子の反物質で、電子と同じ静止質量 (m_0) を持つが、その電荷は正 (+ q) である¹⁻³⁾。通常、陽電子は、 β^+ 崩壊する放射性同位元素から得られる。陽電子は物質中に入射すると電子と対消滅するが、消滅により質量がエネルギーに転換され、主に2個の光子が反対方向に放出される。一つの光子のエネルギーはアインシュタインの方程式より m_0c^2 (511 keV) となり、 γ 線領域に対応する。Fig. 1には放射性同位元素 (^{22}Na) から放出された陽電子と電子が消滅し、 γ 線を放出する様子を示した。消滅前に電子が運動量を持つ場合 (図中では右方向)、対消滅の前後で運動量も保存されるため、 γ 線のエネルギー (E_γ) はドップラー効果により 511 keV からシフトする。 E_γ とドップラー効果の関係は、 $E_\gamma = m_0c^2 \pm \Delta E_\gamma$ で与えられる。ここで、 $\Delta E_\gamma = cp_L/2$ で、 p_L は γ 線放出方向の電子の運動量分布である。

Fig. 2には、陽電子が空孔型欠陥に捕獲される様子を模式的に示した。陽電子は正の電荷を持ち、イオン殻から反発力を受けるため、なるべく格子間位置に存在しようとする [Fig. 2(a)]。一方、陽電子は固体に入射した後、空孔型欠陥に捕獲される可能性がある [Fig. 2(b)]。この場合、陽電子は空孔型欠陥中の電子と消滅することになるが、その電子運動量分布は、格子間位置の電子とは異なるので、ドップラー拡がりに変化が現れる。多くの場合、陽電子が空孔型欠陥に捕獲されることにより ΔE_γ は小さくなり、ドップラー拡がりには先鋭化する。われわれはこの変化を S パラメーターで評価する。図中に S の定義を示す。ここで、ドップラー拡がりの中央部分のカウントを全カウントで割って

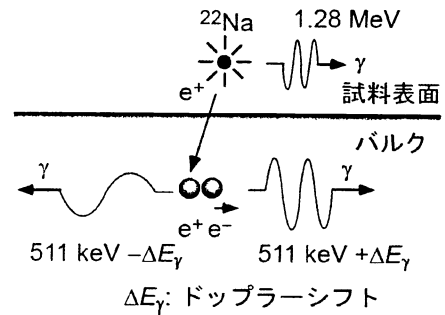


Fig. 1 陽電子・電子対消滅の模式図。 β^+ 崩壊する放射性同位元素 (^{22}Na) から放出された陽電子と電子が消滅し、消滅 γ 線を放出する。

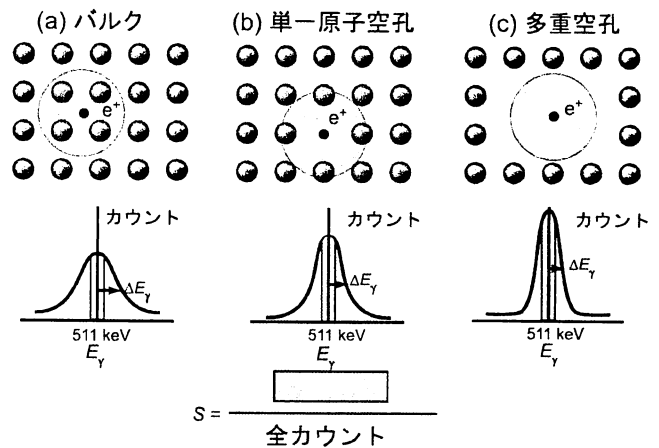


Fig. 2 空孔型欠陥による陽電子の捕獲とドップラー拡がりスペクトルの変化。陽電子はイオン殻から反発力を受け、格子間位置に存在しようとするが (a)、空孔型欠陥が存在するとこれに捕獲される可能性がある (b 及び c)。ドップラー拡がりの変化を S パラメーターで評価する。

る (中央部分のカウントを計算するためのウィンドウは固定する)。すなわち、空孔型欠陥に陽電子が捕獲されると S の値は大きくなる。 S 値は欠陥の種類によっても変化し、空隙サイズが大きくなるほど S 値は大きくなる [Fig. 2(c)]。

空孔型欠陥中では電子密度が低いため、欠陥に捕獲された陽電子の寿命は長くなる。例えば、Si 中の平均陽電子寿命は約 220 ps であるが、単一原子空孔では約 260 ps、複空孔では約 300 ps となる。よって、陽電子寿命を測定することによっても欠陥の同定が可能である。陽電子寿命を測定するには、放射性同位元素から陽電子放出時に、ほぼ同時に放出される 1.28 MeV の γ 線をスタート信号として使用する手法や (Fig. 1)、陽電子を短パルス化した後、試料に打ち込む手法がある。

陽電子が物質中で消滅する様式がいくつかある場合、寿命スペクトルは $S_{LT}(t) = \sum \lambda_i I_i \exp(-\lambda_i t)$ で示される。ここで、 λ_i は i 番目の寿命の逆数 ($1/\tau_i$)、 I_i は対応する強度である ($\sum I_i = 1$)。試料がアモルファス状態である場合は、空隙のサイズ分布があるため、観測される陽電子寿命も幅広い分布を示す。この場合、陽電子寿命スペクトルは、 $S_{LT}(t) = \int \lambda \alpha(\lambda) \exp(-\lambda t) d\lambda$ で示すことができる。よって、測定された寿命スペクトルをラプラス逆変換することにより、寿命強度分布 (PDF: Probability Density Function) を得ることができる。

陽電子を空孔型欠陥検出ツールとして用いたときの特徴を以下に示す。

- ・ 検出可能な欠陥：単一原子空孔から空隙、ポア程度 (10 nm^3 オーダー)。
- ・ 空孔検出手法としては高感度かつ非破壊。
- ・ 試料の温度、伝導性などの制限が無い。
- ・ 最表面から数 μm までの欠陥深さ分布が検出可能。

3. HfSiO_x 膜の空隙の焼鈍温度依存性

High- k 膜の空隙サイズと MOS の過渡リーク電流量は強い相関性があるため⁴⁾、絶縁膜の空隙サイズが焼鈍プロセスでどのように変化してゆくかを知ることは重要である。実験で使用した試料は、MOCVD を用いて SiON (1 nm)/Si 上に形成した厚さ 4.5 nm の Hf_{0.6}Si_{0.4}O_x である。薄膜形成後、1050°C までの温度で焼鈍を行った。ここで、焼鈍時間は 1 秒及び 5 秒、焼鈍時の雰囲気は O₂/N₂ である (酸素比率 0.02%)。焼鈍後、試料は非晶質状態であることを X 線回折法で確認した。

典型的な焼鈍条件の S パラメーターの陽電子打ち込みエネルギー (E) 依存性を Fig. 3 に示す⁵⁾。ここで $E=1 \text{ keV}$ 付近の S 値は HfSiO_x 中での陽電子消滅に対応する。打ち込みエネルギーが上昇するに従い、 S 値が上昇するのは、陽電子が Si 基板中で消滅するためである。薄膜形成直後で S 値が最も大きく、焼鈍することにより S 値が減少した。一般に、多くの固体で S 値が大きいくほど、欠陥の空隙サイズは大きい。よって、焼鈍により空隙サイズが減少していると考えられる。焼鈍温度の関数として $E=1 \text{ keV}$ での S 値をまとめた結果を Fig. 4 に示す。比較のため、ALD により形成した Hf_{0.3}Al_{0.7}O_x についての結果も示した。HfSiO_x では温度上昇に伴い、 S 値は単調に一定値に近づくが、HfAlO_x では 900°C 焼鈍により S 値は上昇する。焼鈍時間を短くすれば、1000°C 焼鈍においても S 値を低下させることができるが、1050°C では、 S 値は再び上昇する。よって、HfSiO_x に比較して、HfAlO_x は成分分離等に起因して、焼鈍温度上昇により容易に空隙サイズが増大す

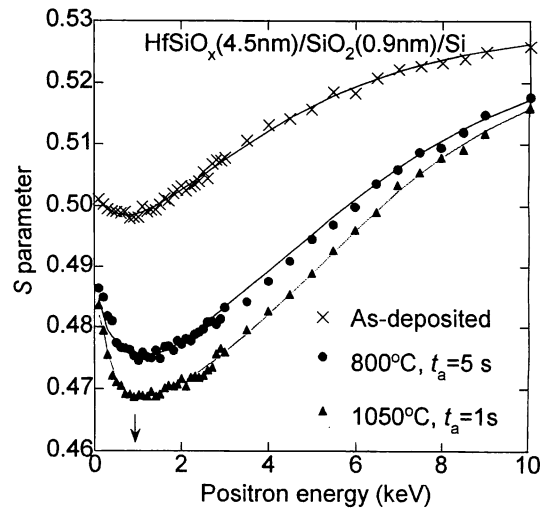


Fig. 3 HfSiO_x の S パラメーターの陽電子打ち込みエネルギー (E) 依存性。

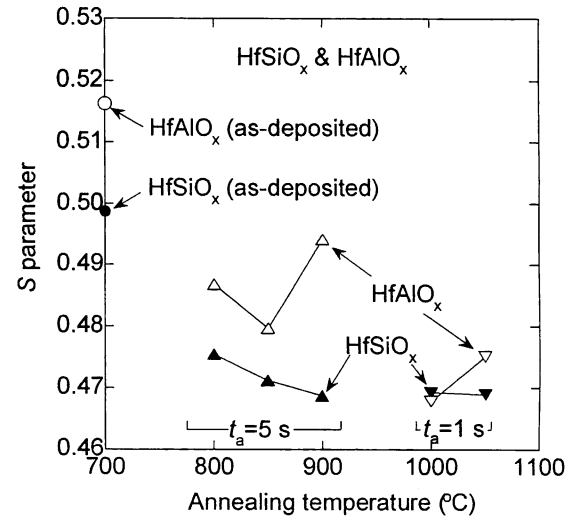


Fig. 4 HfSiO_x と HfAlO_x の S パラメーターの焼鈍温度依存性。

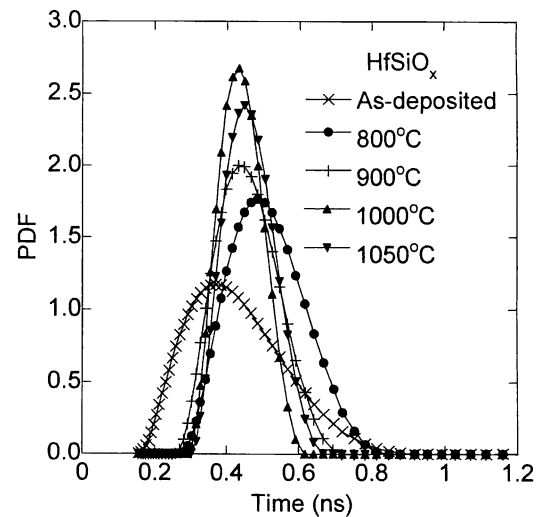


Fig. 5 HfSiO_x の各焼鈍温度における陽電子の寿命分布 (PDF: Probability Density Function)。

る傾向にある。言い換えれば HfSiO_x に比較してプロセスウィンドウが狭い high-k 材料であると考えられる。

Fig. 5 には HfSiO_x の各焼鈍温度における陽電子の寿命分布を示す。焼鈍前には、空隙サイズは小さく、その分布は広いが、 800°C 焼鈍によりいったん空隙サイズが大きくなった後、 0.41 ns 程度にピークを持つ寿命分布を示す。さらに、焼鈍温度が上昇すると、その分布は狭くなる。

多くの金属酸化物で、陽電子が空孔に捕獲されない状態で消滅すると、その寿命は 0.17 ns 程度となる。陽電子が酸素空孔に捕獲された場合、その寿命は大きく変化せず、金属空孔に捕獲された場合は、最大 0.3 ns 程度となる⁵⁻⁷⁾。よって、アモルファス HfSiO_x 中では陽電子は単一原子空孔よりもかなり大きい空隙で消滅しており、 S 値や寿命の変化はその空隙サイズの増減と関連していると結論できる。

4. HfSiO_x 膜の窒化による空隙サイズの変化

HfSiO_x の窒化が空隙サイズにどのような変化をもたらすかを調べることを目的として、ALD で作成した $\text{Hf}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_x$ をプラズマ窒化し、窒素雰囲気中 1050°C 、 10 秒焼鈍した (PNA: Post Nitridation Annealing) 試料を作成した。Fig. 6 に試料中窒素濃度の関数として S 値を示した⁶⁾。ここで、窒素濃度は XPS により決定している。PNA 後の試料について、窒素濃度上昇に伴い S 値は単調に増大している。よって、窒素濃度増大により空隙サイズが増大することが分かる。一方、PNA 前では、窒素濃度が $12.5\text{ at.}\%$ 程度では PNA 前と同様に、窒素濃度増大に伴い S 値は上昇するが、 $21\text{ at.}\%$ 導入すると逆に S 値が低下している。

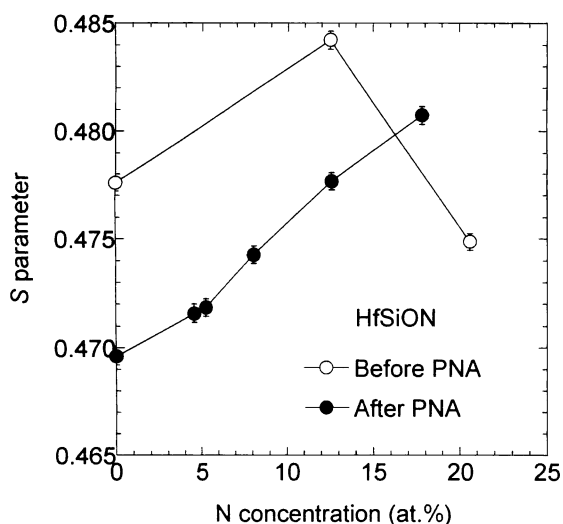


Fig. 6 HfSiON の S パラメータの窒素濃度依存性。PNA 後は窒素濃度増大に対して空隙サイズが増大する。

PNA 前後での空隙サイズの変化を詳細に議論するため、陽電子寿命スペクトルをラプラス逆変換した結果を Fig. 7 に示す。窒素を導入しない試料では、PNA 前後で寿命分布のピークシフトは見られず、焼鈍後、寿命分布が狭くなる。ピーク値は 0.42 ns で、Fig. 5 の結果と一致している。一方、窒素を $20\text{ at.}\%$ 程度導入した試料では、PNA 前では寿命が短くなっている。しかし、PNA 後は、窒素を導入しない試料よりも寿命が長くなっている。PNA 後の長寿命化は、 S 値の増大 (Fig. 6) と対応しており空隙サイズの増大によるものである。PNA 前の寿命の低下は、空隙に窒素が捕獲されたため、陽電子捕獲サイトとして機能しなくなったためであると考えられる。すなわち、プラズマ窒化時には、窒素は HfSiO_x のアモルファス構造を利用して膜内に拡散し、窒化直後はかなりの窒素が空隙内にとどまっていると考えられる。同様の現象は、 HfSiON とポリ Si を絶縁膜およびゲートとして用いた MOS 作成プロセスの過程でも観測されており、デバイスプロセス中に窒素がダイナミックに移動し、空隙サイズを変える様子が捉えられている⁷⁾。

PNA 前後での N 周辺原子の結合様式を調べるため、同じ試料を用いて XPS 測定を行った。 Hf_{4f} と N_{1s} についてのスペクトルを Fig. 8 に示す。それぞれのスペクトルは C_{1s} に対応するピークを用いて規格化している。 Hf_{4f} について、窒化を行わない試料については、PNA あるなしに関わらず、 $\text{Hf}_{4f_{5/2}}$ と $\text{Hf}_{4f_{7/2}}$ に対応するピークの分離が観測されているが、窒化後 (PNA 前) では、低エネルギー側にシフトする。この効果は Hf-N_x 結合の形成に対応すると考えられる。PNA 後では、低エネルギーシフトの効果は少なくなるため、焼鈍により Hf

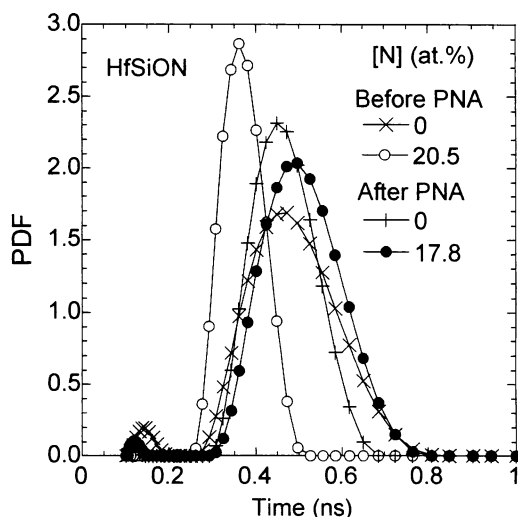


Fig. 7 HfSiON の PNA 前後における陽電子の寿命分布 (PDF: Probability Density Function)。

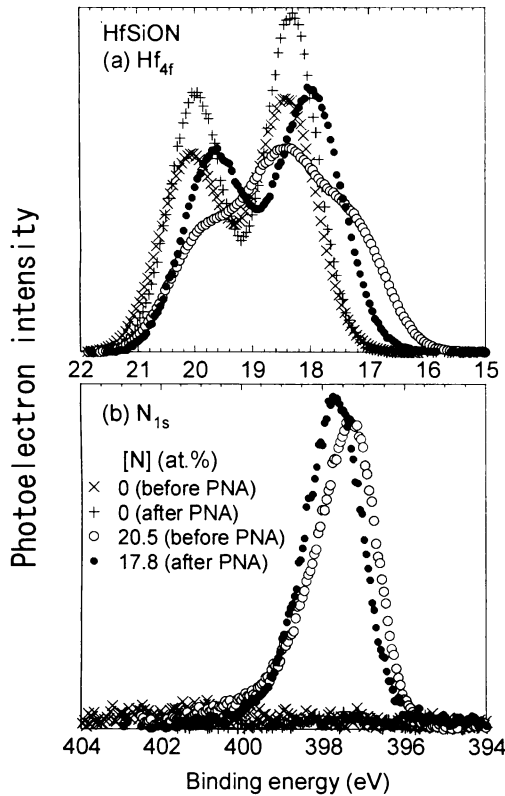


Fig. 8 XPSにより測定したHfSiONのPNA前後におけるHf_{4f}とN_{1s}のスペクトル変化。

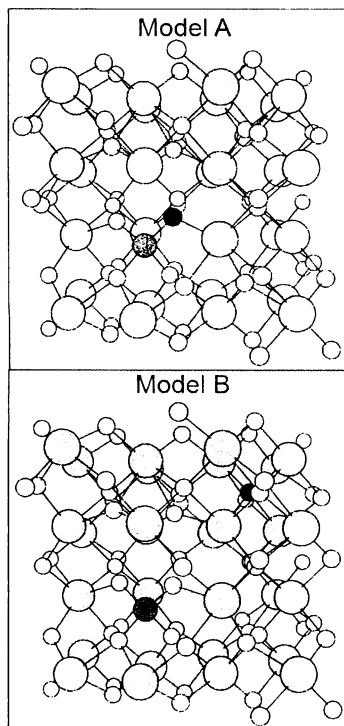


Fig. 9 第一原理計算に使用したHfO₂ (Hf: 明るい灰色, O: 白)の窒素(黒)およびSi(灰色)の位置関係。Model AではSiとNを隣接させている。

と結合する窒素の数は少なくなると考えられる。N_{1s}のスペクトルからは、Si-Nが形成されていることがわかる。また、Si_{2p}に対応するスペクトルは窒化により低エネルギー側にシフトするが、PNAによってこの傾向は加速する。よって、HfSiO_xへ導入された窒素が結合する原子はPNA前後でHfからSiへ変化する傾向にあると考えられる。

HfSiO_x中の窒素の振る舞いについて議論するため、第一原理計算により単結晶HfO₂中に不純物として存在するSiと窒素の位置について全エネルギーを評価することにより考察した。計算はGGA (Generalized Gradient Approximation) の元で、ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いて行っている^{8,9)}。HfSiO_xに似た環境をcubic HfO₂を用いて作るため、Hf原子をSi原子で入れ替えると共に、4個の酸素と2個のHfをセルから削除した。計算に用いた原子数はHf原子が29個、酸素原子が60個、Si原子が1個である。上記モデルの最適化を行った後、酸素原子1個を窒素原子1個で置換した。このとき、Siと隣接した酸素を置換する場合をModel A、第3近接の酸素を置換する場合をModel Bとする (Fig. 9)。両者のモデルの全エネルギーの差を計算するとModel Aの方が0.35 eV低く、HfO₂中ではSiはNと結合したほうが有利であることが分かった。XPSで観測されたように、焼鈍前にはHf-N結合が存在するが、一方、陽電子消滅の結果からは窒素は空隙に捕獲されていることが示唆される。よって、Hfと結合する際のエネルギー上昇が、窒素が空隙に捕獲されることにより補償されうると考えられる。

PNA後、観測されたS値の増大 (Fig. 6) や長寿命化 (Fig. 7) からは、窒素がアモルファスのマトリックスに組み込まれると空隙サイズが増大することが分かった。窒素がHfO₂に導入されると酸素空孔形成エネルギーが減少することが第一原理計算により示されている⁹⁾。陽電子で観測している欠陥は、酸素空孔ではないが、空隙は空孔のシンクとして働くと考えられるので、酸素空孔濃度の上昇により空隙サイズが大きくなる可能性はある。一方、HfO₂中に酸素空孔が導入されると対応して電子が放出されるが、窒素が存在するところの電子は窒素原子に引き抜かれる。このため、酸素空孔に接するHf⁴⁺のクーロン反発力に起因して、欠陥周辺が大きく緩和し、そのサイズが増大する⁸⁾。陽電子で検出している空隙でも同様の緩和現象が起こる可能性が高いと考えられる。

5. 結語

陽電子消滅は、評価対象に制約が少ないので、無機物、有機物を問わず、最先端材料が次々と導入される半導体デバイス材料の評価にシームレスに適用できる。

このため、特に多層膜構造の評価にその威力が発揮できる。今後も、点欠陥検出手法としての能力を高めながら、半導体材料の開発現場に有意義な情報を提供してゆきたい。

文 献

- [1] R. Krause-Rehberg and H.S. Leipner: Positron Annihilation in Semiconductors, Solid-State Sciences 127 (Springer-Verlag, Berlin, 1999).
- [2] 上殿明良, 後藤正和, 樋口恵一, 池内恒平, Abudul Hamid Alaa Salaa, 山部紀久夫, 白石賢二, 知京豊裕, 山田啓作, 北島洋, 三橋理一郎, 堀内淳, 鳥居和功, 有門経敏, 鈴木良一, 大平俊行, 表面科学 **26**, 268 (2005).
- [3] 上殿明良, 鈴木良一, 大平俊行, 石橋章司, 応用物理 **74**, 1223 (2005).
- [4] A. Uedono, M. Goto, K. Higuchi, K. Shiraishi, K. Yamabe, H. Kitajima, R. Mitsuhashi, A. Horiuchi, K. Torii, T. Arikado, R. Suzuki and T. Ohdaira, Jpn. J. Appl. **43**, 7848 (2004).
- [5] A. Uedono, K. Ikeuchi, K. Yamabe, T. Ohdaira, M. Muramatsu, R. Suzuki, A. S. Hamid, T. Chikyow, K. Torii and K. Yamada, J. Appl. Phys. **98**, 023506 (2005).
- [6] A. Uedono, K. Ikeuchi, T. Otsuka, K. Shiraishi, K. Yamabe, S. Miyazaki, N. Umezawa, A. Hamid, T. Chikyow, T. Ohdaira, M. Muramatsu, R. Suzuki, S. Inumiya, S. Kamiyama, Y. Akasaka, Y. Nara and K. Yamada, J. Appl. Phys. **99**, 054507 (2006).
- [7] A. Uedono, K. Ikeuchi, T. Otsuka, K. Yamabe, K. Eguchi, M. Takayanagi, T. Ohdaira, M. Muramatsu, R. Suzuki, A. S. Hamid, and T. Chikyow, Appl. Phys. Lett. **88**, 171912 (2006).
- [8] N. Umezawa, K. Shiraishi, T. Ohno, H. Watanabe, T. Chikyow, K. Torii, K. Yamabe, K. Yamada, H. Kitajima, and T. Arikado, Appl. Phys. Lett. **86**, 143507 (2005).
- [9] N. Umezawa, K. Shiraishi, Y. Akasaka, S. Inumiya, A. Uedono, S. Miyazaki, T. Chikyow, T. Ohno, Y. Nara, and K. Yamada, Transactions of the Materials Research Society of Japan, **31**, 129 (2006).