

# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号:090530N

(様式第4号)

実施課題名 NEXAFS を用いた次世代ゲートスタック材料のキャラクタリゼーション **English** Characterization of the future gate stack materials by NEXAFS

# 著者氏名 山元 隆志 English Takashi Yamamoto

著者所属 ㈱東レリサーチセンター English Toray Research Center, Inc.

#### 1. 概要

主要な次世代ゲート絶縁膜の NEXAFS 測定を行った。Hf 系酸化物に  $SiO_2$ や  $GeO_2$ が加わった場合も伝導帯下端の構造は Hf 系酸化物の電子状態が主体であることが分かった。数 nm の Ge 酸化膜における欠陥の評価に NEXAFS が適用できる可能性が得られた。

# (English)

NEXAFS measurement of the gate dielectrics for next generation was carried out. It was proven that the electric state of the  $HfO_2$  was a main component on the structure of the conduction band minimum, when  $SiO_2$  and  $GeO_2$  were also added to the  $HfO_2$ . The possibility of the NEXAFS could be applied to the analysis of the defect in ultra thin GeOx/Ge substrate stack was obtained.

#### 2. 背景と研究目的:

次世代半導体技術において、より高性能なゲ ートスタック構造の実現はリーク電流増大を解 決するためにも必須の課題である。そのため、 ゲート絶縁膜の高誘電率化(High-k 膜の導入)、 空乏層の形成を回避できるメタル電極の採用、 より移動度の高いチャネル材料の導入が検討さ れ、一部は実用化されている。しかしながら、 これらの新材料は、実用化を迎えてもなお諸現 象に関する物理的理解が十分になされていな い。高性能な次世代ゲートスタック構造の実用 化を進めるにはより詳細な電子状態の理解が重 要である。ここで、O K-edge スペクトルは、O1s から O2p 非占有軌道への励起を計測している。 Hf酸化物において O2p の軌道は Hf5d 軌道と混 成しており 1)、伝導帯下端の状態を反映したス ペクトルが得られるため、OK-edge スペクトル は電子状態を考える上での有力な評価手法の一 つである(状態密度: DOS [Density of State] そ のものを観測しているわけではない)。そのた め、ゲート絶縁膜 (High-k 膜や高移動度チャネ ル上絶縁膜)を NEXAFS(Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) により評価した結 果と電気的特性との関係を調べることで、より 高性能な次世代ゲートスタック構造を実現する ことに繋がると期待される。

本研究では、次世代ゲートスタック構造に用いられるゲート絶縁膜の詳細な評価を最終目標とし、そのための 1st-step として、主なゲート絶縁膜の NEXAFS データの取得、キャラクタリゼーションに用いる上での NEXAFS の位置づけの確認を行った後、NEXAFS データを用いて Ge 系チャネル材料の状態解析を行った。

#### 3. 実験内容:

実験に用いる試料として、従来ゲート絶縁膜として用いられてきた $SiO_2$ 膜、次世代のゲート絶縁膜である $HfO_2$ 膜およびLaドープ $HfO_2$ 膜 $^2$ )、さらに、次世代のチャネル材料として有望視されるGeにおいて界面層として用いられる $GeO_2$  膜を用いた。 $SiO_2$ 膜と $GeO_2$ 膜はSiとGe基板表面を熱酸化することで形成した。 $HfO_2$ 膜およびLaドープ $HfO_2$ 膜は厚い $SiO_2$ 膜(600 nm)/Si基板上に共スパッター法により成膜した。

NEXAFS測定については、全電子収量法(試料電流により計測)を用いた。データ解析については、プリエッジ領域でバックグラウンドを求め、ポストエッジ領域で規格化した。

#### 4. 結果、および、考察:

図 1 に SiO<sub>2</sub> 膜(2 nm)、GeO<sub>2</sub> 膜(2 nm)、HfO<sub>2</sub> 膜(20 nm)の O K-edge スペクトルを示す。SiO<sub>2</sub>、

 $GeO_2$ 、Hf 系酸化物の O K-edge  $X^{\circ}$ クトルは、吸収端の位置及びその形状とも大きく異なることが確認された。特に Hf 系は最も低エネルギー側に特徴的なスペクトル形状を示していることから、Hf 系酸化物に  $SiO_2$ や  $GeO_2$  が混在した場合も伝導帯下端の構造は Hf 系酸化物の電子状態が主体であると推測される。

図2に膜厚:1 nm、2 nm の GeO<sub>2</sub>膜の O K-edge スペクトルを示す。O K-edge スペクトルに顕著 な違いはみられないが、吸収端の立ち上がり部 やその後の肩構造に僅かな違いがみられてい る。これらの違いは GeO2 膜の化学構造の秩序 性(結晶性)の違いを示していると考えられる。 ただし、Lucovsky 等は、HfO2/Ge 基板の系では この立ち上がり部の違いが欠陥と相関を持つこ とを報告している<sup>3)</sup>。本試料については、膜厚 制御の手段として、GeO2形成時の酸化処理温度 を変えている (1 nm の方が 2 nm よりも低温形 成)。この形成温度の違いによって、GeO2中の 欠陥もしくは Ge 基板との界面欠陥の生成量が 異なっているのであれば、OK-edge スペクトル の立ち上がりの違いがそれを示している可能性 が挙げられ、数 nm の酸化膜の欠陥の評価に NEXAFS が適用できる可能性を示している。

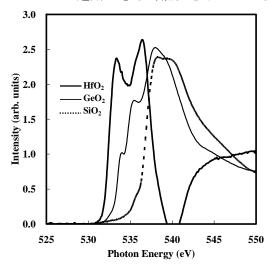


図1. HfO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>のO K-edgeスペクトル

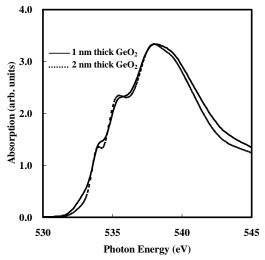


図2. 膜厚:1 nm及び2 nmのGeO<sub>2</sub>のO K-edge スペクトル

#### 5. 今後の課題:

NEXAFS評価の有用性は確認できたが、本系における標準データは未だ十分とはいえない。より実用的なHfシリケート系やHigh-k/GeOxスタック系のデータを充実させる必要があると思われる。また、欠陥との相関については、試料作成条件の変更や他手法の結果と比較するなどして、詳細を確認していくことが必要と思われる。

### 6. 論文発表状況・特許状況

一部の結果については、11月に開催される国際学会: The second international symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology にて発表予定である。その後、論文としての投稿を予定している。

# 7. 参考文献

- 1) T. Mizoguchi et al., J. Phys: Condens matter **21** (2009) 104212.
- 2) Y. Yamamoto, et.al., Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) 7251.
- 3) G. Lucovsky, Appl. Sur. Sci., 255 (2009)6443.

# 8. キーワード

#### ・High-k 膜

トランジスタの「ゲート絶縁膜」の種類の一つであり、高誘電率の材料を用いたもの。Hf系酸化物が主流であり、近年電気特性の改良のために Hf系に La や Al を添加したものの研究が活発に進められている。

#### · Ge チャネル

Si よりも正孔は約4倍、電子は約2.5倍の移動 度を有するため、次世代のチャネル材料として 有望視され、研究が活発に進められている。