

蛍光収量XAFSによるLa₂Hf₂O₇ゲート絶縁膜の局所構造解析

(株)東芝 研究開発センター 山崎 英之

Si-LSIのスケーリングを追求する中で、従来のSiO₂ゲート絶縁膜に比べてリーク電流を低減できる高誘電率 (high-k) 絶縁膜のプロセス開発は焦眉の課題である。HfベースのLa₂Hf₂O₇膜 (LHO膜) は有望なhigh-k絶縁膜の一つである。最近の研究で、LHO膜を水素雰囲気中で熱処理を行うと、実効仕事関数が低下し、酸素中では増加することが明らかになっている。この原因として、膜中の酸素欠損を起因とするモデルが考えられている。上述のモデルを検証するため、蛍光収量XAFS分析を行い、LHO膜の酸素欠損の熱処理雰囲気依存性を評価した。実験試料は、LHO膜をSi基板表面に堆積させ、一部はFG雰囲気 (10% H₂/90% N₂) とFG熱処理後に酸素雰囲気 (100% O₂) で熱処理を施した。LHO膜 (膜厚 3 nm) のHf L_{III}-edge EXAFS測定は、サンビームIDにおいて波長分散型蛍光X線装置を用いて実施した。図1に各試料のEXAFSをフーリエ変換した後の動径分布と比較のためFEFFシミュレーション結果を示す。各試料ともに第一近接Hf-Oに由来するピークが確認できる。次に、Hf原子周辺の酸素の配位数を解析した結果、FG熱処理を行った試料は、熱処理前と比較して減少するが、酸素熱処理を行うと15%程大きくなること判った。配位数の減少は酸素欠損によることが考えられるので、酸素熱処理は酸素欠損回復効果があると思われる。本実験によりLHO膜における実効仕事関数の熱処理雰囲気依存性のメカニズムを裏付けることができた。

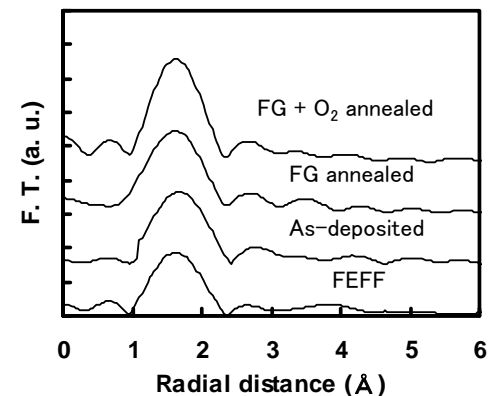


図1. Hf L_{III}-edge EXAFSフーリエ変換スペクトル

TOSHIBA

Leading Innovation >>>

蛍光収量XAFSによるランタンハフネート ゲート絶縁膜の局所構造解析

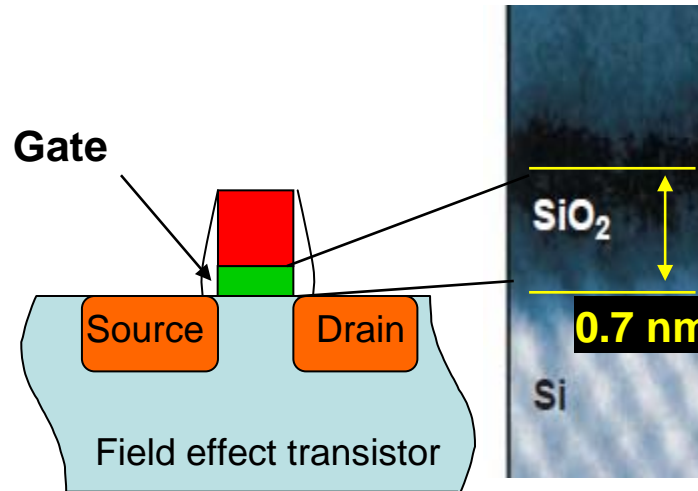
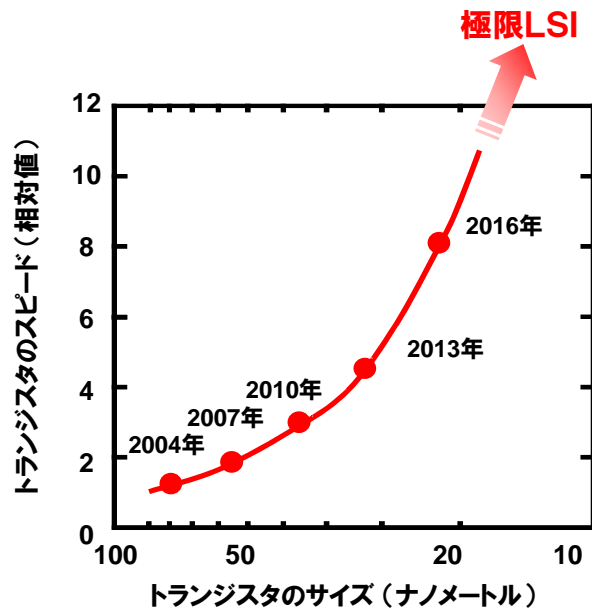
(株)東芝 研究開発センター

山崎 英之、吉木 昌彦、高石 理一郎、竹村 モモ子、竹野 史郎

背景

■ LSIの微細化と新規ゲート絶縁膜材料プロセスの開発

LSIのスケーリングを追求する中で、従来のSiO₂ゲート絶縁膜に比べてリーク電流を低減できる高誘電体(high-k)絶縁膜のプロセス開発が必要



従来のSiO₂ゲート絶縁膜

リーク電流に対する膜厚限界は、0.7nm

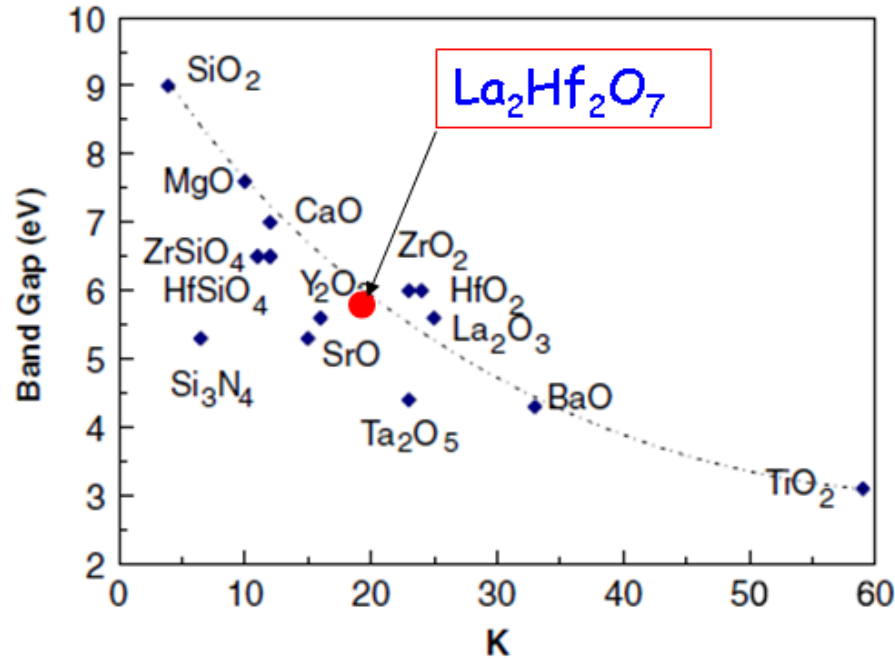
誘電率が高い絶縁材料の導入が不可欠

次々世代のhigh-k絶縁膜として、ランタンハフネート(La₂Hf₂O₇)は有望な材料の一つ

背景

■ ランタンハフネート($\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$)絶縁膜の特徴

Dielectric constant vs. band gap



Lattice mismatch to Si

Oxide	Lattice mismatch (%)
HfO_2	5
LaAlO_3	1.3
CeO_2	0.35
$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	0.82

$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ はSiとの格子定数の
ミスマッチが非常に小さい

$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 膜のSi基板への
直接接合の可能性がある

$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 膜とSi基板との界面に
誘電率の低い酸化膜層が形成し難い

目的

La₂Hf₂O₇ランタンハフネートhigh-kゲート絶縁膜を用いたキャパシターによる電気特性実験

電気特性がポストアニール処理における雰囲気ガスによって変化する

La₂Hf₂O₇膜中の酸素欠損による電気特性劣化モデルが考えられている

膜厚3nm のLa₂Hf₂O₇薄膜におけるHf L_{III} edgeの高感度XAFSスペクトル測定

(1) Hf原子周辺の配位数解析から酸素欠損評価、(2) Hf-O 原子間距離解析

酸素欠損による電気特性劣化モデルを検証する

実験

■ 測定試料

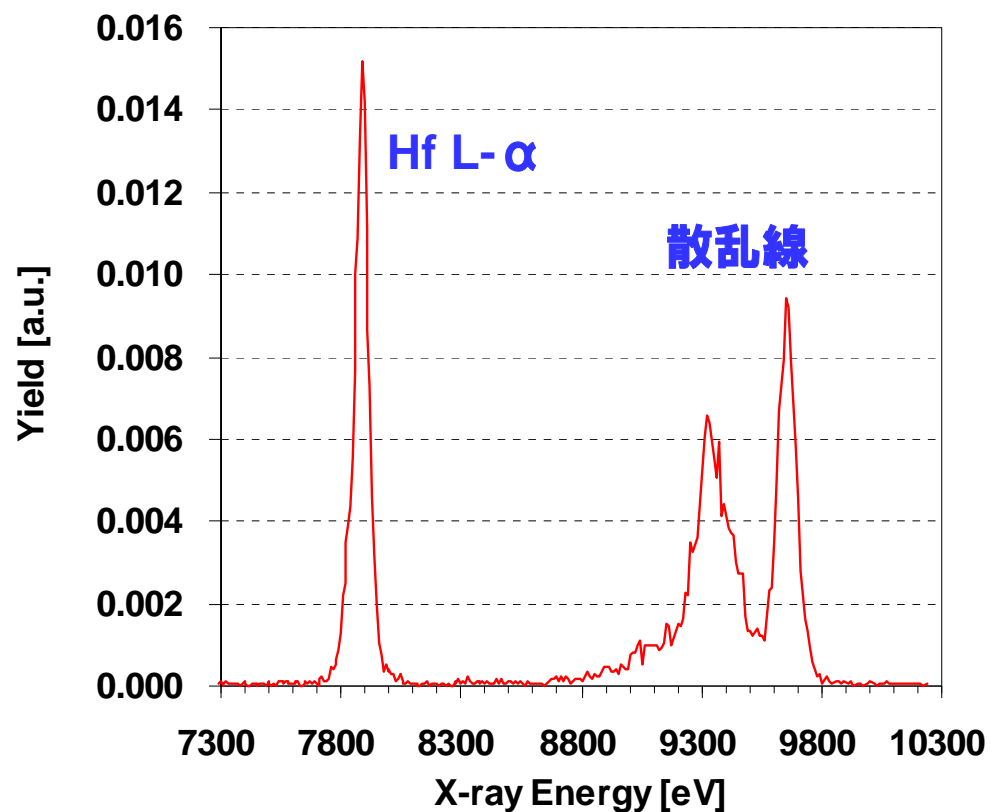
試料名	構造	作製方法
<i>as-deposited</i>	3 nm-La ₂ Hf ₂ O ₇ /Si(100) sub.	Pulsed laser deposition
<i>FG annealed</i>	3 nm-La ₂ Hf ₂ O ₇ /Si(100) sub.	Pulsed laser deposition 450°C, 30min. FG (10% H ₂ /90% N ₂) annealed
<i>FG annealed</i> <i>+O₂ annealed</i>	3 nm-La ₂ Hf ₂ O ₇ /Si(100) sub.	Pulsed laser deposition 450°C, 30min. FG, 400°C, 30min O ₂ annealed

■ 蛍光収量法によるXAFS測定

ビームライン : SPring-8 BL16XU (アンジュレータ)
エネルギー領域 : Hf-L_{III} edge (9.561 keV)
モノクロメータ : Si(111) **液体窒素冷却方式**
集光ミラー : 4.5 mrad
イオンチャンバー : L=17cm, N₂100%
検出器 : WDX 検出システム

Hfの蛍光X線スペクトル測定

■ 膜厚3 nmの $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 薄膜から得たHfの蛍光X線スペクトル



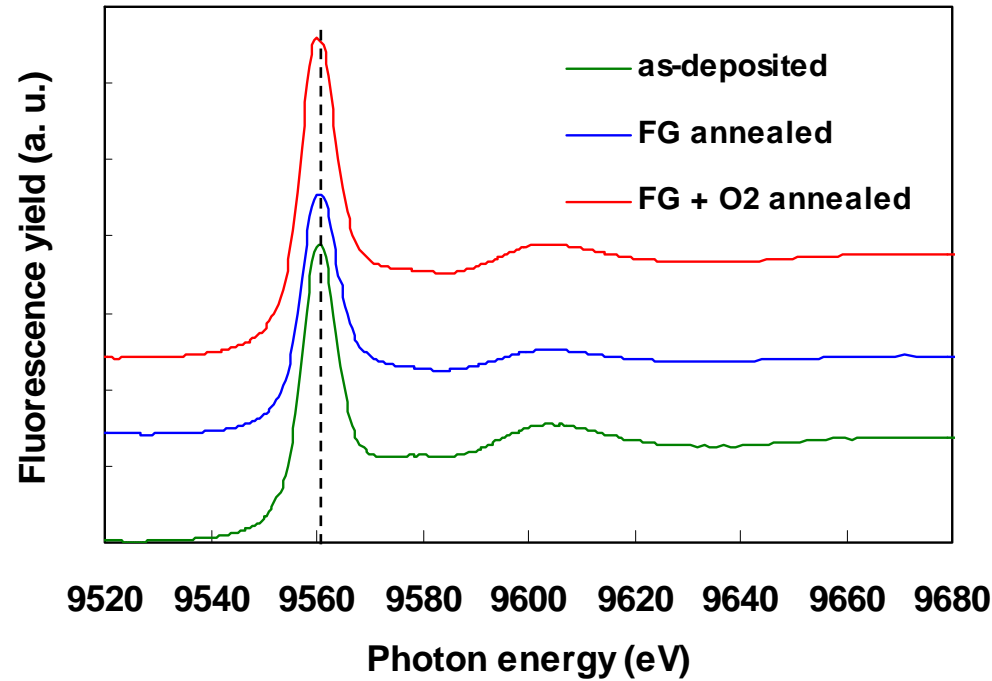
Hf

X-ray energy (keV)	
K- α	55.757
K- β	63.209
L- α	7.898
L- β	9.021

- 散乱線の影響を受けていない
- Hf L- α 線の高感度測定を確認

Hf-L_{III} XANESの測定

■ アニール処理前後、アニール雰囲気依存性



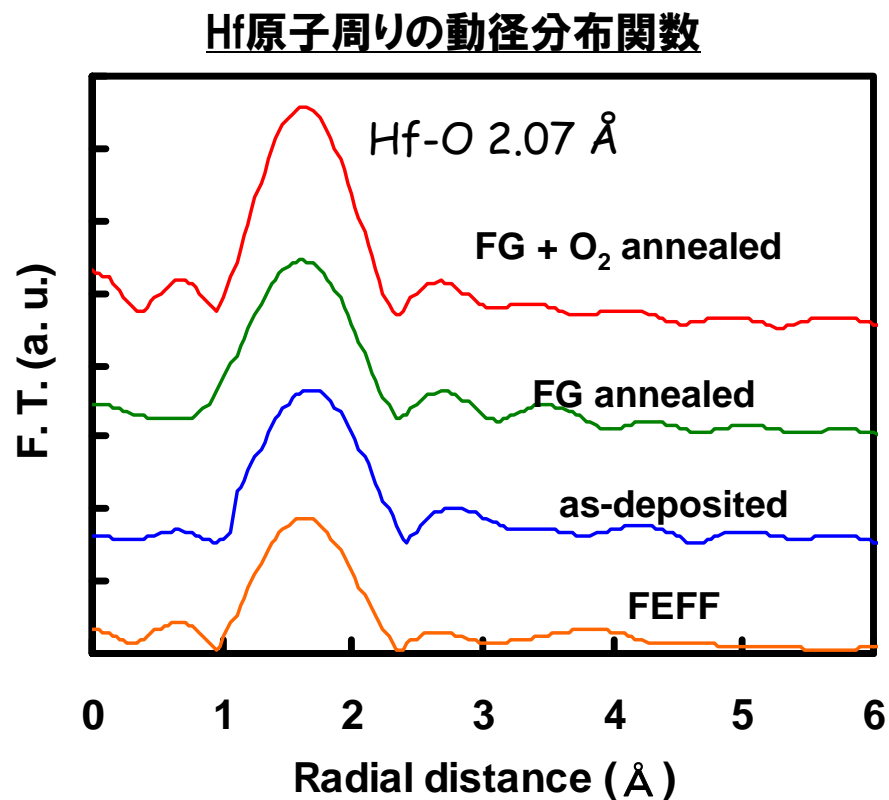
Hf

Edge Energies (keV)	
K	65.351
L1	11.272
L2	10.739
L3	9.561

主ピーク(立ち上がり)のエネルギー位置は、ほぼ同じ
⇒Hf価数は同じと考えられる

Hf-L_{III} EXAFS解析 (フーリエ変換法)

■ フーリエ変換法によるHf原子周りの局所構造解析



- 試料間に原子間距離の顕著な差はみられない
- モデル構造から計算(FEFF)した結果とほぼ等しい原子間距離

EXAFSシミュレーション解析

Hf 原子周辺の酸素配位数の解析結果

試料	配位数
as-deposited	5.58
FG annealed	5.10
FG+O ₂ annealed	5.95
モデル構造	6.0

FG annealed: 10% H₂/90% N₂雰囲気アニール処理

FG+O₂ annealed: FG処理後、酸素雰囲気アニール処理

FG熱処理試料の配位数: 熱処理前と比較して減少するが、酸素熱処理を行うと増大する
配位数の減少は酸素欠損によることが考えられるので、酸素熱処理は酸素欠損回復効果
があると思われる。

まとめ

■ 蛍光収量法によるXAFS測定

- ・ 分光結晶の液体窒素冷却で分光結晶の熱ひずみが低減、高輝度入射X線が得られるようになり、膜厚3nmの $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 薄膜の高感度XAFS測定が実現できた。

■ $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 薄膜の酸素欠損評価

- ・ FG (10% H_2 /90% N_2)熱処理を行うと、酸素欠損が生じる。酸素雰囲気熱処理では、酸素欠損回復効果があることがEXAFS法により確認することができた。

$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 薄膜における電気特性劣化の酸素欠損モデルを裏付けることができた。