

蛍光 EXAFS 法による high-k ゲート絶縁膜 HfSiON 中  
Hf 原子周辺の局所構造解析(3)  
Fluorescence EXAFS study of local structure around Hf atoms  
in high-k gate dielectrics(3)

尾嶋正治<sup>1</sup>, 大淵博宣<sup>2</sup>, 豊田智史<sup>1</sup>, 池田和人<sup>3,4</sup>, 劉国林<sup>3,5</sup>, 劉紫園<sup>3,6</sup>  
Masaharu Oshima<sup>1</sup>, Hironori Ofuchi<sup>2</sup>, Satoshi Toyoda<sup>1</sup>, Kazuto Ikeda<sup>3,4</sup>, Guo Lin Liu<sup>3,5</sup>,  
Liu Ziyuan<sup>3,6</sup>

<sup>1</sup> 東京大学, <sup>2</sup> 高輝度光科学研究センター/SPring-8, <sup>3</sup> STARC,  
<sup>4</sup> 富士通研究所, <sup>5</sup> 沖電気工業, <sup>6</sup> NEC エレクトロニクス  
<sup>1</sup> Univ. of Tokyo, <sup>2</sup> JASRI/SPring-8, <sup>3</sup> STARC, <sup>4</sup> Fujitsu Lab., <sup>5</sup> Oki Electric Industry,  
<sup>6</sup> NEC Electronics Corp.

ポストアニール条件を変化させた HfSiON/SiON/Si 膜について Hf L<sub>II</sub>-edge 及び Hf L<sub>I</sub>-edge での XANES 測定を行い、Hf L<sub>III</sub>-edge との違いを議論した。測定の結果、(1)L<sub>II</sub> 吸収端の XANES スペクトルは L<sub>III</sub> 吸収端と同様のホワイトライン強度の変化を示す、(2)L<sub>I</sub> 吸収端の XANES スペクトルでは Hf シリサイドや HfSiON の形成に対しピークシフトやピーク形状に違いが生じることが分かった。

キーワード： High-K、HfSiON、XAFS

#### 【実験目的】

通常 LSI-CMOS プロセスでは、不純物活性化のために 1000°C 以上の高温アニーリングが必要不可欠である。しかしながら高温下では、HfO<sub>2</sub> と Si との反応により SiO<sub>x</sub> や HfSi<sub>2</sub> などシリサイドの形成や、アモルファス HfO<sub>2</sub> 層の結晶化のため、リーク電流が増大するという業界共通の課題が実用化への大きな障害となっている。この問題に対し、HfSiO の窒化処理による HfSiON 膜の形成という手法が開発され、これにより電気的特性（電子トラップ密度）が改善されることが明らかとなった。しかしながら、シリサイド形成や結晶化などの問題は完全には解決されていない。また、窒化処理の際、酸素欠損が形成しやすいという新たな問題が生じる。このため作製条件の最適化が急務となっている。

前回の実験では、ポストアニール条件を変化させた HfSiON/SiON/Si 膜について Hf L<sub>III</sub>-edge での測定を行ったが、今回の実験では Hf L<sub>II</sub>-edge 及び Hf L<sub>I</sub>-edge での XANES 測定を行い、Hf L<sub>III</sub>-edge との違いを議論した。

#### 【実験方法】

##### (1) XAFS 測定条件

使用ビームライン: BL14B2

分光器結晶: Si(111)

ミラー角度: 3.5 mrad

測定方法: 蛍光法、透過法

検出器: 19 素子ゲルマニウム半導体検出器

測定吸収端: Hf L<sub>II</sub> 10.70~10.80 keV、Hf L<sub>I</sub> 11.2~11.40 keV

ステップ幅: 0.0005~0.005deg.

積算時間: 1 点あたり 10~20 秒

測定温度: 室温

エネルギー校正: Cu-foil スペクトルで、エッジジャンプの中点を 12.7185deg.とした。

## (2) 測定試料

今回測定した HfSiON 試料の作製条件を表 1 に示す。試料 A1~3 はシリケート化および窒化処理を施した後、異なる N<sub>2</sub> 圧雰囲気下でポストアニールを行ったものである。また試料 B は軟 X 線光電子分光測定から大半の Hf がシリサイドを形成していると観測された試料であり、シリサイドの標準試料として測定した。いずれの試料も蛍光法にて測定した。また、標準試料として BN で希釈しペレット状にした HfO<sub>2</sub> 粉末試料を透過法にて測定した。

### 【実験結果及び考察】

各試料の L<sub>II</sub> 吸収端での XANES スペクトルを図 1(a) に示す。各試料のホワイトラインの強度を比較すると、窒素圧 1atm の雰囲気下でアニールした試料 (A3) のスペクトルはアニール前 (A1) と大きな違いが見られず、HfO<sub>2</sub> よりも若干大きくなっている。これに対し、窒素圧 10Torr にてアニールした試料 (A2) と試料 B のホワイトラインの強度は HfO<sub>2</sub> よりも弱くなっている。これらホワイトラインの強度の変化は、図 2 に示される L<sub>III</sub> 吸収端の XANES スペクトルと同様の傾向を示し、ホワイトラインのピークシフトは観測されなかった。

次に、各試料の L<sub>I</sub> 吸収端での XANES スペクトルを図 1(b) に示す。測定の結果、試料 A1 と A3 のスペクトル形状には違いが見られなかった。これに対し、試料 A2 と B の吸収端の傾斜は他の試料に比べて低エネルギー側にシフトしており、試料 B の方がシフト量の大きいことが分かった。また、HfO<sub>2</sub> については、11287eV 付近に他の試料には見られないピークが現れた。EXAFS 測定の結果、図 3 の動径分布に示されるように試料 A2 と試料 B には 1.7Å 付近の HfSiON に起因したピーク以外に 2.9Å 付近に Hf シリサイドに起因したピークが現れることが分かる。解析の結果から、試料 A2 には HfSiON と Hf シリサイドが混在、試料 B は Hf シリサイドが支配的ということが分かった。このため、L<sub>I</sub> 吸収端のエネルギーシフトは Hf シリサイドの形成に起因するものであると考えられる。

### 【結論】

ポストアニール条件を変化させた HfSiON/SiON/Si 膜について Hf L<sub>II</sub>-edge 及び Hf L<sub>I</sub>-edge での XANES 測定を行い、Hf L<sub>III</sub>-edge との違いを議論した。測定の結果、(1)L<sub>II</sub> 吸収端の XANES スペクトルは L<sub>III</sub> 吸収端と同様のホワイトライン強度の変化を示す、(2)L<sub>I</sub> 吸収端の XANES スペクトルでは Hf シリサイドや HfSiON の形成に対しピークシフトやピーク形状に違いが生じることが分かった。このため、今後別の作製条件の試料を評価する際、L<sub>III</sub> 吸収端の EXAFS スペクトルと L<sub>I</sub> 吸収端の XANES スペクトルを併せて解析することで局所構造のより詳細な議論ができると期待できる。

表 1 今回測定した HfSiON 試料の作製条件

試料番号	試料構造	アニール条件
A1	HfSiON([N=20%])/SiON/Si(001)	as-grown
A2		10 Torr and 1050°C in N <sub>2</sub>
A3		1 atom and 1050°C in N <sub>2</sub>
B	Poly-Si/HfSiON([N=10%])/SiON/Si(001)	800°C in UHV

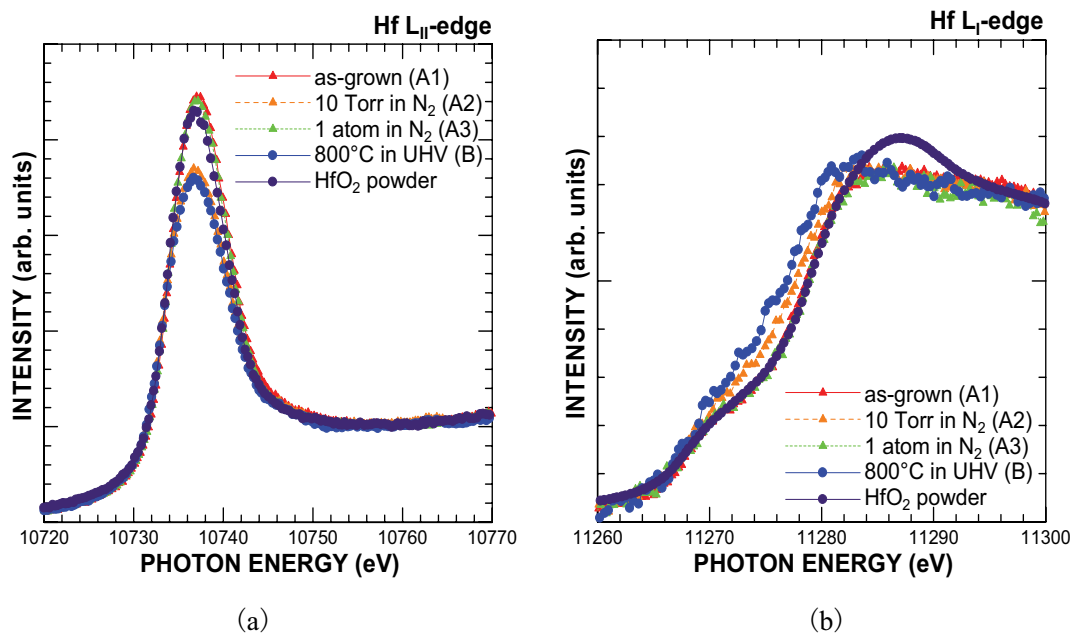


図 1 XANES スペクトル ((a) Hf L<sub>II</sub>-edge、(b) Hf L<sub>I</sub>-edge)

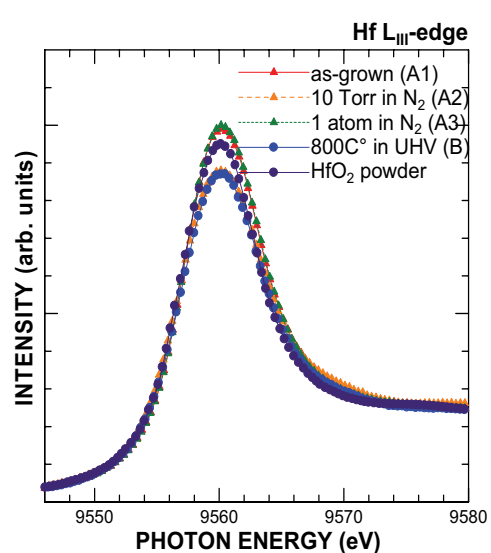


図 2 XANES スペクトル (Hf L<sub>III</sub>-edge)

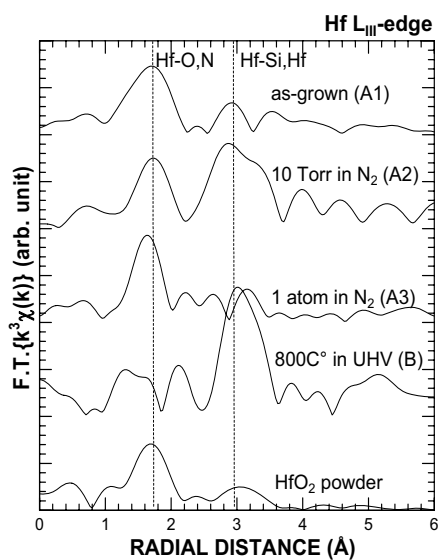


図 3 動径分布 (Hf L<sub>III</sub>-edge)