



走査型容量顕微鏡による高誘電率 金属酸化物 (high-*k*) 薄膜中の 電荷トラップサイトの観察

Observation of Charge Trapping Site within High-*k* Thin Films by Scanning Capacitance Microscopy

内藤 裕一^a, 安藤 淳^a, 小木曾久人^b,
神山 聡^c, 奈良 安雄^c, 安武 潔^d,
渡部 平司^d

Yuichi Naitou, Atsushi Ando, Hisato Ogiso, Satoshi Kamiyama,
Yasuo Nara, Kiyoshi Yasutake and Heiji Watanabe

^a産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門

^b産業技術総合研究所先進製造プロセス研究部門

^c株式会社半導体テクノロジーズ

^d大阪大学大学院工学研究科

要 旨 ナノスケールの金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ (MOSFET) では、ゲート電極と半導体基板 (チャンネル) を隔てるゲート酸化膜の微視的特性が極めて重要である。いっぽう、次世代 MOSFET では、このゲート酸化膜に従来の SiO₂ からより誘電率の高い金属酸化物 (high-*k*) が導入される予定である。本稿ではこの high-*k* 膜中に存在する電荷分布を、走査型容量顕微鏡で観察した結果について紹介する。

キーワード: 走査型プローブ顕微鏡 (SPM), 走査型容量顕微鏡 (SCM), 金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ (MOSFET), ゲート酸化膜, 高誘電率金属酸化物 (high-*k*) 膜

1. はじめに

ノート PC や携帯電話に代表される情報処理機器の小型化や低消費電力化は、大規模集積回路 (LSI) の最も基本的な要素デバイスである金属-酸化物-半導体電界効果型トランジスタ (MOSFET) の微細化によって実現してきた。しかし近年では、シリコン (Si) やシリコン酸化膜 (SiO₂) の材

料物性的な制約から、これまで 30 年以上にわたって継続してきた Si ベースの MOSFET の単純な縮小微細化は次第にその難易度を高めており、デバイス構造を部分的に Si や SiO₂ 以外の新材料で置き換える必要に迫られている。その代表的なものとして、ゲート酸化膜がある。ゲート電極と半導体基板 (チャンネル) の間に挟まれるゲート酸化膜は、チャンネル内の電荷 (キャリア) をゲート電極の電界により制御する MOSFET 動作の心臓部として、これまで伝統的に SiO₂ が使用されてきたが、デバイス微細化によって SiO₂ 膜厚が 2 nm を切るまでに薄膜化された結果、ゲート電極からチャンネルへの漏れ電流 (ゲートリーク電流) の増加が深刻な問題となっている。そこで、従来の SiO₂ よりもより誘電率の高い金属酸化物 (high-*k*) 材料をゲート酸化膜として用いることで、実膜厚を厚く保ったまま極薄膜 SiO₂ を用いた場合と同等以上のチャンネルキャリアの制御力 (ゲート容量) が実現可能となる¹⁾。既に、Intel 社にて最先端 LSI への high-*k* ゲート酸化膜導入は報告されている²⁾ が、しかしその物性について十分に理解されているわけではない。例えば、high-*k* 材候補のひとつである Hf 酸化物 (HfO₂) はイオン性物質であり、共有結合物質である SiO₂ に比べると、膜中に酸素空孔などの構造欠陥が存在する。これらの欠陥は固定電荷や電荷トラップとして働き、ゲート酸化膜として用いた場合に MOSFET のしきい値電圧のシフトやチャンネル内キャリアの移動度低下などのデバイス特性の劣化の原因となる。従って、従来の Si ベースの LSI プロセスへ取り込むための材料信頼性の確保には、high-*k* 材料の微視的物性に関する知見が極めて重要となる。本稿では、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の一種である走査型容量顕微鏡 (SCM) によって、high-*k* 材料中の電気的欠陥に起因する電荷トラップサイトを観察した結果³⁾ について紹介する。

2. 走査型容量顕微鏡 (SCM) について

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は、先鋭化されたプローブとサンプルの間の相互作用力を、フィードバック制御により一定量に保ちつつ、局所伝導度や表面電位などの電気特性を計測するツールである。SCM では、導電性プローブとサンプル間の微小容量を測定する。図 1 (a) に本研究における SCM のブロック図を示す³⁾。プローブ-サンプル間の容量測定には、LC 共振器から構成される容量センサーを用いる。LC 共振器のストリップラインに直結された導電性プローブがサンプルに近づくと、プローブ-サンプル間の負荷容量によって LC 共振器の出力が変化するので、この変化分から間接的に微小容量が測定できる。またプローブ側はグランド電位に落ちているのに対し、サンプル側にはオフセット直流電圧 (Vdc) および変調交流電圧 (Vac) が印加できるようになっている。導電性プローブには、SCM をはじめとする多くの SPM では Pt 等の貴金属を被覆した結晶 Si 製のプローブを使用している。これに対して本研究では、図 1 (b) の顕微鏡写真に示すように、このプローブをバルク金属材 (タン

^a 〒 305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1
TEL: 029-861-8887; FAX: 029-861-5531
E-mail: yu-naitou@aist.go.jp

^b 〒 305-8564 茨城県つくば市並木 1-2-1

^c 〒 305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1

^d 〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

2008 年 7 月 11 日受付

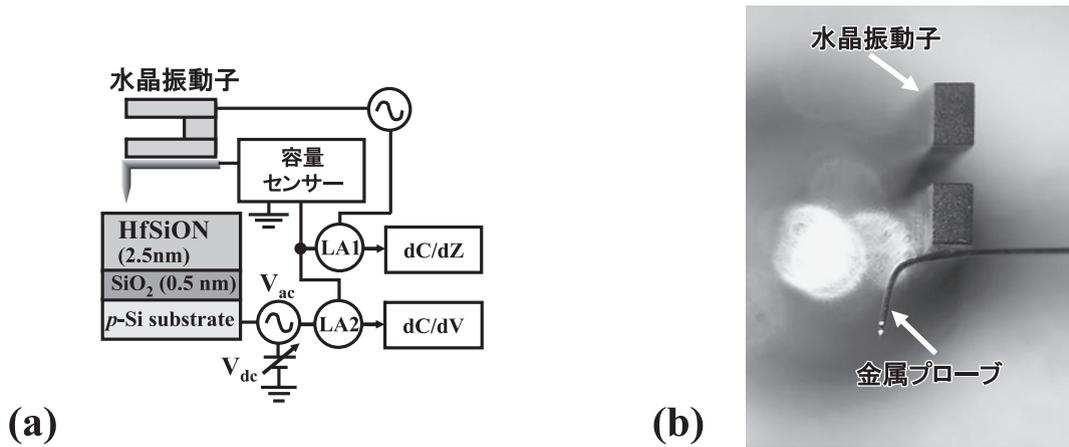


図1 本研究における走査型容量顕微鏡 (SCM) の説明. (a) 測定系のブロック図, (b) 水晶振動子および金属プローブ

グステン) を加工したものに置き換え, またプローブ-サンプル間に働く相互作用力を検出する力センサーとして高い機械共振特性を持つ水晶振動子を用いている. 水晶振動子は圧電効果によって, プローブ-サンプル間に働く微弱な力を, 水晶振動子の共振周波数の変化として感知する.

この図1 (a), (b) の構成による SCM では, 一度の走査で表面形状像 (Topo), プローブ-試料間容量の電圧変調成分像 (dC/dV), 及び距離変調像 (dC/dZ) が同時に得られるので, それぞれの画像間で比較が可能である. サンプルが半導体基板上に形成された酸化膜の場合, SCM により測定されるプローブ-サンプル間容量は, 導電性プローブ・酸化膜・半導体基板による点接触 MOS (metal-oxide-semiconductor) 接合の容量となる. 従ってプローブ-サンプル間の静電容量に相当する dC/dZ 信号には, 酸化膜の容量である C_{ox} (電圧に依存しない容量成分) と, プローブ直下の半導体基板中に形成されるキャリア空乏層容量に由来する C_{dep} (電圧に依存する容量成分) が直列容量として含まれる.

この図1 (a), (b) の構成による SCM の主な利点は,

- ① プローブを全金属製とすることにより, 従来の導電性プローブに見られるような被覆金属層の剥離等による導電性の劣化が無く, またインピーダンスが低いために微小容量信号の感度が向上した.
- ② 水晶振動子の圧電性を利用するために, 従来大半の SPM で必要とされてきた位置制御用の光学系が不要となる. よって漏れ光などの影響を排除して完全な暗環境下で測定することが可能である.

の2点である. 特に上記②については, 光起電力効果によって半導体試料中のキャリア分布が乱されてしまう^{4,5)} ので, $p-n$ 接合を含んだデバイス構造や電荷トラップなどを観察する際には, 暗環境下での測定が特に重要な利点となる.

3. high- k 膜の観察

観察に用いた high- k 膜サンプルは, p 型 Si(100) 基板上に熱酸化形成した 0.5 nm 厚の SiO_2 膜の上に, Atomic Layer

Deposition (ALD) 法により成膜した 2.5 nm 厚の窒化 Hf シリケート (HfSiON) 膜を, さらに成膜後に 1000°C で 30 秒間アニールしたものである. またすべての測定は真空 ($\sim 10^{-4}$ Pa) 雰囲気下で行った.

図2 (a), (b) はそれぞれプローブ-サンプル間に V_{dc} が 0 V の条件下で測定した表面形状 (Topo) 像と dC/dZ 像, また (c), (d) は下地 Si 基板内のキャリアが蓄積状態となるように V_{dc} をサンプル側に +2 V 印加して同じ領域を走査したそれぞれ Topo 像と dC/dZ 像である. 図2 (a) の Topo 像では, HfSiON 膜表面のマイクロラフネスが見られるのみであるが, 一方, 図2 (b) の dC/dZ 像では, 明らかに Topo 像には見られないコントラストである暗スポット (A, B, C の点線で囲った領域) が観察されている. またさらに, 図2 (a) と, 蓄積条件下で走査した図2 (c) の Topo 像ではあまり差は見られないが, 蓄積条件下で走査した図2 (d) の dC/dZ 像では A, B, C の暗スポットが消失している.

これら電圧印加条件による SCM 測定像の変化は, 図3に示すラインプロファイル同士を比較することによってより明らかとなる. 図2中の暗スポット A の外縁部を横切る L-L' におけるラインプロファイル (図3 (a)) では, 電圧条件に対して Topo 像のプロファイルは変化しないが, dC/dZ 像のプロファイルでは, 図2 (b) の暗スポット A に相当する凹部が蓄積条件下では消失している. 一方, M-M' におけるラインプロファイル (図3 (b)) においては, 矢印で示すように蓄積条件下では Topo 像で暗スポット A の中心に相当する位置に高さ 1 nm 程度のシャープな凸部が生ずる.

局所 C-V 測定により, さらに詳細な膜中電荷分布に関する知見が得られる. プローブの位置を固定して, V_{dc} を掃印しながら dC/dZ 信号の変化を測定した結果 (dC/dZ-V カーブ) を図4 (a) に示す. 暗スポット A, B, C での dC/dZ-V カーブは, その他の場所 (D, E, F) での dC/dZ-V カーブに比べてその電圧依存性の傾きは大きい. また, 暗スポットの中心部で測定された dC/dZ-V カーブでは, 矢印で示すように不連続な“飛び”が見られる. この不連続点は, 図4 (b) に示すように,

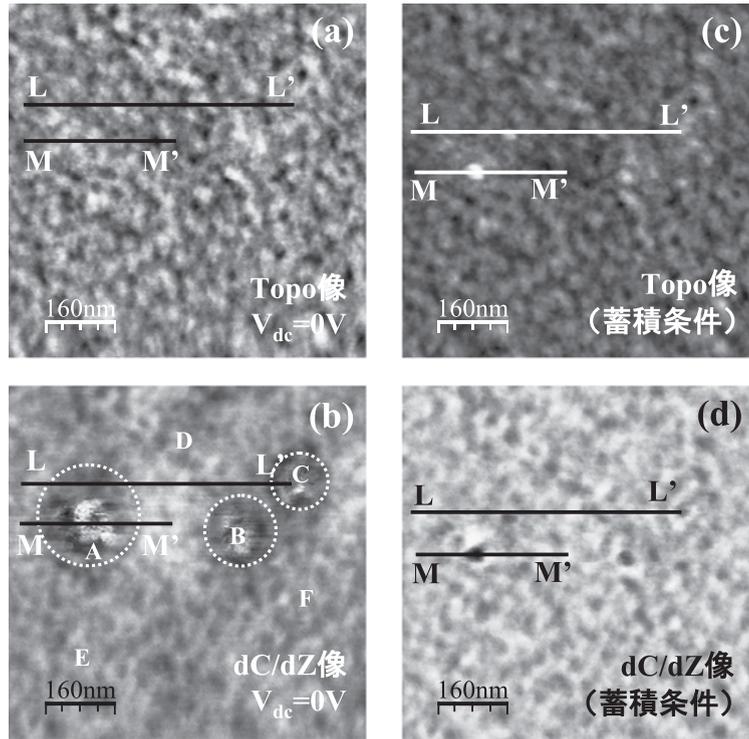


図2 SCMによるHfSiON膜観察結果。(a) Topo像 ($V_{dc}=0V$), (b) dC/dZ 像 ($V_{dc}=0V$), (c) Topo像 (蓄積条件), (d) dC/dZ 像 (蓄積条件)

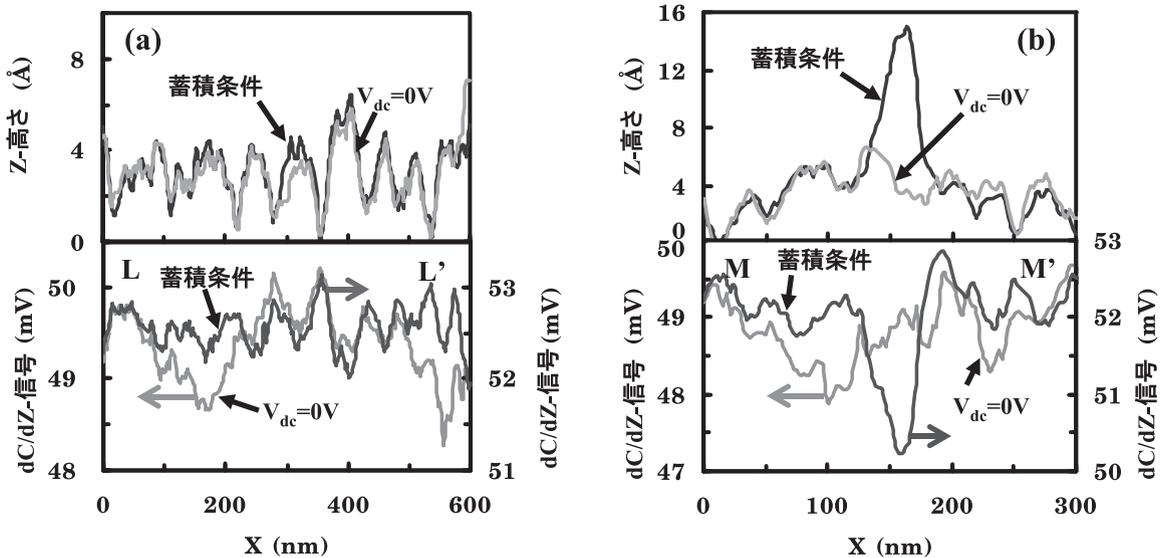


図3 図2のTopo像および対応する dC/dZ 像のラインプロファイル。(a) L-L'におけるラインプロファイル (上段: Topo像, 下段: dC/dZ 像) (b) M-M'におけるラインプロファイル (上段: Topo像, 下段: dC/dZ 像)

電圧掃印方向に対してヒステリシスを持つが、いっぽう暗スポット以外で測定した $dC/dZ-V$ カーブには、そのような変化は見られない。以上、これら図2～4の結果をまとめると、サンプル中の電荷分布は図5のように説明できる。

まず、蓄積条件下では dC/dZ 像の暗スポットが消失することから、これらの暗スポットは C_{dep} の不均一な空間的広がりに由来することがわかる。すなわち、暗スポットでは、HfSiON膜中に正の固定電荷が凝集して分布しているために、

局部的に下地Si基板側が空乏化していると考えられる。また、 $dC/dZ-V$ カーブの電圧依存性の差から、暗スポットではHfSiON膜の下地膜である SiO_2 とSi基板の間に界面電荷が存在すると考えられる。さらに、暗スポット中心部ではHfSiON膜表面の極浅い領域に電子トラップが存在していることがわかる。これは複数の結果から確認出来る。まず、図4(a)に示した暗スポットの中心部(A, B, C)における $dC/dZ-V$ カーブの不連続点は、 V_{dc} の増大に伴い dC/dZ 信号

が増える方向に変化している。また、図4(b)に見るようにこの不連続点はヒステリシスを持つことから、可逆過程であることがわかる。よって、SCMの導電性プローブとHfSiON膜中の電荷トラップの間で電子が行き来した結果、下地Si基板の C_{dep} が変化してこのような dC/dZ -Vカーブの不連続点として観察されたと説明できる。さらに、図3(b)に示したように、Vdcをサンプル側に+2V印加した蓄積条件下の測定では、Topo像で暗スポットの中心部のみが選択的に凸となっている。さきにも述べたように、導電性プローブとサンプルの間の相互作用力は、水晶振動子の共振周波数の変化として感知され、フィードバック制御によって一定値に保たれている。ここで、プローブ-サンプル間の相互作用力 F_{all} は、プローブがHfSiON膜表面から受ける抗力($F_{repulsive}$)と、HfSiON膜中の固定正電荷による静電引力($-F_{attractive}$)の和($F_{repulsive}-F_{attractive}$)となる。プローブからHfSiON膜中の電荷トラップへ電子が注入されると、 $F_{attractive}$ が減少するのでその分 F_{all} がわずかに増える。すると F_{all} を一定に保つようフィードバック制御によってプローブ-サンプル間のギャップは広がるので、電子の注入ポイントはTopo像で凸に見えるというわけである。また、電子の注入量とトラップ位置を見積もることも可能である^{6,7)}。まず、水晶振動子のバネ定数と共振周波数変化による力学解析から、 F_{all} の変化量は

$$\Delta F_{all} = 2k \frac{\Delta f}{f_0} \quad (1)$$

として見積もることが出来る。ここで、 k は水晶振動子のバ

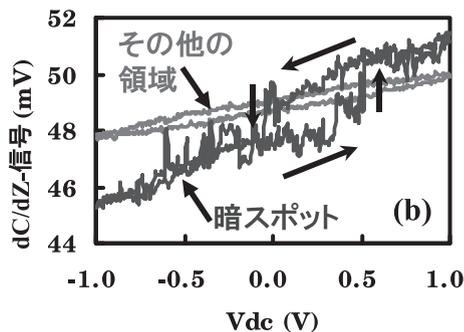
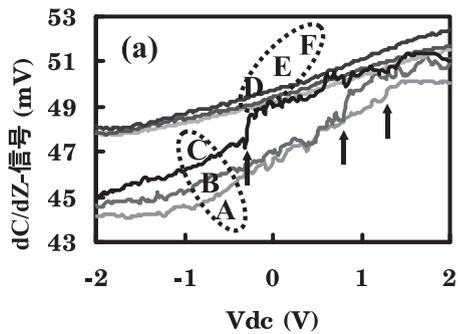


図4 局所C-V測定による dC/dZ -Vカーブ。(a)図2(b)のA, B, C(暗スポット中心)およびD, E, F(その他の場所)における dC/dZ -Vカーブ (b) dC/dZ -Vカーブの電圧掃印方向依存性

ネ定数(8000 N/m), f_0 は水晶振動子の共振周波数(31 kHz), Δf は水晶振動子の共振周波数変化(100 mHz/nm)であり、 $\Delta F_{all} \sim 5.2 \times 10^{-2}$ N/mという値が得られる。いっぽう、電子の注入による $F_{attractive}$ の減少分は、静電場解析によって

$$\Delta F_{attractive} = \frac{q^2 r}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{eff}^2} \times \frac{3z^2+r^2-l^2}{(z^2+l^2-r^2)^3} - \frac{qV_b r}{\epsilon_{eff}} \times \frac{l^2-2z^2}{(z^2+l^2)^{2.5}}, \quad (2)$$

$$z = r + a + d, \quad (3)$$

$$\epsilon_{eff} = (\epsilon_{ox} + 1)/2, \quad (4)$$

として見積もることが出来る。ここで、 q は注入電荷量、 d はHfSiON膜表面から電荷トラップまでの深さ、 l は電荷トラップとSCMプローブ先端までの横方向の距離(プローブがトラップの直上に来たときに電荷移動が起こると考えられるので $l=0$)、 r はSCMプローブの先端半径(30 nm)、 ϵ_0 は真空誘電率、 ϵ_{ox} はHfSiONの比誘電率(10~15)、 V_b は印加電圧、 a は電荷移動が起こる際のSCMプローブからHfSiON膜表面までの最短縦方向距離(0)である。 q を $-1e$ 、 $d=4 \text{ \AA}$ とおいた場合、 $\Delta F_{attractive}$ は $\sim 5.0 \times 10^{-2}$ N/mとなり、先に見積もった ΔF_{all} とほぼ等しい値が得られる。すなわち、暗スポットの中心部では、表面から 4 \AA 程度の極浅い領域に電子トラップが存在し、SCMプローブからトラップへ1個の電子が注入された結果、下地Si基板の C_{dep} がわずかに変化して図4のような dC/dZ -Vカーブの不連続点として観察されたことがわかる。

以上述べたように、本研究におけるSCMによるマイクロな観察では、high- k 膜中の空間的な電荷分布を評価できるようになっており、今後成膜プロセスの最適化やデバイス特性への影響を考察する手掛かりになると期待される。

4. 最後に

バルク金属材料と水晶振動子からなる導電性プローブとしたSCMを用いて、high- k 膜中に存在する電荷分布を測定した結果について報告した。Topo像、 dC/dZ 像、および局所C-V

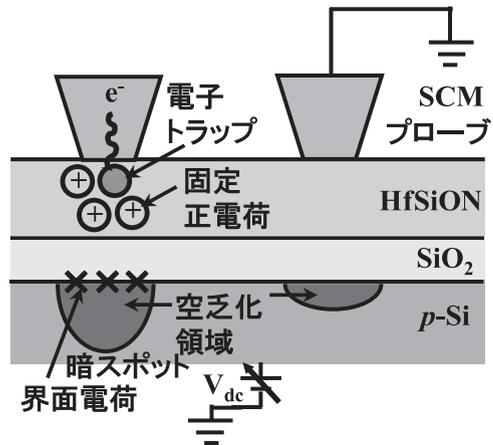


図5 HfSiON/SiO₂膜中電荷分布の模式図

測定を組み合わせることにより、正の固定電荷・電子トラップ・界面電荷を区別して評価できることを示した。酸化膜中の電荷状態を評価できるツールとして、本研究の SCM は最先端 MOSFET において求められる high- k ゲート酸化膜の組成やプロセスの最適化を図る上で有用な手法となると思われる。また、最近では high- k 材料以外にも SCM によって非 Si 系半導体材料 (GaN^8 や ZnO^9) のキャリアドーピング評価や、量子ドットの帯電特性¹⁰⁾、さらには極低温 SCM により単一ドナードーパント原子のエネルギー準位を評価した結果¹¹⁾なども報告されている。このような SCM をはじめとする顕微測定技術をもとにした半導体基礎物性の精密な議論が、新世代の LSI 技術の基盤となると信ずる。

謝 辞

本研究の一部は、産学官連携による“次世代ゲート絶縁膜研究ネットワーク (high- k Net)”の支援により行われました。

- 1) Wilk, G.D., Wallace, R.M. and Anthony, J.M.: *J. Appl. Phys.*, **89**, 5243 (2001)
- 2) <http://www.intel.co.jp/jp/intel/pr/press2007/070129.htm>
- 3) Naitou, Y., Ando, A., Ogiso, H., Kamiyama, S., Nara, Y., Yasutake, K. and Watanabe, H.: *J. Appl. Phys.*, **101**, 083704 (2007)
- 4) Chang, M.N., Chen, C.Y., Pan, F.M., Lai, J.H., Wan, W.W. and Liang, J.H.: *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3955 (2003)
- 5) Leu, C., Chien, C., Chen, C., Chang, M., Hsu, F., Hu, C. and Chen, Y.: *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 092906 (2005)
- 6) Ludeke, R. and Cartier, E.: *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3998 (2001)
- 7) Sturm, J.M., Zinine, A.I., Wormeester, H., Poelsema, B., Bankras, R.G., Holleman, J. and Schmitz, J.: *J. Appl. Phys.*, **97**, 063709 (2005)
- 8) Sumner, J., Oliver, R.A., Kappers, M.J. and Humphreys, C.J.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B26**, 611 (2008)
- 9) Krttschil, A., Dadgar, A., Oleynik, N., Blasing, J., Diez, A. and Krost, A.: *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 262105 (2005)
- 10) Smoliner, J., Brezna, W., Klang, P., Andrews, A.M. and Strasser, G.: *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 092112 (2008)
- 11) Kuljanishvili, I., Kayis, C., Harrison, J.F., Piermarocchi, C., Kaplan, T.A., Tessmer, S.H., Pfeiffer, L.N. and West, K.W.: *Nature Phys.*, **4**, 227 (2008)