

平成 21 年 6 月 16 日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2006～2008 年
 課題番号：18360026
 研究課題名（和文）積層ゲート絶縁膜の局所的誘電率の研究
 研究課題名（英文） Study on dielectric constant of ultrathin films in gate structures
 研究代表者：
 廣瀬 和之 (Hirose Kazuyuki)
 独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部・准教授
 研究者番号： 00280553

研究成果の概要： CMOS 集積回路開発のために、高誘電率絶縁膜と Si 基板との間に極薄 SiO₂ 膜を挟むトランジスタの積層ゲート絶縁膜構造が検討されている。高輝度の硬 X 線源と高分解能の光電子分光アナライザーを合わせ持つ SPring-8 のビームラインを利用して、Si2p 光電子スペクトルとともに、これまで議論されてこなかった Si1s 光電子スペクトルを測定することで、この中間極薄 SiO₂ 膜の光学的誘電率がバルク SiO₂ と異なることを定量的に明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
18年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
19年度	2,300,000	690,000	2,990,000
20年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	11,300,000	3,390,000	14,690,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：界面、誘電率、光電子分光、シリコン、酸化膜

1. 研究開始当初の背景

CMOS 集積回路の高速化・低消費電力化のために、MOSFET のゲート絶縁膜にはシリコン酸化膜(SiO₂膜)に替わって高誘電率絶縁膜が採用されようとしている。そこでは MOSFET の熱的安定性の確保、界面準位密度の低減ならびに移動度の増大の観点から、高誘電率絶縁膜と Si 基板の間に極薄 SiO₂ 膜（多くは膜厚 0.5nm 程度）を挟む積層ゲート絶縁膜構造が検討されている。先端 MOSFET 設計の上で、

この中間層である極薄 SiO₂ 膜の誘電率を光学領域の周波数まで正しくモデル化することが強く望まれているにもかかわらず、直接測定した例はない。

2. 研究の目的

本研究では、我々が新たに提案する評価手法を用いて、積層ゲート絶縁膜構造の中間層である極薄 SiO₂ 膜の光学的誘電率を明らかにすることで、先端 MOSFET の設計に貢献す

る。

3. 研究の方法

高輝度の硬 X 線源と高分解能の光電子分光アナライザーを合わせ持つ SPring-8 のビームラインを利用して、Si 化合物を構成する Si 原子の Si2p 光電子スペクトルとともに、これまで高輝度の硬 X 線源が存在しなかったために詳細に議論されてこなかった Si1s 光電子スペクトルを測定する。まず、Si2p のケミカルシフトと Si1s のケミカルシフトの差を議論することで、ケミカルシフトに影響を与える外的な要素を排除して Si 化合物の化学結合状態、すなわちそれを反映する誘電的性質を評価できることを、次の (1) (2) で実証する。

(1) Si 化合物に対する誘電率推定法の検証

Si 基板に加えて、Si 基板の上に膜厚 3-5 nm 程度の SiO₂、SiN、SiC の薄膜を形成した試料を準備して、SPring-8 の X 線光電子分光施設（ビームライン BL27SU、BL47XU）で Si 基板ならびに薄膜中の Si 原子から放出される Si1s 光電子と Si2p 光電子の光電子スペクトルを高分解能で測定する。Si1s 光電子スペクトルにおけるバックグラウンドを除去した後、ピーク位置から Si1s の束縛エネルギーを高精度に決定する。一方、バックグラウンド除去した Si2p スペクトルに対して spin-orbit split 分離を行い、高エネルギー側のピーク位置から Si2p_{3/2} の束縛エネルギーを高精度で求める。そして薄膜中の Si 原子から放出される Si1s および Si2p 光電子の束縛エネルギーと、Si 基板中の Si 原子から放出される Si1s および Si2p 光電子のピークエネルギー束縛エネルギーの、両者の差として Si1s ケミカルシフトと Si2p ケミカルシフトを求める。続いて、後者のケミカルシフトに対する前者のケミカルシフトとして相対

的なケミカルシフトを決定する。そして、相対的なケミカルシフト量とこれら Si 化合物の誘電率との間の相関を詳細にモデル化する。

(2) Al 化合物に対する誘電率推定法の検証

次に本モデルが一般性を有するかどうかを検討するために、Al 化合物についても同様の測定・解析を行う。Al 基板に加えて、Al 基板の上に膜厚 30-50 nm 程度の Al₂O₃、AlN、AlF の薄膜をスパッタ法で形成した試料を準備して、SPring-8 の X 線光電子分光施設（ビームライン BL27SU、BL47XU）で基板ならびに薄膜中の Al 原子から放出される Al1s と Al2p 光電子の光電子スペクトルを高分解能で測定して、Si 化合物に対するのと同じ解析をして、相対的なケミカルシフトを決定する。そして、相対的なケミカルシフト量とこれら Al 化合物の誘電率との間の相関を詳細にモデル化する。合わせて、Si 化合物に対するモデルと比較検討する。

(3) ゲートスタック構造の誘電率推定

次に、上で実証した評価手法を用いて、次世代 LSI のゲート絶縁膜として開発が進んでいる、高誘電率絶縁膜と SiO₂ 膜のスタック構造である、HfO₂/SiO₂/Si 構造の中間層 SiO₂ 膜の誘電率を推定する。SPring-8 の X 線光電子分光施設（ビームライン BL27SU、BL47XU）で当該試料の基板ならびに薄膜中の Si 原子から放出される Si1s と Si2p 光電子の光電子スペクトルを高分解能で測定する。そして(1)と同様に相対的なケミカルシフトを決定する。その値より(1)で求めた関係式を利用して、ゲートスタック構造の中間層 SiO₂ 層の誘電率を推定する。用いた試料の中間 SiO₂ 膜の厚さにはテーパーをつけて、誘電率の膜厚依存性を求める。

(4) 理論計算による Si 化合物・Al 化合物の誘電率推定法

光電子分光の相対的なケミカルシフトが ($\epsilon +$

2)/($\epsilon - 1$)と良い相関を持つことから、光電子放出過程は誘電応答と良いアナロジーを持っていると考えた。そこで光電子放出過程の励起状態で内殻正孔が作る電界によって誘起されるダイポール μ に着目して次のように検討した。第一原理分子軌道計算プログラム (DV-X α) を用いて光電子放出過程の基底状態と励起状態の電子状態を計算し、マリケンチャージ解析法で励起状態時に増大する価電子電荷量 Δn を求めた。そして Δn と原子間距離 r から、 μ を $\mu = \Delta n \times r$ で求めることができるかと仮定した。Si化合物 (Si, SiC, Si₃N₄, SiO₂) およびAl化合物 (Al, AlN, Al₂O₃, AlF, AlSb, AlAs, AlP) について μ を計算して、両化合物に対して求めた μ と $(\epsilon + 2)/(\epsilon - 1)$ の文献値との相関を検討した。

4. 研究成果

(1) Si化合物に対する誘電率推定法の検証

Si化合物 (Si, SiC, Si₃N₄, SiO₂) では、図1に示すように相対的ケミカルシフト ($\Delta E_{1s} - \Delta E_{2p}$) と誘電率(ϵ)との間に良い一次の相関があることを見出した。すなわち誘電率の分からないSi化合物の $\Delta E_{1s} - \Delta E_{2p}$ を測定すれば、図1の直線を利用して誘電率を推定できることがわかった。そこで、本手法を用いてSiO₂/Si界面の評価をしたところ、中間酸化状態のSiO_xの誘電率が、酸化数に応じて大きく変化するものと推定できた。本結果は、第一原理計算から最近予測された結果 (F. Giustino, P. Umari, and A. Pasquarello, Physical Review Letters, Vol. 91, p. 267601)) と極めて良く一致するものであり、この推定法の妥当性を強く支持するものとなった。

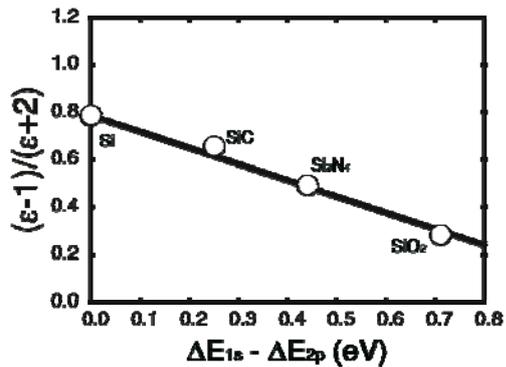


図1 Si化合物の相対的ケミカルシフト ($\Delta E_{1s} - \Delta E_{2p}$) と誘電率(ϵ)との関係

(2) Al化合物に対する誘電率推定法の検証

Al化合物 (Al, AlN, Al₂O₃, AlF) においてもSi化合物と同様に、相対的ケミカルシフト ($\Delta E_{1s} - \Delta E_{2p}$) と誘電率(ϵ)との間に図2に示すような良い一次の相関があることを見出した。また、相関直線の傾きはSi化合物とAl化合物では大きく異なることが分かった。傾きの違いがあることから、本推定方法は化合物固有の直線関係を決定した上で利用すべきことが分かった。

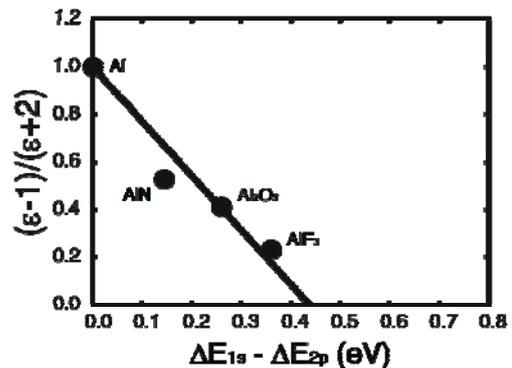


図2 Al化合物の相対的ケミカルシフト ($\Delta E_{1s} - \Delta E_{2p}$) と誘電率(ϵ)との関係

(3) ゲートスタック構造の誘電率推定

SiO₂薄膜の誘電率は図3に示すように、膜厚0.13~0.61 nmの範囲でバルクSiO₂の値より増大するものと推定できた。またその上に

HfO₂膜が存在するゲートスタック構造においても誘電率が增大することが明らかとなった。

すなわちMOSFET設計の上で、ゲートスタック構造の中間SiO₂膜の誘電率はバルクSiO₂より大きくなっていることを、考慮すべきであることが示された。

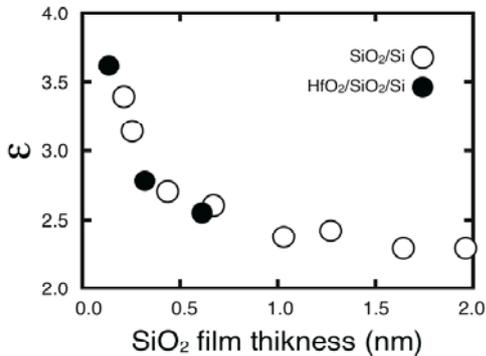


図3 SiO₂薄膜の誘電率の膜厚依存性

(4) 理論計算による誘電率の推定法

Si化合物およびAl化合物に対して計算で求めた μ は、 $(\epsilon + 2)/(\epsilon - 1)$ の文献値と図4に示すようにきわめて良い一次の相関を持つことが明らかになった。未知のSiあるいはAl化合物の誘電率推定には、相対的ケミカルシフトの測定とともに、モデルクラスターについての $\mu = \Delta n \times r$ の計算が有効であることが新たに明らかとなった。

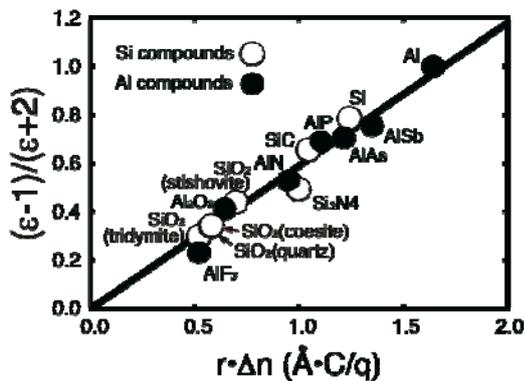


図4 ダイポール ($\mu = \Delta n \times r$) と誘電率(ϵ)との関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

(査読有)

① K. Hirose, D. Kobayashi, H. Suzuki, and H. Nohira: “Correlation between the dipole moment induced at the Slater transition state and the optical dielectric constant of Si and Al compounds,” Applied Physics Letters, Vol. 93, pp. 193503-1~193503-3 (2008).

② K. Hirose, H. Suzuki, H. Nohira, E. Ikenaga, D. Kobayashi, and T. Hattori: “Relationship between optical dielectric constant and XPS relative chemical shift of 1s and 2p levels for dielectric compounds,” Journal of Physics: Conference Series, Vol. 100, pp. 012011-1~012011-4 (2008).

③ Y. Itoh, K. Akimoto, H. Yoshida, T. Emoto, D. Kobayashi, and K. Hirose: “High-k gate dielectric films studied by extremely asymmetric x-ray diffraction and x-ray photoelectron spectroscopy,” Journal of Physics: Conference Series, Vol. 83, pp. 012011-1~012011-5 (2007).

④ T. Hattori: “Angle-resolved photoelectron spectroscopy on gate insulators,” Microelectronics Reliability, Vol. 47, pp. 20~26 (2007).

⑤ K. Hirose, H. Nohira, K. Azuma, and T. Hattori: “Photoelectron spectroscopy studies of SiO₂/Si interfaces” Progress in Surface Science, Vol. 82, pp. 3~54 (2007).

⑥ T. Endo, K. Hirose, and K. Shiraiishi: “Physical Origin of Stress-Induced Leakage Currents in Ultra-Thin Silicon Dioxide Films,” Technical Report of IEICE, Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD), pp. 271~276 (2006).

⑦ K. Hirose, M. Kihara, D. Kobayashi, H. Okamoto, S. Shinagawa, H. Nohira, E. Ikenaga, M. Higuchi, A. Teramoto, S. Sugawa, T. Ohmi, and T. Hattori: “X-ray photoelectron spectroscopy study of dielectric constants for Si

compounds,” Applied Physics letters, Vol. 89, pp. 154103-1~154103-3 (2006).

⑧ K. Hirose, H. Suzuki, T. Matsuda, Y. Takenaga, H. Nohira, E. Ikenaga, D. Kobayashi, and T. Hattori: “X-ray photoelectron spectroscopy study on dielectric properties of AlN/Al₂O₃ Films,” 2006 Int. Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Device -Science and Technology-, pp. 25~26 (2006).

⑨ K. Hirose, H. Nohira, D. Kobayashi, and T. Hattori: “X-ray photoelectron spectroscopy study on dielectric properties at gate insulator film/Si interface,” IEEE 2006 Int. Conf. Solid-State and Integrated Circuit Technology, pp. 368~371 (2006).

(査読無し)

① 五十嵐智、小林大輔、野平博司、廣瀬和之、
“第一原理計算を用いた絶縁膜の誘電率推定、” ゲートスタック研究会 -材料・プロセス・評価の物理- 第14回、pp. 175~178 (2009)

② 廣瀬和之、
“新しいXPS評価手法を用いた極薄SiO₂/Si界面の研究、” ゲートスタック研究会 -材料・プロセス・評価の物理- 第13回、pp. 31~36 (2008)

③ 廣瀬和之、
“X線光電子分光法を用いた誘電率の推定法、” 応用物理学関係連合講演会予稿集 (シンポジウム)、第0分冊、pp. 129~129 (2008)

④ 廣瀬和之、
“新しいXPS評価手法を用いた極薄SiO₂/Si界面の研究、” 応用物理学会薄膜表面・物理分科会ニューズレター、132巻、pp. 14~18 (2008)

⑤ 鈴木治彦、長谷川覚、野平博司、服部健雄、山脇師之、鈴木伸子、小林大輔、廣瀬和之、
“XPSを用いたAu/極薄SiO₂界面のバリアハイトの測定、” 応用物理学会分科会シリコンテクノロジー、No. 82-2、 pp. 55~60 (2006)

⑥ 廣瀬和之、
“硬X線光電子分光法によるSiO₂/Si界面の誘電率の評価、” 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト、平成18年度第2回ナノテクワークショップ、pp. 40~44 (2006)

⑦ 廣瀬和之、
“XPSによる薄膜・界面の分析、” 応用物理学会結晶工学分科会第11回結晶工学セミナー、 pp. 17~24 (2006)

[学会発表] (計 21 件)

(国際会議)

① K. Hirose, D. Kobayashi, H. Suzuki, S. Igarashi, and H. Nohira: “Relationship between the dipole moment induced in photoemission process and the optical dielectric constant,” Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices: Science and Technology, 5 November 2008, Ookayama.

② K. Hirose, D. Kobayashi, H. Suzuki, S. Igarashi, and H. Nohira: “First-principles calculation of the Slater transition state for estimating optical dielectric constants of Si and Al dielectric compounds,” Solid State Device and Materials, 23 September 2008, Tsukuba.

③ K. Hirose, H. Suzuki, D. Kobayashi, and H. Nohira: “First-principles calculation of the Slater transition state for estimating optical dielectric constants of Si and Al dielectric compounds,” SiO₂ 2008, 30 June 2008, Saint-Etienne.

④ K. Hirose, H. Suzuki, H. Nohira, E. Ikenaga, D. Kobayashi, and T. Hattori: “Relationship between optical dielectric constant and XPS relative chemical shift of 1s and 2p levels for dielectric compounds,” 13th International Conference on Surface Science, 5 July 2007, Stockholm.

⑤ K. Hirose, H. Suzuki, T. Matsuda, Y. Takenaga, H. Nohira, E. Ikenaga, D. Kobayashi, and T. Hattori: “X-ray photoelectron spectroscopy study on dielectric properties of AlN/Al₂O₃ Films,” 2006 Int. Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Device -Science and Technology-, 8 November 2006, Kawasaki.

⑥ K. Hirose, H. Nohira, D. Kobayashi, and T. Hattori: “X-ray photoelectron spectroscopy study on dielectric properties at gate insulator film/Si

interface,” IEEE 2006 Int. Conf. Solid-State and Integrated Circuit Technology, 25 October 2006, Shanghai.

⑦ T. Endo, K. Hirose, and K. Shiraishi: “Physical Origin of Stress-Induced Leakage Currents in Ultra-Thin Silicon Dioxide Films,” Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD), 5 July 2006, Sendai.

(国内会議)

① 五十嵐智、小林大輔、野平博司、廣瀬和之、 “第一原理計算を用いたSiO₂多形間の誘電率の違いについての検討、” 第55回応用物理学会関係連合講演会、つくば、2009年3月30日

② 五十嵐智、小林大輔、野平博司、廣瀬和之、 “第一原理計算を用いた絶縁膜の誘電率推定、” ゲートスタック研究会 –材料・プロセス・評価の物理– 第14回、三島、2009年1月13日

③ 廣瀬和之、 “光電子分光法と第一原理計算による誘電率の推定法、” 日本放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム、本郷、2009年1月9日

④ 五十嵐智、鈴木治彦、小林大輔、野平博司、廣瀬和之、 “第一原理計算を用いた絶縁膜の誘電率推定、” 第69回応用物理学会学術講演会、春日井市、2008年9月2日

⑤ 廣瀬和之、 “X線光電子分光法を用いた誘電率の推定法、” 応用物理学関係連合講演会シンポジウム、船橋、2008年3月29日

⑥ 廣瀬和之、 “新しいXPS評価手法を用いた極薄SiO₂/Si界面の研究、” ゲートスタック研究会 –材料・プロセス・評価の物理– 第13回、三島、2008年1月14日

⑦ 廣瀬和之、 “放射線によるシリコンエラー” 第68回応用物理学会学術講演会シンポジウム、札幌、2007年9月6日

⑧ 秋本晃一、廣瀬和之、 “極端に非対称なX線回折法と光電子分光法の併用による絶縁膜–半導体界面の物性評価、” 第127回結晶工学分科会研究会、目白、2007年7月13日

⑨ 廣瀬和之、 “宇宙環境における半導体デバ

イスの課題、” 電子情報通信学会研究会、徳島、2006年12月12日

⑩ 廣瀬和之、 “硬X線光電子分光法によるSi₂/Si界面の誘電率の評価、” 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト、平成18年度第2回ナノテクワークショップ、播磨、2006年11月13日

⑪ 廣瀬和之、 “XPSによる薄膜・界面の分析、” 応用物理学会結晶工学分科会第11回結晶工学セミナー、目白、2006年10月26日

⑫ 伊藤勇希、秋本晃一、吉田広徳、榎本貴志、廣瀬和之、小林大輔、生田目俊秀、鳥海明、 “極端に非対称なX線解析法とX線光電子分光法による高誘電率絶縁膜の研究、” 第67回応用物理学会学術講演会、草津、2006年8月30日

⑬ 鈴木治彦、松田徹、野平博司、高田恭考、池永英司、小林大輔、小林啓介、服部健雄、廣瀬和之、 “Al酸化物・窒化物における相対ケミカルシフトと誘電率の関係の検証、” 第67回応用物理学会学術講演会、草津、2006年8月30日

⑭ 鈴木治彦、長谷川寛、野平博司、服部健雄、山脇師之、鈴木伸子、小林大輔、廣瀬和之、 “XPSを用いたAu/極薄SiO₂界面のバリアハイトの測定、” 応用物理学会分科会 シリコンテクノロジー研究会、広島、2006年6月22日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣瀬 和之 (HIROSE KAZUYUKI)
独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部・准教授
研究者番号：00280553

(2) 研究連携者

野平 博司 (NOHIRA HIROSHI)
武蔵工業大学・工学部・准教授
研究者番号：30241110
服部 健雄 (HATTORI TAKEO)
東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授
研究者番号：10061516
小林大輔 (KOBAYASHI DAISUKE)
独立行政法人宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究本部・助教
研究者番号：90415894