

La シリケート/Si 接合の熱的不安定性と膜中欠陥

Origin of thermal instability and subsequent defect formation of La-silicate/Si gate stack

(株)東芝 研究開発センター: [○]中崎靖, 諸田美砂子, 高島章, 加藤弘一, 三谷祐一郎

Toshiba Corporate R&D Center : [○]Y. Nakasaki, M. Morota, A. Takashima, K. Kato, and Y. Mitani

E-mail : yasushi.nakasaki@toshiba.co.jp

【目的】 高性能化トレンドを堅持しつつ低消費電力化が必須であるSiデバイスではゲートスタック技術の開発はますます重要となっており、Fin-FET・ナノワイヤ・Ge & III-IVチャネル等様々な技術が開発されている。最先端Si MOSFETも含めこれらゲートスタックにおいてはhigh-*k*/メタルゲートが共通基盤技術と言っても過言ではない。比誘電率とバンドオフセットを考慮すると、high-*k*材料としてHfO₂, La₂O₃が有望であり多くの研究が報告されてきた。HfO₂系では低誘電率かつBTI劣化に關与するSiO₂界面層 (I.L.) 形成が問題であったが、I.L.フリーなHfO₂/Si直接接合も実現された¹⁾。一方、La₂O₃系ではより簡便な処理で高誘電率なLaシリケート界面層が形成出来るメリットがあり極薄EOTの実現に適している²⁻⁴⁾。La₂O₃-SiO₂系には3(or 4)のシリケート相があり、Siの固溶が問題である。デバイス特性・信頼性の経時劣化の観点からこのLaシリケートI.L.の膜質制御が重要であるが、La₂O₃の真性欠陥やSiの固溶機構⁵⁾の報告しかなかった。今回、最もSi含有率の高いLaシリケート相であるLa₂Si₂O₇中の様々な欠陥およびSi中La不純物の電子状態を解析し界面反応を検討した結果を報告する。

【方法】 *m*-La₂Si₂O₇の2×1×1スーパーセルを用い、酸素欠損 (V_O), 格子間酸素 (O_i), 格子間Si (Si_i), 酸素置換窒素 (N_O) 及びそれらの複合体の様々な配置・荷電状態をスピン分極GGA-DFT法で構造最適化し、生成エネルギー・実効電荷・局所状態密度 (LDOS) を調べた。また、Si結晶へのLa侵入によるSi放出過程を典型3価カチオン (Al, B) と比較した。交換相関汎関数はGGA-PW91を、電荷解析はWigner-Seitzセル法を用いた。

【結果】 La₂Si₂O₇ (LSOと略) 中の結合にはイオン性の強いLa-O-Siと共有性の強いSi-O-Siの2種類がある。従ってV_OもSiO₂中V_O類似のSi-V_O-SiとHfSiO₄中V_O類似のLa-V_O-Siの2種類存在し、Si-V_O⁰-Siは弱いSi-Si結合形成、La-V_O⁰-SiはSi-DB上へのLa5d電子の局在化により安定化している。(Fig.1) ①これらV_Oの電荷捕獲では、+2価まで正孔捕獲するHfSiO₄中V_Oとは違い⁶⁾、La-V_O^q-Siは+2価まで捕獲し得るが、Si-V_O^q-Siは+2価には達し難い。また、HfSiO₄やSiO₂中のV_O²⁺がpuckered構造をとってV_Oを固定化するのに対し、LSO中の2種のV_O²⁺は共にpuckered変位しない。更に、電子捕獲 (V_O^{1-, 2-}) もほぼ起きない。これらはHfSiO₄やSiO₂に比べLSOの良好なBTI耐性を示唆する。V_OのH終端は有効であるが、H起因の劣化促進⁷⁾の可能性を残す。②酸素化雰囲気 (O, N) rich) では、La₂O₃中のSi_{La}→O_iの電荷移動⁵⁾と同様に、Si_i→(O_i, N_O)の電荷移動がSiの固溶 (Si_i生成) を促進する。O_iは過酸化架橋構造、Si_iはLa-O-Si-Oの切断とLa-Si形成との競合でLa₄-Si_i-O₂構造をとる。Si_iは正孔捕獲に極めて活性であるが、制御された酸素化によってSi_i-2O_i, Si_i-1O_i2N_O, Si_i-4N_O複合体が発熱的に形成できるため、Si_i起因のgap中準位は不活性化出来る。(Fig.2) ③熱処理等によりLaがSi中に入ると見掛け上Bと類似の配置 (<110>split, X_{Si}-Si_i) で相対的に安定となる。しかしながら、原子半径の小さなBやAlがSiを置換しSi_iを唯1個だけ放出 (B, Al) または格子間 (Tサイト) に滞留 (Al) するのと異なり、LaはSiを置換 (La_{Si}) してもSi位置に収まり切れずSi_iを2個以上放出し得るため、LSO中へのSi供給を加速する。

【結論】 H起因の劣化促進は更なる検討を要するが、良好なBTI耐性が期待されるLaシリケート (La₂Si₂O₇) は、high-*k*ゲートスタックにおいてhigh-*k* 自体・界面層のいずれにも適している。ただし、電氣的に活性な欠陥生成に繋がるSiの固溶 (格子間Si生成) を制御するプロセス設計が、デバイスの高性能・高信頼化に重要である。

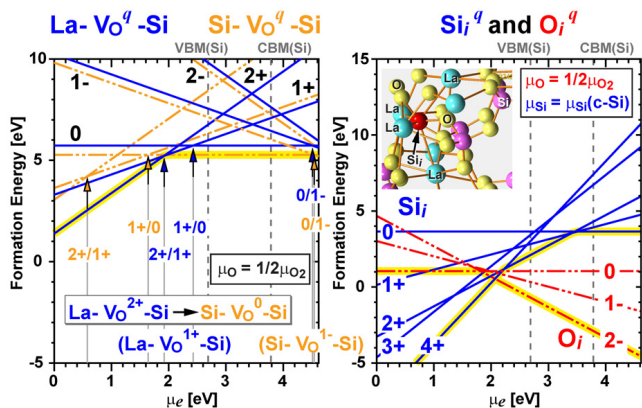


Fig.1 Fermi level dependence of formation energies of (left) two kinds of O-vacancy (La-V_O-Si and Si-V_O-Si), and (right) Si and O interstitials. Each thick yellow line represents an envelope of the most stable charged states of each defect.

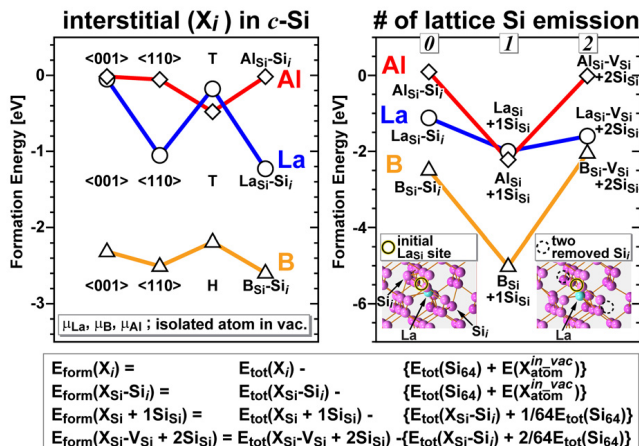


Fig.2 Formation energies of (left) interstitials in a Si matrix, and (right) one or two Si atom(s) emission from X_{Si}-Si_i. X_{Si} denotes substitutional for Si, <001> and <110> denote split interstitials, and T and H denote true interstices, respectively.

1) T. Ando et al., IEDM2009, 423('09). 2) T. Kawanago et al., IEEE ED **59**, 269('12). 3) K. Kakushima et al., J. Appl. Phys., **106**, 124903('09). 4) K. Kakushima et al., Solid-State Electron., **54**, 715('10). 5) N. Umezawa et al., Appl. Phys. Lett. **97**, 202906('10). 6) Y. Nakasaki et al., Microelec. Eng. **86**, 1901('09). 7) K. Kato et al., ICPS2010, P2-362('10). K. Kato, Phys. Rev. B **85**, 085307('12).