

金属 Hf/Si 構造に対する化学溶液酸化における酸化選択性の検証

Verification of oxidation selectivity by chemical oxidation for metal Hf / Si structure

農工大院工, °大場 裕貴, 岩崎 好孝, 上野 智雄

Tokyo Univ. of Agri. & Tech., °Hiroki Oba, Yoshitaka Iwazaki, Tomo Ueno

E-mail: s171015t@st.go.tuat.ac.jp

1, 研究背景

これまでスケーリング則に基づく MOS-FET の微細化によって LSI の性能向上が図られてきた。しかしながら、近年、微細化による MOS-FET のゲート絶縁膜の薄膜化に伴う量子トンネル効果によるリーク電流の増大が問題視されている。これは、消費電力の増加やトランジスタの動作の不安定化などの原因となる。そこで、従来の SiO_2 よりも誘電率の高い材料(High-k 材料)をゲート絶縁膜に用いる手法が一般的となっている。この手法により、絶縁膜の膜厚を維持したまま高い容量値を得ることができ、MOS-FET の高性能化が期待できる。

現在、高性能化と低コスト化を、成膜プロセスの低温化やウエハの大口径化の上で達成することが求められている。これまで、Si 上で良質な SiO_2 膜が形成できることが報告されており、プロセスの低温化が期待できる化学溶液酸化法^[1]を Si 及び金属 Hf に対して行い、酸化の選択性が示唆された。そこで本稿では、溶液の種類や酸化対象による酸化の選択性について調査を行った。

2, 実験方法

p-Si(100)を有機洗浄およびHF洗浄し、スパッタリング法でHfを堆積させたHf/Si構造及びSi基板に対し、それぞれ以下3種の酸化溶液に浸すことにより HfO_2/Si 構造及び SiO_2/Si 構造の作成を試みた。

- ① 過酸化水素水 共沸温度: 105°C
- ② 硫酸溶液(硫酸:水=2:1) 共沸温度: 150°C
- ③ 硫酸過水(硫酸:過酸化水素水:水=2:1:4) 共沸温度: 150°C

それぞれの溶液を共沸温度まで熱し、10分間基板を浸すことで酸化を行った。上記のサンプルに対し、真空蒸着での電極作製後、C-V測定より電気特性を評価した。

3, 実験結果および考察

Fig.1に示す過酸化水素水による酸化では、Si基板を酸化する際には良好な特性が得られているにも関わらず、 HfO_2 膜の形成の際には大きくフラットバンドシフトを起こし、1Vから-3Vの領域での立ち上がりが確認できなかった。このことから過酸化水素水による酸化ではHfを酸化対象とした際、十分な酸化を施すことが出来ず膜中に多くの欠陥を形成してしまうことが考えられる。

一方Fig.2に示す硫酸による酸化では、両者においてほぼ同等の特性が得られていることが確認できる。膜中欠陥によるシフトも同様であることから酸化種として考えられる SO_3 により膜中に不純物が捕らえられていることが示唆される。しかし、ヒステリシスがほぼ発生していないことから、これらの欠陥は界面付近には大きな影響を与えていないと考えられる。

最後に、Fig.3に示すそれらを組み合わせた硫酸過水による酸化では、硫酸による酸化同様に両者に酸化が行えていることが確認できる。 HfO_2 膜では SiO_2 膜に比べ立ち上がりのシフトが低減していることから膜中欠陥の少ない膜が形成できたと考えられる。また、硫酸及び硫酸過水の両者において誘電率の高い HfO_2 膜の蓄積容量値は SiO_2 膜に比べ低くなっており、HfのみならずSiまで酸化し界面層を形成していることが示唆される。このことか

ら、酸化時間を調整することでHfのみを酸化出来ると考えられる。

またこれらの溶液で SiO_2 膜を形成した際、分極型のヒステリシスが確認できることから膜中に H_2O が捕らえられていることが示唆される。これは、HfにくらべSiの密度が疎であったため膜中に H_2O が捕らわれやすかったことが原因であると考えられる。

以上の結果より、溶液による酸化種の違いによって対象に対し酸化の選択性があることが示唆された。今後はこれらをふまえHf/Si構造に対する最適な酸化条件の検討や構造改善を行っていく予定である。

4, 参考文献

- [1] 松本健俊・アスハ・今村健太郎・小林 光:硝酸溶液を用いたSi表面上への SiO_2 酸化薄膜の低温形成と酸化膜の電気特性評価,表面科学,Vol. 29, No. 8, pp. 498-502, (2008)

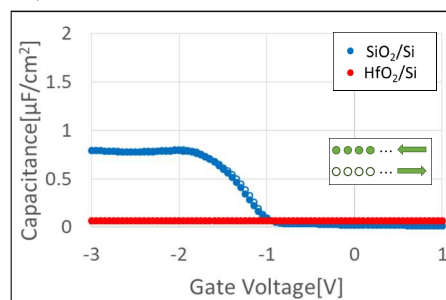


Fig.1 C-V characteristics of H_2O_2 oxidation

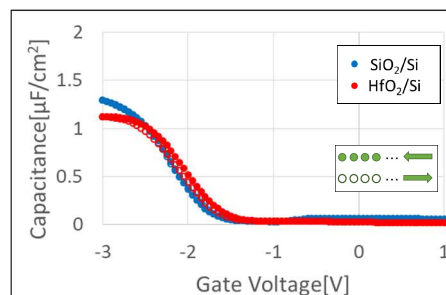


Fig.2 C-V characteristics of H_2SO_4 oxidation

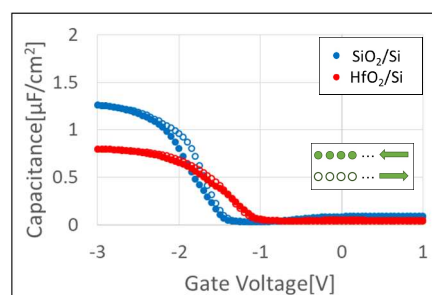


Fig.3 C-V characteristics of $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ oxidation