

氏名・(本籍)	中 村 誠 (島根県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工博甲第 285 号
学位授与の日付	平成 18 年 9 月 22 日
学位授与の要件	学位規程第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻の名称	電子科学研究科 電子材料科学
学位論文題目	電子分光法による電子材料及びデバイス製造プロセス評価に関する研究

論文審査委員	(委員長)				
	教授	田 部 道 晴	助教授	村 上 健 司	
	教授	立 岡 浩 一	教授	福 田 安 生	

論 文 内 容 の 要 旨

L S I の微細化は、30年以上の歴史を持つにもかかわらず、いまだ継続されており今日では、ゲート長が30nm、ゲート酸化膜厚が1nm程度のL S Iが市場に現れている。このような超高密度のデバイスを製作する上でその材料とプロセスを評価する事は極めて重要であり、今後もそれらの技術の重要性は増すいっぽうと考えられている。本研究論文は、先端L S Iの材料及びプロセスを電子分光法(主にオージェ電子分光法[A E S]やX線光電子分光法[X P S])を用いて評価した結果をまとめたものである。

緒言として半導体デバイスの簡単な歴史と近未来に向けてのトレンドを紹介するとともに材料評価技術の適用状況、重要性、限界などについて述べた。第2章では、本論文内で用いられている各種データ解析方法に関して纏め解説している。基板上に形成した酸化シリコン膜厚をX P Sスペクトルから求める場合、測定精度に大きな影響を与える光電子回折の効果に関してシミュレーションと実験で検討を行った結果を示した。またスペクトル形状に化学状態変化が現れる場合や異なる元素に起因するピークが重複する際に非常に有効な因子分析の考え方と実際の配線材料(TiN/Ti/SiO₂/Si_{sub.})に適用した例を示し、その手順を解説した。そして、数nm以下の非常に薄い層のプロファイルを再構築できるX P S強度の検出角度依存性に最大エントロピー法を適用する方法を解説するとともに、実際の試料(SiO₂/Si_{sub.}とSiON/Si_{sub.})に適用して極薄膜のプロファイルを再構築した結果を示した。最後にX P Sスペクトルからバンドダイアグラムを作成する方法の原理を解説し、既方法を用いるとバンドギャップ決定時の精度が著しく悪化する場合があることを指摘した。その解決策として電子をプローブとした弾性散乱電子のエネルギー損失スペクトルを用いる方法の有効性を明らかにした。

第3章では、サリサイドプロセスを用いてコバルトをシリサイド化する際に基板導電

型によってシート抵抗に大きな違いがあったが何故この様な現象が起るのか明らかではなかった。XPSによる評価により、p型シリコンの方が側壁絶縁膜を形成する反応性イオンエッチング時に導入される炭素量(Si-C)が多いことを明らかにし、プロセスモデルを提案した。

第4章では、ゲート絶縁膜として次世代のデバイスに不可欠と考えられている高誘電体膜の物性評価結果を述べた。高誘電体膜材料としてハフニウムシリケート膜(HfSiON)がその特性とプロセス整合性から最も早く導入される可能性が高いと考えられており、その亜種と考えられる酸化ハフニウムと窒化シリコンより構成されるナノラミネート構造膜を用いて組成及び化学状態の変化を評価した。そのバンドギャップ値には組成依存性や熱処理依存性は観察されなかったが、バンドオフセットは熱処理によって大きくなり、ハフニウム量(Hf/(Hf+Si))が多いほど小さな値を示す傾向がある事を明らかにした。

第5章では容量絶縁膜としてかつて使われていた窒化シリコンの成膜前処理依存性と、現在使われているタンタル酸化膜の下地電極依存性を各々評価した結果を示した。又、F e R A M(Ferroelectric Random Access Memory)の強誘電体膜としてのP Z T [Pb(Zr,Ti)O₃]の組成に依存する熱処理後の組成再分布の評価を行った結果を述べた。窒化シリコン膜をL P C V D(Low Pressure Chemical Vapor Deposition)で成膜する際に前処理で下地表面にSi-FやSi-Hのような強固な化学結合が形成される前処理を行うと成膜初期段階で遅延時間が生じる事を明らかにした。また、窒化シリコンと酸化シリコンが混在する系では、X線励起オージェ電子(Si-KLL)は、光電子(Si2p)に比べて化学状態の違いが明確に現れる事を見出した。ルテニウム電極上にタンタル酸化膜を形成すると、ルテニウム表面がわずかに酸化され、ルテニウム酸化膜の形成によりバンドオフセット値は変化しないが、タンタル酸化膜のバンドギャップ値が小さくなることを見出した。P Z T中のTi量が少ない場合下部電極側にTiが一定濃度に達するように濃度分布が変化することを明らかにした。又、P Z Tの違いによって下部電極である白金と密着層のチタンの反応が促進される場合があることが分かった。

半導体デバイスの微細化が加速的に推し進められて行く中で、それらに関連する材料やプロセスを評価することはU L S Iデバイスを製造する上で極めて重要となる。微細化されたデバイスはほとんど表面から成っているので表面分析技術は極めて有効な評価技術であり、ここで得られた結果は先端デバイスを製造する上で貴重な情報を与えることが出来た。

論文審査結果の要旨

近年、LSIでは微細化、高性能化が進み、絶縁体である酸化膜厚は1 nm程度になっている。このような極薄膜の種々の物性を評価するためには表面分析法であるオージェ電子分光法(AES)やX線光電子分光法(XPS)の使用が不可欠となる。本論文ではLSIに用いる新電子材料の物性やそのプロセスにおける問題点を上記表面分析法を用いて解明した結果をまとめたものである。以下に論文の内容を述べる。

第1章では本研究の背景と目的を述べ、第2章では上記表面分析に於ける種々の手法について実証的に検討を行い、種々の問題点を指摘した。その結果、従来のバンドギャップ決定法はハフニウムを含む新材料には適用出来ないことを見出し、電子エネルギー損失分光法を用いることにより、この問題を解決出来ることを明らかにした。LSI中のコバルトシリサイド膜がp型シリコンで高抵抗(膜厚が薄い)を示すというプロセス上の問題点があった。第3章ではこの問題を調べ、反応性イオンエッチングで炭素が導入され、Si-C結合が生成されることにより、シリサイド化反応を低下させることを明らかにした。第4章ではその有効性が明らかとなった電子エネルギー損失分光法を用いて次世代高誘電体薄膜材料として期待されているハフニウム・シリコン酸窒化膜のバンドギャップの組成依存性を調べた。その結果、組成及び熱処理によらずそのバンドギャップは6.6eVであった。バンドオフセットは熱処理により大きくなり、ハフニウム量の増加により小さくなることを見出した。第5章では容量絶縁膜として用いられる窒化シリコン膜、タンタル酸化膜、PZT($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$)膜形成プロセスについて調べた。窒化シリコンでは前処理で表面にSi-F、Si-Hが形成されると成膜初期過程で遅延時間が生じることを明らかにした。ルテニウム電極上にタンタル酸化膜を形成するとルテニウム表面がわずかに酸化されることが判った。ルテニウム酸化膜の形成によりバンドオフセット値は変化しないがタンタル酸化膜のバンドギャップは小さくなることを明らかにした。又、PZT中のチタンの量が少ない場合、下部電極側にチタンが偏析することを見出した。

以上のようにLSIに用いられる新材料の物性、プロセス中に生ずる問題点を表面分析法を用いて解明したことは今後益々微細化、高性能化するLSIの開発・製造現場において非常に重要な指針を提供した。従って、本論文は博士(工学)を授与するに充分であると認定する。