

氏名	なかお しんいち
授与学位	中尾 慎一 博士（工学）
学位授与年月日	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）電子工学専攻
学位論文題目	高品質極薄高誘電率ゲート絶縁膜形成技術に関する研究
指導教官	東北大学教授 大見 忠弘
論文審査委員	主査 東北大学教授 大見 忠弘 東北大学教授 坪内 和夫 東北大学教授 高橋 研 東北大学助教授 小谷 光司

## 論文内容要旨

### 第1章:序章

MOSLSIデバイスの中心核であるゲート絶縁膜の開発途上に於いて、シリコン酸化膜の物理膜厚が2~3nmまで薄膜化が進むと、例え電源電圧を下げたとしても、これまで問題とはなっていなかったゲート絶縁膜を通してのダイレクトトンネルリーク電流が無視できなくなるほど大きくなる。この問題を解決するにはシリコン酸化膜より比誘電率の高い材料をゲート絶縁膜として採用する必要がある。それによって物理膜厚の薄膜化を食い止め（=ダイレクトトンネル電流の増加を防ぎ）、同時に高いゲート絶縁膜容量、電流駆動能力の実現が可能となる。本研究に於いては、この高誘電率ゲート絶縁膜を有するMIS構造に関し詳細な検討を行う。

### 第2章:タンタルオキサイド・シリコン窒化膜積層型MIS構造の試作・評価

タンタルオキサイドという材料は古くより、例えばタンタルコンデンサの材料として用いる等のアプリケーションで実用されている誘電体材料である。LSI用の誘電体材料としても、MOSデバイスのゲート絶縁膜として、もしくはDRAMのストレージキャパシタ材料として実用化に向けた研究が多くなされている。本章では第三章以降に述べる高誘電率ゲート絶縁膜構造の研究に先駆け、我々が試作・評価を行ったタンタルオキサイド・シリコン窒化膜スタック構造MISデバイスの特性に関して述べる。

高密度プラズマ直接窒化によるバッファシリコン窒化膜層、反応スパッタリング製膜によるタンタルオキサイド層、熱安定性に優れるタンタルナイトライドゲート電極を持つMIS構造の試作・評価を行った。本研究により製膜されたタンタルオキサイド層は

アモルファス構造を持ち、比誘電率は22.6という値を示した。プロセス温度500°C以下の低温プロセスで上記の高誘電率ゲート絶縁膜MIS構造が製造可能である事を示した。同時に、バッファ膜の酸化による特性の劣化、高誘電率絶縁膜材料選択の最適化の必要性という解決すべき問題も同時に明らかにした。

### 第3章：理想的な高誘電率MIS構造の導出

この章では、今後必要となる高誘電率ゲート絶縁膜MIS構造に関して改めて深く検討・考察を行う。新規材料をLSIデバイスに採用する際、これまで当然と思っていた常識・セオリーはゼロから深く見直す必要がある。本章では理想的なMIS構造実現のためにどのような構造・材料が必要なのか既存の制限されたプロセス環境に制約される事なく議論する。

高誘電率材料をゲート絶縁膜材料として用いた次世代型MIS構造に関して、それが必要とする物、兼ね備えているべき物を明らかにし、理想的な高誘電率絶縁膜MIS構造を示した。シリコン基板との良好な界面特性を得るためにには積極的にシリコン窒化膜バッファ層を製膜する必要性を示した。数ある高誘電率絶縁膜材料の中でもリーク電流耐性に必要となる比誘電率とバリアハイトのバランスが取れていて、かつ、安定な膜である、ハフニウムオキサイド膜こそが高誘電率絶縁膜材料として理想的であることを示した。二層の絶縁膜を積層してMIS構造を設計する場合、各々の膜厚バランスがリーク電流量に大きな影響を及ぼす事を示し、リーク電流を低く抑えるためにはバッファ膜を可能な限り薄くする必要性があることを示した。二層の絶縁膜層以外に界面反応による絶縁膜を持つない安定なスタック絶縁膜MIS構造を実現するのに必要となる中間ゲート電極構造を新たに提案した。

### 第4章：ハフニウムオキサイド絶縁膜の特性評価

第4章以降では先述した理想的な高誘電率絶縁膜MIS構造を実際に製作評価しその妥当性、また、最適なプロセス条件の導出を行う。二層スタック膜の絶縁膜を持つMIS構造を評価・分析するためには、先ずは個々の膜の特性を独立して評価し、その後二層を重ねてMIS構造の評価を行う方が解決すべき問題をよりクリアにできるといった点で望ましい。本章では先述したMIS構造の上半分即ちハフニウム絶縁膜の特性に関し深く評価を行っている。

本研究により製膜されたハフニウムオキサイド膜は比誘電率23.5、バンドギャップ幅5.8eVを持つ粒径3~4nmの微結晶膜であり、ハフニウムオキサイド膜を

用いて製作したMIMキャパシタはEOT 0.7 nmにおいて低リーク電流  $1.9 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  @ 1 Vを実現した。更にハフニウムオキサイド膜の持つ微結晶性は明らかに下地のイリジウムオキサイド上にヘテロエピタキシャル的に成長した事により得られたものであり、同時に、微結晶という形態がアモルファス絶縁膜・多結晶絶縁膜に比べ広いバンドギャップ幅と高い比誘電率を両立した優れた形態である事を明らかにした。

## 第5章：ハフニウムオキサイド・シリコン窒化膜積層MISダイオードの試作・評価

第4章に於いて高品質なハフニウムオキサイド層の製膜法は確立できたので本章ではシリコン窒化膜バッファ層との積層により高誘電率絶縁膜MISダイオードの試作を行う。

第4章で評価を行ったハフニウムオキサイド膜を用い、新構造であるタンタルナイトライド・イリジウム・イリジウムオキサイド中間ゲートを二層の絶縁膜の間に挿入したMISダイオードを試作した（図1）。観測された良好な高周波CV特性から、この新構造により従来提案されていた構造では不可能であった界面反応層による絶縁層の生成無しで二層絶縁膜スタックのMIS構造を構成する事が可能となる事が明らかとなった。また、このMISダイオードは設計どおりの低リーク電流特性を示し、低リーク電流、EOT 1.4 nmにおいて1 Vストレスに対しリーク電流密度  $6.3 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  を実現した。

## 第6章：結論

最後に第6章を結論とし、本研究で得られた知見をまとめた。

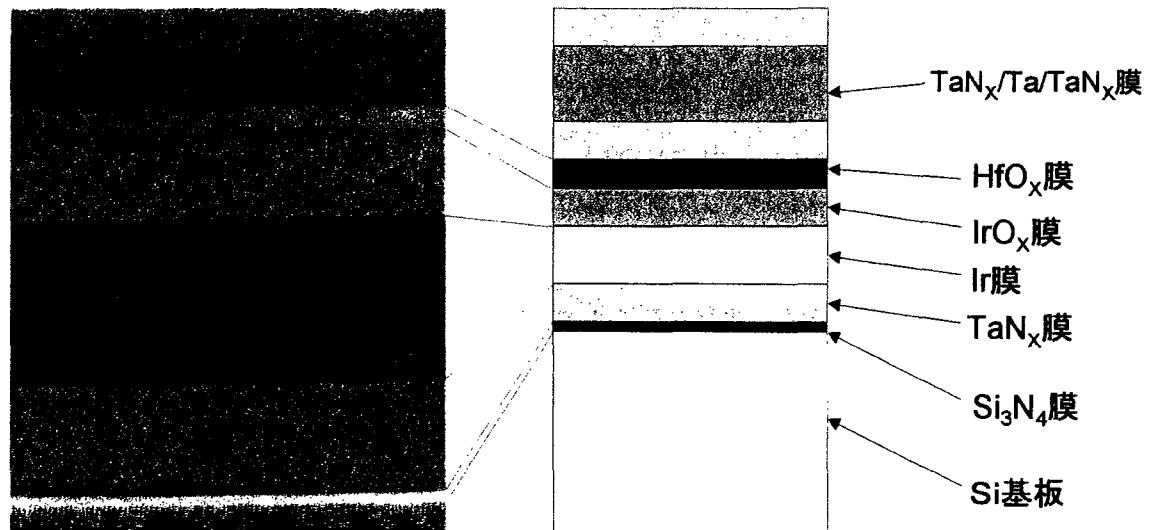


図1：本研究で検討・試作した新規構造・高誘電率MIS構造

# 論文審査結果の要旨

半導体集積回路技術の更なる進展のためには、より高い電流駆動能力を有するMISFETの実現を目指したゲート絶縁膜容量の更なる向上が必要不可欠である。しかしながら、現状2nm程度にまで薄膜化の進んだSiO<sub>2</sub>ベースのゲート絶縁膜をさらに薄膜化した場合、ゲートリーク電流の増大による致命的な特性劣化が懸念される。そこで、より高い比誘電率を有する絶縁膜材料を用いた高誘電率絶縁膜MIS構造の早期実現が望まれている。しかしながら、現在世界中の多くの研究機関で研究が行われている高誘電率ゲート絶縁膜MISデバイスは、材料・構造・プロセスとともに様々な手法が試されている混沌とした状況を呈しており、決定打に欠けている。そのような中で著者は、理想的な高誘電率ゲート絶縁膜MISデバイスを実現する為に不可欠な材料・構造・プロセスを詳細に検討し、試作評価を行った。本論文は、これらの研究成果を取りまとめたもので、全文6章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、高誘電率絶縁膜MIS構造をトータル低温プロセスに基づいたプラズマプロセスにより実現可能であることを実証した。構造としてはTaO<sub>x</sub>・Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>積層構造を採用した。製膜手法としては、バッファSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜は高密度マイクロ波励起プラズマによる直接窒化で成長させ、TaO<sub>x</sub>層はTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ターゲットとKr/O<sub>2</sub>混合プラズマを用いた反応スパッタ法により製膜を行っている。詳細な評価により、更なる高品質化への障害となりうる材料選択及びデバイス構造が抱える問題を明らかにした。これは重要な成果である。

第3章では、第2章での結果を踏まえ、改善すべき項目に対し対策を施し、理想的な高誘電率絶縁膜MISデバイスの設計指針を明らかにし、必要な構造・材料の導出を行った。完全なる界面反応の抑制が優劣を決める鍵となる。検証の結果、TaN<sub>x</sub>/Ta/TaN<sub>x</sub>構造の界面反応抑制効果の高い高品質メタルゲート、絶縁性に優れる高誘電率HfO<sub>x</sub>層と、Siとの界面特性に優れるバッファSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層のスタック型構造、そして、全く新しく、高誘電率絶縁膜層と界面バッファ絶縁膜層の間にIrO<sub>x</sub>/Ir/TaN<sub>x</sub>で構成される中間ゲートを挿入したMIS構造こそが必要不可欠であることを明らかにした。特にHfO<sub>x</sub>膜の採用により、バリアハイドの低いアモルファスTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜では実現不可能な高絶縁性を確保した。これは極めて重要な成果である。

第4章では、第3章での検討の結果必要不可欠であることが明らかとなったHfO<sub>x</sub>膜に関し詳細な検証を行っている。Kr/O<sub>2</sub>を用いたRFスパッタ法により、微結晶性を有し高い比誘電率と絶縁性を同時に実現する高品質なHfO<sub>x</sub>膜の製膜に成功し、極めて重要な成果を得ている。

第5章では、第4章で実現したHfO<sub>x</sub>膜とバッファ膜のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜を用い、中間にIrO<sub>x</sub>/Ir/TaN<sub>x</sub>のゲートを挿入した新構造のMISダイオードの試作・評価を行った。その結果、従来報告されているMIS構造では実現不可能であった、界面反応による反応層の生成がもたらす特性の劣化が全く無く、良好な界面特性を有するMISデバイスの実現に成功した。これは高誘電率ゲート絶縁膜の新たな可能性を示す極めて重要な成果である。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、半導体デバイスの更なる進歩のために世界中が待ち望んでいる理想的な高誘電率ゲート絶縁膜の設計指針と必要となる材料・構造・プロセスを明らかにし、実際に試作・評価することによりその有効性を実証したものであり、半導体電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。