

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2012/014642 A1

PCT

(43) 国際公開日

2012年2月2日(02.02.2012)

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/336 (2006.01) H01L 29/78 (2006.01)
H01L 21/316 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/065430
- (22) 国際出願日: 2011年7月6日(06.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-168792 2010年7月28日(28.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森田 行則 (MORITA Yukinori) [JP/JP]; 〒3058569 茨城県つくば市小野川16-1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 右田 真司(MIGITA Shinji) [JP/JP]; 〒3058569 茨城県つくば市小野川16-1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 太田 裕之(OTA Hiroyuki) [JP/JP];

〒3058569 茨城県つくば市小野川16-1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

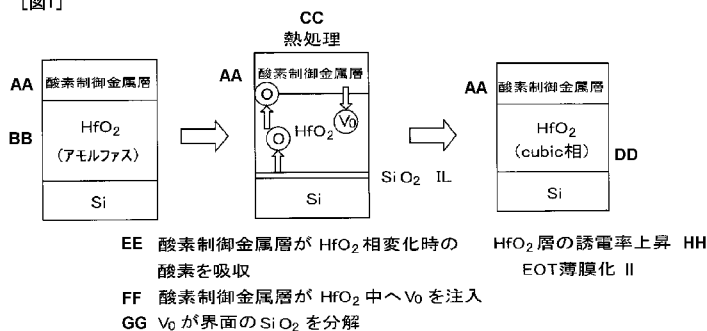
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GATE STACK FORMATION METHOD

(54) 発明の名称: ゲートスタック形成方法

[図1]



- AA OXYGEN CONTROL METAL LAYER
- BB AMORPHOUS
- CC HEAT TREATMENT
- DD CUBIC PHASE
- EE OXYGEN CONTROL METAL LAYER ABSORBS OXYGEN UPON THE CHANGE OF HfO₂ PHASE
- FF OXYGEN CONTROL METAL LAYER INJECTS V_O INTO HfO₂
- GG V_O DECOMPOSES SiO₂ AT INTERFACE
- HH DIELECTRIC CONSTANT IN HfO₂ IS INCREASED
- II THICKNESS OF EOT FILM IS REDUCED

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a higher-k gate stack which contains a HfO₂ layer as a gate insulating film, does not undergo the formation of an SiO₂ layer at the interface, and has an extremely small equivalent oxide film thickness. A gate stack formation method characterized by comprising forming a HfO₂ layer on a silicon substrate, inserting an oxygen control metal layer having an oxygen absorption effect between the HfO₂ layer and a gate electrode layer, thermally treating the resulting product to crystallize the HfO₂ layer and increase the dielectric constant and, at the same time, removing SiO₂ formed at the HfO₂/Si interface utilizing the released oxygen absorption upon the thermal treatment of HfO₂ and the effect of removal of oxygen from an HfO₂ lattice.

(57) 要約: 本発明は、HfO₂層をゲート絶縁膜とするゲートスタックにおいて、界面にSiO₂層が形成されない極薄の等価酸化膜厚を持った higher-k ゲートスタックを実現することを課題とする。シリコン基板上にHfO₂層を形成し、HfO₂層とゲート電極層の間に酸素吸収効果のある酸素制御金属層を挿入した上で熱処理を行い、HfO₂層を結晶化して誘電率を増大させると同時に、HfO₂熱処理時の放出酸素吸収及びHfO₂格子からの酸素除去効果を用いてHfO₂/Si界面に形成されるSiO₂を除去することを特徴とするゲートスタック形成方法。

明 細 書

発明の名称： ゲートスタック形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、ゲートスタック形成方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年の集積回路ではS i O₂にかわり、高誘電率(high-k)ゲート絶縁膜が使用されるようになった。これは、スケーリング則に従い電氣的な等価酸化膜厚は薄膜化しつつ、膜の誘電率を増大させることで、実際の膜厚を増加させ、直接トンネル電流を抑制する手法である。最初の世代のhigh-k材料としては、H f O₂(誘電率約13～20)が用いられた。

[0003] 微細化の進行に伴い、約0.5 nm以下という極薄の等価酸化膜厚が必要とされる技術世代において、ゲートスタック全体での等価酸化膜厚を薄膜化する手法はいくつか提案されている。

[0004] ひとつは、ある種の金属をドーブしたT i N、T a N等の合金をゲート電極とし、熱処理時にH f O₂とS i との界面に存在するS i O₂層を、ドーブした金属による酸素欠陥注入効果により還元分解し、H f O₂を直接S i 上に形成することで、低誘電率の界面S i O₂層による等価酸化膜厚の増加を抑制する手法である。(非特許文献1、2参照)

しかし、約0.5 nm以下の等価酸化膜厚を得るためには低誘電率の界面S i O₂層を完全に除去した上でも、誘電率13～20程度のhigh-k絶縁膜ですら直接トンネル電流が流れる領域までも薄膜化する必要が生じるため、この手法は充分なものではない。

[0005] 近年研究が進められているのが、従来のhigh-k材料よりも誘電率の高い絶縁層(higher-k材料、誘電率30以上)を用いる手法である。

higher-kゲート絶縁膜を形成する手法はすでに提案されている。図2にそのひとつを紹介する(特許文献1参照)。これはH f O₂膜上に保護膜を堆積した上で急速熱処理を行い、高誘電率の結晶相(cubic相)を優先的に生成する

というものである。

しかしこの手法では、 HfO_2 と Si との界面に、 HfO_2 が結晶化する際に放出された酸素によって SiO_2 層が形成され、ゲートスタック全体での等価酸化膜厚が増加してしまうという問題が存在し、極薄の等価酸化膜厚の実現は困難である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-306036号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：K.Choi et al., Tech.Dig VLSI Symp., 2009, pg.138.

非特許文献2：T.Ando et al., IEDM 09-423~426

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、 HfO_2 層をゲート絶縁膜とするゲートスタックにおいて、界面に SiO_2 層が形成されない極薄の等価酸化膜厚を持ったhigher-kゲートスタックを実現することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題は、以下のゲートスタック形成方法によって解決される。

(1) シリコン基板上に HfO_2 層及び酸素吸収効果のある酸素制御金属層を順に形成する工程と、 HfO_2 層が結晶化する温度で熱処理する工程とを含むゲートスタック形成方法。

(2) シリコン基板上に HfO_2 層を形成し、 HfO_2 層とゲート電極層の間に酸素吸収効果のある酸素制御金属層を挿入した上で熱処理を行い、 HfO_2 層を結晶化して誘電率を増大させると同時に、 HfO_2 熱処理時の放出酸素吸収及び HfO_2 格子からの酸素除去効果を用いて HfO_2/Si 界面に形成される SiO_2 を除去することを特徴とするゲートスタック形成方法。

(3) 上記酸素吸収効果のある酸素制御金属層は、 Ti 層であることを特徴

とする（１）又は（２）に記載のゲートスタック形成方法。

（４）上記ゲート電極層は、T i N電極層であることを特徴とする（２）又は（３）に記載のゲートスタック形成方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、H f O₂層上に酸素吸収効果のある酸素制御金属層を形成した上で急速加熱処理を行うことにより、界面のS i O₂層は形成されず、極薄の等価酸化膜厚を持ったhigher-kゲートスタックが実現できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明に係るゲートスタック形成方法を説明する図面

[図2]従来のゲートスタック形成方法を説明する図面

発明を実施するための形態

[0012] 本発明に係るゲートスタック形成方法について、図１を参照して詳細に説明する。

（１）S i 基板上にゲート絶縁膜となるアモルファスH f O₂層及び酸素吸収効果のある酸素制御金属層を形成する。（図１左図参照）

（２）急速加熱処理を行う。（図１中央図参照）

（３）この処理によりH f O₂層は結晶化し高誘電率化する。（図１右図参照）

（４）最後にゲート電極を形成しゲートスタックが完成する。

[0013] 酸素吸収効果のある酸素制御金属層の効果は、次のとおりである。（図１中央図参照）

（１）H f O₂熱処理時の放出酸素を直接吸収し、界面のS i O₂形成を抑制する。

（２）H f O₂格子から酸素を除去し酸素欠陥（V_o）を膜中に導入することで、界面のS i O₂を還元分解する。

これらの効果によりS i O₂界面層の形成を抑制する。

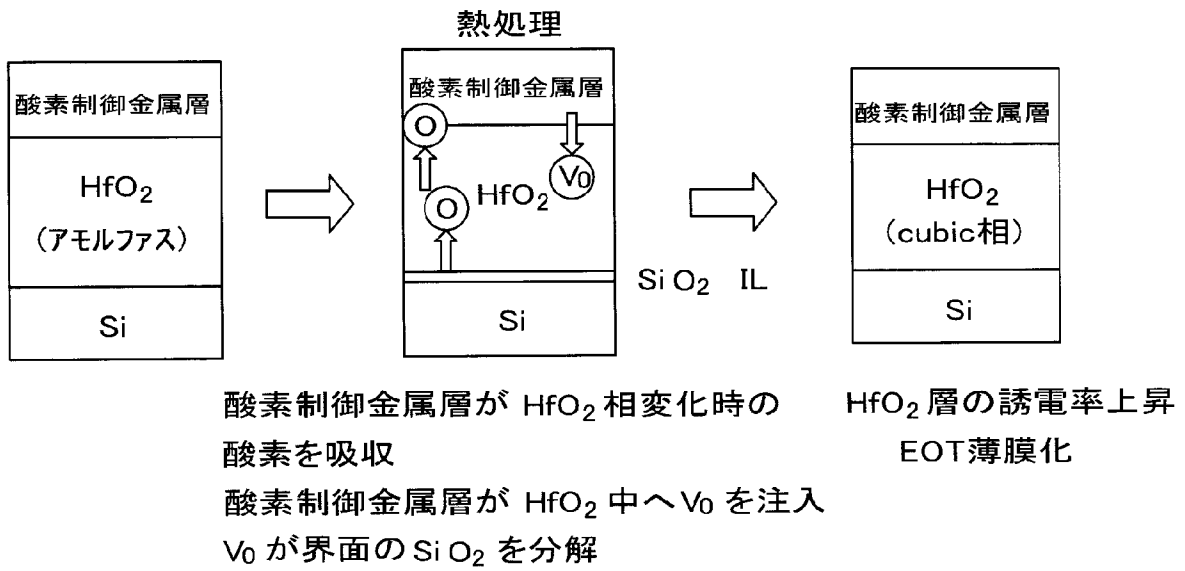
[0014] 本発明によれば、極薄の等価酸化膜厚を持ったhigher-kゲートスタックを実現できる。

試作では、酸素吸収効果のある金属層として5～7 nmの厚さのTi層とし、熱処理温度は600～1100℃とした。これによりHfO₂層の誘電率約46、HfO₂ゲートスタックとして、0.37 nmの等価酸化膜厚が得られた。

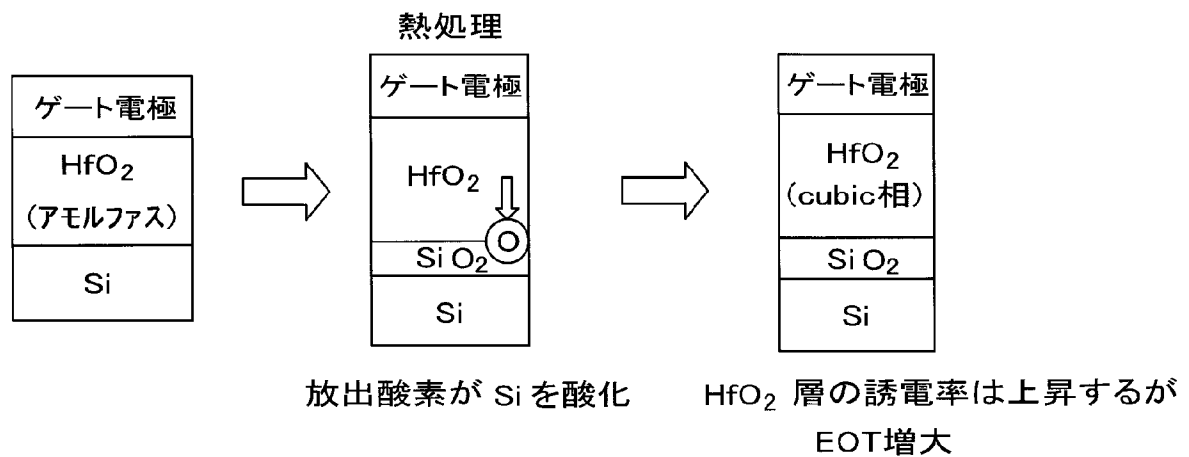
請求の範囲

- [請求項1] シリコン基板上にH f O₂層及び酸素吸収効果のある酸素制御金属層を順に形成する工程と、H f O₂層が結晶化する温度で熱処理する工程とを含むゲートスタック形成方法。
- [請求項2] シリコン基板上にH f O₂層を形成し、H f O₂層とゲート電極層の間に酸素吸収効果のある酸素制御金属層を挿入した上で熱処理を行い、H f O₂層を結晶化して誘電率を増大させると同時に、H f O₂熱処理時の放出酸素吸収及びH f O₂格子からの酸素除去効果を用いてH f O₂/S i 界面に形成されるS i O₂を除去することを特徴とするゲートスタック形成方法。
- [請求項3] 上記酸素吸収効果のある酸素制御金属層は、T i 層であることを特徴とする請求項1又は2に記載のゲートスタック形成方法。
- [請求項4] 上記ゲート電極層は、T i N電極層であることを特徴とする請求項2又は3に記載のゲートスタック形成方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/336(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i, H01L29/78(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/336, H01L21/316, H01L29/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-306036 A (Seiko Epson Corp.), 18 December 2008 (18.12.2008), paragraphs [0015] to [0019], [0047] to [0049] & US 2008/0303119 A1	1-4
Y	JP 2008-537359 A (International Business Machines Corp.), 11 September 2008 (11.09.2008), paragraphs [0013], [0062] to [0065] & US 2006/0237796 A1 & EP 1872407 A2 & WO 2006/115894 A2 & CN 101421839 A	1-4
Y	Hyoungsub Kim et al., Engineering chemically abrupt high-k metal oxide/silicon interfaces using an oxygen-gettering metal overlayer, Journal of Applied Physics, 2004.09.15, Vol.96, No.6, pp.3467-3472	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 August, 2011 (01.08.11)Date of mailing of the international search report
09 August, 2011 (09.08.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065430

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Changhwan Choi et al., Fabrication of TaN-gated Ultra-Thin MOSFETs (EOT<1.0nm) with HfO ₂ using a Novel Oxygen Scavenging Process for sub 65nm Application, 2005 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, 2005, pp.226-227	1-4
Y	Sungho Heo et al., Laser Annealing on Ti Electrode: Impact on Ti/HfO ₂ /SiO ₂ n-Type MOSFET, Electrochemical and Solid-State Letters, 2008, Vol.11, No.10, pp.H276-H279	1-4
A	JP 2000-260979 A (Toshiba Corp.), 22 September 2000 (22.09.2000), paragraphs [0125] to [0130]; fig. 55 to 57 & US 6326670 B1	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/336(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i, H01L29/78(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/336, H01L21/316, H01L29/78

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-306036 A (セイコーエプソン株式会社) 2008. 12. 18, 【0015】 - 【0019】, 【0047】 - 【0049】 & US 2008/0303119 A1	1-4
Y	JP 2008-537359 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 2008. 09. 11, 【0013】, 【0062】 - 【0065】 & US 2006/0237796 A1 & EP 1872407 A2 & WO 2006/115894 A2 & CN 101421839 A	1-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松嶋 秀忠

4 M

9 8 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	Hyoungsub Kim et al., Engineering chemically abrupt high-k metal oxide/silicon interfaces using an oxygen-gettering metal overlayer, Journal of Applied Physics, 2004. 09. 15, Vol. 96, No. 6, pp. 3467-3472	1-4
Y	Changhwan Choi et al., Fabrication of TaN-gated Ultra-Thin MOSFETs (EOT<1.0nm) with HfO ₂ using a Novel Oxygen Scavenging Process for sub 65nm Application, 2005 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, 2005, pp. 226-227	1-4
Y	Sungho Heo et al., Laser Annealing on Ti Electrode: Impact on Ti/HfO ₂ /SiO ₂ n-Type MOSFET, Electrochemical and Solid-State Letters, 2008, Vol. 11, No. 10, pp. H276-H279	1-4
A	JP 2000-260979 A (株式会社東芝) 2000. 09. 22, 【0125】 - 【0130】 , 図 55-57 & US 6326670 B1	1-4