

実験課題番号

2007B1813

実施課題名

TiN/HfO₂ ゲートスタック構造の高エネルギー X 線光電子分光分析

実験責任者所属機関および氏名

ソニー(株)マテリアル研究所 工藤喜弘

使用ビームライン

BL47XU

背景と研究目的：

MOSFET の微細化に伴って、従来からのゲート絶縁膜(SiO₂、SiON など)では、直接トンネル効果によるリーク電流が無視できないという問題が顕在化している。その解決のために、SiO₂ などよりも高い誘電率を有する、いわゆる high-k 絶縁膜の開発が鋭意進められている。pMOS においては、high-k 絶縁膜に HfO₂ を採用した場合、仕事関数の大きさなどの電気的特性上、TiN はゲートメタルとして適当な材料の一つである。

ゲート電気特性を左右する物理量のひとつであるバンドギャップは価電子帯の構造とも密接に関連し、価電子帯構造は X 線光電子分光法(XPS)で評価できる^{1,2)}。さらに、電気特性をより忠実に反映する物理特性を把握するには、できるだけデバイスに近い構造を有する状態での評価が望ましい。デバイスにおけるメタル厚は 10 nm 程度としているが、通常の実験室系 PES では光電子の脱出エネルギーが低く、HfO₂ からの信号を検出するのが困難である。そこで、今回、高エネルギー XPS(HX-PES)によって、メタル越しに HfO₂ からの信号を測定することにより、デバイスに近いスタック構造のまま価電子帯を評価し、かつ、メタル/界面近傍とそれより深い部分での相違を明らかにすることを目的として実験を行った。

実験：

試料は、Si(001)基板上に HfO₂ を 2.5 nm 厚で成膜し、ポストアニールを施した後で、TiN を厚さ 10 nm で成膜したものである。HX-PES 実験は SPring-8 BL47XU にて行った。入射光エネルギーは 8 keV とした。Au のフェルミ端で見積もられたエネルギー分解能は 280 meV 程度であった。試料表面からの光電子の脱出角は 87° と 30° の 2 条件で実験した。

なお、今回の実験条件では、試料回転軸が入射 X 線方向と直角の配置のため、脱出角 87°、30° で、入射 X 線の試料上での照射面積が大幅に狭くなったことから、光電子の捕集効率は 1/10 以下にまで低下した。

結果と考察：

測定された TiN/HfO₂ スタック構造の価電子帯スペクトルを Fig. 1 に示す。横軸の束縛エネルギーの原点 (E_F) は、TiN の価電子帯上端に起因する強度の落ち込みで規定した。17.5 eV と 19.2 eV 付近のダブルピークは、HfO₂ 中の Hf 4f_{7/2} と Hf 4f_{5/2} 内殻軌道からの光電子ピークである。

光電子脱出角度(TOA)30° に比べて 87° の場合のほうが、TiN 価電子帯強度(0~2 eV)に対する HfO₂ 価電子帯(7 eV 付近)や Hf4f ピークの強度の比率は高いが、これは TOA=30° のほうが相対的に表面感度が高くなり、より TiN に敏感になっているためと推測される。

脱出角度の違いに伴う振舞いの違いとしては、11 eV 付近のスペクトル形状がやや特徴的である。

TOA=87°では直線状に変化したが、TOA=30°では下に凸形状を示した。TOA=87°のほうがよりバルクに近い、かつSi基板との界面近傍層も含んだプロファイルとなっているから、11 eV付近のスペクトル形状の違いは、HfO₂/Si基板界面近傍層の電子状態を反映している可能性がある。

参考文献

- 1) S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, M. Niwa, K. Usuda, and N. Hirashita, J. Electron Spect. Rel. Phenom. **137-140** (2004) 141.
- 2) Q. Li, S. J. Wang, K. B. Li, A. C. H. Huan, J. W. Chai, J. S. Pan, and C. K. Ong, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 6155.

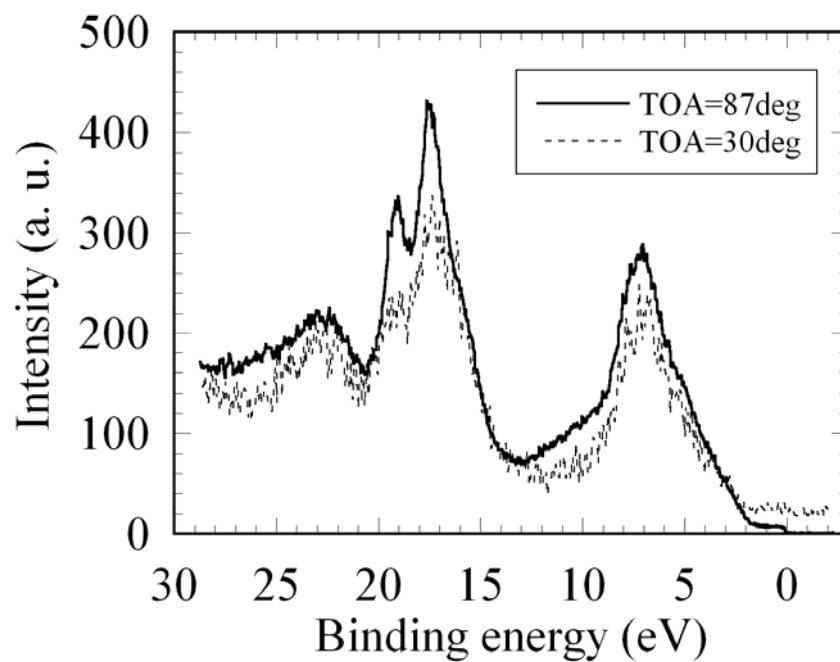


Fig. 1. 光電子脱出角(TOA)=87°と30°の2条件で測定されたTiN/HfO₂/Siスタック構造の価電子帯及びHf4f内殻HX-PESスペクトル。