

電圧印加ゲートスタック試料の硬 X 線光電子分光測定 The hard x-ray photoelectron spectroscopy measurement of gate stack structure under bias

高石理一郎, 吉木昌彦

Riichiro Takaishi, Masahiko Yoshiki

(株)東芝 研究開発センター

Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation

電圧印加状態のゲートスタック試料について情報を得るため、硬 X 線光電子分光装置内で試料に電圧を印加する手法を検討した。さらに検討した装置で実際に Mo/La-Al-O/SiO₂/Si ゲートスタック試料の測定を行い、電圧印加によって光電子スペクトルがシフトする様子を観測した。電圧印加に伴うバンドアライメントの変化を反映していると考えられる。

キーワード： 硬 X 線光電子分光法、HX-PES、半導体

背景と研究目的：

X 線光電子分光法(XPS)は比較的簡便な手法ながら非破壊に物質の化学状態を知ることができるため、分野を問わず広く用いられている。ゲートスタック試料においてもその活用は広く、プロセス毎による化学状態の評価のみならず、バンドアライメント測定あるいは絶縁膜中のトラップ準位の見積もりなどに適用されてきた。

しかしながら、ゲートスタック試料で取り上げられる問題の多くはデバイス動作時を前提として語られており、XPS 測定条件下とは乖離しているのが現状である。一般的な XPS 測定では試料全体をグラウンドに落として望み、また測定したスペクトルを解釈する際にもそれを前提にして行う。測定試料と分光器とのフェルミエネルギーが一致していないと、束縛エネルギーの解釈が困難になるためである。従って実際のデバイス動作時のバンドアライメント変化、あるいは界面近傍の固定電荷による影響を *in situ* で論じることは難しく、何らかの解決手段が必要となる。

この問題を解決する手段として考えられるのが、電気特性評価時と同様に外部電圧を印加した状態での XPS 測定である。実際に電圧を印加した XPS 測定から、界面準位のエネルギー分布を評価した例[1]や、バンドアライメントの変化を評価した例[2]が報告されている。しかしながら、そうした例は未だ少なく電圧印加と XPS 測定を両立させる方法も確立していない。また、過去の報告は実験室系の XPS を用いており、表面から深い位置での情報を得ることは難しかった。これは、例えばゲート電圧

印加に伴うバンドアライメント変化を追う場合、あるいは絶縁膜/基板界面での固定電荷・化学状態変化を論じたい場合には大きな問題となる。そこで表面から深い位置の情報を得ることができる硬 X 線光電子分光(HX-PES)をバイアス印加 XPS 測定へ適用することで、こうした問題の解決へと繋がると思われる。

本研究では、電圧印加と HX-PES 測定を組み合わせる手法の検討、及びゲートスタック試料 Mo / La-Al-O / SiO₂ / Si について電圧印加状態での HX-PES 測定を行い、バンドアライメントの変化を調査した。

実験：

電圧印加 HX-PES 測定を BL46XU で実施するに当たり、まず測定装置の検討を行った。本研究で考慮すべきは、試料に設定どおりの電圧が印加されること、及び HX-PES 測定に必要な高真空を維持することである。Fig. 1 に検討した結果の装置構成を示す。BL46XU で使用されている六面型の HX-PES ホルダーを改良し、さらに電流導入端子を二つ持つ ICF-114 フランジを作製したことによって試料の表面・裏面と装置外部の電圧源とを接続している。

試料裏面についてはホルダー上に直接試料を設置せず、Cu 蒸着を行ったカプトンシートの上に配置することでホルダーとの絶縁を図り、さらに Cu 蒸着面から配線を繋ぐことで試料裏面側と外部との接続を実現した。一方、試料表面からは試料の押さえを兼ねた Cu 製の金具を介して六面ホルダーに接続し、そこから接続を取ることにした。

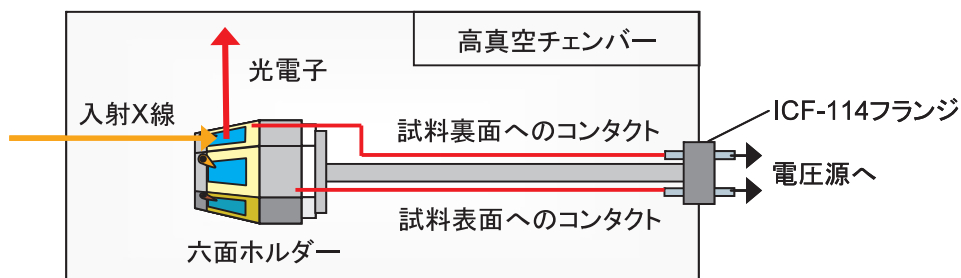


Fig. 1 電圧印加 HX-PES 装置概要

以上の様な測定装置において実際のゲートスタック試料 Mo (10 nm) / La-Al-O (1.5 nm, La / (La + Al) \approx 5 %) / SiO₂ (3 nm) / Si-sub. (p-type)について電圧印加状態での HX-PES 測定を行った。六面ホルダーの構造から光電子検出角は 10°である。試料裏面側は常に 0 V とし、表面側を 0.2 V 刻みで変化させてスペクトルを測定した。

結果および考察：

Fig. 2(a)に Mo 3d スペクトルの結果を示す。Mo は試料最表面の電極層であるため、表面側に印加した電圧とほぼ同じ値だけ光電子スペクトルもシフトすると予想される。これは試料と光電子アナライザーとの間に生じた電位差に応じて光電子が加速又は減速され、見かけの束縛エネルギーが変化する

ためである。実際、Fig. 2(a)に示すようにスペクトルは印加電圧分だけシフトしており、印加電圧とピークシフトとの差は0.02 eVの範囲内であった。これはHX-PESのエネルギー分解能から考えて、電圧印加装置の構成として十分測定に耐えうるものと言える。

Fig. 2(a)より求めたMo 3dのシフト量に基づいて他のスペクトルについて結合エネルギーの補正を行った。Fig. 2(b)にはエネルギー補正後のSi 1sスペクトルを示してある。電圧を正に印加するほど、Si 1sスペクトルは低結合エネルギー側にシフトしており、またSiO₂よりもSi基板の方がシフト量は大きいことが分かった。ゲートスタック試料への電圧印加に応じて、Si基板中のキャリア移動に伴うバンドバンドと、絶縁膜層への電界印加が引き起こされる。SiO₂とSi基板とでシフト量が異なるのはそうした現象を反映したものであると考えられ、現在、詳細な解析を進めている。

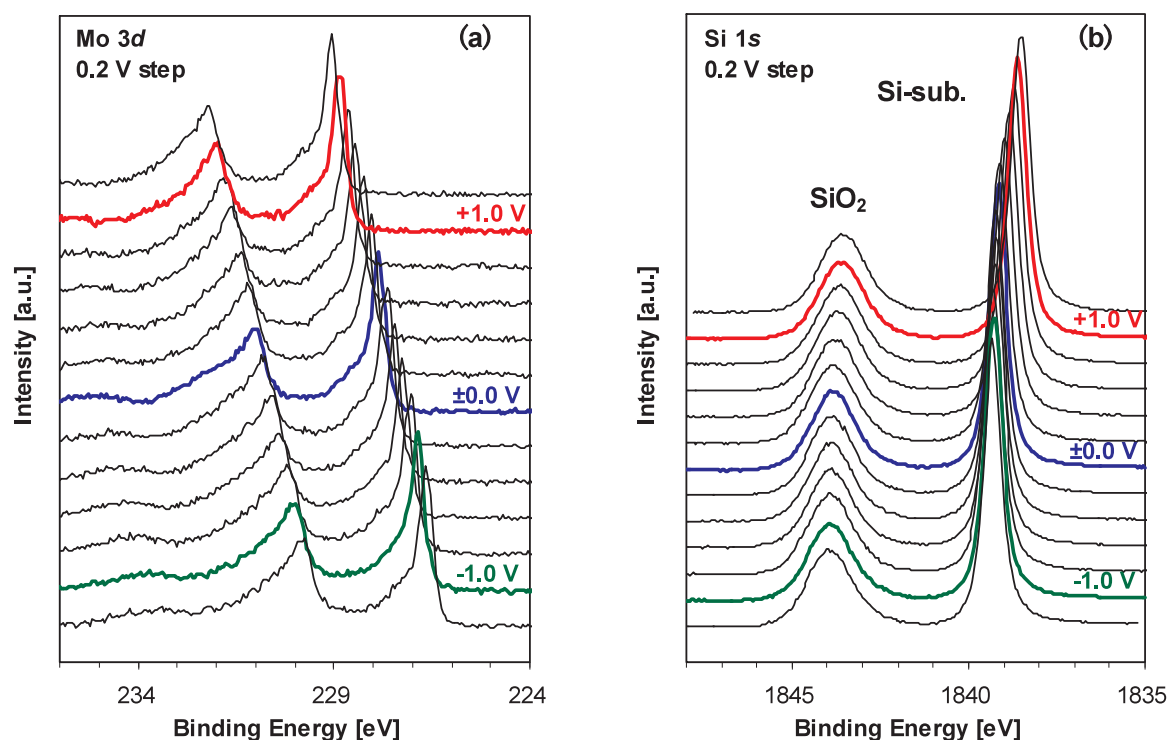


Fig.2 (a) 電圧印加に伴う Mo 3d スペクトルの変化。

(b) 結合エネルギーを補正した後の Si 1s スペクトル。

今後の課題：

光電子スペクトルのシフト量が、電気特性の結果から予想されるバンドアライメント変化に対して妥当であるか定量的考察を進めている。今後は電気特性との対応を精密化するために電圧印加機構の改良と試料の前処理法などを検討する。

参考文献：

- [1] T. Sakurai, E. A. de Vasconcelos, T. Katsube, Y. Nishioka, and H. Kobayashi, Appl. Phys. Lett. **78**,96 (2001).
- [2] 吉武道子、大毛利健治、知京豊裕、2008 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会 29a-H-10.