

**金属／Higher-k 材料／Si 基板における  
界面構造と電子状態の硬 X 線光電子分光法による評価  
Characterization of Metal / Higher-k Insulator/ Si Stacks by hard x-ray  
photoelectron spectroscopy**

小川 慎吾<sup>1</sup>, 山元 隆志<sup>1</sup>, 藤田 学<sup>1</sup>, 喜多 浩之<sup>2</sup>  
Shingo Ogawa<sup>1</sup>, Takashi Yamamoto<sup>1</sup>, Manabu Fujita<sup>1</sup>, and Koji Kita<sup>2</sup>

<sup>1</sup>株式会社東レリサーチセンター,<sup>2</sup>東京大学  
<sup>1</sup>Toray Research Center Inc., <sup>2</sup>The University of Tokyo

ラボの X 線光電子分光 (XPS) よりも検出深さが深い硬 X 線光電子分光 (HAX-PES) により、10nm の金属膜成膜後のゲートスタック試料 (Au / HfO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> / Si など) について、金属膜越しに非破壊で電極、絶縁膜層などの元素の化学状態を調べた。各元素のピーク位置から、処理の有無、HfO<sub>2</sub> 膜への La ドープの有無などによる各層間のポテンシャル変化に着目した。SiO<sub>2</sub> 膜由来の Si1s ピーク位置には、Sample 3 < Sample 1, Sample 4 < Sample 2 の傾向が認められた。このことより、処理の有無や HfO<sub>2</sub> 膜に La を導入することで、SiO<sub>2</sub> 膜のポテンシャルが変化する可能性が示唆された。

キーワード： Higher-k, HAX-PES, HfLaOx

#### 背景と研究目的：

金属膜／高誘電率の La 添加の Hf 系ゲート絶縁膜／界面層／Si 基板からなるゲートスタック構造は、次世代半導体デバイスのキーマテリアルである。しかし、Hf 系絶縁膜と基板（界面層含む）界面での反応進行は絶縁膜の Si 酸化膜換算膜厚を設計値から外す要因となる。また、La 添加によって Hf 系絶縁膜ではしきい値電圧が変化するが、この現象は絶縁膜（上）下界面でのダイポールやハイブリダイゼーションが生じることが要因とされている。XPS は組成や化学状態に加え検出元素のポテンシャルを評価できる手法であるため、上で挙げた各界面の反応や電気的特性につながる現象を評価することに対して、非常に有効である。しかし、実験室レベルの装置では情報深さの観点から、ゲートスタック構造形成後、各界面の化学状態を非破壊で得ることは不可能である。そこで、ラボ XPS よりも検出深さが深い硬 X 線光電子分光法により、界面反応や界面ダイポールの評価を行い、上記現象を明らかにすることための実験を試みた。

#### 実験：

##### 1) 試料

- sample 1 : Au(10nm)/ HfO<sub>2</sub>(5nm)/ SiO<sub>2</sub>(5nm)/ Si、熱処理無し
- sample 2 : Au(10nm)/ HfO<sub>2</sub>(5nm)/ SiO<sub>2</sub>(5nm)/ Si、熱処理有り
- sample 3 : Au(10nm)/ HfLaOx(5nm)/ SiO<sub>2</sub>(5nm)/ Si、熱処理無し
- sample 4 : Au(10nm)/ HfLaOx(5nm)/ SiO<sub>2</sub>(5nm)/ Si、熱処理有り

##### 2) HAX-PES 測定条件

- 使用ビームライン：BL46XU
- 硬 X 線のエネルギー：7940eV
- 照射硬 X 線のサイズ：150×700 μm
- 光電子脱出角度：80° [試料法線方向（検出角度が最も深い）を 90° とする]

#### 結果および考察：

全試料の Si1s スペクトルを図 1 に、Hf3d<sub>5/2</sub> スペクトルを図 2 に示す。図 1 において、Si 基板成分のピーク位置(6101eV 付近)は試料間で揃っており、また別途測定した金の Au4f<sub>7/2</sub> ピーク位置も試料間で揃っているため、全試料とも金電極と Si 基板は接地されている状態であると考えられる。

この状態で、図1のSiO<sub>2</sub>成分のピーク位置(6096eV付近)、図2のHfO<sub>2</sub>(HfLaOx)成分のピーク位置(6278eV付近)に着目した。

[結果1]Hf3d<sub>5/2</sub>ピーク位置

Sample 1とSample 2を比較すると、Hf3d<sub>5/2</sub>ピーク位置に顕著な差は認められなかった。このことから、処理の前後でAu電極とHfO<sub>2</sub>膜の間にハイブリダイゼーションが起きていないと考えられる。Sample 1とSample 3を比較すると、Hf3d<sub>5/2</sub>ピーク位置には、Sample 1 < Sample 3の傾向が認められた。この結果は、La添加によりHfO<sub>2</sub>のHfがLaと一部置き換わることで-Hf-O-Hf結合から-Hf-O-La結合への変化(ランタネート化)が起こり、HfとLaの電気陰性度の違い(Hfは1.3, Laは1.1)からHfに対する第2近接効果による電荷移動のため、高運動(低結合)エネルギーへのシフトが起きたと解釈できる

[結果2]Si1s(SiO<sub>2</sub>)ピーク位置

SiO<sub>2</sub>成分のピーク位置には、Sample 3 < Sample 1, Sample 4 < Sample 2の傾向が認められた。これらのピーク位置の物理的意味合いについては、現状では掴みきれていないが、今後、La濃度を変えた場合の測定などを実施することで明らかにすることが出来ると考えられる。

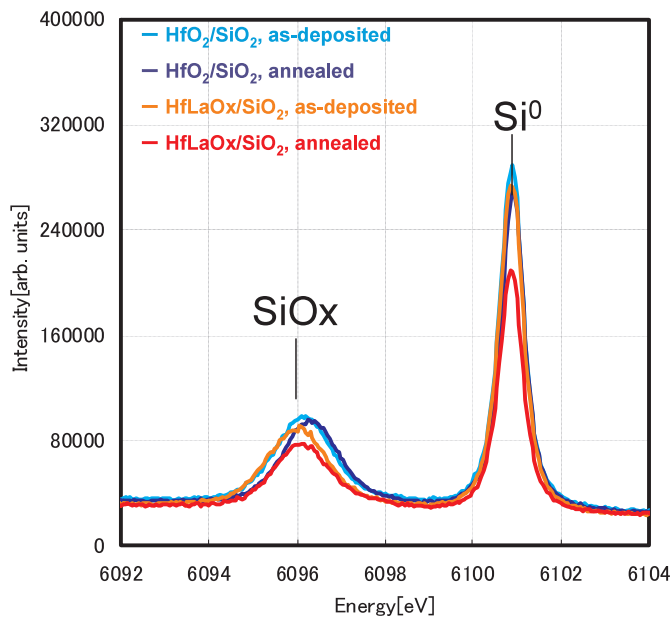


図1. Si1s 重ね合わせ

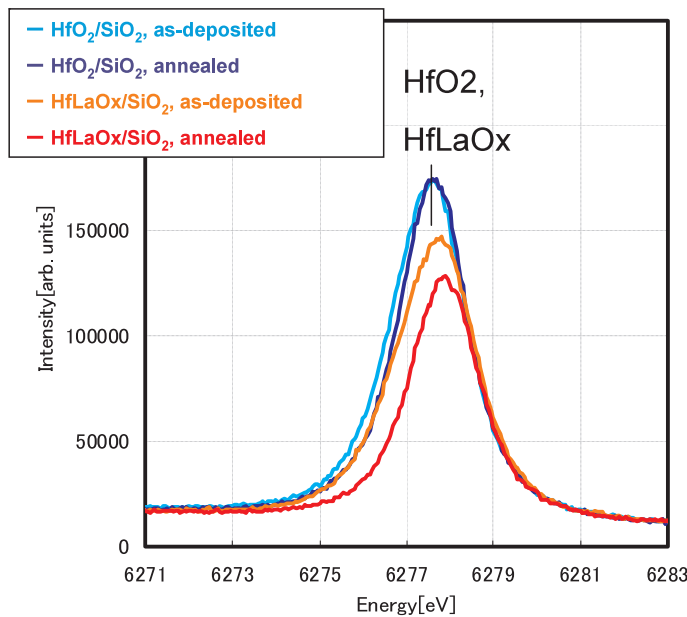


図2. Hf3d<sub>5/2</sub> 重ね合わせ