

金属/High-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>a</sup>, 山元 隆志<sup>a</sup>, 藤田 学<sup>a</sup>, 安居 麻美<sup>a</sup>, 喜多 浩之<sup>b</sup>  
Shingo Ogawa<sup>a</sup>, Takashi Yamamoto<sup>a</sup>, Manabu Fujita<sup>a</sup>, Asami Yasui<sup>a</sup>, Koji Kita<sup>b</sup>

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

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 (HAXPES) 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。基板に p 型を用いた場合、HfO<sub>2</sub> 膜と HfLaOx 膜の比較では、これまで評価して得られた傾向を再現しており、HfO<sub>2</sub> 膜に La を添加することで、SiO<sub>2</sub> 膜由来のピークは高結合エネルギー側にシフトし、HfLaOx 膜由来のピークは低結合エネルギー側にシフトした。このことは、HfO<sub>2</sub> に La を添加することによる HfLaOx/SiO<sub>2</sub> 界面のポテンシャルオフセットの効果であると考えられる。一方、n-Si の場合は、HfO<sub>2</sub> 膜と HfLaOx 膜で顕著な違いは認められなかった。これらの結果から、電極とチャネルを電氣的に接続することにより大きなバンド曲がりが生じる試料系の場合は、ポテンシャルオフセットによるピークシフトは検出されない可能性がある。今後の HAXPES 実験における、材料選定のための重要な知見を得たと考えられる。

キーワード： High-k、HAXPES、HfLaOx、dipole

#### 背景と研究目的：

LSI-MOSFET のさらなる高性能化のため、高い誘電率 (High-k) を有する Hf 系絶縁膜の実用化が進められている。現在、High-k 膜の研究において、Hf 系絶縁膜 (HfO<sub>2</sub>, HfSiOx など) に La や Al 等の他元素を添加して、しきい値電圧を制御する CMOS プロセスの研究が行われているが、これらのしきい値電圧シフトの要因の一部は、High-k 絶縁膜/SiO<sub>2</sub> 膜界面での電氣的なダイポールが形成されることであると報告されている[1]。High-k 絶縁膜/SiO<sub>2</sub> 膜界面にダイポールが形成されていれば、界面においてポテンシャルオフセットが生じるはずであり、ポテンシャルオフセットの変化は各元素の化学ポテンシャルを評価できる XPS で検出できる可能性がある。

本研究は、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 (HAXPES) により[2]、10nm の金属膜成膜後のゲートスタック試料 (Au / HfO<sub>2</sub> or HfLaOx / SiO<sub>2</sub> / Si など) について、金属膜越しに非破壊で電極、絶縁膜層の元素の化学結合状態 (ポテンシャル) を調べることが目的である。金を蒸着することで、MOSFET の基本構造形成後の試料を評価でき、かつ光電子分光の測定上の問題である絶縁膜の表面側の正帯電 (チャージアップ) を抑制することができる。金電極蒸着後の試料でも光電子分光分析が可能であることが HAXPES の優位性となる。

我々はこれまでに、HAXPES により、ゲートスタック試料 (Au / HfO<sub>2</sub> or HfLaOx / SiO<sub>2</sub> / Si など) について、HfO<sub>2</sub> 膜へのランタン添加によるポテンシャルオフセットの変化を検証してきた。その結果、HfO<sub>2</sub> 膜へのランタン添加により、HfLaOx/SiO<sub>2</sub> 界面に -/+ のダイポール (ポテンシャルオフセット) が形成されている可能性を一部示せたと考えている (課題番号：2009A1829)。しかし MOS 構造を形成した材料の場合、金属電極とチャネル半導体の間には、電氣的接続に起因する絶縁膜や半導体側のバンド曲がりの効果が現れるため、今後様々な材料の評価へと展開することを考えると、そのようなバンド曲がりの効果がポテンシャルオフセットの評価に影響を及ぼすかどうかを確認しておく必要がある。これまで、電極 (金) とチャネルの仕事関数差が比較的小さい p 型 Si 基板 (p-Si) を用いて試料を作製し評価を行ってきたが、本研究では、より大きなバンド曲がり形成されると考えられる n-Si をチャネルにした場合でもランタン添加によるポテンシャルオフセットの効果が認められるかを検証した。

## 実験：

### 試料

試料はp-Si基板もしくはn-Si基板上に熱酸化膜を5nm形成し、HfO<sub>2</sub>膜もしくはHfLaOx (La/[La+Hf] = 30%) 膜をスパッタリングにより成膜した。その後、金を10nm真空蒸着にて成膜した。各試料に対して、N<sub>2</sub>雰囲気中で600°Cの加熱アニールを行った。試料名は以下の通り Sample 1~Sample 4とする。

- Sample 1 : Au (10nm) / HfO<sub>2</sub> (5nm) / SiO<sub>2</sub> (5nm) / p-Si 基板
- Sample 2 : Au (10nm) / HfLaOx (5nm) / SiO<sub>2</sub> (5nm) / p-Si 基板
- Sample 3 : Au (10nm) / HfO<sub>2</sub> (5nm) / SiO<sub>2</sub> (5nm) / n-Si 基板
- Sample 4 : Au (10nm) / HfLaOx (5nm) / SiO<sub>2</sub> (5nm) / n-Si 基板

### 測定条件

HAXPES 実験は BL47XU にて、以下の実験条件で実施した。

入射 X 線のエネルギー : 7.9keV

検出角度 : 80°

パスエネルギー (分解能) : 200eV

エネルギーステップ : 0.05eV

### 結果および考察：

全試料の Au4f スペクトルを図1に示す。Au4f<sub>7/2</sub> ピーク位置は全試料とも揃っているため、試料表面が電氣的にアース接続されていることが確認できた。この状態で、絶縁膜と Si 基板のピークを比較した。

全試料の Hf3d<sub>5/2</sub> スペクトルを図2に示す。Hf3d<sub>5/2</sub> ピーク位置には、Sample 1 ≒ Sample 3 < Sample 2 ≒ Sample 4 の傾向が認められた。基板種 (Sample 1 と Sample 3、Sample 2 と Sample 4) で比較した場合、基板種が異なっても Hf3d<sub>5/2</sub> ピーク位置には顕著な違いが認められなかった。金電極と接している HfO<sub>2</sub> 膜もしくは HfLaOx 膜は、バンド曲がりの影響を受けないと考えられる。HfO<sub>2</sub> 膜と HfLaOx 膜で比較した場合、p-Si と n-Si ともにランタンを添加することにより、Hf3d<sub>5/2</sub> ピーク位置は高運動エネルギー側にシフトした。このことは、Hf-O-Hf 結合から Hf-O-La 結合が形成されたことによるケミカルシフトの寄与が含まれると考えられる。

次に、全試料の Si1s スペクトルを図3に示す。Si 基板ピーク (6100eV 付近) において、p-Si (Sample 1 と Sample 2) のピーク位置は n-Si のピーク位置より高運動エネルギー側であった。この傾向は、p-Si と n-Si のフェルミ準位を考慮すると妥当な結果であると判断される。SiO<sub>2</sub>成分 (6096eV 付近) のピーク位置には、Sample 2 ≒ Sample 3 ≒ Sample 4 ≒ Sample 1 の傾向が認められた。p-Si における HfO<sub>2</sub> 膜 (Sample 1) と HfLaOx 膜 (Sample 2) の比較では、これまで評価して得られた傾向を再現しており、ポテンシャルオフセットの違いが現れていると考えられる (課題番号 : 2009A1829)。一方、n-Si の場合は、HfO<sub>2</sub> 膜 (Sample 3) と HfLaOx 膜 (Sample 4) で顕著な違いは認められなかった。ここで、n-Si を基板に用いた場合、金との仕事関数差が p-Si より 1eV 程度大きい場合、電極側の金と基板を接地させると、絶縁膜内部に p-Si よりも大きなバンド曲がりが生じると考えられる。バンド曲がりとはバンド図において、n-Si 側を下げる方向である。HfO<sub>2</sub> 膜の系 (Sample 1 と Sample 3) で比較すると、Sample 1 より Sample 3 の方が SiO<sub>2</sub> 由来のピークが低運動エネルギー側に位置するのは、バンド曲がりの効果であると推測される。このようなバンド曲がりによるピークのシフトは、界面のポテンシャルオフセットによるシフトの方向と重複するため、ポテンシャルオフセットによるわずかなピークシフトは、バンド曲がりの寄与に埋もれて検出されなかった可能性がある。今回の結果から、今後の HAXPES 実験における、材料選定のための重要な知見を得たと考えられる。

### 参考文献：

[1] Y. Yamamoto, K. Kita, K. Kyuno and A. Toriumi, Jpn. J. Appl. Phys., **46**, 11, 7251 (2007).

[2] K. Kobayashi, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, **547**, 98 (2005).

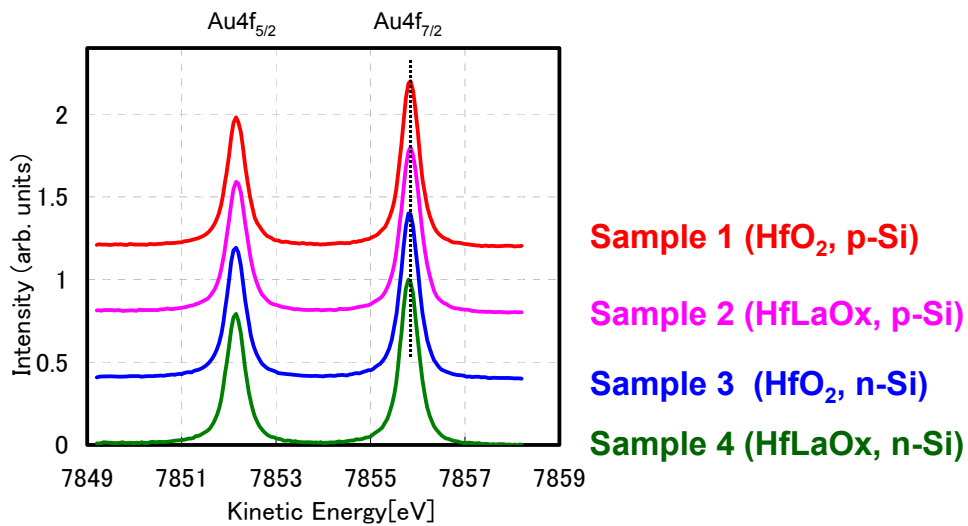


図1 Au4f重ね合わせ

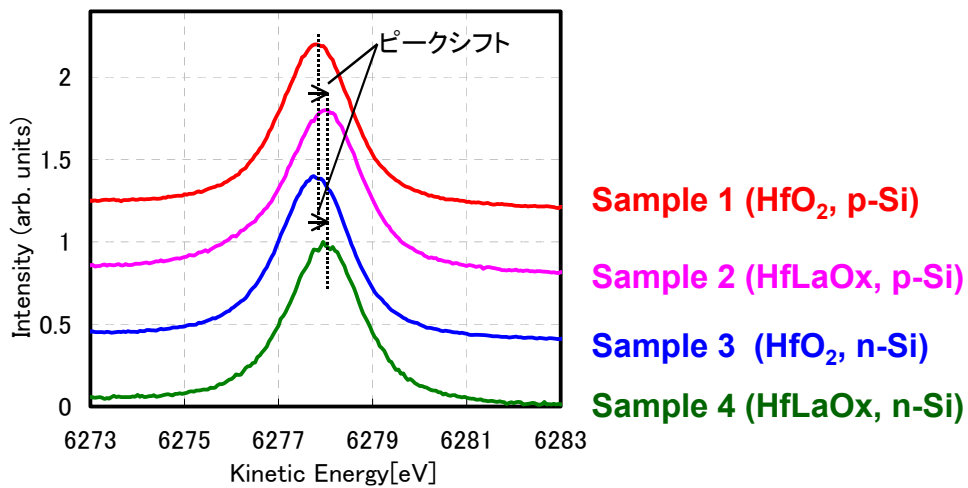


図2 Hf3d<sub>5/2</sub>重ね合わせ

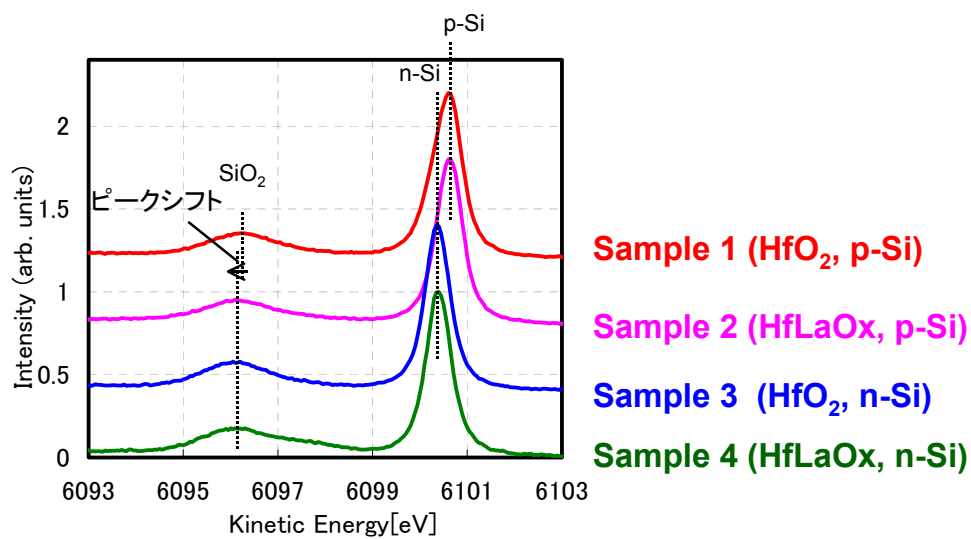


図3 Si1s重ね合わせ