

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^a, 山元 隆志^a, 藤田 学^a, 安居 麻美^a, 喜多 浩之^b
Shingo Ogawa^a, Takashi Yamamoto^a, Manabu Fujita^a, Asami Yasui^a and Koji Kita^b

^a株式会社東レリサーチセンター, ^b東京大学
^aToray Research Center Inc., ^bThe 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 (HAXPES) により、10nm の金属膜成膜後のゲートスタック試料 (Au / HfO₂ / SiO₂ / 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。HfO₂ 膜に La を添加することで、SiO₂ 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、HfO₂ 膜を基準とすると、HfLaOx 膜では HfLaOx/SiO₂ 界面に -/+ のダイポールが形成されることを分析結果として物理的に捉えた可能性がある。また、HfLaOx 膜厚や SiO₂ 膜厚を変えた場合でも、Hf3d_{5/2} ピーク位置に変化が認められなかったため、測定時のチャージアップや電極と基板をアース接続することによるバンド曲がりの効果は High-k 膜に顕著な影響を及ぼさないと推定された。従って、HfO₂ に La を添加することによるピークシフトは、HfLaOx/SiO₂ 界面のポテンシャルオフセットの効果であると検証された。

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 (HfO₂, HfSiOx など) に La や Al 等の他元素 (M) を添加して、しきい値電圧を制御する HfMOx 膜を用いた 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/SiO₂ 膜界面での電気的なダイポール形成によるものであると推定されている[1]。しかしながらダイポール形成の詳細なメカニズムについては現在も議論が尽きない[2]。

ここで、High-k 絶縁膜/SiO₂ 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 XPS などの光電子分光分析で得られるスペクトルに反映されるはずである。そのため、各元素のピーク位置を詳細に調べれば、ポテンシャルオフセットがどの元素の周りで起きているかを特定できる可能性がある。

本研究では、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、10nm の金属電極形成後のゲートスタック試料 (Au / HfO₂ or HfLaOx / SiO₂ / Si など) について、金属電極越しに非破壊で電極、絶縁膜層、Si 基板の各元素のピーク位置を調べ、High-k 膜/SiO₂ 膜界面のダイポール形成によるポテンシャルオフセットの変化の物理的な検証を目的とする。電極まで形成することで、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。金属電極蒸着後の試料でも、電極の下の絶縁膜や Si 基板の情報を得ることができることが HAXPES の優位性となる。

実験：

試料は p-Si 基板上に熱酸化膜を 2nm もしくは 5nm 形成し、HfO₂ 膜もしくは HfLaOx 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。試料名は以下の通り Sample 1~Sample 4 とする。

1) 試料名

- Sample 1 : Au (10nm) / HfO₂ (5nm) / SiO₂ (5nm) / p-Si
- Sample 2 : Au (10nm) / HfLaOx (5nm) / SiO₂ (5nm) / p-Si
- Sample 3 : Au (10nm) / HfLaOx (5nm) / SiO₂ (2nm) / p-Si
- Sample 4 : Au (10nm) / HfLaOx (2nm) / SiO₂ (2nm) / p-Si

2) HAXPES 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 :

Sample 1 と Sample 2 の Si1s, Hf3d_{5/2} スペクトルを図 1、図 2 にそれぞれ示す。図 1、図 2 の結果は 2009 年 A 期 (課題番号 : 2009A1829) に得られたものであるが、今回我々は、以下に示す詳細なデータ解析と今回の 2009 年 B 期 (課題番号 : 2009B1883) の追加実験により、実験結果と High-k/SiO₂ 界面のダイポールによるポテンシャルオフセットの変化を関連付けることができた可能性があるため、2009 年 A 期の結果と B 期の結果を併せて以下に報告する。

図 1 において、SiOx (SiO₂) 成分のピーク位置 (1844eV 付近) には、Sample 2 > Sample 1 の傾向が認められた。また、図 2 において、Hf-O (HfO₂, HfLaOx) 成分のピーク位置 (1662eV 付近) には、Sample 1 > Sample 2 の傾向が認められた。つまり、HfO₂ 膜に La を添加することで、SiO₂ 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する。

ここで、電気特性結果から、HfLaOx/SiO₂ 界面には -/+ のダイポールが形成されると報告されており [1]、この場合、SiO₂ 膜側のポテンシャルが下がる一方で、HfLaOx 膜側のポテンシャルは上がる必要がある。つまり、Si1s と Hf3d_{5/2} ピークで認められた傾向は、想定されたダイポールによるポテンシャルオフセットの方向と一致する。ただし Hf3d_{5/2} のピークシフトについては、La 添加により HfO₂ 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に、起きたシフトとも解釈できる。そのため、Hf3d_{5/2} ピークのシフトのみで HfLaOx/SiO₂ 界面のダイポール形成によるシフトとランタネート化によるシフトを区別することは難しいが、SiOx 成分のピーク位置の傾向は、ケミカルシフトでは説明できない。Sample 1 と Sample 2 の Si1s(SiOx) と Hf3d_{5/2} ピーク位置を表 1 に示す。表 1 において、Sample 1 (HfO₂) に対する Sample 2 (HfLaOx) の Si1s(SiOx) ピークと Hf3d_{5/2} ピークのシフト量を比べると、Si1s(SiOx) ピークのシフト量は約 0.1eV であるのに対し、Hf3d_{5/2} ピークのシフト量は約 -0.2eV であり Hf3d_{5/2} ピークの方がシフト量は大きい。ダイポールによるピークシフトであれば、両者が反対側に等しくシフトするはずである。Hf3d_{5/2} ピークのシフト量が Si1s(SiOx) より大きいのは、ダイポールによるポテンシャルシフトだけでなくランタネート化によるシフトも含まれるためであると考えられる。

従って、これらの結果は、HfO₂ 膜に La を添加することで、SiO₂ 膜の電氣的ポテンシャルが下がったこと、つまり HfO₂ 膜を基準とすると、HfLaOx 膜では HfLaOx/SiO₂ 界面に -/+ のダイポールが形成されたことを分析結果として物理的に捉えた可能性がある。

しかし一方で、金と p-Si 基板のフェルミ準位は一致し、両者の間には、金と p-Si 基板の仕事関数差 (Au : 5.1eV, p-Si : 4.9eV として、0.2eV 程度) に相当する電位差が生じる。その結果、絶縁膜と p-Si 基板には、バンドの曲がりが生じると考えられる。そのため、上記の結果に、バンド曲がりの効果が含まれるのかを検証する必要がある。また、絶縁膜の物理膜厚が、合計で 10nm と厚いため、導電性がある基板と電極に挟まれているが、光電子放出過程での絶縁膜の正帯電 (チャージアップ) の影響も検証する必要がある。そこで、追加実験として、High-k 膜及び SiO₂ 膜の膜厚を変えた場合の効果を調べた。

上記の Sample 2 [HfLaOx(5nm)/SiO₂(5nm)] に対し、SiO₂ 膜のみが薄い Sample 3 [HfLaOx(5nm)/SiO₂(2nm)] と、HfLaOx 膜、SiO₂ 膜ともに薄くした Sample 4 [HfLaOx(2nm)/SiO₂(2nm)] を用意し HAXPES 測定を実施した。絶縁膜中に大きなバンド曲がり

が生じているならば、SiO₂膜を約半分の厚さにすることで、バンド曲がり量が大きく変化し、その効果がスペクトルに現れると考えられる。また、チャージアップは、絶縁膜厚（特に High-k 膜）を薄くすることで抑制できると考えられる。

Sample 2, 3, 4 の Hf3d_{5/2} スペクトルを図 3 に示す。図 3 より、Hf3d_{5/2} ピーク位置は、HfLaOx 膜厚、SiO₂ 膜厚に依存しないことがわかる（金電極由来の Au4f_{7/2} ピーク、Si 基板由来の Si1s(Si⁰) ピーク位置が揃っていることを確認している）。このことから、HfLaOx 膜の化学状態が深さ方向に均一であると仮定すると、測定時のチャージアップや電極と基板をアース接続することによるバンド曲がりの効果は High-k 膜に顕著な影響を及ぼさないと考えられる。従って、HfO₂ に La を添加することによるピークシフト（Sample 1 と Sample 2 間のピークシフト）は、HfLaOx/SiO₂ 界面のポテンシャルオフセットの効果であると検証された。

参考文献：

- [1] Y. Yamamoto, K. Kita, K. Hyuno and A. Toriumi, Jpn. J. Appl. Phys., 46, 11, 7251 (2007).
- [2] H. Arimura, R. Haight, S. L. Brown, A. Kellock, A. Callegari, M. Copel, H. Watanabe, V. Narayanan and T. Ando, Appl. Phys. Lett. 96, 132902 (2010).

表 1. Si1s(SiOx), Hf3d5/2 ピーク位置 (eV)

Samples	Si1s(SiOx)	Hf3d _{5/2}
Sample 1 (HfO ₂)	1843.9	1662.5
Sample 2 (HfLaOx)	1844.0	1662.3

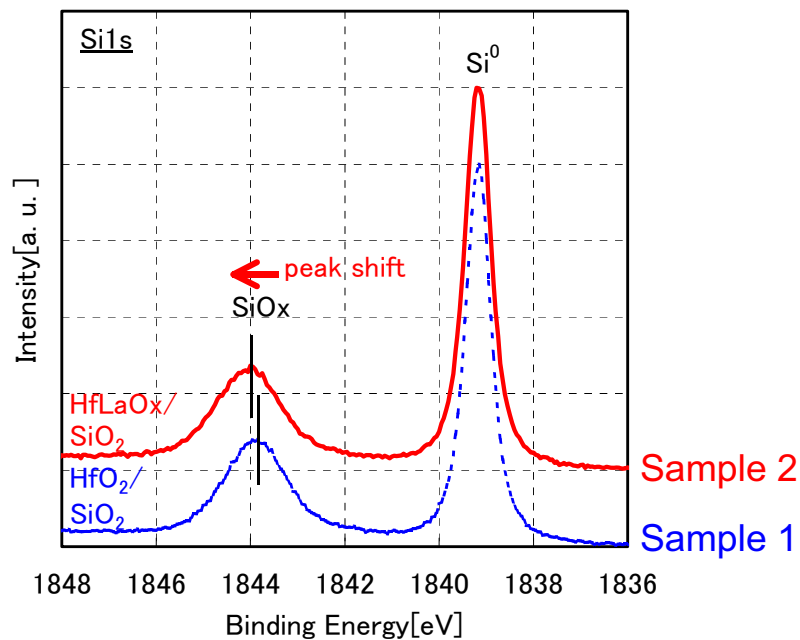


図 1. Si1s 重ね合わせ

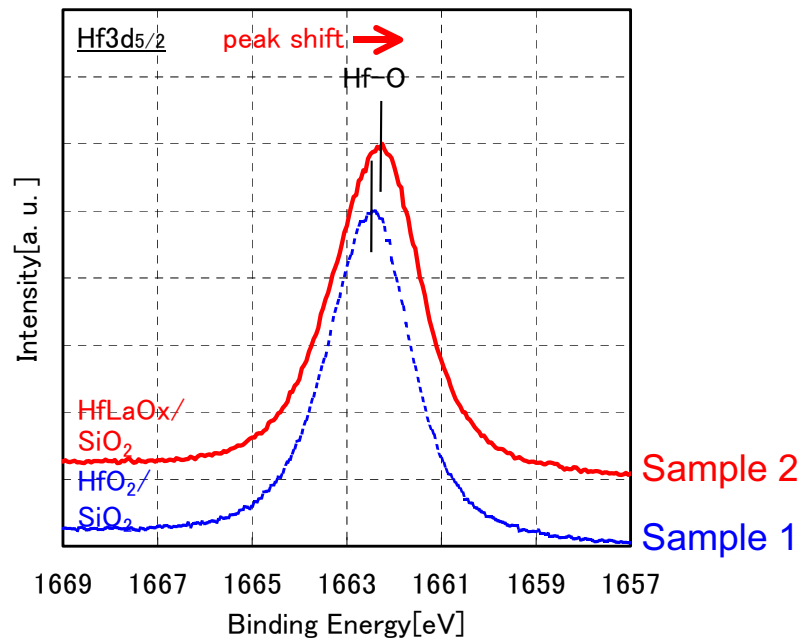


図 2. Hf3d_{5/2} 重ね合わせ

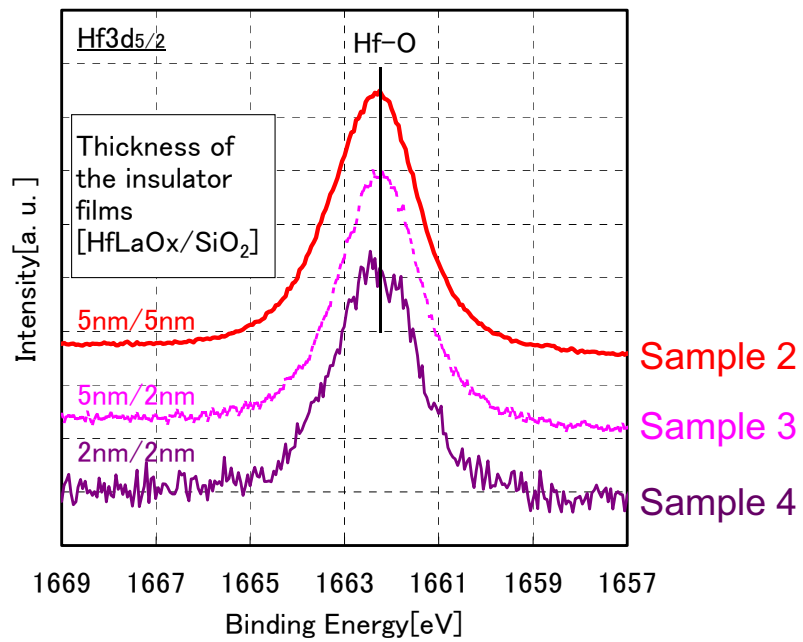


図 3. Hf3d_{5/2} 重ね合わせ