

電圧印加ゲートスタック試料の硬 X 線光電子分光測定 (2)
**The hard x-ray photoelectron spectroscopy measurement
of gate stack structure under bias (2)**

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、Mo / 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変化する様子を観測した。電圧印加に伴う絶縁膜にかかる電界の大きさと光電子ピークの変化が対応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 測定の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。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。もしこの問題を解決できれば、デバイス動作時特有の問題を電子状態の観点から直接的に議論できる可能性があり、そのメカニズム解明や克服法を検討する上で極めて有益な情報となる[1,2]。

筆者らは 2009A 期の SPring-8 重点産業利用課題[3]において硬 X 線光電子分光(HX-PES)と電圧印加とを組み合わせた機構を検討し、実際に測定を行った。しかしながら、試料と電圧印加装置とのコンタクトが不十分である可能性が示唆されたために改善を行う必要があった。

本研究では、コンタクトを改善した上で、最も標準的な絶縁膜である SiO₂ 膜の系についてバイアス印加 HX-PES 測定を進めた。

実験：

測定装置の詳細は過去の報告にて記載している[3]。

試料の構造は Mo (10 nm) / SiO₂ (~5 nm) / Si-sub. という最も標準的な、Si 熱酸化膜を絶縁層に持つものを用いた。Si-sub. は p-type、不純物濃度は約 10¹⁵ /cm³ であり、ゲート電圧-0.3 V 付近にフラットバンド電圧を持つ。試料表面側を終始グラウンドにし、裏面側の電圧を 0.2 V step で変化させて光電子スペクトルの測定を行った。Mo 層、SiO₂ 層、Si-sub. 層の各層に対して、Mo 3*p*, Si 1*s* スペクトルを測定している。

結果および考察：

Fig. 1 に光電子スペクトルの結果を示す。Mo 3*p* は印加電圧に対してほとんどシフトしないが、正バイアスの大きい領域では高束縛エネルギー側にシフトする。本来、試料表面をグラウンドに落としているのでピークシフトは全く無いはずであるが、電圧印加装置内での電圧降下がゼロではないためにシフトしている可能性がある。電圧印加装置が持つ抵抗とスタック試料の抵抗との比が印加電圧によって変化すれば、起こりうる現象と考えられる。

一方、SiO₂ 及び Si-sub. の Si 1*s* ピークは明瞭にシフトしており、そのシフト量は SiO₂ と Si-sub. で異なる結果となった。Si-sub. のシフト量よりも SiO₂ のシフト量は小さい値となっている。Si-sub. のピークは印加電圧とほぼ同じ値だけシフトしており、バンドバンドの大きさが印加電圧によらないように見える。ただし、この結果は試料裏面に意図した通りの電圧が印加されていることを表していると考えられ、コンタクトの改善が図られていることが分かる。

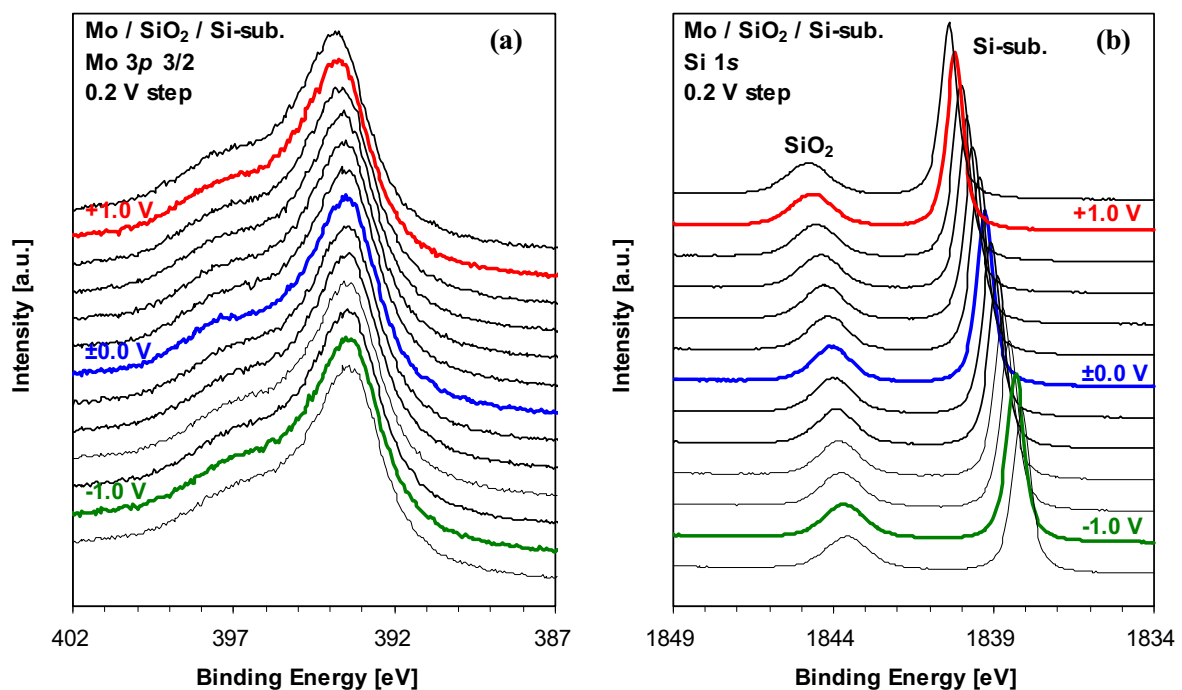


Fig. 1 印加電圧に対する光電子スペクトル変化。(a) Mo 3*p* 3/2。(b) Si 1*s*。

Fig. 1 に示す光電子スペクトルからピークの相対シフト量、及び半値幅の変化を抽出した結果を Fig. 2 に示す。ピークシフトの値は高束縛エネルギー側を正として示した。シフト量及び半値幅の値は、ピークフィッティングにより求めた。各スペクトルのバックグラウンドを Shirley 法によって差し引き、Voigt 関数でフィッティングしている。Fig. 2 から得られる特徴を列挙すると次のようになる。

- 1) Si-sub. は印加電圧とほぼ同じ値だけエネルギーシフトする。
- 2) Mo は印加電圧によらず、あまりエネルギーシフトしないが正バイアス側でその傾向から外れる。
- 3) 絶縁膜のシフト量は Mo より大きく、Si-sub. より小さい。
- 4) Si-sub. の半値幅は印加電圧に対してほとんど変化しない。一方で SiO₂ 層の半値幅は印加電圧ゼロを基準に対称な変化を示す。

これらの特徴から、Si-sub. では印加した電圧分だけバンドが平行シフトしており、電界は絶縁膜に全て印加されている描像が考えられる。印加電圧分だけ SiO₂ 層のバンドが傾くため、光電子スペクトルはエネルギーシフトし、同時に半値幅が大きくなっているのだろう。

本来ならば印加電圧に応じた Si-sub. のバンドバンドが観測できるはずであり、今回の結果はそれに反するものとなった。Si-sub. のバンドが平行シフトする理由としては(1) 照射した X 線あるいは発生した二次電子によって SiO₂ / Si-sub. 界面付近の価電子が励起され、印加電圧によらず E_F が固定されている、(2) 照射した X 線あるいは発生した二次電子によって SiO₂ / Si-sub. 界面がダメージを受けてトラップ準位が生成し、Si-sub. のバンドがピンされてしまっている等が考えられるが、まだ明らかではない。

本研究の結果から、デバイス動作時のバンドアライメントを直接的に求めることは困難である。しかしながら、例えば絶縁膜が多層のスタック試料において同様の実験をすることにより、各絶縁膜への電圧分配を求めることができると考えられる。

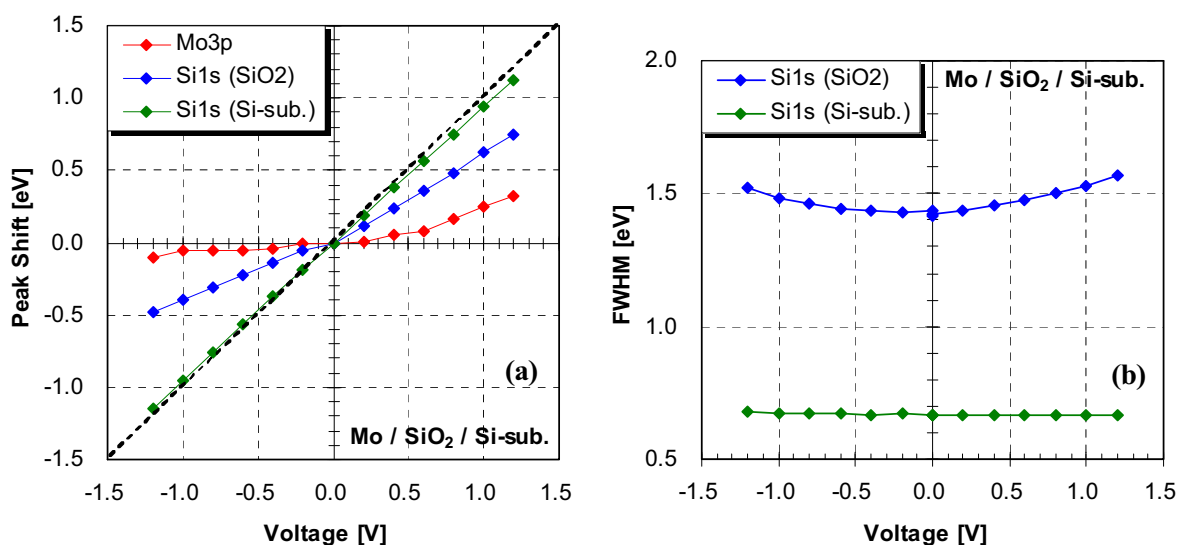


Fig. 2 バイアス印加に伴う各光電子スペクトルの相対エネルギーシフト(a)、及び半値幅変化(b)。

今後の課題：

今後は、バイアス印加と光電子分光との組み合わせで生じる現象をより詳細に明らかにするとともに、他のスタック試料へと適用して検討を進める必要がある。

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.
- [3] 高石理一郎、吉木昌彦、SPring-8 重点産業利用課題 2009A1801.