

# 高輝度放射光を用いた次世代 high-*k* ゲート絶縁膜の電子状態解析

尾嶋正治 東京大学大学院工学系研究科 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1  
 豊田智史 東京大学大学院工学系研究科 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1

**要旨** 次世代 LSI 用 high-*k* ゲート絶縁膜/Si 界面の電子構造（化学結合状態とバンドオフセット）を放射光光電子分光および X 線吸収分光によって高精度で解析した。加熱プロセスによるゲート電極/絶縁膜/Si 界面反応について詳細な解析を行い、その反応メカニズムを熱力学的に考察した。さらに、価電子帯と伝導帯の電子構造から極薄膜の結晶化過程を議論出来ることを初めて見出した。また、バンドオフセットを正確に決定する手法の提案を行い、実験的に決定した値を理論計算結果と比較した。

## 1. はじめに

LSI の集積度は 3 年で 4 倍という Moore の法則を上回る速度で向上しており、今や黄（ファン：サムスン社）の法則といわれる 1 年で 2 倍という急ピッチで進んでいる。この高集積化は極限微細加工技術を駆使してかろうじて実現されている。現在 hp65（ハーフピッチ 65 nm の最小加工寸法）世代の LSI が実用化されつつあり、hp45, hp32 世代に向けた研究開発競争がしのぎを削っている。1/K 倍のチャンネル長を持つ微細 MOSFET を実現するには、スケールダウン則に従ってゲート絶縁膜の膜厚を 1/K に、接合深さを 1/K に、また不純物量を K 倍にする必要があり、hp45, hp32 世代では SiO<sub>2</sub> 膜厚が 0.9 nm, 0.7 nm になってしまう。ここでは量子力学的トンネル効果によるゲートリークが大きな問題になる (Fig. 1)<sup>1)</sup>。そこで、現在 Si 酸化膜の誘電率 ( $k=3.9$ ) より大きな誘電率を持つ HfO<sub>2</sub> やそのシリケート (HfSiO<sub>x</sub>)、アルミネート (HfAlO<sub>x</sub>) が注目されている。High-*k* (高誘電率) 薄膜 (例えば  $k=20$ ) を用いると SiO<sub>2</sub> 膜厚が 0.9 nm のキャパシタンスと同じ容量を  $0.9 \times 20 / 3.9 = 4.6$  nm の物理膜厚で実現できることになり、トンネル効果によるゲートリークという問題が解決する。この SiO<sub>2</sub> 換算膜厚 (ここでは 0.9 nm) のことを EOT (equivalent oxide thickness) とよぶ。しかし、これらの材料を実際のデバイスとして用いるためには、1.熱力学的に不安定であるためプロセス上の制約がある、2.基本的な物性値であるバンドギャップ  $E_g$  や Si とのバンドオフセット (不連続性:  $\Delta E_v, \Delta E_c$ ) が正確に求まっていない、という問題を解決する必要がある。特に、熱力学的不安定性は、MOSFET 作製に不可避の加熱プロセス (ゲート絶縁膜の上に形成するゲート電極として使わ

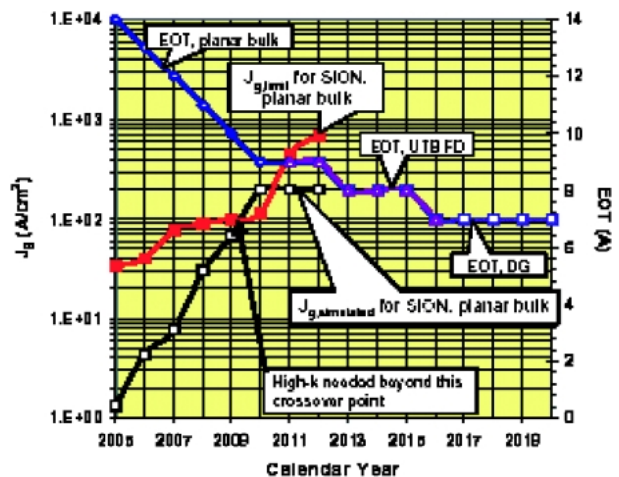


Fig. 1 ゲートリーク電流と SiO<sub>2</sub> 換算膜厚 (EOT)

れているポリシリコンを金属化するために n 型, p 型不純物をイオン注入した後で活性化を行う際に急速アニール工程時に界面化学反応や結晶化を起こすということを意味しており、界面反応過程を解明・抑制することが重要な課題となっている。

そこで我々は高輝度放射光の特徴を生かして、次世代 LSI 用 high-*k* ゲート絶縁膜の化学結合状態、結晶化状態、バンドオフセットを正確に評価する手法を開発した。具体的には、アンジュレータ光源からの高輝度な放射光を用いた光電子分光によって内殻準位と価電子帯を高分解能に測定し、また X 線吸収分光法でバンドギャップを決定する新しい手法を開発してきた。さらに、埋め込み界面の *in situ* 加熱 + 放射光角度分解光電子分光により、上部界面と下部界面を区別して界面反応を解析することに成功し

た。放射光は波長可変性、高輝度性などの優れた特徴を持っており、今や数 nm 厚さとなった high-*k* 絶縁膜について高分解能光電子分光や X 線吸収分光測定を行うのに最適な光源である<sup>2)</sup>。最近、SPring-8 で高分解能硬 X 線光電子分光を用いた high-*k* ゲート絶縁膜の解析が精力的に行われており、さらに深い界面の解析に大きな威力を發揮するものと期待されている。また、放射光光電子顕微鏡を用いた微小部の電子状態解析の研究も行われつつあり、20–30 nm の空間分解能解析に対してデバイス開発側から熱い期待が寄せられている。本解説では、我々のグループで進めてきた研究内容を中心にして、この分野の研究を紹介していきたい。

## 2. 高分解能光電子分光による high-*k* 絶縁膜の化学状態と結晶化解析

### 2.1 HfO<sub>2</sub> 薄膜の化学結合状態の解析：UHV 中加熱による変化

High-*k* 薄膜/Si 基板について、各種プロセス中熱的安定性がさまざまな手法で解析されている。放射光を用いた小角散乱や斜入射 X 線回折による微小部結晶化、シリケート化や窒化による結晶化抑制効果、熱処理雰囲気・温度によるシリサイド (Si 合金) 化現象、および雰囲気制御 (He ガス中加熱) によるシリサイド化抑制効果<sup>3)</sup>、赤外吸収分光によるシリケート化反応解析などである。

我々は、超高真空 (UHV) 中加熱によって HfO<sub>2</sub>/シリケート界面層/Si 基板がどのような界面反応、シリサイド化を起こすかを高感度高分解能光電子分光によって調べた。Fig. 2 に試料 A と試料 B の断面透過型顕微鏡 (TEM) 像を示す。試料 A の界面層はほぼ SiO<sub>2</sub> のシリケート層で 2.8 nm、HfO<sub>2</sub> 層は 1.6 nm で、合計の膜厚が 4.4 nm である<sup>4)</sup>。Fig. 3 に試料 A からの Hf 4*f* 光電子スペクトルを示す<sup>5)</sup>。HfO<sub>2</sub> 層からの成分と Hf-シリケート成分に分解できる。このピーク分離が妥当であることは HfO<sub>2</sub> 層を 7.0 nm とし、シリケート層を 0.5 nm とした試料からの Hf 4*f* スペクトルと比較すれば明白である。この試料の Si 2*p* 光電子スペクトルを測定したところ、Fig. 4 に示すように<sup>6)</sup>、as-grown (熱処理前) 試料において、酸化物のピーク強度は大きい。これは、界面層を薄くするために Hf 金属を

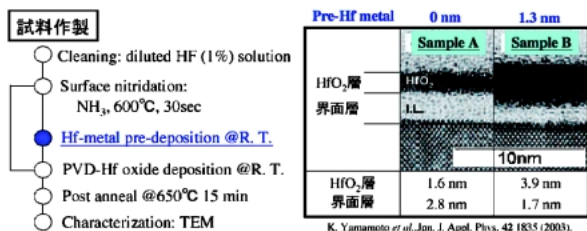


Fig. 2 HfO<sub>2</sub>/Hf-シリケート/Si 試料 A, B の作製方法と断面 TEM 像

Si 基板に薄く堆積させた参照試料の結果と比較するとよく判る。このことは界面層が Hf 金属前処理によって抑制されたことを示唆している。また、酸化物の化学シフトは約 4.0 eV であるのに対して、試料 B では約 3.0 eV と小さく Hf シリケートになっていることが分かった。

次に Hf 4*f* 光電子スペクトルのアニール温度依存性を調べた。Fig. 5 に示すように、as-grown の試料において、Hf 4*f* のピーク位置が 18.3 eV であるのに対して、試料 B では 17.4 eV と小さくなっていった。900°C 加熱後、14.6 eV 付近に Hf シリサイドのピークが出現し、シリサイド化が進行することが判った。この成分は検出角度を 60° に傾けて測定すると減少したことから、HfO<sub>2</sub>/Si 界面側に金属成分が形成されたことが判る。一方、試料 B では、900°C 加熱後このような金属成分は観測されなかった。この結果が

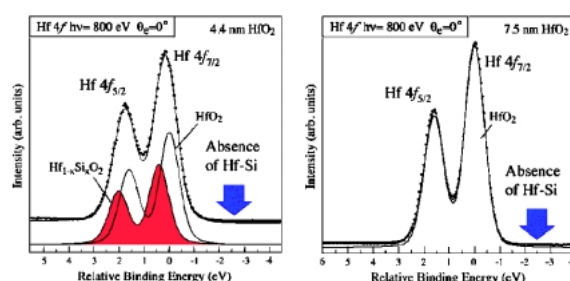


Fig. 3 HfO<sub>2</sub>/Hf-シリケート/Si 試料 A の Hf 4*f* 光電子スペクトル (a) と 7 nm HfO<sub>2</sub>/0.5 nm Hf-シリケート/Si 参照試料からの Hf 4*f* 光電子スペクトル (b)

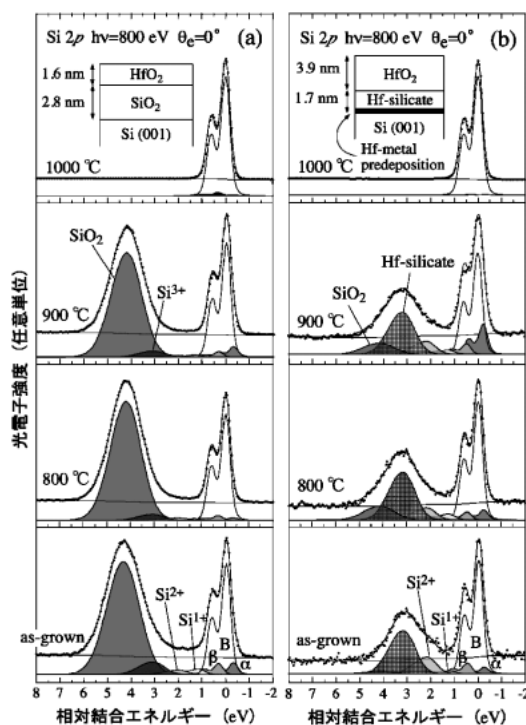


Fig. 4 加熱温度による HfO<sub>2</sub>/Si 系の Si 2*p* 光電子スペクトルの変化

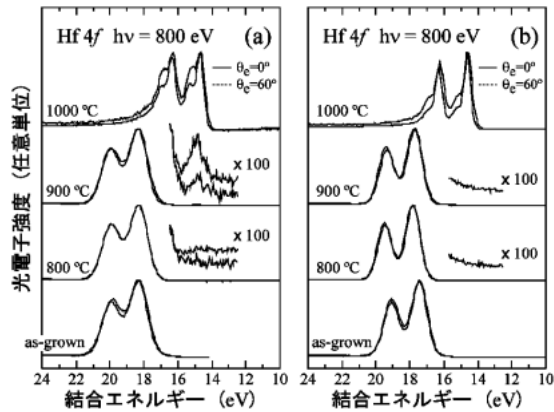


Fig. 5 加熱温度による HfO<sub>2</sub>/Si 系の Hf 4f 光電子スペクトルの変化

ら、Hf 金属前処理によってシリサイド化反応は抑制されることが判り、シリサイド化反応温度は界面層の厚さおよび組成に大きく依存することが明らかになった。

## 2.2 Poly-Si 電極/high-k 膜/Si 基板界面における加熱による化学状態変化

High-k ゲート絶縁膜上の電極材料として poly-Si 電極を使うメリットは、CMOS を構成する n-MOS と p-MOS に異なる不純物をイオン注入し、その添加量を調整することで仕事関数を自由に制御できることにある。ただし、poly-Si は半導体であるので、電極の界面部分が空乏化 (depletion) するために酸化膜容量 C<sub>ox</sub> と空乏層容量 C<sub>dep</sub> の直列となり、容量が減少してしまう。これを防ぐために、TiN や NiSi などの金属ゲート電極に移行しつつあるが、仕事関数の制御、界面反応などの課題が残っている。poly-Si 電極の場合には、イオン注入後の活性化アニールという短時間高温加熱処理において、poly-Si 電極と high-k ゲート絶縁膜の界面の安定性が問題となる。poly-Si/ZrO<sub>2</sub> 界面における高温加熱でのシリサイド化反応については光電子分光による解析結果が報告されているが<sup>7)</sup>、poly-Si/HfO<sub>2</sub> 界面についての解析例はほとんどない。そこで、poly-Si 電極/HfO<sub>2</sub> ゲート絶縁膜/Si 基板の界面領域化学結合状態を解明するために放射光光電子分光を行った。

HfO<sub>2</sub> 層は、p 型 Si 基板上にスパッタリング法により堆積した。HfO<sub>2</sub> 層の膜厚は 2 nm、Si 基板との間には 0.5 nm の界面層が存在する。poly-Si 電極はスパッタ法で 3 nm 堆積した。

Fig. 6 に検出角度 0° (垂直放出) と 60° で測定した Si 2p 光電子スペクトルの加熱温度依存性を示す<sup>8)</sup>。As-etched (フッ酸エッチング処理後) 試料において、Si 2p の主成分は、広いピーク半値幅から poly-Si によるものと思われる。700°C での加熱では、検出角度が 0° の場合、Si 2p のメインピーク形状は as-etched 試料や、600°C 加熱試料の

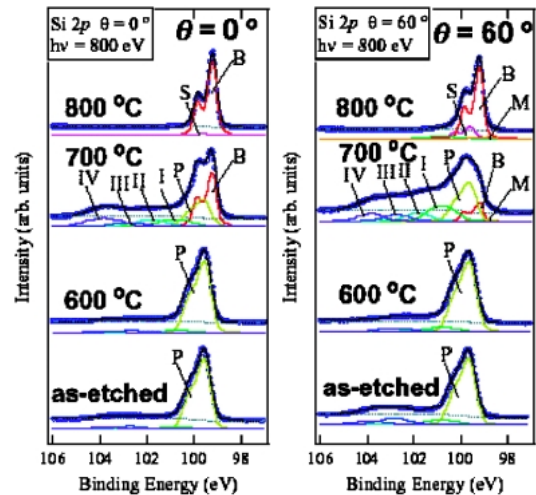


Fig. 6 UHV 加熱 poly-Si/HfO<sub>2</sub>/Si 試料の Si 2p 光電子スペクトル

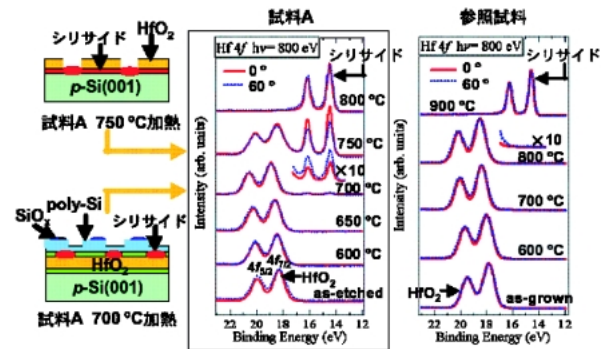


Fig. 7 UHV 加熱 poly-Si/HfO<sub>2</sub>/Si 試料の Hf 4f 光電子スペクトル (参照試料: poly-Si なし)

場合と比較して著しく変化している。これは poly-Si の一部が加熱によって除去されたことを示唆している。また、Si 2p のスペクトルは、8 成分によるフィッティングを行うことで最適解を得た。順に、B (Si 基板)、P (poly-Si)、M (シリサイド)、S (表面)、そして 4 つのサブオキシド (I-IV) である。サブオキシド成分は、poly-Si 電極と HfO<sub>2</sub> 層の界面 (上部界面) に形成された酸化成分および、HfO<sub>2</sub> 層と Si 基板間の界面 (下部界面) に存在するサブオキシド成分と考えられる。このうち、I-III 成分は  $\theta = 60^\circ$  で IV 成分に比べて大きく増加していることから上部界面に存在するものと考えられる。さらに 800°C 加熱を行ったところ、酸化成分が完全に消失するという興味深い結果が得られた。一方、poly-Si 電極がない試料では、シリサイド化反応は 900°C 以上のアニールで起こる。つまり、下部界面と比較すると、上部界面では極めて容易にシリサイド化反応が起きることが初めて確認できた。

Fig. 7 に Hf 4f 光電子スペクトルを示す<sup>8)</sup>。結合エネルギー 18 eV 付近に現れるピークは HfO<sub>2</sub> によるものであ

る。次に700°Cで加熱を行ったところ、14.5 eV にシリサイドの微小なピークが見られた。また、このシリサイドピークの HfO<sub>2</sub> ピークに対する強度比は、検出角度を60° にすると増加した。これは、シリサイドが700°Cの加熱によって HfO<sub>2</sub> 層より上にある上部界面で生成したことを意味している。ここで特筆すべきは、下部界面と比較して、上部界面ではシリサイド化反応が700°Cという低い温度で起きたという点である。また、800°C加熱では、オキサイドピークが完全に消失した。

以上の結果を元に、HfO<sub>2</sub>/Si 基板下部界面に比べて、poly-Si/HfO<sub>2</sub> 上部界面では200°C程度低い温度でシリサイドが形成されるメカニズムを考察する<sup>9)</sup>。シリサイド化反応においては以下の三つの反応式が関与していると考えられる。

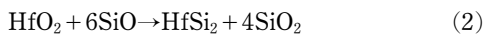
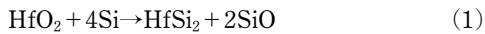


Fig. 8 に1000 K におけるギブス自由エネルギーの変化量 ( $\Delta G$ ) の SiO ガス分圧依存性を示す。低い SiO ガス分圧領域では式(1)よりも式(3)の反応が支配的であり、HfO<sub>2</sub>/Si 下部界面に SiO<sub>2</sub> 層が存在しているため、式(3)の反応が起こりやすい。しかしながら、実験事実として poly-Si/HfO<sub>2</sub> 界面でシリサイドが形成していることから式(1)の反応が支配的である。この理由として poly-Si/HfO<sub>2</sub> 上部界面においては HfO<sub>2</sub> が酸素欠損しやすいたことが挙げられ<sup>10)</sup>、式(1)の反応が式(3)よりも支配的に起こると考えられる。そして、式(1)の反応がトリガーとなって SiO ガスが発生し、高い SiO ガス分圧領域で熱力学的に支配的である式(2)の反応が促進され、一気にシリサイド化反応が進行する。

このように、poly-Si と HfO<sub>2</sub> の直接接触が低温シリサイド化の鍵となっており、下部界面のようにシリケート層

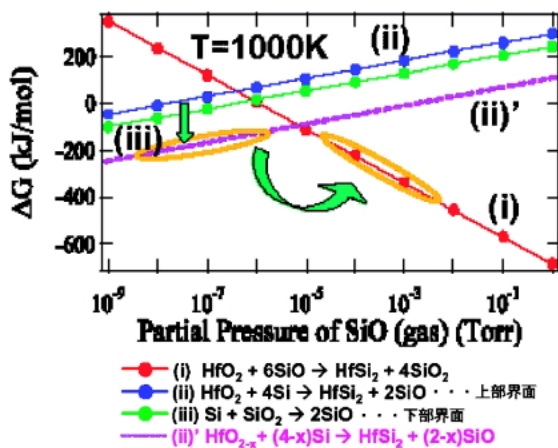


Fig. 8 界面反応の熱力学的考察

が介在することによってシリサイド化は大きく抑制されることが分かった。なお、最近ではこのシリサイド化を防ぐために Si 基板の窒化反応が用いられており、前節の HfO<sub>2</sub>/シリケート/Si 界面は 1 原子層程度窒化されていた。そのため、窒化処理のない Fig. 7 の試料では900°Cでシリサイド化反応が起きていた。

### 2.3 光電子顕微鏡による微小領域の解析

High-*k* 膜は熱処理プロセスによってシリケート化、シリサイド化する。これは光電子スペクトルから予想されるように局所的な化学反応によって生じたものと考えられる。実際に原子間力顕微鏡 (AFM) で調べるとポイドと思われる暗いコントラストが見られ、加熱時間とともにポイド密度、直径が増加していた。この局所的な化学反応を解析するため、SPring-8 BL-39XU において Elmitech 社製 PEEMSPPECTOR を用いた光電子顕微鏡によってイメージングを行った。用いた放射光エネルギーは Hf L3 吸収端で、700°C 30分加熱試料で明暗のコントラストが現れる領域の X 線吸収端近傍構造 (XANES) と広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 解析を行った。その結果、AFM 像と対応した 2 次電子のコントラストは現れるものの、吸収端構造や EXAFS 動径分布関数に顕著な差は見られなかった。EXAFS 解析の結果、単斜晶 (monoclinic) 構造であることが判った<sup>11)</sup>。今回は加熱試料を大気中運搬したために、一度シリサイド化した部分も再度酸化されたものと思われる。

以上、硬 X 線を用いた PEEM で局所的な XAFS を測定することに成功した。今後は、光電子アナライザー付き光電子顕微鏡 SPELEEM を用いて、加熱中の *in situ* ナノ領域光電子分光を行い、high-*k* 絶縁膜の反応解析を行っていく。

### 2.4 価電子帯光電子スペクトル・X 線吸収スペクトルによる結晶化の評価

High-*k* 膜は熱処理プロセスによってシリケート化、シリサイド化、および結晶化する、という問題点をかかえている。我々は UHV 中加熱によるシリサイド化については、内殻準位の *in situ* 放射光光電子分光によって酸化物ピークの 1/100 程度でも S/N 良く検出出来ることを示してきた。一方、結晶化に関しては内殻スペクトルの半値幅の変化に着目すると結晶化とともに半値幅が小さくなることが予測され、結晶化の指標になることが期待される。しかし、第二近接効果、チャージアップの効果、測定分解能等によって半値幅は変化してしまうため、結局、断面 TEM 観察に頼らざるを得なかった。*In situ* 加熱中のスペクトル変化によって極薄膜の結晶化に関して定性的な判定が可能になれば、結晶化がどのような温度・雰囲気条件で起こるか、をインプロセスモニター的に判断することが出来、大きなメリットとなりうる。

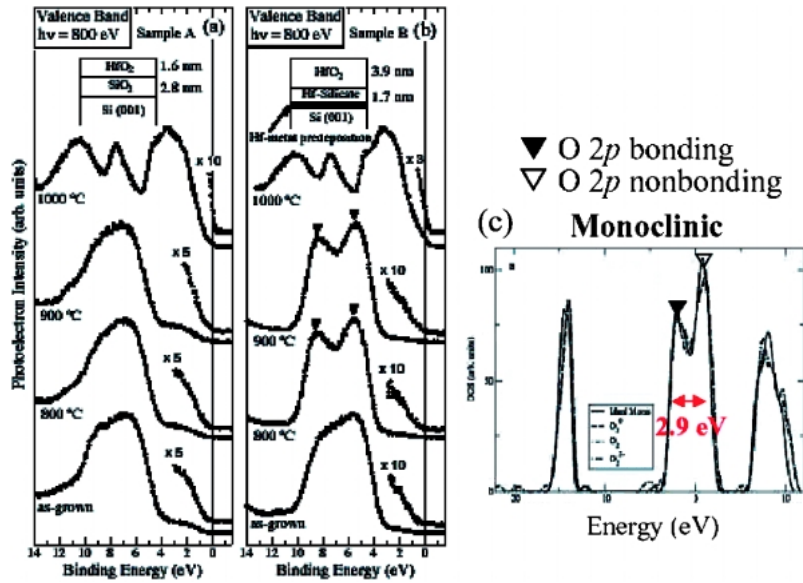


Fig. 9 HfO<sub>2</sub>/Si 系試料と参照試料の価電子帯スペクトルのアニール温度依存性

Fig. 2 の試料および Fig. 4 の参照試料 (3.9-nm HfO<sub>2</sub>/1.7-nm シリケート/Si) の 2 試料を UHV 中加熱して測定した価電子帯スペクトルを Fig. 9 (a), (b) に示す<sup>12)</sup>。どちらの試料においても、1000°C 加熱後は、金属化によってフェルミ端が形成されるとともに、Si 基板のスペクトルにはほぼ近い形状に変化した。ここで注目すべきは、800°C、900°C 加熱後は参照試料では O 2*p* 状態が 2 つに分裂したのに対して (図中黒三角)、試料ではこのような変化が見られなかった点である。O 2*p* 価電子帯は、non-bonding state と bonding state の 2 つの状態からなり、bonding state は高結合エネルギー側に準位を形成する。O 2*p* 状態の分裂は、non-bonding state と bonding state を反映していると考えられる。DFT (密度汎関数法) を用いた第一原理計算で HfO<sub>2</sub> の価電子帯の状態密度が計算されており、Fig. 9(c) に示すように monoclinic 結晶では欠陥の有無によらず O 2*p* バンドによる価電子帯が 2 つに分裂 (2.9 eV) している<sup>13)</sup>。この分裂幅は Fig. 9(b) の分裂幅実験値約 2.9 eV と一致している。

Fig. 10 にアニール後の 2 試料の断面 TEM 像を示す。これから判るようにアニール処理によって参照試料では HfO<sub>2</sub> が明瞭に結晶化している。光電子スペクトルの線幅は結晶構造に関係していると考えられる。As-grown 状態ではアモルファス構造をとっており、アモルファスだと結合角に自由度があるため、一般にピークはブロードになり、単結晶だとシャープになる。参照試料においてこのような分裂が明瞭に観測されたのは、アニール処理による HfO<sub>2</sub> の結晶化に関係している可能性がある。以上の結果から、価電子帯スペクトルを測定することにより、high-*k* 材料の結晶化を評価できることが示唆される。

Fig. 11 に O *K* 吸収端付近における X 線吸収 (XAS) ス

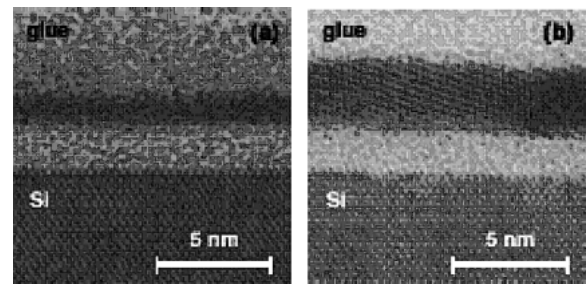


Fig. 10 アニール後の HfO<sub>2</sub>/Si 系試料と参照試料の断面 TEM 像

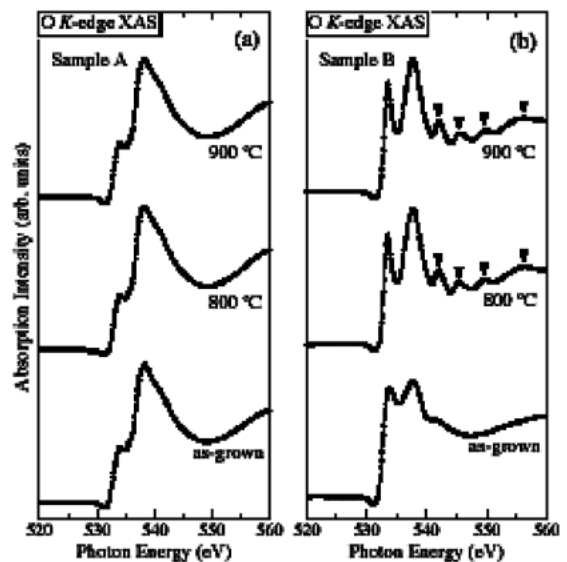


Fig. 11 O *K* 吸収端付近における X 線吸収スペクトルのアニール温度依存性

ペクトルのアニール温度依存性を示す。O K 吸収端 XAS スペクトルでは O 1s から伝導帯 O 2p\*への電子遷移を反映した伝導帯状態密度が得られる。800°C, 90°Cのアニール後では, HfO<sub>2</sub> の O K 吸収端がシャープになり, さらに, 540 eV 以上の高エネルギー側に微細構造 (図中黒三角) が観測された。これは, 価電子帯スペクトルにおける O 2p 状態の分裂と強く関係づけることができる。HfO<sub>2</sub> 吸収端スペクトルがシャープになったことは, アモルファスから結晶に変化したためであると考えられる。また, 吸収スペクトルに微細構造が観測されるが, これらは O 2p\*と Hf 5d\*, 6s\*, 6p\*が混成したピークと考えられ, これらも結晶化と大きく関係している。

これらの結晶化現象は ZrO<sub>2</sub> 薄膜の価電子帯, 伝導帯においても明瞭に観察された<sup>14)</sup>。また, poly-Si 電極/high-*k* 系では電極が無い場合に比べて200°C程度低い温度でシリサイド化が起きていたが, 結晶化については poly-Si 電極の有無にかかわらずいずれも700°Cで結晶化が観測されている<sup>8)</sup>。放射光光電子分光はこのような化学結合状態や結晶化の変化を *in situ* で解析出来るという大きな特徴を持っている。我々はこのような界面反応を UHV 中だけではなく様々な雰囲気中で加熱できる装置を開発し, *in situ* 光電子分光を行っている。その結果, 上記の界面シリサイド化反応は雰囲気に酸素を微量添加することで大幅に抑制することも見出している。ただし, 酸素量を増やしすぎると high-*k* 膜/Si 基板界面の SiO<sub>2</sub> 層を増膜させてしまう結果になり, high-*k* 膜利用の意味が失われる。このように放射光光電子分光は最適なプロセス条件を探索するというナノスペースラボとしても十分に機能し, デバイス側から頼りにされる解析が可能である。

## 2.5 最大エントロピー法 (MEM) による深さ方向化学状態分布の決定

角度分解光電子分光によって深さ方向の組成分布, 化学状態分布を求めることが出来る。2.2節で述べた手法 ( $\theta = 0^\circ, 60^\circ$ ) を用いると, 反応が電極との上部界面か下地との下部界面のどちらで起きているかを知ることが出来るが, 正確な分布まで求めることは困難であった。そこで, 角度を10度おきに変化させて測定したピーク強度の変化を最小二乗項 ( $\chi^2$ ) とエントロピー項 ( $-S$ ) によって評価し, 両者の和として

$$Q = 0.5\chi^2 - \alpha S \quad (4)$$

という最小化関数を用いて深さ方向分布を求める手法を開発した<sup>15)</sup>。この手法の妥当性を確認するため, 我々は 1 nm SiO<sub>2</sub>/1.5 nm SiN/Si 基板試料を作製し, 620 eV の軟 X 線で測定した Si 2p 光電子ピークの化学シフトから SiO<sub>2</sub> 成分, SiN 成分, バルク成分をピーク分離し, それらの強度変化の角度依存性を求めた。この結果を MEM で解析

した結果,  $\alpha$  として  $5 \times 10^{-4}$  という値を用いることで深さ分布が再現できることが判った。そこで, N 1s 光電子ピークを N-Si<sub>2</sub>O, N-Si<sub>3</sub> (バルク), N-Si<sub>3</sub> (界面) の 3 種類の成分に分離して, 化学状態を識別した深さ方向分布を決定した。今後の課題は, high-*k* 薄膜の深さ方向分布解析への適用である。

## 3. 硬 X 線によるバルク敏感光電子分光

小林らは SPring-8 の BL-47XU, BL-29XU に Si(111), Si(333) double monochromator を使ったバルク敏感光電子分光で high-*k* ゲート絶縁膜の解析を行っている<sup>16)</sup>。光電子の運動エネルギーを例えば 6 keV まで高くすると SiO<sub>2</sub> 中での光電子脱出深さ, つまり平均自由行程は 14 nm にまで大きくなる。そのためには硬 X 線を高分解能でかつ高フラックスで試料に照射する必要がある, さらに 6 keV の光電子を分析する高耐圧のアナライザーが不可欠になる。これらの問題をクリアして, SPring-8 では半導体材料, 金属材料, 超伝導体などさまざまな試料のバルク敏感高分解能光電子分光実験が行われている。

小林らは High-*k* 材料として原子層堆積法で作製した 4 nm HfO<sub>2</sub> 薄膜/0.8 nm SiO<sub>2</sub>/Si 構造を用い, Si 1s 光電子ピークを調べている<sup>17)</sup>。界面層からの Si 1s 酸化膜ピークは SiO<sub>2</sub> より化学シフト量が小さくシリケート化していることを示唆している。また, Si 1s バルクピークより低結合エネルギー側に強度が増加していることから, Hf シリサイド的な微小クラスターが界面で形成されている, と結論している。これらのスペクトルは数分で測定可能であるため, コンビナトリアル的な薄膜作製と組み合わせることで, 系統的な評価に基づいた最適プロセス探索への道が開けるものと期待できる。

## 4. 光電子分光と X 線吸収分光法によるバンドオフセット (不連続性) の決定

### 4.1 バンドオフセット決定法の開発と HfO<sub>2</sub> 系の測定

高い誘電率と熱的安定のために有望視されている HfO<sub>2</sub> 薄膜について, バンドオフセットを決定することは素子設計の上で極めて重要である。HfO<sub>2</sub>/Si 基板のバンドオフセットについては Robertson<sup>18)</sup>が第一原理計算により  $E_g = 6.0$  eV,  $\Delta E_c = 1.5$  eV,  $\Delta E_v = 3.4$  eV と求めている。一方, Puthenkovilakan ら<sup>19)</sup>は X 線光電子分光によって  $E_g = 5.70$  eV,  $\Delta E_c = 1.48$  eV,  $\Delta E_v = 3.10$  eV と決定して, DFT バンド計算の値 ( $\Delta E_c = 1.54$ – $1.89$  eV,  $\Delta E_v = 2.69$ – $3.04$  eV) とよく一致しているとしている。また HfSiO<sub>x</sub> 系薄膜の STEM-EELS によって  $E_g$  の値が決定されており, Hf 5d\*バンドが伝導帯底を構成するためにシリケート化によって  $E_g$  は大きく変化しないと報告されている<sup>20)</sup>。さらに Afanas'v ら<sup>21)</sup>は内部光電効果 (Internal photoemission)

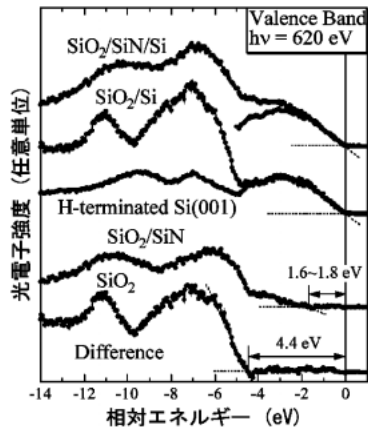


Fig. 12 SiO<sub>2</sub>, SiN からの価電子帯スペクトル

によってバンドオフセットを測定し、 $E_g = 5.6$  eV,  $\Delta E_c = 2.0$  eV,  $\Delta E_v = 2.5$  eV と決定している。このように、HfO<sub>2</sub> 膜の  $E_g$  については測定法によって 5 eV から 6 eV の間で大きくばらついており、正確な決定法の確立が要求されている。

そこで我々は光電子分光法と X 線吸収分光法を組み合わせた手法の確立をめざした。試料は Fig. 2 に示す構造で、マグネトロンスパッタ法で Si(100) 表面に堆積した HfO<sub>2</sub> 薄膜 (膜厚 4.4 nm) を用いた<sup>4)</sup>。断面 TEM + EDX 観察を行った結果、上層は HfO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub> が約 1/3)、下層は Hf<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (約 9 割が SiO<sub>2</sub>) であることが判った。

本手法の妥当性を確認するため、酸化膜/Si 基板のバンドオフセット決定を行った。Fig. 12 に Si 酸化膜/Si 界面、および SiN/Si 界面の価電子帯スペクトルを示す。水素終端 Si 基板の価電子帯を差し引くことで、酸化膜の価電子帯を明瞭に現すことが出来、絶縁膜/Si の価電子帯オフセット  $\Delta E_v$  が決定できる<sup>9)</sup>。これで求めた  $\Delta E_v$  はそれぞれ 4.4 eV, 1.6~1.8 eV となった。Robertson らが理論的に予測した値は SiO<sub>2</sub>/Si 界面で 4.4 eV, SiN/Si 界面で 1.8 eV であり、ほぼ一致している。

一方、Si 酸化膜の O 1s エネルギー損失スペクトルから外挿すると 8.9 eV という妥当な値がバンドギャップとして求まる。ただし、このエネルギー損失スペクトルは SiN 膜においては、バックグラウンドの決め方、外挿の仕方に任意性が残るため、0.1 eV 以下の精度で決定することは極めて困難である。そこで、放射光のエネルギー可変性を利用した X 線吸収スペクトルによってバンドギャップを決定する手法を試みた。

一般に EXAFS において吸収端を求める場合、吸収スペクトルの 1 次微分がピークを持つエネルギー (変曲点) を吸収端  $E_0$  とする手法が用いられている。一方、半導体のバンドギャップ  $E_g$  を求めるやり方についても、光吸収スペクトルの変曲点から  $E_g$  を求めた報告がある<sup>22,23)</sup>。そこで、Si 熱酸化膜に本手法を適用して、その妥当性を評

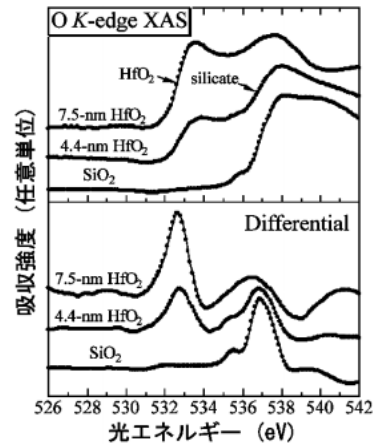


Fig. 13 4.4 nm HfO<sub>2</sub>/Si 試料および参照試料からの X 線吸収スペクトル

価した。この手法はエネルギー損失分光のように外挿範囲の任意性によらず、一義的に決定出来るという利点がある。また、X 線吸収分光法は試料の導電性には影響されないため、絶縁膜の解析に適している。バンドギャップを決定するには Si 熱酸化膜の価電子帯上端 (VBM) から O 1s 内殻準位 ( $E_{O1s}$ ) までのエネルギー差を光電子分光で求める必要がある。これは相対値なので、試料の帯電効果によらずに 0.1 eV 以下の精度で求まる。バンドギャップ  $E_g$  は

$$E_g = E_0 - (E_{O1s} - \text{VBM}) \quad (5)$$

の式から求まる。その結果、SiO<sub>2</sub> 膜のバンドギャップは 8.9 eV となった。

また、本手法を SrTiO<sub>3</sub> 単結晶基板に適用し、VBM, O 1s および XAS を求め、バンドギャップを算出したところ、3.1 eV という値が得られ、本手法の妥当性が確認された。

次に本手法を High-*k* 絶縁膜に適用した。Fig. 13 に O 1s → O 2p\* 吸収スペクトルを示す<sup>24)</sup>。試料は 2 種類の HfO<sub>2</sub>/シリケート/Si で、上部 HfO<sub>2</sub> 層とシリケート層がそれぞれ (1.6 nm/2.8 nm) と (7.0 nm/0.5 nm) で、比較のため、SiO<sub>2</sub> 膜の XAS も示してある。吸収端は 2 つ見られ、低エネルギー側が HfO<sub>2</sub>、高エネルギー側がシリケートからの寄与である。HfO<sub>2</sub> 層厚が 7.0 nm と大きな試料では低エネルギー側吸収が大きく、2 つの吸収端のジャンプは各層厚にほぼ比例している。O 1s 内殻ピークは HfO<sub>2</sub> 状態とシリケート状態に分かれ、また価電子帯上端も 2 つ現れるため、式 (5) に従ってバンドギャップを求めると、HfO<sub>2</sub> 層では  $E_g = 5.1$  eV, シリケート層では  $E_g = 8.6$  eV となる。これから界面層はほぼ SiO<sub>2</sub> であると類推出来る。

4.4 nm 厚試料の価電子帯スペクトルを Fig. 14 に示す。水素終端 Si(100) 表面からの価電子帯を差し引くことによって、HfO<sub>2</sub> と Hf<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2</sub> の価電子帯最上端を明瞭に決定

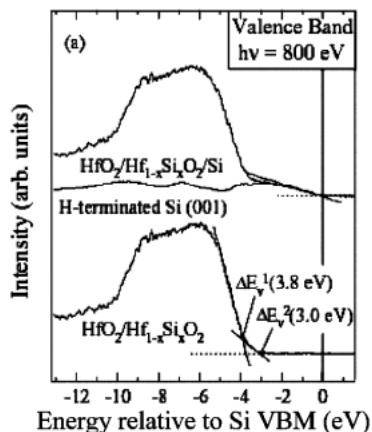


Fig. 14 4.4 nm HfO<sub>2</sub>/Si 試料からの価電子帯スペクトル

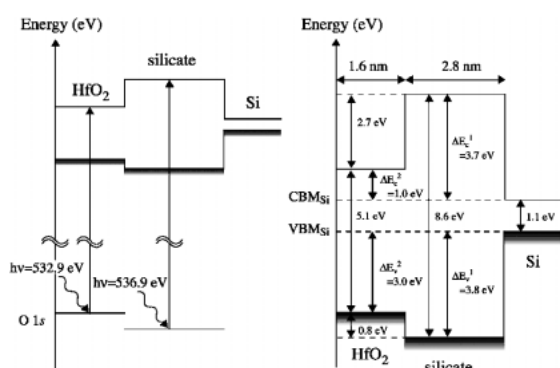


Fig. 15 HfO<sub>2</sub>/シリケート/Si のバンドオフセット

することが出来た。下層 Hf<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2</sub> の方が  $\Delta E_V = 3.8$  eV と大きく、上層 HfO<sub>2</sub> では  $\Delta E_V = 3.0$  eV となった。これは、下層がほぼ SiO<sub>2</sub> であるため妥当な値であり、また上層 HfO<sub>2</sub> の  $\Delta E_V = 3.0$  eV は Robertson の計算値 3.4 eV より小さく、一方 Internal photoemission で求められた値 2.5 eV<sup>20)</sup> より大きい。

この解析に基づいて、1.6 nm HfO<sub>2</sub> 試料のバンドオフセットを求めた結果を Fig. 15 に示す<sup>5,24)</sup>。Robertson が報告した HfO<sub>2</sub>/Si 界面のバンドオフセット値は  $\Delta E_C = 1.5$  eV,  $\Delta E_V = 3.4$  eV であり、本手法で得られた値より 0.5 eV 程度大きい。1 つ考慮すべき要因は、価電子帯上端の決定における任意性がある。後述する測定時間依存性を考慮するとともに、HfO<sub>2</sub> 層および界面膜厚の違いを系統的に評価していくことが必要である。

#### 4.2 放射光照射時間依存性を考慮したバンドオフセット精密決定法：SiN/Si の例

ゲート絶縁膜として SiN 膜/Si を酸化させた構造は、従来の SiO<sub>2</sub> を用いたデバイスの性能向上手段の一つとして注目を集めている。今までに、SiO<sub>2</sub> を窒化した SiON 膜の研究が広く行われており、我々は、窒素濃度を変化させ

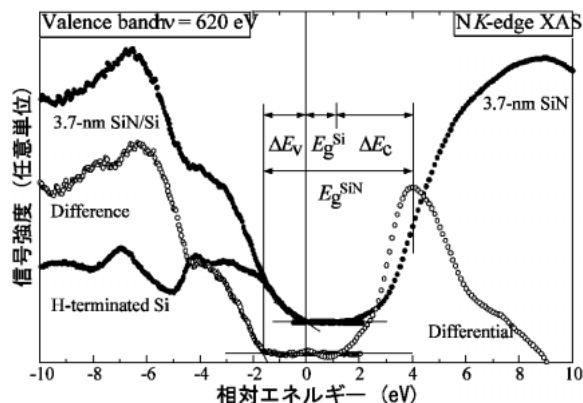


Fig. 16 SiN 膜の価電子帯, X 線吸収スペクトル

た SiON 膜について窒素濃度とともにバンドギャップが小さくなることを見出してきた。この SiON 成分は 8.9 eV バンドギャップの SiO<sub>2</sub> 成分と共存しているため、SiON 膜が 2 次的に不均一である可能性がある<sup>25)</sup>。一方、これまで窒素の高濃度極限の SiN については、Si 基板とのバンドオフセット、界面化学結合状態などの詳細は明らかにされていない。そこで、バンドオフセットを正確に決めるため、減圧化学気相成長 (LP-CVD) 法で Si 基板上に堆積した SiN 膜について価電子帯スペクトル, N K 吸収端の XAS スペクトルを測定した。

膜厚 3.7 nm の SiN/Si について価電子帯および伝導帯スペクトルを Fig. 16 に示す<sup>26)</sup>。価電子帯スペクトルでは、Si 基板のスペクトルとの差分を行い、SiN/Si の価電子帯オフセットを見積もった。伝導帯の測定には、伝導帯下端が N 2p\*軌道から構成されているとみなし、N K 吸収端 XAS を行った。吸収端を立ち上がりの変曲点とし、スペクトルの微分により決定した。その結果、SiN 薄膜の価電子帯オフセット  $\Delta E_V$  は 1.6 eV, バンドギャップ  $E_g$  は 5.6 eV, 伝導帯オフセット  $\Delta E_C$  は 2.9 eV となった。

得られたバンドオフセット値におけるチャージアップの影響を定量的に評価するために、Si 2p および N 1s 内殻スペクトルの測定時間依存性を調べた。その結果、時刻をゼロに外挿したピーク位置は膜厚によらず、ほぼ一定値になることが分かった<sup>26)</sup>。時間ゼロに外挿する補正を加えたところ、 $\Delta E_V$  は 1.7–1.8 eV となった。このことから、極薄絶縁膜における真の化学結合状態 (N 1s 結合エネルギー値) およびバンドオフセット値を知るためには、光電子スペクトルの時間依存性を測定し、時刻ゼロへ外挿した値を議論していく必要があることを見出した。特に、絶縁膜中に多くの固定電荷が存在する high-k 膜では SiN 膜に比べて大きな時間依存性が検出される可能性があるため、high-k 膜に対しても時間に依存した評価を今後検討していく。



## 5. まとめと今後の展望

High-*k* ゲート絶縁膜/Si 界面の電子構造, 特に化学結合状態とバンドオフセットについて, 放射光利用光電子分光・X線吸収分光の組み合わせでバンドオフセットを正確に決定する手法の提案を行い, 実験的に決定した値を理論計算結果と比較した。また, 放射光の高感度性, 高分解能性を利用した化学結合状態解析を行い, high-*k* ゲート絶縁膜/Si 界面における加熱プロセス中の界面反応について詳細な解析を行い, 熱力学的考察を行った。さらに, 光電子分光・X線吸収分光により極薄膜の結晶化過程を定性的に議論出来ることを見出した。

High-*k* 絶縁膜の電子構造の解析は, Si 基板との界面のみならず, 電極下の埋もれた界面の解析がますます重要になっている。そのため, 最近では硬 X 線を用いた高分解能光電子分光法 (HX-PES) が威力を発揮しつつある。我々の軟 X 線光電子分光では高分解能性, O *K* 端 XAS という特徴があるが, 検出深さが浅いという問題がある。両者の特徴を生かした相補的な解析が望ましい。

今後は, 解析結果をプロセス側に迅速にフィードバックするために, より high-throughput な解析法の確立が必要となろう。また, 絶縁膜中や界面のトラップがスペクトルの時間変化をもたらすという事実を逆手に取って, 時間依存性からトラップ密度の非接触定量的評価法を確立していきたい。さらに, プロセス中加熱処理における high-*k* 膜の不均一性 (シリサイド化, シリケート化, 結晶化) の解析に顕微分光的手法を採り入れて行く必要があり, 我々は放射光光電子顕微鏡を用いた解析法 (空間分解能数 10 nm) の立ち上げを進めている<sup>27)</sup>。

### 謝辞

本研究は東大工尾嶋研スタッフ (組頭講師, 岡林助手) と学生 (高橋, 小松, 安原), KEK-PF スタッフ (小野助教授), 半導体理工学研究センター STARC 客員研究員 (吉丸, 白田, 劉, 劉, 池田) と共同で行ったものである。STARC (99-02, 04-02), 科研費基盤 B2-10555100, S17101004 の援助のもとで, KEK 物質構造科学研究所特別課題 97S1-002, 02S2-002, 05S2-002 によって行った。HX-PES の結果については小林氏に情報を頂いた。感謝したい。

## 参考文献

- 1) ITRS2006 (International Technology Roadmap of Semiconductor)
- 2) 尾嶋正治編著「極限状態を見る放射光アナリシス」学会出版センター, 2002年, M. Oshima, Encyclopedia of Applied Physics **20**, 355 (1997).
- 3) K. Muraoka: Transactions of the Materials Research Society of Japan **30**, 181 (2005).
- 4) K. Yamamoto, S. Hayashi, M. Niwa, M. Asai, S. Horii and N. Miya: Jpn. J. Appl. Phys., Part I **42**, 1835 (2002).
- 5) M. Oshima, S. Toyoda, T. Okumura, J. Okabayashi, H. Kumigashira, K. Ono, M. Niwa, K. Usuda and N. Hirashita: Appl. Phys. Lett. **83**, 2172 (2003).
- 6) S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, M. Niwa, K. Usuda and G. L. Liu: Appl. Phys. Lett. **84**, 2328 (2004).
- 7) K. Muraoka: J. Appl. Phys. **96**, 2292 (2004).
- 8) H. Takahashi, S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, G. L. Liu, Z. Liu, K. Ikeda and K. Usuda: Appl. Phys. Lett. **87**, 012903 (2005).
- 9) H. Takahashi, S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, G. L. Liu, Z. Liu, K. Ikeda and K. Usuda: J. Appl. Phys. submitted.
- 10) K. Shiraiishi, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyow, H. Kitajima and T. Arikado: Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L1413 (2004).
- 11) R. Yasuhara *et al.*: unpublished.
- 12) S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, M. Niwa, G. L. Liu and K. Usuda: J. Appl. Phys. **97**, 104507 (2005).
- 13) A. S. Foster, F. Lopez Gejo, A. L. Shluger and R. M. Nieminen: Phys. Rev. B **65**, 174117 (2002).
- 14) J. Okabayashi, S. Toyoda, H. Kumigashira, M. Niwa, G. L. Liu and K. Usuda: Appl. Phys. Lett. **85**, 5959 (2005).
- 15) 豊田他: 2006年春季第53回応用物理学会, 24p-V-9.
- 16) 小林: 日本物理学会誌 Vol. 60, No. 8 pp. 624 (2005).
- 17) K. Kobayashi *et al.*: Appl. Phys. Lett. **83**, 1005 (2003).
- 18) J. Robertson: J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1785 (2000).
- 19) R. Puthenkovilakan and J. P. Chang: J. Appl. Phys. **96**, 2701 (2004).
- 20) N. Ikarashi and K. Manabe: J. Appl. Phys. **94**, 480 (2003).
- 21) V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, F. Chen, X. Shi and S. A. Campbell: Appl. Phys. Lett. **81**, 1053 (2002).
- 22) J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager III, S. X. Li, E. E. Haller, H. Lu and W. J. Schaff: J. Appl. Phys. **94**, 4457 (2003).
- 23) F. B. Naranjo, M. A. Sanchez-Gracia, F. Calle, E. Calleja, B. jenichen and K. H. Ploog: Appl. Phys. Lett. **80**, 231 (2002).
- 24) S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, K. Ono, M. Niwa, K. Usuda and N. Hirashita: J. Electron. Spect. Rel. Phenom. **137-140**, 141 (2004).
- 25) S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, M. Niwa, K. Usuda and G. L. Liu: Appl. Phys. Lett. **83**, 5449 (2003).
- 26) S. Toyoda, H. Takahashi, J. Okabayashi, H. Kumigashira, G. L. Liu, Z. Liu, K. Ikeda and K. Usuda: Appl. Phys. Lett. **87**, 102901 (2005).
- 27) 小野, 尾嶋: 放射光 **18**, 176 (2005).

● 著者紹介 ●



**尾嶋正治**

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻・教授

E-mail: oshima@sr.t.u-tokyo.ac.jp

専門：光電子分光，表面物理化学，半導体結晶成長

**[略歴]**

1974年東京大学大学院工学系研究科合成化学専攻修士課程修了，1974年-1995年，日本電信電話公社武蔵野電気通信研究所（現NTT研究所），1981-1982年スタンフォード大学電気工学科客員研究員，1984年工学博士，1995年より現職



**豊田智史**

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻博士課程2年

E-mail: toyoda@sr.t.u-tokyo.ac.jp

専門：光電子分光，半導体物性

**[略歴]**

2003年東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻卒業，2005年東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻修士課程修了

## Analysis of electronic structure of next-generation high-k gate dielectrics using synchrotron radiation

**Masaharu OSHIMA** School of Engineering, The University of Tokyo  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

**Satoshi TOYODA** School of Engineering, The University of Tokyo  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

**Abstract** Electronic structure of next-generation high-k gate dielectrics/Si interfaces has been precisely analyzed using synchrotron radiation photoelectron spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy. Based on the *in situ* analysis of gate electrode/high-k dielectrics/Si interfacial reactions, reaction mechanisms have been discussed thermodynamically. Furthermore, we have developed a new method to judge the crystallization process from electronic structures of valence and conduction bands. We also have proposed a precise method to determine the band offsets in comparison with the theoretically calculated values.