

硬 X 線光電子分光法による
ランタン酸化膜／シリコン界面における組成遷移層の検出
**Detection of Compositional Transition Layer at Lanthanum-oxide/Si
Interface by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy**

藤田啓嗣¹, 服部健雄¹, 池永英司², 小林啓介², 野平博司¹,
岡本英介¹, 品川盛治¹, 高田恭孝³, 吉田徹史¹,
Hirotsugu FUJITA¹, Takeo HATTORI¹, Eiji IKENAGA², Keisuke KOBAYASHI², Hiroshi NOHIRA¹,
Hideyuki OKAMOTO¹, Seiji SHINAGAWA¹, Yasutaka TAKATA³, and Tetsushi YOSHIDA¹

¹ 武蔵工業大学, ² 高輝度光科学研究センター, ³ 理化学研究所放射光物性研究室

¹Musashi Institute of Technology, ²Soft X-ray Spectroscopy Lab., Harima Inst., RIKEN,

³Japan Synchrotron Radiation Res. Inst.

SPring-8 に新たに設置した硬 X 線光電子分光分析装置を用いて角度分解 Si 1s 光電子スペクトルを測定し、その結果を高分解能ラザフォード後方散乱法により明らかにした深さ方向元素分析に基づき解析することにより、ランタン酸化膜/Si(100)界面遷移層の組成および化学結合状態の熱処理温度依存性を原子スケールの深さ方向分解能で明らかにすることができた。

Measurement of angle-resolved Si 1s spectra using hard X-ray photoelectron spectroscopy system newly developed at SPring-8 and its analyses based on compositional profile, which is determined by high-resolution Rutherford backscattering, enabled us to clarify the dependence of the composition and the chemical structure of lanthanum-oxide/Si(100) interfacial transition layer on the annealing temperature.

半導体集積回路の基本構成素子である金属酸化物半導体電界効果トランジスタ(MOSFET)の微細化が進展し、ゲート酸化膜の薄膜化により顕在化したリーク電流の増大が問題となっている。SiO₂ 換算膜厚が 1.2 nm 以下となる次世代 MOSFET のゲート絶縁膜としては、リーク電流のさらなる増大を抑制するために、HfO₂、ZrO₂ などの遷移金

属酸化物、さらに次々世代のゲート絶縁膜として La₂O₃、Pr₂O₃、Gd₂O₃、Lu₂O₃ などの希土類金属酸化物などからなる膜厚 3~4nm の高誘電率酸化膜が注目されている。これら高誘電率酸化膜をシリコン酸化膜に匹敵する信頼性の高いものにするために、シリケートなどの高い熱的安定性を有する高誘電率酸化膜の開発、高誘電率酸化膜と Si 基板との間

に膜厚 1nm 以下のバリア層を挿入して高誘電率酸化膜と Si 基板との化学反応を抑制できる構造の開発などが行われている。これらのシリコン基板上での熱安定性を調べるには、高誘電率酸化膜とシリコン基板との界面における組成遷移層における化学結合状態の深さ方向変化の熱処理温度依存性を測定する必要がある。

しかるに、市販の X 線光電子分光分析装置では検出深さに問題があった。すなわち、膜厚が 2 nm 以下の酸化膜で覆われた界面組成遷移層の化学結合状態の検出がせいぜいであつたので、膜厚が 3~4 nm の高誘電率酸化膜に覆われた界面遷移層の化学結合状態を検出することは困難であつた。この困難は、フォトン・エネルギーが 5.95 keV の硬 X 線により励起した Si1s 光電子の SiO₂ 中での脱出深さが 8.5 nm にも達する硬 X 線励起光電子分光法の開発により克服できた。前回までに、Si(100)上に膜厚 1 nm のケミカルオキサイドを介して膜厚 4 nm の HfO₂ を堆積した試料の Si 1s 光電子スペクトルを測定し、乾燥窒素ガス中 1000℃ における 5 秒間の熱処理による組成遷移層における化学結合状態の深さ方向変化を見事に捉えることに成功した。さらに、京大の木村健二教授が開発された高分解能ラザフォード後方散乱法による深さ方向元素分析に基づいて、角度分解 Si1s 光電子スペクトルを解析する手法により、熱処理により界面組成遷移層において Si-Hf 結合が生成されることなどを明らかにできることを見出した。

さらに、市販の X 線光電子分光分析装置では、本研究の対象であるランタン酸化膜とシリコン基板との界面構造の化学結合状態を

分離検出できる Si 2p スペクトルではなく化学結合状態の分離検出が困難な Si 2s スペクトルを用いざるを得なかつた。何故なら、Si 2p 内殻準位の結合エネルギーが La 3d 内殻準位のそれに近いため、強度の大きな La 3d スペクトルにマスクされた界面に局在するシリコンの中間酸化状態からの微弱なスペクトルを抽出することが困難であつたからである。しかるに、硬 X 線光電子分光法を用いると、Si 1s 光電子スペクトルを高分解能で測定できるために、界面遷移層の化学結合状態を明らかにできる。さらに、京大の木村健二教授が開発された高分解能ラザフォード後方散乱法による深さ方向元素分析に基づいて、角度分解 Si 1s 光電子スペクトルを解析する手法により、界面遷移層の組成と化学結合状態の深さ方向変化を原子スケールで明らかにすることができる。本研究の目的は、ランタン酸化膜/シリコン界面遷移層の熱安定性を、角度分解硬 X 線励起 Si 1s 光電子スペクトルの熱処理依存性を測定して、ランタン酸化膜/シリコン界面遷移層の組成と化学結合状態の深さ方向変化を明らかにすることである。

測定試料は、膜厚約 4 nm のランタン酸化膜を常温に保持した Si(100)上に電子ビーム蒸着法により形成し、常圧の窒素雰囲気中 300℃、400℃、500℃ において熱処理した。これら試料の 5.95 keV のフォトン励起 La 3d、Si 1s、O 1s 光電子スペクトルを光電子の脱出角 8、15、30、40、55、80 度において電子エネルギーアナライザー ESCA-2002 を用いて測定した。

図 1 に、熱処理前および常圧の窒素雰囲気中 300℃、400℃、500℃ における熱処理後のランタン酸化膜の光電子の脱出角 55 度

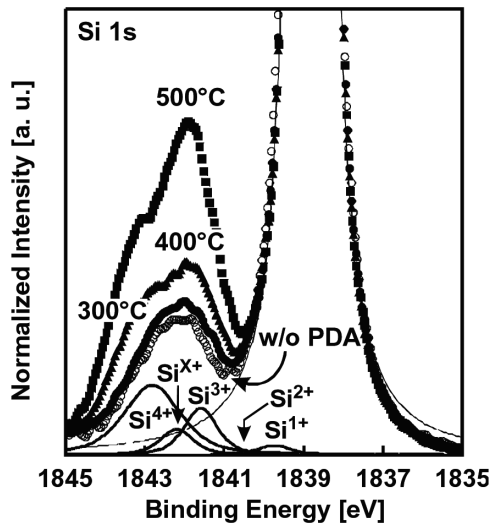


図1 ランタン酸化膜/シリコン酸化膜界面からの Si 1s 光電子スペクトルを、熱処理温度をパラメータとして示す。

で測定した Si 1s スペクトルを示す。図中に示すように、300°C における熱処理後のランタン酸化膜の Si 1s 光電子スペクトルは、シリコンの中間酸化状態 (Si^{1+} 、 Si^{3+})、 $\text{SiO}_2(\text{Si}^{4+})$ 、 Si^{x+} からのスペクトルに分離できる。ここに、 Si^{x+} は、ランタンシリケートからのスペクトルである。したがって、この図は、熱処理温度の上昇に伴って、このランタンシリケートのスペクトル強度が増加することを示している。すなわち、熱処理温度 300°C では、わずかのランタンシリケートしか生成されないが、熱処理温度が 400°C、500°C と高くなるとともに、ランタン酸化膜とシリコン基板との反応により生成されるランタンシリケート量が増加することを示唆している。

図2に、Si 1s スペクトルを光電子の脱出角をパラメータとして示す。これらのスペクトルの解析より、シリコンの中間酸化状態は界面に局在すること、熱処理温度が 400°C を越えると界面で生成される Si-La 結合量が

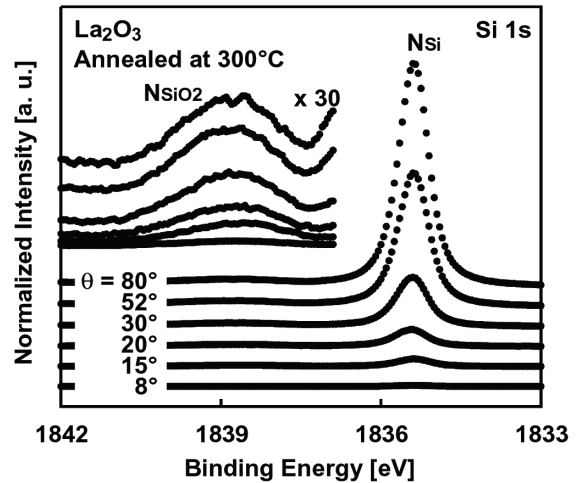


図2 300° C で熱処理したランタン酸化膜/シリコン酸化膜界面からの Si 1s 光電子スペクトルを、光電子の脱出角をパラメータとして示す。

増加することなどがわかる。

参考文献

- [1] A. Chin et al., Symp. on VLSI Technol., pp. 16-17(2000)
- [2] H. Iwai et al., IEDM Tech. Dig., pp. 625-628 (2002)
- [3] S. Ohmi et al., J. Electrochem. Soc. **150** (2003) F134.
- [4] T. Hattori et al., Microelectronic Engineering **72** (2004) 283.