

硬 X 線光電子分光法による金属 / 極薄 High-k 絶縁膜 /
Si 積層構造の界面電子状態
Interfacial electronic states of metal/high-k dielectric/Si stacking structures
using hard x-ray photoelectron microscopy

大毛利健治^a、吉川英樹^b、早川竜馬^a、小林啓介^b、知京豊裕^a

Kenji Ohmori, Hideki Yoshikawa, Ryoma Hayakawa, Keisuke Kobayashi, Chikyow Toyohiro

^a (独) 物質・材料研究機構 半導体材料センター

^b (独) 物質・材料研究機構 共用ビームステーション

^a Advanced Materials Center, National Institute for Materials Science

^b Beamline Station, National Institute for Materials Science

メタル電極と high-k 絶縁膜のゲートスタック構造について、硬 X 線を用いて非破壊でコアスペクトルを測定し、スタック構造におけるバンドオフセットの変化を調べた。その結果、金属と high-k 絶縁膜の界面における実効仕事関数の変化を観測することができた。

We have applied hard x-ray spectroscopy for characterization of metal/high-k gate stack structures. Specifically, we have focused on energy band alignment through the stacking structure. We have successfully detected the changes in effective workfunction at the metal/high-k interfaces.

研究背景

Si マイクロデバイスの主要素子である MOSFET において、現在ゲート電極及びゲート絶縁膜として用いられているのはそれぞれポリシリコン及びシリコン酸（窒）化膜である。今後、更なる微細化・高集積化を進めるにあたり、これらをメタル電極と high-k 絶縁膜に置き換えることが必須であるといわれている。しかしながら、high-k 絶縁膜上のメタル電極は仕事関数の制御が困難であり、デバイス特性の劣化をもたらす。本研究は、金属ゲート電極 / HfO_2 / SiO_2 / Si ゲートスタック構造における実効仕事関数の変化及び不安定性に関して硬 X 線を用いて知見を得るこ

とである。硬 X 線を用いて、非破壊でゲートスタック構造のコアスペクトルを調べることにより、エネルギーバンドの整合を調べると共に、界面における電気双極子層等の直接的な検出を目的とした。

実験方法

基板として $\text{HfO}_2(6\text{nm})/\text{SiO}_2(1\text{nm})/\text{Si}$ を用い、その上にコンビナトリアル・イオンスパッタ法により W から Pt まで組成が徐々に傾斜した金属膜を堆積した。金属の仕事関数は、4.7 (W) から 5.5 eV (Pt) まで連続的に変化することがわかっている。金属膜厚は約 6nm であり、金属と HfO_2 を通して Si 基板のコアスペ

クトルを得ることができる。これらの試料に対し、還元性及び酸化性雰囲気中での熱処理を施し、金属と high-k 絶縁膜界面における実効仕事関数の変化について観察した。測定は、W、PtW、Pt 電極部について行い、その際、金属表面と Si 基板裏面を接地して行った。

実験結果

図 1 は (a)Hf3d 及び (b)O1s のコアスペクトルエネルギーの変化である。各々の金属に対して脱出角度 80、60、30° のものを示した。赤は還元性雰囲気熱処理、黒は酸化性雰囲気熱処理後のものを示す。還元性雰囲気熱処理後は W から Pt に変化するにつれて仕事関数

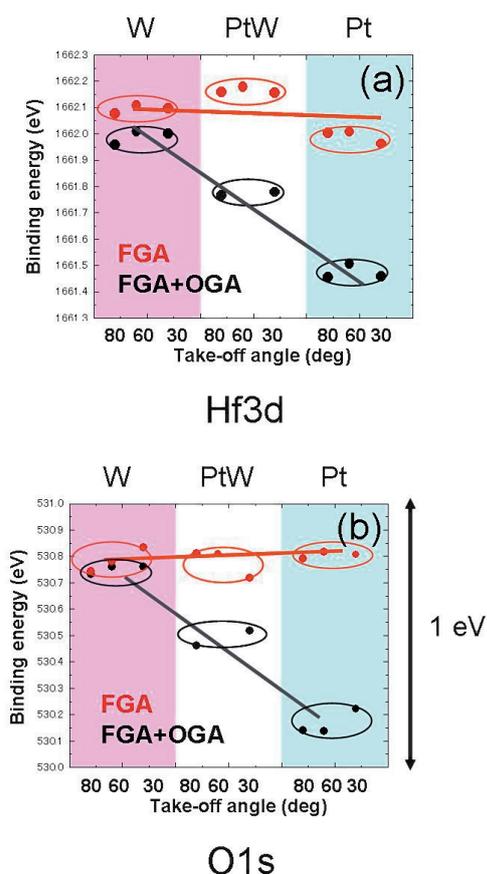


Fig. 1 Changes in (a) Hf3d and (b) O1s binding energies as functions of metal workfunction and annealing ambient. After forming gas annealing (FGA), The binding energy is constant regardless of metal workfunction. On the other hand, it shows the difference of 0.4 eV after oxidizing annealing.

が変化しているにも関わらず、結合エネルギーが一定である。それに対して酸化性熱処理後は W と Pt 電極において約 0.4eV の差が見られる。この変化は、Hf3d と O1s の双方において一致している。このことは、観測された結合エネルギーの変化が化学シフトによるものではなく、バンドオフセットの変化によるものであることを示している。また、還元・酸化熱処理後において観測された結合エネルギーの変化量は CV (容量 - 電圧) 測定より見積もったフラットバンド電圧の変化ともよく一致していた。[1]

図 2 は、基板 Si の結合エネルギーの変化である。基板は接地されているため、金属の種類及び熱処理条件を変えても結合エネルギーは大きく変化しない。しかしながら、電子の脱出角度を小さく (表面敏感な測定条件) すると結合エネルギーが大きくなる。これは SiO₂ / Si 界面におけるバンドベンディングを観測しているものと考えられる。

以上の結果から、SPring-8 においてゲートスタック構造のエネルギーバンド整合を非破壊で観測することができ、特に、金属 / high-k 絶縁膜界面における実効仕事関数の変化のみならず、SiO₂/Si 界面におけるバンドベンディングも検出できることがわかった。今

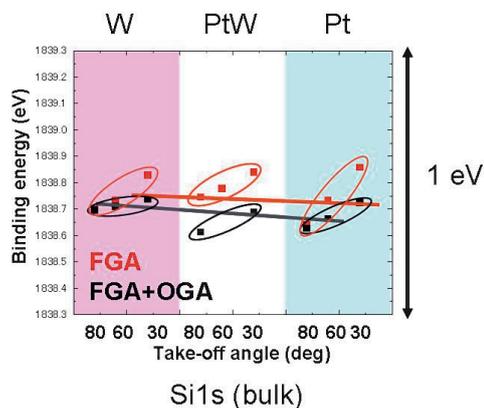


Fig. 2 Changes in Si1s binding energy.

後、定量的な解析のため high-k 膜の膜厚を変化させる等の更に詳細な実験を行いたいと考えている。

参考文献

- 1) K. Ohmori, P. Ahmet, M. Yoshitake, T. Chikyow, K. Shiraishi, K. Yamabe, H. Watanabe, Y. Akasaka, Y. Nara, K.-S. Chang, M. L. Green, K. Yamada, J. Appl. Phys. (*Accepted*)

論文発表状況・特許状況

大毛利健治、吉川英樹、Parhat Ahmet、角嶋邦之、山部紀久夫、小林啓介、岩井洋、知京豊裕
(2007年春季第54回応用物理学関係連合講演会)

キーワード

High-k 絶縁膜、メタルゲート、仕事関数