

硬 X 線光電子分光法を用いた二つの内殻準位の相対的ケミカルシフト測定による高誘電率絶縁膜の誘電率の評価、ならびに角度分解測定による高誘電率絶縁膜/Si 界面の熱安定性に関する研究

**X-ray photoelectron spectroscopy study on local dielectric constant through relative chemical shift measurements and on thermal stability through angle-resolved measurements at high-k films/Si interfaces**

<sup>1</sup>廣瀬和之、<sup>2</sup>野平博司、<sup>3</sup>角嶋邦之、<sup>3</sup>館喜一、<sup>4</sup>池永英司、<sup>2</sup>鈴木治彦、  
<sup>2</sup>竹永祥則、<sup>2</sup>古川亮介、<sup>2</sup>北村幸司、<sup>2</sup>五十嵐智、<sup>2</sup>楠本祐介、<sup>3</sup>服部健雄  
<sup>1</sup>Kazuyuki Hirose, <sup>2</sup>Hiroshi Nohira, <sup>3</sup>Kuniyuki Kakushima, <sup>3</sup>Kiich Tachi, <sup>4</sup>Eiji Ikenaga,  
<sup>2</sup>Haruhiko Suzuki, <sup>2</sup>Yoshinori Takenaga, <sup>2</sup>Ryousuke Furukawa, <sup>2</sup>Kouji Kitamura,  
<sup>2</sup>Satoshi Igarashi, <sup>2</sup>Yusuke Kusumoto, and <sup>3</sup>Takeo Hattori

<sup>1</sup>宇宙航空研究開発機構、<sup>2</sup>武蔵工業大学、<sup>3</sup>東京工業大学、  
<sup>4</sup>高輝度光科学研究センター

<sup>1</sup>ISAS/ JAXA, <sup>2</sup>Musashi Institute of Technology, <sup>3</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>4</sup>JASRI

局所的誘電率を実験的に評価するために、二つの内殻の光電子スペクトルに現れるケミカルシフトを測定する、光電子分光法を用いた解析手法を提案している。これまでに、実測した Si 系化合物の Si1s、Si2p という二つの準位のケミカルシフトの差（相対的ケミカルシフト）と、それら化合物の光学的誘電率の関数との間に良い相関のあることを見出だしているが、今回は、Al 系化合物について検討する。また、角度分解測定により、金属電極/高誘電率絶縁膜酸/Si 構造を持つ MOS キャパシタの界面の熱安定性を評価する。金属電極構造を変えた時の、Si 基板界面の界面層成長の違いを明らかにする。

The difference of core-level binding energy shifts for Al 1s and Al 2p is measured for Al compounds by X-ray photoelectron spectroscopy. The measured difference is well correlated with optical dielectric constant for the Al compounds. On the other hand, thermal stability at metal/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si interfaces is determined by angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy. Degree of the thermal stability is found to depend on the metal species.

キーワード： 光電子分光、ケミカルシフト、誘電率、角度分解

実験目的： 1) 二つの準位の相対的ケミカルシフトから誘電率を推定する実験：

極薄Si酸化膜/Si界面近傍の局部的誘電率が厚膜Si酸化膜の誘電率と大きく異なることが、最近第一原理計算で予測された。本研究は、このような局部的誘電率を実験的に評価するために、二つの内殻の光電子スペクトルに現れるケミカルシフトを測定する、という他に例をみない光電子分光法を用いた解析手法を提案している。これまでに、実測したSi系化合物のSi1s、Si2pという二つの準位のケミカルシフトの差（相対的ケミカルシフト）と、それら化合物の光学的誘電率の関数との間に良い相関のあることを見出だしているが、今回は、Al系化合物について検討した。2) 角度分解測定による高誘電率絶縁膜酸/Si界面の熱安定性に関する実験：

次世代ゲート絶縁膜として期待されているLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜は、熱処理によるSi基板との反応によって等価換算膜厚(EOT)が増加する問題を有している。反応によって形成される界面層はLaSiO<sub>5</sub>、La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>などのシリケート層とSiO<sub>2</sub>である。しかし、メタル電極の構成を変えたMOSキャパシタの電気特性を測定したところ、Si基板界面層の組成が異なる結果を示した。そこで、本測定ではW電極上にTiN、あるいはTiやAlを積層したMOSキャパシタのSi基板界面の界面層成長の違いを明らかにすることを目的とした。

実験方法： 1) 自然酸化膜を除去したAlプレートと、スパッタ法で作製したAlN/Alプレートを窒素封入保管状態で持ち込み、ビームライン端末に設置した分析器の中に入れた。硬X線を用いることにより、試料から放出される浅い準位のAl2pの光電子だけでなく、より深い準位のAl1sを測定した。測定されたAl1sとAl2pのケミカルシフトの差からそれぞれ相対的ケミカルシフトを求めた。

2) n-Si(100)基板に4nmのLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を電子線蒸着で堆積し、in-situでWをスパッタで8nm形成した。その後、TiNをスパッタで、Tiは電子線蒸着、Alは抵抗加熱蒸着で堆積し、窒素雰囲気中500°Cで30分の熱処理を行い、加熱後にTiNやTi、及びAl電極をウェットエッチングによって除去した。Si基板界面の組成は硬X線を用いることによりW電極を通じた光電子分光により行った。

実験結果： 1) 求めた相対的ケミカルシフト  $\Delta E_{1s} - \Delta E_{2p}$  と、文献に掲載されている光

学的誘電率  $\epsilon$  との相関を表したのが図1である。ここで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の  $\Delta E_{1s} - \Delta E_{2p}$  の値は、文献から得たものを用いている。(NIST XPS database) Si系化合物と同様に、Al系化合物においても相対的ケミカルシフトと誘電率の関数との間に線形の関係が存在することを確認できた。何故このような相関があるのかを検討するためSi化合物、Al化合物のモデルクラスターについて第一原理計算を行った。その結果より、光電子放出過程で内殻に現れるホールに対する価電子応答が、誘電応答と良い相関があるためであると考察した。

2) 測定スペクトルを図2に示す。W電極みの場合は熱処理によってLaシリケートと共にSiO<sub>2</sub>の存在が確認できる。TiNを積層した場合はLa<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の形成を抑制できるが、SiO<sub>2</sub>を抑制することができない。一方で、TiやAlを積層した場合は、SiO<sub>2</sub>の成長が抑制することが分かった。Wは酸素を多く含むことができる材料であるため、熱処理によって放出された酸素が界面層成長に寄与していると考えられる。本測定の結果、TiやAlなど酸素との結合の強い材料をW電極上に形成することで、界面SiO<sub>2</sub>層の成長を抑制できたと考察している。

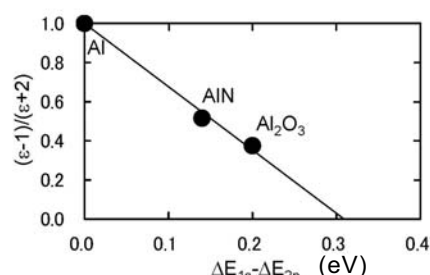


Fig. 1. Correlation between  $\Delta E_{1s} - \Delta E_{2p}$  and dielectric constant  $\epsilon$ .

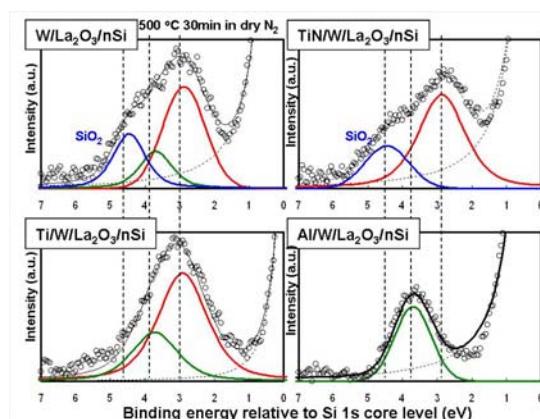


Fig. 2. XPS Si 1s peak components for different metal/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si system.