

平成21年 6月 5日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19560026  
 研究課題名（和文）光電子分光法による高誘電率ゲート絶縁膜/Ge チャンネル界面構造の決定  
 研究課題名（英文） Characterization of high-k gate insulators / Ge channel interface using X-ray photoelectron spectroscopy  
 研究代表者  
 野平 博司（NOHIRA HIROSHI）  
 武蔵工業大学・工学部・准教授  
 研究者番号：30241110

研究成果の概要：GeおよびSi基板上に堆積した希土類絶縁膜の単層および積層構造を軟X線および硬X線を用いた角度分解X線光電子分光法を用いて評価し、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ をキャップ層として用いることにより、 $\text{La}_2\text{O}_3$ の水の吸湿をほとんど抑制できること、熱処理条件によりCe原子の価数が3価あるいは4価になること、 $500^\circ\text{C}$ 以上の熱処理で積層膜の界面での相互拡散が生じること、 $\text{CeO}_2$ とGeとの界面においては、 $400^\circ\text{C}$ 処理よりも  $500^\circ\text{C}$ で熱処理をした方が界面に存在するGeOxが減少することなどを明らかにした。さらに、角度分解光電子分光測定の結果に最大エントロピー法を適用する解析手法による深さ方向元素分析技術の確立と改良を実現した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：表面・界面物性、角度分解 X 線光電子分光法、高誘電率絶縁膜/半導体界面  
深さ方向元素分布、積層構造

## 1. 研究開始当初の背景

集積回路の基本素子である金属-絶縁膜-半導体電界効果トランジスタ（MISFET）の超低消費電力化と超高速化を引き続き推進するためには、限界に達したシリコン酸化膜/シリコン構造に変わり、物理膜厚が厚くても $\text{SiO}_2$ 換算で薄く、ゲートリーク電流の低減が実現できる高誘電率絶縁膜とシリコンよりも電子・正孔ともに高移動度であるGeチャネ

ル（Si基板上にエピタキシャル成長させたGe層など）を組み合わせたMISFETを開発することが国家の命運を決するとも言える重要な研究課題となりつつあった。この高誘電率ゲート絶縁膜/Geチャンネル構造を持つMISFETの開発の成否は、高誘電率膜とGeチャンネルとの間に界面準位や固定電荷が少なくかつ熱的に安定で経時変化の少ない界面を実現できるか否かにかかっているが、界面

の化学結合状態を原子スケールで詳細に調べた研究は、皆無であった。

## 2. 研究の目的

非破壊で界面及び界面近傍の組成や化学結合状態の深さ方向分布を明らかにできる“角度分解X線光電子分光法”に基づく分析技術の改良と、それを用いた高誘電率ゲート絶縁膜/Ge構造の界面組成および化学結合状態の深さ方向分析に基づいて、界面準位と固定電荷の物理的な起源および界面の熱安定性を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1)試料作製方法

フッ酸処理による水素終端Si(100)面の形成後、電子ビーム蒸着法により 300°Cに保持した水素終端Si(100)面上に希土類絶縁膜 ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ ) を堆積することで、希土類絶縁膜の単層膜あるいは積層膜を作製し、1 Torrの乾燥窒素中 300°Cから 800°Cにおいて in-situ で熱処理 (post deposition annealing (PDA)) を行い、各熱処理後に角度分解光電子分光測定 (AR-XPS) を行った。 $\text{CeO}_2$  を含む試料では、熱処理雰囲気によってCeの価数が増えるかを調べるために、 $\text{N}_2$  中 600°C処理後に in-situ で 1 Torrの乾燥窒素中 300°Cの熱処理を行い、AR-XPS測定を行った。AR-XPS測定は、光電子分光装置SCIENTA AB社製ESCA-300を用いて、光電子の取り込み角 3.3°、光電子の脱出角 (TOA) 8°から 90°において、O 1s, Ce 3d, La 3d, Si 2s光電子スペクトルを測定した。また、 $\text{CeO}_2$  とGeとの界面の熱安定性を評価するためにGe基板上に、電子ビーム蒸着法により $\text{CeO}_2$ を堆積した。

### (2)評価手法

独自に開発した原子スケールの分解能をもつ角度分解X線光電子分光法に基づく評価手法を用いて高誘電率ゲート絶縁膜/半導体構造の界面組成および化学結合状態の深さ方向分析を行なった。なお、独自に開発した評価技術は 1999 年よりシリコン酸化膜、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (H. Nohira, et al., Journal de Physique IV **132** (2006) 273.),  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (H. Nohira, et al., Applied Surface Science, **216** (2003) 234.),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (H. Nohira, et al., Applied Surface Science, **234** (2004) 493.), さらに、Si上の歪SiGeの初期酸化 (H. Nohira, et al., Applied Surface Science, **237** (2004) 134.) などに関する多くの研究実績がある。さらに、角度分解光電子スペクトルに最大エントロピー法を適用して薄膜の組成の深さ方向変化を明らかにした Smithら (Surface and Interface Analysis **19** (1992) 175)) の研究成果を適用したことで、

原子スケールの分解能を実現している。たとえば、シリコン酸化膜の研究では、原子スケールで種々の結合状態のN原子の分布 (H. Kato, et al., Appl. Surf. Sci., **190** (2002) 39), S. Shinagawa et al., Microelectron. Eng. **80** (2005) 98.など) を明らかにしている。さらに、一部試料では、SPRING-8 での放射光を用いた硬X線光電子分光測定を行い、ESCA-300 で得られた結果を組み合わせることで、金属ゲート電極/高誘電率膜界面の評価を行なった。

## 4. 研究成果

以下に構造ごとに研究成果を述べる。なお、本研究を通して確立した光電子分光法に基づく深さ方向組成分析手法は、他の材料系への応用が期待されることを付記する。

### (1)Si上に形成した $\text{Sc}_2\text{O}_3$ と $\text{La}_2\text{O}_3$ の積層膜の熱安定性

#### ① $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{Si}$ の電子帯構造

O 1s光電子のエネルギー損失スペクトルからスカンジウム酸化膜のバンドギャップを、また価電子帯スペクトルからスカンジウム酸化膜とシリコンの価電子帯上端のエネルギー不連続量を求めた。さらにシリコンのバンドギャップが 1.12[eV]であることを考慮することで、決定した $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{Si}$ の電子帯構造を表1に示す。表1によると熱処理温度 300°C以下では、伝導帯下端のエネルギー不連続量は変化しないことがわかる。

表 1.  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{Si}$ の電子帯構造

$T_s$ [°C]	Band gap $E_g$ [eV]	VB offset $\Delta E_v$ [eV]	CB offset $\Delta E_c$ [eV]
as depo	5.91	3.01	1.78
300	5.94	3.09	1.73
500	5.97	3.60	1.25
700	6.11	3.73	1.26
1000	6.01	3.70	1.19

#### ②積層構造の界面熱安定性

図1にランタン酸化膜単層、スカンジウム酸化物を中間層として用いたランタン酸化膜とスカンジウム酸化膜の積層膜、スカンジウム酸化膜単層の場合のそれぞれの試料について 500°Cおよび 700°Cでの熱処理後の光電子の脱出角 52°において測定した Si 2s 光電子スペクトルを示す。ここで酸化したシリコンの量の違いを示すために、未酸化のシリコンからの Si 2s スペクトル強度で規格化した。図1によると、熱処理温度が 500°Cと 700°Cのいずれの場合も、スカンジウム酸化膜のみの場合がもっとも酸化したシリコンが少な

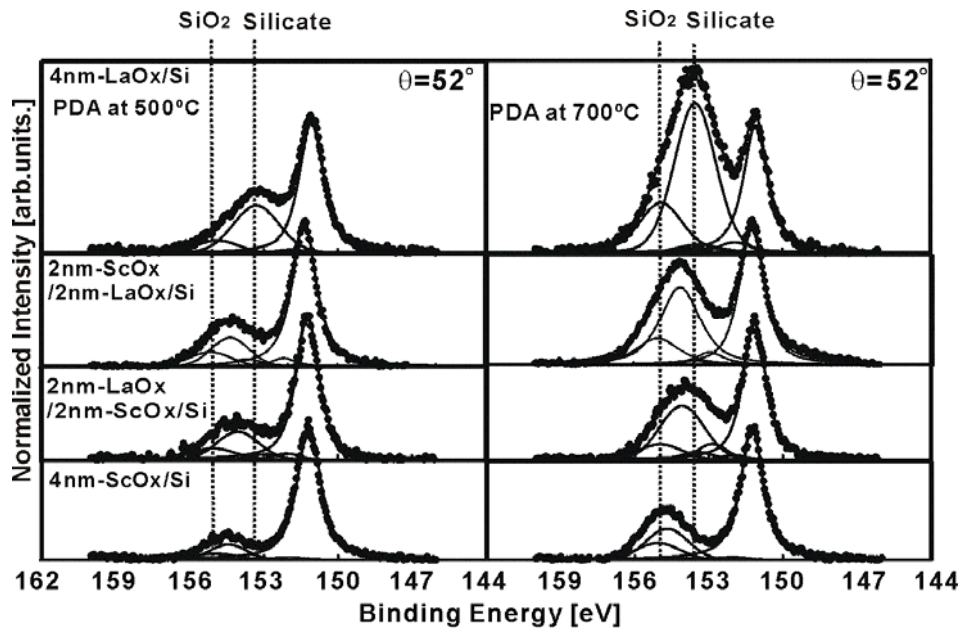


図1 4nm-LaOx/Si, 2nm-LaOx/2nm-ScOx/Si, 2nm-ScOx/2nm-LaOx/Si および 4nm-ScOx/Si から  
の Si 2s 光電子スペクトルの比較

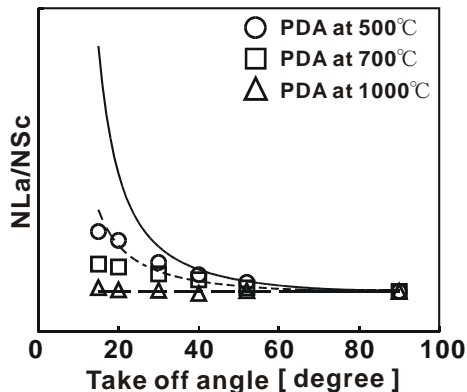


図2 光電子強度の脱出角依存性

い。また、スカンジウム酸化物を中間層として用いた場合は、ランタン酸化膜のみの場合よりもシリケートの形成が抑制されていることがわかる。しかし、スカンジウム酸化物を中間層としてもちいた場合は、スカンジウム酸化膜単層の場合よりもシリケート層の形成が抑制されていない。この原因として、ランタン酸化膜中に吸湿された水が、熱処理時にシリコン界面まで拡散し、界面反応を促進した可能性がある。この点については、スカンジウム酸化物をキャップ層に用いて、ランタン酸化膜の吸湿を防いだ場合で議論する。

図2にスカンジウム酸化物を中間層として用いた積層膜のランタン酸化物からの La 3d<sub>5/2</sub> 光電子、スカンジウム酸化物からの Sc 2p 光電子の強度比の脱出角依存性を示す。また、相互拡散がまったく起きていない場合、膜厚 2nm の LaOx と ScOx の界面に一樣な組成の混合層が出来た場合、そして完全な混合層の場合の 3 つの積層膜のモデルについて計算し、それぞれ実線、破線、点線で示した。実験値

NLa/NScとの比較から、500°Cにおける熱処理により膜厚 2nm の混合層が形成されたことが示唆される。さらに 1000°Cにおける熱処理により、LaOx と ScOx の完全な混合層が形成されたことが示唆される。すなわち、500°Cにおける熱処理により LaOx/ScOx 界面で LaOx と ScOx の相互拡散がはじまり、1000°Cにおける熱処理によりほぼ一樣になったということがわかる。

### ③ Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保護膜によるランタン酸化膜の吸湿の抑制

図3にスカンジウム酸化物を中間層として用いた積層膜、スカンジウム酸化物をキャップ層として用いた積層膜、スカンジウム酸化膜単層のそれぞれの試料について 500°C および 700°C での熱処理後の光電子の脱出角 52° において測定した O 1s 光電子スペクトルを示す。図3によると、熱処理温度に関係なくスカンジウム酸化膜には吸湿性が無いことがわかる。一方、ランタン酸化膜をキャップ層で被覆しない場合には、図3に見られるように、ランタン酸化膜の吸湿が観測される。しかし、膜厚 2nm のキャップ層でランタン酸化膜を被覆すると、500°C での熱処理、700°C での熱処理のいずれの場合も、吸湿性をほぼ抑制出来ることが分かる。図1に示したように、ランタン酸化膜を膜厚 2nm のキャップ層で被覆することにより、ランタン酸化膜のみの場合と比較して、界面反応を抑制出来ることも分かる。これは、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で保護することにより、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中に含まれる H<sub>2</sub>O が減少したためと思われる。

### (2) Si 上に形成した CeO<sub>2</sub> と La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の積層膜の熱安定性

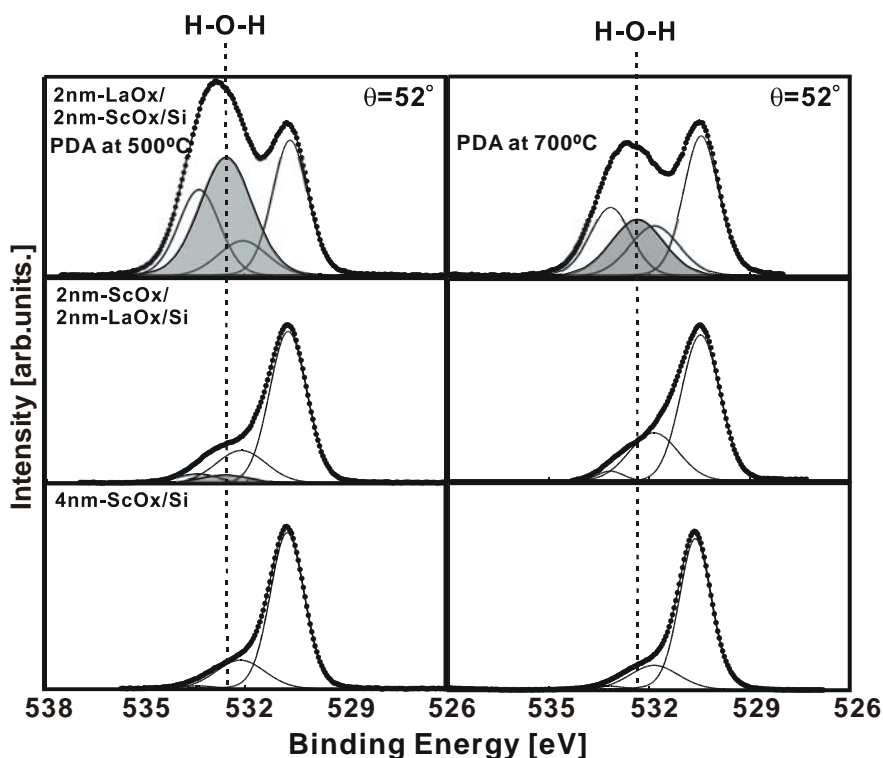


図3 2nm-LaOx/2nm-ScOx/Si, 2nm-ScOx/2nm-LaOx/Si および 4nm-ScOx/Si からの O 1s 光電子スペクトルの比較

①積層構造の界面熱安定性

図4に積層膜の窒素中300°C、400°C、500°C、600°Cおよび酸素中300°CのPDA後の試料について、TOA=52°において測定したSi 2s光電子スペクトルを示す。ここで酸化したシリコンの量の違いを示すために、未酸化のシリコンからのSi 2sスペクトル強度で規格化した。1nm-SiO<sub>2</sub>/Siの測定からSiO<sub>2</sub>からのSi 2s光電子の結合エネルギーは約154.5eVであることがわかっていて、この値と比べると、すべての試料でSiO<sub>2</sub>からのSi 2sより低結合エネルギー側にピークが見られる。これは、成膜時にSi原子がCeあるいはLa原子と反応し、シリケートが形成されたことを示している。2nm-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 1nm-CeO<sub>2</sub> / Si(100)の方が、すべての場合でシリケートからの信号強度が弱いことから、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si界面の方がCeO<sub>2</sub>/Si界面より界面遷移層が形成されやすいことがわかる。図5は、シリケートと基板からのSi 2s光電子強度の比の熱処理温度依存性を示したものである。この図から、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / CeO<sub>2</sub> / Si(100)とCeO<sub>2</sub> / La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Si(100)では、それぞれ400°Cと500°Cの熱処理までは、界面反応がほとんど起きないこと、言い換えると500°Cと600°Cからは界面反応が起こり、シリケートが形成されはじめることがわかる。

図6にCeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si構造において、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からのLa 3d<sub>5/2</sub>光電子スペクトルとCeO<sub>2</sub>からのCe 3d<sub>5/2</sub>光電子スペクトルおよび両者の強度比(I(Ce) / I(La))のTOA依存性を示す。この強度比のTOA依存性から両元素の深さ方向の

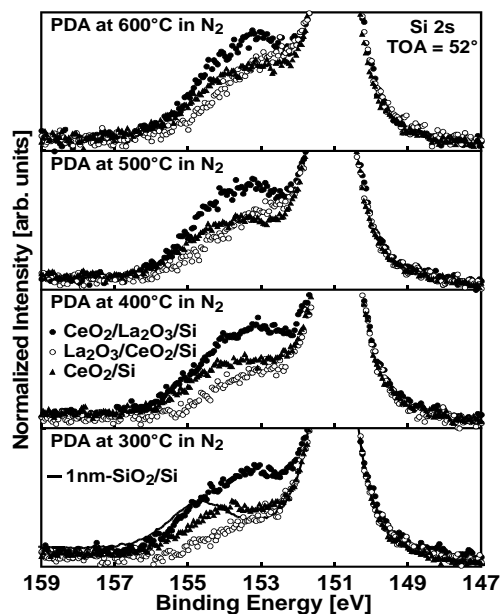


図4 1nm-CeO<sub>2</sub> / 2nm-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Si(100)および 2nm-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 1nm-CeO<sub>2</sub> / Si(100)からのSi 2s光電子スペクトルの比較

相対的な分布が推定できる。ここでは、(i) 0.8nm-CeO<sub>2</sub> / 2nm-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(ii) 0.2nm-CeO<sub>2</sub> / 1.2nm-Ce<sub>2</sub>La<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / 1.4nm-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(iii) 1.6nm-Ce<sub>2</sub>La<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / 1.2nm-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、の3つの積層膜のモデルについて計算し、それぞれ実線、破線、点線で示した。ここに、内殻準位Ce 3d<sub>5/2</sub>とLa 3d<sub>5/2</sub>の光励起断面積としては、J. J. Yehの計算値を用いた。なお、実験値および計算

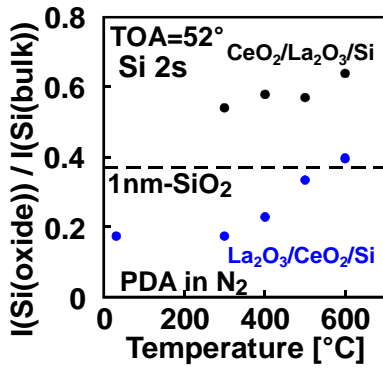


図5 酸化したSiからの信号強度の熱処理温度依存性

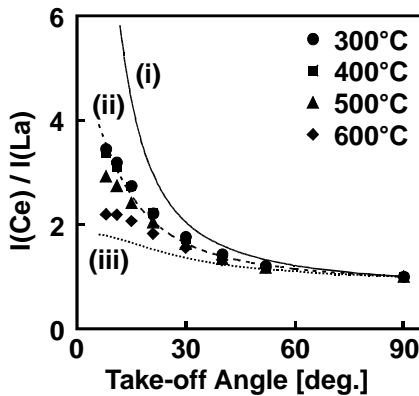


図6 光電子強度の脱出角依存性

値はTOA=90°の強度比(I(Ce)/I(La))で規格化した。図6から、Ce 3d<sub>5/2</sub>光電子強度I(Ce)とLa 3d<sub>5/2</sub>光電子強度I(La)の光電子の脱出角度(TOA)依存性は、300°Cと400°Cでは違いがほとんど見られなことがわかる。しかし、500°C以上では、熱処理によってI(Ce)/I(La)のTOA依存性が小さくなり、表面にCeとLaが均一に分布している場合のTOA依存性に近づいた。これは500°C以上の熱処理でCeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面でCe原子とLa原子の相互拡散が生じたことを示唆している。なお、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>/Si構造でも、同様に500°C以上の熱処理でCeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面でCe原子とLa原子の相互拡散が生じることを確認している。

#### ②Ceの価数の熱処理条件依存性

La 3d<sub>5/2</sub>とSi 2s光電子スペクトルの形状は、熱処理を行ってもほとんど変化しなかった。これに対して、図7、8に示すようにCe 3d<sub>5/2</sub>とO 1sスペクトルは、熱処理により形状が変化した。図7から、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の上にCeO<sub>x</sub>を堆積した場合は、Ce<sup>3+</sup>とCe<sup>4+</sup>が存在するのに対して、界面がCeO<sub>x</sub>/Siの場合、堆積直後は、Ce<sup>4+</sup>の信号は観測されない。また、窒素雰囲気中500°C以上の熱処理で、Ce<sup>4+</sup>の結合エネルギーの位置のピーク強度が減少し、一方、Ce<sup>3+</sup>の結合エネルギーの位置のピーク強度が増加している。また、酸素雰囲気中300°Cで熱処理す

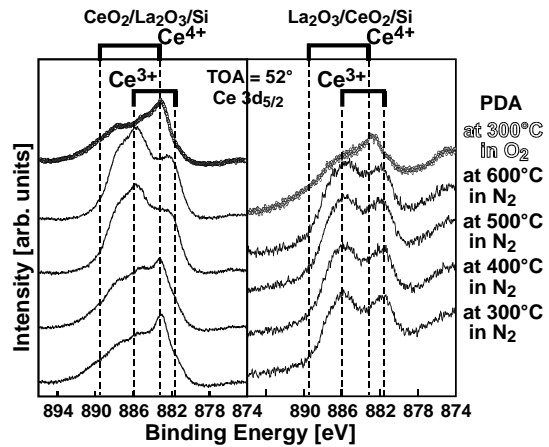


図7 Ce 3d<sub>5/2</sub>スペクトルの熱処理による変化。

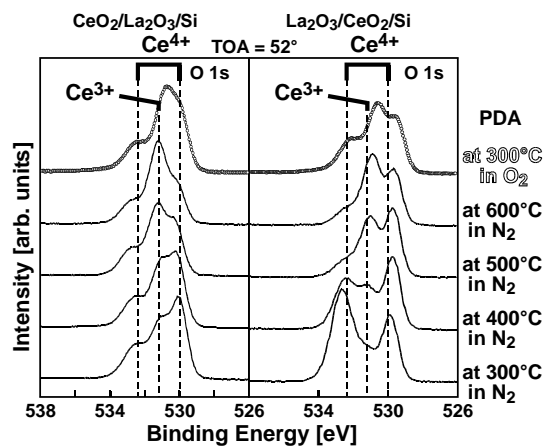


図8 O 1s スペクトルの熱処理による変化。

るとCe<sup>4+</sup>の結合エネルギー位置のピーク強度が増加している。図8に示したO 1s光電子スペクトルでは、Si-O-Si結合(533eV)、silicate(532eV)、La-O-La結合(530eV)のピークと重なるが、Si 2s光電子スペクトルからわかるようにSiO<sub>2</sub>およびシリケート量は、熱処理によってほとんど変化していない。したがって、熱処理によるO 1s光電子スペクトルの変化は、主にCeの価数の変化によるものと考えられる。これらのことは、Ceの価数が窒素雰囲気中500°C以上の熱処理で、Ce<sup>4+</sup>からCe<sup>3+</sup>に変化すること、その後の酸素雰囲気中300°Cで熱処理することで、Ce<sup>3+</sup>からCe<sup>4+</sup>に変化することを示している。すなわち、熱処理条件を変えることでCeの価数が制御できることを示唆している。

#### (3)熱処理によるCeO<sub>2</sub>/Geの界面の変化

Siとの界面がLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも安定であったCeO<sub>2</sub>について、Geとの界面の熱安定性を評価した。具体的には、W/CeO<sub>2</sub>/Ge構造を400°Cまたは500°Cで処理した試料をSPring-8のBL47XUを用いて、硬X線光電子分光測定を行った。その結果、図9に示すように、500°C

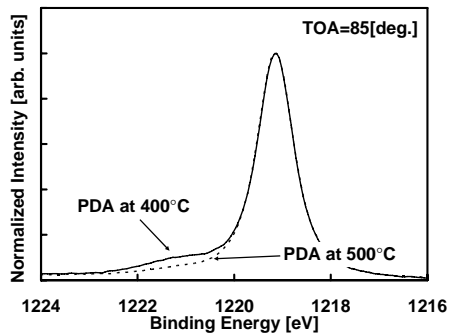


図9 Ge 2p光電子スペクトルの熱処理による変化

で熱処理をした方が酸化したゲルマニウム量が減少することを見出した。これは、ゲルマニウム酸化物が500°Cの熱処理中に分解したためと考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3件)

- ① Hiroshi Nohira, Yoshinori Takenaga, Kuniyuki Kakushima, Parhat Ahmet, Kazuo Tsutsui and Hiroshi Iwai, "Annealing-temperature Dependence of Compositional Depth Profile and Chemical Structures of LaOx/ScOx/Si and ScOx/LaOx/Si Interfacial Transition Layer, Electrochemical Society Inc., Hawaii, ECS Transactions, Vol. 16, pp. 171-176, 2008, 査読有
- ② K. Hirose, H. Suzuki, H. Nohira, E. Ikenaga, D. Kobayashi, and T. Hattori, "Relationship between optical dielectric constant and XPS relative chemical shift of 1s and 2p levels for dielectric compounds", Journal of Physics, Vol. 100, pp. 012011-1~012011-4, 2008, 査読有
- ③ Hiroshi Nohira, Takeo Hattori, "Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy Study on Ultrathin Gate Dielectrics, Electrochemical Society Inc., Washington, ECS Transactions, Vol. 11, pp. 183-194, 2007, 査読有

[学会発表] (計 6件)

- ① 野平博司, 今陽一郎, 北村幸司, 幸田みゆき, 角嶋邦之, 岩井洋, "CeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(100)構造の熱安定性(2)", 第56回応用物理学関係連合会講演会, 2009年4月2日, 茨城県つくば市.
- ② 野平博司, 今陽一郎, 北村幸司, 幸田みゆき, 角嶋邦之, 岩井洋, "Influence of Post Deposition Annealing on Compositional Depth Profile and Chemical Structures of CeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(100)", 応用物理学会薄膜・表

面物理分科会/シリコンテクノロジー分科会共催 ゲートスタック研究会 -材料・プロセス・評価の物理-(第14回研究会), 2009年1月23日, 三島.

- ③ Hiroshi Nohira, Yoshinori Takenaga, Kuniyuki Kakushima, Parhat Ahmet, Kazuo Tsutsui and Hiroshi Iwai, "Annealing-temperature Dependence of Compositional Depth Profile and Chemical Structures of LaOx/ScOx/Si and ScOx/LaOx/Si Interfacial Transition Layer", Electrochemical Society, 2008年10月9日, Hawaii.
- ④ 野平博司, 今陽一郎, 北村幸司, 幸田みゆき, 角嶋邦之, 岩井洋, "CeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(100)構造の熱安定性", 第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月3日, 愛知県春日井市・中部大学.
- ⑤ 竹永祥則, 松田徹, 野平博司, 椎野泰洋, 角嶋邦之, パールハット アハメト, 筒井一生, 岩井洋, "LaOx/ScOx/Si界面組成遷移層の化学結合状態の熱処理温度依存性", 応用物理学会薄膜・表面物理分科会/シリコンテクノロジー分科会共催 ゲートスタック研究会 -材料・プロセス・評価の物理-(第13回研究会), 2008年1月14日, 三島.
- ⑥ Hiroshi Nohira, Takeo Hattori, "Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy Study on Ultrathin Gate Dielectrics", Electrochemical Society, 2007年10月9日, Washington.

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

野平博司 (NOHIRA HIROSHI)  
武蔵工業大学・工学部・准教授  
研究者番号: 30241110

##### (2)研究分担者

なし

##### (3)連携研究者

なし