

報告番号	甲 第 12306 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **X線光電子分光法による High-k ゲートスタック構造の電子状態および界面ダイポールに関する研究**
(Study of Electronic States and Interfacial Dipoles in High-k Dielectric Gate Stacks by X-ray Photoelectron Spectroscopy)

氏 名 藤村 信幸

論 文 内 容 の 要 旨

大規模集積回路(LSI)の基本構成素子である金属-絶縁体-半導体電界効果トランジスタ(MOSFET)の開発では、2000年頃から新材料・新構造導入による低省電力化と高性能化の両立が強く求められている。MOS構造の要である金属/高誘電率絶縁膜(high-k)ゲートスタック構造では、実効仕事関数やしきい値電圧を精密に制御するために、電位変化の主要因となる絶縁膜の荷電欠陥や異種材料界面のダイポールを高感度に定量し、その形成メカニズムに基づいた精密制御が必要である。これまでに、荷電欠陥や界面ダイポールの評価は、主にMOSダイオードの容量-電圧(CV)特性によって議論されてきた。しかしながら、 CV 特性では、MOS構造内に荷電欠陥や複数のダイポールが存在する場合、それぞれの寄与を切り分けて議論するためには電極材料や絶縁膜厚をパラメータとした複数の試料と高度な解析が必要となる。

そこで本研究では、異種材料界面のダイポール等の電位変化を高感度に計測する手法として、X線光電子分光法(XPS)に着目した。また、その成果として、XPS測定により得られた二次光電子信号と価電子帯信号のそれぞれの立ち上がりのエネルギー位置を解析することで、半導体や絶縁膜材料の真空準位から価電子帯上端までのエネルギー差を定量でき、さらに、絶縁膜材料では、内殻光電子エネルギー損失信号よりエネルギーバンドギャップ

を求めることで、電子親和力を直接評価可能であることを示した。さらに、この手法を絶縁膜/半導体や絶縁膜/絶縁膜構造のような異種材料界面に展開することで、異種材料界面での真空準位の違い、すなわち界面ダイポールを直接評価可能であることを明らかにした。この手法の利点は、ゲート電極を形成することなく直接異種材料界面のダイポールを評価できる点である。また、high-k/SiO₂界面で形成されるダイポールの起源が酸素面密度差より議論されていることから、XPS によって直接酸素密度の評価を行い、界面ダイポール量と酸素密度比が線形に相関することを実験的に明らかにした。

本論文の各章における概要は、以下の通りである。

第 1 章では、MOSFET の微細化に関する歴史的背景を説明したのち、金属/high-k ゲートスタック構造導入による重要な技術課題であるしきい値電圧の制御について説明し、本研究の意義と目的を述べる。

第 2 章では、本研究で用いた分析技術である、XPS および電気的特性評価の基礎的事項について述べる。

第 3 章では、XPS によって半導体(Si や SiC)や絶縁膜材料(SiO₂)の真空準位から価電子帯上端までのエネルギー差および電子親和力の定量分析を行った結果を議論する。励起光エネルギーおよび価電子帯信号と二次光電子信号の立ち上がりのエネルギー差より価電子帯上端位置が決定できることを示した。さらに、絶縁膜材料では、XPS により測定可能な内殻光電子エネルギー損失信号より見積もったエネルギーバンドギャップを考慮することで、電子親和力が定量可能であることを示した。その結果、水素終端 Si(100)、4H-SiC(0001) および熱酸化 SiO₂ の価電子帯上端位置は、それぞれ 5.20、6.70、9.70 eV と求まり、誤差±0.1 eV の精度で定量可能である。さらに、O 1s および Si 2p_{3/2} 内殻光電子エネルギー損失信号より求めた熱酸化 SiO₂ のエネルギーバンドギャップは 8.95 eV であり、その電子親和力は 0.75 eV であることを明らかにした。

第 4 章では、異種材料界面の内部電位分布および界面ダイポールを定量評価した結果を説明した。第 3 章で議論した手法を積層構造に展開することで、各層の真空準位の差を議論した。異種材料界面でダイポールが存在する場合は、二次光電子信号のしきい値エネルギーの変化から真空準位のエネルギー差が測定可能である。その結果、SiO₂/Si 構造および HfO₂/SiO₂ 構造において、希釈 HF 処理によって薄膜化した各過程で測定した内殻光電子信号と二次光電子信号より、SiO₂/Si 界面において、SiO₂ 側での 0.15 eV の電位上昇が観測された。さらに、HfO₂/SiO₂ 界面に 0.15 eV の HfO₂ 側での電位降下が観測された。また、別途作製した Al-MOS キャパシタの $C-V$ 測定を考慮することで、HfO₂ 膜中の荷電欠陥や Al/HfO₂ 界面に形成したダイポールによる電位変化との相関を明らかにした。

第 5 章では、high-k(HfO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、TiO₂、SrO)/SiO₂ 積層構造において、界面の化学構造および電位変化の相関を調べた結果を解説した。これまで、high-k/SiO₂ 界面でのダイポール形成の起源は、high-k と SiO₂ 界面での酸素原子密度の違いにより議論されてい

ることから本研究ではまず、high-k/SiO₂界面近傍での二次光電子信号のしきい値エネルギーの差から Al₂O₃/SiO₂界面では 0.40 eV、HfO₂/SiO₂界面では 0.15 eV、TiO₂/SiO₂界面では 0.10 eV の high-k 側での電位降下が生じ、Y₂O₃/SiO₂界面では 0.05 eV の電位上昇を観測した。一方、SrO/SiO₂界面では電位変化はほとんど見られなかった。次に、内殻光電子信号より界面近傍での酸素密度比を算出した結果、界面反応の起こりにくい材料(HfO₂、Al₂O₃、TiO₂)において、実測したダイポールは内殻光電子信号より見積もった酸素密度比と比例することを実験的に明らかにした。一方、シリケートを形成する Y₂O₃や SrO では、この相関関係からずれ、ダイポールの大きさは小さくなることを明らかにした。これは、high-k/SiO₂界面でシリケートを形成したことによって、ダイポール量が緩和されたためと考えられる。

第 6 章では、本論文の結論と今後の課題について述べる。