

## 硬 X 線を用いた光電子分光による W/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si の化学結合状態測定

吉丸正樹（半導体理工学センター）、角嶋邦之、館喜一、岩井洋（東京工業大学）

### はじめに

MOSFET はこれまでスケーリング(微細化)によって高性能化がなされてきたが、SiO<sub>2</sub>のゲート絶縁膜薄膜化に関してリーク電流増大が許容できない領域になっており、更なる高性能化には新しい材料の導入が必須となっている。これまで様々な酸化物の検討がなされてきたが、その中でも Hf 系酸化物が比較的良好な結果を示しており、一部のロースタンバイ用のトランジスタで実用化が見込まれている。ところで、Hf 系酸化物では移動度の劣化を抑制するために Si 基板との界面に 0.5nm 程度の薄い SiO<sub>2</sub>が必要であるため、酸化膜換算膜厚(EOT)が 0.5nm 以下を実現するのは難しい。そのため、界面層が無くても高い移動度を実現できる材料で EOT0.5nm を達成できる材料の探索が必要であろう。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜はこれまでの研究から誘電率・バンドオフセットの観点からリーク電流を抑制するのに適した材料であり、低温プロセスでは界面層が無くても高い移動度が実現できる期待できる材料の一つである。しかし、高温熱処理では移動度の劣化が確認されており、また Si 基板との反応による EOT の増加が確認されている。本研究では W をゲート電極とした La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si 構造の化学結合を熱処理温度をかえて分析したので報告する。実デバイスに近い構造を分析するため、10nm の深い領域の結合が検出可能な SPring-8、BL47XU 硬 X 線光電子分光を利用した。

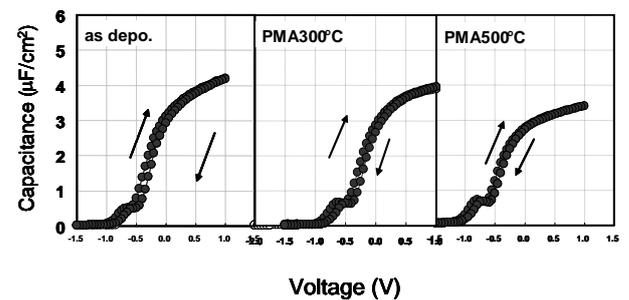


図1 W/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-Si の CV 特性の熱処理依存性。  
500°Cの熱処理で容量低下が確認された。

### 試料の作製方法

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜(4nm)は化学洗浄を行った n 型 Si 基板上に超高真空中(10<sup>-7</sup>Pa)の電子線蒸着で堆積を行った。堆積温度は 300°Cであり堆積速度は 0.2nm/min とした。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は極めて強い吸湿性を有しわずかな大気との接触でも表面が La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O あるいは、La(OH)<sub>3</sub>に変化してしまう。この効果を防ぐため、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の堆積後超高真空を保ったまま W 膜(8nm)をスパッタにより成膜した。その後、熱処理は窒素雰囲気中でランプアニール炉を用いて、300°C(5 分間)、500°C(5 分間)、1000°C(2 秒間)の熱処理を行った。また、堆積直後(as-depo)の試料と合わせて合計 4 つの試料に関して測定した。

### 測定結果

図2に Si1s の Si 基板からの信号で規格化したスペクトルを示す。この図から、堆積直後と 300°C

の熱処理では La-O-Si(La シリケート)の結合が共に検出されたが、熱処理による結合状態の変化は見られない。しかし、500°Cの熱処理では SiO<sub>2</sub>に起因するピークがわずかに検出された。一方 1000°Cの熱処理では、シリケートの結合が大幅に増加しており、また SiO<sub>2</sub> の信号も増加していることが確認できた。次に La3d の信号を図 3 に示す。Si1s の信号からの解釈と同様に堆積直後と 300°Cの熱処理では変化がみられないが、500°Cでは高エネルギー側にシフトがみられる。これは La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜がシリケートに変化していることを示している。1000°Cの熱処理ではさらに大きく高エネルギー側にシフトしている。このことから、500°Cの熱処理では La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜がまだ残っていることを示している。一方で、O1s による酸素の結合状態の分析を試みたが、W 電極上の酸化膜 WO<sub>x</sub> の信号が極めて強く検出され、O1s に関する化学結合の議論は難しいと判断した。今後、酸化されない金属による分析、あるいは、表面をスパッタエッチングしながら測定を行う方法が有効であると考えている。

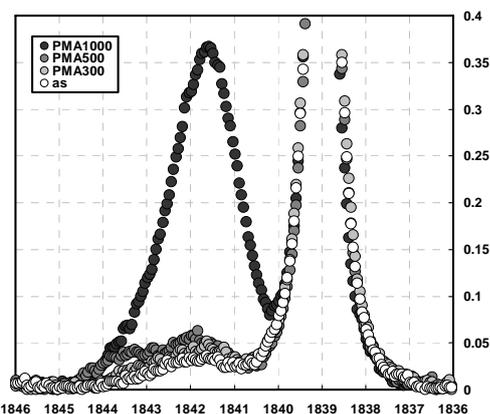


図 2 Si1s のスペクトル。高温熱処理でシリケート層の増加が確認できる。

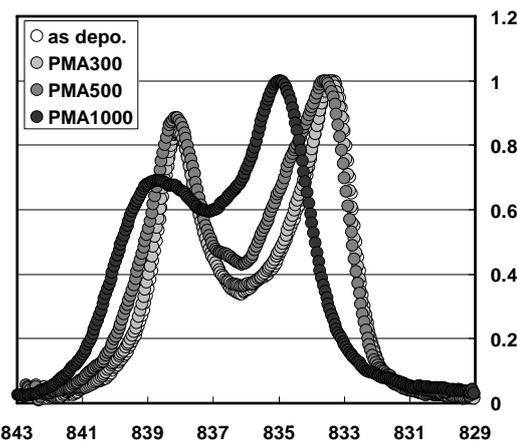


図 3 La3d5/2 のスペクトル。500°Cの熱処理ではシリケートと La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が存在しているが、1000°Cではほとんどシリケート層となっ

#### おわりに

次世代ゲート絶縁膜 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の応用にむけて、実デバイスに近い金属電極を通した絶縁膜、および界面の分析を行った。その結果、1000°C熱処理では SiO<sub>2</sub> に起因する信号が検出され、また La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はほとんどシリケートに変化していることが確認できた。今後、SiO<sub>2</sub> やシリケート層を抑制できる材料の組み合わせを探索していく予定である。

#### 謝辞

本測定は、池永英司氏(JASRI)、服部健雄氏(武蔵工業大学)、野平博司氏(武蔵工業大学)に多大なご協力を頂きました。