

(様式第4号)

**NEXAFS を用いた次世代ゲートスタック材料の
キャラクターゼーション 2**
Characterization of future gate stack materials by NEXAFS 2

山元 隆志、辻 淳一
Takashi Yamamoto, Jun-ichi Tsuji

(株)東レリサーチセンター
Toray Research Center, Inc.

1. 概要

La ドープ Hf 系酸化膜の電子状態を NEXAFS により調べた。HfO₂ への La の添加は伝導帯下端近傍の構造を変えることが分かった。また、La は Si 基板との間に存在する界面層 (SiO₂) との反応性が高いために、La 添加量が多い程、熱処理に伴う伝導帯の構造変化も大きいことがわかった。

The electronic structures of lanthanum (La) incorporated hafnium (Hf)-based oxides (HfLaO) films were investigated by the NEXAFS technique. We found that La incorporation into the Hf-based oxides simply changed the features of the conduction-band structure. Also, subsequent thermal annealing of the La-incorporated films led to a conduction-band structure change due to an interface silicate reaction.

2. 背景と研究目的：

次世代半導体技術において、より高性能なゲートスタック構造の実現はリーク電流増大を解決するための必須課題である。そこで、ゲート絶縁膜の高誘電率化 (High-*k* 膜の導入) などの新技術や新材料の導入が検討され、一部は実用化されている。しかし、これらの新材料の持つ特性は実用化を迎えているにも関わらず、諸現象に関する物理的理解が十分にはなされていない。特に、デュアルゲート技術として有望視されている Hf 系酸化膜への La のドープによる電気特性の変調メカニズムは充分には明らかとされていない。

O K-edge スペクトルは、O1s から O2p 非占有軌道への励起を計測している。Hf 系酸化物では、O2p の軌道は Hf5d 軌道と混成しており¹⁾、伝導帯下端の状態を反映したスペクトルが得られる。そのため、O K-edge スペクトルは電子状態を考える上での有力な評価手法の一つである (状態密度: DOS [Density of State] そのものを観測しているわけではない)。そのため、La を添加した Hf 系ゲート絶縁膜を NEXAFS により評価した結果と電気的特性との関係を調べることで、より高性能な次世代ゲートスタック構造

を実現することに繋がると期待される。

本研究では、次世代ゲートスタック構造に用いられるゲート絶縁膜の詳細な評価を最終目標とした。そのための 2nd-step として、La ドープ Hf 系絶縁膜の La 濃度依存性や熱処理効果について、O K-edge スペクトルの NEXAFS 測定により調べた。

3. 実験内容：

実験に用いる試料として、La ドープ HfO₂ 膜²⁾ を用いた。実験の目的から2種類のスタック構造を準備した (以下、厚膜タイプと薄膜タイプと表記)。

厚膜タイプは、SiO₂ 膜 (600 nm) /Si 基板上に共スパッター法により 20 nm の La ドープ HfO₂ 膜を成膜することで作成した。組成は、La / (La+Hf) = 0%, 30%, 50%, 70% とし、熱処理など行わない状態で測定に供した。

薄膜タイプは、SiO₂ 膜 (1 nm) /Si 基板上に共スパッター法により 1 nm の La ドープ HfO₂ 膜を成膜することで作成した。組成は、La / (La+Hf) = 30%, 70% とした。作成後の試料の一部を N₂ 中 600°C で熱処理を行った。熱処理前と熱処理後の2種類をそれぞれ測定に供した。

NEXAFS測定については、全電子収量法（試料電流により計測）を用いた。データ解析については、プリエッジ領域でバックグラウンドを求め、ポストエッジ領域で規格化した。

4. 結果、および、考察：

図1に組成の異なる厚膜タイプのLaドーブHfO₂膜 [La/(La+Hf) = 0%, 30%, 50%, 70%] のO K-edge スペクトルを示す。

HfO₂膜 [La/(La+Hf) = 0%] のO K-edge スペクトルには、532eV付近と535eV付近に特徴的なピークが示されている。この2つのピークは、Hf5dとO2pの混成軌道に由来するピークであり³⁾、それぞれe_g成分、t_{2g}成分に帰属される。Laをドーブすることで、La5dとO2pの混成軌道に由来するピーク成分³⁾（図中のLa feature）が現れ始めるが、吸収ピークの立ち上がり部に顕著な変化は現れない。このようにHf系酸化膜へのLaの添加は吸収スペクトルの形状を変えることから、伝導帯下端付近の構造に変化を与える。しかし、吸収ピークの立ち上がり部は変化しないことから、伝導帯下端（コンダクションバンドのエッジ）に変化を及ぼさないことが分かった。

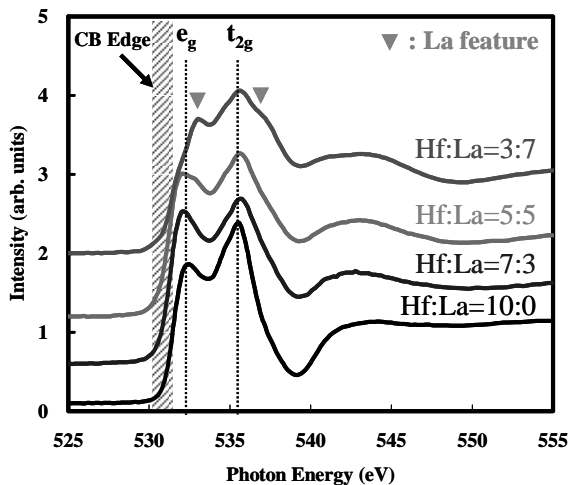


図1. LaドーブHfO₂膜（20 nm）のO K-edge スペクトル

図2に組成の異なる薄膜タイプのLaドーブHfO₂膜 [La/(La+Hf) = 30%, 70%] について、熱処理前後のO K-edge スペクトルを示す。

La/(La+Hf) = 30%, 70%ともに熱処理によって、吸収端近傍のHfおよびLa由来のショルダピーク（図中矢印）の強度が弱まり、537eV付近の強度が強くなるのが分かる。この変化はHf_xLa_yO_z膜とSiO₂膜界面のシリケート化反応による構造変化に由来すると考えられる。

La/(La+Hf) = 30%と70%を比較した場合、30%よりも70%の方が熱処理によるスペクトルの変

化は大きかった。即ち、La濃度の高い方がシリケート化による状態変化が顕著であるといえる。これは、La₂O₃はSiO₂との親和性が極めて高い⁴⁾ことから妥当であるといえる。

これらの結果から、膜厚が1nm程度の極薄膜においてもNEXAFSによる構造解析が十分に有効であることが示された。

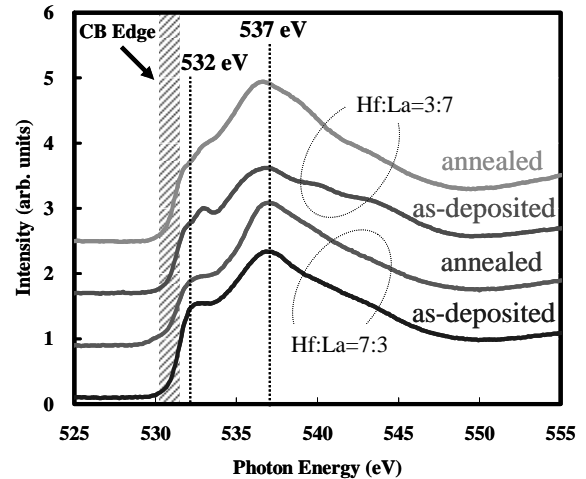


図2. LaドーブHfO₂膜（1 nm）の熱処理前後におけるO K-edge スペクトル

5. 今後の課題：

膜厚、組成、熱処理の有無などが異なるLaドーブHfO₂膜のO K-edge NEXAFS分析から、1 nm程度の極薄膜においても電子状態や構造に関する知見を十分に得ることが可能であることを確認できた。しかし、電気特性との関連を明らかとするまでには至っていない。今後は電気特性との比較により理解が深まると期待される。

6. 論文発表状況・特許状況

本研究結果は、その他の実験結果も加えて現在論文投稿中である。

7. 参考文献

- 1) T. Mizoguchi et al., J. Phys: Condens matter **21** (2009) 104212.
- 2) Y. Yamamoto, et.al., Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) 7251.
- 3) J. G. Chen, Surf. Sci. Rep., **30** (1997)1.
- 4) T. Yamamoto, et.al., Jpn. J. Appl. Phys., **Vol.45** (2006)6196.

8. キーワード

・ High-k 膜

トランジスタの「ゲート絶縁膜」の種類の一つであり、高誘電率の材料を用いたもの。Hf系酸化物が主流であり、近年電気特性の改良のためにHf系にLaやAlを添加したものの研究が活発に進められている。