

# XPS による High-k/SiO<sub>2</sub> 界面のダイポール定量と酸素密度比との相関

## Correlation between Electrical Dipole Moment and Ratio of Oxygen Density at High-k Dielectric/SiO<sub>2</sub> Interface as Evaluated by XPS

名大院工<sup>○</sup>藤村 信幸, 大田 晃生, 池田 弥央, 牧原 克典, 宮崎 誠一

Nagoya Univ.,<sup>○</sup>N. Fujimura, A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki

E-mail: fujimura.nobuyuki@b.mbox.nagoya-u.ac.jp

序>前回までに、X線光電子分光法(XPS)を用いて、SiO<sub>2</sub>/SiやHfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>などの異種材料界面に形成するダイポール等の急峻な電位変化を、二次光電子信号のエネルギーシフトより定量できることを明らかにした[1]。これまでに、high-k/SiO<sub>2</sub>界面のダイポールは、電気陰性度や酸素原子密度の差によって生じることが議論されている[2,3]。本研究では、XPSによりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HfO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いたhigh-k/SiO<sub>2</sub>積層構造の界面ダイポールと酸素密度比を直接評価し、その相関を調べた。

実験方法>p型Si(100)基板(比抵抗: ~10Ω·cm)上に厚さ~200nmの熱酸化SiO<sub>2</sub>を成長した後、マグネトロンスパッタリング法(到達圧力: 3×10<sup>-3</sup>Pa、ガス流量: Ar:O<sub>2</sub>=10:10sccm、投入電力: 1.52W/cm<sup>2</sup>)により、厚さ0.3~4.0nmのHfO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をそれぞれ堆積した。high-k膜堆積後、膜緻密化のためN<sub>2</sub>雰囲気中600°Cの熱処理を5分間行った。AFM表面形状像およびSi2p<sub>3/2</sub>内殻光電子信号より、均一なhigh-k膜の堆積と組成急峻なhigh-k/SiO<sub>2</sub>界面の形成を確認している。

結果及び考察>単色化AlKα特性X線(hν=1486.6eV)を用いたXPSにより測定した薄膜high-k(HfO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/~200nm SiO<sub>2</sub>積層構造の二次光電子スペクトルをFig.1に示す。ここで、測定中のチャージアップの影響を除くため、下層SiO<sub>2</sub>のSi2p<sub>3/2</sub>内殻光電子信号によってエネルギー軸の補正を行った。

このとき、単層SiO<sub>2</sub>に比べて、high-k/SiO<sub>2</sub>構造でしきい値が増大(減少)する場合は、high-kの電位上昇(降下)に相当する。したがって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>界面およびHfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>界面では、ダイポールに相当する0.40eVおよび0.20eVの電位降下が生じ、一方、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>界面では、0.05eVの電位が上昇したと解釈できる。これらのダイポール形成を理解するために、Fig.2中の式を用いて、内殻光電子信号の強度比より、high-k/SiO<sub>2</sub>界面近傍でのカチオン密度比( $n_{top}/n_{bottom}$ )を算出した[4]。ここで、 $I_{top}$ と $I_{bottom}$ は、high-kおよびSiO<sub>2</sub>に相当するカチオンの光電子信号強度(high-k: Hf 4f, Al 2p, Y 3d, SiO<sub>2</sub>: Si 2p)を用いた。また、光電子脱出深さ( $\lambda$ )[5]とイオン化断面積( $\sigma$ )は文献を参考にし、high-k膜厚( $d$ )は分光エリプソメトリーより算出した。さらに、カチオン密度比から酸素密度比へ換算している。high-kの厚さが~1nm以上の領域では、酸素密度比はSiO<sub>2</sub>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>HfO<sub>2</sub>>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の順で高いことが分かった。この傾向は、同様の式を用いて、XPSの分析深度に比べて十分に厚い~30nmのhigh-kより算出した酸素密度比とほぼ一致することを確認している。さらに、興味深いことに、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびHfO<sub>2</sub>の場合では、high-kの厚さが~1nm以下の領域で、SiO<sub>2</sub>に対するhigh-kの酸素密度比が増大する。これは、二次光電子信号より見積もった界面ダイポール量と同じAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>HfO<sub>2</sub>>SiO<sub>2</sub>>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の傾向を示し、high-k/SiO<sub>2</sub>界面でSiO<sub>2</sub>より大きい場合では電位降下、小さい場合では電位上昇することが認められた。

結論>high-k/SiO<sub>2</sub>界面において、二次光電子信号のエネルギーシフト量と内殻光電子信号より見積もった酸素密度比の大小関係はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>HfO<sub>2</sub>>SiO<sub>2</sub>>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、SiO<sub>2</sub>と比べて酸素密度比が増大(減少)する場合は電位降下(上昇)することがわかった。

謝辞>本研究の一部は、科学研究費補助金(課題番号15H05520)の支援を受けて行った。

文献> [1] 藤村, 他, 2016年 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 15a-B9-4. [2] L. Lin et al., J. Appl. Phys., **109**(2011)094502. [3] K. Kita et al., Appl. Phys. Lett., **94**(2009)132902. [4] F. J. Himpsel et al., Phys. Rev., B **38**(1988)6084. [5] S. Tanuma et al., Surf. Interface Anal., **11**(1988)577.

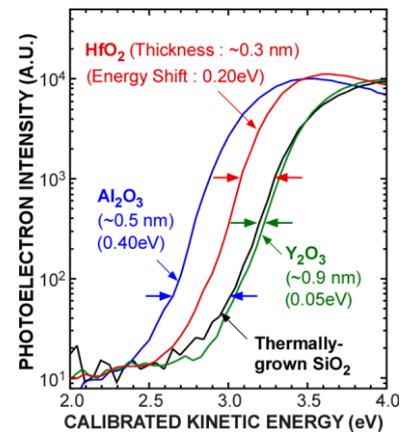


Fig. 1 Cut-off spectra for secondary photoelectrons taken for high-k(HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/~200nm SiO<sub>2</sub> stacked structures.

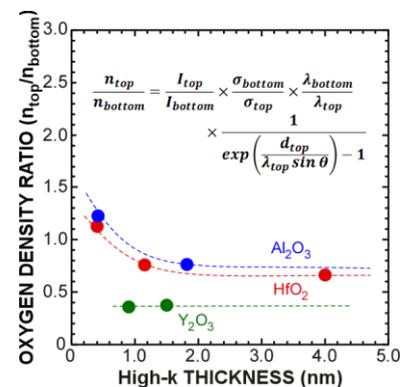


Fig. 2 Oxygen density ratios of high-k dielectrics to SiO<sub>2</sub> as functions of high-k thickness.