

硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) による 強誘電体 HfSiO MIM 構造積層膜の化学結合状態解析

Chemical state analysis of ferroelectric HfSiO MIM structure by HAXPES evaluation

○白田宏治, 上牟田雄一, 株柳翔一, 吉木昌彦², 富田充裕, 齋藤真澄 (東芝メモリ新規メモリ開発部, 東芝²)

○K. Usuda¹, Y. Kamimuta, S. Kabuyanagi, M. Yoshiki², M. Tomita, and M. Saitoh

(Toshiba Memory Corporation Future Memory Development Department, 2. Toshiba R&D Center)

E-mail: koji.usuda@toshiba.co.jp

【序】HfO₂に代表される Hf 系絶縁膜は、MOS FET 向け高誘電率ゲート絶縁膜として注目される一方で、強誘電性が発現する[1]事が報告されて以降、強誘電性トンネル接合 (Ferroelectric Tunnel Junction: FTJ) 型メモリ向け材料としても期待されている[2,3]。先行して開発が進むペロブスカイト構造酸化物と比べて結晶構造が単純で 10nm 程度と薄いにも関わらず強誘電性が発現する点が特徴である。ここに実素子構造での強誘電体層の物理状態解析はデバイス特性向上に不可欠であるが、厚い電極越しに非破壊で解析を行う手法には議論の余地がある。そこで今回、HAXPES による実素子構造解析法を検討した。

【実験】試料は、Si 基板上に TiN 膜を堆積後、HfSiO 膜を ALD 法で堆積した。さらに上部 TiN 膜をプロセス依存性確認のため PVD と CVD で 10nm 堆積した後、強誘電性発現用結晶化アニール (N₂) を行った。薄膜の化学結合状態解析は、上部 TiN 薄膜越しに強誘電性薄膜の化学結合状態を直接評価可能な HAXPES (SPring-8、BL16XU (7943.95 eV)) と、比較の XPS (Kratos、AXIS-ULTRA、(1486.7 eV)) で実施した。

【結果】HAXPESのXPSに対する特徴は、1) 励起X線エネルギーが高く、より大きな検出深度を実現でき、2) XPSでは不可能なより深い内殻準位を励起可能である点にある。そこで最初に 10nmと厚いTiN電極層直下の埋もれた強誘電体層のHf元素の化学結合状態に注目した。本構造では、XPSでは通常Hf4fを取得するが、上部電極に妨げられるため光電子信号強度は非常に弱く解析がし難い (Fig.1左)。他方、HAXPSでは十分な信号強度が確保できる上、他の元素との重なりも回避可能で、解析が容易なHf3dのシングルピークが利用できるため、Hf4fに比べて精度の高いピークフィッティングが実施可能である。結果、上部TiN層がPVD成膜の場合の成膜直後の試料

にのみ低結合エネルギー側に他試料にはない化学状態を観測した (Fig.1右)。本状態は熱処理後 (赤線) に消失する事から、TiN膜成膜時のHfの窒化が関与していると示唆される。他方、同様の観点で、XPSで通常測定する複雑なTi2pピーク (Fig.2左) に代えて、Ti1sピークを取得した結果、 (Fig.2右) 熱処理後 (赤線) の僅かなTi化学結合状態変化を明瞭に解析できる事を確認できた。

即ち、実素子と同等構造の厚い上部電極越しに埋もれた強誘電体層の化学結合状態を直接解析するために、非弾性平均自由行程が数倍大きいHAXPESを適用すれば、埋もれたHfSiO強誘電体層の結合状態を直接測定できる事が確認され、内殻励起スペクトルの観測を選択することにより、XPSと比べて、より正確な強誘電体層の化学結合状態評価を実施可能である。

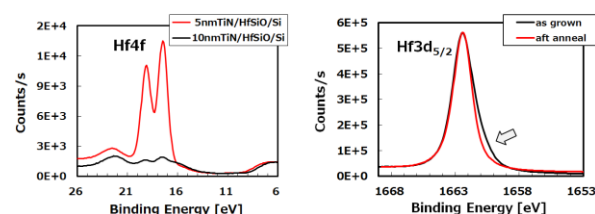


Fig. 1 XPS(left) and HAXPES(right) Hf spectra of TiN/HfSiO/TiN MIM structure.

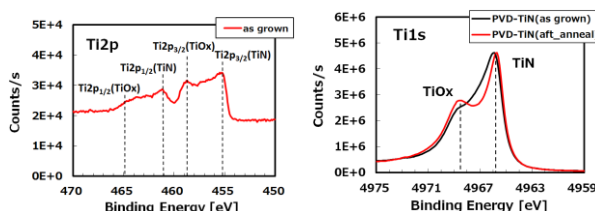


Fig. 2 XPS(left) and HAXPES(right) Ti spectra of TiN/HfSiO/TiN MIM structure.

【文献】[1] T.S. Boske et al., Appl. Phys. Lett., 99, (2011) 102903. [2] Y. Kamimuta et al., SISC., (2015) 6.10. [3] S. Fujii et al., Symp. of VLSI tech., (2016) T14.3.