

XPS による Y_2O_3/SiO_2 界面の化学結合状態および内部電位評価

XPS Study of Chemical Bonding Features and Inner Potential at Y_2O_3/SiO_2 Interfaces

名大院工[○]藤村 信幸, 大田 晃生, 池田 弥央, 牧原 克典, 宮崎 誠一

Nagoya Univ., [○]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、high-k/ SiO_2 /Si ゲートスタック構造などの積層構造の作製過程もしくは薄層化過程で X 線光電子分光(XPS)測定を行い、二次光電子信号のしきい値変化を調べることで、非破壊で直接的に界面近傍での電位変化、特にダイポールの定量を行うことに加えて、内殻光電子信号より high-k/ SiO_2 界面の酸素密度比を算出し、その相関を評価してきた[1]。 Y_2O_3 のように SiO_2 と反応しやすい場合には、界面のシリケート化が、界面電位変化に与える影響に対する理解が必要である。そこで、本研究では、high-k/ SiO_2 界面のダイポールとシリケート形成の相関を明らかにすることを目的とし、XPS 分析により Y_2O_3/SiO_2 界面の化学構造と電位変化を調べた。

実験方法>化学溶液洗浄した p 型 Si(100)(比抵抗: $\sim 10\Omega\cdot\text{cm}$)上に厚さ $\sim 200\text{nm}$ の熱酸化 SiO_2 を成長した後、マグネトロンスパッタリング法(到達圧力: $3\times 10^{-3}\text{Pa}$, Ar: $O_2=10:10\text{sccm}$, $1.52\text{W}/\text{cm}^2$)により、厚さ 0.6 nm および 1.0nm の Y_2O_3 を堆積した。 Y_2O_3 堆積後、膜緻密化のため N_2 雰囲気中で熱処理(600°C , 5 分間)を行った。分光エリプソメトリより Y_2O_3 膜厚を評価し、AFM 分析より均一な Y_2O_3 膜の堆積を確認している。

結果及び考察>厚さ 200nm の熱酸化 SiO_2 上に Y_2O_3 膜形成前後で測定した $Si2p_{3/2}$ および $Y3d$ 内殻光電子スペクトルを Fig.1 に示す。各信号は、下地の熱酸化 SiO_2 に相当する $Si2p_{3/2}$ 信号により、エネルギー軸を補正した。 $Si2p_{3/2}$ スペクトルにおいて、 Y_2O_3 膜を形成することで、 SiO_2 よりも低結合エネルギー側の成分が増大する。この成分は、Si よりも電気陰性度(χ)の低い Y が($\chi_{Si}=1.90$, $\chi_Y=1.22$, $\chi_O=3.44$)、Si の第二近接原子に配位した結合(Si-O-Y)に起因すると解釈できる。また、 $Y3d$ スペクトルの増大と

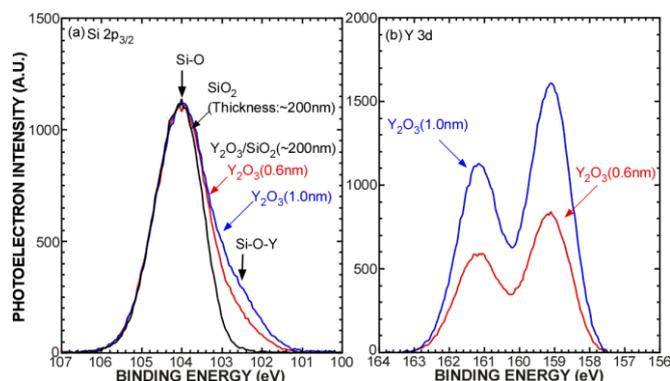


Fig.1 (a) $Si2p_{3/2}$ and (b) $Y3d$ core-line spectra taken for Y_2O_3 (~ 0.6 and ~ 1.0 nm)/ SiO_2 (~ 200 nm) stacked structures after annealing at 600°C . Reference spectrum of thermally-grown SiO_2 was also shown.

共に Si-O-Y 結合成分が増大することが確認できる。このとき、 SiO_2 と Si-O-Y 結合の信号強度比より見積もったシリケート層の厚さは、それぞれ 0.5nm および 0.7nm である。したがって、形成した Y_2O_3 は 600°C の N_2 雰囲気中熱処理により SiO_2 と反応し、大部分がシリケート(YSi_xO_y)化した可能性が高い。ここで、 $Si2p_{3/2}$ と $Y3d$ スペクトルより見積もった Y/(Si+Y)組成は 35%であり、膜厚依存性が認められなかった。次に、 YSi_xO_y/SiO_2 界面のダイポール形成を二次光電子信号の膜厚依存性より評価した(Fig.2)。熱酸化 SiO_2 単層に比べて、 YSi_xO_y/SiO_2 積層構造の二次光電子信号は、高運動エネルギー側へ $\sim 0.05\text{eV}$ のわずかなシフトが観測された。このとき、二次光電子信号は、信号の下端部で一致することから[2]、最大強度の 1%部分から直線外挿することでエネルギー差を求めている。この値は、これまで電気特性から報告されている値(0.23eV)[3]より小さい値であることから、 Y_2O_3/SiO_2 界面においてシリケートが形成されたことによって、ダイポールが緩和されたためと考えられる。

結論>スパッタ形成した厚さ 0.6 nm および 1.0nm の Y_2O_3/SiO_2 構造において、 600°C の N_2 雰囲気中熱処理により Y/(Si+Y)組成 35%の YSi_xO_y が形成し、 YSi_xO_y/SiO_2 界面に $\sim 0.05\text{eV}$ の負のダイポールが存在することを明らかにした。

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, 2017 年 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 5p-C11-4. [2] N. Fujimura, et al., JJAP, **55**, 08PC06 (2016). [3] K. Iwamoto, et al., APL, **92**, 132907 (2008).

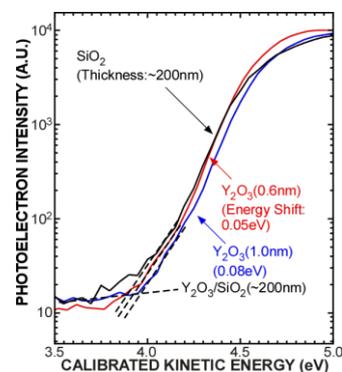


Fig.2 Cut-off spectra of secondary photoelectrons taken for the samples shown in Fig. 1. In each spectrum, kinetic energy was calibrated by the $Si2p_{3/2}$ signals originated from SiO_2 .