

硬 X 線光電子分光法による MIS 構造のバンドアライメント評価

Band alignment analysis of Metal-Insulator-Semiconductor structures by hard x-ray photoelectron spectroscopy

吉木昌彦¹、鈴木正道¹、上牟田雄一¹、池永英司²、小林啓介²

Masahiko Yoshiki¹, Masamichi Suzuki¹, Yuuichi Kamimuta¹, Eiji Ikenaga², Keisuke Kobayashi²

¹(株)東芝 研究開発センター、²高輝度光科学研究センター

¹ Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation,

² Japan Synchrotron Radiation Research Institute

LSI の基本となる金属－絶縁体－半導体（MIS）構造について、それぞれのエネルギーバンドが界面でどのようにアライメントするかを硬 X 線光電子分光法により調べた。検出深度の大きな硬 X 線光電子分光法では、電極層と絶縁体層の下にある半導体基板からの信号まで検出できるため、通常の X 線光電子分光法では得られない MIS 構造試料のバンドアライメントを直接評価することができる。高誘電率絶縁体材料として期待される LaAlO₃ 膜について、LaAlO₃/Si 構造と Mo/LaAlO₃/Si 構造でバンドアライメントを評価した結果、試料構造によって LaAlO₃/Si 界面のアライメントは異なることが分かった。これは Mo 電極の成膜時に界面状態あるいは LaAlO₃ 膜質が変化したためと考えられ、実構造でのバンドアライメントの重要性を示すものである。

Hard x-ray photoelectron spectroscopy (HX-PES) was used to analyze the energy band alignment of Metal-Insulator-Semiconductor (MIS) structure which LSI devices consists of. The large detection depth of HX-PES enables us to measure directly the alignment of MIS structures, though conventional x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) could not detect any signal from a semiconductor substrate through metal/insulator layers. In the case of LaAlO₃, the energy band alignment of LaAlO₃/Si interface found to be different for samples with/without Mo electrode. This suggests that the fabrication of Mo electrode causes changes of chemical state of bulk LaAlO₃ or/and LaAlO₃/Si interface. Therefore to measure actual MIS structure is very important for energy band alignment analyses.

背景

トランジスタのゲート長が 50nm 以下となる次世代 LSI の開発では、より抵抗の低いゲート電極材料、より誘電率の高いゲート絶

縁膜材料、そしてこれらを組み合わせた最適な金属－絶縁体－半導体（以後 MIS）構造が検討されている。この MIS 構造では、個々の材料のエネルギーバンドがどのようにアライ

メントする（つながる）かによって動作電圧やリーク電流などの電気特性が大きく左右されるため、材料だけでなく成膜条件や表面処理によっても変化するバンドアライメントの評価は極めて重要である。

バンドアライメントを直接的に求める方法としては X 線光電子分光法（XPS）が用いられるが、Al や Mg の特性 X 線を励起源とする通常の X 線光電子分光法（ラボ XPS）では検出深度が数 nm しかないため、金属／絶縁体界面と絶縁体／半導体界面のバンドアライメントをそれぞれ別の試料で評価しなければならない。¹⁾ これに対し、励起 X 線のエネルギーが大きな硬 X 線光電子分光法（HX-PES）では 10nm 以上の大きな検出深度が得られることから、MIS 構造のバンドアライメントを実際の層構造と同じ試料で直接評価できる可能性がある（Fig.1）。

実験

試料は Mo(10nm)/LaAlO₃(3nm)/n-Si および LaAlO₃(3nm)/n-Si で、LaAlO₃ は PLD（Pulsed Laser Deposition）法、Mo は電子ビーム蒸着法により成膜した。なお TEM 観察の結果から、LaAlO₃/n-Si 界面において界面層は成長しないことが確認されている。

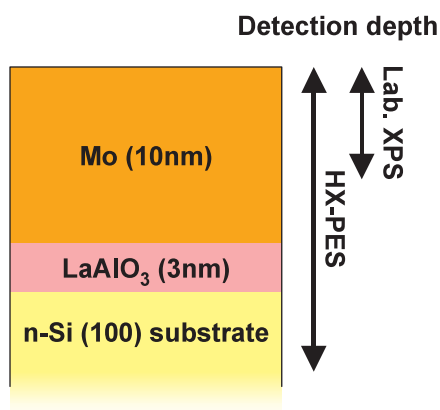


Fig.1 Detection depth of HX-PES and Lab. XPS.

HX-PES 測定は SPring-8 BL47XU にて RE4000 電子エネルギー分析器を用いて行った。励起 X 線のエネルギーは 8keV、光電子検出角度は表面に対して 80 度とし、Au のフェルミ端から求めたエネルギー分解能は 0.3eV であった。

結果と考察

Fig.2 に Mo 電極がある試料の HX-PES 定性スペクトルを示す。Mo 電極に由来する光電子ピークとともに、その下に埋もれた LaAlO₃ のピーク、さらに下の Si 基板のピークも検出されており、HX-PES によって MIS 構造のバンドアライメントを直接評価できることが確認できた。また、バンドアライメント評価に用いる Al1s および Si1s 光電子の Mo 電極中における平均自由工程は、今回の測定条件において少なくとも 5nm 以上と見積もられ、電極の均一性等が問題となる場合にはさらに電極を厚くして評価することも可能と考えられる。

Fig.3 は各試料の Si1s および Al1s 光電子スペクトルを重ねたもので、Mo 電極の有無により、Si1s は同じエネルギー位置に現れるのに対し、Al1s は約 0.6eV のピークシフトを示すことが分かった。また同じ LaAlO₃ に由来

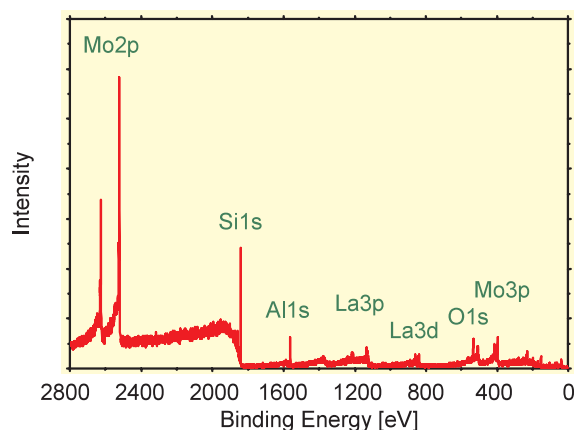


Fig.2 HX-PES survey spectrum of Mo(10nm)/LaAlO₃(3nm)/Si.

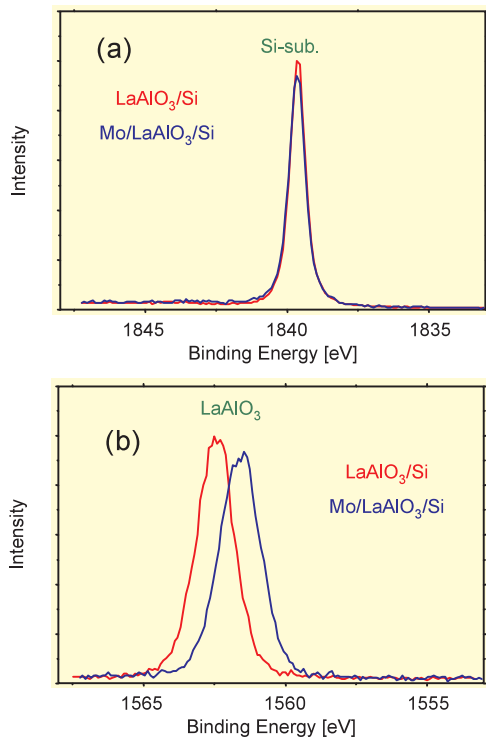


Fig.3 (a) Si1s and (b) Al1s photoelectron spectra of LaAlO₃/Si and Mo/LaAlO₃/Si. The spectra are normalized with their peak area.

する La3d_{5/2} ピークも Al1s と同様のピークシフトを示した。

Al1s や La3d_{5/2} ピーク形状には大きな変化が認められないことから、これらのピークシフトは結合状態の変化によるケミカルシフトではなく、Mo 電極の形成によって Si 基板と LaAlO₃ 膜のバンドアライメントが変化したことによるものと考えられる。またその原因としては、Mo 電極成膜時のわずかなダメージや熱による欠陥の生成あるいは消滅が考えられ、それによって LaAlO₃ の界面状態、膜質が変化したものと推定される。

さらに、Fig.3 から得られた Si1s と Al1s のピーク間隔と、別途求めた Si 基板における Si1s と価電子帯上端の間隔および LaAlO₃ 標準試料における Al1s と価電子帯上端の間隔から、LaAlO₃/Si 界面の価電子帯オフセットを求めると、Mo 電極なしでは 3.3eV、Mo 電極ありでは 2.7eV となった。前者は先にラボ

XPS で得られた 3.1eV²⁾に近い値であるが、Mo 電極形成によってそれが 0.6eV 減少し、その分だけ伝導帯オフセットが増加することを示している。ただし、Al1s のシフト方向から、Mo 電極なしの試料において不均一帯電 (LaAlO₃ 層の帯電) が生じていた可能性もあり、その場合、Mo 電極形成による変化量は 0.6eV よりも小さくなる。

いずれにせよ、電極の有無によって結果は異なっており、実際のデバイスや電気特性評価に用いる試料と同じ MIS 構造で得られたバンドアライメントの方が有意義と考えられる。

まとめ

HX-PES を用いて MIS 構造のバンドアライメント評価を行い、従来のラボ XPS では不可能であった MIS 構造の直接評価が可能であることを示した。また、Mo/LaAlO₃/Si について価電子帯オフセットを評価し、Mo 電極の有無によって結果が異なることから、デバイスと同じ MIS 構造でバンドアライメント評価を行うことの重要性を示した。HX-PES の検出深度の大きさを活かしたこの手法は、より正確な MIS 構造の理解や最適な材料、プロセスの選択にきわめて有効である。

参考文献

- 1) S. Miyazaki, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 2212 (2001).
- 2) M. Suzuki, 第 52 回応用物理学関係連合講演会(2005).

キーワード

HX-PES、MIS、バンドアライメント、LaAlO₃