

UHV 中加熱による $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 薄膜の結晶化とバンドオフセットの変化

Crystallization and band offset change of $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ films due to UHV annealing

東大工¹、物質・材料研究機構²

小松 真¹、安原隆太郎¹、高橋晴彦¹、豊田智史¹、岡林 潤¹、組頭広志¹、尾嶋正治¹、Dmitry Kukuruznyak²、知京豊裕²

The University of Tokyo¹, National Institute for Materials Science²

M. Komatsu¹, R. Yasuhara¹, H. Takahashi¹, S. Toyoda¹, J. Okabayashi¹, H. Kumigashira¹, M. Oshima¹, D. Kukuruznyak² and T. Chikyow²

1. 緒言 LSI の高集積化に伴い、ゲート絶縁膜の極薄化、高誘電率 (high- k) 化が進んでいる。 HfO_2 は、アモルファス状態で高い誘電率を持ち、次世代 high- k ゲート絶縁膜として最も注目されている材料のひとつである。一方、結晶状態については、 Y_2O_3 を加えることで低温領域においても cubic 構造を取り、 $k \sim 29$ と高い誘電率を持つことが知られている[1]。この cubic 構造結晶を high- k ゲート絶縁膜材料として実際に応用するためには薄膜の電子構造を明らかにすることが必要不可欠である。そこで、本研究では放射光光電子分光 (SRPES) および X 線吸収分光 (XAS) により、 $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ コンビナトリアル薄膜のバンドオフセットを決定することを目的とした。

2. 実験方法 $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ コンビナトリアル薄膜 (nominal な Y_2O_3 組成 $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) を Si (100) 基板上にパルスレーザー堆積法 (PLD 法) で作製した。KEK-PF BL-2C において SRPES および XAS 測定を行い、as-grown および UHV 中にて通電加熱を行った $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ のバンドオフセットを決定した。加熱温度は、0%では 700 °C、5%、10%、20%では 800 °C とし、加熱時間は 10 分とした。

3. 結果と考察 0% 試料に関して、図 1 に as-grown 状態と UHV 中加熱後の XAS スペクトルを、図 2 に価電子帯スペクトルを示す。図 1 の XAS スペクトルにおいて、加熱後には第一吸収ピークがシャープになり、また、540~550 eV 付近に明瞭な振動成分が生じ、結晶化していることが確認された[2]。ここで、組成比により振動成分に違いがあり、この相違が結晶構造の違いを反映していると推察される。また、結晶化によりバンドギャップは増加した。図 2 の価電子帯スペクトルにおいて、加熱後には価電子帯スペクトルが 2 つに割れている。これは、結晶化により価電子帯の構造がシャープになったためと考えられる。ここでも組成比により結晶化後の形状が異なり、この違いも結晶構造の相違を反映していると考えられる。以上より 10%と 20%で cubic 構造をとっていると推察される。コンビ薄膜 4 試料について価電子帯スペクトルの立ち上がりから E_v を求め、バンドギャップの値と併せて E_c を決定した。その結果、結晶化後の 10%と 20%で E_g 、 E_v 、 E_c は組成によらずほぼ一定であることが分かった。

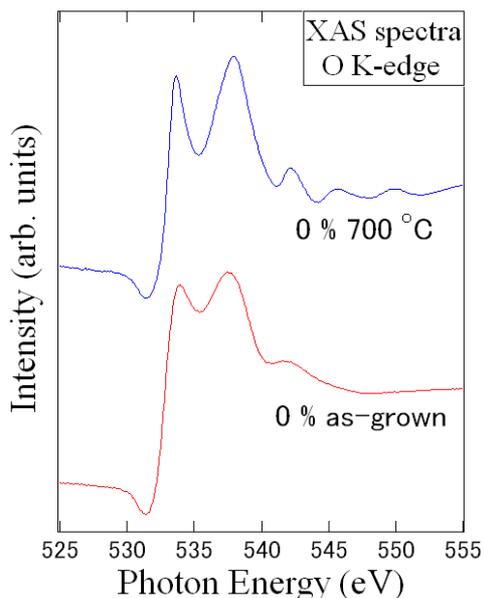


図 1. $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 試料の XAS スペクトル

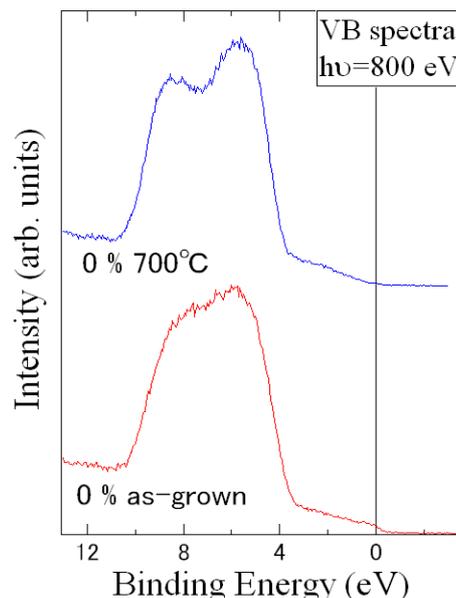


図 2. $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 試料の価電子帯スペクトル

[1] K. Kita *et al.*, Appl. Phys. Lett. **86**, 102906 (2005).

[2] S. Toyoda *et al.*, J. Appl. Phys. **97**, 104507 (2005).