

ナノメートル誘電体薄膜の電子物性の理解と制御の研究 Understanding and Control of Electronic Properties of Nanometer-thick Dielectric Films

鳥海 明 (TORIUMI AKIRA)

東京大学・大学院工学系研究科・教授



研究の概要

本研究の目的は、ナノメートル厚絶縁膜の電子構造、誘電性、及びその絶縁膜との界面の性質に関して、材料の物性理解に基づいた系統的な制御指針を構築することである。比誘電率（静的、動的）だけでなく絶縁膜の電子構造、さらに絶縁膜との異種材料界面に研究の焦点をあて、絶縁膜内部電界における電荷再分布、構造変化に伴う原子の動きなど直接目に見えない量を抽出し、その動きの起源を明確にする。

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子電気材料工学

キーワード：電気・電子材料，誘電体物性，超薄膜，表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

Si-CMOSの心臓部を支えるゲート絶縁膜が、SiO₂からHigh-k絶縁膜へまさに転換されようとしている。一方で新しい絶縁膜の材料物性は不明の部分が多く、しかもナノメートル厚で作製し、大規模集積回路の中で使うことが要求されている。これはSiという材料に限られた問題ではなく、FETを集積回路野中で使う際のゲート絶縁膜が抱える本質的な問題である。このような状況下では、新材料のできるだけ原理的な性質と薄膜領域であるが故の界面に焦点をあてて研究することにきわめて大きな意味があると判断された。

2. 研究の目的

本研究では、材料・プロセスの最適化ではなく材料の持つ本質的な性質を抽出し、極薄誘電体がもつ性質として捉えることを基本的なスタンスとしている。これは今後のエレクトロニクスの基盤技術として必要というだけでなく、数分子層の厚さしかない誘電体に対する新しい材料科学的な研究領域を構築するものとも言える。以上のことを、特に半導体用デバイスにむけた高誘電率絶縁膜 (High-k 膜) を中心にして、High-k 膜が半導体、金属あるいは異なる絶縁膜界面において見せるきわめて活性的な性質を理解し、何をどのように制御すればよいのか明らかにすることが研究の大きな目的である。

3. 研究の方法

本研究では、すでに存在するデバイスの評価ではなく、洗浄、製膜、熱処理、加工のすべてに対して自ら準備し、それに続いて多面的な材料評価を行うというきわめてオーソドックスで実証的な態度で研究を進めている。評価結果が製膜プロセスにすぐにフィードバックされること、また一つの評価だけではなく、多角的にいくつかの方法を相補的に矛盾無く理解できることを重要視している。製膜は高真空スパッター、あるいは超高真空中での電子線蒸着を使用しており、評価は電氣的測定、光学測定（可視光、UV、X線）、熱的測定（TDS）、あるいはこれらの複合測定（内部光電効果 IPE 等）によって、多角的にかつ総合的な理解を進めている。

4. これまでの成果

(i) 新規絶縁膜の物性量の評価

絶縁膜、特に High-k 膜をゲート絶縁膜として使用する場合に必要な物性量は、比誘電率、電子構造（バンドギャップ、障壁量）、トンネル有効質量である。本研究では、各種絶縁膜の電子構造を系統的、俯瞰的に理解することを目的に、評価手法の検討、その妥当性、結果の理解を進めた。手法はXPSを用いた。通常 Si 基板を参照電位として使うが、バンドベンディング、High-k/SiO₂ 界面にあるダイポールの影響を避けるために、絶縁膜上面に極薄 Au を蒸着し、Au を参照にすべての評価を行ない、典型的な High-k 材料に関し

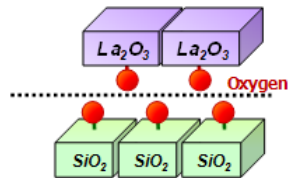
て初めて系統的な結果を得ることができた。

(ii) 等価酸化膜厚 (EOT) の薄膜化

EOT の薄膜化には、誘電率をさらに高くするか、界面低誘電率層の薄膜化が必要である。本研究では前者に注力し、最近、急速昇温プロセスによって、 HfO_2 の Higher-k 相である正方晶相を出現させることに成功した。今後、薄膜化効果、昇温過程の改善をはかりながらメカニズムの解明と高誘電率の実証を急ぐ。

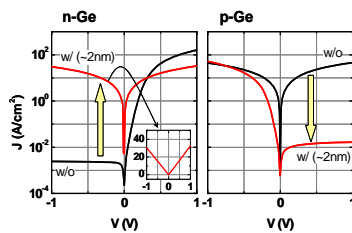
(iii) 絶縁膜/絶縁膜界面のダイポール解析

SiO_2 /High-k 界面にダイポール層が形成されるという実験結果を電氣的な評価から見だし、その形成機構に関して、界面における High-k と SiO_2 の酸素密度の差に着目し、その差がダイポール形成の駆動力になるというまったく新しいモデルを提案した (下記模式図)。これは実験事実を無理なく説明することができる。一方、異なる物理評価からダイポールを検証する事に関しては、ダイポールが形成する界面電界が $\text{Si}2p$ シグナルへ及ぼす効果に着目し、XPS を用いて High-k 材料によるダイポールの向きの変化を捉えることに成功した。



(iv) メタル/半導体界面

メタル/Ge は典型的に強い Fermi-level Pinning が起こる系として知られているが、この界面に絶縁膜を挿入することで、界面におけるショットキー特性、つまり障壁高さ、ピンニングの強さ、が大きく変わることを見つけた (下図で w と w/o の比較)。この結果を詳細に調べたところ、比較的厚い絶縁膜膜 (~2nm) を挿入しても効果が続くことがわかった。MIGS モデルとの関係など今後まだ詰めるべき事は多くあるが、この発見がもたらした影響は大きく、メタル/半導体界面を考えなおす基本的な実験になるものと考えている。



(v) Ge 基板の酸化機構と膜中欠陥の解析

Ge は Si よりもモビリティが高いという観点から注目を浴びているが、我々は Ge と絶縁膜の界面あるいは Ge 上の絶縁膜の性質に関して調べてきた。大きな特徴は、まず Ge/ GeO_2 から GeO の脱離が低温で観測される点である。この脱離機構に関しては、同位体酸素を用いて界面で生成した GeO が膜中拡散

して表面から脱離という単純な過程ではないことを明らかにした。

また GeO_2 は GeO が脱離し易いことから酸素欠損の影響が大きいと考えられる。実際に酸素欠損の増加に伴い、光吸収端にテイル成分が現れることを初めて見いだした。欠陥同定はまだできていないが、より極端な状況下では (N_2 ガス処理など)、バルク膜中に ESR 欠陥が明確に観測され、微視的欠陥と対応していることが推測されている。

5. 今後の計画

High-k 膜および GeO_2 膜の物性にかかわる新しい事実とその効果の解析という観点から研究は順調に進んでいると考えている。ただし、詳細な機構は不明な部分も多く、今後もそれぞれの項目の明確化に取り組み、誘電体薄膜をデバイス性能という観点からだけでなく、物性・材料科学の問題として捉えて本研究の大きな目的を達成する。

6. これまでの発表論文等

代表的な論文 5 編

1. Y. Nakajima, K. Kita, T. Nishimura, K. Nagashio and A. Toriumi, "Experimental Demonstration of Higher-k Phase HfO_2 through Non-equilibrium Thermal Treatment," to be published in ECS Trans., April, 2010.
2. K. Kita and A. Toriumi, "Origin of Electric Dipoles Formed at High-k/ SiO_2 Interface," Appl. Phys. Lett. **94**, 132902-1~3, 2009.
3. Y. Zhao, K. Kita, K. Kyuno, and A. Toriumi, "Dielectric and electrical properties of amorphous $\text{La}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_y$ films as higher-k gate insulators," J. Appl. Phys. **105**, 034103-1~5, 2009.
4. T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi, "A Significant Shift of Schottky Barrier Heights at Strongly Pinned Metal/Germanium Interface by Inserting an Ultra-Thin Insulating Film," Appl. Phys. Exp. **1**, 51406-1~3, 2008.
5. Y. Yamamoto, K. Kita, K. Kyuno and A. Toriumi, "Study of La-Induced Flatband Voltage Shift in Metal/ $\text{HfLaO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ Capacitors", Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 7251~7255 (2007).

受賞

1. K. Kita, Best Presentation Award, High Dielectric Constant Gate Stacks, The Electrochemical Society, 2008 年 10 月.
2. 富田一行、応用物理学学会講演奨励賞、2007 年 10 月.
3. 高橋俊岳、Student Award, IEEE EDS Japan Chapter, 2008 年 1 月.

ホームページ等

<http://www.adam.t.u-tokyo.ac.jp/top.html>