

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18063002

研究課題名（和文）金属ナノドット不揮発性メモリのナノインテグレーション

研究課題名（英文）Nano-integration of metal nano-dot non-volatile memory

研究代表者

田中 徹 (TANAKA TETSU)

東北大学・大学院医工学研究科・教授

研究者番号：40417382

研究分野：半導体工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：量子ドット、不揮発性メモリ、半導体超微細化、ナノ材料、半導体物性

1. 研究計画の概要

本研究ではHigh-k絶縁膜を用いた金属ナノドット新型不揮発性メモリの実現を目指している。金属ナノドットは従来のシリコンナノドットに比べて大きな仕事関数を有するために、電荷保持特性が格段に優れている。そのうえHigh-k絶縁膜によって金属ナノドットと制御ゲートとの容量結合効率が大きいこと、ゲルマニウムなどの新チャンネル材料との組み合わせが容易に可能であることによって、大きなセンスマージンと高速動作を実現することができる。また、本研究ではタングステンをはじめ、コバルト、白金など様々な金属ナノドットを連続的に成膜することで多重ナノドット層内にポテンシャル勾配を形成できる点が画期的である。リークパスとなる部分とそれ以外の部分とでポテンシャルを変調することにより、電荷保持特性と書き換え特性を両立できる。このような、従来にない仕事関数制御を行った不揮発性メモリの実現を目指す。

2. 研究の進捗状況

(1) 高密度金属ナノドットの作製と評価

種々の仕事関数を有する金属ナノドットを作製するためにSelf-Assembled Nanodot Deposition (SAND)法を新たに開発した。この方法は、金属チップと絶縁体の複合ターゲットを同時スパッタリングすることにより高密度の金属ナノドット層を形成できる。

①異なる母材(シリコン酸化膜とシリコン窒化膜)を持つタングステンナノドット(W-NDs)を形成した。複合ターゲットの金属チップ被敷率を変えることによりドットのサイズと密度を制御することに成功した。被

覆率が16.5%のときに、1~1.5nmのドットサイズと $1.3 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ の最大密度が得られることを明らかにした。W-NDsの熱安定性について評価した結果、800°Cで1時間熱処理しても、成膜直後に比べてドットサイズと密度はほぼ変わらなかったが、900°Cになると凝集によりドットが成長し、密度が減少した。XPSとXRD分析により、シリコン酸化膜中のW-NDsは周りの酸素により酸化されるが、シリコン窒化膜中のW-NDsはCubicの結晶構造を持つ金属のドットであることが明らかにできた。

②大きな仕事関数を有するコバルトナノドット(Co-NDs)を高密度で形成することに成功した。W-NDsよりも熱安定性が小さく、600°C熱処理後にドットサイズ約2nm・ドット密度約 $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ のCo-NDsが、800°C熱処理後には、凝集が生じて直径およそ10nmの単層ドットに変化することを明らかにした。SAND法によるFePtやPtなどの金属ナノドットの形成にも成功した。

(2) High-k絶縁膜の形成

高真空スパッタ装置を用いてHfO₂膜を形成し、600°Cの熱処理後もアモルファス状態を保持しつつ、20程度の高い誘電率を有するHfO₂膜を実現した。

(3) 不揮発性メモリ素子の試作と電気特性評価

W-NDsとHfO₂膜を有するフロティングゲートMISキャパシタを試作し、メモリ特性について調べた。±5Vで1Vのメモリウィンドウが得られており、HfO₂を使用することにより、低電圧の書き込みが実現できることを確認できた。シリコン酸化膜中のW-NDsの酸化はメモリ電荷保持時間減少の原因であるが、シリコン窒化膜を用いることでW-NDsが酸化

されずに電荷保持時間が改善できた。

Co-NDs と HfO₂ 膜を有する MIS トランジスタを試作しメモリ特性を評価した結果、高耐久性 (10⁶ cycles)、長い電荷保持時間、2bit/cell の優れたメモリ特性を実現した。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している

本研究は High-k 絶縁膜を用いた金属ナノドット新型不揮発性メモリの実現を目指している。過去3年間は、高密度金属ナノドットの作製技術 (SAND 法) の確立、高い熱安定性を有する High-k 絶縁膜の作製技術の確立、不揮発性メモリ素子の作製と電気的特性の評価及び最適化、などを中心として研究を展開し、順調に進展している。これまでに得られた主な成果は以下の通りである。

(1) 新しい金属ナノドット形成法である SAND 法を提案し、従来と比べて極めて大きな密度 $1.3 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ の W-NDs の形成に成功した。また、大きな仕事関数を有する Co-NDs や FePt などの合金ナノドットの形成にも成功した。

(2) XPS 法や XRD 法を用いた評価により、金属ナノドットの化学組成や熱安定性などについて詳しく調べ、金属ナノドットの形成メカニズムを明らかにした。

(3) ハフニウム系 High-k 絶縁膜の作製技術を確立し、メモリウィンドウなどの特性を改善した。

(4) MIS キャパシタを作製してメモリ特性の評価とデバイス構造の最適化を行った。メモリ特性と金属ナノドットの物性を相互に評価しながら、メモリ構造や材料特性の改善を行い、メモリ特性を向上させた。また、ゲートラストプロセスを用いることにより、Co-NDs と High-k 絶縁膜を有するメモリトランジスタの試作に成功した。耐久性・メモリウィンドウ・電荷保持時間の優れたメモリ特性を実現した。

4. 今後の研究の推進方策

過去の研究で、金属ナノドットの形成、高誘電率絶縁膜の形成、メモリトランジスタの試作などのキー技術を確立した。今後は、以下の事項を中心にして研究を推進していく。

(1) 試作した MIS トランジスタを用いて、金属ナノドットへの電荷書き込み・信号読み出し・電荷消去の一連のメモリ動作に関して詳細な動作解析を行う。

(2) タングステン・コバルト・白金など種々の金属ナノドットを連続的に成膜することで、多層ナノドット領域に変調ポテンシャル

を形成し、新機能メモリの実現を目指す。

(3) 金属ナノドットへの電子の注入、放出、保持特性について考察し、メモリ動作のモデリングを行う。

(4) 高移動度チャネル材料の採用を検討し高速メモリデバイスの実現を目指す。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計8件)

① Yanli Pei, Chengkuan Yin, Masahiko Nishijima, Toshiya Kojima, Takafumi Fukushima, Tetsu Tanaka, and Mitsumasa Koyanagi, “Formation of high density tungsten nanodots embedded in silicon nitride for nonvolatile memory application”, Appl. Phys. Lett. 94, pp. 063108, 2009. 査読あり

② Yanli Pei, Masahiko Nishijima, Takafumi Fukushima, Tetsu Tanaka, and Mitsumasa Koyanagi, “Memory characteristics of self-assembled tungsten nanodots dispersed in silicon nitride”, Appl. Phys. Lett. 93, pp. 113115-113117, 2008, 査読あり

③ Yanli Pei, Takafumi Fukushima, Tetsu Tanaka, and Mitsumasa Koyanagi, “Electrical Characterization of Metal-Oxide-Semiconductor Memory Devices with High-Density Self-Assembled Tungsten Nanodots”, Jpn. J. Appl. Phys. 47, pp. 2680-2683, 2008, 査読あり

[学会発表] (計23件)

① Yanli Pei, Masahiko Nishijima, Takafumi Fukushima, Tetsu Tanaka, and Mitsumasa Koyanagi, “Memory Characterization of MOS Memory Device with High Density Self-Assembled Tungsten Nanodots Floating Gate and HfO₂ Blocking Dielectric”, The 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials, September 25, 2008, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan.

[図書] (計1件)

① 田中 徹, 裴 艶麗, “次世代半導体メモリの最新技術”, 第6章第3節: 金属ナノドット不揮発性メモリ, pp. 286-296, シーエムシー出版. 2009年2月.

[その他]

ホームページ

<http://www.sd.mech.tohoku.ac.jp/Site/Home.html>