

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2006～2008

課題番号：18360309

研究課題名（和文） テラヘルツデバイスへ向けたストイキオメトリ制御高誘電率酸化物分子層堆積

研究課題名（英文） Stoichiometry-controlled high k-dielectrics for THz operating devices

研究代表者

小山 裕(OYAMA YUTAKA)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80169367

研究成果の概要：

1. 高比誘電率 ~ 100 、低リーク電流密度 10^{-5}A/cm^2 、高絶縁破壊電圧 0.5MV/cm の TiO_x ゲート絶縁膜を実現（一部論文発表及び新規論文準備中）
2. TiO_x ゲート絶縁膜による、ソース・ドレイン間隔 4 ナノメートル（電氣的に 10 ナノメートル）極微小 MIS ゲートトランジスタの E/D 動作を実現（一部論文発表及び新規論文準備中）
3. フォトキャパシタンス法による TiO_x 及び SrTiO_x 絶縁膜中のノンストイキオメトリ欠陥電子準位を解明（一部論文発表及び新規論文準備中）

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2007年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2008年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：(1) 高誘電率ゲート酸化膜 (2) テラヘルツトランジスタ (3) 分子層堆積 (4) ノンストイキオメトリ (5) 点欠陥

1. 研究開始当初の背景

国内外の高誘電率ゲート絶縁膜の開発は、極微細化された Si の MOS トランジスタを対象に主導されている。リーク電流を抑えながらトランジスタ性能を向上するには、素子の微細化とともにゲート絶縁膜を高誘電率膜 (high-k) に置き換えることが有効である。この high-k 膜で有力な候補が Si では HfO_2 や

HfSiON といった Hf 系酸化物である。しかしゲート電極の多結晶 Si と組み合わせると、その界面の相互作用でトランジスタのしきい値がシフトし、性能を劣化させることが知られている。その原因として high-k 酸化物膜から O 原子が抜けて酸素空孔が形成されるため、界面で電子の分布状態が偏ることによってフェルミレベルが変化するとする説が

有力である。この問題を解決するためには、酸化物からO原子が抜けにくい工夫が必要になる点が指摘されている（酸化物のストイキオメトリ制御）。

本研究は、Siより格段に高性能が期待される化合物半導体に、極薄 high-k 膜を形成し、ストイキオメトリ組成制御の原理を使って、上記の酸素空孔等の解明を通じて制御し、高性能なテラヘルツ帯デバイスの基盤技術確立を目指すものである。

高誘電率酸化物として、TiO₂ 及び SrTiO₃ 系酸化物を用いる。これらは Si トランジスタにおいて対象としている Hf 系酸化物と比べて数 10 倍以上の高い誘電率を示すことが期待できる。これを化合物半導体の 4nm 級トランジスタに適用する試みは、他に類例を見ない新規なものである。一部予備的な動作特性は、既に国内外で学会発表を行なった（2004年8月：第14回国際結晶成長学会：グルノーブル、2005年春、金属学会、横浜国立大）。

また、high-k 酸化物中の酸素空孔等のノンストイキオメトリ欠陥の電子準位は、ほとんど分かっていないのが現状である。その理由は、これまでの熱励起法では酸化物中の大きなエネルギーを持つ準位が励起できないことにある。本研究で適用する独自のフォトキャパシタンス法で解明できるものと期待している。一部その結果は学会発表を行なっている（2005年春、金属学会、横浜国立大）。

単分子成長についても我々の研究グループが世界を主導しており、二度の ERATO や通信・放送機構プロジェクトを通じてシリコン・ガリウム砒素・インジウムリン等で実現した。1994年には文部省の助成を受け、第三回 ALE 国際会議(ALE-3)を主催している。

ノンストイキオメトリ組成制御についても、ガリウム砒素やインジウムリン等の各種半導体結晶で我々の研究グループが主導している。1998年には日本学術振興会の研究開発専門委員会（ポイントデフェクトとノンストイキオメトリ）が設置され、3年間に亘り金属・セラミック・半導体と広範な材料系におけるストイキオメトリの検討を行なった。その成果を受け、2003年に文部科学省の助成を受け、第一回の国際会議(ISPN2003)を創設した。その後、本年10月に第二回国際会議が台湾(ISPN2005)で開催され招待講演を行なった。第三回会議はパリ(ISPN2007)で開催されることが決まり、国際的な検討の場が確立しつつある。

本研究課題は、研究開始当初のこうした内外の背景と、これまでの実施状況を懸案し想達したものである。

2. 研究の目的

本研究は、研究代表者がこれまで ERATO や通信・放送機構プロジェクト研究等を通じて

展開してきた半導体の単分子層形成技術とストイキオメトリ組成制御原理を発展させ、酸素欠損等を制御した酸化物単分子層形成メカニズムを原子スケールで明らかにする。高誘電率を発現する酸化物半導体薄膜の単分子層形成を実現して、世界に先駆けて実現したトンネル・バリスティック伝導型の4ナノメートル級静電誘導トランジスタ構造に適用し、近年急速に重要性を増しているテラヘルツ波領域の半導体デバイスへの基礎確立を目的とする。

3. 研究の方法

本研究計画は大きく3つの小課題に分ける。

- ①ストイキオメトリ制御による高誘電率酸化物の高品質薄膜・界面創成
- ②フォトキャパシタンス法による酸化物のノンストイキオメトリ欠陥解明
- ③高誘電率酸化膜を適用したテラヘルツデバイスプロセス

【超高真空単分子層成長】

我々の研究グループはこれまで二度の ERATO や通信・放送機構研究プロジェクト等を通じて、ガリウム砒素・シリコン・インジウムリン等各種半導体結晶の単分子層成長を実現し、その表面反応メカニズムを解明してきた。本研究では、その成果を展開して、高誘電率の酸化物単分子層形成を行なう。そのために、既に現有の成長装置1台を改造して酸化物系堆積実験を先行して準備しているので、最適な超高真空成長装置構成を検討し、次年度の装置改造に反映する。対象とする TiO₂ 系高誘電率酸化物薄膜についても現有のイオンビーム蒸着装置等プロセス機器を用いて予備実験を先行している。これらは研究代表者と研究協力者のグループを主体として、研究分担者が協力して遂行する。

これに密接に関係する課題が、フォトキャパシタンス法を用いた酸化物のノンストイキオメトリ欠陥解明である。フォトキャパシタンス法は研究代表者らがその原理に一定容量制御法を適用して、ガリウム砒素などの各種化合物半導体並びにシリコン中の点欠陥の詳細を明らかにしてきたが、本研究では一定容量法の特徴を生かし、MIS 構造の蓄積領域で測定することにより、酸化物薄膜中のノンストイキオメトリ点欠陥構造と電子準位の詳細を解明する。この手法を適用して極薄成長層並びに再成長界面の欠陥の導入メカニズムを解明して、高品質化に反映させる。現有の極低温フォトキャパシタンス測定装置を駆使して、評価用の MIS デバイス構造を測定し酸化物薄膜成長実験に反映させる。これらは研究代表者のグループが主体となって実験補助者とともに遂行する。また

TEM や SEM による構造解析も必須であり、これは評価用 MIS デバイス構造を試作して現有 FIB 装置(半導体研究振興会)を用いる。

酸化物単分子層薄膜成長層の構造的な評価は、現有 SIMS 装置(東北大学、学科共通)及び現有の飛行時間型スタティック SIMS 装置(半導体研究振興会)を用いて、その組成分布や界面急峻性そして不純物分析等を行なう。また結晶構造や格子歪も誘電率等デバイス特性に大きく影響するので、これは現有 X 線 5 結晶回折装置や薄膜 X 線回折(半導体研究振興会)を用いて解析する。

【極薄酸化物単分子成長層の評価】

4nm 級デバイス構造の微小接合部分に対して現有 FIB 装置(半導体研究振興会)を用いた薄片試料作成を行ない、現有 FE-TEM(東北大学、学科共通)及び現有分析型 TEM 装置並びインレンズ型高分解能 FE-SEM 装置(半導体研究振興会)を駆使して遂行する。これら評価・分析は、研究代表者のグループが主体となって遂行する。

【高誘電率酸化膜を適用したテラヘルツデバイスプロセス】

テラヘルツ帯半導体デバイス構造は単分子層精度の極薄多層薄膜構造となるため、従来のミクロンあるいはサブミクロンサイズのデバイスに適用してきた高温・プラズマプロセスは適用できず、低温で低損傷の新規なプロセス開発が必要となる。本研究課題では、研究代表者が参画してきた ERATO 並びに通信・放送機構研究プロジェクトで得たガスフローエッチングや低温オゾン処理等の成果を進展させ、新規な高誘電率酸化物系材料に適用する。

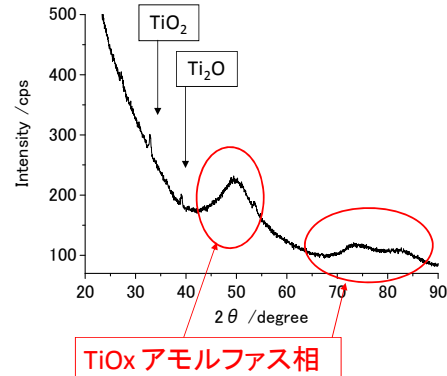
新規なプロセス開発のためにはその現象を原子スケールで解明することが必要であるので、上記の現有 TEM・SEM・SIMS 装置を初めとする分析機器を駆使する。また電子的には損傷欠陥電荷(ディープレベル)が極めて重要である。テラヘルツ帯デバイスの薄膜多層構造では、能動領域が極めて薄く局在化されているから、一個の欠陥電荷の存在も大きく特性に影響する。そのため、我々の研究グループ独自の一定容量法による現有極低温フォトキャパシタンス測定装置(東北大学)を用いて詳細に解明する。

4. 研究成果

(1) 高比誘電率 ~ 100 、低リーク電流密度 $10^{-5}A/cm^2$ 、高絶縁破壊電圧 $0.5MV/cm$ TiO_x ゲート絶縁膜の実現

Ti 酸化膜を $\{001\}$ GaAs 基板上に酸素雰囲気中電子ビーム蒸着及び O_2 と有機チタンソ

ースの $Ti(i-OC_3H_7)_4$ を用いた超高真空中 CVD 法(堆積温度 $\sim 300^\circ C$)を適用して堆積し、 $20-100nm$ の Ti 酸化膜を形成しその特性評価を行った。評価方法として、X 線薄膜回折法による酸化膜の構造解析、SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)



による酸化膜中の Ti 、 O 及び不純物イオンの挙動分析、電気的特性として IV、CV 測定を行った。X 線薄膜回折法の代表的な測定結果を図に示す。アモルファスピークと共に TiO_2 や Ti_2O のピークが見られ、アモルファスマトリックス中に微細な結晶の存在が浮かんでいるような状態であると推測される。また、SIMS 測定により酸化膜中での Ti 及び O の濃度組成がほぼ一定していることが確認された。

これらのサンプルにオーミックコンタクト及びショットキーコンタクトゲートメタルを形成し MIS ダイオードを作成して高周波 CV 測定を行ったところ、図に示すように比

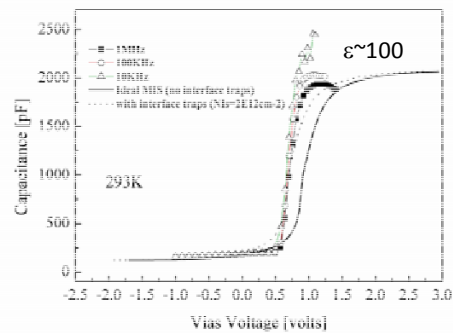
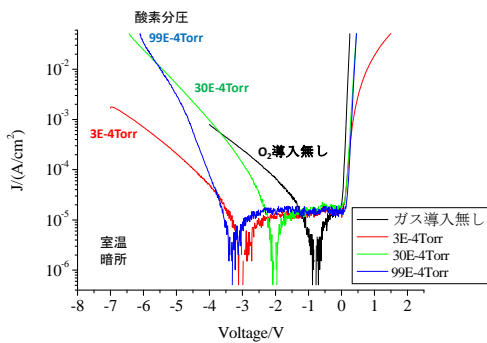


図 高周波 CV 特性周波数依存性。点線は計算値。測定

誘電率 100 と高い値を得た。(従来の SiO_2 絶縁膜は比誘電率 ~ 4) 得られた高誘電率を適用することにより期待されるトランジスタの相互コンダクタンス g_m は 3000 以上である。一般に、高誘電率ゲート絶縁膜は、禁制帯幅が SiO_2 より減少するため、高いリーク電流密度と低い絶縁破壊電圧が懸念される。これらの特性を把握するために、高精度電流・電圧特性 (IV) を測定した。

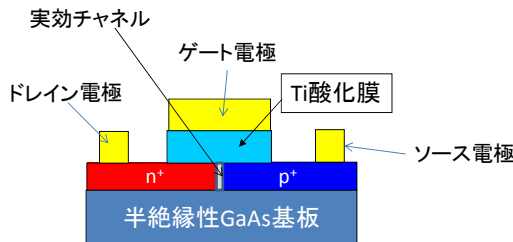
図に室温で測定した IV 特性の酸素分圧依存性を示す。



酸素分圧ゼロの超高真空中堆積条件から、酸素分圧約 1×10^{-2} Torr までの条件で TiO_x 絶縁膜堆積を行ったところ、 3×10^{-4} Torr の酸素分圧下で堆積した TiO_x 絶縁膜 MIS ゲートが最良の特性を示し、絶縁破壊電界強度約 0.5 MV/cm 、ゲートリーク電流密度 $1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ を得た。この絶縁破壊電界強度は、 SiO_2 のそれには及ばないものの、ソース・ドレイン 10 nm 級のバリアポテンシャルが約 0.8 eV である極微小トランジスタ電圧駆動条件では十分である。また、リーク電流密度も十分低い値である。

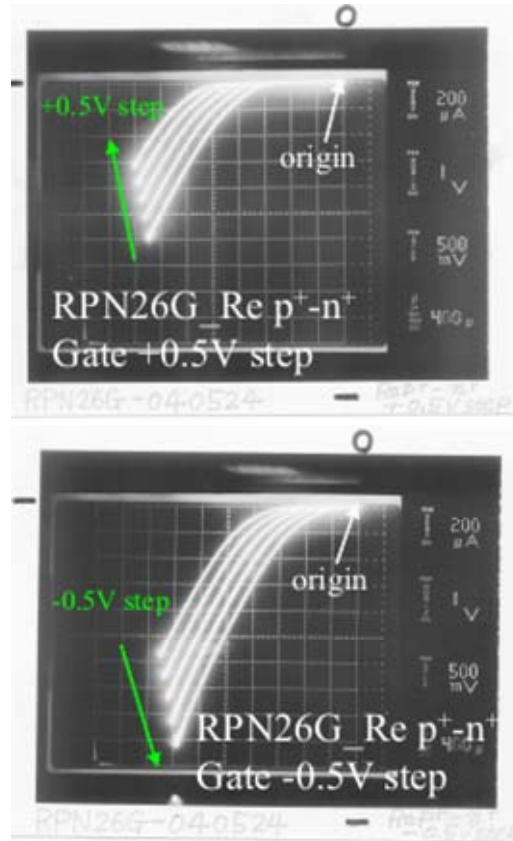
(2) TiO_x ゲート絶縁膜による、ソース・ドレイン間隔 4 nm ナノメートル（電氣的に 10 nm ナノメートル）極微小 MIS ゲートトランジスタの E/D 動作を実現

極微小トランジスタのチャンネル構造は、アルシン (AsH_3) とトリエチル・ガリウム (TEG) の交互導入による GaAs 分子層エピタキシャル成長法 (MLE) で形成した。ソース・ドレイン間隔 4 nm ナノメートルの極微小チャンネル構造は、MLE 法の選択・再成長プロセスを適用したセルフ・アライン（自己整合）プロセスで実現したものである。 $p^+-\text{GaAs}$ の添加不純物は Be、そして $n^+-\text{GaAs}$ の不純物は Te を用いた。 p^+/n^+ 接合界面は相互自己補償効果により電氣的に約 10 nm の極薄高抵抗層が形成されていると考えられ、実質的なチャンネル層となっている。試作したデバイスの構造概略図を示す。



作製したデバイスの構造概略図略図を示す。

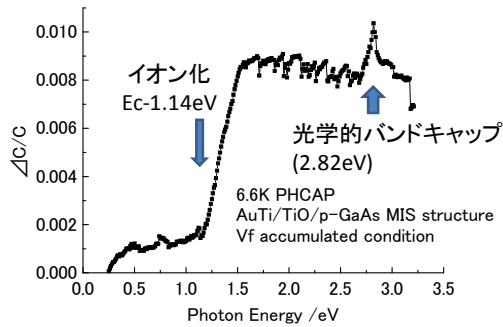
ゲート・ドレイン・ソース金属電極は抵抗加熱蒸着による Ti/Au 二層構造を採用して密着性を高めた。また、 n^+ ドレイン、 p^+ ソース領域のキャリア密度が十分高いため、金属電極蒸着後の熱処理は行っていない。図に、試作した TiO_x MIS ゲートトランジスタの出力特性を示す。



ゲート・ソースとしてゲート・ドレイン間リーク電流は十分小さいことから、この MIS ゲートトランジスタ出力特性は、良好な E/D（エンハンスメント・デプレッション）ゲート動作特性を示しているということが出来る。

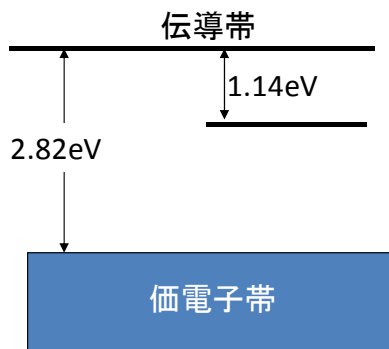
(3) フォトキャパシタンス法による TiO_x 及び SrTiO_x 絶縁膜中のノンストイキオメトリ欠陥電子準位を解明

酸化物絶縁膜等のセラミックス材料中の欠陥評価は、従来専ら XRD や TEM 等の構造欠陥観察手法及び SIMS や XPS 等の化学機器分析手法が用いられてきた。本研究では、これらの手法とともに、セラミックス薄膜中の欠陥電子準位を我々独自のフォトキャパシタンス法で検出することに成功した。 TiO_x 絶縁膜を用いた MIS ダイオード構造を作成し、 6.6 K にてフォトキャパシタンス測定を行った。図にその代表的なフォトキャパシタンススペクトラムを示す。



6.6Kのフォトキャパシタンス測定結果
TiO_xゲート絶縁膜中の欠陥電子準位

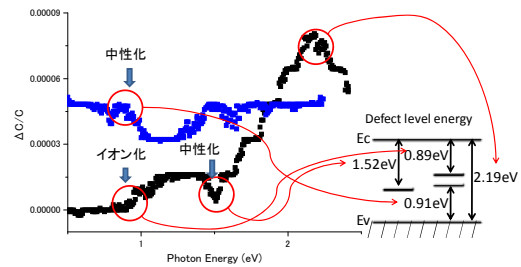
この結果から、1.14eVに絶縁膜中の欠陥が光イオン化されることによる大きな静電容量の増加が見られる。これは、TiO_x絶縁膜の伝導帯の下1.14eVに主要な欠陥電子準位が存在していることを示す。この欠陥電子準位は、p型GaAs基板上の絶縁膜のみならず、基板結晶をn型GaAsそして他の化合物半導体であるInP結晶に換えても共通して主要な欠陥として検出されることから、絶縁膜中の不純物などに起因する欠陥ではなく、固有欠陥（真性欠陥）であると考えられる。図に簡単なフラットバンド図を示す。



TiO_xゲート絶縁膜中の主要な
欠陥電子準位

また、2.82eVには、TiO_x絶縁膜の光学的バンドギャップの存在を示すイオン化と吸収が検出され、堆積したTiO_x絶縁膜の光学的バンドギャップが2.82eVであることが分かる。バルクTiO₂の代表的な相であるanataseとrutileの光学的バンドギャップは、それぞれ3.23eV及び3.03eVであることが知られている。また、TiOの光学的バンドギャップは1.81eVであることが知られている。先に示したXRD解析結果から、TiO_xアモルファスの主相中にTiO₂及びTiO微結晶が存在する状態であることが分かった。従って、本方法で堆積したTiO_x絶縁膜の光学的バンドギャップがバルクTiO₂とTiOの中間的な値を示していることは理解できる結果である。TiO_xに続いてSrTiO_x絶縁膜中の欠陥電子準

位の測定を行った。p-GaAs基板結晶上のMISダイオード構造である。絶縁膜の厚さは50nm、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のp⁺GaAs基板結晶上に堆積した試料である。



SrTiO_x絶縁膜中の欠陥電子準位(フォトキャパシタンス測定)

TiO_xの場合と異なり、複数の主要な欠陥電子準位が検出されている。伝導帯の下1.52eVのイオン化準位と、充滿帯の上0.91eVの中性化準位は $\Delta C/C$ から算出される準位密度がほぼ同じであることから、同一欠陥電子準位に対するイオン化と中性化過程であると考えられる。その場合、光学的バンドギャップエネルギーが2.19eVであることを考えると、フランク・コンドンシフト量(d_{fc})は0.12eVと算出される。フランク・コンドンシフト量は、欠陥周囲の格子歪量を反映しており、この値はGaAs結晶中の代表的な点欠陥であるEL2準位と同じである。また、AlGaAs結晶中の代表的な欠陥準位であるDXセンターの約1/10である。

以上要するに、超高真空中有機チタン原料によるCVD及び酸素雰囲気中堆積によりTiO_x及びSrTiO_x酸化物絶縁膜をGaAs結晶上に堆積し、高比誘電率 ~ 100 、低リーク電流密度 10^{-5} A/cm^2 、高絶縁破壊電圧0.5MV/cmのTiO_xゲート絶縁膜を実現した。更にTiO_x絶縁膜をソース・ドレイン間隔4ナノメートル級の(電氣的に10ナノメートル)極微小トランジスタ構造に適用し、MISゲートトランジスタのE/D動作を達成するとともに、独自のフォトキャパシタンス法により、TiO_x及びSrTiO_x絶縁膜中のノンストイキオメトリ欠陥電子準位を解明した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件) (査読あり)

① Yutaka Oyama, "Defect aspects in ultra-shallow GaAs sidewall tunnel junctions implemented with molecular layer epitaxy", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 69, Issues 2-3, 708-713 (2008).

② Yutaka Oyama, Takeo Ohno, Taiji Sato and Jun-ichi Nishizawa, "Characteristics of electron beam-evaporated high k-TiOx thin films on n-GaAs", Physical Status Solidi, (c)4, No.5, 1723-1726 (2007).

[学会発表] (計 5 件)

① 小原芳洋、小山裕、田邊匡生、木村智之、西澤潤一、大野武雄、第6回日本金属学会東北支部研究会、弘前大学 2007. 11. 22、"MOVPE法によるn-Si上高誘電率TiOx薄膜の評価"

② Jun-ichi Nishizawa, Tetsuo Sasaki, Yutaka Oyama, Tadao Tanabe, International Conference on Defects in Semiconductors、アメリカ合衆国 (Albuquerque, NM)、2007 年 7 月 22 日 ~ 2007 年 7 月 27 日、"Aspects of Point Defects in Coherent Terahertz-Wave Spectroscopy"

③ 小原芳洋、小山裕、田邊匡生、木村智之、西澤潤一、大野武雄、第140回日本金属学会千葉工業大学 2007. 3. 28、"02 雰囲気中の電子ビーム蒸着法による n-GaAs 上の高誘電率TiOx薄膜の評価"

④ 小原芳洋、小山裕、田邊匡生、西澤潤一、第61回応用物理学会 東北大学 2006. 12. 7、"02 雰囲気中の電子ビーム蒸着法による n-GaAs 上の高誘電率TiOx薄膜の評価"

⑤ Yutaka Oyama, Takeo Ohno, Taiji Sato, Jun-ichi Nishizawa、International symposium on compound semiconductors、カナダ (バンクーバー)、2006 年 8 月 12 日 ~ 2006 年 8 月 17 日、"Characteristics of electron beam-evaporated high k-TiOx thin films on n-GaAs"

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小山 裕 (OYAMA YUTAKA)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80169367

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

田邊 匡生 (TANABE TADAO)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10333804