

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02188

研究課題名（和文）フッ化物高誘電体材料/半導体界面制御による高機能半導体素子の創出

研究課題名（英文）Development of fluoride based high-k dielectric thin film materials for MIS structure

研究代表者

長田 貴弘（Nagata, Takahiro）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：10421439

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,500,000円

研究成果の概要（和文）：研究の目的は、絶縁体と半導体界面の機能向上と漏れ電流低減によりIT機器の消費電力の劇的な低減を材料レベルから実現することである。このために、半導体素子に用いられる高誘電体材料の開発を行った。対象材料はフッ化物ゲート絶縁膜材料であり、本材料が半導体に対してバンドギャップと高誘電率の両立を実現できる材料であることを示し、半導体との直接接合形成を実現した。本材料は、高い絶縁性が実現できるで、省電力高機能半導体素子の化への応用が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来材料とは異なる酸素を含まないフッ化物高誘電体材料を実用化が期待されている次世代半導体材料上に形成し、高誘電体材料の機能検証とその改善のための接合界面の改善を実施した。これにより、フッ化物が高誘電体として機能することを明らかにし、原子層の界面改善層を導入することで機能改善の可能性を見出した。まだ、期待された高誘電率の達成には至っていないが、将来のIT機器の消費電力の劇的な低減が期待できる材料である。

研究成果の概要（英文）：The object of our research is to dramatically reduce the power consumption of IT devices from the material level by improving the functionality of the semiconductor interface and reducing leakage current. For this object, we developed a high-k dielectric material for use in semiconductor devices. The target material is a fluoride gate dielectric material, and it was shown that this material can achieve both a band gap and a high dielectric constant with respect to semiconductors, and direct junction formation with semiconductors was realized. This material can achieve high insulation properties and is expected to be applied to semiconductor devices with low power consumption and high functionality.

研究分野：薄膜電子材料

キーワード：高誘電体 半導体 ゲート絶縁膜 ヘテロ界面 結晶成長 フッ化物

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

これまでの高誘電体(High-k)材料の研究は酸化物・酸窒化物の研究が主流であった。しかし、界面酸化の問題やバンドオフセットの課題を同時に解決する材料はなかった。たとえば HfO₂ とシリコン基板界面の電気的特性は極めて悪いため実用化されている High-k ゲート絶縁膜とシリコン基板の界面には SiO₂ ベースの界面層を用いて High-k 材料とシリコン基板との直接接合を避けている(J.Hicksら Intel Technology Journal, 12(2008)など)。この界面層は SiO₂ であるため比誘電率は低く、この上に HfO₂ ベースの High-k 絶縁膜が存在してもゲート絶縁膜としての SiO₂ 換算膜厚(EOT)を 0.5nm 以下にすることは困難であった。EOT < 0.5 を実現している La₂O₃ などの極薄膜の報告例(K.Kakushimaら IWDTF(2008)もあるが中間層のシリケート層を利用し、誘電率が 20 程度と Ge や III-V 族チャネル材料には向かない。また、TiO₂ や SrTiO₃ 等の材料においては誘電率が高く EOT < 0.5 を実現可能であるがバンドギャップが狭く Si の導電帯とのバンドオフセットがほぼ 0 となり本質的なリーク電流を抑制できない課題がある。特に、パワーデバイスで注目されている窒化ガリウム(GaN)などでは、半導体側のバンドギャップが大きいため SiO₂、Al₂O₃ などのワイドギャップ材料が利用されるが誘電率が小さいために相互コンダクタンスの減少が問題となる。

この観点から、課題実施者らが提案するフッ化物材料は、電気陰性度が酸素より大きくイオン性が大きくなることから結合が強く界面欠陥形成・反応の抑制が期待できる。また光学用途に利用されていることから、多くのフッ化物材料はバンドギャップが大きく (E_g ~ 5eV) 本質的なリーク電流の低減に効果が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、課題実施者らが提案しているワイドギャップ高誘電率材料であるフッ化物薄膜で課題となっている界面欠陥制御とヘテロ界面でのフッ素の果たす役割を明らかにし、その欠陥を制御することでフッ化物が持つ、高誘電性、高絶縁性を活用した高誘電体ゲート薄膜材料の高機能化を実現することにある。

3. 研究の方法

(1) フッ化物/半導体界面の欠陥構造を明らかにし、その制御法を確立する

先行して実施していた実験では、これまでの報告例から比較的高い誘電率(30~50)が期待できるフッ化ランタン(LaF₃)、フッ化セリウム(CeF₃)の2種類を基本材料としている。しかし、薄膜化した場合、誘電率は 20 を超えているが期待される 40 程度の誘電率と漏れ電流の低減が得られていない。これに対して、誘電率、漏れ電流特性改善を実現するために膜中欠陥及び MIS 構造での界面欠陥制御の基盤技術確立のための実験を実施した。

これまでのイオンビームスパッタ法を用いた薄膜では 20 nm より薄くなるとリーク電流が大きくなる問題が確認されている。これは成膜中のフッ素欠陥形成の影響が確認されている。さらに、ポストアニールでは容易に酸化され誘電率が低下することも確認しており、F 欠陥の低減と酸化抑制する試料作製条件の基本的な最適化とともに希土類(RE)フッ化物での価数制御による欠陥抑制を試みた。表 1 に今回の実験で検討したフッ化物材料と文献から得られる基礎物性を示す。価数制御は 2 つの材料の組み合わせで実施する。これまでに酸化物抵抗変化メモリの膜中酸素欠損量と導電性パスの形成制御を二つの材料を組み合わせることで実現したことがあり、本研究でもそれが可能であると考えられる。

表 1. 各種フッ化基礎物性

| フッ化物 (ターゲット材料) | 金属イオンの 価数変化 | イオン半径 () | 結晶構造 |
|-------------------|----------------|--------------|------------|
| LaF ₃ | 3価、4価 | 1.2 | Hexagonal |
| CeF ₃ | 3価、4価 | 1.0 | Hexagonal |
| NbF ₅ | 2価、4価、5価 | 0.7 | Monoclinic |
| MgF ₂ | 2価 | 0.7 | Tetragonal |
| BaF ₂ | 2価 | 1.4 | Cubic |
| HfF ₄ | 2価、3価、4価 | 0.8 | Glass? |

(2) フッ化物/Ge 界面制御による EOT < 0.5nm の実現

多様なチャネル材料への展開として高移動度チャネル材料である Ge 基板上への直接接合形成を試みる。

Si 基板上での酸化物材料との比較検討と併せて、次世代材料との界面整合性の実演としてゲートスタック構造の高機能化の一つの候補として Si に代わり、より移動度の高いチャネル材料である Ge は適当な材料であると考えられる。Ge は Si よりは酸化されにくいが価数の異なる酸化物 GeO₂ と GeO を有し、GeO₂ は電気的特性に優れるが水に可溶で酸化物界面では非常に不安定である。これまでに Ge 基板上にルチル TiO₂ のエピタキシャル成長を成功している。この段階での達成目標は、フッ化物/Ge 直接接合の形成と EOT < 5 nm を目指す。

4. 研究成果

これまで、フッ化物高誘電体薄膜材料の可能性検証として、ワイドバンドギャップ半導体である GaN 基板上での金属/絶縁体/半導体(MIS)構造の作製と評価を行った。フッ化物材料は、これまでに、光電子分光法で LaF₃は GaN に対して十分な伝導帯差とバンドギャップを有していることを確認している。しかし、漏れ電流密度が数 V 程度で 10⁻³ A/cm² に達してしまい、主な応用と考えるパワー半導体素子の応用には、改善が必要である。これに対して、不活性ガスや酸素ガスを用いたポストアニールの検討を行ったが、その効果は限定的であった。誘電率と絶縁性の向上には、i) 作製温度の上昇、ii) 非晶質構造の維持が必要と考えた。これに対して、MgF₂ などの結晶系が異なる材料を初期層に用いることで結晶性の抑制が可能であることが解っている。ガラス化の経験則からも金属イオンの半径比差が 10~15% であれば非晶質化する傾向と一致する。BaF₂ と MgF₂ では、MgF₂ の方が高絶縁性、非晶質が得やすいことも実験結果として得ているが、誘電率が低く、酸化を促進し易い欠点がある。そこで、フッ化物候補を物性値から再検討した結果 HfF₄ が i), ii) を満たす添加剤として期待できると考えた。HfF₄ は 350 前後で昇華性を示す材料であり、単体安定性としては高温プロセスには向かない材料であるが、フッ化ガラスの材料に利用されることから結晶化抑制剤として期待できる。また安定構造が 4 フッ化ハフニウム(HfF₄)であり、薄膜中のフッ素密度の向上も期待できる。以上から LaF₃ に対して HfF₄ の添加を試みた。

基板には、基板の影響を極力少なくするため本材料系に対して安定で原子層の平坦な表面が得られる導電性の 0.5wt%Nb:SrTiO₃ 基板を用いた。コンビナトリアル手法を用いて図 1(a)の挿入図に示す組成傾斜試料を作製し物性評価を行った。HfF₄ との混晶領域では、フッ化物層が非晶質であることを X 線回折手法で確認した。誘電率は、Hf 組成の増加と共に単調減少するが、漏れ電流は、X=0.5 前後まで減少し増加に反転する傾向を示した[図 1(a)]。硬光電子分光(HAXPES)測定では、電流増加を示す Hf リッチ(X>0.6)の領域では、バンドギャップが減少し[図 1(a)]、ギャップ内準位の増加が確認されることから、バンドを形成する電子構造が HfF₄ の構造が支配的になる過程で欠陥構造が生成されていると推測される。また、図 1(b)に示す様に、X<0.6 の組成ではバンドギャップが 9 を超える値を維持すると共に価電子帯上端のエネルギー位置も 6eV 前後で推移することから GaN に対しては、3eV 程度の導電帯下端のエネルギー差を維持できることも確認した。

以上の結果から Hf:La=1:1 程度が非晶質化と漏れ電流低減が期待できると共に、広いバンドギャップと GaN に対して有効な伝導帯差が維持できる組成比と考えた。

次に、GaN 基板上に同組成の Hf_{0.5}La_{0.5}F_y と HfF₄ 薄膜形成を試みた。XRD 測定に加えて透過電子顕微鏡により結晶構造を解析した結果、両組成でフッ化物は非晶質構造を示し、LaF₃ で確認された微結晶構造は確認されなかった。図 2 に電気計測の結果を示す。C-V 測定では HfF₄ では、LaF₃/GaN-MIS 構造の結果と比較してヒステリシスの改善が見られるが周波数分散は改善されなかった。これに対して Hf_{0.5}La_{0.5}F_y 組成では周波数分散は改善されるがフラットバンドが負側にシフトしており、界面での欠陥構造の増加が推察される。また、十分な改善には至っていないが固溶体形成により、結晶性制御と価数制御は効果があることが確認され、電子物性制御に有効であると考えられる。

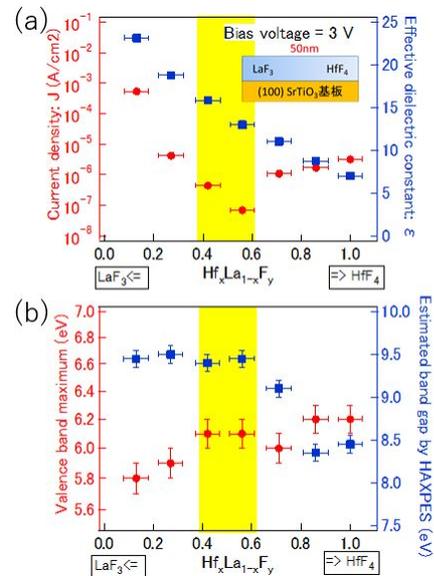


図 1. コンビナトリアル手法で作製した LaF₃-HfF₄ 組成傾斜試料の(a)電流特性と誘電率と(b)HAXPES から見積もられる価電子帯上端とバンドギャップの組成依存性。試料概略図を挿入図で示している。

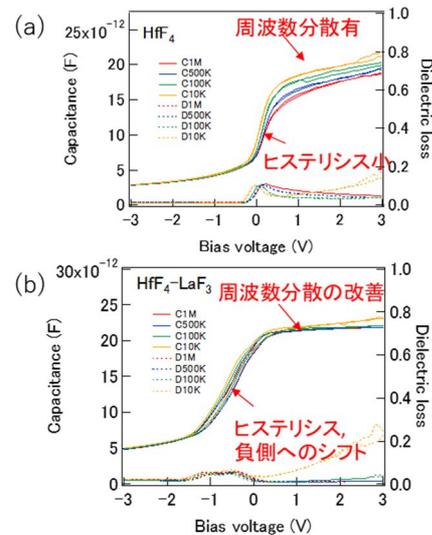


図 2. (a)HfF₄ 及び(b)Hf_{0.5}La_{0.5}F_y 組成で GaN 基板上に作製した MIS 構造の C-V 特性。

(2)フッ化物/Ge 界面制御による EOT < 0.5nm の実現

半導体チャネル材料として、Si に代わる材料として研究されている高移動度の半導体である Ge を用いた。Ge は、酸化物高誘電率材料との界面に、Si よりも不安定な界面酸化層を形成し易く、直接接合と極薄膜化の効果が顕著に表れると考えた。実験当初は、イオンビームスパッタ法でフッ化物薄膜作製を実施していた。これは、 CeF_3 単結晶ターゲットが得られ、高純度の薄膜作製が可能と考え CeF_3/Ge -MIS 構造での薄膜物性評価を開始した。実験当初から CeF_3/Ge 界面に GeO_x 層の形成が確認されない試料作製に成功した。しかし、得られた薄膜は低抵抗を示し、MIS キャパシタ動作の確認には至らなかった。この原因として、Ge のフッ化物中への拡散と、イオンビームスパッタ法で作製した薄膜のフッ素欠陥、 CeF_3 の微結晶化が挙げられる。フッ素欠陥は、試料が大気暴露された際に、XPS で金属元素の酸化が確認できる程度の量が存在した。まず、製膜方法の改善に取り組み、超高真空蒸着法に製膜方法を変更した。これにより、XPS では大気暴露による酸化の影響は認められず、表面平坦性が RMS 値で半分程度の 0.4 nm にまで向上した。Ge の拡散に対して、Ge 基板のパッシベーションは、窒化や、高圧酸化などの GeO_2 形成など複数報告があるが、本研究では、フッ化物材料側で安定な界面形成がし易い組合せの探索を行った。ここで NIMS の熱拡散理論のデータベースを用いて、校正金属元素と Ge 間の熱拡散を検討した結果、単純な金属の積層構造ではあるが、Ce/Ge 界面では酸素雰囲気では Ge は Ce 中に拡散しないが真空中では Ge が Ce に拡散し易い組合せであることが判った。実際の界面では、Ge を完全に終端しない限りは Ge と Ce は結合を形成するため欠陥を介した熱拡散が容易であると考えられる。さらに、Ge は、 $Ce > Ba > Mg$ の順で拡散し易い。これらから、フッ化物で Ge の拡散の抑制効果が期待できる材料が MgF_2 か BaF_2 であることがデータベースから予測された。そこで Ge 基板の初期層に極薄膜の MgF_2 を堆積した後に CeF_3 を堆積する積層構造の検討を行った。試料は、コンビナトリアル法で図 3(a)に示す MgF_2 の膜厚を傾斜させた試料構造で検討を行った。 MgF_2 が 1 nm で CeF_3 が非晶質化し、電気特性の改善が確認された。その容量-電圧(C-V)測定の結果を図 3(b)に示す。 CeF_3 で MIS キャパシタ動作を実現した。本結果は、 MgF_2 パッシベーション層が Ge の拡散制御に有効である事を示したが、極薄膜を進めると誘電率の低下と漏れ電流特性の劣化が確認され、さらなる界面制御が必要である。本研究テーマでは、当初の目標としていた SiO_2 膜換算膜厚(EOT)で 0.5nm を研究期間内の達成には至らず課題として残った。

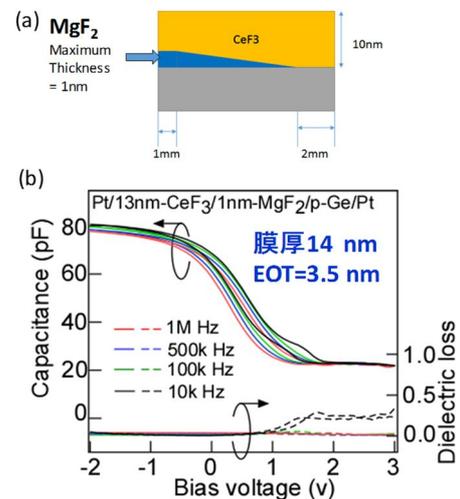


図3 (a)コンビナトリアル手法で作製した試料構造概略図. (b) 1 nm の MgF_2 が挿入された CeF_3/p -Ge-MIS 構造の C-V 特性.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Nagata Takahiro | 4. 巻 97 |
| 2. 論文標題 Development of New High-Dielectric Constant Thin Films By Combinatorial Synthesis | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 ECS Transactions | 6. 最初と最後の頁 61 ~ 66 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/09701.0061ecst | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Nagata Takahiro, Suemoto Yuya, Ueoka Yoshihiro, Mesuda Masami, Sang Liwen, Chikyow Toyohiro | 4. 巻 60 |
| 2. 論文標題 Effects of low temperature buffer layer on all-sputtered epitaxial GaN/AlN film on Si (111) substrate | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics | 6. 最初と最後の頁 SCCG03 ~ SCCG03 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abf07f | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Yamashita Akihiro, Nagata Takahiro, Yagyu Shinjiro, Asahi Toru, Chikyow Toyohiro | 4. 巻 2 |
| 2. 論文標題 Direct feature extraction from two-dimensional X-ray diffraction images of semiconductor thin films for fabrication analysis | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials: Methods | 6. 最初と最後の頁 23 ~ 37 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/27660400.2022.2029222 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Nagata Takahiro, Suemoto Yuya, Ueoka Yoshihiro, Mesuda Masami, Sang Liwen, Chikyow Toyohiro | 4. 巻 7 |
| 2. 論文標題 Polarity Control of an All-Sputtered Epitaxial GaN/AlN/Al Film on a Si(111) Substrate by Intermediate Oxidization | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 ACS Omega | 6. 最初と最後の頁 19380 ~ 19387 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c00957 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 Nagata Takahiro, Kumaragurubaran Somu, Takahashi Kenichiro, Ri Sung-Gi, Chikyow Toyohiro | 4. 巻 108 |
| 2. 論文標題 (Invited) Combinatorial Synthesis and Interface Analysis for Development of High Dielectric Constant Thin Films | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 ECS Transactions | 6. 最初と最後の頁 61 ~ 68 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/10802.0061ecst | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Gueye Ibrahima, Kobayashi Riku, Ueda Shigenori, Nabatame Toshihide, Tsukagoshi Kazuhito, Ogura Atsushi, Nagata Takahiro | 4. 巻 593 |
| 2. 論文標題 Operando hard X-ray photoelectron spectroscopy study of buried interface chemistry of Au/In _{0.16} Co _{0.04} /Al ₂ O ₃ /p+-Si stacks | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Applied Surface Science | 6. 最初と最後の頁 153272 ~ 153272 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2022.153272 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

[学会発表] 計5件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 Akihiro Yamashita, Takahiro Nagata, Shinjiro Yagyu, Toru Asahi, Toyohiro Chikyow |
| 2. 発表標題 Accelerating 2-dimensional X-ray diffraction measurement and analysis with density-based clustering for thin film |
| 3. 学会等名 33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 山下 晶汎, 長田 貴弘, 柳生 進二郎, 朝日 透, 知京 豊裕 |
| 2. 発表標題 Quasi-Continuous Representation of Crystal Structure of Thin Films with Two-Dimensional X-Ray Diffraction and Non-Negative Matrix Factorization |
| 3. 学会等名 2021 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 長田 貴弘 |
| 2. 発表標題 硬X線光電子分光法による薄膜電子材料の表面・界面評価と機能制御 |
| 3. 学会等名 2021実用表面分析講演会（招待講演） |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 長田 貴弘 |
| 2. 発表標題 自律型ハイスループット合成・評価を通じた電子材料の開発とデータ共有の試み |
| 3. 学会等名 MNC 2022 技術セミナー（招待講演） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Nagata Takahiro, Kumaragurubaran Somu, Takahashi Kenichiro, Ri Sung-Gi, Chikyow Toyohiro |
| 2. 発表標題 Combinatorial Synthesis and Interface Analysis for Development of High Dielectric Constant Thin Films |
| 3. 学会等名 241st ECS Meeting（招待講演） |
| 4. 発表年 2022年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|