

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23560033

研究課題名(和文) デバイス動作下での電子状態、伝導特性の同時計測

研究課題名(英文) Electronic states and electric properties under device operation

研究代表者

山下 良之 (Yamashita, Yoshiyuki)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノエレクトロニクス材料ユニット・MANA研究者

研究者番号：00302638

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：近年、多種多様なデバイスが開発され実用化に向けて研究がなされている。デバイスの物性解明には電子状態の測定が必要不可欠である。本研究では申請者のグループが開発したバイアス電圧印加硬X線光電子分光法を用いてデバイス動作下での電子状態の直接観測を行う。この手法は作製した素子をそのままの状態でかつバイアス電圧印加状態で電子状態が測定可能な手法である。本研究でデバイス動作下硬X線光電子分光法を用いて、極薄酸化物/半導体界面の界面準位のエネルギー準位の直接観測、ゲートスタック構造のポテンシャル分布の電圧依存性の直接観測、酸化物抵抗変化メモリのメカニズム解明に成功した。

研究成果の概要(英文)：We employed hard x-ray photoelectron spectroscopy in operating devices. For a Pt gate metal/high-k gate stack structure, we have found that a potential gradient was formed at the Pt/HfO₂ interface. Oxide layer formed at the Pt/HfO₂ interface is the origin of the potential gradient. For the SiO₂/Si interface, the interface state density increased with the nitrogen concentration in the oxide, but the spectral shape was independent of the nitrogen concentration. NO species at the SiO₂/Si interface increase induced inhomogeneous interface sites. The number of inhomogeneous interface sites is proportional to the interface state density. For resistance switching memory, oxygen and Hf atoms in the Pt/HfO₂/Pt structure migrate to the top electrode under bias, forming Pt-O bond and Hf-Pt bond at the Pt/HfO₂ interface, which could induce resistance switching behavior in this system.

研究分野：表面界面物性

キーワード：光電子分光 オペランド その場観測 高誘電体 抵抗変化メモリ

1. 研究開始当初の背景

近年、多種多様な材料が開発され、デバイス及び製品化にむけた研究が盛んに行われている。材料の評価法の重要な一つとして電子状態の観測があげられる。電子状態を観測することにより、物質内の化学組成がわかり、価電子帯を測定することにより、化学結合状態、伝導電子に関する情報が得られる。しかしながら、現在まで電子状態は無バイアス下で行われており、特性の良い素子作製に向けてはデバイスを動作した状態での電子状態観測が必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では申請者のグループが開発したバイアス電圧印加硬X線光電子分光法を用いてデバイス動作下での電子状態の直接観測を行う。この手法は作製した素子をもそのままの状態にかつバイアス電圧を印加状態で電子状態が測定可能な手法である。加えて、本手法は界面の電子状態、界面ポテンシャル、膜中のポテンシャル形状と伝導性をバイアス電圧の関数として独立的に求めることが可能な今までにないユニークな手法である。本研究ではバイアス電圧印加硬X線光電子分光法を用いて、金属/高誘電体膜/SiO₂/半導体、抵抗変化メモリ、電子状態と伝導特性のバイアス依存性を明らかにすることにより、デバイスの実用化に向けた基礎的知見及び高機能、高特性、新機能を有するデバイス作製に関する作成指針を得る事を主たる研究目的とする。

3. 研究の方法

デバイス動作下光電子分光法によりデバイス動作下での電子状態観測を行う。更に入射光として硬X線を用いる事によりデバイス構造を保持した状態でデバイス動作下での電子状態観測が可能となる。本研究ではデバイス動作下硬X線光電子分光法により、電圧に依存した電子状態の物性解明を目的として実験を行った。

4. 研究成果

(1) 酸化物抵抗変化メモリのメカニズム解明
Pt/HfO₂/Pt 酸化物抵抗変化メモリのメカニズム解明を行った。表面電極を正に印加するとHfO₂中の酸素が表面電極に拡散しPt-O結合を形成した。(図1)Pt-OはPtと比較して抵抗値が高いため、低抵抗から高抵抗に抵抗値が変化すると結論した。一方、表面電極を負

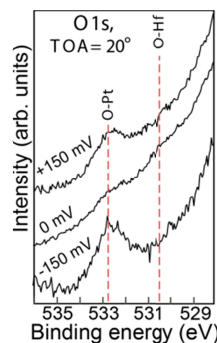


図1: O1sの電圧依存性

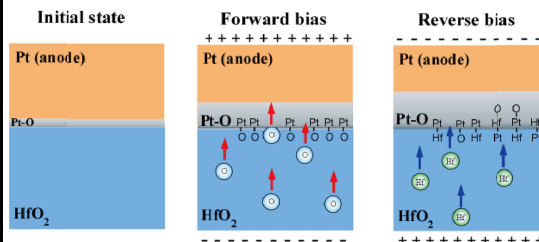


図2: 抵抗変化のメカニズム

に印加した場合、HfO₂中のHfが表面電極に拡散しPt-Hf結合を形成することがわかった。Pt-Oと比較してPt-Hfは低抵抗であることから高抵抗から低抵抗への変化はPt-Hfの形成に由来すると結論した。以上の結果を基に抵抗変化メモリのメカニズムを明らかにした(図2)

(2) 極薄酸化膜/半導体界面の界面準位のエネルギー分布の直接観測

Hf系酸化物を作製する際、Si上に酸化膜を形成するが、極薄酸化膜場合、トンネル電流が流れる事から、通常の電気的手法では界面準位の測定は不可能である。我々が開発した手法はトンネル電流が流れた状態での測定が可能である。本研究では酸化膜中への窒素の導入効果を調べた。原理としては、界面準位にトラップされた電子(ホール)はその電荷によって酸化膜のポテンシャルを変化させる。その際、半導体のバンドエッジは固定されているので、同様に内殻準位もシフトする。この内殻準位のシフト量を解析する事に界面準位のエネルギー分布を求めた。SiO₂ではMidgapに界面準位が存在した。界面準位密度が10¹⁰cm⁻²と低い値をとった。窒素ドーピングSiO₂ではミッドギャップ近傍の界面準位が新たに形成され価電子帯及び伝導帯近傍に新たな準位が形成した。これらの準位は窒素導入による不均一界面構造による、結合の切断および弱結合性軌道の生成由来するものと結論した。

(3) ゲートスタック構造内の各層のバイアス電圧に依存したポテンシャルの直接観測

ゲートスタック構造内の各層の電圧に応じたポテンシャル計測は電気的手法では困難である。本手法を用いて金属/HfO₂/SiO₂/Si

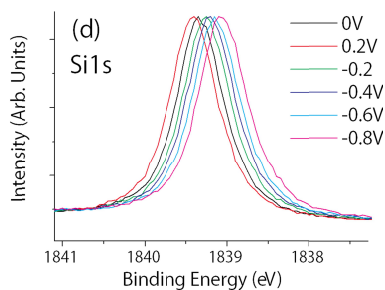


図 3: Pt ゲート構造の Si 1s のバイアス電圧依存性

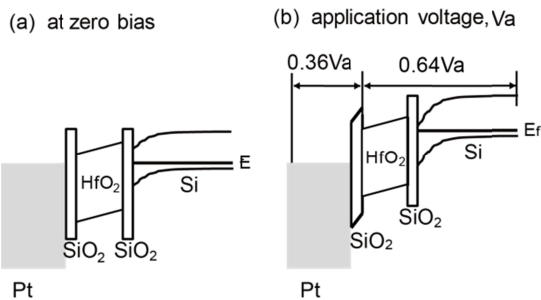


図 4 : 電圧印加時のポテンシャル分布 : (a)無バイアス, (b)バイアス印加時

構造の電圧に依存したポテンシャルを求めた(図 3)。金属として Ru を用いた場合、ポテンシャルがほとんど Si 基板に印加され理想的な系であることがわかった。一方、金属として Pt を用いた場合、Pt/HfO₂ 界面でポテンシャルドロップが起こった。ポテンシャルドロップの起源を明らかにするため、酸素の内殻準位を測定すると界面に SiO₂ and/or PtO が存在することが明らかになった。(図 4)。ゲートスタック構造ではフェルミレベルピンギングが観測されているが本研究で観測されたポテンシャルドロップがフェルミレベルピンギングの可能性を示した結果である。

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 52 件)

T. Nagata, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, M. Imura, S. Oh, K. KOBASHI, T. Chikyo : “Bias induced Cu ion migration behavior in resistive change memory structure observed by hard x-ray photoelectron spectroscopy” Jpn. J. Appl. Phys 54 (2015) 06FG01 . DOI:10.7567/JJAP.54.06FG01 査読有り Y. Yamashita, H. Yoshikawa, T. Chikyo, K.

Kobayashi, “Direct observation of bias-dependence potential distribution in metal/HfO₂ gate stack structures by hard x-ray photoelectron spectroscopy under device operation”, J. Appl. Phys. 115 (2014) 043721. DOI:10.1063/1.4863637 査読有り

- ③ 山下良之, 吉川英樹, 知京豊裕, 小林啓介, “バイアス印加硬 X 線光電子分光法によるゲートスタック構造内のポテンシャル分布の直接観測”, 表面科学, 35 (2014) 361-364. 査読有り
- ④ Yoshiyuki Yamashita, Hideki Yoshikawa, Toyohiro Chikyow, and Keisuke Kobayashi, “New Direct Spectroscopic Method for Determination of Bias-Dependent Electronic States: Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Under Device Operation”, Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 108005. doi:10.7567/JJAP.52.108005 査読有り
- ⑤ Yoshiyuki Yamashita, Hideki Yoshikawa, Toyohiro Chikyow, and Keisuke Kobayashi, “Bias-voltage application in a hard x-ray photoelectron spectroscopic study of the interface states at oxide/Si(100) interfaces”, J. Appl. Phys. 113 (2013) 163707. doi: 10.1063/1.4803491 査読有り

[学会発表](計 13 件)

2015/01/31 : 山下良之 : “デバイス動作下硬 X 線光電子分光法による半導体素子の界面評価” ゲートスタック研究会—材料・プロセス・評価の物理—(招待講演), 静岡県、東レ研究センター

2014/11/21 : 山下良之 : “デバイス動作下硬 X 線光電子分光法による界面電子状態の直接観測” 表面科学会 深さ方向分析の最前線 (招待講演), 東京都、東京理科大学

2013/09/17 : Y. Yamashita, “Electronic

Structures under High - k Device
Operation: XPS Study” JJAP-MRS 合
同講演回 (招待講演) 京都府、同志社大
学

2012/09/25 : Y. Yamashita : “Direct
Observation of Electronic Structures in
High-k Based Devices under Device
Operation” IUMRS-International
Conference on Electronic Materials 2012
(招待講演) 神奈川県、パシフィコ横浜

2011/10/13 : Y. Yamashita : “Direct
observation of electronic states in gate
stack structures: XPS under device
operation” 220th The Electrochemical
Society meeting (招待講演) アメリカ、
ボストンコンベンションセンター

〔図書〕(計 1 件)

山下良之, “ポストシリコン半導体-ナノ成
膜ダイナミクスと基盤・界面効果”, 分担執
筆、(2013) 434 - 442、NTS .

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

山下良之 (YAMASHITA, Yoshiyuki)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノエ
レクトロニクス材料ユニット・MANA 研究者
研究者番号 : 302638

(2)研究分担者

()

研究者番号 :

(3)連携研究者

()

研究者番号 :