

平成 21 年 6 月 22 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19360149
 研究課題名（和文） 金属酸化膜／半導体界面におけるダイポール発生機構の解明と制御
 研究課題名（英文） An Experimental Study of Dipole-Layer Formation at Metal-Oxide/Semiconductor Interfaces
 研究代表者 宮田 典幸
 独立行政法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス研究部門・主任研究員
 研究者番号：40358130

研究成果の概要：本研究では、直接接合ハフニウム酸化膜/シリコン界面に誘起される異常なダイポール層の起源を明らかにすることを目的として、種々の分析方法を用いて界面電子状態および化学結合状態を評価した。界面ダイポールの発生状況は、界面準位密度等の電子状態との相関を示さず、界面 Si-O 結合に依存することが明らかとなった。よって、界面 Si-O 結合がダイポール発生の主原因であると考えられる。また、直接接合ハフニウム酸化膜/ゲルマニウム界面の作製に成功し、シリコン基板上と同様な界面ダイポールの存在を初めて確認した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2008 年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
年度			
年度			
年度			
総計	12,000,000	3,600,000	15,600,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電子電気材料工学・電子電気材料

キーワード：高誘電率絶縁膜、絶縁膜/半導体界面、半導体工学、電界効果型トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初の 2007 年頃は、最先端の MOS-FET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor) にハフニウム酸化物 (HfO_2) 系の高誘電率ゲート絶縁膜が導入され始めた時期で、 HfO_2/Si 材料系の基礎研究も活発になっていた頃である。高誘電率ゲート絶縁膜のメリットは、従来の SiO_2 系絶縁膜よりも物理膜厚を厚く保ちつつ高いキャリア密度を実現できることにある。しかし、実際に製造されていたデバイスでは、界面特性に優れた SiO_2/Si 界面を含む $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 積層構造が採用されていた。誘電率の低い界面

SiO_2 は高誘電率絶縁膜のメリットを半減させてしまうため、次世代デバイスの開発では界面層の薄膜化が強く望まれていた。実際、多くの研究機関から界面層抑制に関する研究結果が報告されていたが、 HfO_2 膜下での Si 酸化反応が著しく速いため、一般的な半導体プロセス装置では界面 Si 酸化層の抑制は極めて難しいとされている。

当研究代表者は、本研究提案以前に、高真空 EB (Electron Beam) 蒸着法により Si 酸化物を単原子層レベルに抑制した直接接合 HfO_2/Si 界面の形成を可能にしていた [図 1、N. Miyata, Appl. Phys. Lett. **89** 102903 (2006)]。

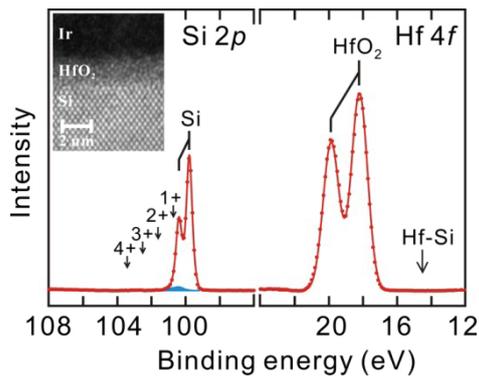


図1 直接接合型 HfO₂/Si 構造の Si 2p, Hf 4f 光電子スペクトルおよび透過電子顕微鏡像。

MOS キャパシタの電気特性も比較的良好ではあったが、これまでに報告例がない程の大きなダイポール層の存在を示唆する結果が得られていた [Y. Abe, N. Miyata, Y. Shiraki, and T. Yasuda, Appl. Phys. Lett. **90** 172906 (2007)]。界面ダイポールは MOS-FET の閾値制御に影響を与えるため、発生機構を理解したうえで適切に制御する必要がある。界面ダイポールは、界面近傍の電子状態や化学結合状態に由来すると推測されるが、なぜ、直接接合 HfO₂/Si 界面にだけ、それほど大きなダイポールが誘起されるのか疑問であった。そこで、詳しい物性分析に基づいたダイポール発生機構の理解が必要であると考え、本研究を提案するに至った。

2. 研究の目的

本研究は、直接接合 HfO₂/Si 界面に発生するダイポールの発生機構を明らかにすることを目的としており、具体的には、種々の分析法により直接接合 HfO₂/Si 界面と HfO₂/SiO₂/Si 積層構造を比較し、界面特性の違いを抽出することを目指している。界面ダイポールは、界面近傍の電子状態または化学結合状態に依存する推測され、それら材料物性評価に適した分析法が必要と考えられる。また、従来は界面ダイポールの評価に、MOS キャパシタの電気測定を用いていたが、電極形成等の外因性要因で界面電荷が発生している可能性もあり、界面ダイポールが直接接合 HfO₂/Si 界面に固有の特性であるか否かを判断できていなかった。そこで、本研究では、電極形成を必要としない他の分析法で界面ダイポールを確認することも目的とする。

また、次世代デバイスのチャネル材料として、ゲルマニウムが検討されており、HfO₂/Ge 界面の制御も今後のデバイス開発において重要な課題となると予想される。よって、本研究では、HfO₂/Ge 構造の界面層とダイポール等の電荷分布の関係についても調査する

こととした。具体的には、下記の3項目を目的として実験を行った。

- (1) 界面ダイポール発生機構の検討： 従来よりも高度な MOS 電気測定法を導入し、HfO₂/Si 界面の基礎物性を詳細に評価するとともに、X 線光電子分光法による化学結合状態評価の結果と併せて界面ダイポールの発生機構を明らかにする。
- (2) 物理分析による界面ダイポールの評価： ケルビンプローブ法を用いることで、電極形成を必要としない HfO₂/Si 界面の電荷分布の評価を試みる。MOS 電気測定結果との比較から、界面ダイポールの発生機構を検討する。
- (3) HfO₂/Ge 界面の構造制御と電荷分布評価： 直接接合 HfO₂/Ge 界面の作製を目指すとともに、界面構造 (Ge 酸化物) と電荷分布の関係を調査する。

3. 研究の方法

過去の実験結果より、界面ダイポールは界面 SiO₂ 層の厚さに依存することがわかっており、SiO₂ が数 nm 程度であれば、ほぼ界面ダイポールは消失することが知られている。したがって、HfO₂/SiO₂/Si 積層構造を参照試料として、直接接合 HfO₂/Si 構造の特性を比較することで、界面ダイポールの原因となる物性を抽出できる可能性がある。本研究では、HfO₂ 成膜法として高真空 EB 蒸着法を用い、下記の分析法を用いて直接接合 HfO₂/Si 界面と HfO₂/SiO₂/Si 積層構造を比較することとした。

- (1) MOS キャパシタの電気特性評価： *C-V* (Capacitance-Voltage) 測定から見積られるフラットバンド電圧 (V_{fb}) の振る舞いを解析することで、MOS 構造中の電荷分布を評価した。また、コンダクタンス法により界面準位密度および固定電荷を見積もり、*I-V* (Current-Voltage) 測定からは HfO₂ 膜中の欠陥を推測した。HfO₂/微傾斜 SiO₂/Si 構造上に MOS キャパシタを作製することで、単一試料から上記特性の界面 SiO₂ 厚依存性を得ることを可能にしている。
- (2) その場観察ケルビンプローブ法： 電極形成を行っていない HfO₂/Si 構造中の電荷分布評価に用いた。また、超高真空中で試料を熱処理し、大気に曝すことなく試料表面を測定できる装置を構築した。同一試料上に参照表面として HfO₂/SiO₂/Si 積層構造の領域を作製し、表面吸着物の影響を排除した測定を可能にした。

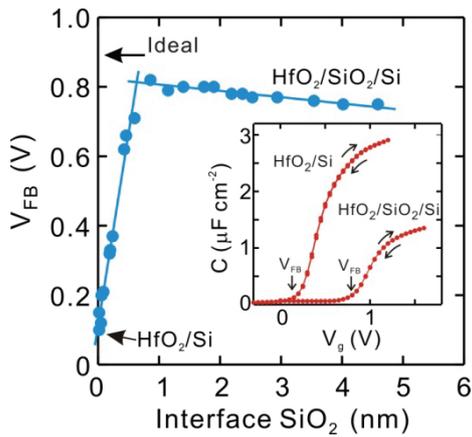


図2 V_{fb} の界面 SiO_2 厚依存性。挿入図は、直接接合 HfO_2/Si 構造と $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 積層構造の C - V 特性の比較。

- (3) X線光電子分光法：絶縁膜の化学組成および界面化学結合状態を評価するために用いた。市販のX線光電子分光装置 (Al $K\alpha$ 線励起: 1486.6 eV) に加え、SPRING-8 BL47XU を励起光源とする硬X線光電子分光法を用いた。硬X線光電子分光測定では、高エネルギーの光源 (7 keV 程度) によって励起される脱出深さの長い光電子を利用でき、MOS 構造の電極膜を通して絶縁膜/半導体界面を評価することが可能となっている。

4. 研究成果

(1) 界面ダイポールと界面準位

上述のように、直接接合 HfO_2/Si 界面にダイポールが存在することを示唆する実験結果は得られていたが、定量的な議論は不十分であった。そこで、まずは従来と同様の MOS キャパシタの電気特性評価により、界面ダイポールを詳しく調査することとした。図2は、 $\text{HfO}_2/\text{微傾斜 SiO}_2/\text{Si}$ 試料上に作製した MOS キャパシタの V_{fb} 変化である。界面 SiO_2 が僅か 0.5 nm 増えただけで、 V_{fb} は理想値に向かって 0.7 V も増加しており、この結果より直接接合 HfO_2/Si 構造中に高密度の電荷が形成されていることがわかる。 HfO_2 膜厚依存性等の詳しい V_{fb} 変化を調べた結果、直接接合 HfO_2/Si 界面に約 0.8 V のダイポール層が存在することが明らかとなっている。[N. Miyata, Y. Abe, and T. Yasuda, *SSDM*2008, p. 682 (2008)]

次に、界面ダイポールの発生機構を探るため、界面準位と比較することとした。図3(a) に示した直接接合 HfO_2/Si 構造のコンダクタンス特性は、 SiO_2/Si 構造の特性と酷似しており、一般的な多数キャリアと界面準位の応答で説明できる (図中の青線が理論曲線)。この結果より、界面準位密度、充放電の時定

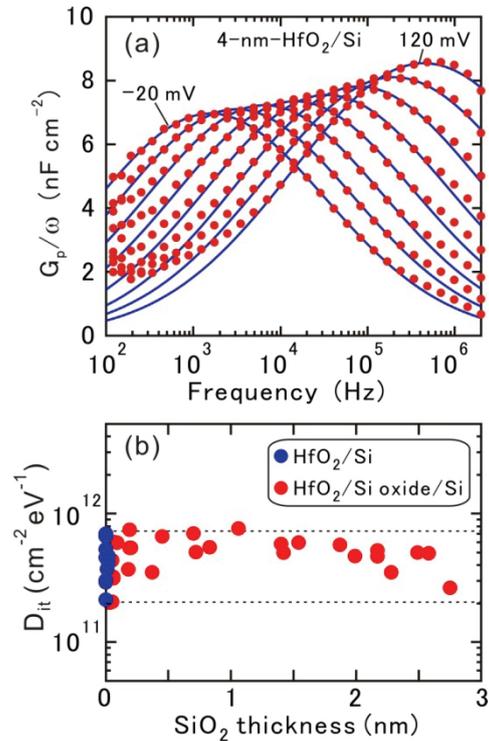


図3 HfO_2/Si -MIS キャパシタのコンダクタンス測定結果。(a)直接接合 HfO_2/Si 構造のコンダクタンススペクトル、(b)界面準位密度の界面 SiO_2 厚依存性。

数、および固定電荷密度を知ることができるが、通常の SiO_2/Si 構造や $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 積層構造との違いはほとんど見出せなかった。図3(b)は、界面 SiO_2 厚の変化に対して Si ミッドギャップ付近の界面準位密度をプロットした結果である。ばらつきはあるものの、界面準位密度は SiO_2 厚に依存せず、界面ダイポールとの相関はないと結論される [N. Miyata, Y. Abe, and T. Yasuda, *Applied Physics Express* **2**, 035502 (2009)]。また、この結果より、直接接合 HfO_2/Si 構造であっても、 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 積層構造と同程度の界面準位密度を実現できることがわかる。従来、界面ダイポールの発生原因として、界面準位等の電子状態間で起こる電荷移動が挙げられていた。特に、 HfO_2 中では酸素空孔等の欠陥が形成されることが知られており、これらの準位が界面ダイポールの原因となると予想されていた。しかし、本研究の結果からは、我々が作製している直接接合 HfO_2/Si 構造に誘起されている界面ダイポールは、界面や HfO_2 中の欠陥が原因でないと結論される。

(2) 熱処理による界面ダイポールの変化

MOS キャパシタの電気特性評価より HfO_2/Si 界面に 0.8 V 程度の大きなダイポール層が誘起されていることが明らかとなっ

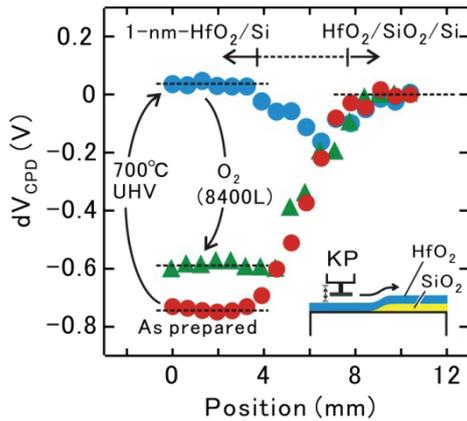


図4 ケルビンプローブ法による界面ダイポールの評価例。

たが [図 2]、電極形成 (Ir) によって何らかの構造変化が起こっている可能性は否定できない。そこで、高真空ケルビンプローブ法を用いて、 HfO_2/Si 表面の電荷状態を計測した。図 4 に示した”as-prepared”試料の結果は、 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 積層領域に比べて直接接合 HfO_2/Si 領域の仕事関数が減少していることを示しており、MOS キャパシタから得られた界面ダイポールの特徴と良く一致している。この仕事関数差が HfO_2 膜厚に依存しないことより、ケルビンプローブ測定からも 0.8 eV 程度の界面ダイポールが存在すると推測される [N. Miyata, Y. Abe, and T. Yasuda, *SSDM* 2008, p. 682 (2008)]。以上の結果より、界面ダイポールの発生は、 HfO_2 と Si の接合部で起こる材料固有の現象であると考えられる。

さらに、図 4 の結果は、真空中で試料を 700°C 程度に加熱すると、界面ダイポールが消失することを示唆している。700°C 付近では、極薄の Si 酸化物が熱分解することは既に多くの報告があり、実際、X 線光電子分光測定より HfO_2/Si 界面の Si 酸化物は減少することが確認されている。さらに、ダイポール層が消失した試料表面に酸素分子を暴露すると、ダイポールが再び現れることがわかる。すなわち、界面に Si 酸化物が再成長すると、ダイポールが再び形成されると考えられる。本研究グループでは、以上の結果を基に、 HfO_2/Si 界面のダイポールは界面 Si-O 結合に起因していると提案した。

(3) X 線光電子分光測定における電荷捕獲

X 線光電子分光法は、 HfO_2 膜等の高誘電率絶縁膜の化学組成評価に広く利用されている分析法で、過去の多くの研究では、ハフニウムおよび酸素の光電子スペクトルの化学シフトから化学結合状態を同定していた。本研究でも、界面近傍の HfO_2 と Si の反応や Si の酸化状態を調べることを目的として用いたが、

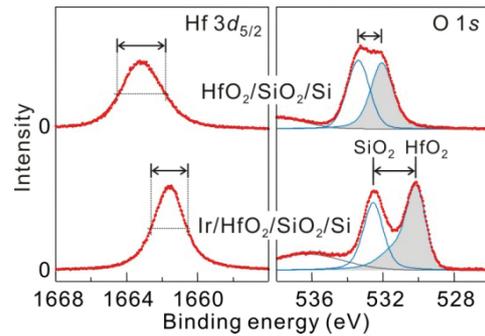


図5 電極 (Ir) の有無による硬 X 線光電子スペクトルの違い。

実際に測定すると、予想外の結果が得られた。図 5 の上側の Hf 3d と O 1s 光電子スペクトルは、 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造から得られた結果である。Hf 3d スペクトルはブロードになっており、O 1s の分裂エネルギーも過去に報告されている SiO_2 と HfO_2 の結合エネルギーから予想される分裂エネルギーよりも小さく現われている。この結果からは、ハフニウムシリケートが形成されているかのように結論される。しかし、同図の下側に示した Ir 電極を形成した試料のスペクトルは、シリケートは極めて少なく、 HfO_2 と SiO_2 が反応していないことを示している。電極形成によってハフニウムシリケートが再び HfO_2 と SiO_2 に戻るとは考え難く、化学結合状態以外の原因でスペクトルが変化していると推測される。

図 6 は、Hf 光電子スペクトルの半値幅が界面 SiO_2 厚に依存することを示している。この結果から、界面 SiO_2 が厚くなるとシリケート成分が増えているかのように考え勝ちであるが、実際は上述の理由で化学結合状態の変化ではないと言える。過去に、 SiO_2/Si 構造の光電子分光測定中に絶縁膜中に電荷が捕獲されポテンシャルを変調させる現象が提案されており、同様の機構を $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造に当てはめて考察してみた。角度分解測定結果の詳しい解析から、 HfO_2 表面に正電荷、 HfO_2 膜中に負電荷が捕獲されていると推測され、Ir 電極や界面 SiO_2 膜の薄膜化で HfO_2 膜中の電荷が減少することがスペクトル変化の原因であることが判明した [Y. Abe *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 041201 (2009).]. すなわち、実際の試料では、 HfO_2 膜の化学組成は界面 SiO_2 にほとんど依存しないと結論される。また、図 2 に示した V_{fb} の SiO_2 厚依存性は、 HfO_2 の化学組成変化が原因ではなく、界面構造を反映した現象であると考えられる。さらに、以上の結果は、これまで X 線光電子分光法による高誘電率絶縁膜の評価で信じられてきた化学結合状態と化学シフトの相関関係を覆すもので、過去の評価基準に問題があったことを意味する。

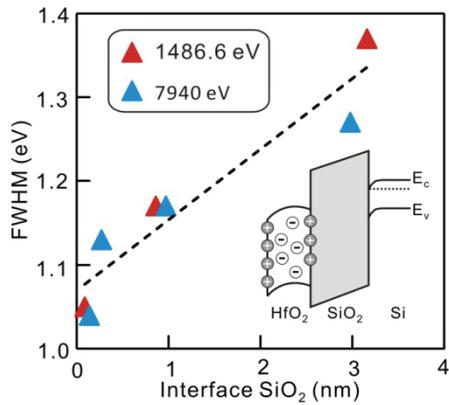


図6 Hf 光電子スペクトルの半幅 (FWHM) の界面 SiO₂ 厚依存性。挿入図は測定中に起こる電荷捕獲とポテンシャル変化のモデル。

(4) HfO₂/Ge 界面の構造制御と電荷分布

過去に HfO₂/Ge 構造の熱的安定性に関する報告は幾つかあり、界面 Ge 酸化物の熱分解が不安定性の原因になるとの指摘がある。よって、HfO₂/Ge 界面では、前述の HfO₂/Si 界面で問題となった酸化とは逆の分解反応に注目することになる。本研究では、HfO₂ 堆積中の Ge 酸化を抑制することで後熱処理中の分解源を低減できると考え、まずは界面 Ge 酸化物を原子層レベルに抑制した直接接合 HfO₂/Ge 構造の作製を試みた。

図7の Ge 2p_{3/2} 光電子スペクトルは、以下の2種類の試料から測定した結果である。(a) 超高真空中熱処理によって作製した清浄 Ge 表面上に HfO₂ を堆積、および (b) 熱酸化で形成した GeO₂/Ge 表面に HfO₂ を堆積した試料である。試料 (a) の光電子スペクトルは、界面 Ge 酸化物が単原子層レベルに抑制されており、直接接合 HfO₂/Ge 界面が形成できていることを示している。試料 (b) では、従来報告されている通り、界面 Ge 酸化物が熱分解するために熱処理によって Ge 酸化物の強度が変化している。この結果は、400°C 程度では Ge 酸化物が分解して HfO₂ 中に拡散し、600°C では Ge 酸化物は熱処理雰囲気中に脱離していることを示唆している。一方、直接接合 HfO₂/Ge 界面は、600°C 程度の熱処理でも安定であることがわかる。

図8は、MOS キャパシタから見積った V_{fb} の HfO₂ 膜厚依存性である。上述の光電子分光測定の結果と併せて考えると、図8上部に示した界面構造が形成されていると推測される。直接接合 HfO₂/Ge 界面では、HfO₂/Si 界面と同様に大きなダイポールが発生する。HfO₂/GeO₂/Ge 構造については、熱処理によって界面構造と電荷分布は大きく変化する。350°C では熱分解途中の Ge 酸化物が残留しているため、界面に固定電荷が発生する。一方、

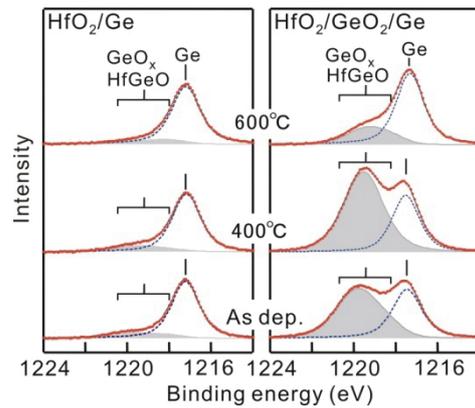


図7 直接接合 HfO₂/Ge および HfO₂/GeO₂/Ge 積層構造の Ge 2p_{3/2} 光電子スペクトル。

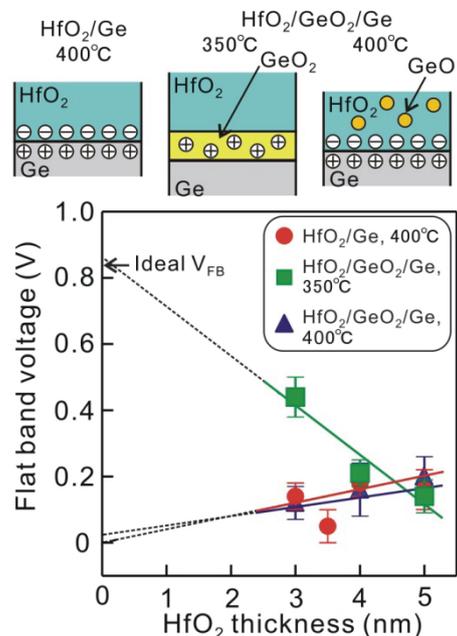


図8 直接接合 HfO₂/Ge 構造および HfO₂/GeO₂/Ge 積層構造の V_{fb} 測定結果。上部モデルは、実験結果より予想される界面構造と電荷分布。

400°C では、界面 Ge 酸化物が分解して直接接合的な HfO₂/Ge 界面が形成され、界面ダイポールが誘起される [Y. Abe, N. Miyata, T. Yasuda, ECS Transactions 16, 375 (2008).]. 以上のように、HfO₂/GeO₂/Ge 積層構造は、熱処理による界面構造および電荷分布の変化が著しく、デバイス特性の制御が難しいと構造と予想される。一方、本研究で提案した直接接合 HfO₂/Ge 構造では、界面構造は安定であるものの、界面ダイポールが形成される。

以上、4つの研究成果を述べたが、全ての研究を通して界面ダイポールの起源を解き明かすのに必要な実験事実を積み重ねることができたと考えている。まだ、十分な情報を得たとは言いがたいが、界面の半導体酸化物とダイポールに相関関係が見出され、界面結合にダイポールの起源があるとの考えに至った点は満足できる進展と考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3件)

- ① 阿部 泰宏、宮田 典幸、池永 英司、鈴木 治彦、北村 幸司、五十嵐 智、野平 博司、”Effect of Oxide Charge Trapping on X-ray Photoelectron Spectroscopy of $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ Structures”、Japanese Journal of Applied Physics、48 巻、041201-1~041201-6 頁、2009 年、査読有
- ② 宮田 典幸、阿部 泰宏、安田 哲二、”Conductance Spectroscopy Study on Interface Electronic States of HfO_2/Si Structures: Comparison with Interface Dipole”、Applied Physics Express、2 巻、035502-1~035502-3 頁、2009 年、査読有
- ③ 阿部 泰宏、宮田 典幸、安田 哲二、”Comparison between Direct-Contact HfO_2/Ge and $\text{HfO}_2/\text{GeO}_2/\text{Ge}$ Structures: Physical and Electrical Properties”、ECS Transactions、16 巻、375~385 頁、2008 年、査読有

[学会発表] (計 7件)

- ① 阿部 泰宏、宮田 典幸、安田 哲二、”Comparison between Direct-Contact HfO_2/Ge and $\text{HfO}_2/\text{GeO}_2/\text{Ge}$ Structures: Physical and Electrical Properties”、214th Meeting of ECS、Honolulu, Hawaii、2008 年
- ② 宮田 典幸、阿部 泰宏、安田 哲二、”Chemical Bonding-induced Dipole at the HfO_2/Si Interface”、International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2008)、つくば、2008 年
- ③ 宮田 典幸、阿部 泰宏、安田 哲二、「薄い HfO_2 膜の熱的安定性: ボイド形成に関する考察」、第 69 回応用物理学会学術講演会、中部大学 (愛知県)、2008 年
- ④ 阿部 泰宏、宮田 典幸、安田 哲二、「 HfO_2/Ge 構造における界面 GeO_2 の電気特性への影響」、第 69 回応用物理学会学術講演会、中部大学 (愛知県)、2008 年
- ⑤ 阿部 泰宏、宮田 典幸、池永 英司、鈴木

治彦、北村 幸司、五十嵐 智、野平 博司、「 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造で観察される Hf 光電子スペクトルのブロードニング」、第 55 回応用物理学関係連合講演会、日本大学理工学部 (船橋) 2008 年

- ⑥ 阿部 泰宏、宮田 典幸、安田 哲二、”Ge Diffusion through a Thin HfO_2 Film during the Thermal Annealing”、The 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures、東京大学 駒場キャンパス、2007 年
- ⑦ 阿部 泰宏、宮田 典幸、安田 哲二、「高真空 EB 蒸着法で作製した HfO_2/Ge 構造の熱的安定性」、第 68 回応用物理学会学術講演会、北海道工業大学 (札幌)、2007 年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮田 典幸 (MIYATA NORIYUKI)
独立行政法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス研究部門・主任研究員
研究者番号: 40358130

(2) 研究分担者

野平 博司 (NOHIRA HIROSHI)
武蔵工業大学・工学部・准教授
研究者番号: 30241110

(3) 研究協力者

阿部 泰宏 (ABE YASUHIRO)
武蔵工業大学・大学院 工学研究科・博士課程学生