

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21246008

研究課題名(和文) 絶縁膜と半導体における界面ダイポールの定量的把握とモデル化に関する研究

研究課題名(英文) Comprehensive Observation of Interface dipoles at Insulator Semiconductor Interface

研究代表者

岩井 洋 (Iwai Hiroshi)

東京工業大学・フロンティア研究機構・教授

研究者番号：40313358

研究成果の概要(和文):

高誘電体薄膜と半導体の界面に存在する界面ダイポールの起源を明らかにするため、希土類酸化物と Si 基板界面を用いてフラットバンド電圧の変化に関する実験的な調査を行った。その結果、希土類酸化物の膜厚に依存したフラットバンド電圧変化のモデル化を行い、界面ダイポール量は酸化物中の Si 原子に依存しないこと、プロセスや複数の希土類酸化物によって酸素を界面導入することでフラットバンド電圧を変化させることができること示した。以上より、高誘電体薄膜と半導体の界面に存在する界面ダイポールはシリケート化反応に伴う酸素欠損による効果が大部分であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文):

To elucidate the origin of interface dipoles presented at dielectric and semiconductor interface, flatband voltages of MOS capacitors with rare earth oxides have been characterized. A model to reproduce the thickness dependent flatband voltage shift has been proposed. The composition of Si atoms in oxides rarely affects the magnitude of interface dipole. Oxygen atom supply at the interface, either by rare earth oxide stacking or by process, can shift the flatband voltage, suggesting that the main origin of interface dipole is due to oxygen defect during silicate reaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	17,300,000	5,190,000	22,490,000
2010年度	13,600,000	4,080,000	17,680,000
2011年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
総計	35,700,000	10,710,000	46,410,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：高誘電体薄膜、半導体、界面ダイポール

1. 研究開始当初の背景

高誘電体薄膜と半導体の界面を利用したデバイスでしきい値が変化することが実験的に確認され、界面にダイポール存在が示唆されていた。物理的起源として電子移動や酸素原子の移動など様々なモデルが提案されていたが、高誘電体薄膜材料やその組成による影響など界面ダイポールに関する知見が少ない状況であった。

2. 研究の目的

高誘電体薄膜と半導体界面に存在するダイポールを確認し、材料や組成、プロセスによる影響を確認することを目的とする。

3. 研究の方法

高誘電体薄膜材料として様々な希土類酸化物を選択し、単結晶 Si 基板上に堆積して MOS キャパシタを作製し、電気特性解析から

フラットバンド電圧を抽出、界面ダイポールを見積もった。また、プロセスの工夫により高誘電体薄膜の価数の影響、界面の組成の効果、さらに酸素原子供給の影響を調査した。

4. 研究成果

(1) 高誘電体薄膜の膜厚に伴うフラットバンド電圧のシフトのモデル化

希土類酸化物と Si 基板は熱処理による界面反応で希土類シリケートを形成するが、その形成量が希土類酸化物の膜厚に依存し(論文雑誌)、その原因が希土類酸化物の膜中で発生する反応性の高い酸素原子であることを明らかにした。また、金属電極を構成する原子の熱拡散によってフラットバンド電圧が変化することを示し、界面ダイポールの抽出のためにその影響を取り除くために、固定電荷の分布とその量についてモデルを構築し、実験値を再現することができた(論文雑誌)。尚、La、Ce、Pr、Gd、Nd 酸化物についても同様のモデルの作成を行った(論文雑誌)。

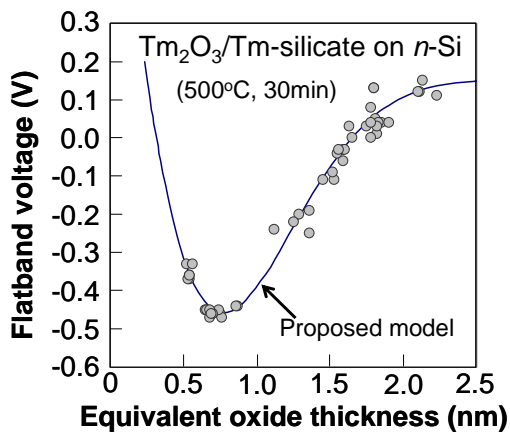


図1 Tm_2O_3 の初期膜厚に伴うキャパシタのフラットバンド電圧の変化。固定電荷の分布と量のモデル化によりフラットバンド電圧の変化を再現した。

(2) Si の原子濃度を变化させた希土類シリケートと Si 基板の界面ダイポール量の変化を捉える研究

同一の酸化ランタン膜を Si 基板に堆積し、上部に形成する金属電極の構造を適切にせんたくすることで、等価的にシリケート反応に用いられる酸素量を制御する手法を見出した。このプロセスを利用して、希土類シリケート中の Si 原子濃度を制御して、フラットバンド電圧の変化を調査した。具体的には、金属の種類は W と、その上に TiN をコートした構造、更にその上に poly-Si をコートした積層構造の三種類を選択した。熱処理後の等価酸化膜膜厚はそれぞれ 0.8nm、1.3nm、1.8nm

となる。MOS ダイオードのフラットバンド電

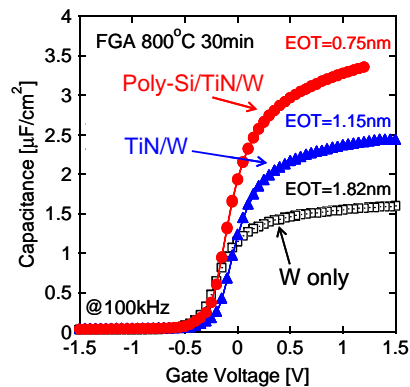


図2 電極構造による酸素供給量の制御を行ったキャパシタ特性。フラットバンド電圧に大きな変化は見られない。

圧を測定した結果、差は見られずダイポール量は Si 濃度に依存しないことがわかった(論文雑誌)。

(3) 界面ダイポール量の根源を明らかにするために絶縁膜と Si 基板の界面に酸素を供給する研究

La シリケートと Si 基板の界面へ、希釈酸素雰囲気での低温熱処理で酸素を導入するプロセスを考案し、フラットバンド電圧の挙動を確認した。その結果、界面反応が更に進まなく、容量値に変化のない最適な条件で熱処理を行うとフラットバンド電圧を 10 の 12 乗の酸素欠損量に相当する 0.5V 分だけ正方向にシフトすることを確認した。その結果、界面ダイポールが形成される根源としてシリケート成長時に形成される酸素欠損が大きな要因であることが明らかになった(論文雑誌)。

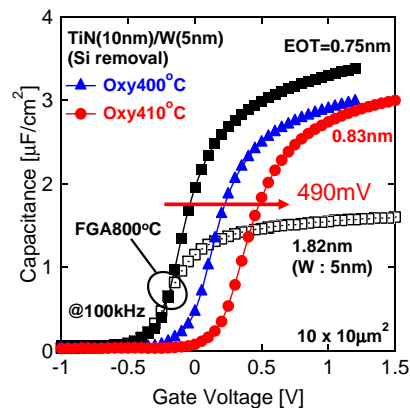


図3 希釈酸素雰囲気での低温熱処理を追加した際のフラットバンド電圧のシフト。

(4)カチオンの価数変化が界面反応に及ぼす影響

複数の価数を有する絶縁膜として Ce 酸化物(3 価と 4 価)を選択し、価数変化が界面反応に及ぼす影響について検討を行った。その結果、Ce 酸化膜は、熱処理によって 4 価の成分が 3 価に変化する際に酸素を放出し、Si 基板界面に接している場合には SiO₂ を形成することがわかった。後述の La 酸化膜上に形成した場合のフラットバンド電圧の正方向へのシフトの一つの要因であると考えられることができる(論文雑誌)。

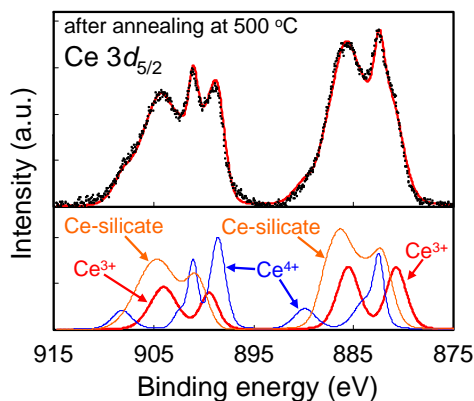


図4 複数の価数(3 と 4 価)を有する Ce 酸化物の熱処理後の膜中価数とシリケート。

(5)複数の希土類酸化物を積層した場合のフラットバンド電圧の変化

Si 基板上的 La 酸化物に更に異なる希土類酸化物を積層した場合にフラットバンド電圧が変化することを確認した。Tm 酸化物や Nd 酸化物など反応性の高い酸素を発生しにくい性質を有する材料を選択した場合、フラットバンド電圧は負方向にシフトするが、Pr 酸化物や Ce 酸化物のように価数が変化する材料の場合には酸素が La 酸化膜と Si 基板の界面に到達し、界面ダイポールを構成する一つの要素となる酸素欠損量を低減する効果があることがわかった(論文雑誌)。

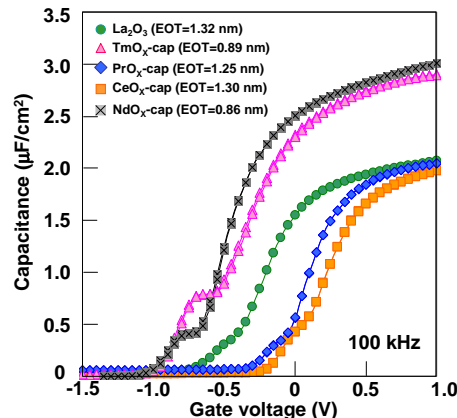


図5 異なる希土類酸化物を La 酸化物上に形成したキャパシタの容量電圧特性。積層した材料によって Si 基板界面の界面ダイポールが変化し、フラットバンド電圧が変化することが示唆される。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 10 件)

T. Kawanago, K. Kakushima, P. Ahmet, K. Tsutsui, A. Nishiyama, N. Sugii, K. Natori, T. Hattori, H. Iwai, "EOT of 0.62 nm and High Electron Mobility in La-silicate/Si Structure Based nMOSFETs Achieved by Utilizing Metal-Inserted Poly-Si Stacks and Annealing at High Temperature", IEEE Trans. Electron Devices, 査読有, Vol. 59, pp. 269-276 (2012).

T. Kawanago, K. Kakushima, P. Ahmet, K. Tsutsui, A. Nishiyama, N. Sugii, K. Natori, T. Hattori, H. Iwai, "Covalent Nature in La-Silicate Gate Dielectrics for Oxygen Vacancy Removal", IEEE Electron Dev. Lett., 査読有, Vol. 33, pp. 423-425 (2012).

M. Mamatrishat, M. Kouda, K. Kakushima, H. Nohira, P. Ahmet, Y. Kataoka, A. Nishiyama, K. Tsutsui, N. Sugii, K. Natori, T. Hattori, H. Iwai, "Valence number transition and silicate formation of cerium oxide films on Si(100)", Vacuum, 査読有, Vol. 86, pp. 1513-1516 (2012).

H. Wong, B. L. Yang, K. Kakushima, P. Ahmet, H. Iwai, "Properties of CeO_x/La₂O₃ gate dielectric and its effects on the MOS transistor characteristics", 査読有, Vacuum, Vol. 86, pp. 990-993 (2012).

M. Kouda, T. Kawanago, P. Ahmet, K. Natori, T. Hattori, H. Iwai, K. Kakushima, A. Nishiyama, N. Sugii, K.

Tsutsui, "Interface and electrical properties of Tm_2O_3 gate dielectrics for gate oxide scaling in MOS devices", 査読有, J. Vac. Sci. Technol. B., Vol. 29, 062202 (2011).

T. Kawanago, Y. Lee, K. Kakushima, P. Ahmet, K. Tsutsui, A. Nishiyama, N. Sugii, K. Natori, T. Hattori, H. Iwai, "Compensation of oxygen defects in La-silicate gate dielectrics for improving effective mobility in high-k/metal gate MOSFET using oxygen annealing process", Solid-State Electron., 査読有, Vol. 68, pp. 68-72 (2011).

M. Kouda, K. Kakushima, P. Ahmet, K. Tsutsui, A. Nishiyama, N. Sugii, K. Natori, T. Hattori, H. Iwai, "Rare earth oxide capping effect on La_2O_3 gate dielectrics for equivalent oxide thickness scaling toward 0.5 nm", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 50, 1-PA4 (2011).

K. Kakushima, T. Koyanagi, K. Tachi, J. Song, P. Ahmet, K. Tsutsui, N. Sugii, T. Hattori, H. Iwai, "Characterization of flatband voltage roll-off and roll-up behavior in La_2O_3 /silicat gate dielectric", Solid-State Electron., 査読有, Vol 54, pp. 720-723 (2010).

K. Matano, K. Funamizu, M. Kouda, K. Kakushima, P. Ahmet, K. Tsutsui, N. Sugii, K. Natori, T. Hattori, H. Iwai, "Electrical Characteristics of Rare Earth (La, Ce, Pr and Tm) Oxides/Silicates Gate Dielectric, ECS Trans., 査読無, Vol. 27, pp. 1120-1134 (2010).

H. Nakayama, K. Kakushima, P. Ahmet, E. Ikenaga, K. Tsutsui, N. Sugii, T. Hattori, H. Iwai, "Crystallographic Orientation Dependent Electrical Characteristics of La_2O_3 MOS Capacitors", 査読無, ECS Trans., Vol. 25, pp. 339-345 (2009).

[学会発表](計6件)

幸田みゆき, 「Ce 酸化物/Si(100)界面におけるCeの価数とCeシリケート」, 第59回応用物理学関係連合講演会, 東京, 2012年3月17日.

角嶋邦之 「ランタン酸化膜を用いたhigh-k/Si直接接合」ゲートスタック研究会 材料・プロセス・評価の物理, 静岡, 2012年1月20日.

T. Kawanago, et al., "Metal inserted poly-Si with high temperature annealing

for achieving EOT of 0.62 nm in La-silicate MOSFET", European Solid-State Device Research Conference, Helsinki, 12 Sept. 2011.

常石佳奈、他「W/ Tm_2O_3 /n-Si構造キャパシタの電気特性における Tm_2O_3 膜厚依存性」第72回応用物理学学会学術講演会, 山形, 2011年9月1日.

M. Kouda, et al., "Rare Earth Oxide Capping Effect on La_2O_3 Gate Dielectrics toward EOT of 0.5 nm", International Workshop on Dielectric Thin Films for Future Electron Devices: Science and Technology, Tokyo, 20 Jan. 2011.

H. Nakayama, et al., "Electrical Characteristics of La_2O_3 Gated MOS Capacitors with Different Wafer Orientation", 216th ECS meeting, Vienna, 4 Oct. 2009.

6. 研究組織

(1)研究代表者

岩井 洋 (Iwai Hiroshi)

東京工業大学・フロンティア研究機構・教授

研究者番号: 40313358

(2)研究分担者

角嶋 邦之 (Kakushima Kuniyuki)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授

研究者番号: 50401568

アヘメト パールハット (Ahmet Parhat)

東京工業大学・フロンティア研究機構・特任准教授

研究者番号: 00418675

(3)連携研究者

なし