

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 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760244

研究課題名（和文）金属／半導体界面の終端効果とバンドアライメントの決定機構に関する研究

研究課題名（英文）Study of interface passivation effect on band alignment at metal/semiconductor interface

研究代表者

西村 知紀（NISHIMURA TOMONORI）

東京大学・大学院工学系研究科・技術専門職員

研究者番号：10396781

研究成果の概要（和文）：価電子帯端に強いフェルミレベルピンニング（FLP）を生じる金属／ゲルマニウム（Ge）界面においても、Ge の結合する（非金属）元素や界面近傍の Ge の構造の変調が大幅にピンニング準位をシフトさせた。このことは界面及び界面近傍の Ge 原子の結合構造がピンニング準位と相関していることを示している。一方界面への極薄絶縁膜の挿入は膜種によって大幅に異なる緩和の挙動を示しており、金属/Ge 界面の FLP の強さの起源は単純な界面準位もしくは金属からの波動関数の染み出しによる描像では難しく、より複合的な効果を考える必要があることを示している。

研究成果の概要（英文）：The pinning level at metal/Ge interface is sensitive to the non metal element bonded to interface Ge and to the bond structure of Ge close to the interface. Whereas, the alleviation of Fermi level pinning depends on the inserting film, which is difficult to be explained only by simple models of interface level or by wave function penetration from metal.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子回路

キーワード：電子デバイス・集積回路，フェルミレベルピンニング

1. 研究開始当初の背景

金属/半導体界面ではショットキー障壁が形成され、一般的にバンドギャップの狭い半導体ではその障壁高さの金属の仕事関数依存性が弱くなるフェルミレベルピンニング（FLP）を生じる。金属/半導体界面、金属/絶縁膜/半導体界面におけるショットキー障壁高さといったバンドアライメントは半導体デバイスの注入キャリア種や寄生抵抗、閾

電圧を制御する上で重要でありながらもこの FLP の起源は未だ明らかではない。

一方で我々はバンドギャップの狭いゲルマニウム（Ge）に対して価電子帯端近傍に非常に強い FLP を生じること、また極薄の酸化膜を金属/Ge 界面に導入することによりその FLP が徐々に緩和することを明らかにしてきた。また、他研究グループからも理論計算による界面終端効果による FLP の変調効果の

予測や金属/Ge エピ界面における障壁高さの変調が報告されており、金属/Ge 界面の結合状態が界面のバンドアライメントや FLP の挙動に影響を与えている可能性が示唆されている。

2. 研究の目的

上述の強い FLP を示す Ge をモチーフに金属/半導体接合界面の界面構造に注目し、バンドアライメントの決定機構の明確化や、FLP の発現メカニズムの理解の深化、及び金属/半導体接合界面のバンドアライメント制御指針の提示を目的とした。

3. 研究の方法

予備実験や過去の知見からも、終端元素としてはVI族元素の硫黄 (S) や酸素 (O) が有力な候補となる。S については更に理想的に Ge 表面を終端することが予測されていることから本研究では S に注目し、終端効果とバンドアライメントとの相関を精緻に調査した。

4. 研究成果

(1) 金属/GeS₂/Ge 構造における FLP

熱酸化 GeO₂ 膜の金属/Ge 界面へ導入によりフェルミレベルピンニング (FLP) の緩和が生じることから、S についても同様に熱処理による反応膜を形成し、熱硫化により形成される GeS₂ 膜の特性、及び Ge との界面特性、及び金属を接触させた際の FLP の振る舞いを調べた。ガラス製のアンブル内に Ge 基板と結晶状の S を真空封止し、加熱 (300~500°C) する事により、熱硫化膜 (GeS, GeS₂) を形成することに成功した。S は比較的低い飽和蒸気圧により分圧が制御され、再現性の良い膜を形成することが可能である。分光エリプソメトリー、及びラマン分光測定より熱

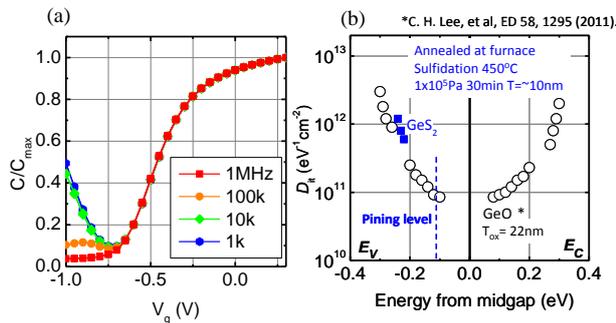


図 1(a) Au/GeS₂/Ge キャパシタの C-V 特性。表面ポテンシャルの変化は GeS₂/Ge 界面にピンニングが生じていないことを示している。(b) コンダクタンス法により見積もったバンドギャップ内界面準位密度分布。GeS₂/Ge 界面は高压酸化+低温酸素アニールを組み合わせた良好な GeO₂/Ge 界面並みに界面準位密度は低い。

硫化膜の大部分は約 3eV のバンドギャップを持つ GeS₂ により構成されていることがわかった。十分に厚い (約 5nm) 硫化膜を用いた 金属/GeS₂/Ge MIS キャパシタでは FLP を生じず、Ge-電界効果トランジスタにおいて良好な移動度特性が得られた GeO₂/Ge 界面と同等の良好な低界面準位密度の界面が形成された (図 1)。

一方で GeS₂ 膜を十分に電流が流れる 1~2nm までに薄膜化した場合について I-V 特性より FLP について調べたところ、酸化膜 (GeO₂) の場合とは異なる結果が現れた。FLP の強さに関しては膜厚が厚くなった場合においても FLP が殆ど緩和しない点であり、また FLP のピンニング準位は Ge の価電子帯端より MidGap 付近へ大きくシフトする点である (図 2)。

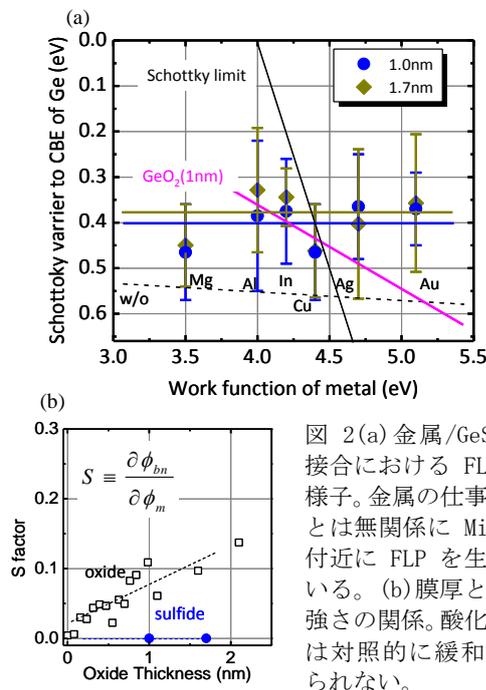


図 2(a) 金属/GeS₂/Ge 接合における FLP の様子。金属の仕事関数とは無関係に Midgap 付近に FLP を生じている。(b) 膜厚と FLP 強さの関係。酸化膜とは対照的に緩和がみられない。

FLP 強さの点より既に酸化膜が 1~2nm の膜厚で FLP が完全に緩和しないことを考えれば、金属から Ge 中への波動関数の染み出しにより説明される Metal induced gap states (MIGS) のみでこの現象を説明することは難しいが、今回の終端構造が期待される硫化膜の結果を考慮すると逆に界面に生じるダングリングボンドに起因した界面準位のみによって説明することも難しいように思われる。一方でピンニング準位について注目すると、特徴的な界面構造の形成、及びこれに伴うピンニング準位のシフトが生じていることが推測され、界面やその近傍に存在する半導体原子の結合構造がピンニング準位と相関していることを示唆している。

(2) 半導体結合構造の変調効果

前述の通り、金属半導体界面の結合構造が

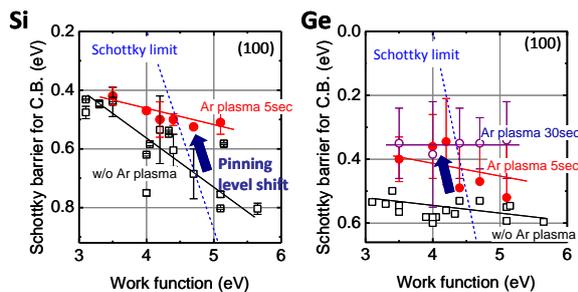


図3 金属の仕事関数と Ar プラズマ処理を行なった金属/Si、及び Ge 界面のショットキー障壁高さの関係。Si、Ge 何れの場合においてもプラズマ処理によってピンニング準位 (Schottky limit との交点より決定される) がシフトしている。

ピンニング準位と関係していることが示唆されたことより、極薄絶縁膜といった新たな界面の形成を行なわない構造変調に絞った金属/Ge 接合における FLP の振る舞いを調査した。純粋に Ge の結合構造 (結合角や結合長) のみを変調する手法として、金属成膜直前に Ge 基板表面を不活性ガスのプラズマ中への暴露を行なった。FLP の振る舞いをショットキー障壁高さの見積もりより調べたところ、界面に新たな材料を導入していないにも関わらず、ピンニング準位が価電子帯端より大きく伝導帯側へシフトすることがわかった。また参照試料としてシリコン (Si) において同様の処理を行なった場合にも同様の変化が観測された (図3)。またこの界面へ極薄 GeO_2 を導入した場合、ピンニング準位の

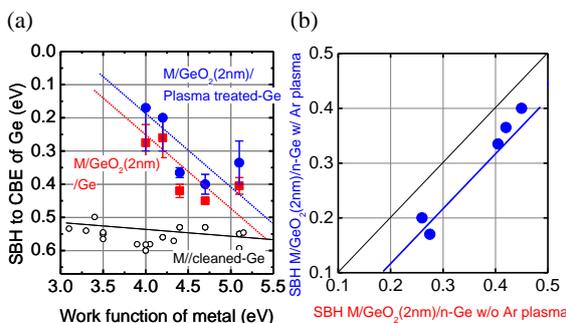


図4(a)極薄 GeO_2 膜を導入した金属/Ge 接合の FLP の振る舞い。(b)各金属におけるプラズマ処理の有無による障壁高さの違い。プラズマ処理の有無に関わらず FLP が緩和しながらも、プラズマ処理によるピンニング準位のシフトは残る。

シフトを保持したまま FLP の緩和を生じることもわかった (図4)。

(3) 金属/Ge 界面の FLP

上述の結果より、金属/Ge 界面に生じる FLP は、 GeS_2 膜の膜厚依存性からもその起源は単純に電子の波動関数の染み込み (MIGS)

の抑制効果や界面準位の終端だけでは説明されない。一方で界面のピンニング準位は Ge と結合する原子 (但しここでは金属原子ではなく、非金属原子) や Ge の結合構造で決まることがわかった。しかしながらこれらは、前者が結合における電荷移動により形成されたダイポール、後者が界面に形成されるギャップ内準位分布の変化それぞれ異なるメカニズムに起因すると考えることもでき、今後これらを区分けしてピンニング準位を決めるメカニズムをより明確化させる研究が望まれる。

本研究においては価電子帯端に非常に強い FLP を生じる Ge においてさえもその結合構造を最適化することにより、金属/Ge 界面のバンドアライメントを制御できる可能性を示すことができた。またこれらの研究成果は以下に示す論文や学会において報告させて頂くことができた。

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1件)

① T. Nishimura, C. H. Lee, T. Tabata, S. K. Wang, K. Nagashio, K. Kita, and A. Toriumi, High-Electron-Mobility Ge n-Channel Meta-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors with High-Pressure Oxidized Y_2O_3 , Appl. Phys. Express, 査読有, Vol. 6, 2011, 064201-1-3. DOI:10.1143/APEX.4.064201

[学会発表] (計6件)

① T. Nishimura, K. Kita, K. Nagashio, and A. Toriumi, Long Range Pinning Interaction in Ultra-thin Insulator-inserted Metal/Germanium Junctions, 2010 Silicon Nanoelectronics Workshop, (2010.6.13, Honolulu)

② T. Nishimura, C. H. Lee, S. K. Wang, T. Tabata, K. Kita, K. Nagashio, and A. Toriumi, Electron Mobility in High-k Ge MISFETs Goes up to Higher, 2010 Symposia on VLSI Technology and Circuits (2010.6.17, Honolulu)

③ 西村知紀, 李 忠賢, 王 盛凱, 田畑俊行, 長汐晃輔, 喜多浩之, 鳥海 明, High-k/Ge MOSFET における移動度特性の向上, 第16回ゲートスタック研究会—材料・プロセス・評価の物理—, (2011.1.27, Tokyo)

④ 西村知紀, 李 忠賢, 長汐晃輔, 喜多浩之, 鳥海 明, 金属/Ge 界面に導入した酸化膜と

硫化膜が Fermi-level pinning に与える影響の比較, 2011 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会, (2011.3, 震災のため予稿集の発行をもって開催となった)

⑤T. Nishimura, K. Nagashio, K. Kita and A. Toriumi, A Study of Fermi-level Pinning in Ge Schottky and MIS Tunnel Junctions, International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), (2011.9.29, Nagoya)

⑥T. Nishimura and A. Toriumi, MIGS-metal layer formation model at metal/Ge Schottky barrier diode interface, 2011 IEEE 42nd Semiconductor Interface Specialists Conference (SISC), (2011.12.2, Arlington)

[その他]

ホームページ

<http://www.adam.t.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西村 知紀 (NISHIMURA TOMONORI)

東京大学・大学院工学系研究科・技術専門職員

研究者番号 : 10396781