

研究報告書

「フッ化物ユニバーサル高誘電体極薄膜材料の創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年10月～平成30年3月

研究者: 長田 貴弘

1. 研究のねらい

研究の目的は、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、チャンネル材料を問わず適用可能なフッ化物高誘電体(High-k)ゲート絶縁膜材料の開発を行った。High-k 絶縁膜は、従来型トランジスタの要素構造である金属-絶縁体-半導体(MIS)構造だけではなくヘテロ接合を用いたトンネル FET などの新電子素子にも必要とされる材料である。現在、実用化されている High-k 材料は HfO_2 をはじめとする酸化物であり、課題として、i)界面酸化物層の形成、ii)酸素欠損の発生、iii)ワイドギャップ半導体から Ge まで対応可能なバンドアライメントを実現する材料がないことが挙げられる。これらに対し、high-k 材料の直接接合、メタルゲートによる酸素拡散抑制などの間接的な方法で微細化・低消費電力化に対応する解決法が研究されてきたが、従来手法の延長では問題の解決が困難な素子スケールにきている。これらの問題に対して、我々は材料の観点から本質的な問題解決を目指した。その材料は、フッ化物 High-k 材料である。材料選択指針は3つある。1)電気陰性度差が大きくイオン性が強い。2)価数制御により欠陥が発生しても自己整合的に電荷中性を維持が期待される。3)イオン半径差が選択できて結晶化・結晶構造の制御が可能。これらに対して II 族フッ化物と希土類(RE)フッ化物材料が有力であり、表 1 に示す様に光学材料で報告のあるバルク物性値からも高誘電率が期待できる。フッ化物は、従来ワイドバンドギャップで高い機械硬度を示すことから光学材料として用いられてきた。この材料を電子材料への応用の視点から検討した場合、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反応が少なく、界面欠陥が少ない可能性がある。またワイドバンドギャップであるため Si や Ge などとのバンド整合性も高いことが期待でき本質的なリーク電流低減も期待できる。以上から本研究で目指すフッ化物材料は、図 1 に示す従来の絶縁膜では実現できなかった高誘電率とワイドバンドギャップを両立する新材料となることを期待できる。

表 1 絶縁膜の観点でのフッ化物と既存酸化物 high-k 材料との物性値比較

	RE酸化物 $\text{HfO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$	新規酸化物 $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$	REフッ化物 $\text{LaF}_3, \text{CeF}_3$	II族フッ化物 $\text{MgF}_2, \text{BaF}_2$
誘電率	15~25	>80	30~50	~10
バンドギャップ	~5eV	3~4eV	5~8eV	5~8eV
イオン性	中	小	大	大
バンドオフセット	1.0eV	0	?	?
界面酸化	中	小	無	無

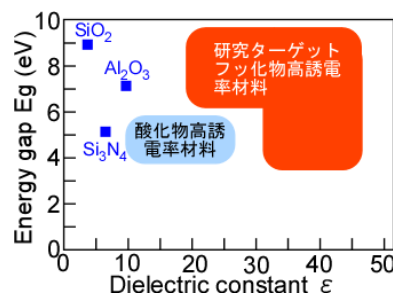


図 1. 本研究で開発するフッ化物絶縁膜材料で期待される誘電率及びバンドギャップの既存材料との比較

2. 研究成果

(1) 概要

フッ化物材料の高誘電率絶縁体薄膜応用を目指し、A) フッ化物材料の基礎物性評価、B) Ge 基板上的 CeF_3 系絶縁膜検討、C) GaN 上の LaF_3 系絶縁膜検討を行ってきた。この結果、フッ化物材料は、ゲート絶縁膜材料として高誘電率とワイドギャップを両立でき、既存の酸化物 high-k を超える物性値を示した。また非酸化物半導体との接合界面に酸化層が無い高誘電膜直接接合形成を実現した。しかし、漏れ電流特性は、作製した薄膜試料では、バルク値に匹敵する値は得られておらず試料作製プロセスの更なる検討が必要である。

(2) 詳細

研究テーマ A) フッ化物材料の基礎物性評価

電子材料の視点での物性データが乏しいフッ化物のバンドギャップ、半導体材料に対するバンドアライメント評価を光電子分光法(XPS)で実施した。 CeF_3 は、市販のバルク単結晶及び、作製した薄膜試料を評価した。 LaF_3 は、薄膜試料を評価した。バンドアライメント評価には、通常の Al-X 線を用いる XPS 法よりも検出深さが深い(20~30 nm)硬 X 線光電子分光法を SPring-8 内の NIMS のビームライン(BL15XU)で実施した。その結果、 CeF_3 は、バンドギャップ(E_g)が 4.2eV で価電子帯上端(E_{VBM})が 2.7eV であり、図 2(a)に示すように Ge に対しては、キャリアタイプを問わず絶縁膜として利用可能な、伝導帯エネルギー差が確保できることが解った。しかし、GaN などのワイドバンドギャップ半導体に対しては、バンドギャップが狭いことが問題となる。これに対して LaF_3 は、 $g=9.4$ eV, $E_{VBM}=5$ eV 程度であり、図 2(b)に示すように伝導帯エネルギー差が 4.2eV と見積もられる。GaN 上の高誘電体材料として研究されている SiO_2 と同程度、 Al_2O_3 と比べて約 2 倍の差が確保でき、理想的には、バンドアライメントに起因する漏れ電流の軽減、耐圧の向上が期待できる結果であった。 SiO_2 上の薄膜での非誘電率は CeF_3 、 LaF_3 とともに 30 程度であり、従来の酸化物高誘電率材料の 1.5~2 倍以上の誘電率を示し、フッ化物薄膜が高誘電体絶縁膜として機能する物性値を有することを確認した。

研究テーマ B) Ge 基板上的 CeF_3 系絶縁膜検討

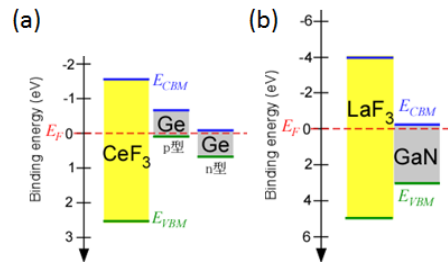


図 2 光電子分光法で見積もられた (a) CeF_3/Ge , (b) LaF_3/GaN 界面のバンドアライメント。

最初に、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 キャパシタ動作を確認するに至らなかった。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ほどであった。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 0.4nm 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やす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、Ge の熱拡散を考慮した。単純な金属の積層構造を考えた場合、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。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、 $\text{Ce} > \text{Ba} > \text{Mg}$ 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 基板上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資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 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 を研究期間内に達成できなかった。

研究テーマ C) GaN 上の LaF_3 系絶縁膜検討

GaN は、次世代パワー半導体として研究が進んでおり、高電圧動作の観点から高誘電率・ワイドバンドギャップの絶縁膜が求められている。バンドアライメント評価から LaF_3 は GaN に有効な材料と考えた。また、

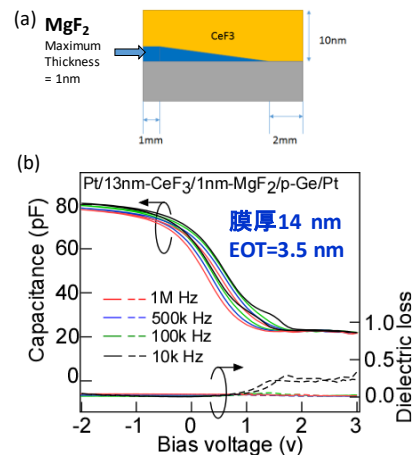


図 3 (a) コンビナトリアル手法で作製した試料構造概略図。(b) 1 nm の MgF_2 が挿入された $\text{CeF}_3/\text{p-Ge}$ -MIS 構造の C-V 特性。

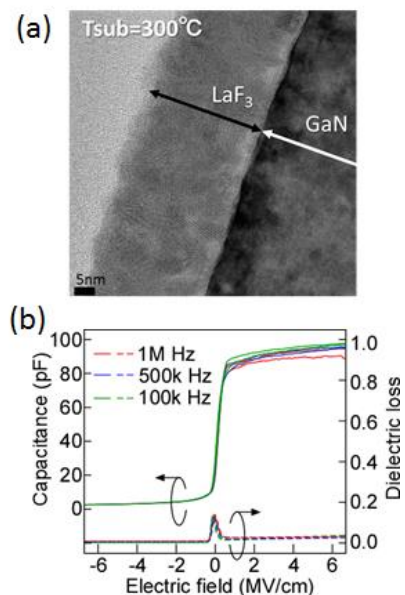


図 4. (a) LaF_3/GaN 構造の断面透過電子顕微鏡像。(b) 150 nm-Pt/16 nm- $\text{LaF}_3/\text{GaN}/10$ nm-Ti/150 nm-Pt 構造の容量-電圧特性(最大±10V を試料に印可)。

現在の酸化物絶縁体/GaN 構造のトランジスタは、通常 OFF 時に電流が流れる normally-on の素子であるが、フッ素ガス処理で閾値電圧が正側にシフトすると報告例もあり、フッ化物のイオン性の制御によって normally-off の可能性も挙げられる。本研究では、市販の自立基板上で LaF₃/GaN-MIS 構造を作製評価した。Ge 基板と同様に界面に反応層(酸化層)が確認されず半導体上への直接成長に成功した(図 4(a))。また、その容量-電圧特性では、20 を超える誘電率と界面準位密度(高周波 C-V 法, 1MHz) $1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ の MIS キャパシタ動作を示した(図 3)。現状、界面準位密度では、SiO₂ や Al₂O₃ に対して若干劣り、C-V に反時計回りのヒステリシスが確認できることから界面の欠陥構造の残留が示唆される。バンドギャップとバンドアライメントの観点では図 1 の期待される領域にあり、既存の酸化物材料では実現できない特性である。しかし、絶縁性は、+3V の電圧印加状態で $5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ と高い漏れ電流値を示しており、パワー半導体用途には不十分な絶縁性である。これに対して酸素、窒素などのポストアニールを追加検討を行っているが明確な効果が得られていない。一因として、現在、TEM で観察される LaF₃ の微結晶構造に加えて、フッ素欠損か、GaN 表面へのフッ素拡散によるバンド内準位の形成の可能性が HAXPES から示唆されることから、非晶質化は、固溶体形成で実験的に検証し、GaN へのフッ素の影響については、計算科学研究者の協力を得て、第 1 原理計算による GaN へのフッ素終端と拡散の効果についての検討を行っている。

3. 今後の展開

本研究で、フッ化物 High-k 材料が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が示され、半導体に対して直接接合形成を実現した。しかし、絶縁性については課題が残っており、これは材料の組み合わせによる界面欠陥構造に由来することが示唆する結果を得ており、実験での熱処理・組成制御を組み合わせた界面制御の試みと併せて計算科学による界面欠陥形成と電子状態の相関についての検討も実施している。本材料は、高い絶縁性を実現できるで、特にこれから需要が伸びるパワー半導体分野や、極薄膜素子への応用が期待でき、IT 機器の消費電力化・高機能化に寄与できる材料となり得ると期待する。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、光学材料であったフッ化物の電子材料としての優れた物性値に着目し、酸化物高誘電率材料では実現できない、高誘電率とワイドバンドギャップの両立、高絶縁性の実現を目指していた。基礎物性については、単結晶基板や、SiO₂ 基板上などの界面の影響が少ない状況では、フッ化物が期待された高誘電率とワイドバンドギャップを有する材料であることが確認され、フッ化物の可能性を示した。しかし、研究の当初目標として掲げた Ge 基板上の EOT が 0.5nm の達成には至らなかった。これは、薄膜作成技術がフッ化物材料に対応できていなかった点と、界面制御に想定以上の時間を費やし、研究計画が全体として遅れる結果となった。Ge 界面制御に関する研究計画が不十分であったと反省している。

フッ化物材料が多様な半導体基板に利用できるユニバーサル性については、GaN 基板での検討のみに留まった。これに関しては、フッ化物が低誘電率界面反応層の形成を抑制して、急峻な界面を形成可能な材料であることは、高誘電率と併せて従来の酸化物絶縁膜より優れた機能であることは示せた。しかし、パワー半導体の信頼性を向上させる絶縁性の実現には至らなかった。この点については、現在、理論計算の研究者と連携してフッ素が

GaN の電子状態に及ぼす影響を検討しているが今後の課題となった。

CaF₂ 以外のフッ化物の電子材料応用は殆ど例がなく、その可能性を示せた点は価値があると考えられる。しかし、プロセスなども含めると、既存絶縁膜に対して社会実装を実現するための優位性では、高誘電率・ワイドバンドギャップ・高絶縁性の全てを満たした成果を示す必要がある。

最後に、本研究を進める過程で、領域総括およびアドバイザーの先生方から様々なレイヤーの視点に基づく極めて重要なご指摘を数多く頂けたことが、本研究の推進のみならず価値・応用を材料研究の立場以外から考えさせて頂く貴重な機会となりました。深く感謝申し上げます。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

ヘテロ接合を用いたトンネルFETなどにおいて、どのチャネル材料にも適用可能なフッ化物高誘電体ゲート極薄膜材料を開発することを目的とした。従来、ほとんど検討されてこなかったフッ化物を High-k ゲート絶縁膜として応用する試みは挑戦的であった。

結果、GeF₃ や LaF₃ 絶縁膜が、Geトランジスタや GaNトランジスタ用絶縁膜として一定の可能性を検証したが、最新の Ge トランジスタに应用するための極薄膜領域ではリークが多く、また GaN 上でも十分な性能が出ているとは言えない。光学材料として用いられるフッ化物結晶の、高誘電体薄膜材料としての可能性を第一義的に示すことが出来たことは評価できる。

ゲート絶縁膜への適用の前例がなく、困難が予想されるフッ化絶縁膜は材料としての可能性を示すことができたが、現時点では現在ある絶縁膜を置き換える成果は出ていない。目標には少し至らないというのが共通する目標達成度に関する評価。ただし目標が非常に困難であること、ある意味途中評価の設定が難しい研究アイテムであること、またGeのみならずGaNなど新材料への適用を検討したことなどを考慮するとある程度やむを得ないものと判断する。

研究の進め方、特に途中でGaNトランジスタへの適用に方針変更したことについてはフッ化物系の特徴を出す方向としておおむね適切と評価されている。また材料選定の過程でも、ABF_x(AB 二元金属組成)の新材料探索、界面のフッ化ターミネートの有用性検討など方向転換は適切であると考えられる。

様々な角度から、実証を繰り返し、信頼性の高いデータを積み重ねてきた。今後の基礎データとして貢献度は高く、今後の研究進展は時間がかかるかもしれないが、成功したときのインパクトは大きいと評価する。一方、論文数など明確なインパクトが低いという評価もある。

経験を積んだ研究者であり、飛躍という評価指標になじまない。一方、新しい分野である GaN の知見が得られた点、また異分野の研究者との交流で今後の材料研究者としての成長のきっかけとなることは期待できる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Nagata, K. Kobashi, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, C. Paulsamy, Y. Suzuki, T. Nabatame, A. Ogura, T. Chikyow, "Ge incorporated epitaxy of (110) rutile TiO₂ on (100) Ge single crystal at low temperature" Thin Solid Films, Vol. 591, p.p. 105–110, (2015)
2. Y. Suzuki, T. Nagata, Y. Yamashita, T. Nabatame, A. Ogura, T. Chikyow, "Thin film growth of (110) Rutile TiO₂ on (100) Ge Substrate by Pulsed Laser Deposition" Japanese Journal of Applied Physics, Vol.55, 06GG06 (5 頁) (2016)
3. Y. Suzuki, T. Nagata, Y. Yamashita, T. Nabatame, A. Ogura, T. Chikyow, "Effect of Y and Mn doping into rutile type TiO₂/Ge stack structure by combinatorial synthesis" Japanese Journal of Applied Physics, Vol.56, 06GF11 (5 頁) (2017)

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 3件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

T. Nagata, Invited "Combinatorial thin film synthesis for developments of new high dielectric constant thin film materials" IUMRS—ICAM2017 The 15th international Conference of Advanced Materials (Kyoto univ., Kyoto, Japan, 2017/8/28)

T. Nagata, S. Ueda, A. Matsuda, Y. Yamashita, T. Chikyow, "Development of fluoride based high-k dielectric thin film for GaN MIS capacitor" 2017 International Workshop on DIELECTRIC THIN FILMS FOR FUTURE ELECTRON DEVICES – SCIENCE AND TECHNOLOGY – (Todaiji Culture Center, Nara, Japan, 2017/11/21)