

酸化物絶縁膜界面に出現するダイポール層の理解・制御とその応用

Electric dipole layer formation at interfaces of two oxides: physical origin and possible application

東京大学大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻

○ 喜多 浩之

Department of Materials Engineering, The Univ. of Tokyo, ○Koji Kita

E-mail: kita@scio.t.u-tokyo.ac.jp

絶縁膜は電子やホール濃度が十分に小さい系であり、静電的な効果は多くの場合、格子系の寄与によって表わされる。従って常誘電体のバルクは静電的には不活性であるはずだが、しかしその界面においてはその限りではない。例えば(常誘電体の)絶縁膜同士で界面を形成すれば、構造の緩和のために格子系の変化があり、その効果が静電場に対して明確に現れるのが界面ダイポール効果である。

現在では CMOS や DRAM で広く用いられている High-k 絶縁膜は、ゲート絶縁膜の誘電率を高めて物理膜厚を SiO_2 よりも相対的に厚いものに置き換えることでリーク電流を低減する。主に Hf 系及び Zr 系酸化物のナノ薄膜が用いられているが、これらの絶縁膜は単独ではなく、例えば Si ウェハ上に数原子層だけ形成された SiO_2 膜の上に、数 nm の High-k 膜が形成されるといったように積層構造で用いられるのであり、ここに原子レベルで平坦な絶縁膜界面が形成される。その結果、絶縁膜界面での界面ダイポール効果によって数百 mV といったオーダーで MOSFET の閾値電圧がシフトし、しかもそれが High-k 材料の組成によって正負に大きく変化することが明らかとなっている。このような異常なシフトは開発当初は想定すらしていなかったものだが、今や同効果の制御は LSI に必須の要素技術の1つとなっている。

この High-k 材料によって向きも大きさも変化する界面ダイポール効果を説明するモデルには多くの提案があるが、現象論的には酸化物中の酸素原子密度をパラメータとして整理することができることが知られている[1]。前述の、界面での格子系の緩和が原因との概念を当てはめれば、酸化物イオンの配置が各酸化物の充填構造を決定しており、構造緩和過程が“界面の両側の酸化物イオンの密度が均一化する方向に再配置される”と表現されているとの理解が可能である。即ち、界面において個々の原子が変位して構造緩和が進行する過程で酸化物イオンの分布の変化が生じ、その平均的な位置が実効的に酸素の充填密度の高い側から低い側へとシフトするために、界面の電荷の偏りが顕在化すると考えることができる。ここで酸化物イオンは、効果を表わす代表として着目しただけであり、無論、これに加えて金属イオンの再配置の効果もある。例えば MgO/SiO_2 など反応層が界面に生成する系では、組成変化に伴うイオンの再配置が激しく起こるので、その過程でのイオン輸送の効果を加味して考察される[3]。一方、この概念を拡張すると、酸化物イオンだけでなく、他のアニオンからなる絶縁膜においても同様の議論が成立すると予想できる。例えば $\text{AlF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ については実験的に大きな界面ダイポール効果が確かめられており[2]、これはアニオンの密度の緩和だけでなく、価数の異なるアニオン(F^- と O^{2-})が界面で交換されながら界面が形成される効果が現われたと解釈が可能である。実際に、イオン間の引力と斥力だけからなるポテンシャルを仮定した簡易な分子動力学計算を用いて界面を形成する過程を観察すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [4]や MgO/SiO_2 系[3]だけでなく、 $\text{AlF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ に対しても[2]、界面で予測される静電ポテンシャル差は定性的に予言が可能であり、これらの考察を支持しているものと解釈できる。

これらの理解に基づき、巨大なダイポール効果を持つ積層膜の形成も実証されている。 Al_2O_3 と SiO_2 を交互に繰り返し堆積すると、本来は各界面で逆向きのダイポール効果が発現するはずだが、 SiO_2 の形成時にはそのプロセスの工夫によりダイポール効果が消失する界面も形成可能という特徴が見出されており、 Al_2O_3 -on- SiO_2 界面の効果だけを繰り返し形成した積層膜が形成できる。その結果、フラットバンド電圧を大きくシフトさせた($>1\text{V}$) MOS キャパシタが実現している[5]。このほか、酸化物の積層膜に外部から電界を与えるだけで界面ダイポールの強度を可逆的に変化させ、メモリ動作原理を実証した例[6]が現れるなど、能動的な界面効果の設計に基づくダイポール効果の新しい応用展開も期待される。

参考文献: [1] K. Kita and A. Toriumi, APL 94, 132902 (2009). [2] J. Fei and K. Kita, JJAP 55, 04EB11 (2016). [3] J. Fei and K. Kita, APL 110, 162907 (2017). [4] K. Shimura et al., Jpn. J. Appl. Phys. 55, 04EB03 (2016). [5] H. Kamata and K. Kita, APL 110, 102106 (2017). [6] N. Miyata, Sci. Rep. 8, 8486 (2018).