

Al₂O₃/SiO₂界面ダイポール層強度の温度依存性と各酸化物の密度の相関

Correlation between the temperature dependence of Al₂O₃/SiO₂ interface dipole layer strength with the density of oxides

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 °濱口 高志、喜多 浩之

Dept. of Materials Engineering, The Univ. of Tokyo, °Takashi Hamaguchi and Koji Kita

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

[背景] High-*k* 材料では熱酸化 SiO₂ との界面におけるダイポール層強度に比較的大きな温度依存性が見られることがあり、Al₂O₃/SiO₂ 界面では 2-3mV/K と大きな値が報告されている^{[1][2]}。広い温度範囲での動作を想定したデバイス応用^[3]においては、単にダイポール層の強度だけでなく、このような異常な動作温度依存性の制御が不可欠である。今回は SiO₂ の形成条件や Al₂O₃ のアニール条件を変え、様々な膜質を持つ酸化膜で界面をつくり、酸化膜の膜質とダイポール層強度の温度依存性の相関を検討した。[実験] 電子線蒸着法で堆積した Si を熱酸化して得た SiO₂ 膜を SiO₂^{depo}、Si 基板の熱酸化膜を SiO₂^{thermal} とする。(i)SiO₂^{depo}、(ii)Al₂O₃/SiO₂^{thermal}、(iii)Al₂O₃(PDA800°C)/SiO₂^{depo}/SiO₂^{thermal} の各構造を Si 基板上に有する 3 種類の試料を作製した。Al₂O₃ はスパッタリング法で室温成膜した。(i)と(iii)については堆積 Si の酸化温度 (T_{oxidation}) を 800°C、1000°C、1150°C としたものを、(ii)については Al₂O₃ のアニール温度 (T_{PDA}) を 800°C または 1150°C としたものをそれぞれ用意した。SiO₂ と Al₂O₃ の密度をそれぞれ(i)と(ii)を用いて X 線反射率測定法(XRR)で推定した。また FTIR により Si-O-Si 非対称伸縮振動の TO モードの赤外吸収ピーク(ν_{Si-O-Si})を(i)の基板裏面の酸化膜を除去した後に評価した。さらに、Al₂O₃ 膜を 1~2 nm に薄膜化した(iii)を用いて Al₂O₃/SiO₂ 界面近傍の Al と Si の化学状態を XPS で評価した。

[結果] Fig.1 に Al₂O₃/SiO₂ 界面のダイポール層強度(V_{dipole})の測定温度依存性を示す。V_{dipole} の値は、Al₂O₃ 膜厚(d_{Al2O3})の異なるいくつかのキャパシタ(iii)で得たフラットバンド電圧(V_{FB})の d_{Al2O3} = 0 への外挿値と、Al₂O₃ のない(iii)の V_{FB} との差分より求めた。Fig. 1 の傾きが示す温度係数と、XRR の結果から推定した SiO₂^{depo} の密度との相関を Fig. 2 (a)に示す。既に報告している Al₂O₃/SiO₂^{thermal} 界面の結果^[1]も比較のために示した。堆積 Si の高温酸化で得られる SiO₂^{depo} および SiO₂^{thermal} 上でのみ、ダイポール層強度に正の温度係数が見られたが、これらの SiO₂ 膜は共通して低密度 (~2.2g·cm⁻³) である。一方で堆積 Si の低温酸化で得られる SiO₂^{depo} 上ではダイポール層強度に顕著な温度依存性は見られないが、これらの膜は相対的に高密度 (~2.5g·cm⁻³) と推定された。尚、酸化温度による密度の違いは、SiO₂ の赤外吸収スペクトル(Fig.3)において高密度化^[4]またはサブオキサイド化^[5]を示唆する ν_{Si-O-Si} の低波数側へのシフトの大小が見られたことと矛盾しない。また各酸化温度における密度の推定値は既報の値^[6]とおおよそ一致している。次に、Al₂O₃ の PDA 温度が 800°C と 1150°C の 2 つの場合を比較すると、Fig. 2 (b)に示すように界面ダイポール層強度に正の温度係数が見られるのは 800°C の場合のみであったが、XRR により Al₂O₃ 膜の密度を推定したところ、800°C アニール後の Al₂O₃ 膜は、1150°C の場合よりも 25%程度低密度と推定された。以上より、Al₂O₃/SiO₂ 界面ダイポール層強度に顕著な温度依存性が見られるのは、SiO₂ と Al₂O₃ の双方が低密度膜である場合に限定されることが示唆された。この結果は界面ダイポール層強度の温度依存性の制御のための材料設計指針となる。一方、Al₂O₃/SiO₂ 界面近傍での Al 2p3/2 と Si 2p3/2 の内殻 XPS の形状には堆積 Si の酸化温度に応じた違いはみられず、界面近傍の Si や Al の化学状態や混合状態はダイポール層強度の温度依存性の大小に影響しないことが示唆される。

[参考文献] [1] S. Nittayakasetwat and K. Kita, J. Appl. Phys. **125**, 084105 (2019). [2] 濱口, 喜多, 2018 春季応用物理学会(17a-F206-9). [3] 濱口, 喜多, 2018 秋季応用物理学会(21p-145-10). [4] C. Martinet and R. A. B. Devine, J. Appl. Phys. **77**, 4343 (1995). [5] K. T. Queeney et al., J. Appl. Phys. **87**, 1322 (2000). [6] M. Miyasaka, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 1076 (1998).

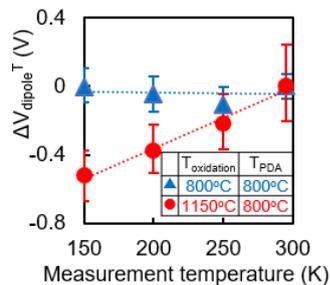


Fig. 1. Temperature dependence of $\Delta V_{dipole}^T (=V_{dipole}(T)-V_{dipole}@295K)$ of Al₂O₃/SiO₂^{depo} interface dipole layer strength. T_{oxidation} = 800°C (▲) and 1150°C (●). T_{PDA} was 800°C.

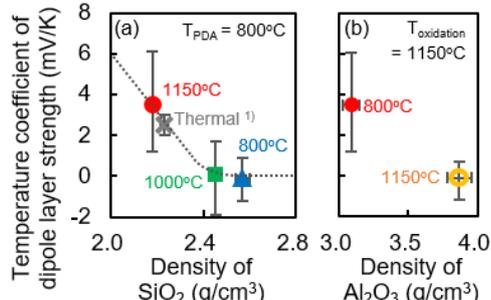


Fig. 2. Relationship between the measurement temperature coefficient of Al₂O₃/SiO₂^{depo} interface dipole layer strength and (a) SiO₂ density (T_{PDA} = 800°C), and (b) Al₂O₃ density evaluated by XRR (T_{oxidation} = 1150°C). T_{oxidation} and T_{PDA} are indicated in the figures. The data for Al₂O₃/thermal-SiO₂¹⁾ is also shown in (a).

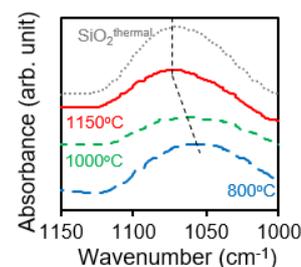


Fig. 3. IR absorption spectra of SiO₂^{depo} films fabricated by thermal oxidation at different T_{oxidation}. For the comparison, the data for thermal-SiO₂ (grown at 1000°C) is also plotted.