

## 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 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2011

課題番号：20560300

研究課題名（和文） ゲルマニウムベース高移動度トランジスタのための表面修飾と  
絶縁体／界面改善研究課題名（英文） Improvement of insulator/Germanium interface by surface passivation  
for high-mobility Ge based transistor.

研究代表者

金島 岳 (KANASHIMA TAKESHI)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：30283732

研究成果の概要（和文）：Ge は Si より移動度が高いことから high- $k$  ゲート絶縁膜と組み合わせて次世代 ULSI 向けの材料として期待されているが、Ge MIS トランジスタは界面準位密度が高いという問題がある。そこで、界面準位の原因となる Ge 表面ダングリングボンドを終端し特性の改善を行った。どの元素が効果的に終端できるかをシミュレーションで予測し、実際に実験を行い、F、Cl、S による表面処理で界面準位密度を低減させられることを示した。

研究成果の概要（英文）：Germanium has been attracting much attention for high-performance ULSI, because it has higher electron and hole mobilities than Si. However, Ge-based MIS transistors still have the problems such as a high interface state density. So, the passivation of the Ge surface has been studied to reduce the interface state density. The theoretical analysis was carried out to search for alternative terminal materials on the Ge surface, and the passivation effects have been characterized experimentally. As a result, it is shown that F, Cl and S treatments can reduce the interface state density.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：作成・評価技術、量子化学計算、表面

## 1. 研究開始当初の背景

ULSI デバイスの微細化は高性能化・低コスト化ができるためであり、これが崩れてしまうと微細化のモチベーションが失われる。そこで、ULSI の性能に大きな影響を及ぼす移動度が Si よりも高い Ge を使ったデバイスを作製するために必要となる表面処理方法

について調べ、実用化に向けた検討が必要である。現在デバイスはムーアの法則を越える勢いで微細化・高集積化の一途をたどっている。しかし微細化に伴うゲート絶縁膜の薄膜化により、従来からの Si 基板+絶縁膜として SiO<sub>2</sub> を使った系ではトンネル効果によりゲートリーク電流が増えるという問題が顕在

化したため、大きな誘電率をもつ絶縁膜材料 (high-*k* 材料) の導入が始まっている。これにより電気容量 (capacitance) を減らすことなく膜厚を増やすことができ、ゲートリーク電流の要因の1つであるトンネル電流を減らすことができる。現在、high-*k* 材料としては SiO<sub>2</sub> の数倍の誘電率を持つ Hf 系酸化物 (HfO<sub>2</sub>, HfSiO, HfSiON など) の材料が選ばれている。これを使用することでリーク電流を 1 桁以上低下させることができ、ULSI の消費電力の低減、発熱の抑制に成功している。他方で、high-*k* ゲート絶縁膜を使うことでトランジスタ性能の指標の1つである電流駆動能力が減少している。Hf 系酸化物は比較的移動度の劣化が小さいとされているが、SiO<sub>2</sub> より劣る。これは Si と high-*k* の界面が十分に制御できておらずダングリングボンドなどの界面欠陥、または相互拡散などによる欠陥、十分制御されていない界面層の成長などが原因と考えられる。

移動度が低下するとトランジスタ性能が劣化し微細化によるメリットが失われてしまう。そこで、微細化による移動度の低下を防ぐために Ge を使ったトランジスタに再び注目が集まってきている。Ge は Si に比べて移動度が大きく、特にホールの移動度は Si の 4 倍以上の値を持つことから、微細化に対応した高性能なトランジスタの作製が期待できるためである。しかし、Ge は Si に対する SiO<sub>2</sub> のような良好な界面を持つ絶縁膜を形成するのが困難、Ge の酸化物である GeO は熱的に不安定、また Si のように簡単に表面を安定化できないなどの問題がある。そのため界面準位が多いという欠点を持ち、実用化のためには Ge の表面・界面の改善が必須である。

## 2. 研究の目的

Ge 表面と high-*k* 界面特性を向上させるため、表面を安定化させる原子 (または分子) の探索、および、そのための気相・液相プロセスに関する研究が求められている。Si の場合は溶液処理により表面を水素で終端し、安定化させることができ、また熱酸化により非常に安定で良好な絶縁膜を形成することができる。しかし、Ge は溶液処理により表面を安定化する方法は確立されていない。よって、Ge を Si のように実用プロセスにのせるためには、Ge 表面・界面を安定化させる手法を確立することが重要である。そこで、量子化学計算を使い、Ge 表面と例えば水素や酸素などの原子との結合の強さなどについて調べ、実際に表面処理や薄膜作製などを行い、表面安定化について検討を行う。

## 3. 研究の方法

Si 上におけるフッ素や水素の反応性や安

定性などについての量子化学計算はすでに報告している。これを参考に Ge クラスタ表面に色々な原子を反応させ安定構造を計算した。表面反応の計算には分子軌道法を用いた。これら量子化学計算を行うためには、対象となる Ge のモデルを構築する必要がある。モデルは結晶の一部を切り出し単平面方向に周期境界条件を課して疑似的に無限に広がったものを用いた。量子化学計算には、実験値を使わずに波動方程式を近似のもとに計算する第一原理計算および実験値を部分的に使う半経験的計算がある。前者は、計算量が多いため時間がかかるが精度が高い、後者は比較的妥当な結果を出した計算量が少なくすむため大きなクラスタを使用することができるという特長を持つ。今回は、色々な原子や構造を網羅的に計算するため、計算量が少ない半経験的手法を主に用いた。計算には半経験的分子軌道計算プログラム MOPAC を使用した。

つぎに、Ge 基板に対し表面処理を行い、表面状態を XPS や AFM などにより調べた。さらに、Hf(O-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> と H<sub>2</sub>O を原料に用いた交互供給光励起 MOCVD により Ge 基板等の上に high-*k* 薄膜の作製を行った。作製された薄膜は I-V、C-V、FT-IR、XPS、AFM、ESR などを用いて調べた。High-*k*/Ge 界面特性は C-V や DLTS (Deep-level transient spectroscopy) より評価を行った。

## 4. 研究成果

(1) 量子化学計算による Ge 表面反応の解析  
網羅的にさまざまな元素を色々な割合で Ge 表面クラスタに配置し、それらの構造について安定性、結合エネルギーを計算した。計算に使用した Ge(100) および Ge(111) 表面クラスタモデルを図 1 および図 2 に示す。

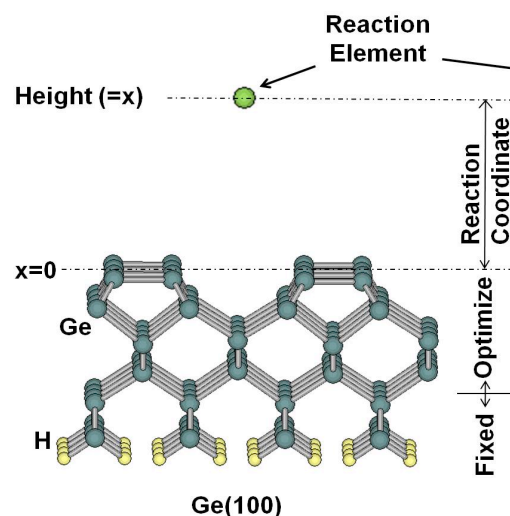


図 1 Ge(100)表面クラスタモデル。

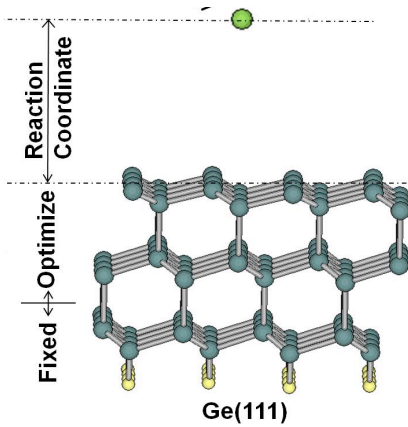


図2 Ge(111)表面クラスターモデル。

表面の2層は自由度を固定せず表面反応による再配列などを反映できるようにし、最下層は自由度を固定し、結晶構造を反映させたものとした。なお、このクラスターモデルは構造最適化してある。つぎに、このクラスターモデル表面に対し、図3に示す元素を接近させ、そのときの反応座標に対する系のエネルギーの変化を調べた。

Calculated elements																								
H	Non-calculated elements																He							
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe							
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							
Fr	Ra	Ac																						

図3 Ge表面との反応を計算した元素。青が計算に用いたもの。

その結果、表面に接近させるにつれて不安定になっていく元素、表面Geと反応する元素、Ge表面から少し入り込んだところで安定化する元素に分類できた。ここでは、表面の安定化をすることが目的であるので、表面で反応し入り込まないものが理想的である。H, ハロゲン, S, Se, Li, Be, Coがこれに該当した。さらに、複数個の元素を接近させたときの反応や、表面を終端したところにOを接近させ、酸化バリア性について調べた。これらの結果に加え、Se, Li, Beは取り扱いが困難であることから除き、Hは界面準位を低減させないことが分かっているため、ハロゲンのなかでF, ClそしてSを選択した。そして、実際にGe表面にF, Cl, およびSを吸着・反応させて終端効果についての研究を行った。

(2) F処理による界面準位の低減

量子化学計算により効果があると考えられるFについて調べた。HfO<sub>2</sub>薄膜堆積前にGe(100)基板の上にF<sub>2</sub>ガス(5%/He希釈)を0.2 Torrで3分間、基板温度150°Cで曝すことで

表面にFを吸着させた。その後、大気に曝さず光励起MOCVDによりHfO<sub>2</sub>薄膜を堆積し、評価を行った。Fの状態について角度分解XPSにより評価を行ったところ、界面付近に存在することが確認できた。そこで、界面状態が向上しているかC-V, DLTS等により評価を行った。C-V測定結果より、蓄積側の容量が大きくなることが確認できた。これは、界面にGeOなどの低誘電率層の形成が抑制されたことが考えられる。図4にDLTS法により求めた界面準位密度を示す。

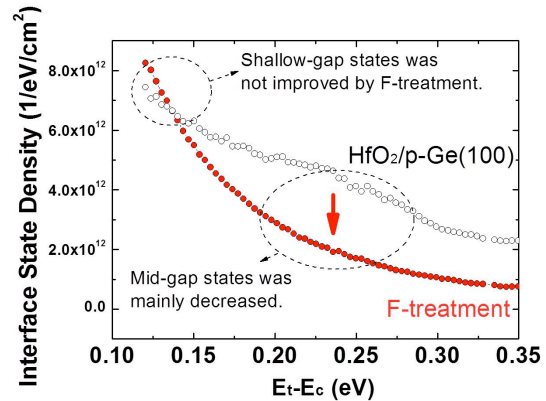


図4 DLTSにより求めた、F処理あり、なしのGe(100) MISの界面準位密度分布。

図に示されるように、F処理を行うことで界面準位密度が低減していることが分かる。さらに、ミッドギャップ付近で特に効果が現れた。これらの結果から、Ge(100)へF表面処理を行うことで、界面の低誘電率層の形成を押さえ、さらに界面準位密度の低減ができることが分かった。

しかし、浅いエネルギーにおいてはあまり効果がなく、また耐熱性を調べたところ300°C程度でFが界面から動いている可能性が示唆された。そこで、HfO<sub>2</sub>製膜後、Nラジカル処理を行い、耐熱性の向上とHfO<sub>2</sub>膜の改善を行った。その結果、浅いエネルギーにおいても界面準位を低減させることができ特性を向上させることに成功した。

Fと同じハロゲンであるClについても同様に効果を確認した。Cl処理は、Ge基板をHFでエッチング後、HCl溶液に浸すことで行った。この方法は、Fに比べて真空プロセスを用いないため簡便に行うことができる。その後、同様に光励起MOCVDにより薄膜作製を行った。その後、上部電極を形成し同様にDLTSにより評価を行った。その結果、処理なしのものに比べて処理を行うことで界面準位密度が低減することが確認できた。

(3) S処理によるトランジスタ特性の改善

前述のように、FやClなどのハロゲン元素はHに比べて界面準位を低減する効果があることが分かった。ハロゲンのように結合手

が1つではなく、複数持つSについて調べた。S処理はGe(100)およびGe(111)基板をHFによりエッチング後(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S溶液に浸すことで行った。これも、処理は真空などを必要とせず簡易に行うことができる。XPSにより表面状態を調べた。結果を図5に示す。

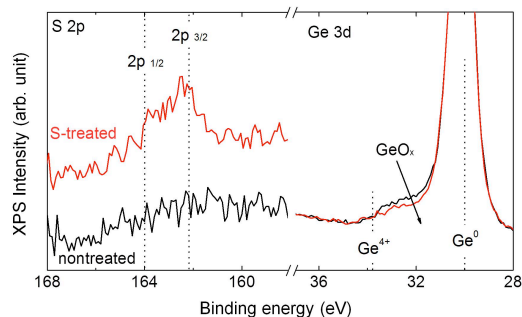


図5 S処理あり、なしのGe基板のXPS。

図に示されるように、Sのシグナルが観測されSが残留していることが分かる。さらにGeOの量がわずかに減少しており、耐酸化性が向上したと考えられる。また昇温脱離法(TDS)により耐熱性を評価したところ、400~500°C程度までは残留することが分かり、比較的耐熱性が高いことが分かった。そこで、HfO<sub>2</sub>薄膜を光励起MOCVD法により堆積し、電気的特性を評価した。その結果、リーク電流の低減、C-V特性におけるヒステリシスの低減や蓄積側の容量の増加が確認できた。

トランジスタ特性について調べるために、ショットキータイプMIS-FETを作製した。ホール移動度が処理なしのものが332 cm<sup>2</sup>/Vsであったのに対し、442 cm<sup>2</sup>/Vs、また電子移動度が、508 cm<sup>2</sup>/Vsから602 cm<sup>2</sup>/Vsとそれぞれ向上することが確認できた。

## 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6件)

- ① D. Lee, K. Kubo, T. Kanashima and M. Okuyama, "Passivation of Ge(100) and (111) Surfaces by Termination of Nonmetal Elements", *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 04DA06.
- ② D. Lee, H. Lee, H. Imajo, Y. Yoshioka, T. Kanashima and M. Okuyama, "Improvement in the Electrical Characteristics of a Fluorinated HfO<sub>2</sub>/Ge Gate Stack by Using a Nitrogen Radical Treatment", *J. Korean Phys. Soc.* **59** (2011) 2503-2508.
- ③ D. Lee, H. Imajo, T. Kanashima and M. Okuyama, "Improvement in the Property of Field Effect Transistor Having the HfO<sub>2</sub>/Ge Structure Fabricated by Photoassisted Metal Organic

Chemical Vapor Deposition with Fluorine Treatment", *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 04DA11.

- ④ D. Lee, H. Lee, T. Kanashima and M. Okuyama, "Theoretical Analysis of Fluorine-Passivated Germanium Surface for High-k/Ge Gate Stack by Molecular Orbital Method", *Appl. Surf. Sci.* **257** (2010) 917-920.
- ⑤ H. Lee, T. Kanashima and M. Okuyama, "Preparation and Characterization of Hafnium Silicate Dielectric Layers by Photo-Assisted MOCVD Using Mixed Precursor of Hf(O-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> and Si(O-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>", *Integrated Ferroelectrics* **97** (2008) 103-110.
- ⑥ H. Lee, D.H. Lee, T. Kanashima and M. Okuyama, "Characteristics improvement of HfO<sub>2</sub>/Ge gate stack structure by fluorine treatment of germanium surface", *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 6932-6936.

[学会発表] (計15件)

- ① D.H. Lee, K. Kubo, T. Kanashima and M. Okuyama, "Passivation of Ge(100) and (111) Surfaces by Termination of Nonmetal Elements", 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials(Nagoya, Japan, 2011), P-1-2.
- ② D. Lee, H. Imajo, T. Kanashima and M. Okuyama, "Improvement of The Property of FET Having The HfO<sub>2</sub>/Ge Structure Fabricated by Photo-Assisted MOCVD with Fluorine Treatment", 2010 International Conference on SOLID STATE DEVICES AND MATERIALS (Tokyo, Japan, 2010), P-1-12.
- ③ D.H. Lee, H. Lee, H. Imajo, Y. Yoshioka, T. Kanashima and M. Okuyama, "Post nitridation of fluorinated HfO<sub>2</sub>/Ge gate stack by nitrogen radical treatment", The 8th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE08) (Himeji, Japan, 2010), P1-026.
- ④ T. Kanashima, Y. Yoshioka, D.H. Lee and M. Okuyama, "Characterization of Interface States of HfO<sub>2</sub>/Ge with Fluorine Treatment by Using DLTS/ICTS", *ECS Transactions* **33** (2010) 235-241.
- ⑤ 今庄 秀人, H. Lee, D.-H. Lee, 吉岡 祐一, 金島 岳, 奥山 雅則, "HfO<sub>2</sub>/Ge MIS構造のF<sub>2</sub>処理と窒素ラジカル処理による電気的特性の向上", シリコンテクノロジー (共催: 電子情報通信学会 シリコン材料・デバイス研究会 (SDM)) (応用物理学会分科会, 東京大学, 2009), p. 43-48 (SDM2009-34).
- ⑥ 今庄 秀人, H. Lee, 吉岡 祐一, 金島 岳, 奥山 雅則, "F<sub>2</sub>表面処理したHfO<sub>2</sub>/Ge MIS構造の電気的特性評価", 電子情報通信学会 シリコン材料・デバイス研究会 (SDM) (京都大学 桂キャンパス, 2008), p. 59-64,

(SDM2008-195).

⑦ H. Lee, D.H. Lee, T. Kanashima and M. Okuyama, “Theoretical analysis of fluorine-passivated germanium surface for high-k/Ge gate stack by molecular orbital method”, The 7th Korea-Japan Conference on Ferroelectricity (KJC-FE07) (Jeju, Korea, 2008), P-08-27.

⑧ T. Kanashima, H. Lee, Y. Mori, H. Imajo and M. Okuyama, “Fixed-Oxide-Charge Characterization by Photoreflectance Spectroscopy in HfO<sub>2</sub> on Ge Treated by Fluorine”, Proceedings of ECS Transactions (PRiME2008), Vol. 16, Issue 10, 2008), p. 699-705.

[その他]

ホームページ等

[www.semi.ee.es.osaka-u.ac.jp/shiraishilab/](http://www.semi.ee.es.osaka-u.ac.jp/shiraishilab/)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

金島 岳 (KANASHIMA TAKESHI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：30283732