

## 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15日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560035

研究課題名（和文）光電子分光法による高誘電率ゲート絶縁膜/歪 Ge および Si チャンネルの界面構造の決定

研究課題名（英文）Study of high- $\kappa$ /strained-Ge channel and high- $\kappa$ /strained-Si channel using X-ray Photoelectron Spectroscopy

研究代表者

野平 博司（NOHIRA HIROSHI）

東京都市大学・工学部・教授

研究者番号：30241110

研究成果の概要（和文）：角度分解 X 線光電子分光法を用いての熱処理と Si-cap の厚さの違いが HfO<sub>2</sub>/Si-cap/歪み Ge/SiGe/Si 構造の組成と化学結合状態に及ぼす影響を調べた。その結果、Ge 2p, Si 1s および Hf 3d 光電子スペクトルの解析から、本実験の条件では、Si-cap 層が 3～5 nm および Si-cap 層が 2nm でかつ熱処理前のとき、下層の歪み Ge 層の酸化を抑えられること、言い換えると歪み Ge 層の酸化の抑制には、未酸化の Si が Ge 上に存在することが必要であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We have investigated the influence of Si-cap layer and the post deposition annealing (PDA) on compositional depth profiles and chemical structures of HfO<sub>2</sub>/Si-cap/strained Ge/SiGe/Si interfaces by angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy. Analyses of Ge 2p, Si 1s and Hf 3d spectra show that strained-Ge layer is oxidized during the deposition of HfO<sub>2</sub> in the case of an 1-nm-thick Si cap layer, while the Ge layer is not oxidized in the case of an 3 and 5-nm-thick Si cap layer. In other words, the oxidation of Ge is prevented by the existence of bulk-Si.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：薄膜・表面界面物性

科研費の分科・細目：応用物理学・工学礎基 薄膜・表面界面物性

キーワード：歪チャンネル、硬 X 線光電子分光法、高誘電率膜ゲート絶縁膜、高移動度チャンネル、Ge、界面構造

## 1. 研究開始当初の背景

超低消費電力化と超高速化を引き続き推進するためには、限界に達したシリコン酸化膜/シリコン構造に変わり、図1のような物理膜厚が厚くても SiO<sub>2</sub> 換算で薄く、かつゲートリーク電流の低減が実現できる高誘電率絶縁膜とシリコンよりも電子・正孔ともに高移動度である Ge チャンネル（Si 基板上にエピタキシャル成長させた Ge 層）を組み合わせた

金属-絶縁体-半導体電界効果トランジスタ（MISFET、右図参照）を開発することが国家の命運を決するとも言える重要な研究課題である。加えて Ge チャンネルは、歪を加えることでさらに移動度が向上する。したがって、この構造の MISFET 実現の成否は、高誘電率膜と Ge チャンネルとの間に Ge の歪を保ったまま界面準位や固定電荷が少なくかつ熱的に安定で経時変化の少ない界面を実現で

きるか否かにかかっている。しかし、歪が存在する界面の化学結合状態を原子スケールで詳細に調べた研究は、皆無であった。

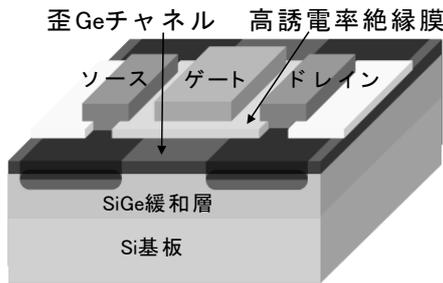


図1 MOSFETの模式図

## 2. 研究の目的

角度分解光電子分光法と放射光を用いた軟X線および硬X線光電子分光法さらにエネルギー可変光電子分光法など種々の光電子分光法と電気的評価方法を駆使して、高誘電率ゲート絶縁膜/歪ゲルマニウム界面および歪シリコンの組成及び化学結合状態の深さ方向分布を非破壊かつ原子スケールで明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

初年度（2009年度）に、歪Geおよび歪Si基板の作製方法を確立した。また、2009年度の研究結果より、歪Siよりも正孔移動度の大きい歪Geを中心に研究を進めることとし、高誘電率膜材料には誘電率が大きいHfO<sub>2</sub>を用いることとした。2009年度に確立した手法を用いて作製したSi-Cap/歪Ge/SiGe/Si(100)基板の上にHfO<sub>2</sub>層を堆積した。堆積条件は、容量-電圧(C-V)測定の結果に基づき最適化した。HfO<sub>2</sub>の堆積温度は室温である。なお、その後一部試料は酸素雰囲気中で、300℃、400℃の熱処理を行った。このようにして作製したHfO<sub>2</sub>(10nm)/Si-Cap/歪Ge(20nm)/SiGe/Si(100)構造をESCA-300(励起X線AlKα)による角度分解光電子分光測定およびSPring-8のBL46XU[1, 2]において硬X線励起角度分解光電子分光法で評価した。測定光電子は、Si 2p、Si 1s、Ge 2p、Hf 3dおよびO 1s光電子で、それぞれ光電子の脱出角度30°~80°で測定した。

## 4. 研究成果

図2、3にそれぞれGe 2p、Si 1s光電子スペクトルを示す。図2の破線はGeO<sub>2</sub>/Ge構造のときのGeO<sub>2</sub>からの信号のピーク位置を示す[3]。図2より、Si-cap層が3~5nmとSi-cap層が2nmでかつ熱処理前のとき、酸化したGeの信号が観測されないことから、Si-capに

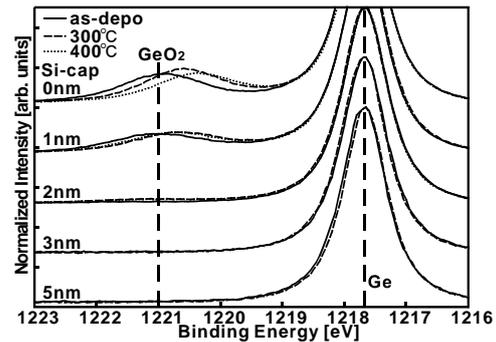


図2 Ge 2p 光電子スペクトル

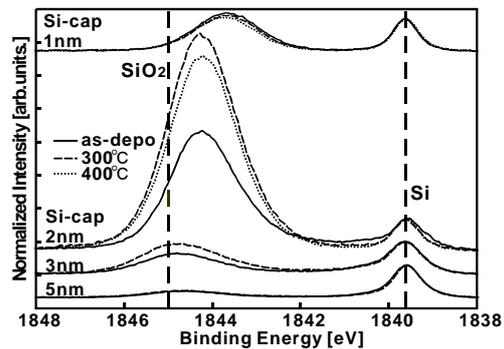


図3 Si 1s 光電子スペクトル

よって歪みGe層の酸化が抑えられたことがわかる。一方、Si-cap層なし、Si-cap層が1nmおよびSi-cap層が2nmでかつ熱処理後のとき、酸化したGeの信号が観測されたことから、歪みGe層が酸化していることがわかる。このとき、未酸化のSiと酸化したSiからのSi 1s光電子スペクトルの強度比は、Si-cap層が全て酸化している場合とほぼ一致した。すなわち、Si-cap層が存在していれば、歪みGe層の酸化が抑制できることを示している。SiとGeの両方が存在する場合、選択的にSiが酸化されること[4]から、HfO<sub>2</sub>堆積時にまずSi-capが選択的に酸化されるため、Ge層の上に未酸化のSiが存在している間は、歪みGe層が酸化されないと考えられる。また、酸化したGeからのピークの結合エネルギーが、熱処理によって低結合エネルギー側にケミカルシフトしていることがわかる。これは、熱処理によってGe+GeO<sub>2</sub>→2GeO↑の反応によりGeO<sub>2</sub>がGe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へ変化していること[5]、あるいはHfジャーメナイトの形成を示唆している。

図3よりSi-cap層が薄くなるにつれ、酸化したSiのピークが低結合エネルギー側にシフトしていることが分かる。これは、Si-cap層が薄くなると、Hfシリケート中のHfの割合が増えることを示唆している。実際、Si-cap層が薄くなるとSi-O-SiからのO 1s光電子強度が減少しHf-O-SiからのO 1s光電子強度が

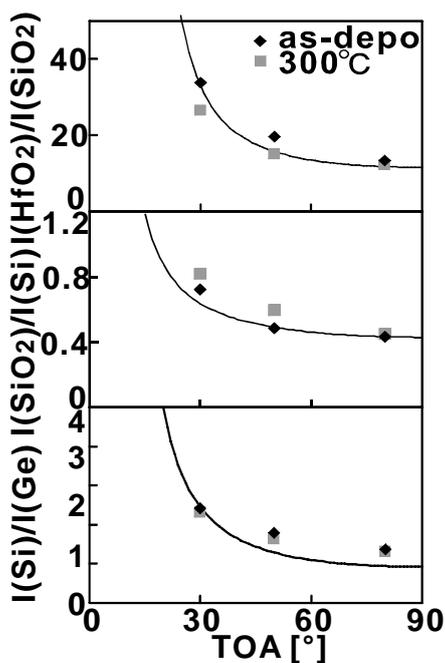
増えることが観測されており、その結果と矛盾しない。

表 1 に、Hf 3d の結合エネルギーと O 1s の 3 つのピークの結合エネルギーの差を示す。Si-cap 層の厚さが変わっても Hf 3d と O 1s のピークとの結合エネルギー差に変化がほとんどないことから、Si-cap 層が薄くなるとスペクトル全体が低結合エネルギー側にシフトしている原因は、化学結合状態の変化ではないと推測される。

次に、光電子強度の脱出角度依存性から HfO<sub>2</sub>/Si-cap/歪み Ge/SiGe 構造を推定する。ここで、層状モデルに基づいた計算を適用するためには、各層の厚さが一様とみなせる必要がある。そこで、歪み Ge 層、Si-cap 層、HfO<sub>2</sub> 層それぞれを堆積した後の表面を AFM で測定した。その結果、各段階での試料の表面ラフネスは、最大で約 0.3nm であることから、層状モデルでの計算結果は、1nm 程度のスケ

表 1 BE<sub>Hf3d</sub> と BE<sub>O1s</sub> の結合エネルギー差

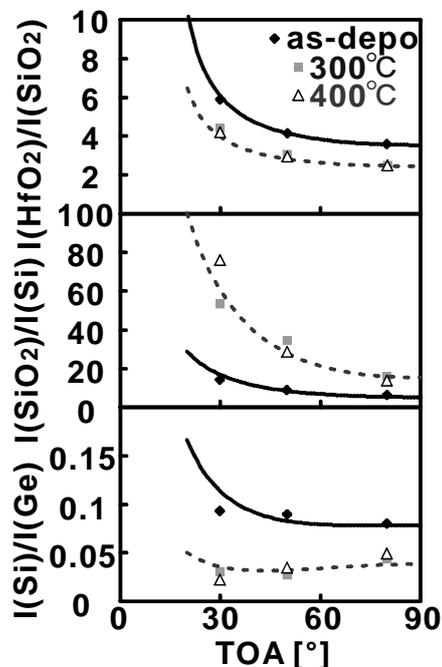
Si-cap [nm]	SiO <sub>2</sub> [eV]	Silicate [eV]	GeOx [eV]	HfO <sub>2</sub> [eV]
0	-	-	1130.3	1131.5
1	1130.1	1130.4	1130.6	1131.6
2	1129.9	1130.3	-	1131.6
3	1130.1	1130.6	-	1131.6
5	1130.1	1130.5	-	1131.6



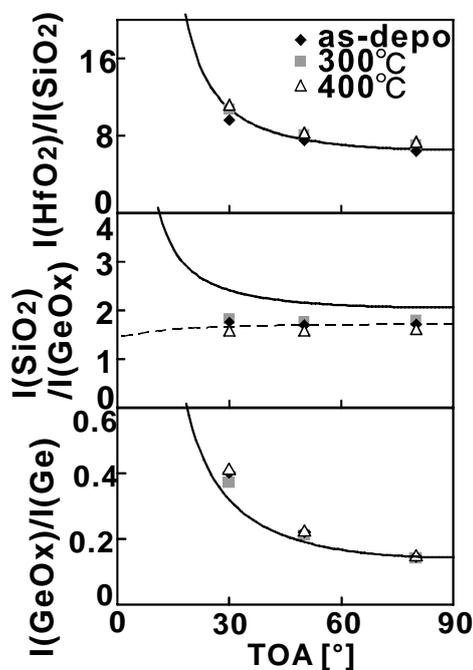
(a) 5nm Si-cap

ールである本検討に大きな影響は与えないと考えられる。

図 4 (a)は Si-cap 層が 5nm の場合で、上から順に SiO<sub>2</sub> からの Si 1s 光電子強度で規格化した HfO<sub>2</sub> からの Hf 3d 光電子強度、未酸化の Si からの Si 1s 光電子強度で規格化した SiO<sub>2</sub> の Si 1s 光電子強度、そして、未酸化の Ge からの Ge 2p<sub>3/2</sub> 光電子強度で規格化した未酸化



(b) 2nm Si-cap



(c) 1nm Si-cap

図 4 光電子強度比の脱出角度依存性

(a) 5 nm Si-cap, (b) 2 nm Si-cap,

(c) 1nm Si-cap.

の Si からの Si 1s 光電子強度の脱出角度依存性を示したものである。実線は 10nm - HfO<sub>2</sub>/2.6nm - SiO<sub>2</sub>/3.7nm - Si / 20nm - Ge / Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub> という層状モデルで計算した結果である。実験結果と実線がほぼ一致していることから、試料はモデルのような構造になっていると推定できる。

図 4 (b)は、Si-cap 層が 2 nm のときの結果を図 4(a)と同様に示したものである。実線は 9nm - HfO<sub>2</sub>/5nm - SiO<sub>2</sub>/0.5nm - Si / 20nm - Ge / Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub> という層モデルで計算した結果であり、破線は 8.3nm - HfO<sub>2</sub>/6nm - SiO<sub>2</sub>/0.2nm - Si / 20nm - Ge / Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub> という層状モデルで計算した結果である。実験結果と実線がほぼ一致していることから、この層状モデルのような構造になっていると推定できる。この推定によると、熱処理後の Si-cap の未酸化の Si の厚さが平均では 0.2nm となる。0.2nm という平均膜厚は Si-cap 層の表面ラフネスより小さいことから、未酸化の Si 層は連続膜でない可能性が高い。したがって、熱処理によって Ge が酸化したのは、Si-cap 層のうち薄い部分がすべて酸化し、HfO<sub>2</sub> と Ge が直接接触したためと考えられる。したがって、実際に歪み Ge 層の酸化を抑えるには、熱処理前に厚さ約 0.5nm の未酸化の Si が必要である。

図 4(c)は Si-cap 層が 1nm のときで、上から順に SiO<sub>2</sub> からの Si 1s 光電子強度で規格化した HfO<sub>2</sub> からの Hf 3d 光電子強度、GeOx からの Ge 2p<sub>3/2</sub> 光電子強度で規格化した SiO<sub>2</sub> の Si 1s 光電子強度、そして、未酸化の Ge からの Ge 2p<sub>3/2</sub> 光電子強度で規格化した GeOx からの Ge 2p<sub>3/2</sub> 光電子強度の脱出角度依存性を示したものである。実線は 8nm - HfO<sub>2</sub>/2nm - SiO<sub>2</sub>/1.6nm - GeO<sub>2</sub>/20nm - Ge / Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub> という層状モデルで計算した結果であり、破線は 8nm - HfO<sub>2</sub>/3.7nm - SiGeO<sub>4</sub>/20nm - Ge / Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub> という層状モデルで計算した結果である。実験結果と線がほぼ一致していることから、SiO<sub>2</sub> 層と GeOx 層は混ざっていることがわかった。

#### 参考文献

- [1] K. Kobayashia, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira and T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai, and S. Zaima, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1005 (2003).
- [2] Y. Takata, K. Tamasaku, T. Tokushima, D. Miwa, S. Shin, T. Ishikawa, M. Yabashi, K. Kobayashi, J. J. Kim, T. Yao, T. Yamamoto, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4310 (2004).
- [3] D. Schmeisser, R. D. Schnell, A. Bogen, F. J. Himpsel, D. Rieger, G. Landgern, J. F. Morar, *Surf. Sci.* **172**, 455 (1986).

- [4] F. K. LeGoues, R. Rosenberg, T. Nguyen, F. Himpsel, and B. S. Meyerson, *J. Appl. Phys.* **65**, 1724 (1989).
- [5] A. Dimoulas, D. Tsoutsou, S. F. Galata, Y. Panayiotatos, G. Mavrou, and E. Golias, *ECS Transactions*, **33** (6) 433 (2010).

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 4 件)

① Hiroshi Nohira, Arata Komatsu, Koji Yamashita, Kuniyuki Kakushima, Hiroshi Iwai, Yusuke Hoshi, Kentarou Sawano, and Yasuhiro Shiraki, (Invited) XPS Study on Chemical Bonding States of high- $\kappa$ /high- $\mu$  Gate Stacks for Advanced CMOS, Electrochemical Society Inc., ECS Transactions, 査読有, Vol. 41, 2011, pp. 137-146, DOI: なし

② Hiroshi Nohira, Study on Chemical Bonding States at high- $\kappa$ /Si and high- $\kappa$ /Ge Interfaces by XPS, Proceedings of 2010 10th IEEE International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology, 査読無, Part 2 of 3, 2010, pp.990-993.

③ Arata Komatsu, Kentarou Nasu, Yusuke Hoshi, Toru Kurebayashi, Kentarou Sawano, Maksym Myronov, Hiroshi Nohira, and Yasuhiro Shiraki, Study of HfO<sub>2</sub>/Si/Strained-Ge/SiGe Using Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy, Electrochemical Society Inc., ECS Transactions, 査読有, Vol. 33, No. 3, 2010, pp. 467-472.

④ Hiroshi Nohira, XPS Study on Chemical Bonding States of High- $\kappa$  Gate Stacks for Advanced CMOS, Electrochemical Society Inc., ECS Transactions, 査読有, Vol. 28, No. 2, 2010, pp. 129-137.

〔学会発表〕 (計 8 件 (招待講演 3 件))

① 小松 新, 多田隼人, 渡邊将人, 那須賢太郎, 星 祐介, 樽林 徹, 澤野憲太郎, ミロノフ マクシム, 白木靖寛, 野平博司, Si-cap による HfO<sub>2</sub>/歪み Ge 界面の Hf ジャーマネイト形成の抑制, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012/3/15, 早稲田大学(東京都)

② 野平 博司, 小松 新, 那須 賢太郎, 星 裕介, 樽林 徹, 澤野 憲太郎, マクシム ミロノフ, 白木 靖寛, 角度分解硬 X 線光電子分光法による HfO<sub>2</sub>/Si/歪み Ge/SiGe 構造の評価, 電子情報通信学会技術研究会報告 シリコン材

料・デバイス (招待講演), 2011/10/21, 東北大学 (宮城県)

③ 小松 新, 那須 賢太郎, 星 裕介, 樽林 徹, 澤野 憲太郎, マクシム ミロノフ, 野平 博司, 白木 靖寛, 角度分解 X 線光電子分光法による  $\text{HfO}_2/\text{Si}/\text{歪み Ge}/\text{SiGe}$  構造の評価, 応用物理学会 薄膜・表面物理分科会・シリコンテクノロジー分科会共催特別研究会 「ゲートスタック研究会 —材料・プロセス・評価の物理—」 (第16回研究会) (旧 「極薄シリコン酸化膜の形成・評価・信頼性」 研究会), 2011年1月22日, 東京工業大学 (東京都)

④ Hiroshi Nohira, Study on Chemical Bonding States at high- $\kappa/\text{Si}$  and high- $\kappa/\text{Ge}$  Interfaces by XPS, 2010 10th IEEE International Conference on Solid-State and Integrated Circuit (招待講演), 2010年11月3日, 上海 (中国)

⑤ Arata Komatsu, Kentarou Nasu, Yusuke Hoshi, Toru Kurebayashi, Kentarou Sawano, Maksym Myronov, Hiroshi Nohira, and Yasuhiro Shiraki, Study of  $\text{HfO}_2/\text{Si}/\text{Strained-Ge}/\text{SiGe}$  Using Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy, 218th Meeting of The Electrochemical Society, 2010年10月13日, Las Vegas, NV, USA

⑥ 小松 新, 那須賢太郎, 星 裕介, 樽林 徹, 澤野憲太郎, ミロノフ マクシム, 野平博司, 白木靖寛, 角度分解 X 線光電子分光法による  $\text{HfO}_2/\text{Si}/\text{歪 Ge}/\text{SiGe}$  構造の評価 II, 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 予稿集, 15p-ZA-12, 2010年9月15日, 長崎大学 (長崎県)

⑦ Hiroshi Nohira, XPS Study on Chemical Bonding States of High-k Gate Stacks for Advanced CMOS, 217th Meeting of The Electrochemical Society (招待講演), 2010年4月27日, Vancouver, Canada

⑧ 小松 新, 那須 賢太郎, 星 裕介, 樽林 徹, 澤野 憲太郎, マクシム ミロノフ, 野平 博司, 白木 靖寛, 角度分解 X 線光電子分光法による  $\text{HfO}_2/\text{Si}/\text{歪 Ge}/\text{SiGe}$  構造の評価, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010年3月18日, 東海大学・湘南キャンパス

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

野平 博司 (NOHIRA HIROSHI)

東京都市大学・工学部・教授

研究者番号: 30241110

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

澤野 憲太郎 (SAWANO KENTAROU)

東京都市大学・工学部・講師

研究者番号: 90409376