

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25年6月7日現在

機関番号：33603

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560307

研究課題名（和文）PA-ALD 法による高誘電体薄膜の低温形成と欠陥・界面制御に関する基盤研究

研究課題名（英文）Low-temperature formation and defect control of high-k dielectrics by PA-ALD

研究代表者

福田 幸夫（FUKUDA YUKIO）

諏訪東京理科大学・システム工学部・教授

研究者番号：50367546

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、マイクロ波リモートプラズマにより生成した原子状酸素を酸化剤として用いた原子層堆積(PA-ALD)法による高誘電率金属酸化膜の低温形成技術の確立を目的として研究を行った。その結果、シリコン基板にはシリコン酸化物と金属酸化物の化合物であるシリケート絶縁膜が、ゲルマニウム基板にはゲルマニウム酸化物と金属酸化物の化合物であるジャーマネイト絶縁膜が 300℃以下の低温で自発的に形成される現象を見出した。

研究成果の概要（英文）：In the present research subject, we have investigated the atomic layer depositions of high-k metal oxides on silicon and germanium substrates using microwave-generated atomic oxygen as an oxidant. We have found that silicates and germanates of high-k metals are spontaneously formed on silicon and germanium substrates, respectively, at low temperatures lower than 300℃.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：誘電体薄膜、表面・界面物性、超薄膜、MOS 構造、プラズマ酸化、原子層堆積法、酸化ハフニウム、酸化アルミニウム

1. 研究開始当初の背景

シリコン CMOS 集積回路の高性能化、低消費電力化は微細化がその原動力となっている。なかでも高誘電率薄膜はゲート絶縁膜として MOSFET の性能決定上重要な役割を担っている。従来、MOSFET の高誘電率ゲート絶縁膜形成工程では、熱酸化 SiO₂ と高誘電率絶縁膜のスタック構造を形成後、これに 1000℃前後の熱処理を行って高誘電率絶

縁膜のシリケート化を行っている。しかし、このシリケート化に伴って閾値電圧変動要因が発生し、これを抑制するためにシリケートに窒素や低価数イオンをドーピングするなど、高誘電率ゲート絶縁膜のスタック構造・プロセスは複雑化の一途をたどっている。

一方、近年、大きな電子・正孔移動度を有するゲルマニウムが、ポストシリコン MOSFET 用チャンネル材料の最有力候補と

して注目を集めている。ゲルマニウムを用いた CMOS 集積回路の実現には、シリコンに較べ相当低温でのプロセスで良好な誘電・絶縁特性を有し、また、ゲルマニウムとの界面品質の制御が可能なゲートスタック構造とその形成技術の確立が強く望まれていた。

2. 研究の目的

申請時における本研究の目的は以下の通りである。

(1) 反応活性で低ダメージのマイクロ波励起リモートプラズマによる酸化反応を用いた原子層堆積 (PA-ALD: Plasma-Assisted Atomic-Layer-Deposition) 法による高誘電率金属酸化薄膜の低温形成技術を確立する。

(2) プロセス上限温度に厳しい制限のある高移動度チャンネル材料ゲルマニウムを用いた次世代高性能 MOSFET に向けた高誘電率ゲートスタックの構造・組成を低温にて *in situ* に作りこむことを目標にして、精密組成制御による欠陥・界面制御のための技術を確立する。

3. 研究の方法

(1) PA-ALD 法によるシリコン及びゲルマニウム基板上への HfO_2 ・ HFON 薄膜の低温形成に関する条件検討を行う。

(2) 不純物ドーピングによる荷電性欠陥の低減化とその定量的評価手法について検討する。

(3) 高誘電率ゲートスタック構造の低温形成制御の手法を確立する。

4. 研究成果

当初の計画では、不純物ドーピングによる固定電荷・界面ダイポール低減効果を検討する予定であった。しかし、初年度に実施した原子状酸素を酸化剤として用いたシリコン基板上への HfO_2 薄膜形成実験において、 HfO_2 と SiO_2 の化合物であるハフニウムシリケートが $100\sim 300^\circ\text{C}$ の低温で自発的に形成される現象を見出した。得られたハフニウムシリケートの電気的特性を評価した結果、膜中の欠陥やシリコン基板との界面に形成される界面ダイポールの影響が著しく反映されるフラットバンドシフトや C-V ヒステリシスの非常に少ないハフニウムシリケートであることが分かった。すなわち、当初計画していた不純物添加という複雑な手法をとらなくても特性の良いハフニウム系高誘電率薄膜の低温形成が可能になり、酸化剤としてマイクロ波生成原子状酸素を用いた PA-ALD 法の特徴を見出すことができた。

以上の研究結果をもとに、次に PA-ALD 法によるゲルマニウム基板上への HfO_2 と Al_2O_3 薄膜の形成実験を進めた。その結果、上述し

たシリコン基板上への HfO_2 形成実験結果と同様に、ゲルマニウム基板上にハフニウムジューマネイトおよびアルミニウムジューマネイトが自発的に形成されることが判明した。特に、アルミニウムジューマネイトで構成した Ge-MOS キャパシターでは、フラットバンドシフトや C-V ヒステリシスがほとんど観察されなかった。また、界面トラップ密度も、理論的予想通り、 $2\times 10^{11}\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ と極めて低い値を示した。以上の検討結果より、酸化剤としてマイクロ波生成原子状酸素を用いた PA-ALD 法により、ゲルマニウム基板上に高品質なジューマネイト系高誘電体薄膜の低温形成が可能になった。

高誘電率金属酸化物のシリケート及びジューマネイトの低温かつ自発的の形成に関する発見は本研究の最大の成果であり、今後、シリケート化及びジューマネイト化の機構を明らかにするとともに、具体的な成膜方法へと発展させていく計画である。

以下、主な研究成果を具体的に報告する。

(1) 試作 PA-ALD 装置の性能評価

図 1 に試作した PA-ALD 装置の概要を示す。リモートプラズマ源として反応活性で低ダメージが期待できるマイクロ波 (2.45 GHz) 励起プラズマを使用した点が特徴である。図 2 はリモートプラズマ源からの発光スペクトルを示している。酸素ラジカルと中性アルゴンからの発光のみが観測され、堆積する絶縁膜や半導体基板に損傷を与える可能性のある酸素イオンやアルゴンイオンからの発光は皆無である。図 3 は、酸素ラジカルの発光強度と供給マイクロ波パワーとの関係を示しており、ほぼ直線関係が得られていることが分かる。従って、マイクロ波パワーにより酸素ラジカルの ALD サイクル毎の照射量を制御することが可能である。

以上、マイクロ波励起リモートプラズマ源を用いることにより、酸化剤として反応活性な酸素ラジカルを用いた ALD 成膜装置の試作機が得られた。

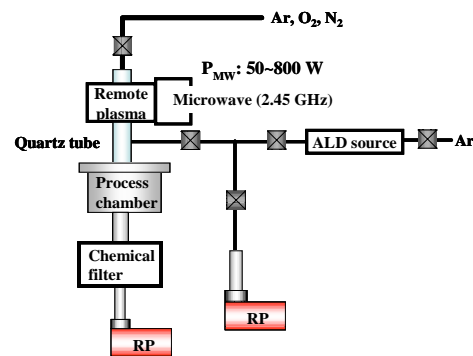


図 1. 試作 PA-ALD 装置の概要

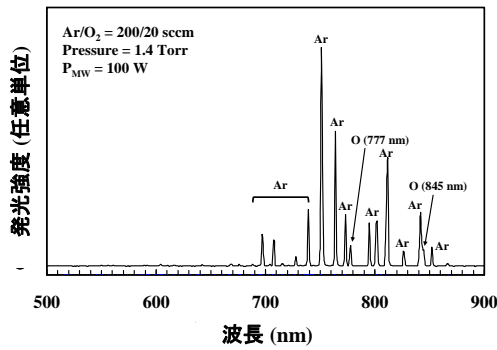


図2. リモートプラズマ源の発光スペクトル

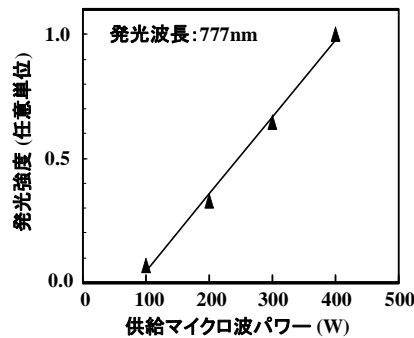


図3. 酸素ラジカル発光強度とマイクロ波パワーの関係

(2) シリコンおよびゲルマニウム基板上への高誘電率絶縁膜の成膜実験結果

従来シリケートやジャーマネイトはシリコンやゲルマニウム基板上に基板元素の酸化物を形成し、さらに、この上に高誘電率金属酸化物を堆積した後高温での熱処理を行い形成している。これに対して、酸化剤として従来の水ではなくマイクロ波生成酸素ラジカルを用いた本研究によるALD法では、シリコン基板上にはシリケートが、ゲルマニウム基板上にはジャーマネイトが成膜時に自発的に形成される点が最大の特徴である。また、得られたシリケートやジャーマネイトは電気的にみて良質な絶縁膜である。

①シリコン基板上へのハフニウムシリケート薄膜の形成

図4にSi基板上にHf原料であるテトラキスジエチルアミノハフニウム(TDMAH)と酸素ラジカルを40サイクル交互供給して形成したHfO₂の断面TEM写真を示す。基板温度は300°Cである。なお、基板温度100°Cでもほぼ同様の結果を得ている。非晶質性と結晶性の絶縁膜が積層して形成されていることが分かる。以下に述べるように結晶性の絶縁膜はハフニウムリッチのシリケートであり、一方、非晶質性の絶縁膜はシリコンリッチのシリケートである。

図5に、X線光電子分光(XPS)法により求めたHf、Si、O、C元素の膜中における深さ分布を示す。これよりシリコン基板上に形成された絶縁膜はハフニウムシリケートであり、Hfの濃度はシリコン基板界面に向かって減少していることが分かる。また、Cは最表面でのみ検出され、膜中での濃度は2 at.%以下である。以上の結果より、シリコン基板上にHfO₂を形成した場合、ハフニウムシリケートが自発的に形成されることが明らかになった。酸化剤として水を用いた場合はHfO₂が形成されることから、シリケート形成は酸素ラジカルの効果であると結論できる。

図6に電極としてAuを用いたMOSキャパシターのC-V特性を示す。フラットバンドシフトやC-Vヒステリシスがほとんど見られないことから、得られたハフニウムシリケートは欠陥の少ない高品質な絶縁膜であると結論できる。なお、比誘電率は10.3である。

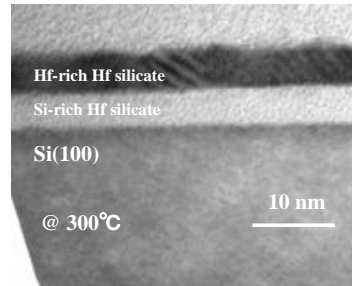


図4. シリコン基板上に温度300°Cで成膜したHfO₂膜の断面TEM写真

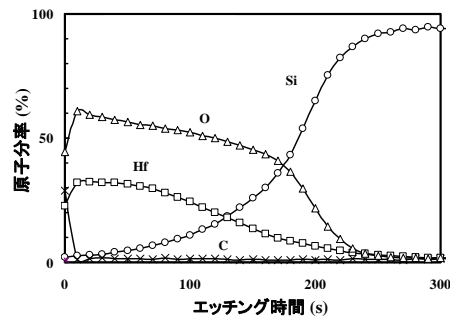


図5. 図4に示した試料のXPS深さ分析結果

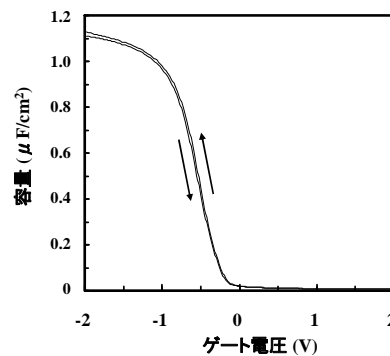


図6. Au/Hf-silicate/p-Si構造MOSキャパシターのC-V特性

②ゲルマニウム基板上へのアルミニウムシリケート薄膜の形成

図7にゲルマニウム基板上に Al 原料であるトリメチルアルミニウム(TMA)と酸素ラジカルを 40 サイクル交互供給して形成した Al₂O₃ の断面 TEM 写真を示す。基板温度は 300°Cである。非晶質性の絶縁膜が形成されていることが分かる。

図8は、STEM-EDXにより求めた Al、Ge、O 元素の膜中における深さ分布である。これよりゲルマニウム基板上に形成された絶縁膜はアルミニウムジャーマネイトであり、Al の濃度はゲルマニウム基板界面に向かって減少していることが分かる。以上、シリコン基板上に HfO₂ を形成した場合にハフニウムシリケートが自発的に形成されたと同様に、ゲルマニウム基板上にアルミニウムジャーマネイトが自発的に形成されることが明らかになった。酸化剤として水を用いた場合は Al₂O₃ が形成されることから、ジャーマネイト形成は酸素ラジカルの効果である。

図9に Al 電極を用いた MOS キャパシタの C-V 特性を示す。フラットバンドシフトや C-V ヒステリシスがほとんど見られないことから、得られたハフニウムシリケートは欠陥の少ない高品質な絶縁膜であると結論できる。なお、比誘電率は 7.2 である。

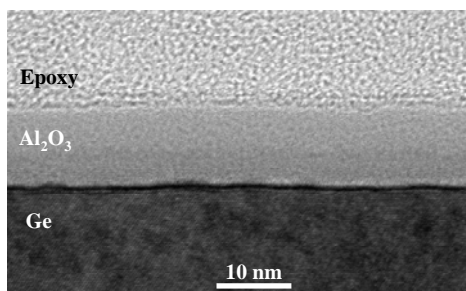


図7. ゲルマニウム基板上に温度 300°Cで成膜した Al₂O₃膜の断面 TEM 写真

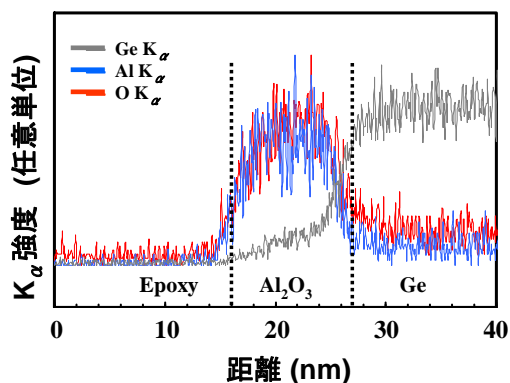


図8. 図7に示した試料の STEM-EDX 線分析結果

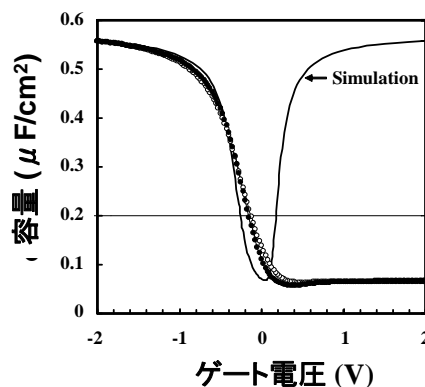


図9. Al/Al-germanate/p-Ge 構造 MOS キャパシタの C-V 特性

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 Y. Fukuda, H. Ishizaki, Y. Otani, C. Yamamoto, J. Yamanaka, T. Sato, T. Takamatsu, H. Okamoto, and H. Narita, “Spontaneous formation of aluminum germanate on Ge(100) by atomic layer deposition with trimethylaluminum and microwave-generated atomic oxygen”, Appl. Phys. Lett. 102, 132904-1-132904-4 (2013). 査読有 DOI:10.1063/1.4801471
- ② Y. Fukuda, H. Okamoto, T. Iwasaki, K. Izumi, Y. Otani, H. Ishizaki, and T. Ono, “Thermal Improvement and Stability of Si₃N₄/GeN_x/p- and n-Ge Structures Prepared by Electron-Cyclotron-Resonance Plasma Nitridation and Sputtering at Room Temperature”, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 090204-1-090204-3 (2012). 査読有 DOI:10.1143/JJAP.51.090204
- ③ Y. Fukuda, H. Okamoto, T. Iwasaki, Y. Otani, and T. Ono, “Surface passivation of p-type Ge substrate with high-quality GeN_x layer formed by electron cyclotron resonance plasma nitridation at low temperature”, Appl. Phys. Lett. 99, 132907_1-132907_3 (2011). 査読有 DOI:10.1063/1.3647621
- ④ Y. Fukuda, Y. Otani, T. Sato, H. Toyota, and T. Ono, “Effects of postdeposition annealing ambient on hysteresis in an Al₂O₃/GeO₂ gate-dielectric stack on Ge”, J. Appl. Phys. 110 026108 (2011). 査読有

- DOI:10.1063/1.3610796
- ⑤ Y. Fukuda, Y. Otani, H. Toyota, and T. Ono, “Trap density of GeN_x/Ge interface fabricated by electron cyclotron resonance plasma nitridation”, Appl. Phys. Lett. 99, 022902_1-022902_3 (2011). 査読有
DOI:10.1063/1.3611581
- ⑥ H. Ishizaki, Y. Otani, Y. Fukuda, T. Sato, T. Takamatsu, and T. Ono, “Formation of Al₂O₃ Film on Si Substrate by Microwave Generated Remote Plasma Assisted Atomic Layer Deposition”, ECS Trans. 33, pp. 227-233 (2010). 査読有
- [学会発表] (計14件)
- ① T. Hanada, K. Yanachi, H. Ishizaki, Y. Otani, C. Yamamoto, J. Yamanaka, T. Sato, T. Takamatsu, and Y. Fukuda, “*In situ* formation of aluminum germanate interlayer for high-k/Ge metal-oxide-semiconductor structures by atomic layer deposition with trimethylaluminum and microwave-generated atomic oxygen”, the 12th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, June 10-12, 2013, Kyoto (Japan), to be presented.
- ② H. Ishizaki, Y. Otani, C. Yamamoto, J. Yamanaka, T. Sato, T. Takamatsu, and Y. Fukuda, “*In situ* formation of hafnium silicate on Si substrate by atomic layer deposition with tetrakis (dimethylamino) hafnium and microwave-generated atomic oxygen”, the 8th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures, June 2-6, 2013, Fukuoka (Japan).
- ③ Y. Fukuda, Y. Otani, T. Sato, H. Okamoto, and T. Ono, “Formation and Characterization of Electron Cyclotron Resonance Plasma-derived Germanium Nitride for Ge-based CMOS applications”, BIT’s Annual World Congress of Advanced Materials-2012, June 5-8, 2012, Beijing (China).
- ④ Y. Otani, Y. Fukuda, T. Sato, H. Toyota, H. Okamoto, and T. Ono, “Interface properties of GeN_x/Ge fabricated by electron cyclotron resonance plasma nitridation”, Materials Research Society Spring Meeting and Exhibit, April 26-28, 2011, San Francisco (USA).
- ⑤ H. Ishizaki, Y. Otani, Y. Fukuda, T.

Sato, T. Takamatsu, and T. Ono, “Formation of Al₂O₃ Film on Si Substrate by Microwave Generated Remote Plasma Assisted Atomic Layer Deposition Technique”, 218th Electrochemical Society Meeting, October 15, 2010, Las Vegas (USA).

[その他]
ホームページ等
<http://www.tus.ac.jp/ridai>

6. 研究組織
- (1) 研究代表者
福田 幸夫 (FUKUDA YUKIO)
諏訪東京理科大学・システム工学部・教授
研究者番号：50367546
- (2) 研究分担者
石崎 博基 (ISHIZAKI HIROKI)
諏訪東京理科大学・システム工学部・助教
研究者番号：20383507
王谷 洋平 (OTANI YOHEI)
諏訪東京理科大学・システム工学部・准教授
研究者番号：40434485