

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：33603
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2014～2016
課題番号：26420281
研究課題名(和文)新規ジャーマナイト系高誘電率ゲート絶縁膜材料の探索と低温直接形成法に関する研究

研究課題名(英文) Research on high-k germanates and their direct formations on germanium substrates at low-temperature

研究代表者
福田 幸夫 (Fukuda, Yukio)

諏訪東京理科大学・工学部・教授

研究者番号：50367546
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

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(REALD)法によるゲルマニウム基板上への高誘電率金属ジャーマナイトの低温直接形成法とゲルマニウムMOSFETのゲート絶縁膜形成への応用について研究を行った。その結果、REALD法による金属ジャーマナイトの形成機構を解明するとともにSiO₂換算膜厚1ナノメートルのGe-MOSキャパシターを得ることができた。

研究成果の概要(英文)：In the present research subject, we have investigated background kinetics of metal-germanate formations on germanium substrates by radical-enhanced atomic layer deposition (REALD), where microwave-generated oxygen radicals are used as an oxidant of surface-adsorbed metal precursors, and its application to the formations of gate-dielectrics of Ge-MOSFETs. We have found that argon ions with kinetic energies of ~5 eV enhance the germanate formations. We have also succeeded in the formations of Ge-MOS capacitor with an oxide-equivalent thickness of 1 nm.

研究分野：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 金属ジャーマナイト
ゲルマニウム

1. 研究開始当初の背景

シリコン MOSFET の寸法がデカナノスケールに到達してシリコンの物性的限界が顕在化した現在、CMOS 集積回路のさらなる高速化、低消費電力化を達成していくためには、シリコンよりも格段に大きいキャリア移動度を有する半導体チャンネル材料の導入が必須である。中でも、ゲルマニウムは電子移動度と正孔移動度のバランスが良く、ポストシリコン CMOS 集積回路用半導体材料の最有力候補である。

これまでゲルマニウム MOSFET の高性能化にとって最大の研究開発課題は、熱安定性に優れバルク欠陥密度およびゲルマニウムとの界面欠陥密度が低い高誘電率ゲート絶縁膜スタック構造の材料構成とその形成技術の確立である。本報告者らは、これまで反応活性な電子サイクロトロン共鳴プラズマを活用したゲルマニウム表面の酸化プロセスによる GeO₂ 中間層の低温形成に関する研究を進め、ゲルマニウム基板との界面欠陥密度を熱酸化 SiO₂/Si と遜色のない水準にまで低減できることを示した。

一方で、将来的にゲート絶縁膜スタック構造の極薄化や絶縁膜ヘテロ界面に発生する界面ダイポール等の界面欠陥密度低減を図ろうとする場合、高誘電率金属酸化物層と GeO₂ 中間層とを一体化した高誘電率絶縁膜、すなわち、金属とゲルマニウムと酸素元素のネットワークである非晶質金属ジャーマネイトの低温形成技術が強く望まれる。しかし、これまで欠陥の少ない良質なジャーマネイト薄膜のゲルマニウム基板上への直接形成に成功した例は報告されていなかった。

このような背景の中で、本報告者らは、従来の水やオゾンでは無く、マイクロ波により生成したリモート酸素プラズマを酸化剤として用いた原子層堆積法(Radical-Enhanced Atomic Layer Deposition: REALD)により、Al ジャーマネイトの低温、直接形成に成功した。さらに、MOS 構造を作製して電気的特性を調べたところ、絶縁膜/Ge 界面の低欠陥密度に加えて、MOSFET の動作・性能に多大な影響を及ぼす C-V ヒステリシス量(バルク欠陥に起因)やフラットバンドシフト量(荷電性バルク欠陥と界面ダイポールに起因)が非常に小さいゲート絶縁膜であることが分かった。

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) REALD 法による金属ジャーマネイト薄膜の形成機構を解明する。

(2) ゲルマニウム MOSFET のゲート絶縁膜に最適な高誘電率金属ジャーマネイト材料の探索とその形成法を確立する。

3. 研究の方法

(1) REALD プロセスで見られる金属ジャーマネイト化の促進因子を特定し、金属ジャーマネイト形成の反応過程を解明する。

(2) 価数の異なる高誘電率金属を構成元素とする金属ジャーマネイト薄膜の形成法を確立し、それらのネットワーク構造、誘電率、バルク欠陥密度、ゲルマニウム基板との界面欠陥密度を明らかにする。

(3) 高誘電率金属ジャーマネイトの熱および雰囲気ガスに対する安定性を検討する。

(4) ゲルマニウム MOSFET の作製に最適な高誘電率金属ジャーマネイトの選定とその形成条件を明らかにするとともに、薄膜化による SiO₂ 換算膜厚 EOT (Equivalent Oxide Thickness) の限界値を明確にする。

4. 研究成果

(1) REALD 法による金属ジャーマネイトの形成機構

分子構造が単純な Al 用有機金属原料 Al(CH₃)₃(TMA)を用いて Al ジャーマネイトの形成機構について検討した。図 1 に示すように、酸素ラジカルを生成・供給するリモートプラズマ室と成膜室の間に荷電性粒子の通過を阻止する金属メッシュを配置し、この金属メッシュの有無による比較成膜実験を行い、ジャーマネイト化を促進する活性種を特定した。さらに、基板表面上に形成されるプラズマの状態をラングミュアプローブ法により分析した。

図 2 は上記金属メッシュの有無によるラングミュアプローブ電流と電圧の関係を示している。金属メッシュの挿入により成膜基板表面上のイオン電流密度が一桁以上低減されている。次に、図 3 は金属メッシュ無しの条件で求めた電流 - 電圧特性に対するラングミュアプロットの結果である。これより、成膜基板表面上に形成されるプラズマ電位は 5V 程度であることが分かる。

次に、図 4 は上記金属メッシュ有り(a)および金属メッシュ無し(b)の条件下で TMA と酸素ラジカルとの 50 回交互供給 (REALD サイクル)によりゲルマニウム基板上に形成した Al₂O₃ 膜の断面 TEM 写真を示している。試料のコントラストの変化から、金属メッシュ無しの条件で成膜した試料では Al₂O₃ 層とゲルマニウム基板の界面に数ナノメートル厚の Al ジャーマネイト層が形成されていることが分かる。

以上の実験結果より、ジャーマネイト化を促進している活性種は 5eV 程度の運動エネルギーを有するアルゴンイオンであることが分かった。さらに、基板表面に吸着した TMA プリカーサーが酸素ラジカル照射により酸化する過程において、アルミニウム原子とゲルマニウム原子が照射アルゴンイオンのアシストにより置換し、この結果、酸化アルミニウムがジャーマネイト化する表面置換反応機構であることが分かった。

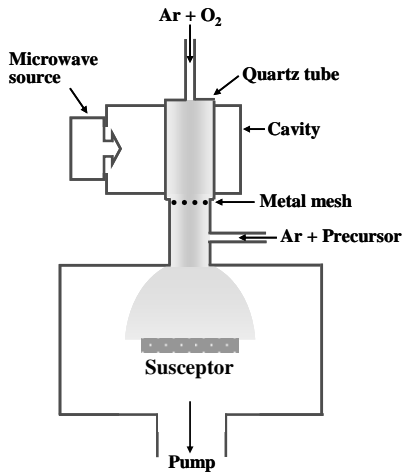


図1. REALD 装置の概要 (リモートプラズマ室と成膜室の間に金属メッシュを配置可能)

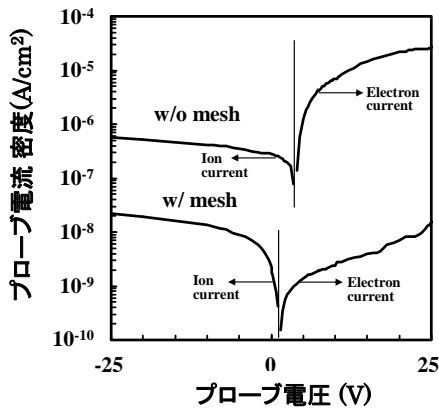


図2. 金属メッシュ有り無しの場合で測定したラングミュア特性

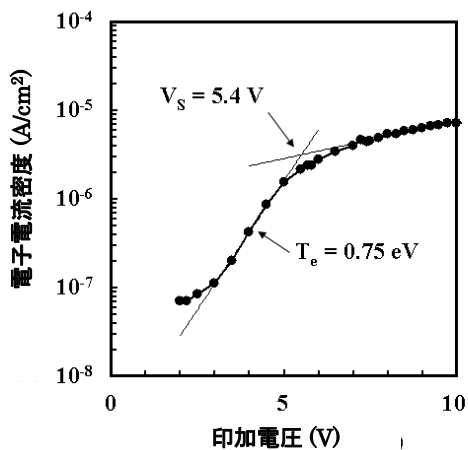


図3. 図2の特性に対するラングミュアプロットの結果

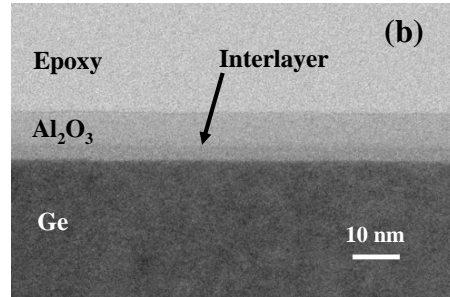
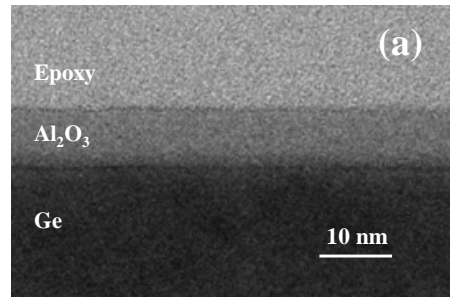


図4. 金属メッシュ有り無しの場合で成膜した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ 試料の断面 TEM 写真: (a) 金属メッシュ有り、(b) 金属メッシュ無し

(2) Al および Hf ジャーマネイトの形成と特性評価

価数の異なる高誘電率金属として価数3のAlと価数4のHfを構成元素とする金属ジャーマネイトを作製し、それらの特性比較を行った。使用したALD原料は、Alが前述したTMA、Hfが $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]$ (TDMAHf)である。REALDサイクル数はともに50回、成膜時の基板温度はAlジャーマネイトが 300°C 、Hfジャーマネイトが 200°C である。

Alジャーマネイトに関して、REALDサイクル当たりの成膜速度 (growth rate per cycle: GRC) は 0.21 nm/cycle で、TMAの酸化剤として水を用いた場合の約2倍大きい値であった。また、図5のXPS測定結果が示すように、膜中におけるGeおよびAlはすべて酸化状態にあり、酸化物ネットワークが形成されていることが分かった。Alジャーマネイト/Ge MOS構造は 400°C の還元性ガス雰囲気中での熱処理に対して安定であり、as-depositedの試料で $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 、 400°C での熱処理後の試料で $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 程度の界面トラップ密度を示した。

これに対して、図6に示す断面TEM観察の結果より求めたHfジャーマネイト成膜のGRCは 0.31 nm/cycle で、Alジャーマネイトに対する値よりも1.5倍大きい値を示した。一方、図7に示すXPS分析結果より、Hfジャーマネイト膜中のHfはすべて酸化状態にあるが、Geは膜全体に渡って50%以上が中性状態にあり、酸化物ネットワークに組み込まれていないか、Hfと金属間結合をしていることが分かった。Hfジャーマネイト/Ge MOS構造は熱処理に対して非常に不安定で、 300°C における還元性雰囲気中での熱処理により大きな

フラットバンドシフトを示した。比誘電率は 11.0 で、Al ジャーマネイトの 5.8 よりも 45% 大きい値を示したが、逆に、界面トラップ密度は膜中における中性状態の Ge の影響を反映して、Al ジャーマネイトより 2-3 倍大きい $7\sim 8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ であった。

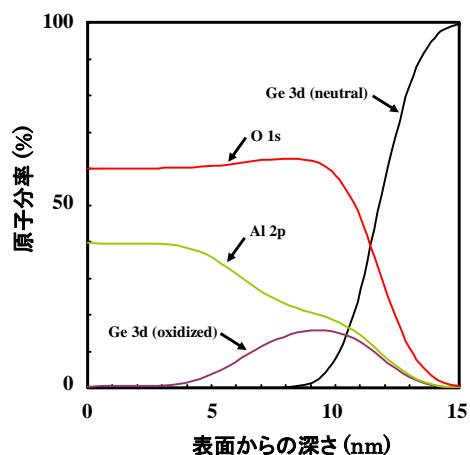


図 5. REALD- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ の XPS 測定結果

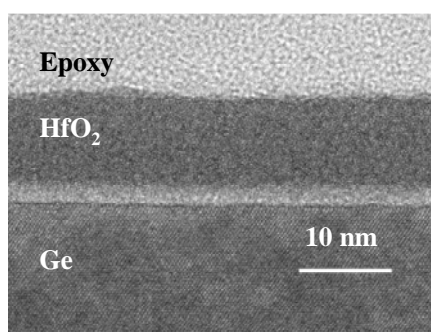


図 6. REALD- HfO_2/Ge の断面 TEM 写真

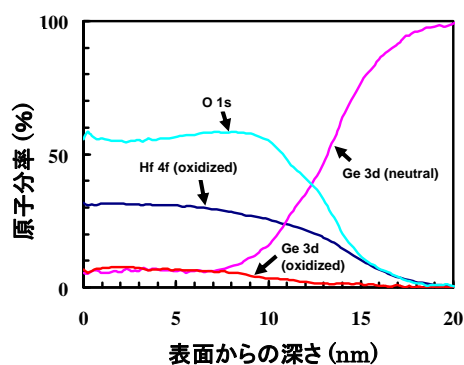


図 7. REALD- HfO_2/Ge の XPS 測定結果

(3) Al ジャーマネイトの HfO_2/Ge 間中間層としての検討と EOT の低減

以上のように、Ge 基板上に作製した Hf ジャーマネイトは、Al ジャーマネイトよりも大きい比誘電率を示すものの、高い界面トラップ密度と熱処理に対する不安定性を示すことが分かった。このため、Al ジャーマネイトの優れた界面特性を活用しつつ、より大きな

ゲート容量を実現することを目的として、極薄 Al ジャーマネイトの HfO_2/Ge 間中間層としての適用について検討した。その結果、界面トラップ密度は $6.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ と高いが、EOT-1.0 nm の MOS キャパシタを得ることができた。また、リーク電流密度は、同じ EOT の SiO_2/Si MOS キャパシタより 3 桁以上低減することができた。

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 2 件)

- ① Y. Fukuda, D. Yamada, T. Yokohira, K. Yanachi, C. Yamamoto, B. Yoo, J. Yamanaka, T. Sato, T. Takamatsu, and H. Okamoto, "Role of low-energy ion irradiation in the formation of an aluminum germanate layer on a germanium substrate by radical-enhanced atomic layer deposition", *Journal of Vacuum Science & Technology*, **A34**, 02D101_1-02D101_4, (2016). 査読有
DOI: 10.1116/1.4932039
- ② T. Iwasaki, T. Ono, Y. Fukuda, and H. Okamoto, "Interface State Density of p-Type and n-Type Ge/GeNx Structures by Conductance Technique", *Electronics and Communications in Japan*, **98**, pp. 8-15 (2015). 査読無
DOI: 10.1002/ecj11655

[学会発表] (計 15 件)

- ① D. Yamada, Y. Otani, C. Yamamoto, J. Yamanaka, T. Sato, H. Okamoto, and Y. Fukuda, "Formation of Al and Hf germanates as interlayers between high-k dielectrics and Ge substrates by radical-enhanced atomic layer deposition", EM-NANO 2017, June 18-21, 2017, Fukui (Japan), to be presented.
- ② Y. Fukuda, D. Yamada, Y. Otani, C. Yamamoto, J. Yamanaka, T. Sato, and H. Okamoto, "Effects of gate-electrode metals and postdeposition treatments on the electrical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$ gate stack grown on Ge substrate by radical-enhanced atomic layer deposition", ALD 2016 Ireland, Jul. 24-27, 2016, Dublin (Ireland).
- ③ T. Yokohira, K. Yanachi, D. Yamada, C. Yamamoto, B. Yoo, J. Yamanaka, T. Sato, T. Takamatsu, and Y. Fukuda, "Role of low-energy ion irradiation In the formation of aluminum germanate layer on germanium substrate by radical-enhanced atomic layer deposition", the 13th International Symposium on Sputtering

and Plasma Process, Jul. 8-10, 2015, Kyoto (Japan).

- ④ (招待講演) H. Okamoto, D. Yamada, H. Narita, Y. Otani, C. Yamamoto, J. Yamanaka, T. Sato, and Y. Fukuda, “Effects of postdeposition treatments on the electrical properties of Al₂O₃/GeO₂ gate stack grown on Ge substrate by radical-enhanced atomic layer deposition”, the 9th International Workshop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics, Jan. 11-12, 2016, Sendai (Japan).
- ⑤ (招待講演) H. Okamoto, T. Yokohira, K. Yanachi, C. Yamamoto, B. Yoo, J. Yamanaka, T. Sato, T. Takamatsu, H. Narita, and Y. Fukuda, “Formation mechanism of aluminum germanate layer on germanium substrate by radical-enhanced atomic layer deposition”, the 8th International Workshop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics, Jan. 29-30, 2015, Sendai (Japan).
- ⑥ Y. Otani, K. Yanachi, H. Ishizaki, Y. Fukuda, C. Yamamoto, J. Yamanaka, and T. Sato, “Formation of Metal Germanate Interlayer for High-k/Ge Metal-Oxide-Semiconductor Structure by Atomic Layer Deposition Assisted by Microwave-generated Atomic Oxygen”, the 14th International Conference on Atomic layer Deposition, June 15-18, 2014, Kyoto (Japan).

[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・工学部・教授

研究者番号：50367546

(2) 研究分担者

岡本 浩 (OKAMOTO HIROSHI)

弘前大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00513342

王谷 洋平 (OTANI YOHEI)

諏訪東京理科大学・工学部・准教授

研究者番号：40434485

佐藤 哲也 (SATO TETSUYA)

山梨大学・総合研究部・准教授

研究者番号：60252011