

令和元年6月5日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02331

研究課題名(和文) Ge及びSiGeの酸化機構の研究

研究課題名(英文) Study of oxidation mechanisms in Ge and SiGe

研究代表者

鳥海 明 (Toriumi, Akira)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：50323530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,200,000円

研究成果の概要(和文)：本基盤研究を通して、GeおよびSiGeの酸化機構に関して今までにない新しい成果を生み出すことができた。実際に、Geの酸化は酸素分子の拡散で起きていないことを明らかにし、高圧酸化によって何故酸化レートが減速されるかに関しても酸素の拡散が酸素圧力とともに抑制されていることを初めてかつ直接的に明らかにした。

SiGeに関しては、SiあるいはGeの酸化とも異なり、酸化とともに反応様式が変化していくことを明らかにした。これはSiおよびGeの酸化における熱力学的安定性、つまり一旦安定なSi酸化膜が形成されてしまうとGeが酸化されないという反応様式の変化を考えなくてはならないことが実験的に明らかにされた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SiGeおよびGeはSiにかわる次世代半導体材料として世界的に期待されている。しかしこれらの材料の界面制御がきわめて難しいことが広く認識されている。界面特性の制御は半導体デバイスにおいてもっとも重要な要素技術であり、我々はそれぞれの酸化機構を明らかにするという観点から本研究を推進した。結果として両材料ともSiとは酸化機構がきわめて異なることが実験的に明らかになり、このことを理解して界面を形成することによって両材料ともに極めて良好なMOS界面特性を示すことが実証された。これらの成果は材料科学的に大きな意義があることは言うまでもなく、次世代半導体デバイス開発にむけて世界的に意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated new experimental results concerning the oxidation mechanism of SiGe and Ge through this Kiban-kenkyu. It has been experimentally elucidated that the oxidation of Ge is significantly different from that of Si in terms of oxidant species. O<sub>2</sub> diffusion is the main contribution in case of Si, as described by the Deal-Grove model but is atomic O in case of Ge. Furthermore, the oxygen diffusion inside GeO<sub>2</sub> film is significantly suppressed under high-pressure O<sub>2</sub>. It is also clarified that the oxidation of SiGe is different from Si or Ge, and the reaction scheme changes with oxidation. The result is related with a difference of thermodynamic stability between SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub>. Once SiO<sub>2</sub> is formed on SiGe, Ge in SiGe is not actually oxidized anymore. This should be considered in SiGe oxidation. Precise process control based on these fundamental considerations is required in order to achieve high performance Ge and SiGe gate stacks.

研究分野：半導体材料工学

キーワード：酸化機構 ゲルマニウム シリコン・ゲルマニウム Deal-Grove モデル 同位体酸素 界面

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

我々のグループでは本研究以前に Ge を用いた MOSFET の性能向上、およびゲートスタックの薄膜化に関して実験的に検証をすすめ、特にほとんど不可能と思われていた N チャネル MOSFET に関してその性能を劇的に向上してきた。しかし、この中で使われた高圧酸化の意味、特に酸化反応の速度論、特に高圧下で酸化レートが落ちるといった特殊な結果に関して理解が進んでいない。

SiGe のゲートスタックに関しても Ge 濃度が低いときはなんとか最適化で課題をくぐり抜けてきたが、Ge 濃度が上がるにつれて Si 並のゲートスタック特性を得ることは難しくなってきた。そのように考えて調べてみると、SiGe の酸化機構というのはきわめて Si の酸化機構に基づいて議論されることがほとんどであった。

Si では酸化は Deal-Grove モデルに基づいて議論されることがほとんどであり、特に薄膜領域とか初期過程以外はそれで十分であり、その意味で速度論も Deal-Grove モデルの枠組みで記述されてきた。しかし、上記で述べたように Ge では現象そのものが Si とはやや異なり、SiGe の酸化では、それらを両方考えればよいのか二元素であることをどのように取り入れていけばよいのかが不明である。そこで Ge の酸化機構をより理解し、またその理解に基づいて SiGe の酸化機構を研究することの意味は極めて大きいと考えた。

### 2. 研究の目的

上記の背景のもと、Ge および SiGe における酸化膜の成長がどのように進んでいくかを明らかにすることを目的とした。また成長した酸化膜がどのような性質をもっているかを明らかにすることも目的にした。

### 3. 研究の方法

酸化機構を見当する上で、酸化膜厚と酸化時間の関係を評価するだけでは酸化中に何が起きているかを明らかにすることはできない。実際に Ge のいわゆる酸化レートを調べるとそれは Si の場合に似ている。そこで、本研究では酸素の同位体である  $^{18}\text{O}_2$  ガスを利用して、 $^{16}\text{O}_2$  で酸化した酸化膜中を  $^{18}\text{O}$  がどのように分布するかという、いわゆるマーカー実験を行った。ここには SIMS 法を用いた。また、 $\text{GeO}_2$  と  $\text{SiO}_2$  の差を比較するためにこれらを積層して下地の Ge あるいは Si がどのように酸化されていくかも調べた。酸化とは逆方向の実験として、超高真空中での熱処理をすることで Si の場合とは決定的に異なる効果を調べた。

一方、成長した酸化膜の質を評価するために種々の物理測定を行った。TEM、XPS、分光エリプソメトリ、ラマン分光、EXAFS などの測定に加えて、酸化膜の溶液によるエッチングレートの評価などは補助的にはあるが極めて直接的に膜質に関する情報を得ることを可能にした。

### 4. 研究成果

主要結果についてまず以下に列挙する。

マーカー実験によって Ge の酸化は Deal-Grove モードで進行していないことが明らかになった。このことは Si の酸化との比較で初めて示された。

高圧酸素の下での Ge の酸化が抑制されることに関して、マーカー実験によって実際に高圧下で外部からの酸素の侵入が抑えられていることが明らかになった。

以前よりわかっていた Ge/ $\text{GeO}_2$  の超高真空中での熱処理による Ge 基板の酸化実験結果を考慮することで、新しい酸化モデルを提案した。

Ge 基板上に熱酸化で形成された  $\text{GeO}_2$  に関して、高圧酸化を施すことによって  $\text{GeO}_2$  のアモルファス性が增大することが EXAFS の実験から明らかにされた。

SiGe の酸化に関しては TEM および SIMS 測定から、酸化の段階によって様式が変化することがわかった。

SiGe の酸化では初期段階では Si および Ge が両方とも酸化されるが、膜の成長とともに Si が選択的に酸化され Ge が界面に析出するようになることが SIMS 測定からわかった。

これらの結果から SiGe の酸化モデルを提案した。

上記の理解に基づいて SiGe 上に高品質ゲートスタックを作製する方向性を与えることができた。

上記の点について以下にそれぞれ簡潔に説明する。

酸化モードを議論する上では Si と比較しながら行うことが重要である。図 1 に Si および Ge 上にまず  $^{16}\text{O}_2$  で酸化した  $\text{SiO}_2$  および  $\text{GeO}_2$  を形成し、その後に  $^{18}\text{O}_2$  による再酸化した後の  $^{18}\text{O}$  の SIMS プロファイルを示す。それぞれの酸化温度は融点で規格化した上で等価な温度として、900 °C および 550 °C と設定した。Deal-Grove モデルでは  $\text{O}_2$  が酸化膜中を拡散して界面において基板と反応するというモデルであり、Si ではまさにそれが裏付られており、酸化膜中には  $^{18}\text{O}$  はほとんど存在しない。一方 Ge では、まったくその様式とは異なり、界面の  $^{18}\text{O}$  が偏析することはなく膜中にほぼフラットに  $^{18}\text{O}$  が存在することがわかる。つまり  $^{18}\text{O}_2$  が界面まで拡散していくというモデルでは説明できないことを直接的に示している。なお、酸化膜の成長と時間との関係で言えば、Si も Ge も同様に観測される

ので、ここからは酸化の速度論に関しては何も言えない。  
一定温度で酸化膜厚と酸素圧力との関係の評価すると、低温側では圧力が高い方が膜厚が薄いという奇妙な現象が観測されていた。そこで高圧酸素を用いて と同様の実験を行った。 $^{18}\text{O}_2$  ガスを高圧にして、それを先に開発していた高圧酸化炉に導入し酸化を行った。酸化温度は 550 である。結果を図 2 に示す。圧力を上げることによって表面側で  $^{18}\text{O}$  が膜中に侵入しにくくなることが明瞭に示されている。これがまさに圧力とともに酸化レートが落ちるということを示している。一方で界面側では高圧にすることで、量は減るが界面に  $^{18}\text{O}$  が蓄積する方向にある。

超高真空中においても、Ge は  $\text{GeO}_2$  と反応して GeO が脱離することは以前から知られており、我々もその脱離機構に関してすでに調べ上げてきた。この GeO の脱離は、超高真空中で Ge が  $\text{GeO}_2$  で酸化されていることを示しているというのがわかっている。その結果として形成された酸素空孔が表面に向かって拡散する。つまり、Ge は  $\text{GeO}_2$  が存在すれば超高真空中でも酸化されるということである。一方、この反応は高圧下では熱力学的に抑制される方向であることも熱力学計算からわかっている。つまり Ge の酸化では酸素圧力は数種類の役割を果たしており、GeO 脱離という観点では GeO 脱離を抑えるという点で酸化を抑制している。一方で、圧力によって進む成分もあるはずであり、それは原子状酸素の拡散しかない。これは  $\text{GeO}_2$  の網目構造中の格子間を拡散して界面で Ge と反応する。つまり Ge では原子状酸素の格子間および置換型拡散の案配で圧力や温度に従って Si とは極めて異なる振る舞いを示していることがわかった。

Ge 上のゲートスタックに関して、高圧酸化を行うことで電氣的に極めて良好な界面を形成することがわかっている。形成されたバルク  $\text{GeO}_2$  膜に関してはよくわかっていない。酸化機構が異なることから形成されたバルク  $\text{GeO}_2$  も異なることは十分考えられる。そこで大気圧酸化、高圧酸化、結晶化  $\text{GeO}_2$  の三種類の  $\text{GeO}_2$  膜に関して EXAFS 測定を行った。図 3 に示すように、Ge 基板上に形成された高圧酸化  $\text{GeO}_2$  膜は、大気圧酸化  $\text{GeO}_2$  膜よりアモルファス性が高くなっていることがわかった。EXAFS ピークの強度は膜のアモルファス性を示していて、第一ピークが三種類の膜でほぼ同じであることも興味深い。つまり、第一近接は  $\text{GeO}_2$  正四面体における最近接距離であり、この構造は極めて安定であり、この程度の圧力では Ge-O の結合距離は変わらない。問題は第二近接であり、これは Ge-Ge 間距離に対応し、いわゆるテトラヘドロン の角度に対応するものである。この無秩序性がアモルファス性を決めている。この結果は高圧酸化のもう一つのメリットということができる。

図 4 に SiGe を熱酸化した後の界面の断面 TEM 像および Si と Ge に対する SIMS プロファイルを示す。もともと出発点の SiGe は Ge が 40% 程度の比較的高濃度に Ge を含む SiGe である。Ge のプロファイルに着目すると、表面側では Ge が Si と同程度に存在するが、界面近くの酸化膜では Ge 濃度が急激に減少し、基板中では Ge 濃度が上昇し、基板奥では元のフラットなプロファイルに戻っていくことがわかる。SIMS の定量性で言えば基板中でしか校正されていないが、変化に関しては概ね正しいと思われる。ここから SiGe の酸化では、まずは Ge もアクティブに酸化し酸化物を生成するが、 $\text{SiO}_2$  が形成されるに従って、その熱力学的安定性から  $\text{SiO}_2$  が優先酸化膜になり Ge の酸化は急激に抑えられる。つまりこのプロファイルはまさに SiGe の酸化様式を表している。

Ge の濃度が界面で上がっていることが SIMS で観測されるが、これは SiGe 中の Ge 濃度が高くなっているか、Ge が析出しているかの区別がつかない。そこで界面をもう少し詳しく観察するために顕微ラマン分光を用いた。結果つにおいて Ge 濃度の増加ではなく Ge が析出していることがわかった。顕微ラマン分光測定によって 1 ミクロン領域のラマン分光測定を行うと、Ge 濃度の高い SiGe が観測されるのではなく、ほぼピュアな Ge が析出していることがわかった。ラマン測定ではこの差が明瞭に現れる。

上記の結果から、SiGe 上に良好なゲートスタックを形成する方法としては、酸素の拡散速度が極めて遅い酸化膜を堆積して、その後短時間の酸素アニールを行うことである。SiGe の酸化は可能な限り抑制しなくてはならない。酸化膜としていろいろな候補があるが、我々は二元系ではなく三元系の方が緻密な膜になると直感的に考えて、過去に経験的にサンプルを作製して良好なゲートスタック特性を得ている (図 5)。この結果は特性が素晴らしいという点で、2015 年末の国際会議で発表したが、今回の研究結果はまさにこの手法は SiGe ゲートスタックに最適であるということを示している。

以上のように SiGe の酸化は Si の酸化でも Ge の酸化でもないということに注意しなくてはならない。お互いの酸化様式が影響しあいながら、全体が決まっていくということに酸化という観点では面白さがある。

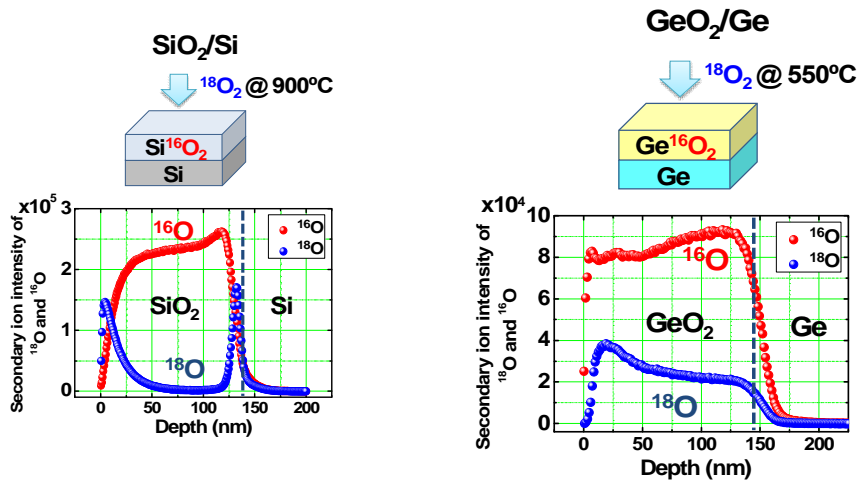


図1 SiとGeを $^{18}\text{O}_2$ で酸化した場合の酸化膜中のSIMS測定による $^{18}\text{O}$ プロファイル。温度はそれぞれ550, 900で行った。表面付近はSIMSでは誤差が含まれやすいが、界面における違いは明瞭である。Siの場合は明瞭にDeal-Grove則の妥当性が示されている。つまり $\text{O}_2$ 分子は $\text{SiO}_2$ 膜とは反応することなく界面まで拡散し、そこで基板と反応する。その結果として $^{18}\text{O}$ は界面に蓄積する。つまりSiでは界面で成長する $\text{SiO}_2$ は常にフレッシュな $\text{O}_2$ 分子と反応していることになる。ところがGeの場合にはこのように考えるとまったく結果を説明できない。Geの場合のSIMSの結果は、 $^{18}\text{O}_2$ は膜中に入ると既に $\text{GeO}_2$ を構成している $^{16}\text{O}$ と交換していることになり、また界面での反応はほとんど起きていないということになる。ここでの議論はもちろんある程度の厚さの酸化膜が形成されている時であり、初期酸化などではこのままでは適用できないのはいうまでもない。

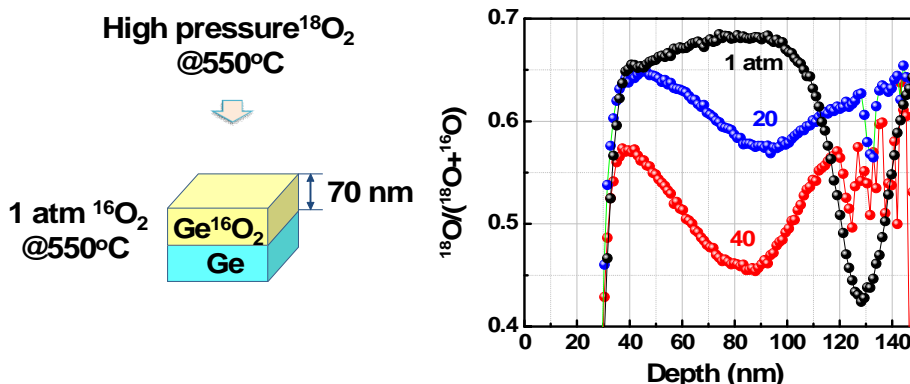


図2 高圧 $^{18}\text{O}_2$ を用いたGeの高圧酸化後の $^{18}\text{O}$ プロファイル。酸素圧力とともに $^{18}\text{O}$ は酸化膜中に入り込まなくなることが明瞭に示されている。つまり酸素は分子が原子にかかわらず既存の $\text{GeO}_2$ 内に侵入する確率が大きく減少する。これは、界面における $\text{GeO}_2$ とGeの反応が熱力学的に抑制されていることから考えると考えられる。一方、高圧下では界面では急峻な変化を見せている。これは原子状酸素の拡散が関わっていることを予測させる。つまり原子状酸素の格子間拡散は界面まで侵入し、主な反応が $\text{GeO}_2$ とGeの反応から、こちらの反応に移ってきたことを示す。深さがおよそ120 nmより深い部分は基板でありデータに意味は無い。

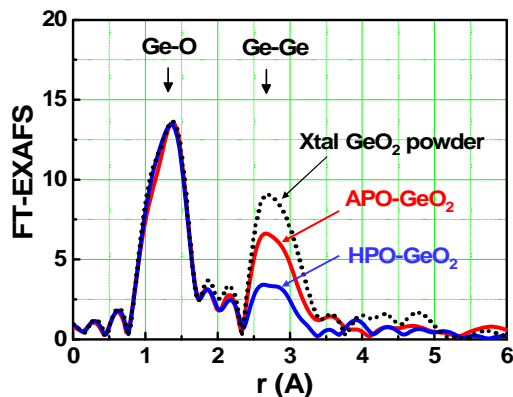


図3 結晶化 $\text{GeO}_2$ と大気圧で酸化した $\text{GeO}_2$ および高圧で酸化した $\text{GeO}_2$ の種類の $\text{GeO}_2$ 膜に対するEXAFS測定結果。第一近接は $\text{GeO}_2$ のテトラヘドロンで決定されるのでどれも同じであるが、第二近接に関する強度比はアモルファス性の違いを示している。高圧酸化を行うことでバルク $\text{GeO}_2$ の質が異なることを直接的に示している。同じ材料を用いて、アモルファス性という尺度で定量的に比較できることは大変珍しい。

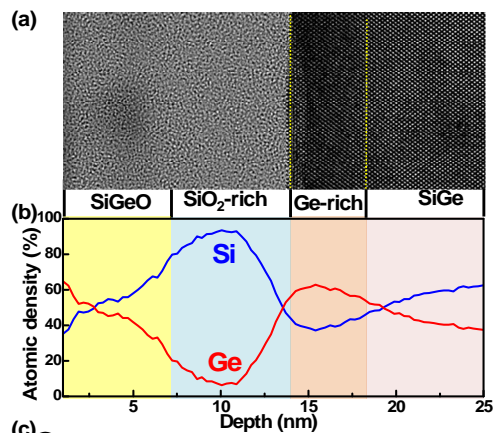


図4 SiGeを酸化したあとの断面TEM像およびSiとGeに対するSIMSプロファイル。SiGeを酸化した場合には上層部と界面近くではSiとGeの濃度が酸化膜中だけでなく基板中においても異なる。SiO<sub>2</sub>が界面で選択的に形成されるようになると基板中のGeはますます酸化されにくくなる。これは界面における実効的酸素圧力が低下しSiO<sub>2</sub>形成がますます促進されるという熱力学的な要請である。つまりSiGeの酸化では酸化とともに状況が変化することを逐一考慮せねばならない。

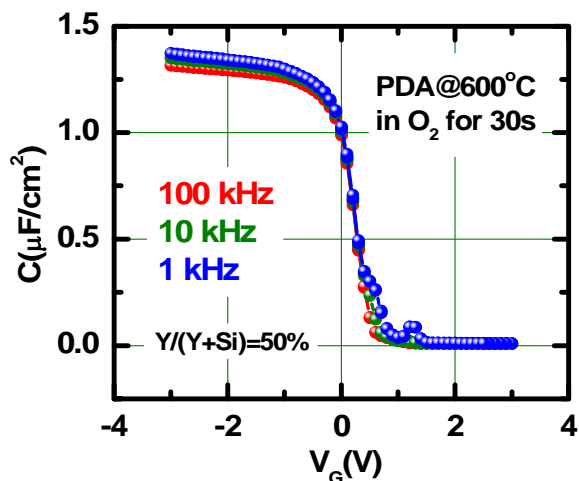


図5 SiGe上にYSiO<sub>x</sub>膜を堆積し、酸素アニールをしたあとのC-V特性。SiGe(本サンプルはGeが40%の高Ge濃度SiGe基板)基板上のC-V特性としては我々の知る限り、周波数分散を含めてベストな特性である。この特性は2015年に発表した結果であるが、本研究成果によって、高品質ゲートスタックを得るためのプロセスの妥当性が速度論的にも示された。C-T Chang and A. Toriumi, IEDM 21.5, (2015, Washington D.C., USA)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

T. Nishimura, X. Tang, C. Lu, T. Yajima, A. Toriumi, "Rigidity Enhancement of GeO<sub>2</sub> by Y-Doping for Reliable Ge Gate Stacks," IEEE J. Elec. Dev. Soc. 6, 1212-1217 (2018).  
<https://doi.org/10.1109/JEDS.2018.2875927>

査読有

A. Toriumi and T. Nishimura, "Germanium CMOS potential from material and process perspectives: Be more positive about germanium," Japanese Journal of Applied Physics 57, 010101(1-44) (2018).  
<http://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAP.57.010101>

査読有

X. Wang, T. Nishimura, T. Yajima, and A. Toriumi, "Thermal oxidation kinetics of germanium," Appl. Phys. Lett. 111, 052101(1-4) (2017).  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4997298>

査読有

W. Song, and A. Toriumi, "Study of SiGe oxidation kinetics for preferential SiO<sub>2</sub> formation under a low O<sub>2</sub> pressure condition," Journal of Applied Physics 122, 185301(1-7) (2017).  
<https://doi.org/10.1063/1.5009758>

査読有

X. Li, T. Yajima, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Thermodynamic understanding and analytical modeling of interfacial SiO<sub>2</sub> scavenging in HfO<sub>2</sub> gate stacks on Si, SiGe, and SiC," Appl. Phys. Lett. 110, 142903(1-5) (2017).  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4979711>

査読有

[国際学会発表](18件)(すべて査読有)

国内会議は多数。

X. Wang and A. Toriumi, "Why GeO<sub>2</sub> growth on Ge is suppressed and GeO<sub>2</sub>/Ge stack is much improved in high pressure O<sub>2</sub> oxidation?," IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM 2018), 11.5 (2018, San Francisco, USA).

A. Toriumi, "Opportunities and Challenges in Ge CMOS", keynote talk, ENGE 2018, (2018, Jeju, Korea).

A. Toriumi, "Recent achievements and remaining challenges in Ge-MOSFETs from interface engineering viewpoints," invited, ICSICT (2018, Qingdao, China).

X. Wang, T. Nishimura, T. Yajima, and A. Toriumi, "Thermal oxidation kinetics of Ge under high pressure O<sub>2</sub>," 50<sup>th</sup> SSDM B-5-04, (2018, Tokyo, Japan).

X. Li, Y. Noma, W. Song, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Impact of "struggle for oxygen" at oxidized interface on SiGe gate stacks." SSDM B-5-06, (2018, Tokyo, Japan).

S. Takemura, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Interface Reaction, Bulk Crystallization and Electrical Degradation of GeO<sub>2</sub> on Ge," IEEE Si Nanoelectronics Workshop (2018, Honolulu, USA).

T. Nishimura, X. Tang, C. Lu, T. Yajima, and A. Toriumi, "Network reinforcement of amorphous GeO<sub>2</sub> by Y doping for highly reliable Ge gate stacks," 20th Workshop on Dielectrics in Microelectronics (2018, Berlin, Germany).

A. Toriumi, "Recent Achievements and Challenges in Ge-MOSFETs," plenary talk, 1st Joint ISTD/ICSICT Conference, (2018, Potsdam, Germany).

Y. Noma, W. Song, T. Nishimura, T. Yajima, and A. Toriumi, "Anomalous Spectral Shape Evolution of Ge Raman Shift in Oxidation of SiGe," 2nd IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (2018, Kobe, Japan).

T. Nishimura, X. Tang, T. Yajima, and A. Toriumi, "Rigidity Enhancement of GeO<sub>2</sub> by Y Doping for Reliable Ge Gate Stacks," 2nd IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (2018, Kobe, Japan).

X. Wang, T. Nishimura, T. Yajima, A. Toriumi, "A new kinetic model for thermal oxidation of Ge," 49<sup>th</sup> SSDM, (2017, Sendai, Japan).

W. Song and A. Toriumi, "Impact of reaction kinetics at GeO<sub>2</sub>/Si for high performance SiGe gate stacks," 49<sup>th</sup> SSDM (2017, Sendai, Japan).

X. Tang and A. Toriumi, "Role of Y-doping into GeO<sub>2</sub> in Ge gate stack reliability," 49<sup>th</sup> SSDM (2017, Sendai, Japan).

A. Toriumi, "Materials fundamentals for germanium CMOS," keynote speech, 1<sup>st</sup> ISCGC (2017, Nanjing, China).

A. Toriumi, "Ge for CMOS applications, " invited, 20<sup>th</sup> INFOS (2017, Potsdam, Germany),

W. Song and A. Toriumi, "Oxygen-bond switching at GeO<sub>2</sub>/Si interface in UHV annealing," 47<sup>th</sup> IEEE SISC (2016, San Diego, USA).

A. Toriumi, "Materials and Process Controls for Scalable and Reliable Germanium Gate Stacks", invited, IEEE 13<sup>th</sup> ICSICT (2016, Hangzhou, China).

W. Song and A. Toriumi, "Experimental and Thermodynamic Investigation of SiGe Oxidation and GeO Desorption for Controlled SiGe Gate Stack Formation," 7<sup>th</sup> ICSI-VII/ISTDM (2016, Nagoya, Japan).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.adam.t.u-tokyo.ac.jp/publication.html>

## 6 . 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者 なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。