

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 30 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560390

研究課題名(和文)次世代高移動度チャンネル材料向け全窒化膜ゲートスタック技術の研究

研究課題名(英文)Study of all nitride gate stack with Metal and Insulator HfNx for high mobility channel

研究代表者

前田 辰郎 (Maeda, Tatsuro)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス研究部門・主任研究員

研究者番号：40357984

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：単一金属Hfターゲットを用いた反応性DCマグネトロンスパッタリング法にて、Ar/N₂流量比のみの変化で、金属性HfN(抵抗率349 $\mu\Omega\text{cm}$)/絶縁性HfNx($E_g=2.9\text{eV}$)/Ge-MIS構造を作製した。さらに、絶縁性HfNxは、比誘電率が20以上のHigh-k材料であり、Geと良好な界面(界面準位密度 $D_{it}=4\text{E}12\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$)を形成することを明らかにした。また、製作したGe-MIS構造は、酸素の混入が無く、500℃まで熱的に安定であることがわかった。その結果、窒素組成比の制御のみで、シンプルに、耐熱性の高い全窒化膜Ge-MIS構造を製作できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigate the material potential of HfNx films as a gate material as well as a metal gate for germanium metal-insulator-semiconductor (Ge-MIS) structure. We demonstrate the capabilities of reactive DC magnetron sputtering to control the electrical behavior of HfNx films from metal ($\sim 349\mu\Omega\text{cm}$) to insulator only by changing nitrogen flow rate. To investigate the electrical properties of all nitride Ge gate stacks, we fabricate Ge MIS structures straightforwardly by sequential deposition of insulator-HfNx and metal-HfNx on Ge substrate. It is found that insulating HfNx film shows a high-k value of 15-20 with the bandgap of 2.9 eV and the insulator-HfNx/Ge interface shows an excellent interface quality with low interface trap of $4\text{E}12\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$. We therefore address that insulating and metallic HfNx films have a high potential as gate insulator and metal in non-oxide Ge MIS structures.

研究分野：半導体

キーワード：高移動度チャンネル ゲルマニウム ゲートスタック 窒化物

1. 研究開始当初の背景

近年 Si の物理限界を超える次世代チャネル材料として、Si よりも高い移動度を示す Ge の研究が精力的に進められている。これまで Si が LSI の基幹材料として用いられてきたのは、電氣的に安定で耐熱性に優れた SiO₂/Si という極めてシンプルなゲートスタック構造の存在による所が大きい。一方、Ge では、Si のゲートスタックと同等の特性を得るのは非常に困難である。この原因の一つに、酸化雰囲気中での絶縁膜堆積時に形成される Ge 酸化膜があげられる。Ge 酸化膜は、SiO₂とは異なり熱的に不安定で、ゲートスタック形成後の熱工程中に、チャネルに対して様々な散乱要因を生み、最終的にトランジスタの動作特性を劣化させる。そこで我々は Ge-MIS 構造において、酸化膜を形成しない絶縁膜技術の探索を行ってきた。

これまで我々は、非酸化環境として、窒化環境の導入を検討し、Ge が活性窒素雰囲気中で直接窒化されること、窒化膜との界面準位密度は $D_{it} \sim 1.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ と良質であることを明らかにしてきた。これらの結果は、Ge-MIS 構造に対して、窒化膜形成技術が極めて有効な手段である事を示している。これまでゲート電極として TaN, TiN 等の窒化膜が導入されているのに対し、窒化膜のゲート絶縁膜としての研究は、ほとんど行われていない。

2. 研究の目的

今回我々は、窒化膜ゲート絶縁膜として HfN_x を選択した。Hf そのものは、代表的な high-k 材料である HfO₂ として、Si MOS 構造で、既に実用化されており、Si プロセスにおいて親和性が高い。その窒化膜である HfN_x は、組成比 1:1 の金属性 HfN と組成比 3:4 の絶縁性 Hf₃N₄ が知られており、窒素組成の増加に伴い金属性から絶縁性まで物性が変化するというユニークな電子物性を有する。つまり、同一材料の窒素組成制御によりゲート電極/絶縁膜構造を一括して形成できる可能性がある。しかしながら、絶縁性 HfN_x についてゲート絶縁膜としての研究例は存在せず、形成方法のみならず、バンドギャップ及び誘電率等、物性に不明な点が多い。本研究では、金属性と絶縁性を兼ね備えた HfN_x という窒化膜に着目し、“金属性 HfN/絶縁性 HfN_x/Ge-MIS 構造” というシンプルなゲートスタック構造の可能性を検証した。

3. 研究の方法

超高真空反応性 DC マグネトロンスパッタリング装置を用いて、金属から絶縁体に至る HfN_x の堆積条件の探索とその最適化を行った。成膜温度は室温とし、成膜にあたり変化させた条件は、Ar/N₂ 流量比のみである。成膜後、4 探針法、Ellipsometry、X 線、SEM、TEM/EDX、XRD、XPS 等の物理化学分析手法を用いて、HfN_x 膜の物性を評価した。さらに、得られた

金属 HfN および絶縁性 HfN_x 膜を使って、金属 HfN/絶縁性 HfN_x/Ge の MIS 構造を製作し、C-V 及び I-V 法による電気測定評価を行った。

4. 研究成果

(1) 金属性 HfN の成膜と評価

Fig.1 に成膜した HfN 膜の抵抗率と Ar/N₂ 流量比の関係を示す。Ar/N₂ 流量比 100/0 では抵抗率 80 μΩ・cm の金属 Hf が成膜された。XRD 測定より (data not shown here)、N₂ 流量を増加させると、Ar/N₂ 流量比 98/2 において組成比 1:1 の HfN が形成されることがわかった。さらに N₂ 流量を増加させると指数関数的に絶縁性が高まり、結晶性劣化とともに Ar/N₂=90/10 で 1 Ω・cm 以上になった。Ar/N₂ 流量比 98/2 において最も低抵抗な金属性 HfN 膜 (抵抗率 349 μΩ・cm) が得られることがわかった。Ar/N₂=90/10 を越えると 4 探針法では抵抗率が測定できなくなり、絶縁性 HfN_x が得られることがわかった。

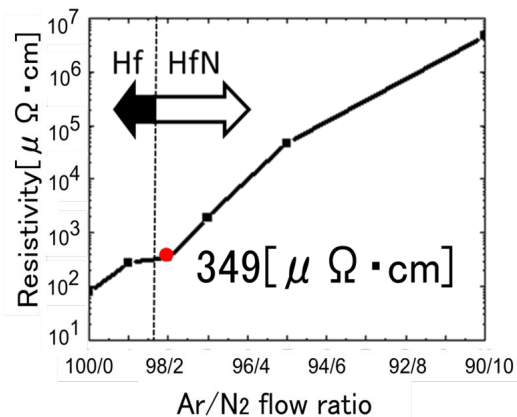


Fig.1 Influence of the N₂ flow ratio on the resistivity of metallic HfN films deposited on SiO₂(600nm)/Si substrate.

(2) 絶縁性 HfN_x の成膜と評価

XRD 測定により、Ar/N₂ 流量比 50/50 以降において Hf₃N₄ の形成が確認できた。AFM により表面を観察したところ、Ar/N₂ 流量比 50/50 は、RMS=0.2nm の極めて平坦な表面であることがわかった。さらに N₂ 流量を増加させたところ、表面が荒れたことから、Ar/N₂ 流量比 50/50 で形成された膜を絶縁膜として評価した。

まず、Ellipsometry によりバンドギャップを評価した。Fig.2 は、Ar/N₂ 流量比 50/50 で形成された HfN_x 膜の熱処理前後における吸光係数の測定結果である。熱処理は、PDA400 (Ar 中 10 分間) である。光学吸収端からバンドギャップ (E_g)=2.9eV が得られた。さらに、PDA400 の熱処理を施した後も、熱処理前と同様のバンドギャップを示した。このことから、Ar/N₂ 流量比 50/50 で形成された HfN_x 膜は、400 nm まで熱的に安定な絶縁膜であることがわかった。以上の結果から、Ar/N₂ 流量制御のみで、金属から絶縁体の HfN_x

膜が形成できることが明らかになった。

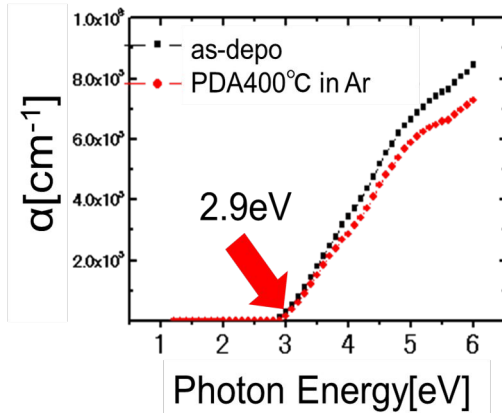


Fig.2 Absorption coefficient for HfN_x films ($\text{Ar}/\text{N}_2=50/50$, thickness 20nm) deposited on Ge.

(3) 金属性 HfN/絶縁性 HfN_x /Ge MIS 構造の作製

次に、Ge 基板上に、絶縁性 HfN_x (20nm)、金属性 HfN (30nm) の連続成膜を行い MIS 構造を製作した。Fig.3 は、金属性 HfN/絶縁性 HfN_x /Ge MIS 構造の断面 TEM 像である。各層において回折スポットの測定と EDX による重元素の定性分析を行った。TEM 像より、Ge 基板上に 4 種類の膜が層状に成膜されたことがわかった。EDX により検出された重元素は、表面から数えて第 1-3 層目において Hf のみ、第 4 層目において Ge のみであった。EDX の結果と各層の膜厚より、第 2 層目の膜が金属性 HfN 層、第 3 層目が絶縁性 HfN_x 層、第 4 層目は、スパッタプロセスで発生した活性窒素により形成された Ge 窒化膜界面層であるとわかった。第 1 層目は、金属 HfN の自然酸化膜と考えられる。各層の膜厚は均一であり、界面は明瞭かつ平坦に形成されていることが明らかになった。

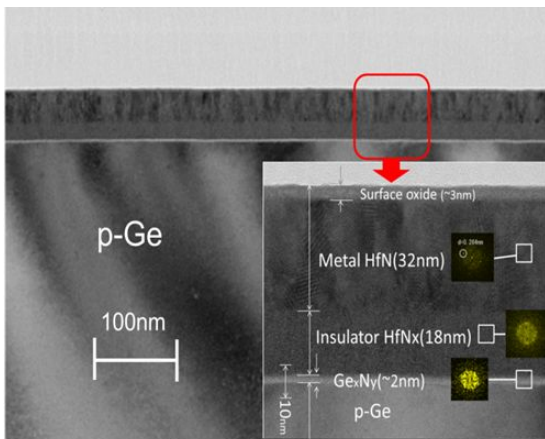


Fig.3 TEM images of the Metal-HfN/Insulator-Hf $_x$ /p-Ge MIS structure, $\times 205,000$, $\times 2,050,000$, respectively.

Fig.4 は、EELS スペクトルにより計測された窒素シグナル強度の深さ方向プロファイルである。金属性 HfN 層と絶縁性 HfN_x 層の窒素濃度を比較すると、層内でほぼ一定であり、TEM 像より観察される界面で大きく変化していることがわかる。各層における回折スポットからは、金属性 HfN 膜は多結晶であり、XRD での観察結果と一致する。また、絶縁性 HfN_x 層は非晶質相であり、EELS の結果と合わせると、金属性 HfN から絶縁性 HfN_x 膜において、窒素含有量の増加及び非晶質化が HfN_x の絶縁化に関わっていることが明らかになった。また、金属性 HfN 膜は、2nm 程度まで容易に酸化されるものの、それ以上は酸化せず、窒化膜を維持している事もわかる。

上記の結果から、超高真空反応性 DC マグネトロンスパッタリング装置による窒化雰囲気制御で、酸素の混入が無い、かつ良好な平坦な界面を持つ均一な金属 HfN、絶縁性 HfN_x が連続成膜できることが明らかになった。

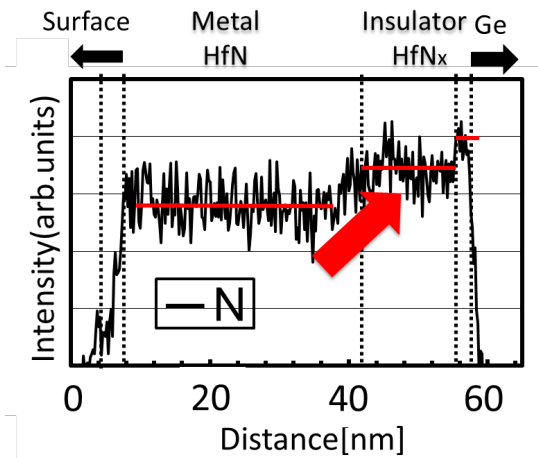


Fig.4 EELS line profile of the Nitrogen compositions of the Metal-HfN/Insulator-Hf $_x$ /p-Ge MIS structure.

(4) 金属性 HfN /絶縁性 HfN_x /Ge MIS 構造の電気特性

最後に、作製した MIS 構造の電気特性を評価した。リソグラフィー工程により電極パターンを形成し、BHF ($\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}=1:6$) を用いて金属 HfN をエッチングした。電極形成後、PMA 処理 (200-500、10 分、窒素中) を施した。Fig.5 に得られた C-V 特性を示す。PMA 温度を上昇させることで、C-V カーブの改善が見られ、PMA500 において最も良質な C-V カーブが得られた。蓄積から反転にいたる明瞭な C-V カーブが確認され、良好な界面特性を持つことがわかる。さらに、蓄積側の容量値より、今回製作した絶縁性 HfN_x 膜/ Ge_x 界面構造は、比誘電率が約 20 (CET=4.4nm) であることがわかった。

Fig.6に膜厚20nmの絶縁性HfN_x膜のゲートリーク電流特性を示す。PMA 温度を上げることにより、リーク電流が低下していることがわかる。500 で PMA を行ったサンプルにおいて、リーク電流値 $2.7 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ ($V_g = \pm 1\text{V}$) を確認した。C-V 測定の結果と合わせると、絶縁性 HfN_x 膜は、GeO₂ の熱分解温度を超える高い耐熱性を有することが明らかになった。

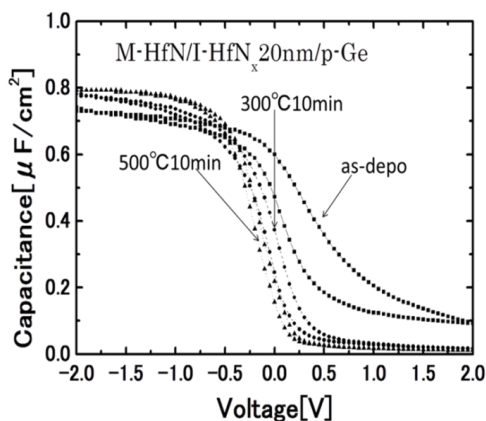


Fig.5 Bidirectional C-V curves of Metal HfN /Insulator HfN_x/p-Ge MIS structure with PMA from as-depo to 500. (1MHz) Insulating HfN_x films (Ar/N₂=50/50) shows ϵ of around 20.

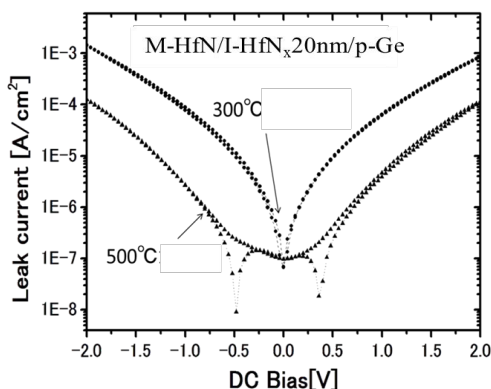


Fig.6 I_g - V_g characteristics of Metal HfN /Insulator HfN_x/p-Ge MIS structure with PMA 300 and 500. (Ar/N₂=50/50)

より正確に界面準位密度を評価するために、コンダクタンス法を用いて HfN_x/p-Ge 基板界面準位の評価を行った。Fig.7 はコンダクタンス法により算出された界面準位密度分布である。PMA 温度を上げることにより、界面状態が改善されており、500 で PMA 処理を行ったサンプルにおいて、最低界面準位密度 $D_{it} = 4 \times 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ を確認した。このことから絶縁性 HfN_x/p-Ge 界面は、GeO₂ の熱分解温度を超えても良好な界面状態を示しており、高い誘電率と耐熱性に優れたゲートスタック構造として有望であることがわかった。

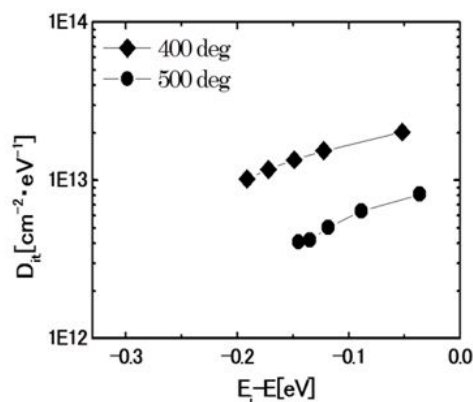


Fig.7 Energy distribution of D_{it} for HfN_x/p-Ge interface. The D_{it} values were extracted from Conductance method.

(5) 結論

単一金属 Hf ターゲットを用いた反応性 DC マグネトロンスパッタリング法にて、Ar/N₂ 流量比のみの変化で、金属性 HfN (抵抗率 $349 \mu \cdot \text{cm}$) / 絶縁性 HfN_x ($E_g = 2.9 \text{eV}$) / Ge-MIS 構造を作製した。さらに、絶縁性 HfN_x は、比誘電率が 20 以上の High-k 材料であり、Ge と良好な界面 (界面準位密度 $D_{it} = 4 \times 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$) を形成することを明らかにした。また、製作した Ge-MIS 構造は、酸素の混入が無く、500 まで熱的に安定であることがわかった。その結果、窒素組成比の制御のみで、シンプルに、耐熱性の高い全窒化膜 Ge-MIS 構造を作製できることがわかった。

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3件)

Ruben R. Lietena, Tatsuro Maeda, Jin Won Seo, Wipakorn Jevasuwan, Hiroyuki Hattori, Noriyuki Uchida, Shu Miura, Masatoshi Tanaka, Claudia Fleischmann, Andre Vantomme, Brett C. Johnson, Jean-Pierre Locquet, Solid phase epitaxy of GeSn alloys on silicon and integration in MOSFET devices, ECS Transactions, 査読の有, vol.64 (11), 2013, pp. 149 - 160

三浦 脩, 田中 正俊, 安田 哲二, 前田 辰郎, 金属性 HfN/絶縁性 HfN_x による全窒化膜 Ge ゲートスタックの研究, 第 19 回ゲートスタック研究会 (主催 応用物理学学会薄膜・表面物理分科会, シリコンテクノロジー分科会) 査読の有, vol.19, 2014, pp. 163 - 166

三浦 脩, 田中 正俊, 安田 哲二, 前

田 辰郎、窒素組成制御による 金属性 HfN/絶縁性 HfNx/Ge MIS 構造の研究、第 18 回ゲートスタック研究会（主催 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）査読の有 vol.18、2013、pp. 159 - 162

〔学会発表〕(計 5 件)

三浦 脩，田中 正俊，安田 哲二，前田 辰郎、金属性 HfN/絶縁性 HfNx による全窒化膜 Ge ゲートスタックの研究、第 19 回ゲートスタック研究会（主催 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）2014 年 1 月 24 日、ニューウェルシティー湯河原（静岡県）

三浦 脩，田中 正俊，安田 哲二，前田 辰郎、窒素組成制御による Ge 向け金属性 HfN/絶縁性 HfNx/半導体 MIS 構造の研究、第 74 回応用物理学会学術講演会、2013 年 9 月 17 日、同志社大学（京都府）

三浦 脩，田中 正俊，安田 哲二，前田 辰郎、Metal and Insulator HfNx films for Ge MIS structure by controlling nitrogen composition、European Materials Research Society, 2013 Spring Meeting、2013 年 5 月 29 日、Congress Center - Strasbourg, France

三浦 脩，田中 正俊，安田 哲二，前田 辰郎、窒素組成制御による 金属性 HfN/絶縁性 HfNx/Ge MIS 構造の研究、第 18 回ゲートスタック研究会（主催 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）2013 年 1 月 25 日、ニューウェルシティー湯河原（静岡県）

三浦 脩，田中 正俊，安田 哲二，前田 辰郎、窒素組成制御による高移動度チャンネル材料向け金属 HfN/絶縁性 HfNx/半導体 MIS 構造の研究、第 73 回応用物理学会学術講演会、2012 年 9 月 12 日、愛媛大学（愛媛県）

〔図書〕なし

〔産業財産権〕なし

〔その他〕なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 辰郎 (MAEDA, Tatsuro)
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス研究部門・主任研究員
研究者番号： 4 0 3 5 7 9 8 4

(2) 研究分担者

安田 哲二 (YASUDA, Tetsuji)
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス研究部門・研究部門長
研究者番号： 9 0 2 0 1 5 2

(3) 連携研究者

田中 正俊 (TANAKA, Masatoshi)
国立大学法人横浜国立大学・工学研究院・教授
研究者番号： 9 0 1 3 0 4 0 0