18p-P9-8

$HfO_2/TaGe_xO_y$ を用いた Ge-MIS 構造の熱処理による化学構造変化

Impact of Post-Metalization Annealing on Chemical Structures in Ge-MIS Capacitors with $HfO_2/TaGe_xO_y$ Dielectrics

[1] 広島大学 大学院先端物質科学研究科, [2] 名古屋大学 大学院工学研究科
°橋本 邦明[1], 大田 晃生[1], 村上 秀樹[1], 東 清一郎[1], 宮崎 誠一[2]
[1]Grad. School of AdSM, Hiroshima University, [2]Grad. School of Engineering, Nagoya University
°K. Hashimoto[1], A. Ohta[1], H. Murakami[1], S. Higashi[1] and S. Miyazaki[2]
E-mail: semicon@hiroshima-u.ac.jp

序＞これまでに、Ta-TTT (Tri(tert-butoxy) (tert-butylimido) tantalum)錯体の熱分解を利用した MOCVD により、Ge 基板の表面酸化を抑制して TaO_x 層の堆積が可能であることを報告した。さらに、TaO_x 層上に HfO_2 層を形成後、300ºC 熱処理によって、基板界面近傍に、Ge 原子が拡散した $TaGe_xO_y$ が形成することを明らかにした[1, 2]。また、励起 X 線のエネルギーが高く分析深度が~30nm と大きい硬 X 線光電子分光法(HArd X-ray Photo-Emission Spectroscopy : HAXPES)を用いた金属薄層/GeO_2/Ge 構造の化学結合状態評価において、Al 層堆積直後に GeO_2 が還元することを見出している[3]。従って、熱処理時に、高誘電率絶縁膜中に拡散した Ge が金属電極との反応が引き起こす可能性は高く、その制御が重要となる。そこで本研究では、HfO_2/ $TaGe_xO_y$ を用いた Ge-MIS 構造において、金属層形成後の熱処理が化学構造に与える影響を調べた。

実験＞p 型 Ge(100)基板(抵抗率:20Ω·cm)を化学溶液洗浄後、基板温度 400ºC で Ta-TTT の熱分解を利用した Layer-by-layer 法により低酸化 Ta 層(~2.0nm)を形成した。更に、真空一貫で TEMA-Hf 錯体と O_3 の交互供給による原子層堆積法を用いて HfO_2 層(~2.0nm)を基板温度 280ºC で堆積し、膜緻密化のために希釈 O_2 雰囲気中で 400ºC の熱処理を行った。HfO_2 上に、真空蒸着もしくは反応性スパッタにより Al および TiN 金属薄層(~18nm)を形成し、一部の試料は 300ºC 及び 400ºC で N_2 熱処理を施した。

結果及び考察＞ $HfO_2/TaGe_xO_y$/Ge(100)上に Al および TiN 層を形成した試料について、N_2 熱処理前後で HAXPES (hv=7939eV)により測定した $Ge2p_{3/2}$ スペクトルを、それぞれ Fig. 1(a)および(b)に示す。Al 層堆積直後では主として $TaGe_xO_y$ に相当する Ge-O 結合成分(~1220.5eV)が観測されるが、400°C 熱処理後ではその信号強度が顕著に減少する。これに加えて、Ge 基板成分の低結合エネルギー側に Ge-Al 結合成分が増大することから、基板側より放出された Ge 原子が、$HfO_2/TaGe_xO_y$ 積層を拡散し、Al 層と反応したことが示唆される。また、Ge 基板成分は Al 薄層形成直後に比べて熱処理を施すことで徐々に 0.4eV 程度低結合エネルギー側へシフトする。HAXPES 測定では、Al 薄層と Ge 基板を接地電位で行っていることを考慮すると、Ge に対する Al 層の実効仕事関数が価電子帯側へシフトした可能性が示唆される。これに対して、TiN/$HfO_2/TaGe_xO_y$/Ge 構造の $Ge\ 2p_{3/2}$ スペクトル（Fig.1 (b)）では、熱処理による酸化成分の減少や合金の形成など顕著な変化は認められず、上部電極との反応が進行していないことが分かる。

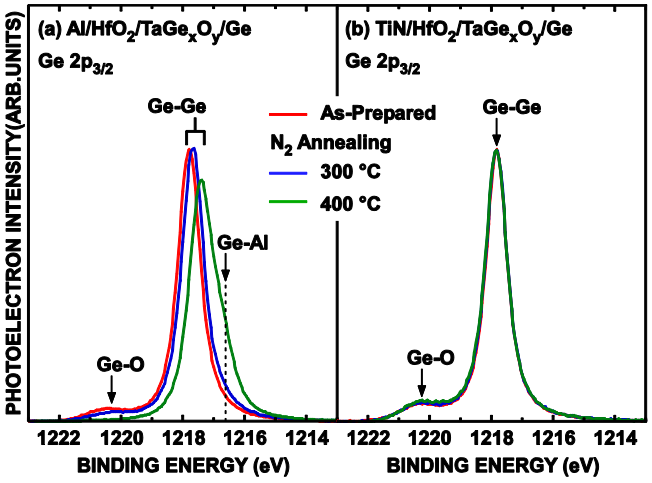

Fig. 1 Ge $2p_{3/2}$ spectra taken for (a) Al- and (b) TiN-gate MIS structures with $HfO_2/TaGe_xO_y$ stack dielectrics before and after annealing in N_2 ambience. In each spectrum, photoelectron take-off angle was set at 87º and the photoelectron intensity was normalized by the integrated area of Ge $2p_{3/2}$ signals.

謝辞＞本研究は、広島大学ナノデバイス・バイオ融合科学研究所の施設を用いて行われた。Ta-TTT 錯体は、東ソー(株)に提供して頂いた。HAXPES 測定は、SPring-8 にて一般課題（課題番号 2013A1696/BL47XU)の支援を受けた。

参考文献＞[1] 橋本 他、平成 24 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会、13a-F5-8. [2] K. Hashimoto, et al, IEICE Trans. Electron., Vol. E96-C, No. 5, pp. 674-679. [3] A. Ohta, et al., Jpn. J. Appl. Phys., **50** (2011) 10PE01.

© 2013 年　応用物理学会