

## 1. Introduction

次世代の高性能デバイスとして、高誘電率 (High- $\kappa$ ) 絶縁膜と高移動度 (High- $\mu$ ) チャンネル材料である Ge を用いた High- $\kappa$ /Ge 構造が注目されている。この構造の実現に向けて、界面に Ge の酸化物である GeO<sub>2</sub> を有する High- $\kappa$ /GeO<sub>2</sub>/Ge 構造が候補となっており、GeO<sub>2</sub>/Ge 構造については、金属層形成後アニール (Post Metallization Annealing : PMA) を行うことにより良好な電気特性が得られることが報告されている<sup>[1]</sup>。また、我々は Al を用いた PMA によって界面特性の劣化及び GeO<sub>2</sub> の水溶性・吸湿性<sup>[2][3]</sup>を改善できることを報告している<sup>[4][5]</sup>。本稿では、これまで Ge 基板との相性が悪いとされている Hf を用いた PMA による界面特性の改善及び GeO<sub>2</sub> 膜の水溶性の変化について調査を行った結果を報告する。

## 2. Experimental procedure

p-Ge(100)基板洗浄後、500°C熱酸化によって膜厚~20nm 程度の GeO<sub>2</sub>膜を作製した構造と、同じ条件で GeO<sub>2</sub>/Ge 構造作製後、Hf-PMA (Hf を~1nm 堆積後 N<sub>2</sub> 雰囲気中で 300°C熱処理 10 分)を行った構造について、Al 電極蒸着後、C-V 測定を用いて界面特性の評価を行った。

また、以下の①,②の構造を作製し、それぞれの構造について、純水リンスを行った際の GeO<sub>2</sub> 膜厚の変化を XPS 測定により観察して比較した。

- ① p-Ge(100)基板洗浄後、500°C熱酸化によって膜厚~6nm 程度の GeO<sub>2</sub>膜作製
- ② GeO<sub>2</sub>/Ge 構造作製後、PMA (Hf を~1nm 堆積後 N<sub>2</sub> 雰囲気中で 300°C熱処理 10 分)を実施

## 3. Result and Discussion

500°C熱酸化による GeO<sub>2</sub>/Ge 構造と、500°C熱酸化後に Hf-PMA を行った構造での C-V 特性の測定結果を Fig.1 に示す。まず(a)の図においてそれぞれのグラフを比較すると、PMA を行った構造では、500°C熱酸化において観察されるヒステリシスの改善が確認できる。また、(b)のグラフは PMA による GeO<sub>2</sub>/Ge 界面の改善効果を詳しく見るために、周波数を変化させて測定を行った結果を示している。グラフから周波数の変化による分散の様子はほぼ見えず、良質な界面が得られていることが確認できる。

次に PMA の GeO<sub>2</sub> 膜の水溶性への効果を検証すべく、上記実験方法の①と②の構造について純水リンスを 0,15[sec]行った場合の XPS 測定の結果を Fig.2 に示す。まず①と②の構造で純水リンスを行わない場合 (図の赤いグラフ) を比較すると、PMA を行った場合は、GeO<sub>2</sub> を示す Ge<sup>4+</sup>ピークが低エネルギー側へとシフトしていることが確認できる。従って、PMA により GeO<sub>2</sub> 膜に構造変化が起こり、Hf-O-Ge のようなジャーマナイト層が生成されていると考えられる。次に①と②の構造での純水リンスを行った際の変化 (図の赤いグラフから青いグラフへの変化) を比較すると、PMA を行っていない構造では純水リンスにより GeO<sub>2</sub> 膜は水に全て溶解してしまうが、PMA を行った構造では、膜はほとんど溶けないことが確認できる。以上の結果より、Hf を用いた PMA によって、膜の耐水性が向上することが確か

められた。また、初期膜厚 3nm の GeO<sub>2</sub> 膜 (PMA を行った膜と行っていない膜) に対する純水リンスによる実際の etching rate を定量的に示したものを Fig.3 に示す。グラフから、PMA を行った構造では 3min~20min の長時間の純水リンスに対しても膜はほぼ溶けることがなく、PMA による GeO<sub>2</sub> 膜の水溶性への効果は高いことが確認できる。以上から Hf-PMA は界面特性の改善及び GeO<sub>2</sub> 絶縁膜の水溶性を変化することが可能であり、良質な GeO<sub>2</sub>/Ge 構造の作製に有効的であることが分かった。

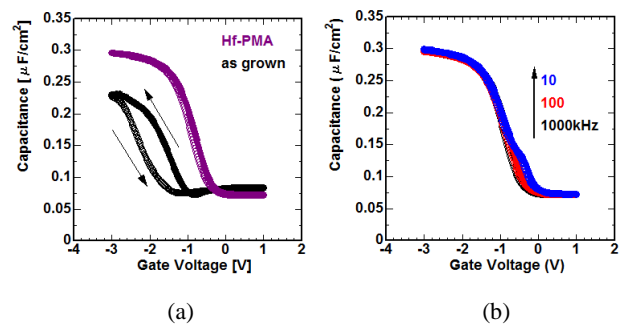


Fig.1 C-V characteristics of (a)GeO<sub>2</sub>(~20nm)/Ge without PMA and Hf(~1nm)/GeO<sub>2</sub>(~20nm)/Ge with PMA at 1000kHz and (b)Hf(~1nm)/GeO<sub>2</sub>(~20nm)/Ge with PMA at 10~1000kHz

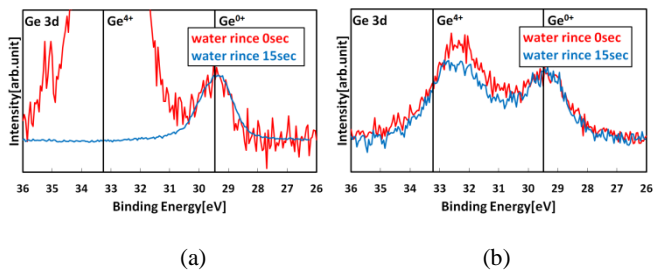


Fig.2 XPS Ge 3d spectra of (a)GeO<sub>2</sub>(~6nm)/Ge without PMA and (b)Hf(~1nm)/GeO<sub>2</sub>(~6nm)/Ge with PMA before and after pure water rinse

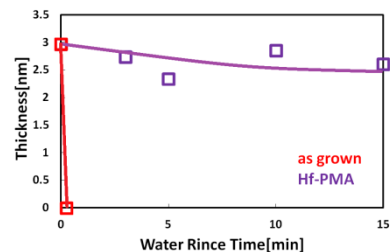


Fig.3 Thickness of GeO<sub>2</sub> and Hf-GeO<sub>2</sub> as a function of etching time in pure water

## 4. References

- [1]K. Kita et al., Jpn. J. Appl. Phys. 47, 2349(2008)
- [2]K. Prabhakaran et al., Surface Science. 325, 263-271(1995)
- [3]Y. Oniki et al., J. Appl. Phys. 107, 124113(2010)
- [4]山口まりな 第 60 回応用物理学会春季学術講演会,28p-G2-5(2013)
- [5]山口まりな 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会,17p-B5-16(2013)