

スパッタ MoS₂ 膜の HfO₂ 膜越し硫化における表面残留硫黄除去

Removal of Residual Sulfur Deposited during Sulfurization Process

of Sputtered-MoS₂ Film through HfO₂ Film

東京工業大学, °谷川晴紀, 松浦賢太郎, 濱田昌也, 坂本拓朗,

宗田伊理也, 星井拓也, 角嶋邦之, 筒井一生, 若林整

Tokyo Institute of Technology, °H. Tanigawa, K. Matsuura, M. Hamada, T. Sakamoto,

I. Muneta, T. Hoshii, K. Kakushima, K. Tsutsui and H. Wakabayashi

E-mail: tanigawa.h.ab@m.titech.ac.jp

【背景】 MoS₂ 膜はバンドギャップを持ち、薄膜領域でも比較的高い移動度を示すことから[1]、MISFET チャネルなどへの応用が期待されている。クリーンかつ大面積に成膜できるスパッタリング法による MoS₂ 膜は硫黄欠陥を有するが、硫黄雰囲気でのポストアニールにより結晶性を改善できる[2,3]。しかし、MoS₂ 膜表面の酸化や汚染が懸念され、保護膜の形成が必要である。また、絶縁膜を通した硫化アニールでも、MoS₂ 膜を硫化できることがわかっている[4]。ここで、High-k 絶縁膜越しの硫化アニール後、試料の表面に硫黄が残留することが容易に推測され、Metal/High-k/MoS₂ 構造におけるデバイス諸特性に影響することが懸念される。そこで本研究では、MoS₂ MISFET や CMOS 技術で広く用いられる HfO₂ 膜[1,5]を通した硫化アニールを実施し、試料の表面に堆積した硫黄の除去を試みた。

【方法】 MoS₂ 膜はスパッタリング法で SiO₂/Si 基板上に 3 nm 堆積した。ALD-HfO₂ 膜は *ex-situ* で 10 nm 堆積した。MoS₂ 膜の HfO₂ 膜越し硫化アニールは、硫黄粉末を昇華させ、500°C で 40 分間実施した。ここで、試料表面が酸化膜であるため、硫黄の酸化により除去することが可能である。そこで、反応活性かつ酸素プラズマと比べてダメージの少ない酸素ラジカル(O*)をリモートプラズマ装置で生成し、酸素ラジカルの拡散を 1 分間行い、流水洗浄を 5 分間行った。

【結果】 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 分析の取出角を調整し、試料表面から深さ約 2 nm の元素分析を行った。Fig. 1 に S 2p ピーク近傍の XPS スペクトルを示す。硫化アニール後、深さ約 2 nm には硫黄(S(0))と硫黄酸化物(SO_x)が 6.4 at.% 存在していることを確認した。酸素ラジカル処理後は硫黄が 0.7 at.% に減少し、S(0)が除去され、SO_xは微量に残留していることを確認した。硫黄 S(0)は水に溶けにくい、SO_xは水溶性であるため、ラジカル酸化後の大気曝露時または流水洗浄時に硫黄を除去できたものと考えられる。また、酸素ラジカル処理が HfO₂ 膜の組成に影響しないことを確認した。酸素ラジカル処理後の 0.7 at.% の残留硫

黄は、Fig. 1 に示すような連続膜ではなく、試料の表面に疎に点在しているものと考えられる。微量の残留 SO_x の除去は、ラジカル酸化時間や流水洗浄時間を増やすことで改善が期待される。

【結論】 スパッタ MoS₂ 膜を ALD-HfO₂ 膜越しに硫化アニールし、硫黄の残留堆積物をラジカル酸化により 6.4 at.% から 0.7 at.% に減少することに成功した。これにより、Metal/HfO₂/MoS₂ 構造の電気特性の向上が見込まれる。

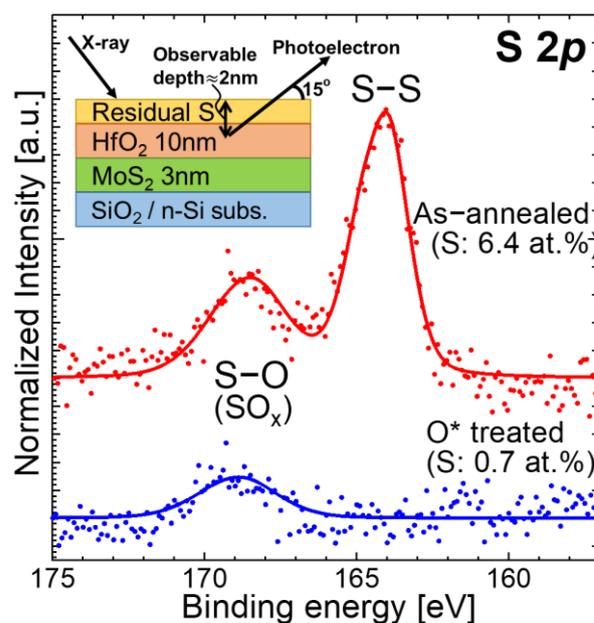


Fig. 1: Sulfur 2p XPS spectra of sulfurized-samples before and after oxygen radical treatment. Plots and solid lines denote measured data and fitted peaks, respectively.

【謝辞】 本研究の一部は JST の CREST と COI、及び JSPS 科研費(26105014)の助成を受けたものである。

【参考文献】

- [1] B. Radisavljevic, *et al.*, Nat. Nanotech. 6, 147, (2011).
- [2] T. Ohashi, *et al.*, JJAP, 54, 04DN08, (2015).
- [3] K. Matsuura, *et al.*, JEM, 47, 7, (2018).
- [4] 濱田, 外, 第 65 回春季応物, 20a-C202-7, (2018).
- [5] K. Mistry, *et al.*, IEDM, 10.2, (2007).