

SiGe の熱酸化によって界面に形成される Ge 層の析出機構

Mechanism of Ge precipitation at oxide/SiGe interface after thermal oxidation

東大院工、[○]野間 勇祐、宋 宇振、西村 知紀、矢嶋 赳彬、鳥海 明

Univ. Tokyo, [○]Yusuke Noma, Woojin Song, Tomonori Nishimura, Takeaki Yajima, Akira Toriumi

E-mail: noma@adam.t.u-tokyo.ac.jp

【研究背景】高濃度の Ge を含む SiGe は、近年高移動度 p-チャネルトランジスタとして注目されている[1]。しかしそのゲートスタック形成は二種類の酸化過程が絡むために制御が難しい。実際に熱酸化に伴って Ge が界面に析出あるいは SiGe 中に拡散することが分かっており[2]、界面劣化の起源になっていることが懸念される。しかしどのような形態あるいは過程で Ge が析出するのか正確に理解されていない。そこで本研究では、一気圧 O₂ 下における SiGe 熱酸化時に界面に形成される Ge 濃縮層の析出過程を明らかにすることを試みた。

【実験方法】試料作製には 150-nm Si_{0.55}Ge_{0.45}/240-nm Ge 濃度勾配層/(100)Si の構造を持つ基板を使用した。この基板に対し酸素雰囲気下で 750°C, 5 min の熱酸化を行った。(酸化膜厚~10 nm)そのサンプルに対して希釈 HF(5%)溶液に 3 分間浸漬を行い酸化膜の剥離を行ったサンプル、更に酸化膜剥離後に H₂O₂(1%)溶液に 3 分間浸漬し酸化物/SiGe 界面に析出した Ge の剥離を行ったサンプルを作製した。それぞれのサンプルに対し、室温下で XPS, および Raman 分光測定を行った。Raman 分光測定では、波長 325 nm でスポット径 2 μm の HeCd レーザーを用いて面内マッピング測定を行った。測定範囲は 8 μm 四方、2 μm のステップで計 25 点行った。HeCd レーザーの侵入長は用いた SiGe 基板に対して約 10 nm である。Raman 分光測定では、入射光の反射を抑え Raman 散乱光を増強する目的で Y₂O₃ 35 nm をサンプル表面にスパッタリング法にて堆積している。

【実験結果と考察】Fig. 1 には SiGe 界面において酸化による Ge の濃縮が起きていることを XPS で評価した結果を示す。酸化後の Ge3d ピーク強度が大きく増加していることが分かる。また酸化後の Ge3d ピークは、SiGe から bulk Ge のピーク位置に近づいたことから表面に Ge-rich 層が析出したことを示す。Fig. 2 は 300 cm⁻¹ 周辺の Raman スペクトルを示す。熱酸化前では 287 cm⁻¹ 付近に SiGe の Ge-Ge 結合由来のピークが見られ、熱酸化後には 305 cm⁻¹ 付近に新たなピークが観測された。この 305 cm⁻¹ 付近のピークは H₂O₂ 浸漬後に消失し酸化前のピーク形状に戻った。したがって熱酸化後に生じたピークは、Si の優先酸化の過程で酸化物/SiGe 界面に析出した Ge 由来であると考えられる。Fig. 3 には面内マッピング測定により得られた各スペクトルのピーク位置を Voigt 関数のフィッティングから求め、ヒストグラムで示した。析出した Ge の Raman ピーク位置は bulk Ge のピークよりも高波数側に位置していることから、析出した Ge には圧縮ひずみがかかっていることを示す。このことは析出した Ge が SiGe 基板上にエピタキシャルに形成されていることを示す。これらから、SiGe の Si 優先酸化による Ge の析出過程では、一旦 GeO₂ が形成されてからそれが還元されて析出するというよりも Si が酸化された後の基板側 Si サイトにエピタキシャル成長する形で Ge が析出していることが予想される。

【結論】SiGe 酸化の過程では Si の優先酸化が起きていることが知られているが、Ge は酸化されずに基板と結合を保ちながら基板表面にエピタキシャル層を作る形で Ge 濃縮層を形成することが示唆された。このことは SiGe ゲートスタック特性という観点からは、今回の事実は厚い酸化膜を熱酸化で形成すると界面特性を劣化させると示唆している。

【参考文献】[1] P. Hashemi *et al.*, *VLSI Tech. Dig.*, p. 18 (2014). [2] W. Song *et al.*, *J. Appl. Phys.* **122**, 185301 (2017). 本研究は科研費（基盤研究 A）の助成によって行われた。

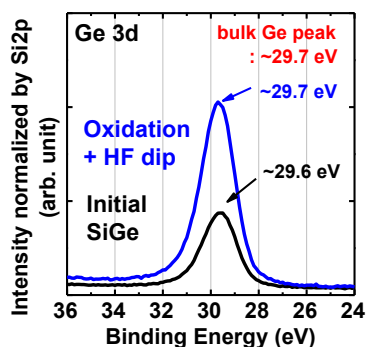


Fig. 1 Ge 3d spectra of SiGe oxidation by XPS measurement before and after oxidation. After oxidation, Ge3d peak approached bulk Ge peak position.

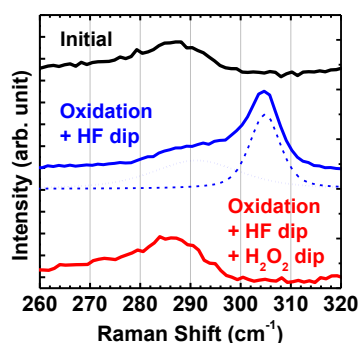


Fig. 2 Ge peak of SiGe Raman spectra after thermal oxidation and HF treating (blue). Red one is treated by HF and H₂O₂. Dashed lines are voigt function.

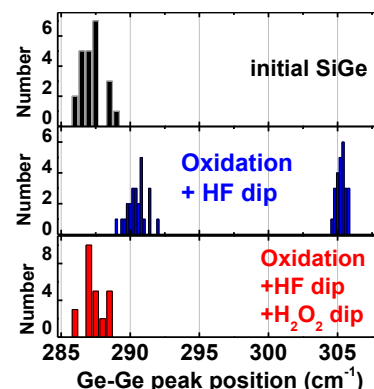


Fig. 3 Histogram of Ge-Ge peak positions of SiGe Raman. Each color correspond to the Ge-Ge peak of SiGe Raman spectra in Fig. 2.