Germanium の高圧酸素熱酸化機構と形成された GeO_2 膜の性質

Oxidation mechanism and film properties of GeO_2 oxidized in high-pressure O_2

東大院工 [1]、王　旭、西村　知紀、°鳥海　明
Univ. of Tokyo,　X. Wang, T. Nishimura, and °A. Toriumi
E-mail: toriumi@material.t.u-tokyo.ac.jp

【背景】

良好な Ge ゲートスタック形成に向けていかに良好な GeO_2 を形成するかは強く求められている．我々は以前から高圧酸素による酸化が有効であることを実験的に示してきた．これは熱力学的に不安定な GeO 脱離を抑えるために高圧酸素下で GeO 蒸気圧を下げるという観点から議論してきた．このことを考慮することによって実際に低界面準位の GeO_2/Ge 界面の形成，さらにおよそ 2,000 cm^2/Vsec という高い電子移動度を実現してきた．一方，高圧酸素下で酸化を行うと酸化速度が著しく減少するということが観測された．これによってスケーラビリティも確保できた[1]．しかし，酸素が十分にある雰囲気下でなぜ酸化レートが落ちるのかに関しては理解が進んでいない．また高圧酸素雰囲気下で形成された GeO_2 は質的に大気圧酸化と同じなのかどうかも不明である．

本報告では Ge の酸化機構を探る中で，高圧下での酸化が酸化にどのような進行し，形成された熱酸化膜にどのような影響を与えるかを実験的に検討し，またその意味について議論する．

【実験方法】

酸化機構の検討に関しては酸素 isotope である $^{18}O_2$ を用いた marker tracing 実験を行った．圧力を 1 気圧から 40 気圧までの $^{18}O_2$ を用意して，$^{16}O_2$ で事前に酸化を行った GeO_2/Ge を電気炉中で $^{8}O_2$ を用いて再酸化を行った．それによって二段目に行う $^{18}O_2$ の酸化で導入された ^{18}O が GeO_2 中でどのようなプロファイルを持つかは酸素の拡散を調べたることができる．さらに酸素圧を変化させて作製した GeO_2 は大気圧酸化によって形成された場合に比べてどのように質的に異なるかは Ge のゲートスタック形成をデザインする上で重要である．そこで，そのように形成された GeO_2 の欠陥密度，さらにアモルファス性を特徴つける EXAFS 測定を行うことによって質的変化に関して調べた．

【結果および議論】

大気圧における酸素 isotope を用いた marker experiment に関してはすでに報告しており[2]，今回は高圧 $^{18}O_2$ 下で行った結果を Fig.1 に示す．圧力が高くなると ^{18}O が GeO_2 中に入りこみにくくなっていることがわかる.この結果は酸化機構と強く結びついており，酸化が単純に O_2 分子の拡散で進んでいないことを示しており，また酸化が GeO_2 と Ge の反応によって酸化が進んでいるという大気圧酸化で予測された結果と整合する．ここは Si の酸化と大きく異なる部分である．このような酸化によって形成された GeO_2 の質的な差は X 線反射率，ESR の結果の違いとして観測された．さらに興味深い結果が EXAFS の評価から得られた．つまり第一近接距離は変わらないが，第二近接距離に関しては高圧酸素酸化によって形成された GeO_2 の場合には強度がぐっと落ちることがわかった．つまり，高圧酸素酸化は界面，バルクともに良い方向に大きな影響を与えており、さらにはアモルファス性もあげていることが実験的にわかる．まさにここに高圧酸素下で形成された GeO_2/Ge ゲートスタックが極めて良好な結果を示す起源がると理解できる．本研究の一部は科研費基盤研究（A）のサポートを受けて行われた．

[1] A. Toriumi and T. Nishimura, JJAP57, 010101 (2018). [2] X. Wang et al., APL 111, 052101 (2017).

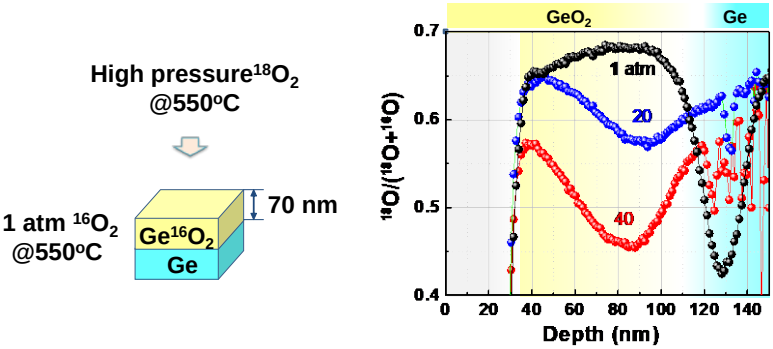

Figure 1　^{18}O profile in $Ge^{16}O_2$ oxidized in high-pressure O_2. With an increase in O_2 pressure, ^{18}O concentration in the depth profile is decreased. This result can explain anomalous O_2 pressure dependence of Ge oxidation.

© 2019年 応用物理学会