

硬 X 線光電子分光法による 金属電極/GeO₂ 絶縁膜界面反応の解析

Investigation of interface reaction between metal electrode and GeO₂ dielectric using hard x-ray photoelectron spectroscopy

小川 慎吾^a, 安居 麻美^a, 藤田 学^a, 宮田 洋明^a, 山元 隆志^{a,b}, 秀島 伊織^b, 朽木 克博^b,
細井 卓治^b, 志村 考功^b, 渡部 平司^b

Shingo Ogawa^a, Asami Yasui^a, Manabu Fujita^a, Hiroaki Miyata^a, Takashi Yamamoto^{a,b},
Iori Hideshima^b, Katsuhiko Kutsuki^b, Takuji Hosoi^b, Takayoshi Shimura^b, Heiji Watanabe^b

株式会社東レリサーチセンター^a, 大阪大学^b
Toray Research Center Inc.^a, Osaka University^b

実験室系の X 線光電子分光(XPS)よりも検出深さが深い硬 X 線光電子分光(HAXPES)により、10 nm の金属膜成膜後のゲートスタック試料(Au or Al/GeO₂/Ge-sub.など)について、金属膜越しに非破壊で電極と絶縁膜界面の元素の化学状態を調べた。電極に Au を用いた場合は、Au/GeO₂ 界面で反応は生じないが、電極に Al を用いると、Al/GeO₂ 界面で還元反応が生じ、Ge-Al 結合の形成が確認された。Al 電極形成前に、GeO₂ 膜上に極薄の Al₂O₃ 層を挿入すると、界面反応が顕著に抑制されることがわかった。電極界面での還元反応は、GeO₂ 絶縁膜の電気特性劣化ならびに実効仕事関数変調の要因となるため、Ge-MOS デバイスにおいては適切な電極材料選択や界面反応抑制技術が重要であると結論できる。

キーワード： Ge、GeO₂、interface、硬 X 線光電子分光、HAXPES

背景と研究目的：

ゲルマニウム(Ge)はシリコン(Si)に比べ、ホール、電子ともにキャリア移動度が高いため、次世代 MOSFET のチャネル材料として期待が高まっている。近年、各機関において Ge-MOS デバイスの実現に向けた取り組みが進められており、一部良好なデータも報告されている[1-4]。しかしながら、現時点で Ge-MOS として予測される理想的な電気特性は達成されておらず、かつ統一的な現象の理解もなされていない。Ge-MOS デバイスの実現には、チャネル上に電気特性に優れた高品質なゲート絶縁膜を形成することが必要であると考えられ、そのためには、ゲート絶縁膜の上下界面の反応を制御することが絶縁層の電気膜厚や電極の実効仕事関数制御の観点からも重要である。本研究では、実験室系の XPS に比べて検出深さが深い硬 X 線光電子分光法(検出深さ数十 nm)を用いて、Ge-MOS デバイスの界面設計の基本となる GeO₂ 絶縁膜と金属電極との界面反応を評価した。金属電極を形成することで、MOS 構造の試料を非破壊で評価でき、かつ光電子分光の測定上の問題である絶縁膜の表面側の正帯電(チャージアップ)を抑制することができる。金属電極形成後の試料でも光電子分光分析が可能であることが HAXPES の優位性となる。

実験：

p 型 Ge(100)基板に HF および超純水によるサイクリック洗浄を行った後、ドライ O₂ 雰囲気下で 550°C、4 時間の熱酸化を行うことで約 20 nm 厚の GeO₂ 絶縁膜を形成した。その後、一部の試料について、1 nm の極薄 Al₂O₃ 層堆積[3]を施した。これらの試料について、ゲート電極として Au または Al をそれぞれ真空蒸着により室温で約 10 nm 堆積した。作製した MOS 構造試料に対し、SPring-8, BL47XU にて硬 X 線光電子分光($h\nu=7.9$ keV)を適用した。光電子検出角度は 88° (試料法線方向 [検出角度が最も深い] を 90° とする)に設定した。また、試料は Ge 基板、金属電極ともアース接続して測定を行った。

結果および考察：

Au/GeO₂ および Al/GeO₂ スタック構造の Ge2p_{3/2} スペクトルを Fig.1 に示す。両試料とも、GeO₂ 絶縁膜に由来する成分(1221 eV 付近)および Ge 基板に由来する成分(1218 eV 付近)が認められた。また、Al/GeO₂ スタック構造には、Ge 基板ピークの低結合エネルギー側(1217 eV 付近)に Ge-Al 結合に帰属する成分が認められた。Ge-Al 結合は Al 電極と GeO₂ 膜の界面反応により生じたと推定される。これらのことから、Au/GeO₂ 界面では顕著な電極/GeO₂ 界面反応は生じないが、Al/GeO₂ 界面では界面反応が生じ、GeO₂ が還元し Ge-Al 結合が形成されたと考えられる。このような界面反応を抑制するため、Al/GeO₂ 界面に極薄 Al₂O₃ 層を挿入する効果の検証を行った(Fig.2)。Fig.2 の結果より、極薄 Al₂O₃ 層を挿入すると、Ge-Al 結合は形成されず、Al/GeO₂ スタック構造に比べて界面反応が顕著に抑制されることがわかった。このことから、Al/GeO₂ 界面において、Ge-O 結合は Al に対し脆弱であるが、Al₂O₃/GeO₂ のように GeO₂ 膜上に、酸素リッチな界面を形成しておけば、Al 電極を形成しても、GeO₂ の還元が生じないことが示唆された (得られた結果の解釈を Fig. 3 に示す)。電極界面での還元反応は、GeO₂ 絶縁膜の電気特性劣化ならびに実効仕事関数変調の要因となるため、Ge-MOS デバイスにおいては適切な電極材料選択や界面反応抑制技術が重要であると結論できる。

参考文献：

- [1] H. Matsubara *et al.*, Appl. Phys. Lett., **93**, 032104(2008).
- [2] C. H. Lee *et al.*, Appl. Phys. Exp., **2**, 071404(2009).
- [3] T. Hosoi *et al.*, Appl. Phys. Lett., **94**, 202112 (2009).
- [4] K. Kutsuki *et al.*, Appl. Phys. Lett., **95**, 022102 (2009).

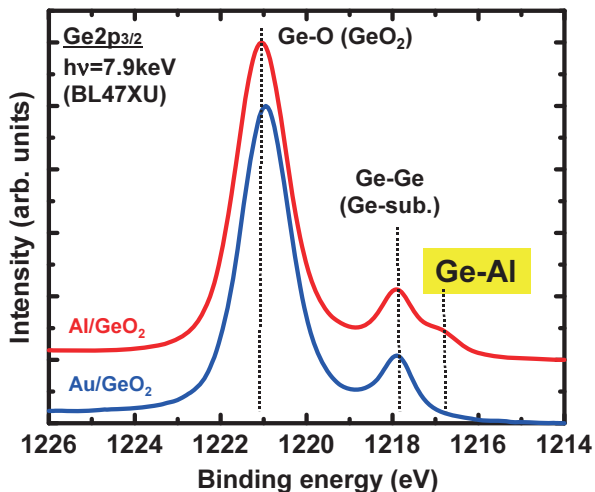


Fig.1 Ge2p_{3/2} spectra taken from Au/GeO₂ and Al/GeO₂ stacks. Take-off angle of photoelectrons are 88 °. Ge-Al bond is formed by only deposition of Al electrode.

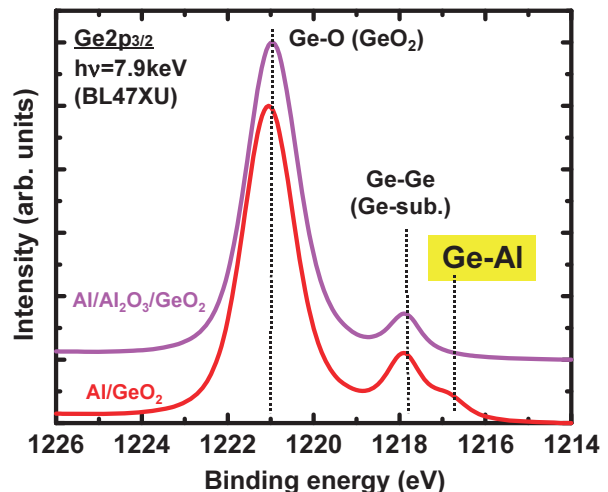


Fig.2 Ge2p_{3/2} spectra taken from Al/GeO₂ and Al/Al₂O₃/GeO₂ stacks. Take-off angle of photoelectrons are 88 °. Ge-Al bond formation is suppressed by thin Al₂O₃ insertion between Al and GeO₂.

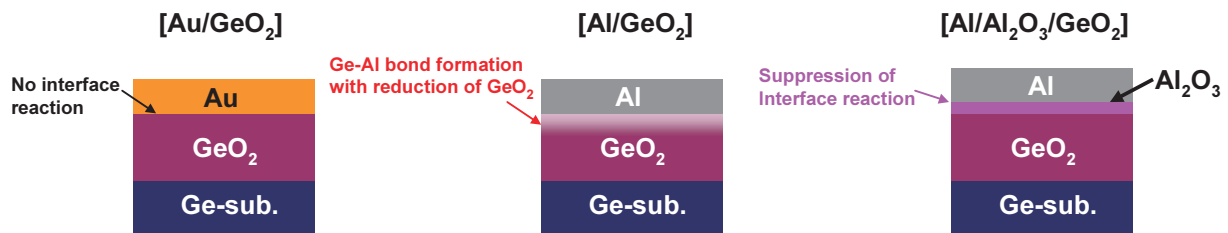


Fig.3 Schematic illustration of several process issues for gate stacks fabrication.