

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲	第 11059 号
------	-----	-----------

氏 名 柴山 茂久

### 論 文 題 目

ゲート絶縁膜/Ge界面の反応機構の解明と電子物性の制御に関する研究

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	財満 鎮明
委員	名古屋大学	准教授	中塚 理
委員	名古屋大学	教授	浅野 秀文
委員	名古屋大学	教授	白石 賢二

## 論文審査の結果の要旨

柴山茂久君提出の論文「ゲート絶縁膜/Ge 界面の反応機構の解明と電子物性の制御に関する研究」は、低界面準位密度を有するゲート絶縁膜/Ge 界面形成に向けて、熱力学・反応速度論的見地から、ゲート絶縁膜/Ge 界面における反応の解明、および高品質な Ge ゲートスタック構造を形成するためのプロセス技術の構築に関する研究をまとめたものであり、全 6 章より構成される。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的について述べている。

第 2 章では、本研究で用いたゲート絶縁膜の形成手法をはじめとする試料作製技術について記述している。また、Ge 酸化物量の定量評価方法や界面準位密度のエネルギー深さ分布の分析方法について、詳しく説明している。

第 3 章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$  構造に対するポスト熱酸化による反応機構および電気的特性に与える影響を、X 線光電子分光法を中心とした様々な分析手法を用いて詳細に調べている。その結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$  構造へのポスト熱酸化プロセスが適用された際に、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$  界面における  $\text{AlGeO}$  形成と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面における  $\text{GeO}_2$  形成という 2 つの異なる Ge 酸化物形成機構が存在することを明らかにしている。界面反応の詳細として、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$  界面への酸素供給によって生じる Ge 基板からの Ge 原子放出により、 $\text{AlGeO}$  が形成されること、および Ge 酸化膜/Ge 界面において生じる Ge-O 結合の熱分解反応によって生じる Ge 原子が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面まで拡散した後に再酸化されること、を導き出している。さらに、熱酸化時間および熱酸化温度の増大にともなう、ある安定組成の  $\text{AlGeO}$  膜の形成を明らかにしており、これは  $\text{GeO}_2$  よりも熱力学的に安定な  $\text{AlGeO}$  相が形成されることを示している。また、コンダクタンス法を用いて界面準位密度を詳細に評価し、 $\text{AlGeO}$  の形成にともなってミッドギャップ付近の界面準位が低減するものの、安定組成の  $\text{AlGeO}$  が形成される領域では界面準位が低減しないことを明らかにした。

第 4 章では、酸化プロセス後のゲート絶縁膜/Ge 界面に存在する界面準位密度について、これまでの実験結果および他の報告値を反応速度論的見地から整理し、包括的な理解を試みている。その結果、ミッドギャップ付近の界面準位密度の Ge 酸化速度との強い相関を明らかにしている。さらに、これらの物理的関係を理解するために、反応速度論的見地から独自にモデルを考案している。本論文で提案するモデルでは、酸化プロセス時間で変化する欠陥分布と、Ge 酸化によるゲート絶縁膜/Ge 界面位置の移動を考慮しており、そのモデルを用いれば実験結果を再現できることを示した。このことから、低界面準位密度を実現する Ge ゲートスタック構造の構築に向けて、欠陥形成速度を抑制した高速酸化プロセスが重要であり、特に 0.1 nm/s 以上の高速酸化が必要であると結論付けている。

第 5 章では、新たな  $\text{GeO}_2$  膜の形成プロセス構築を目指して、テトラエトキシゲルマニウム (TEOG) を用いたパルス有機金属化学気相堆積 (パルス MOCVD) 法により、 $\text{GeO}_2$  膜の成長を行っている。その結果、従来の熱酸化法で作製した  $\text{GeO}_2$  膜 (熱酸化  $\text{GeO}_2$ ) と比較して、パルス MOCVD 法を用いて作製した  $\text{GeO}_2$  膜 (堆積  $\text{GeO}_2$ ) は水に対して高いエッチング耐性を有しており、化学的に安定であることを明らかにしている。この理由について、 $\text{GeO}_2$  膜表面の結晶構造を精緻に調べ、熱酸化  $\text{GeO}_2$  はアモルファス構造であるのに対して、堆積  $\text{GeO}_2$  膜は多結晶化するためであることを見出している。本成果は、加水分解反応を用いた堆積  $\text{GeO}_2$  膜が、熱酸化  $\text{GeO}_2$  膜と比して化学的に安定であり、優れた界面特性を有することを初めて示した、デバイス応用の観点から極めて重要な知見である。

第 6 章は、本研究の総括であり、各章のまとめ、および今後の課題について述べている。本研究は、高品質な Ge ゲートスタック構造構築のために重要な酸化プロセスにおいて、反応速度論的見地から、ゲート絶縁膜/Ge 界面で生じる反応と界面準位密度の関係を理解できることを実験的に初めて示した。さらに、Ge チャネル半導体デバイスの工業応用、新規チャネル材料として注目される  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  への応用も見据えて、 $\text{GeO}_2$  の堆積技術にも注目し、加水分解反応を利用した堆積法を用いることで、化学的に安定な結晶化した  $\text{GeO}_2$  膜を Ge 表面上に直接形成できることを明らかにしており、工業上、学術上寄与するところが極めて大きい。よって、本論文提出者柴山茂久君は、博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格があるものと判定した。