

金属/GeO₂ 界面における化学結合状態の光電子分光分析

松井 真史[†]、藤岡 知宏[†]、大田 晃生[†]、村上 秀樹[†]、東 清一郎[†]、宮崎 誠一[‡]

[†] 広島大学 大学院先端物質科学研究科 〒739-8530 広島県東広島市鏡山 1-3-1

[‡] 名古屋大学 大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

E-mail: semicon@hiroshima-u.ac.jp

あらまし 熱酸化により形成した GeO₂/Ge(100)界面および金属(Al, Au および Pt)薄膜形成後の GeO₂ との界面化学結合状態を XPS 分析により評価した。室温の Al 蒸着において、GeO₂ 初期膜厚 (>~1nm) に関わらず、厚さ~1nm 程度 GeO₂ が還元されることが明らかになった。初期 GeO₂ 膜厚が 1.0nm 程度の場合には GeO₂ から Al への酸素原子の拡散が支配的であり、GeO₂ 膜厚が 1.9nm 以上の場合には酸素原子拡散に加えて Al-Ge 結合の形成が明瞭に観測された。また、極薄 Au および Pt を熱酸化 GeO₂ 上に堆積した場合、金属/GeO₂ 界面に熱酸化 GeO₂/Ge 界面と同等量のサブオキサイド成分(GeO_x: 0<x<2)の形成を確認した。

キーワード Ge チャネル、サブオキサイド、界面反応、化学結合状態、X 線光電子分光法

Photoemission Study of Chemical Bonding Features at Metal/GeO₂ Interfaces

Masafumi Matsui[†], Tomohiro Fujioka[†], Akio Ohta[†], Hideki Murakami[†], Seichiro Higashi[†],
and Seichi Miyazaki[‡]

[†] Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University,
1-3-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, 739-8530, Japan

[‡] Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603, Japan

E-mail: semicon@hiroshima-u.ac.jp

Abstract We have investigated chemical bonding features at thermally-grown GeO₂/Ge(100) and metals (Al, Au and Pt)/GeO₂ interfaces by using high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). After the Al evaporation on GeO₂ thicker than 1.9nm initially, a reduction of GeO₂ accompanied with the generation of Al-Ge bonds was observed near the interface between Al and GeO₂. From the deconvolution of measured Ge3d_{5/2} spectra taken after physical vapor deposition of Au- and Pt-ultrathin films on thermally-grown GeO₂, we have confirmed the formation of Ge sub-oxide components (GeO_x, 0<x<2) at the metal/GeO₂ interfaces being quantitatively comparable to sub-oxides at the thermally-grown GeO₂/Ge(100) interface.

Keyword Ge-channel, Sub-oxide, Interfacial Reaction, Chemical Bonding Features, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

1. はじめに

GeチャネルMISFETにおいてGe本来の高電流駆動力を引き出すには、金属/Ge接合およびMIS構造での界面反応の理解とその精密制御が必要不可欠である。特に、ソース・ドレイン領域では、寄生抵抗を大幅に低減した高品質な金属/Ge接合の形成やショットキーバリア制御が最重要課題となる。これまでに、金属/Ge接合では、金属の仕事関数がほとんど反映されず、価電子帯近傍にフ

エルミレベルが強くピンニングされること(Fermi Level Pinning : FLP)が分かっている[1-4]。また、接合界面へ2nm程度の極薄絶縁膜の導入[2]やジャーマナイド化に伴う不純物の偏析[5]によりFLPの緩和、ショットキーバリアの変調ができることが報告されている。しかし、極薄絶縁膜の導入によるFLPの緩和は寄生抵抗の増大も懸念され、FLPの詳細なメカニズムは解明・特定されていない。

これまでに、我々は光電子分光法を用いて、極薄の熱酸化GeO₂/Ge上にAl、Ni、Ti、Auなどの金属を堆積し、金属/GeO₂界面で生じる酸化・還元反応を系統的に評価してきた[6,7]。特に、Au堆積では顕著な界面反応は認められないが、Alの場合には、界面反応（Alの酸化）によって、~1nm程度GeO₂が還元されることを明らかにしてきた[6]。また、TiおよびNiの場合においても、Alと同様に室温での真空蒸着に関わらず、金属層堆積後にGeO₂が還元することを明らかにし、その反応傾向を標準生成Gibbsエネルギーの変化より議論した[7]。

本研究では、金属/GeO₂界面のGeサブオキサイド(GeO_x: 0<x<2, Ge¹⁻³⁺)などの界面遷移領域の化学結合状態を明らかにすることを目的とし、異なる厚さの熱酸化GeO₂/Ge上にAlおよびAu、Ptを堆積したGe-MIS構造のXPS分析を行った。

2. 実験方法

表面洗浄したp-Ge(100)基板(抵抗率: ~10Ω・cm)を、大気圧のdry-O₂雰囲気中350~550°Cで熱酸化を行い、厚さの異なるGeO₂膜(0.8~14.7nm)を形成した。その後、GeO₂/Ge上に、室温にて極薄金属層(AlおよびAu: 真空蒸着、Pt: DC スパッタ)を堆積した。

極薄金属層形成前後で、単色化AlKα特性X線(hν = 1486.6eV)を用いた高分解能X線光電子分光法(XPS)より、Ge3d_{5/2}やAl2p_{3/2}などの内殻光電子信

号から金属/GeO₂およびGeO₂/Ge界面の化学結合状態を評価した。Ge3d_{5/2}およびAl2p_{3/2}信号は、実測したGe3dおよびAl2pスペクトルからスピン軌道相互作用のエネルギー差(ΔE: ΔEGe3d = 0.58eV, ΔEAl2p = 0.40eV)および信号強度比(Ge3d_{5/2}:3d_{3/2} = 3:2, Al2p_{3/2}:2p_{1/2} = 2:1)を考慮し抽出した。また、MIS構造試料のXPS測定では、極薄金属層およびGe基板を接地電位に設定した。

3. 結果および考察

3.1 熱酸化GeO₂/Ge界面の化学結合状態

金属堆積前の熱酸化GeO₂/Ge構造において、Ge3d_{5/2}スペクトルのピーク分離よりGeO₂/Ge界面のサブオキサイド(Ge¹⁻³⁺)を評価した。図1に、厚さ1.4nmの熱酸化GeO₂/Ge構造のGe3d_{5/2}スペクトルを用いて、ピーク分離の典型的な結果を示す。ピーク分離は、Geの4つの結合手に酸素がn個(0 ≤ n ≤ 4)配意したGeⁿ⁺と主にGe-H成分もしくは未結合手を含むGe¹⁺に起因すると予測されるGeⁿ⁺の6成分で行うことで、~5%程度の誤差でフィッティングが可能であった。図2に、ピーク分離に用いたGeⁿ⁺の化学シフト量を示す。また、これまで報告されているGeⁿ⁺の化学シフト量も参考に示す[8, 9]。Geの酸化数の増大に伴い、化学シフトはほぼ線形に変化する。これは、化学シフトが配位子の電気陰性度との密接な関係を持つためである。またGe⁴⁺(GeO₂)の化学シフト量はGeO₂膜が厚くなるにつれて、徐々に増大する傾向が観測された。

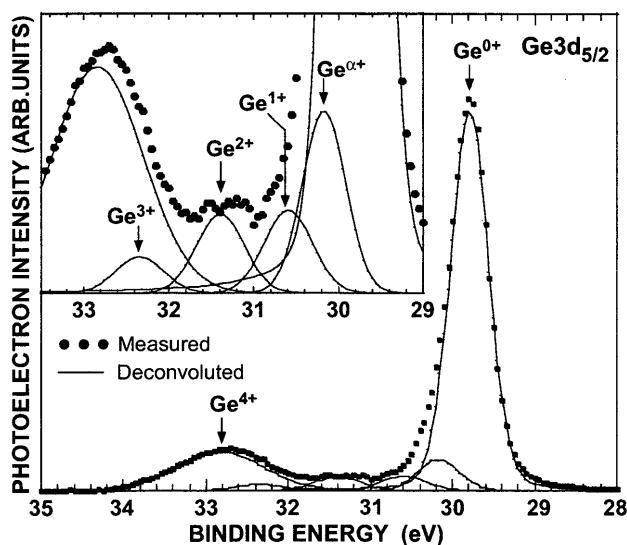


図1 厚さ1.4nmの熱酸化GeO₂/Ge(100)におけるGe3d_{5/2}スペクトルおよびサブオキサイド成分のピーク分離結果。光電子脱出角度は、90°。Ge3d_{3/2}成分はスペクトル分離により除去している。

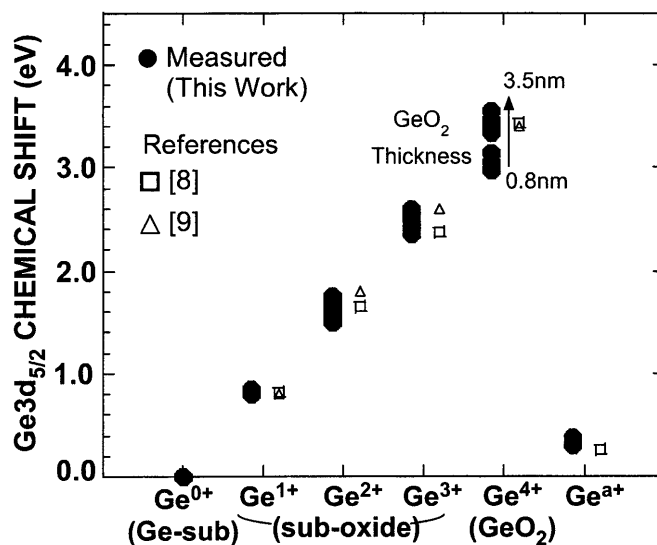


図2 Ge3d_{5/2}スペクトルをピーク分離して得られたGe¹⁻⁴⁺、Ge^{α+}成分の基板成分(Ge⁰⁺)からのエネルギーシフト量。文献[8, 9]で報告されているケミカルシフト量も比較として示す。

この変化は SiO_2/Si でも報告されており、終状態効果やチャージトラップなどで議論されている[10-13]。図3に、サブオキサイド成分も含めた GeO_2 膜厚に対する Ge^{4+} で規格化したサブオキサイドの信号強度変化を示す。ここで、 GeO_2 膜厚は基板成分とサブオキไซด์を含む酸化成分の相対強度より算出した。その際、基板成分(Ge^{0+})および酸化成分(Ge^{1-4+} , Ge^{a+})が GeO_2 膜厚に対して直線関係にあることを確認した。図3に示す各成分に着目すると、 GeO_2 膜厚が増大するに伴い、 Ge^{a+} 成分は基板成分 Ge^{0+} と同様に減少することから、基板界面に局在していることが分かる。また、基板成分との光電子強度比を用いて、サブオキไซด์量を概算した結果、厚さ換算で $\sim 0.5\text{nm}$ 程度であった。

3.2 Al堆積による GeO_2 還元後の化学構造変化

Al真空蒸着では、膜厚 $\sim 1\text{nm}$ 程度の GeO_2 層はほぼ完全に還元されることが分かっている[6]。そこで、 GeO_2 層厚をパラメーターとして、Al層と熱酸化 GeO_2 界面近傍の化学結合状態の変化を調べた(図4)。初期 GeO_2 膜厚 1.0nm の試料の $\text{Ge}3d_{5/2}$ スペクトルでは、 GeO_2 由来の Ge^{4+} 信号は検出されず、サブオキไซด์信号が観測され、僅かながら基板信号(Ge^{0+})の低結合エネルギー側に裾が伸びたスペクトルとなっている。膜厚 1.9nm 以上の場合には、低結合エネルギー側に化学シフトした信号($\sim 28.3\text{eV}$)が明瞭に観測され、Ge-Al結合が形成し

ていることが分かる。また、初期 GeO_2 膜厚に依らず、 GeO_x ($0 < x < 2$)成分はほぼ一定であることから、Al/ GeO_2 界面に Ge^{1+} や Ge^{2+} などの界面遷移層が存在することが示唆される。各 $\text{Ge}3d_{5/2}$ スペクトルをピーク分離し、図5に Ge^{0+} (Ge基板)、 GeO_x ($0 < x < 2$)、 Ge^{4+} (GeO_2)および GeAl_x 成分を初期 GeO_2 膜厚の関数としてまとめた。図5中には、参考として、表面洗浄したGe基板上にAlを直接堆積した結果を示す。直接堆積した場合にはAl/Ge界面でジャーマナイド化(GeAl_x)が進行するが、 1.0nm の GeO_2 膜を挿入することで、この GeAl_x 形成は抑制される。さらに GeO_2 膜厚が増大すると共に、再び GeAl_x の形成が促進することが分かった。また、 GeO_2 成分は、初期 GeO_2 膜厚 1.9nm 以上で観測されることより、これまでの報告[6,7]と同様に、Al堆積による GeO_2 の還元が確認できる。Al堆積後に形成した GeAl_x 結合の深さ方向分布を調べるために、内殻光電子信号の光電子脱出角依存性を測定した。図6(a)および(b)に、初期 GeO_2 膜厚 5.7nm の試料の $\text{Al}2p_{3/2}$ および $\text{Ge}3d_{5/2}$ スペクトルを示す。試料表面にAl自然酸化膜が形成しているため、光電子脱出角を浅くし表面敏感になるにつれて、Al-O結合の信号強度は増大する。また、表面敏感にすると GeO_2 およびGe基板成分は大きく減衰するが、それに比べて GeAl_x 成分の減少はわずかである。Al/ GeO_2 界面近傍で、Al側へGeが取り込まれ、Al-Ge結合を形成していると考えられる。

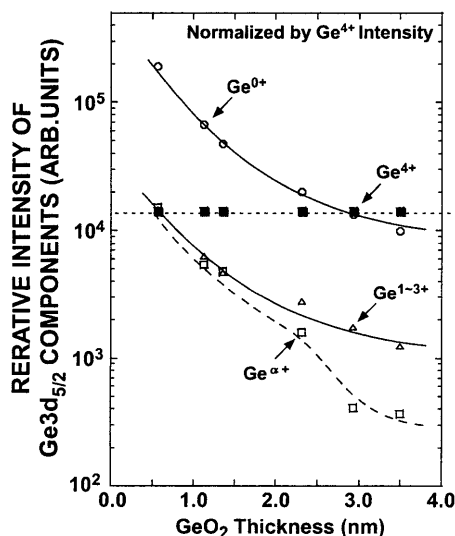


図3 Ge^{0+} , Ge^{1-3+} , Ge^{a+} 成分の GeO_2 膜厚依存性。各成分は $\text{Ge}^{4+}(\text{GeO}_2)$ 成分の積分強度で規格化した。

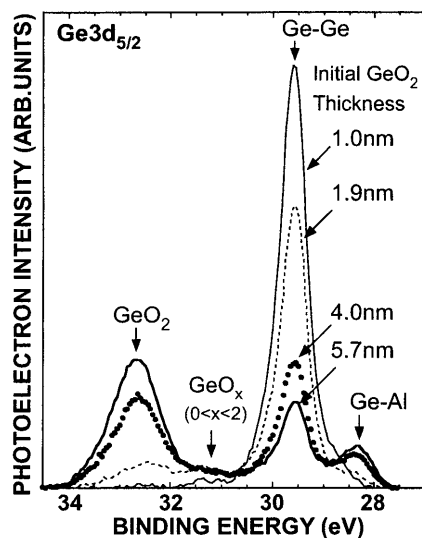


図4 初期 GeO_2 膜厚(1.0~5.7nm)の熱酸化 GeO_2/Ge 上に、極薄Al層形成後の $\text{Ge}3d_{5/2}$ スペクトル。光電子脱出角度は、 90° 。

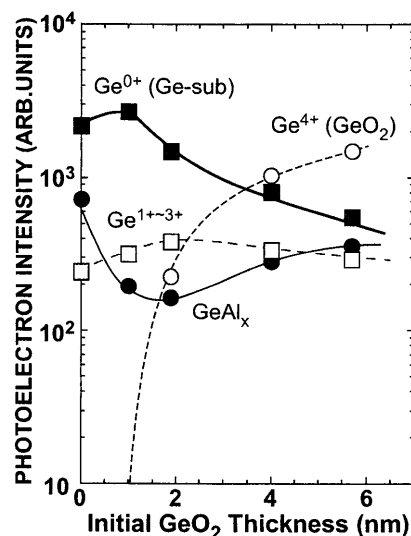


図5 Ge(100)および異なる膜厚の熱酸化 GeO_2 上に極薄Al層($\sim 4\text{nm}$)形成した試料で観測された $\text{Ge}^{0+} \sim \text{Ge}^{4+}$ および GeAl_x 成分強度

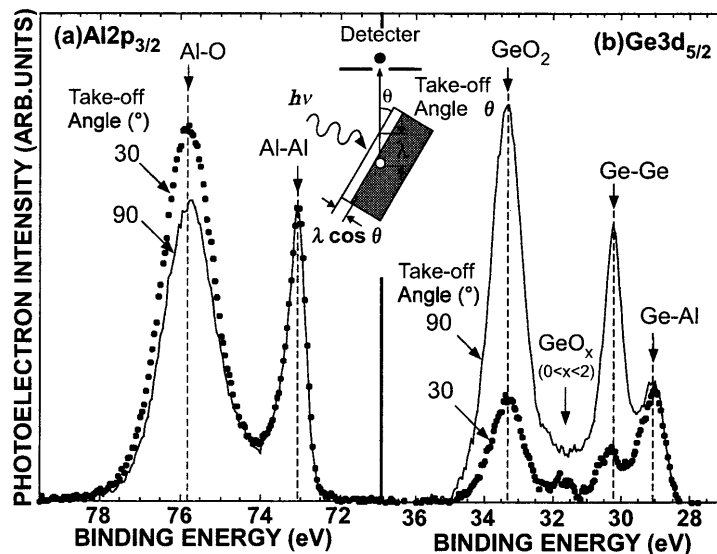


図6 初期膜厚 5.7nm の熱酸化 GeO_2/Ge 上に極薄 Al 層 (~4nm) 堆積した試料の (a) $\text{Al}2p_{3/2}$ および (b) $\text{Ge}3d_{5/2}$ スペクトル。光電子脱出角度は、90°および 30°。光電子強度は、 $\text{Al}2p_{3/2}$ 信号の Al-Al 結合成分で規格化した。

3.3 AuおよびPt堆積後の金属/ GeO_2 界面の化学結合状態評価

MIS構造のXPS測定において、試料帯電を極力抑える目的で、今回、極薄金属層およびGe基板を接地電位にした。この場合、化学結合状態の解析にはGe基板のフェルミ準位と金属層の仕事関数の差による GeO_2 およびGe基板表面のバンドの曲がり起因した内殻信号のエネルギーシフトに注意する必要がある。金属層の仕事関数(Al: 4.10~4.28eV, Au: 5.00~5.10eV, Pt: 5.65eV[14,15])とGe基板のフェルミ準位が~4.4eVであることを考慮すると、前項のAlに比べてAuやPtではポテンシャル変化によるエネルギーシフトが顕著であることが予測される。そこで、まずAu/ GeO_2 /Ge構造でのポテンシャル変化を評価した。図7には、厚さ3.5nmの熱酸化 GeO_2 上に、Au形成前後で測定した $\text{Ge}3d_{5/2}$ 内殻光電子スペクトルおよびGe $L_2M_{45}M_{45}$ オージェ電子スペクトルを示す。AlK α 特性X線による励起では、Ge $L_3M_{45}M_{45}$ オージェピークが最も信号強度が強いが、本実験ではAu4d信号が重畳するために、 $L_2M_{45}M_{45}$ オージェ信号で評価を行った。 $\text{Ge}3d_{5/2}$ スペクトルにおいて、Au堆積によりGe基板およびGe酸化成分は低結合エネルギー側にシフトする。堆積前後の化学結合状態およびポテンシャル変化を論じるために、オージェパラメータに着目した。オージェパラメータ

は、次式の様に

$$\text{AugerParameter} = \text{Ge}3d_{5/2}(\text{B.E.}) + \text{GeLMM}(\text{K.E.})$$

内殻光電子信号の結合エネルギーとオージェ信号の運動エネルギーの和で定義されるため、チャージアップなどのポテンシャル変化の効果を相殺し、高精度な定性分析が可能になる[16, 17]。 Ge 基板およびGe酸化成分のオージェパラメータは、Au堆積前後で一定であり、それぞれ1201.6eVおよび1205.0eVであった。したがって、観測されたエネルギーシフトは GeO_2 膜の化学結合状態の変化ではなく主として GeO_2 層およびGe基板表面のバンド曲がり起因すると考えられる。このことに加えて、Au4fスペクトルが、低エネルギー Ar^+ イオンスパッタにより表面クリーニングしたAu膜で実測されたスペクトル形状に一致することから、界面におけるAu結合状態は特異的な変化をしていないことが確認できる。さらに、光電子脱出角を30°まで浅くし表面敏感測定にした際の $\text{Ge}3d_{5/2}$ スペクトルでは、 Ge^{1+} に相当するエネルギー位置に、僅かながら信号増大が観測され、Au/ GeO_2 界面に低酸化結合状態が形成していることが示唆される。

Au/ GeO_2 界面の化学結合状態の知見を深めるために、異なる厚さの熱酸化 GeO_2 上にAuを堆積し、XPS分析を行った。図8は、光電子脱出角30°で測定した $\text{Ge}3d_{5/2}$ スペクトルの GeO_2 膜厚依存性であ

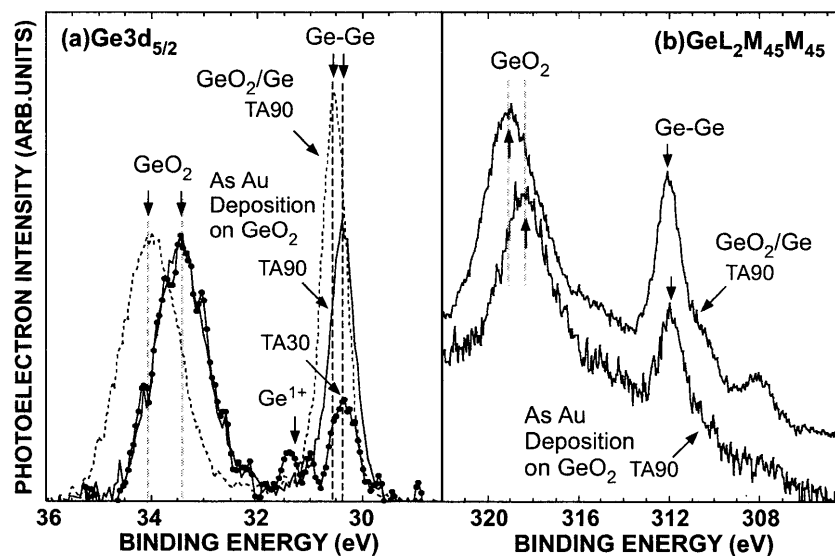


図7 初期膜厚 3.5nm の熱酸化 GeO_2/Ge 上に、極薄 Au 層堆積前後の $\text{Ge}3d_{5/2}$ および $\text{Ge}L_2M_{45}M_{45}$ スペクトル。光電子脱出角度は、 90° および 30° 。光電子強度は、 GeO_2 信号成分で規格化した。

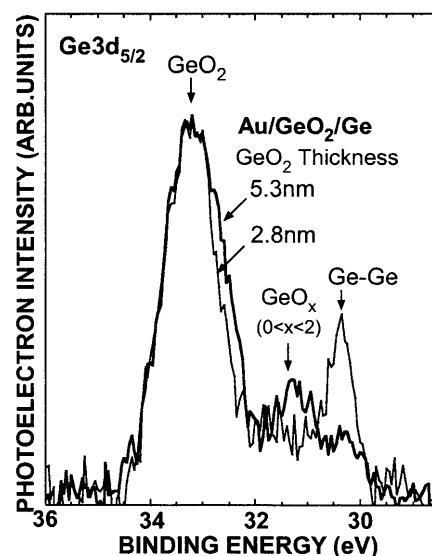


図8 $\text{Au}/\text{GeO}_2/\text{Ge}$ 構造の $\text{Ge}3d_{5/2}$ スペクトル。光電子脱出角度は、 30° で。光電子強度は、 GeO_2 信号成分で規格化した。

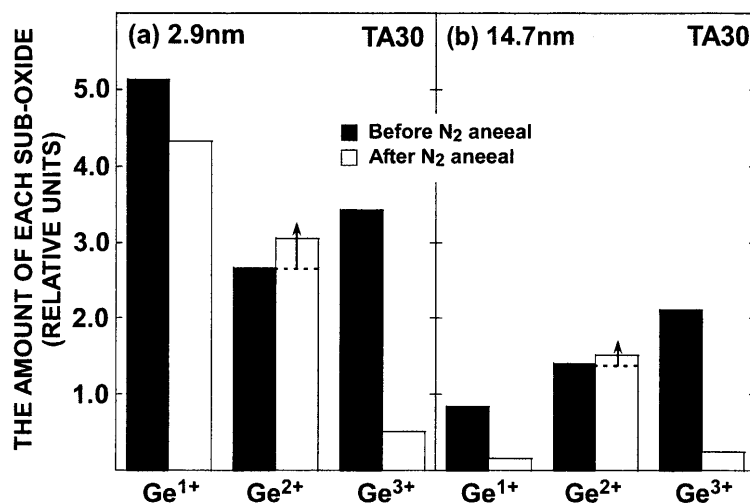


図9 異なる GeO_2 膜厚(a)2.9nm および(b)14.7nm を用いた $\text{Au}/\text{GeO}_2/\text{Ge}$ 構造の N_2 熱処理前後における Ge サブオキサイド成分の変化。光電子強度は、 Ge^{4+} 成分の信号強度を 100 とし規格化した。

り、 GeO_2 成分で光電子強度を規格している。初期 GeO_2 膜厚 2.8nm および 5.3nm のどちらにおいても、サブオキサイドに相当するエネルギー位置に信号が明瞭に観測される。また、 GeO_2 膜厚が 5.3nm の場合では、2.8nm に比べ Ge^{1+} に相当する信号が増大する。このことから、初期 GeO_2 膜厚が厚い試料の方が表面側にサブオキサイド結合成分が多く存在することが示唆される。 GeO_2 膜厚が 5.3nm の時、光電子強度から膜厚を見積もると、約 2 原子層 ($\sim 0.5\text{nm}$) 程度で、単なる第二近接効果としては説明できない量であり、界面だけでなく GeO_2

膜中にもサブオキサイド結合成分（酸素欠損）が存在している可能性が示唆される。

次に、 Au/GeO_2 界面の熱的安定性について調べるために、厚さ 2.9nm および 14.7nm の熱酸化 GeO_2 膜上に Au を堆積し、 N_2 熱処理を施した。 N_2 熱処理前後の $\text{Ge}3d_{5/2}$ スペクトルから分離したサブオキサイド量を図 9 に示す。 N_2 熱処理後、 Ge^{1+} および Ge^{3+} 成分の減少に対して、 Ge^{2+} 成分の増加が確認できる。熱処理を加えることにより Au/GeO_2 界面において準安定なモノオキサイドが形成されることが分かった。

Pt/GeO₂/Ge構造においても、Auと同様の結果が観測された。図10に、厚さ2.8nmの熱酸化GeO₂/Ge上に、極薄Pt層堆積後のGe3d_{5/2}スペクトルを示す。各スペクトルは光電子脱出角度90°および30°で測定を行い、光電子強度はGeO₂信号で補正した。脱出角を浅くし表面敏感にすることで、Ge基板成分は減少し、Ge¹⁺およびGe²⁺に相当する信号の増大が観測されることから、Auと同様にPt/GeO₂界面近傍に低酸化の結合状態が存在することが分かる。

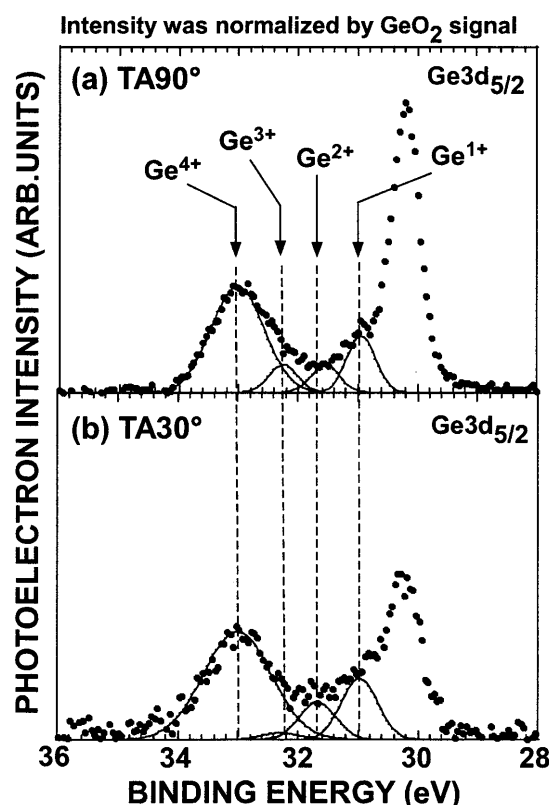


図10 光電子脱出角度(a)90°および(b)30°で測定した Pt/GeO₂(2.8nm)/Ge の Ge3d_{5/2} スペクトル図(a)および(b)の光電子強度は、GeO₂ 信号成分で規格化した。

4. 結論

熱酸化 GeO₂上に極薄Al, AuおよびPtを堆積し、金属/GeO₂界面近傍の化学結合状態をXPSにより評価した。厚さ~1nm程度のGeO₂層がほぼ完全に室温で還元されるAl 蒸着の場合は、GeO₂層の還元によってアルミ酸化層の形成に加え、Al 側の界面近傍へのGeの取り込みによって、Al-Ge 結合が生成することが明らかになった。極薄AuおよびPt膜堆積後には、Au/GeO₂およびPt/GeO₂界面近傍に低酸化の結合状態が生成することが分かった。

5. 謝辞

本研究の一部は、広島大学ナノデバイス・バイオ融合科学研究所の施設を用いて行われた。

6. 参考文献

- [1] T. Nishimura, K. Kita, A. Toriumi, Appl. Phys. Exp., 1(2008) 051406.
- [2] A. Toriumi, T. Tabata, C. H. Lee, T. Nishimura, K. Kita, K. Nagashio, Microelec. Eng., 86 (2009) 1571.
- [3] A. Dimoulas, P. Tsipas, A. Sotiropoulos, Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 252110.
- [4] A. Dimoulas, P. Tsipas, Microelec. Eng., 86 (2009) 1577
- [5] T. Nishimura, S. Sakata, K. Nagashio, K. Kita, and A. Toriumi, Appl. Phys. Express 2 (2009), 021202.
- [6] H. Murakami, T. Fujioka, A. Ohta, T. Bando, S. Higashi, and S. Miyazaki, ECS Trans., Vol. 33, 3 (2010), pp. 253-262.
- [7] A. Ohta, T. Fujioka, H. Murakami, S. Higashi, and S. Miyazaki, Ext. Abst. of 2011 IWDTF, S4-2..
- [8] H. Murakami, M. Miura, A. Ohta, R. Yougauchi, S. Higashi and S. Miyazaki, Ext. Abst. of ISTDM (2008), p.165.
- [9] D. Schmeisser, R. D. Schnell, A. Bogen, F. J. Himpsel, D. Rieger, G. Landgren, and J. F. Morar, Surf. Sci. 172 (1986) 455.
- [10] A. Pasquarello, M. S. Hybersen, and R. Car, Phys. Rev. B 53 (1996)10942.
- [11] J. W. Keister, J. E. Rowe, J. J. Kolodziej, H. Niimi, H.-S. Tao, T. E. Madey, and G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1999) 1250.
- [12] T. Eickhoff, V. Medicherla, and W. Drube, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 137-140 (2004) 85.
- [13] H. Kobayashi, T. Kubota, H. Kawa, Y. Nakato, and M. Nishiyama, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 933.
- [14] S. M. Sze, Physics of semiconductor devices, 2nd ed., p.396, Wiley, New Jersey, 1981.
- [15] H. B. Michaelson, J. Appl. Phys., 48 (1977) 4279.
- [16] C. D. Wagner, L. H. Gale, R. H. Raymond : Anal. Chem., 51, 466 (1979)
- [17] 「X線光電子分光法」日本表面科学会編 (丸善 1998)