

# Ge(100)表面の極薄 TiO<sub>x</sub> キャッピングによる HfO<sub>2</sub> 原子層堆積/熱処理時の界面反応制御

村上 秀樹<sup>†</sup>、藤岡 知宏<sup>†</sup>、大田 晃生<sup>†</sup>、三嶋 健斗、東 清一郎<sup>†</sup>、宮崎 誠一<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> 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

<sup>‡</sup> 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** High-k/Ge 界面制御手法として、極薄 TiO<sub>2</sub> 層の挿入に着目し、塩酸処理した Ge(100)表面上への TiO<sub>2</sub> の原子層制御 CVD を検討した。さらに、誘電率低下の要因となる Ge 界面酸化層の形成の抑制を目指し、TEMAT 錯体の飽和吸着と熱分解の繰り返しにより極薄低酸化 TiO<sub>x</sub>(x<2) 層を Ge(100)基板上に形成後、HfO<sub>2</sub> 層を原子層制御堆積した。熱処理前後で X 線光電子分光法(XPS)を用いて界面反応を評価した結果、厚さ~2nm 以上の TiO<sub>x</sub> 挿入により HfO<sub>2</sub> 膜中への顕著な Ge 原子の拡散を抑制可能であることを明らかとした。

**キーワード** Ge チャンネル、ALD、界面反応、化学結合状態、X 線光電子分光法

## Control of Interfacial Reactions in HfO<sub>2</sub> Atomic-Layer-Deposition on Ge(100) and Post-deposition Anneal with Ultrathin TiO<sub>x</sub> Capping on Ge(100)

Hideki MURAKAMI<sup>†</sup> Tomohiro FUJIOKA<sup>†</sup> Akio OHTA<sup>†</sup> Kento MISHIMA<sup>†</sup>

Seiichiro HIGASHI<sup>†</sup> and Seiichi MIYAZAKI<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University,

1-3-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, 739-8530, Japan

<sup>‡</sup> Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603, Japan

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

**Abstract** To control interfacial reaction between high-k dielectric and Ge(100) we focused on insertion of TiO<sub>x</sub> ultrathin layer with a high permittivity( $\epsilon$ :50-80) as a interfacial barrier layer and studied atomic-layer controlled CVD process of TiO<sub>2</sub> on HCl-treated Ge(100). In order to suppress the growth of GeO<sub>x</sub> layer with a low permittivity during the formation of high-k dielectric such as HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>x</sub> (x<2) ultrathin layers were formed on Ge(100) by repeating saturated adsorption of TEMAT and its thermal decomposition. X-ray photoelectron spectroscopy after HfO<sub>2</sub> layer formation on TiO<sub>x</sub>/Ge(100) show that Ge atoms diffusion in the HfO<sub>2</sub> layer is efficiently suppressed by inserting TiO<sub>x</sub> thicker than 2nm.

**Keyword** Ge-Channel, Atomic Layer Deposition, Interfacial Reaction, Chemical Bonding Feature, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

### 1. 序論

ゲルマニウムチャンネル MISFET 実現のために、酸化膜換算膜厚 EOT(Equivalent Oxide Thickness)で 0.5nm 以下が要求されている [1]。そのため High-k/Ge スタックの形成および界面反応制御技術の確立が強く求められ [2]、極薄のバリア層挿入による界面反応制御技術の確立が期待されている [3]。中でも high-k/Ge 界面への Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層挿入による界面層低減技術 [4] が注目されており、近年、Ge 酸化物の低減に AlO<sub>x</sub> の還元反応が寄与していることが報告されている [5-7]。本研究では、バリア層として high-k/Ge 界面への極薄の TiO<sub>x</sub>( $\epsilon_{\text{TiO}_2}$ ~20-86:[8,9])層挿

入に着目し、膜厚精密制御の観点から ALD 法を用いて HfO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ge スタックを形成し、界面化学結合状態および電気的特性を評価した。

### 2. 実験方法

p-type Ge(100)基板(抵抗率: ~10 $\Omega$  · cm)を、純水洗浄後、15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で表面化学酸化し、引き続き、30% HCl 処理して表面科学酸化層を完全に除去した。その後、真空成膜チャンバーに導入し、MOCVD 法による TiO<sub>2</sub> の堆積を行った。Ti 原料として、TEMAT (Tetrakis Ethyl Methyl Amino Titanium)を、N<sub>2</sub> キャリアガスによるバブリング法により成膜チャンバーへの供給した。原子層制御堆積(ALD)実現を目指し、基板

温度 100-430°C の範囲で、TEMAT 供給(5-40sec)と酸化剤 O<sub>3</sub>(60sec)の交互供給 (圧力~370Pa) により成膜を行い、膜厚および化学結合状態を分光エリプソメトリーおよび X 線光電子分光法(XPS)を用いて評価した。

一部の試料に関しては、表面洗浄後、原料ガス TEMAT の飽和吸着(基板温度 280°C)と、ランプアニール(420°C, 20s)によるリガンド脱離を相互に繰り返し、厚さの異なる低酸化 Ti 層(1~3nm, TiO<sub>x</sub>; x<2)を形成した。TiO<sub>x</sub> 堆積に引き続いて、同一チャンバー内で、原料ガス TEMAH(-Hafnium)と酸化剤 O<sub>3</sub>を用いた ALD により HfO<sub>2</sub>の堆積を行った。HfO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ge スタックの構造評価および界面の化学結合状態を単色化 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)により評価した。電気的特性評価には、Pt 電極(直径:~200μm)を DC スパッタで形成した。

### 3. 結果および考察

Ge(100)上へ TiO<sub>2</sub> 層の ALD 条件を見出すために、原料ガス TEMAT および酸化剤 O<sub>3</sub> を交互に供給し (図 1 挿入図)、ALD 条件の模索を行った。図 1 に 40cycle 堆積した場合の堆積膜厚に対する基板温度依存性を示す。基板温度に対して、成膜レートが一定な領域 (150°C -350°C) および顕著に増大する領域 (>350°C)が観測された。それぞれ (200°C, 390°C) の領域において、堆積膜厚に対するプリカーサー (TEMAT) 導入パルス時間依存性を評価した結果を図 2 に示す。390°C の高温域においては、パルス時間に対して、膜厚の線形な増大が確認され、熱分解による CVD モードであることが示唆された。200°C の低温域においては、ある一定のパルス時間以上で膜厚の飽和が起こる飽和吸着モードを確認した。

また、cycle 数に対する膜厚の変化をプロットした結果 (図 3) からも、cycle 数の増加に伴い膜厚が線形に増大しており、Layer by layer での ALD 成長であ

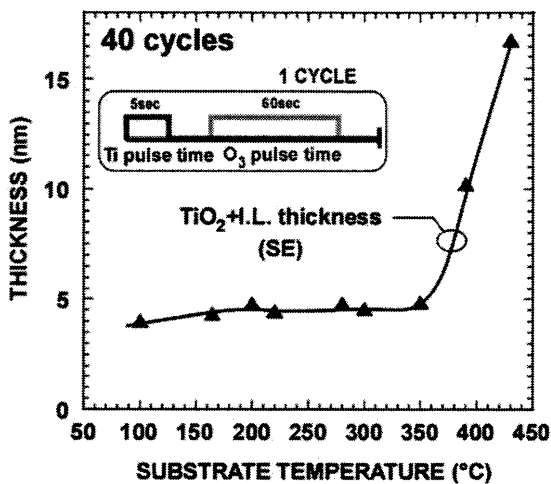


図1 40cycle 時の分光エリプソメトリーより求めた堆積膜厚の基板温度依存性

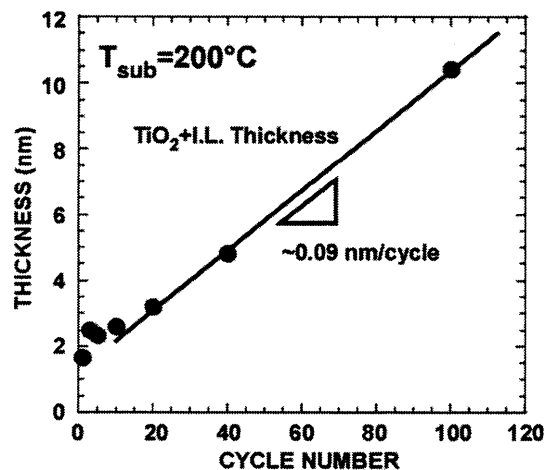


図3 堆積膜厚の成膜サイクル依存性

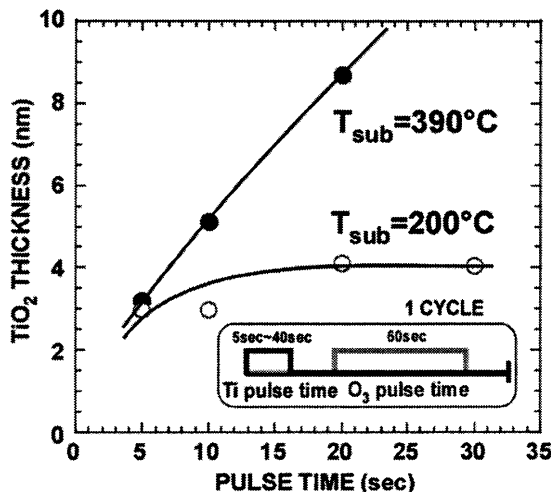


図2 40cycle 時の分光エリプソメトリーより求めた堆積膜厚に対するプリカーサー(TEMAT)導入パルス時間依存性

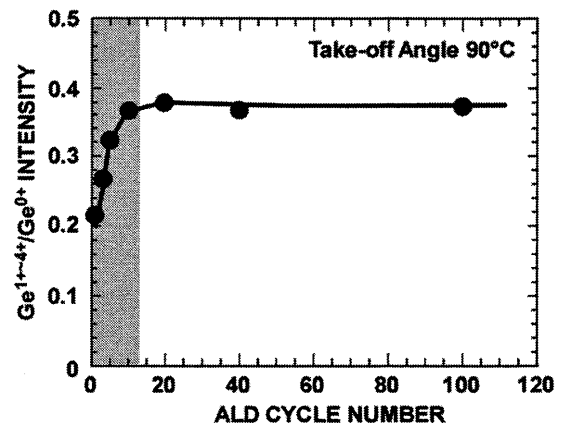


図4 Ge3d<sub>5/2</sub> スペクトルの基板成分(Ge<sup>0+</sup>)と、酸化成分(Ge<sup>1+</sup>~Ge<sup>4+</sup>)の信号強度比の成膜サイクル依存性

ることを確認した。直線の傾きから求めた成長レートは $\sim 0.09$  nm/cycle となり、Ti-O のボンド長(0.191-0.201nm)を考慮すると、Ti プリカーサーによる立体障害が生じていることがわかる。

一方で、直線外挿から得られる、初期サイクル時の堆積膜厚が 0 点を通らないことから、 $\text{TiO}_x$  堆積時の界面層形成が示唆された。そこで、XPS を用い、 $\text{Ge}3d_{5/2}$  スペクトルの基板成分と、界面層に起因した Ge 酸化成分の 信号強度比を cycle 数に対してプロットした (図 4)。cycle 数の増加に伴い飽和傾向が見られることから、初期の 15cycle 程度で界面層が形成されると考えられる。

次に、 $\text{TiO}_2/\text{Ge}$  界面における界面層の基板温度依存性を調べた。図 5 に  $\text{Ge}3d_{5/2}$  スペクトルを示す。基板温度の増大と共に、界面層膜厚の増大が確認できる。 $\text{Ge}3d_{5/2}$  スペクトルの基板成分と酸化成分の相対強度より界面層膜厚を見積もった結果、モードの違いに依存せず、基板温度に対し、指数関数的に増大することが明らかとなった。

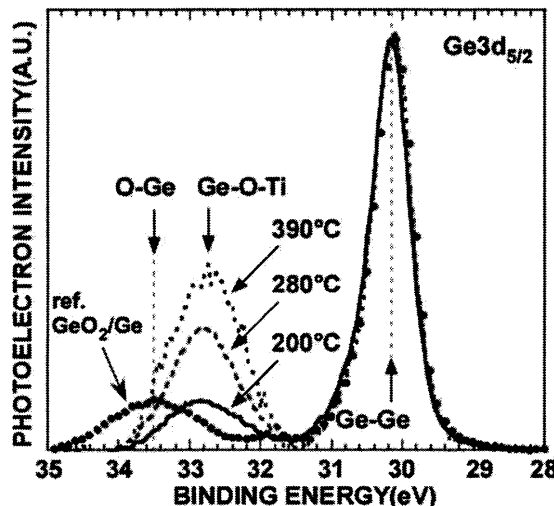


図5 異なる基板温度での  $\text{TiO}_2$  を 40cycle 堆積させた試料に対する  $\text{Ge}3d_{5/2}$  スペクトル。リファレンスとして、熱酸化で形成した  $\text{GeO}_2(1.3\text{nm})/\text{Ge}$  を示している

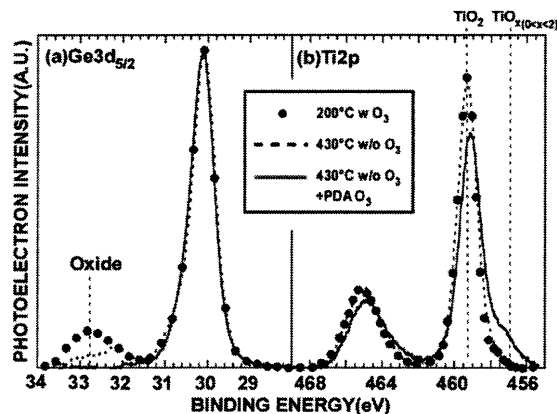


図6 CVD 法により形成した  $\text{TiO}_x$  の  $\text{O}_3$ -PDA 処理前後の (a)  $\text{Ti}2p$  および (b)  $\text{Ge}3d_{5/2}$  スペクトル

そこで、低誘電率層である Ge 酸化層の Ti 成膜時およびアニール時における  $\text{Ge}/\text{TiO}_2$  界面での成長抑制を目的とし、高温での CVD モード  $430^\circ\text{C}$  において酸化種の供給を行わず、TEMAT 錯体の熱分解のみを利用し、低酸化 Ti の堆積を行った。

$\text{O}_3$ -PDA 処理をした後の (a)  $\text{Ti}2p$  および (b)  $\text{Ge}3d_{5/2}$  スペクトルを図 6 に示す。 $\text{Ti}2p$  スペクトルより、 $\text{O}_3$ -PDA 後では、ALD により形成した  $\text{TiO}_2$  膜とピーク形状が一致しており、ほぼ化学量論組成になったと解釈できる。また、 $\text{Ge}3d_{5/2}$  スペクトルより Ge 酸化成分が低下しており、XPS から Ge 酸化層膜厚を見積もった結果、 $0.5\text{nm}$  以下まで低減できていることが明らかとなった。この結果を踏まえ、図 7 に示すようなプロセスを提案した。原料ガス TEMAT の飽和吸着(基板温度  $280^\circ\text{C}$ )とランプアニール( $420^\circ\text{C}$ , 20s)によるリガンド脱離を相互に繰り返し、低誘電率層の低減および高い膜厚制御性を兼ね備えた極薄  $\text{TiO}_x$  の堆積を行った。

Hf 系酸化物/Ge 系積層構造では、 $\text{Ge}3d$  および  $\text{Hf}5p$

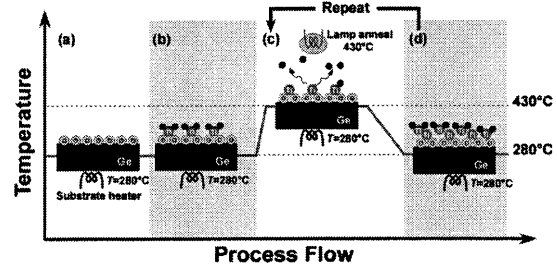


図7 低酸化数  $\text{TiO}_x$  形成プロセス (a)表面にモノレイヤーの Ge 酸化物を形成 (b)Ti プリカーサーの飽和吸着( $280^\circ\text{C}$ ) (c)ランプアニール( $430^\circ\text{C}$ )による熱分解 (d) $280^\circ\text{C}$  まで冷やし再びプリカーサーの飽和吸着( $280^\circ\text{C}$ )

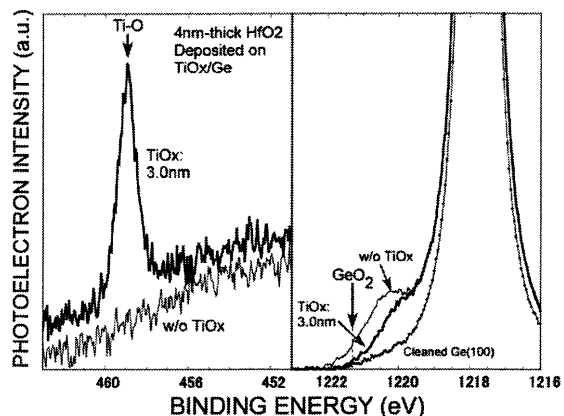


図8  $\text{HfO}_2(\sim 4\text{nm})/\text{Ge}(100)$  および  $\text{HfO}_2(\sim 4\text{nm})/\text{TiO}_x(\sim 3\text{nm})/\text{Ge}(100)$  構造の (a)  $\text{Ti}2p_{3/2}$  および (b)  $\text{Ge}2p_{3/2}$  スペクトル

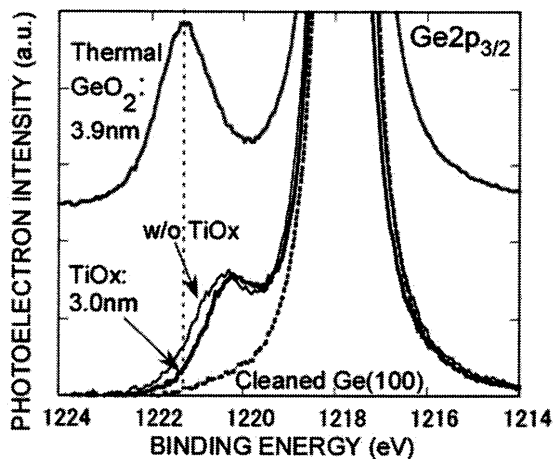


図9  $N_2$ -PDA (450°C,  $N_2$  雰囲気熱処理, 10min) 後の、 $HfO_2$ (~4nm)/Ge(100) および  $HfO_2$ (~4nm)/ $TiO_x$ (~3nm)/Ge(100) 構造の  $Ge2p_{3/2}$  スペクトル. 比較として、熱酸化により形成した  $GeO_2$ (1.2nm, 3.9nm)/Ge 構造の  $Ge2p_{3/2}$  スペクトルを示す

軌道が重畳するため、界面 Ge 酸化状態の解析が困難となる。そこで、SPRING-8 BL46 に設置された高輝度・高感度な硬 X 線光電子分光装置( $h\nu \sim 7939\text{eV}$ )を用いて、 $Ge2p_{3/2}$  内殻光電子より界面反応評価を行った。図 8 (a)および(b)に、 $TiO_x$ (~3nm)/Ge および化学洗浄直後の Ge 基板の上に、ALD 法により 4nm の  $HfO_2$  を堆積した試料の  $Ti2p_{3/2}$  および  $Ge2p_{3/2}$  スペクトルを示す。 $Ti2p_{3/2}$  スペクトルでは、Ti-O 結合成分が明瞭に観測されており、 $HfO_2$  堆積により Ti 酸化層はほぼ化学量論組成になったと解釈できる。また、 $Ge2p_{3/2}$  スペクトルより、 $TiO_x$  を挿入することで Ge 酸化成分が減少していることが分かる。さらに、450°C の  $N_2$  熱処理を行った試料のスペクトルにおいても (図 9)、 $TiO_x$  を挿入することで、Ge 酸化層の形成を抑制している。また、比較として示す熱酸化  $GeO_2$  より低結合エネルギー側に Ge 酸化成分が観測されており、 $TiGe_xO_y$  層が形成していることが分かる。内殻光電子信号の光電子脱出角度依存性から、 $HfO_2/TiO_x$  界面でわずかに組成ミキシングが生じていることが明らかになっている。

これらの結果を踏まえ 450°C  $N_2$  熱処理した  $HfO_2/TiO_x$  スタック構造に Pt 電極を形成し、MIS キャパシタを作成した。電極形成後、300°C で  $N_2$  熱処理し、室温で測定した C-V 特性を図 10 に示す。反転側から蓄積側にかけてフラットバンドの立ち上がり急峻であり、界面準位に起因したハンブも見られないことから、良好な界面が形成されていると考えられる。しかしながら、幅~250mV の電荷注入型ヒステリシスが観測された。飽和蓄積容量から容量換算膜厚(CET)は~1.3nm であった。分光エリブソメトリーを用いて決定した膜厚は~9.1nm であり、CET

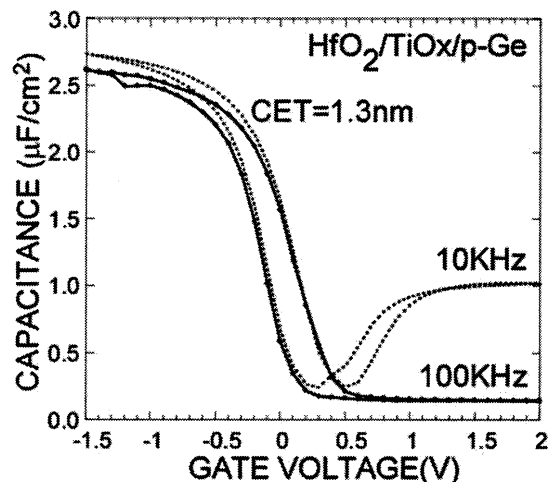


図10  $HfO_2$ (7nm)/ $TiO_x$ (~2nm)/Ge スタックの C-V 特性

値と合わせて絶縁膜全体の比誘電率を見積もると約 27 であった。 $HfO_2$  の比誘電率(20~24:[11])を考慮すると XPS 分析の結果と同様に、 $TiO_x$  を挿入することで、Ge 拡散による誘電率低下が抑制できたことが示された。

#### 4. まとめ

TEMAT および  $O_3$  を用いた MOCVD プロセスにおいて Ge 基板上への  $TiO_2$  絶縁膜の飽和吸着を確認し、詳細な ALD 成長条件および界面構造を明らかにした。また、Ge 基板上に低酸化 Ti 層(1~3nm,  $TiO_x$ : $0 \leq x < 2$ )を形成することで、Ge 酸化物に起因した低誘電率層の低減に成功し、 $HfO_2/Ge$  界面に  $TiO_x$  を~2nm 以上の挿入により  $HfO_2$  膜中への顕著な Ge 原子の拡散を抑制可能であることを XPS および電気特性より明らかとした。

#### 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・設備を用いて行われた。また、SPRING-8 での実験は長期利用課題「次世代 MIS トランジスタ実現に向けた材料プロセスインテグレーション(課題番号 2010B0026)」の支援を受けて行われ、御協力・御指導頂いた孫珍永氏、陰地宏氏(JASRI)に深く感謝致します。

#### 文献

- [1] The International Technology Roadmap for Semiconductors(2010).
- [2] H. Kim et al., Appl. Phys. Lett. 18, 14 (2004).2196
- [3] M. Housa et al, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 1902-1905
- [4] R. Kato et al., Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 05DA04
- [5] 藤岡 知宏 他, 第 57 回春季応用物理学会 18p-P9-1, 13-063(2010)
- [6] 大田 晃生 他, 第 71 回秋季応用物理学会 15p-ZA-713-067(2010)
- [7] H. Nakagawa et al., 2<sup>nd</sup> Int. Workshop on New Group IV Semiconductor, pp. 63-64.
- [8] T. Fuyuki et al., Jpn. J. Appl. Phys. 25, 1288(1986)
- [9] Young H. Lee et al., J. Vac. Sci. Technol. A 13, 596 (1995)
- [10] 「X 線光電子分光法」日本表面科学会編 (丸善 1998)
- [11] W. P. Bai et al., Ext. Abst of VLSI Symp. (2003)