

## 極薄層挿入による Al/Ge 接合の伝導特性制御

大田 晃生<sup>†</sup>、松井 真史<sup>†</sup>、村上 秀樹<sup>†</sup>、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 Al/p-Ge(100)接合界面に意図的に極薄熱酸化GeO<sub>2</sub>を形成し、N<sub>2</sub>熱処理によるショットキー障壁高さおよび化学構造の変化の相関を電流-電圧(I-V)特性および硬X線光電子分光法(HAXPES)より評価した。300°C以上のN<sub>2</sub>熱処理によりAl/GeO<sub>2</sub>界面でGeO<sub>2</sub>の還元が促進し、Ge価電子帯上端に金属の実効的な仕事関数が固定されるフェルミレベルピンニング(FLP)現象が顕在化する。GeO<sub>2</sub>の代わりに、N<sub>2</sub>雰囲気中スパッタ法で極薄HfN層を導入すると、450°Cの熱処理に対してもFLP緩和に有効であった。極薄膜を用いた伝導特性制御において、熱的に安定な接合界面の形成には、効果的にN導入することが重要である。

キーワード ゲルマニウム、MIS ダイオード、ショットキー障壁、化学結合状態、硬 X 線光電子分光法

## Control of Schottky Barrier Height at Al/Ge Junctions by Ultrathin Layer Insertion

Akio Ohta<sup>†</sup>, Masafumi Matsui<sup>†</sup>, Hideki Murakami<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** The impact of thermal annealing in N<sub>2</sub> ambience on schottky barrier height (SBH) and chemical structures of Al/p-Ge(100) junctions with an interfacial control layer such as GeO<sub>2</sub> and HfN have been investigated from the current density-voltage (I-V) characteristics and hard X-ray photoemission spectroscopy (HAXPES), respectively. We found that, by N<sub>2</sub> annealing at temperatures over 300 °C, the GeO<sub>2</sub> reduction in the region near the Al/GeO<sub>2</sub> interface is promoted and the Fermi level pinning (FLP) effect is induced significantly. Such a reduction of SBH in Al/p-Ge(100) junction with annealing was suppressed by an insertion of ultrathin HfN layer instead of GeO<sub>2</sub>. The introduction of N atoms in the region near the Al/p-Ge(100) interface is likely to be effective to suppress the reveal of FLP effect with annealing.

**Keywords** Germanium, MIS diode, Schottky Barrier Height, Chemical Bonding Features, Hard X-ray Photoemission Spectroscopy (HAXPES)

### 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(SBH)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、価電子帯近傍にフェルミレベルが強くピンニングされる(FLP)ことが分かっている[1-4]。また、接合界面へGeO<sub>2</sub>、Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>やSiNなどの極薄層の導入[2, 5, 6]やジャーマニド化に伴う不純物の偏析[7]によりFLPの緩和やSBHの変調ができることが報告されている。しかし、FLPの詳細なメカニズムは解明されておらず、高精度にSBHを制御するためには、金属/Ge接合界面での化学反応を精査し、その理解

に基づき材料選択をすることが望ましい。

これまでに、我々は光電子分光法を用いて、極薄の $\text{GeO}_2/\text{Ge}$ 上にAl、Ti、Ni、Au、Ptなどの金属を堆積し、金属/ $\text{GeO}_2$ 界面で生じる酸化・還元反応を系統的に評価してきた[8,9]。PtやAu堆積では顕著な界面反応は認められないが、Ti、NiやAlでは室温での真空蒸着にも関わらず、金属層堆積後に $\text{GeO}_2$ 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[9]。特に、Al堆積の場合には、界面反応(Alの酸化)によって、およそ1nm程度 $\text{GeO}_2$ がほぼ完全に還元され、Al/ $\text{GeO}_2$ 界面にAl-Ge結合および $\text{AlO}_x$ 成分が形成することを明らかにしてきた。しかし、Al/ $\text{GeO}_2$ 界面の熱的安定性や界面での還元反応がダイオードの伝導特性に与える影響については、十分な議論がなされていない。

本研究では、極薄 $\text{GeO}_2/\text{Ge}$ 上にAl電極を形成した後、熱処理による化学構造変化を硬X線光電子分光法(HAXPES: HArD X-ray PhotoEmission Spectroscopy)を用いて評価し、電流-電圧(I-V)特性から見積もられる金属/Ge界面のSBHとの相関を調べた。さらに、 $\text{GeO}_2$ 層の代わりにHf窒化薄膜(HfN)をAl/p-Ge(100)界面を挿入し、SBHの変調を試みた。

## 2. 実験方法

p型Ge(100)(抵抗率:  $\sim 10\Omega\cdot\text{cm}$ , フェルミ準位:  $\sim 4.40\text{eV}$ )を化学溶液洗浄した後、乾燥 $\text{O}_2$ 雰囲気中( $\text{O}_2$ 流量: 2L/min)で $450^\circ\text{C}$ の熱酸化により厚さ2.7nmのGe酸化膜を形成した。その後、Al電極を室温の真空蒸着により形成した。HAXPES分析用試料ではAl薄膜層の平均厚さは12nmとした。一部

の試料はゲート金属層の形成後、 $300^\circ\text{C}$ もしくは $450^\circ\text{C}$ で10分の $\text{N}_2$ 雰囲気中(4L/min)熱処理を施した。また、 $\text{GeO}_2$ 層の代わりに、HfNターゲットを用いた $\text{N}_2$ 雰囲気中(1.1Pa)のRFスパッタ法(投入電力:  $5.09\text{ W/cm}^2$ , 基板温度: 室温)によりHfN薄膜をp-Ge(100)基板上に形成した試料も作成した。

作成したMISダイオードにおいて、I-V特性の飽和電流密度よりショットキーバリアハイト(SBH)を導出した。p-Geのリチャードソン定数は、それぞれ $48\text{ A/K}^2$ を用いた[10]。また、一部の試料は、大型放射光施設(SPring-8)のBL46XUに設置されたHAXPES( $h\nu = 7939\text{eV}$ )を利用し、市販の単色化 $\text{AlK}\alpha$ 特性X線( $h\nu = 1486.6\text{eV}$ )励起のXPSよりも3倍程度深い分析深度( $\sim 30\text{nm}$ )である特徴を活用して[11]、金属/ $\text{GeO}_2$ 界面の化学結合状態およびポテンシャル変化を非破壊で評価した。この時、極薄金属層およびGe基板を接地電位にし、HAXPES測定を行った。また、分光エリプソメトリー(SE)により各層の膜厚を評価した。

## 3. 結果および考察

図1(a)および1(b)に、 $\text{N}_2$ 熱処理前後のAl/p-Ge(100)およびAl/ $\text{GeO}_2$ (2.7nm)/p-Ge(100)ダイオードのI-V特性を示す。Alの真空仕事関数値( $4.10\sim 4.28\text{eV}$ [10])はGeの伝導帯下端( $4.00\text{eV}$ )近傍であるにも関わらず、Al/p-Ge(100)直接接合では、FLPによって、 $\text{N}_2$ 雰囲気中熱処理温度に関わらずオーミック特性を示す。一方、 $\text{GeO}_2$ を挿入することで、これまでの報告[2]と同様に、熱処理を施さない試料ではショットキー特性(SBH:  $0.42\text{eV}$ )が得られる。しかし、熱処理温度の上昇と共にSBHが減少し、 $450^\circ\text{C}$ の熱処理ではオーミック特性へ

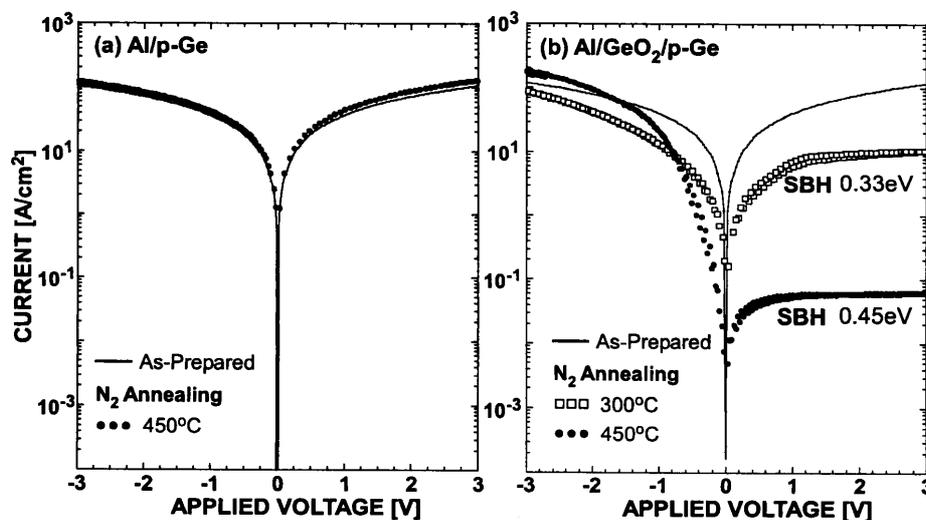


図1 300°Cおよび450°Cで $\text{N}_2$ 雰囲気中熱処理した(a)Al/p-Ge(100)および(b)Al/ $\text{GeO}_2$ (2.7nm)/p-Ge(100)ダイオードのI-V特性

と変化する。この結果から、熱処理による接合界面の化学構造変化が、FLPを誘起したと推察される。

この熱処理によるSBHの変化に対する知見を得るために、HAXPESを用いて、熱処理前後のAl薄膜/GeO<sub>2</sub>(2.7nm)/p-Ge(100)の化学結合状態を調べた(図2)。HAXPES測定ではAlおよびGe基板を接地電位にしているために、Al1sスペクトルのAl-Al結合成分は、N<sub>2</sub>熱処理に関わらず一定のエネルギー位置に観測される。また、主に、N<sub>2</sub>熱処理中電気炉内に残留した酸素に起因して表面酸化膜の形成が進行している。さらに図2(b)に示すAl薄層形成直後のGe2p<sub>3/2</sub>スペクトルでは、Al/Ge接合界面に挿入したGe酸化成分が明瞭に観測され、Ge基板からの信号が主成分であるGe金属成分は非対称であることから、前回[9]までの報告と同様に、低結合エネルギー側にAl-Ge結合成分の存在が示唆される。300°C以上の熱処理を行うと、Ge酸化成分の還元が進行することから、熱処理温度増大によるFLPの顕在化は、Al/p-Ge(100)接合界面に導入したGeO<sub>2</sub>膜厚の減少に起因すると考えられる。SE分析より、別途作成した厚さ2.6nmのGeO<sub>2</sub>/p-Ge(100)を450°CでN<sub>2</sub>熱処理すると絶縁層厚の減少は、0.2nm程度であることを考慮すると、観測されたGe酸化成分の大幅な減少は、主にAl/GeO<sub>2</sub>界面でAl + GeO<sub>2</sub> → AlO<sub>x</sub> + GeO<sub>2-x</sub>に示される酸化・還元反応が進行した結果と考えられる。さらに、熱処理温度の増大に伴いGe金属成分は低結合エネルギー側へシフトする。このエネルギーシフトの主要因として、(i)Al-Ge結合形成などの化学

結合状態変化と(ii)Ge基板表面のポテンシャル変化(バンドベンディング)が考えられる。

そこで、熱処理による化学結合状態変化やGe基板成分のエネルギーシフトをより詳細に分析するために、Ge2p<sub>3/2</sub>スペクトルの成分分離を行った。図3には、熱処理を施していない試料における典型的な波形分離結果を示す。その成分分離では、別途作成したGeO<sub>2</sub>/p-Ge(100)の実測スペクトルを参考にしてGe基板成分の半値幅などの形状を決定した。また、Ge基板からのGeサブオキサイド(Ge<sup>1+</sup>~<sup>3+</sup>)とGeO<sub>2</sub>のケミカルシフト量に関しては、文献[12]と同様の値を用いた。これにより~5%程度の誤差でフィッティングが可能であった。上述のスペクトル解析によって得られた各成分の結合エネルギー位置を熱処理温度の関数としてまとめた結果を図4に示す。Al-Al結合に相当するAl1s信号の結合エネルギー位置は一定であるのに対して、Ge-Ge結合成分は熱処理と共に低結合エネルギー側にシフトする。このエネルギーシフトは、主にGe基板表面のフェルミ準位が価電子帯側へシフトしたことに起因する(図5)。すなわち、接合界面近傍でAlの実効的な仕事関数がGe価電子帯近傍に固定されたと解釈でき、図1に示すI-V測定から得られた傾向とも一致する。さらに、熱処理前と450°C熱処理後のピーク位置の差は0.55eVであり、これはI-V特性で得られたポテンシャル変化量とほぼ一致する。これらの結果より、金属/Ge界面に極薄膜を導入して伝導特性を制御するには、熱的・化学的に安定な制御層が必須と言える。

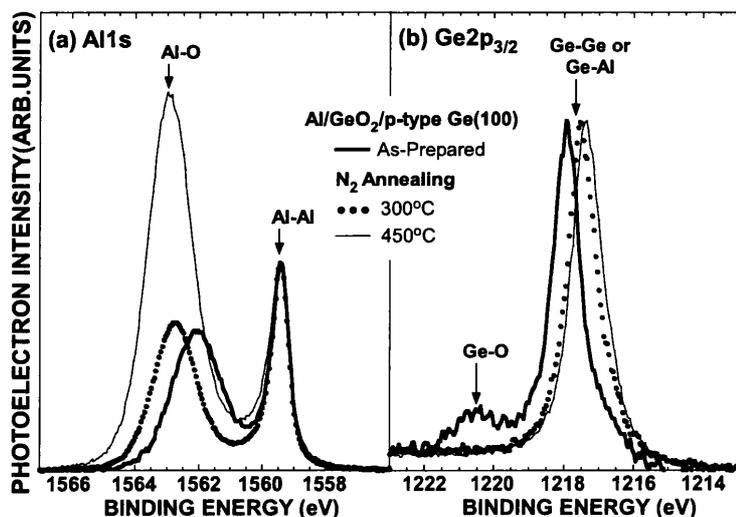


図2 N<sub>2</sub>熱処理前後におけるAl/GeO<sub>2</sub>(2.7nm)/p-Ge(100)構造の(a)Al1sおよび(b)Ge2p<sub>3/2</sub>スペクトル 各スペクトルは光電子脱出角度30°で測定した。

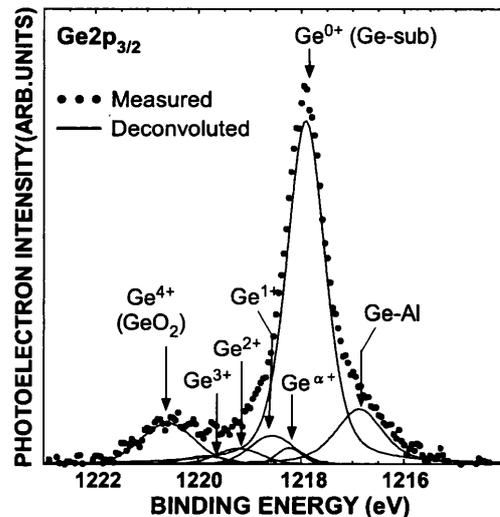


図3 熱処理前のAl/GeO<sub>2</sub>(2.7nm)/p-Ge(100)構造におけるGe2p<sub>3/2</sub>スペクトルの波形分離

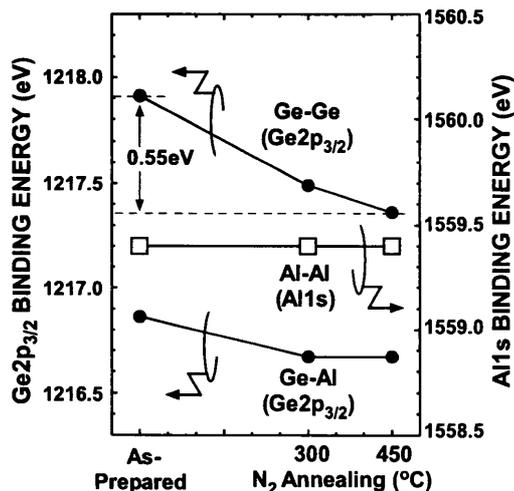


図4 波形分離した  $\text{Ge}2p_{3/2}$  および  $\text{Al}1s$  信号の結合エネルギー位置の  $\text{N}_2$  熱処理温度依存性

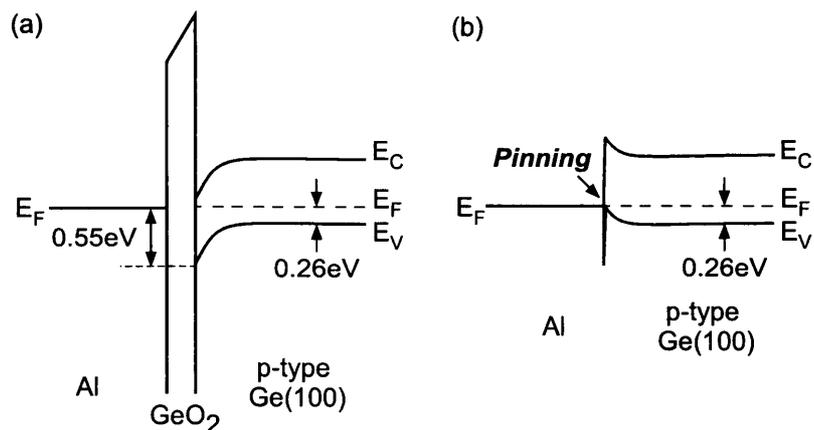


図5 (a)熱処理前および(b)450°C の  $\text{N}_2$  雰囲気中熱処理後の  $\text{Al}/\text{GeO}_2(2.7\text{nm})/\text{p-Ge}(100)$  のエネルギーバンド構造

上述の結果を踏まえて、 $\text{GeO}_2$  の代わりに金属窒化物挿入による伝導特性制御を試みた。金属窒化物の中でも、N組成に依存し4.10~4.55eVと比較的浅い仕事関数[13]を有するHfNを $\text{Al}/\text{p-Ge}(100)$ 接合界面に挿入し、FLPの緩和を目指した。まず、化学溶液洗浄した $\text{p-Ge}(100)$ 表面上に、 $\text{N}_2$ 雰囲気中のRFスパッタ法によりHfN膜を堆積し、界面反応層を含む膜厚をSE分析によって評価した。図6に示す堆積レートに直線を外挿しその切片よりHfN堆積中に2.5nm程度の界面層が形成されることが分かった。別途、単色化 $\text{AlK}\alpha$ 特性X線を用いたXPS分析より、界面には $\text{GeON}$ が形成されていることを確認しており、この形成は表面化学溶液洗浄後の大気搬送中の表面自然酸化とRFスパッタ中におけるNラジカルによるGe表面窒化に起因すると考えられる。

次に、RFスパッタ形成した異なる厚さのHfNを接合界面に導入したダイオードのI-V特性を調べた(図7)。HfN/ $\text{GeON}$ 層膜厚2.7nmおよび3.5nmがどちらの場合においても、 $\text{GeO}_2$ 層を挿入と同様にショットキー特性(SBH:0.4eV)が得られた。HfN/ $\text{GeON}$ 層膜厚2.7nmの場合では、450°Cの熱処理によりオーミック特性へと変化する。一方、HfN/ $\text{GeON}$ 層膜厚3.5nmの場合では、450°C熱処理温と共に、SBHは0.41から0.46eVまで増大した。これらのI-V特性より見積もったSBHを $\text{N}_2$ 熱処理温度に対してまとめた結果を図8に示す。HfN/ $\text{GeON}$ 層膜厚が2.7nmの場合では、300°Cの熱処理ではSBHに大きな変化が認められず、図1に示す厚さ2.7nmの $\text{GeO}_2$ を接合界面に挿入した結果

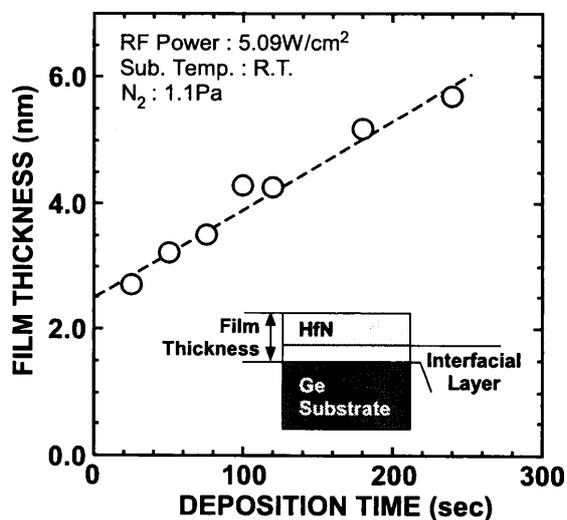


図6 化学溶液洗浄した  $\text{Ge}(100)$  基板上に RF スパッタ堆積した HfN 膜厚 分光エリプソメトリーにより算出した膜厚は HfN 層と界面遷移層の厚さを含んでいる。

と比較すると、N導入により熱的安定性が向上したことが分かる。また、450°Cの熱処理を行うと、オーミック特性が観測されることから $\text{GeON}$ が還元した可能性が示唆される。一方、HfN/ $\text{GeON}$ 層膜厚3.5nmの場合では、HfNを厚膜化したことで、熱処理によるAl電極とHfN/ $\text{GeON}$ 層の化学反応が抑制されたと考えられる。

図2に示す $\text{GeO}_2$ を挿入した場合と同様に、 $\text{N}_2$ 熱処理による $\text{Al}/\text{HfN}/\text{GeON}/\text{p-Ge}(100)$ 構造の化学結合状態変化を調べるために、Al電極越しに非破壊でHAXPES測定を行った。図9(a)および9(b)には、HfN/ $\text{GeON}$ 膜厚5.0nmの試料の $\text{Ge}2p_{3/2}$ および $\text{Hf}3d_{5/2}$ スペクトルを示す。 $\text{Ge}2p_{3/2}$ スペクトルより、

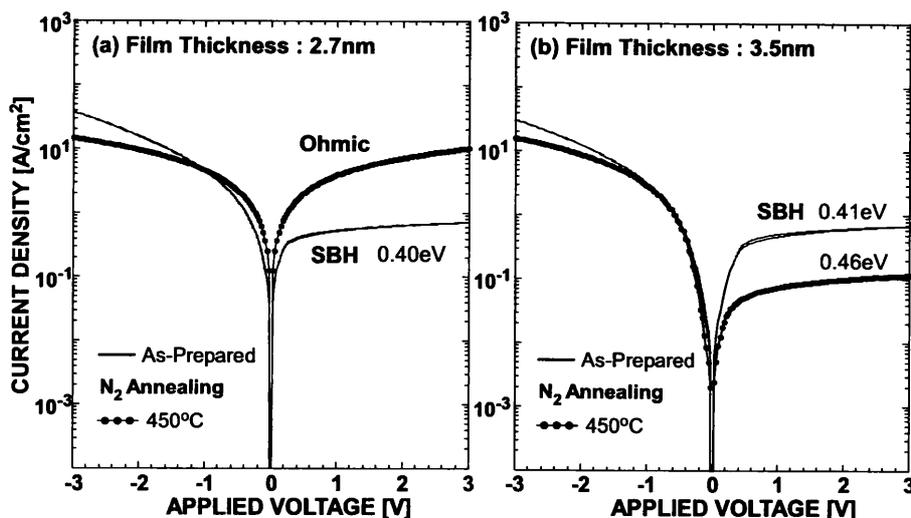


図7 (a)厚さ2.7nmおよび(b)3.5nmのHfN/GeON制御層を導入したダイオード(Alゲート、p-Ge(100)基板)のN<sub>2</sub>熱処理前後のI-V特性

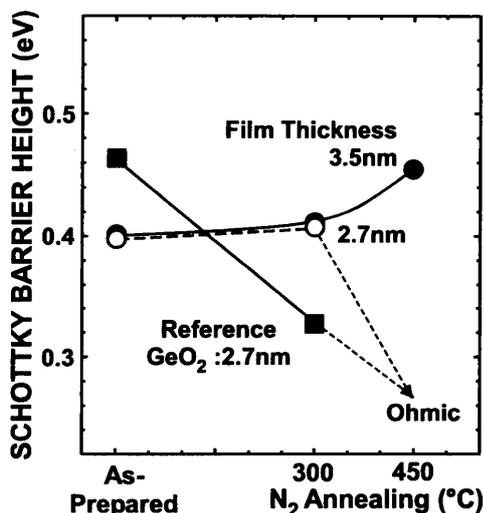


図8 HfN/GeON制御層を導入したダイオード(Alゲート、p-Ge(100)基板)におけるN<sub>2</sub>熱処理によるSBHの変化 図中には、図1に示す2.7nmのGeO<sub>2</sub>を挿入した結果も参考として示す。

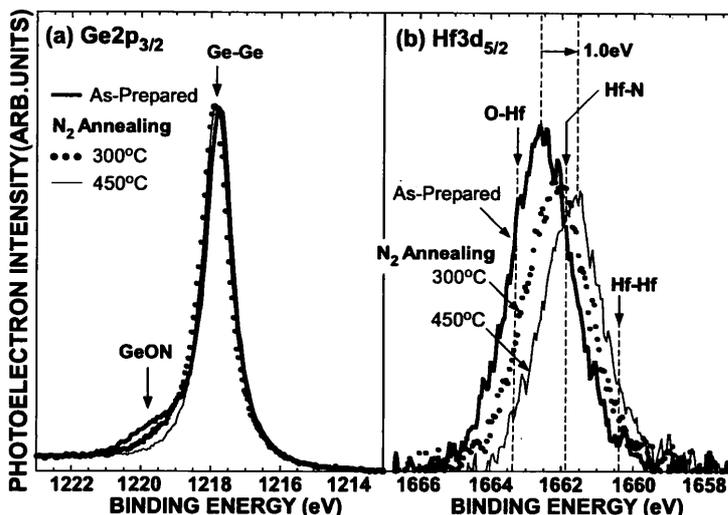


図9 厚さ5.0nmのHfN/GeON制御層を導入したダイオード(Alゲート、p-Ge(100)基板)のN<sub>2</sub>熱処理前後における(a)Ge2p<sub>3/2</sub>および(b)Hf3d<sub>5/2</sub>スペクトル

熱処理前には明瞭に観測されたGeON層が、N<sub>2</sub>熱処理温度の上昇と共に徐々に減少し、450°Cの熱処理ではほぼ消失する。また、Hf3d<sub>5/2</sub>信号では、熱処理による低結合エネルギー側へのシフトが観測された。このエネルギーシフトは、単結晶Geのバンドギャップ(E<sub>g</sub>=0.66eV [10])以上の大きな変化であることから、主として、Ge表面のポテンシャル変化ではなく化学シフトに起因していると考えられ、OおよびNの電気陰性度を考慮するとHfN層中のN組成の増加したことが示唆される。したがって、450°Cの熱処理では、GeON層は分解するものの、接合界面に形成された高N組成の極

薄Hf窒化層が伝導特性制御層として機能することで、FLPが緩和したと解釈できる。

#### 4. 結論

伝導特性制御層として極薄熱酸化GeO<sub>2</sub>(厚さ:~2.7nm)をAl/p-Ge(100)接合界面に導入し、ショットキー障壁高さおよび化学構造の熱的安定性を系統的に評価した。I-V特性およびHAXPES分析の結果より、300°C以上の熱処理によりGeO<sub>2</sub>の還元が促進され、FLP現象が顕在化することが分かった。この結果を踏まえて、GeO<sub>2</sub>より熱的に安定な界面制御層として極薄HfNを評価した。HfN形

成( $N_2$ 雰囲気中RFスパッタ)初期に厚さ2.5nm程度のGeON層の形成が認められたが、このGeONに加えておよそ1nm程度のHfN層を挿入することで、450°Cまでの熱処理に対して、SBHの減少を効果的に抑制できた。XPS分析の結果、熱処理によって、界面GeON層の還元反応が進行する一方で、Hf窒化層の窒素濃度が高まることで、FLPの発現が効果的に抑制された可能性が示唆された。極薄膜を用いた伝導特性制御において、熱的に安定な接合界面の形成には、効果的にN導入することが重要である。

## 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(RNBS)で行われた。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2011A0026および2011B0026)」の支援を受けて行ったものであり、御協力・御指導頂いた孫珍永博士、陰地宏博士、崔芸涛博士(JASRI)に深謝致します。

## 6. 参考文献

- [1] T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi, "A Significant Shift of Schottky Barrier Heights at Strongly Pinned Metal/Germanium Interface by Inserting an Ultra-Thin Insulating Film," *Appl. Phys. Exp.*, **1** (2008) 051406.
- [2] A. Toriumi, T. Tabata, C. H. Lee, T. Nishimura, K. Kita, and K. Nagashio, "Opportunities and challenges for Ge CMOS-Control of interfacing field on Ge is a key," *Microelec. Eng.*, **86** (2009) pp.1571-1576.
- [3] A. Dimoulas, P. Tsipas, and A. Sotiropoulos, "Fermi-level pinning and charge neutrality level in germanium," *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 252110.
- [4] A. Dimoulas and P. Tsipas, "Germanium surface and interfaces," *Microelec. Eng.*, **86** (2009) pp.1577-1581.
- [5] R. R. Lieten, S. Degroote, M. Kuijk, and G. Borghs, "Ohmic contact formation on n-type Ge," *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 022106.
- [6] T. Nishimura, S. Sakata, K. Nagashio, K. Kita, and A. Toriumi, "Low Temperature Phosphorus Activation in Germanium through Nickel Germanidation for Shallow  $n^+/p$  Junction," *Appl. Phys. Express*, **2** (2009), 021202.
- [7] M. Kobayashi, A. Kinoshita, K. Saraswat, H.-S. Philip Wong, and Y. Nishi, "Fermi Level Depinning in Metal/Ge Schottky Junction for Metal Source/Drain Ge Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor Applications," *J. Appl. Phys.*, **105** (2009) 023702.
- [8] H. Murakami, T. Fujioka, A. Ohta, T. Bando, S. Higashi, and S. Miyazaki, "Characterization of Interfaces between Chemically Cleaned or Thermally Oxidized Germanium and Metals," *ECS Trans.*, **33** (2010), pp.253-262.
- [9] A. Ohta, T. Fujioka, H. Murakami, S. Higashi, and S. Miyazaki, "X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Interfacial Reactions between Metal and Ultrathin Ge Oxide," *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **50** (2011) 10PE01.
- [10] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2nd ed., Wiley, New Jersey, 1981.
- [11] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range," *Surf. Interface Anal.*, **43** (2011) pp.689-713.
- [12] M. Matsui, H. Murakami, T. Fujioka, A. Ohta, S. Higashi, and S. Miyazaki, "Characterization of Chemical Bonding Features at Metal/ $GeO_2$  Interfaces by X-ray Photoelectron Spectroscopy," *Microelec. Eng.*, **88** (2011) pp.1549-1552.
- [13] C-S. Lai, S-K. Peng, a T-M. Pan, J.-C. Wang, and K.-M. Fana, "Work Function Adjustment by Nitrogen Incorporation in  $HfN_x$  Gate Electrode with Post Metal Annealing," *Electrochemical and Solid-State Letters*, **9** (2006) G239-G241.