

Ge 基板に対する高誘電率絶縁膜の作製と評価

Fabrication and evaluation of high-k gate dielectrics on germanium substrate

常清悠介¹ 山崎拓也¹ 長谷川洋介² 古瀬達也² 高橋芳浩³

Y. Tsunekiyo, T. Yamazaki, Y. Hasegawa, T. Furuse, Y. Takahashi

Abstract: We evaluated the properties of the HfO_2 film on Ge substrate by MOCVD method. It was confirmed that the leak current of the film is as low as the film on Si, and that the density of surface states of the film was high. And it was also confirmed that the surface of Ge substrate is roughened by removing the HfO_2 film by HF

1. 目的

Si 試料は熱的安定性を持ち、また絶縁性、界面特性に優れた酸化膜が容易に製膜可能などの理由から半導体デバイスで多用されている。しかし、デバイス縮小に伴うゲート絶縁膜の薄膜化によるリーク電流増大などの問題が発生しており、デバイス性能向上の限界が近付いている。

近年、ポスト Si の材料として再度 Ge が注目されている。Ge は、Si と同じ IV 族半導体であり、Si に比べ電子移動度・正孔移動度が共に数倍高いことなどがその理由として挙げられる。しかし、Ge は融点が約 $940[^\circ\text{C}]$ と耐熱性に劣り、さらに $400[^\circ\text{C}]$ 以上で酸化を行うと酸化膜界面で Ge 原子が GeO として昇華してしまうという問題がある [1]。また Ge は希少金属の一種であり高価な物質であるという欠点も有する。そこで我々は、 $200[^\circ\text{C}]$ 程度の低温で高誘電率絶縁膜 (high-k 膜) を製膜可能な MOCVD 法に着目した。絶縁膜を高誘電率絶縁膜材料とすることで酸化膜よりも大きなゲート絶縁膜容量の確保が可能である。

今回は p 形 Ge 基板上に MOCVD 法を用いた HfO_2 膜をゲート絶縁膜とした MIS 構造を作製し、電気的特性の評価を行った。また、Ge 基板の再利用を目的に絶縁膜剥離の方法及び剥離後の洗浄方法についても検討を行う。

2. 実験方法

図 1 に今回用いた MOCVD 装置の概略図を示す。p 型 Ge 基板 ($\rho = 0.03 \sim 0.04 [\Omega \text{cm}]$) に対し、工業用半導体洗浄液であるセミコクリン 23 (フルウチ化学 (株) 製) を用い超音波洗浄を $5[\text{min}]$ 行った後に、MOCVD 装置を用い HfO_2 を製膜した。 HfO_2 の製膜は、 N_2 をキャリアガスとして導入した TEMAH (Tetrakis Ethyl Methyl Amino Hafnium)、及び O_2 ガスを用いて行った。エリプソメトリー法により絶縁膜厚を測定した後、ゲート電極として真空蒸着法で直径 $300 [\mu\text{m}]$ の Al 円電極を蒸着した。作製された試料に対し、リーク電流特性、容量-電圧特性の測定を行い、絶縁性、界面特性を評価した。MOCVD 装置の製膜条件なども含め図 2 に実験フローチャートを示す。

一方、基板再利用の可能性評価を目的に、製膜された絶縁膜を HF 溶液によりエッチングを行い、再製膜を行った場合の特性についても評価を行った。

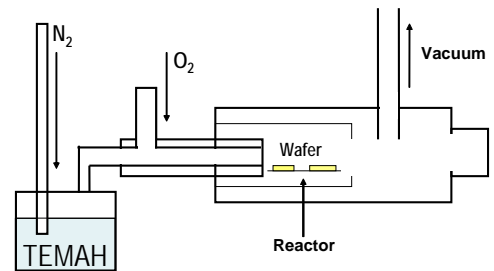


Figure 1 . MOCVD system

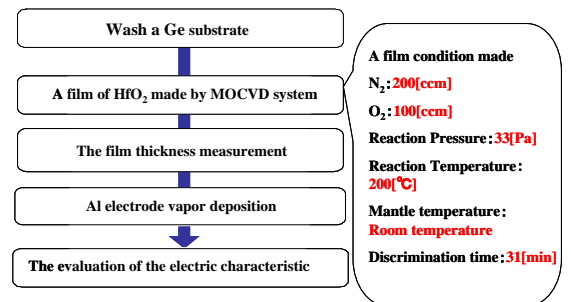


Figure 2. Experiment procedure

3. 実験結果・考察

図 3 に Ge 基板に膜厚約 9[nm], 約 34[nm] の HfO_2 膜を製膜した試料のリーク電流特性を示す。結果より膜厚 34[nm] の試料では絶縁性が確認でき、MOCVD 法により Ge 基板へ絶縁膜が製膜可能であることがわかった。一方、膜厚 9[nm] の試料では絶縁性が確認できなかった。これは電極として蒸着した Al の絶縁膜への拡散が原因と考えられる。しかし、同程度の膜厚の HfO_2 膜を Si 基板上に製膜した際には絶縁性を確認しており、薄膜化によるリーク電流増大の原因については、今後検討する必要がある。図 4 に膜厚 34[nm] の試料における容量-電圧特性を示す。結果より MIS 構造特有の容量-電圧特性が確認できた。また最大容量値から比誘電率 $\epsilon_{\text{ox}}=12.9$ と評価された。また周波数を 1[MHz] から 100[kHz] に低下すると容量遷移領域において容量値が上昇しており、界面準位密度が高いと考えられる。今後、製膜後の熱処理による特性改善等について検討を行う予定である。

一方、図 5 に 1[%] HF 処理により HfO_2 膜をエッチングし、その後セミコクリーン 23 を用いて超音波洗浄を行った後の基板表面の顕微鏡写真 (1000 倍) を示す。基板表面の荒れが確認され、これは Ge 基板が HF 溶液により侵食されたためと考えられる。また図 5 に絶縁膜剥離後の Ge 基板に再度 HfO_2 作製した試料のリーク電流特性を示す。結果より膜厚約 25[nm] の HfO_2 膜を製膜したにも拘らず絶縁性を確認できなかった。これは基板表面に発生したラフネスが原因と考えられる。このことから、Ge 基板において HF 溶液により絶縁膜剥離をして再利用することは難しいと考えられる。

4. まとめ

今回は Ge 基板に HfO_2 膜を製膜して MIS 構造を作製した。また Ge 基板へ HF 溶液を用いて絶縁膜剥離をし、基板の再利用について検討を行った。その結果、良好な絶縁性が確認されたが、界面特性に劣る事もわかった。一方、Ge 基板では絶縁膜を剥離する前に HF 溶液の侵食により基板表面が荒れてしまうことから、Ge 基板を再利用することは難しいと思われる。

5. 参考文献

- [1]: 伊藤公平: 「Ge の材料物性-Si との比較」
電子情報通信学会(2009-6)

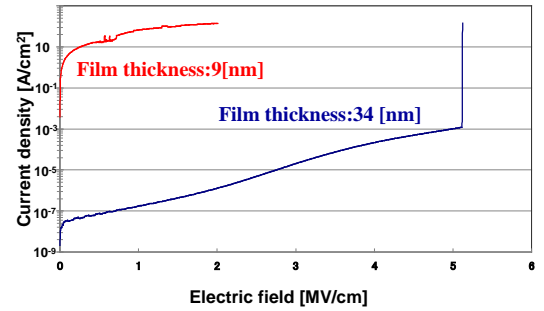


Figure 3. Leak current properties of HfO_2 on Ge

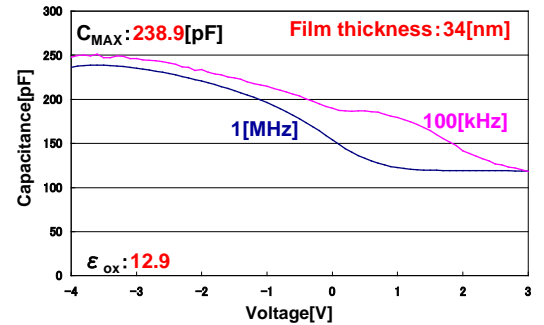


Figure 4. C-V characteristics

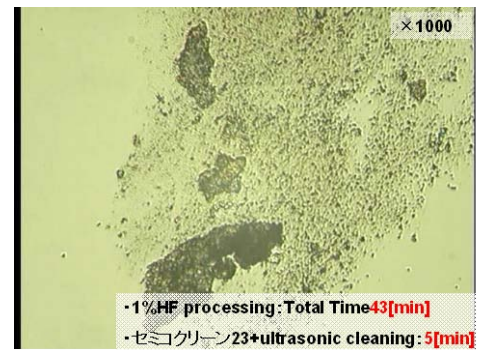


Figure 5. Surface of the germanium substrate after removing HfO_2 by HF

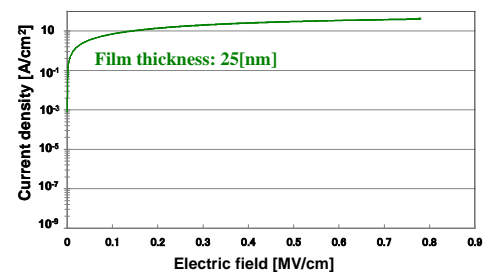


Figure 6. Leak current property of HfO_2 film on Ge with roughened surface.