

Title	Electrical Characterization of HfO <sub>2</sub> /Ge Structure Prepared by Photo-Assisted Metal-Organic Chemical Vapor Deposition
Author(s)	Lee, Hyun
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/49598">https://hdl.handle.net/11094/49598</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	LEE HYUN イ ヒョン
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 3 0 1 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 21 年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科システム創成専攻
学 位 論 文 名	Electrical Characterization of HfO <sub>2</sub> /Ge Structure Prepared by Photo-Assisted Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (光-MOCVD を用いた HfO <sub>2</sub> /Ge の構造の作製と電気的特性評価)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 奥 山 雅 則 (副査) 教 授 岡 本 博 明 教 授 酒 井 朗 准 教 授 金 島 岳

#### 論 文 内 容 の 要 旨

This thesis contains a study on deposition of Hf-based dielectric layers by photo-assisted metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) and electrical characterization of HfO<sub>2</sub>/Ge structure passivated by fluorine (F) and nitrogen (N). The main purposes are to decrease deposition temperature of Hf-based dielectric layer and passivate interfacial defects such as germanium (Ge) dangling bond and oxygen vacancy (V<sub>o</sub>) of HfO<sub>2</sub>/Ge structure. HfO<sub>2</sub> and Hf-silicate dielectric layers have been deposited by photo-assisted MOCVD.

As the result of molecular orbital calculation for optical absorption spectra of Hf(O-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> and Si(O-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> precursor, optical absorption spectra appear at ultraviolet (UV) region (110~180 nm) so, deuterium lamp which emits UV light of 100~200 nm wavelength was used for photon irradiation source. HfO<sub>2</sub> and Hf-silicate dielectric layers were deposited successfully at relatively low temperature, 250°C by photo-assisted MOCVD. The HfO<sub>2</sub> and Hf-silicate dielectric layers prepared with UV light irradiation showed improved electrical properties (C-V and J-V), thermal stability and decreased carbon contamination and interface state density (D<sub>it</sub>) due to effective decomposition of precursors even at 250°C in comparison with that deposited without UV light irradiation. It is believed that this improvement of various properties is originated from effective decomposition of precursors by UV light irradiation.

To predict the usefulness of F and hydrogen (H) for Ge surface passivant, theoretical analysis has been performed by molecular orbital method. F-Ge atomic bond shows higher binding energy about 3 times than that of H-Ge atomic bond, so F is expected to be attractive Ge surface passivant instead of H. And H-Ge bonds are unstable on Ge surface, so H-passivation of Ge surface is ineffective. On the other hand, F-Ge bonds form simultaneously by reaction of F atoms and Ge surface, and Ge dangling bonds are passivated by F. These results indicate that the F-passivation of Ge surface is useful method to make stable and low-defective substrate for high-k dielectric/Ge MOS structure.

HfO<sub>2</sub>/Ge gate stack has been fabricated on F<sub>2</sub>-treated Ge surface by photo-assisted MOCVD. F was incorporated into interfacial layer between HfO<sub>2</sub> and Ge substrate by F<sub>2</sub>-treatment of Ge surface prior to HfO<sub>2</sub> deposition. Hysteresis of C-V curve, gate leakage current and D<sub>it</sub> of HfO<sub>2</sub>/Ge gate stack were decreased by F<sub>2</sub>-treatment of Ge surface. It is believed that Ge dangling bond and V<sub>o</sub> in interfacial layer were passivated by F, so electrical properties were improved.

Post nitridation of fluorinated-HfO<sub>2</sub>/Ge gate stack has been performed by N radical treatment. HfO<sub>2</sub> dielectric layer was converted into HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> dielectric by N radical treatment and HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> dielectric layer played role of out-diffusion barrier for F during post metallization annealing. Dielectric constant was increased by N incorporation, so capacitance equivalent thickness of

1.1 nm was accomplished by N radical treatment at 200°C. Significantly J-V characteristics are improved by N radical treatment and sample nitrided at 200°C showed the lowest value of  $D_{it}$ . It is believed that bulk and interface traps such as Ge dangling bond and  $V_0$  were passivated by co-doping of F and N, which play similar role of H-passivation accomplished by forming gas annealing on Si-based gate stack.  $F_2$ -treatment and N radical treatment are candidates for good  $HfO_2/Ge$  gate stack, improving dielectric property, gate leakage characteristic and  $D_{it}$ .

#### 論文審査の結果の要旨

超LSIの更なる高集積化の進展とともに、その基幹素子であるFETに長く使われてきたSi/SiO<sub>2</sub>絶縁膜のゲート構造に限界が見え、プロセスや材料の見直しが必須となっている。こういった観点から高移動度のGeと高誘電率 (high-k) のHfO<sub>2</sub>のゲート構造が提案され、良好な構造の作製と精密な評価が切望されている。

申請者は光励起プロセスに注目し、光アシスト化学気相成長法 (光MOCVD法) によるHfO<sub>2</sub>ゲート絶縁膜の低温作製について研究した。原料前駆体の光吸収スペクトルの量子化学計算を行い、励起光源を適切に選択することで、膜中不純物の少ないHfO<sub>2</sub> high-k絶縁膜の作製に成功した。さらに、Ge基板とhigh-k HfO<sub>2</sub>ゲート絶縁膜のMIS構造の化学結合状態や電気的特性について調べた。High-k/Ge構造では、界面準位密度が高いことが問題となっているが、これはSi基板における水素処理のような表面・界面を安定化法が見出されていないためである。そこで、どのような元素が表面を安定化できるか量子化学計算を用いて、FやNが有効であることを示し、特にフッ素は分子状であってもGe表面と反応しダングリングボンドを安定化することが分かった。そこで、Ge表面をフッ素処理し光MOCVDによりHfO<sub>2</sub>薄膜を堆積し、XPS、射入射X線反射率測定法 (GIXR)、C-V、J-V、deep level transient spectroscopy (DLTS) などにより調べた。フッ素処理条件を最適化し、表面を荒らすことなく安定化されたGe表面において、Fの存在が確認でき、C-Vヒステリシスおよび界面準位の低減に成功した。さらに、デバイス製造プロセス上必要なアニールによりフッ素の効果が低下するのを防ぐために、HfO<sub>2</sub>薄膜に窒素ラジカル処理をおこなうことで、大幅な界面準位密度の低減に成功した。

以上述べたように、本論文はhigh-k/Ge MISの実用化のために必要な特性向上のための重要な結果を得ており、博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。