



Title	Theoretical Analysis of Ge Surface Passivation and Improvement of HfO ₂ /Ge Gate Stack
Author(s)	Lee, Dong-Hun
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59106
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	イ ドン ファン Lee Dong-Hun
博士の専攻分野の名称	博 士（工学）
学 位 記 番 号	第 2 5 2 4 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 24 年 3 月 22 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	Theoretical Analysis of Ge Surface Passivation and Improvement of HfO ₂ /Ge Gate Stack (Ge 表面終端処理の理論的解析と HfO ₂ /Ge ゲートスタックの特性改善)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 白石 誠司 (副査) 教 授 高井 幹夫 教 授 酒井 朗 准教授 金島 岳

論 文 内 容 の 要 旨

現在、半導体産業で主に用いられているSi系デバイスでは、素子微細化による移動度低下が問題となり、移動度の高いGeの使用が検討されている。しかし、Geは界面準位が多く、SiのようにHで表面を安定化することが出来ないなどの問題がある。そこで、Ge表面準位を減らし高速にGe-MOSFETを駆動するため、Ge表面ダングリングボンドを終端させる表面処理法について研究を行った。

まず、この研究は理論的シミュレーションでHよりGe表面と反応性が高い元素を予想し、その元素で実際に実験を行うことで、効率的に研究を進めることが出来る。その結果、Ge(100)表面上ではF, Cl, Seが、Ge(111)表面上ではF, Cl, S, SeがHよりGe表面をより安定化させた。このシミュレーションより選択された元素の中からF, Sを表面処理に利用しHfO₂/Ge MISFETデバイスを作製し、性能向上を試みた。

F₂処理によりFがGe界面のGeO_xの成長を抑制し、界面中の酸素欠損を終端させることが確認できた。しかし、Fは絶縁膜のHfO₂との反応性が高く、アニールの時の熱エネルギーによってHfO₂膜中に拡散した。そこで、界面からのFの拡散を抑えるため、拡散経路である絶縁膜の酸素欠損を窒素ラジカル処理により終端させた。その結果、Ge界面に多くのFを残存させることができ、界面表面準位密度を小さくする

ことができた。

次に、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液処理によりGe表面のS処理を行った。SはGe表面上での結合が強く、高温においても拡散しにくい、表面に残存することが確認できた。特に、SはGe(100)基板より(111)基板上でより多く表面に残り、電気的特性においてもS処理はGe(111)基板上の方が有効性が高かった。この結果は、シミュレーション結果が示すように、Ge(111)表面上では、Sにより2つのGe表面ダングリングボンドが同時に終端される反応が起こりやすいからだと考えられる。

これらF、Sの表面処理プロセスを利用し、NチャネルとPチャネルのSB(Schottky-Barrier)-MISFETを作製し、移動度の表面処理による影響を確認した。まず、Hole Peak Mobilityは、 F_2 処理をしていない試料ではおよそ $322 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ となるのに対し、 F_2 処理をした試料では、およそ $442 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ となった。また、Electron Peak Mobilityは、処理なしのものが $508 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ にあるのに対し $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液処理により $602 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ まで改善された。これは、FとS処理により、表面ダングリングボンドが終端され界面準位が低減されたためであると考えられる。

これら一連の研究により、H終端に代わる F_2 -gasと $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液によるGe表面処理法を開発し、そのプロセスがGe-based MISFETデバイス特性向上に有効であることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、次世代LSI向けの高移動度半導体と高誘電率ゲート絶縁膜（high- k ゲート絶縁膜）を用いた metal-insulator-semiconductor field effect transistor (MIS-FET)の半導体・絶縁体界面に着目し、その特性改善を行ったものである。CMOS応用を考え、高移動度半導体材料として、電子および正孔の移動度がともにSiよりも大きなGeを選択し、high- k 材料としては HfO_2 を用いた。しかし、high- k /Ge MISゲートスタックの実現のためには、その高い界面準位密度を低減する必要がある。GeO₂などの界面バッファ層を入れることによる界面準位の改善が提案されているが、これはcapacitance equivalent thickness (CET)を増加させる。そこで、申請者はバッファ層を入れない直接接合MIS構造において、界面欠陥の原因の一つであるダングリングボンドを元素で終端することによる特性改善を試みた。まず、Ge表面ダングリングボンドを終端することのできる元素を分子軌道計算から検討した。その結果、F、Cl、S、Seなどが表面構造を壊さずにダングリングボンドを終端し、またGeとの結合エネルギーがHの時よりも大きく、ダングリングボンドの不活性化に有用であることが示唆された。そこで、次にデバイスを作製し界面準位低減について調べた。F終端は F_2 ガスを HfO_2 製膜前に晒すことで、またClおよびS終端はHFで自然酸化膜除去後、HClおよび $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液に浸すことで処理を行った。X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)やthermal desorption spectroscopy (TDS)などにより、これらの元素がMIS作製プロセス後も残留していることを確認した。しかし、Fの場合、high- k 薄膜作製後のアニールプロセスにより界面からFが一部離脱していると考えられるため、high- k 膜をラジカル窒化することでFの脱離を抑えることで、界面準位の大幅な低減に成功した。S処理は容易かつ安定に表面を終端でき、さらに基板加熱なしで HfO_2 を製膜することで界面のGeO₂形成を抑えることができ、電気的特性の改善に成功した。これらの処理方法を用い、pおよびnチャネルMIS FETを作製したところ、ホール移動度が $442 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、電子移動度が $602 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と処理なしのものに比べて改善することができた。

以上述べたように、本論文はGe表面処理によるHigh- k /Ge MIS FETの界面特性改善および移動度の向上のための知見を与えており、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。