

パルス MOCVD 法を用いた Ge(001)基板上における正方晶 GeO₂ 膜の形成Formation of tetragonal GeO₂ film on Ge(001) substrate

using pulsed metal organic chemical vapor deposition method

名大院工¹, 学振特別研究員², ○柴山 茂久^{1,2}, 吉田 鉄兵¹, 加藤 公彦¹, 坂下 満男¹,
竹内 和歌奈¹, 田岡 紀之¹, 中塚 理¹, 財満 鎮明¹

Graduate School of Eng., Nagoya Univ.¹, Research Fellow of Japan Society for the Promotion of Science²

°Shigehisa Shibayama^{1,2}, Teppei Yoshida¹, Kimihiko Kato¹, Mitsuo Sakashita¹,
Wakana Takeuchi¹, Noriyuki Taoka¹, Osamu Nakatsuka¹, and Shigeaki Zaima¹

E-mail: ssibayam@alice.xtal.nagoya-u.ac.jp

研究背景> パソコンやタブレット端末といった情報通信機器の性能向上は、その主要構成部品である金属-酸化膜-半導体電界効果型トランジスタ(MOSFET)の高性能化により支えられている。素子の微細化に頼った従来の性能向上手法は既に限界に到達しており、90nm 技術ノード以降では新規構造や新規材料の導入が必要不可欠である。現在、我々が次世代トランジスタとして着目しているのは立体 Ge チャネル構造トランジスタである。このトランジスタの性能を引き出すためには、絶縁膜/Ge 構造の界面欠陥密度の低減が重要な課題の一つである。酸化法により形成した GeO₂/Ge 構造の界面欠陥密度が低いことから、高誘電率ゲート絶縁膜/GeO₂/Ge 構造が注目されている[1]。この界面 GeO₂ 層には、原子スケールで極薄かつ面内において均一な厚さであること、また熱や化学的に安定な構造であることが要求される。我々は、これらの要求を満たす GeO₂ 界面層を形成する技術として、Ge 上の GeO₂ 膜の原子層堆積法の確立に向けて研究を行ってきた。これまでにテトラエトキシゲルマニウム(TEOG、有機金属原料)と H₂O(酸化剤)の交互供給(パルス MOCVD 法)によって、GeO₂ 膜の原子層堆積を実現してきた。さらに、本手法で作製した GeO₂/Ge 構造を有する MOS キャパシタにおいて、界面欠陥密度が十分に低いことも確認している [2]。今回、パルス MOCVD 法で作製した GeO₂ 膜が、熱酸化法で作製した GeO₂ 膜と比べて化学的に安定な構造であることを見出し、その構造の違いを明らかにしたので報告する。

実験方法> p 型 Ge(001)基板を希フッ酸で洗浄した後、TEOG と H₂O の交互供給により、Ge 上に GeO₂ 膜を堆積した[2]。堆積温度は 300°C、堆積した GeO₂ 膜厚は 0.35–1.56 nm であった。GeO₂ 膜の化学的安定性を調べるために、GeO₂ 膜を水に浸漬し、エッチング耐性を調べた。なお、GeO₂ 膜の厚さは、X 線光電子分光(XPS)法を用いて評価した。

特色と独創的な点> 一般的に Ge の熱酸化で形成した GeO₂ 膜は化学的に不安定な非晶質構造を取る。これに対し、パルス MOCVD 法により、Ge(001)基板上において、化学的に安定な正方晶に由来する多結晶 GeO₂ 膜が形成できることを明らかにした。

研究成果> 堆積法および熱酸化法を用いて作製した GeO₂ 膜をそれぞれ水に浸漬すると、堆積 GeO₂ 膜の方が水耐性に優れることが分かった(Fig.1)。これは堆積 GeO₂ 膜中に水耐性に優れる正方晶成分が多く含まれていることを示唆している[3]。また、GeO₂ 膜厚が 0.3–0.4 nm の極薄 GeO₂ 膜表面の反射

高速電子回折(RHEED)像の観察を行ったところ、多結晶を示唆する回折リングが確認できた(Fig.1 挿入図)。RHEED パターンから見積もられた面間隔は、正方晶 GeO₂ の回折パターンに対応していることから、堆積法により Ge(001)基板上において正方晶 GeO₂ に由来する多結晶 GeO₂ 膜が形成できることが明らかになった。

参考文献> [1] T. Sasada *et al.*, J. Appl. Phys. **106**, 073716 (2009).

[2] T. Yoshida *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 08LD03 (2014). [3] Y. Kamata, Materials Today **11**, 30 (2008).

キーワード> Ge, GeO₂, 原子層堆積、結晶構造

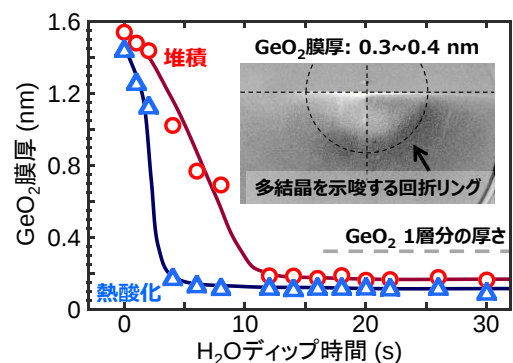


Fig. 1 GeO₂ 膜厚の H₂O ディップ時間依存性。挿入図は、堆積 GeO₂ 膜表面と熱酸化 GeO₂ 膜表面との RHEED 差分像である。GeO₂ 膜厚は 0.3–0.4 nm であった。