

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-146382

(P2016-146382A)

(43) 公開日 平成28年8月12日(2016.8.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/336 (2006.01)	HO 1 L 29/78 3 O 1 G	5 F 0 3 8
HO 1 L 29/78 (2006.01)	HO 1 L 27/04 C	5 F 0 5 8
HO 1 L 21/822 (2006.01)	HO 1 L 21/316 X	5 F 1 4 0
HO 1 L 27/04 (2006.01)		
HO 1 L 21/316 (2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2015-22059 (P2015-22059)
 (22) 出願日 平成27年2月6日 (2015.2.6)

(71) 出願人 504139662
 国立大学法人名古屋大学
 愛知県名古屋市千種区不老町1番
 (74) 代理人 100081776
 弁理士 大川 宏
 (72) 発明者 坂下 満男
 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大
 学法人名古屋大学内
 (72) 発明者 財満 鎮明
 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大
 学法人名古屋大学内
 (72) 発明者 中塚 理
 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大
 学法人名古屋大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 MOSキャパシタ及びMOSFET

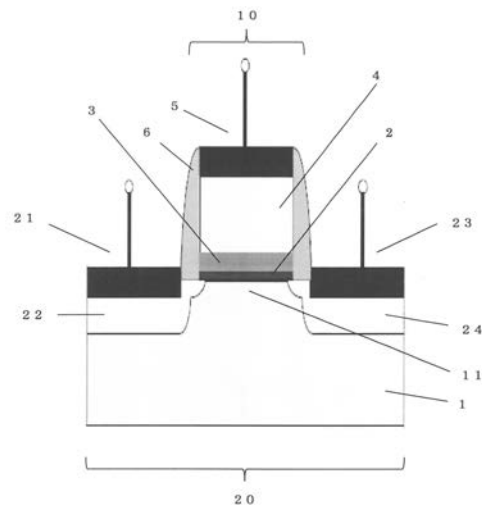
(57) 【要約】

【課題】 化学反応に耐性のあるGeO₂膜を具備するMOSキャパシタを提供すること。

【解決手段】 ゲルマニウムチャネルとして機能するGe層、前記Ge層上に設けられGeO₂を主成分とするGeO₂膜、及び、前記GeO₂膜上に設けられる絶縁膜を備えたMOSキャパシタにおいて、

前記GeO₂膜が正方晶からなるGeO₂結晶を有することを特徴とするMOSキャパシタ。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ゲルマニウムチャンネルとして機能する Ge 層、前記 Ge 層上に設けられ GeO₂ を主成分とする GeO₂ 膜、及び、前記 GeO₂ 膜上に設けられる絶縁膜を備えた MOS キャパシタにおいて、

前記 GeO₂ 膜が正方晶からなる GeO₂ 結晶を有することを特徴とする MOS キャパシタ。

【請求項 2】

前記 GeO₂ 膜が耐化学反応性膜である請求項 1 に記載の MOS キャパシタ。

【請求項 3】

前記絶縁膜が SiO₂ よりも高誘電率の材料で構成される請求項 1 又は 2 に記載の MOS キャパシタ。

【請求項 4】

前記 GeO₂ 膜が前記 Ge 層に対して H₂O と Ge 源とを交互に供給して形成されたものである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の MOS キャパシタ。

【請求項 5】

前記 GeO₂ 膜の膜厚が 0.3 ~ 1.6 nm の範囲内である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の MOS キャパシタ。

【請求項 6】

前記 GeO₂ 膜の膜厚が 0.3 ~ 0.5 nm の範囲内である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の MOS キャパシタ。

【請求項 7】

Ge 層に対して H₂O と Ge 源とを交互に供給して GeO₂ 膜を形成する工程を含む請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の MOS キャパシタの製造方法。

【請求項 8】

前記 GeO₂ 膜の結晶構造を分析する工程を含む、請求項 7 に記載の MOS キャパシタの製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の MOS キャパシタを、ソースとドレインの間に有する MOSFET。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、MOS キャパシタ及び MOSFET に関する。

【背景技術】**【0002】**

現在、MOSFET (metal - oxide - semiconductor field - effect transistor) などの半導体装置においては、MOS (metal - oxide - semiconductor) キャパシタのチャンネル材料として、シリコンを主成分とする半導体を用いるものが主流となっている。実際に、特許文献 1 ~ 特許文献 4 には、シリコンを主成分とする半導体をチャンネル材料として具備する MOS キャパシタが、いずれも具体的に記載されている。

【0003】

しかしながら、シリコンを主成分とする半導体をチャンネル材料として具備する MOS キャパシタの研究が精力的に行われた結果、シリコンを主成分とする半導体では、その材料の性質上、電子やホールの移動度の改善が既に限界となってきた。

【0004】

そこで、電子やホールの移動度に改善の余地があるチャンネル材料として、ゲルマニウムが注目されている。

【0005】

10

20

30

40

50

また、一般に、MOSキャパシタにおいて、チャネル材料の表面に直接絶縁膜を配置すると、その界面に界面準位なる欠陥準位が生じ、界面特性が低下することが知られている。そして、かかる界面特性の低下により、MOSFETの機能が低下する。

【0006】

そこで、界面特性の改善を目的として、チャネル材料と絶縁膜の間に薄膜を設けることが検討されている。例えば、非特許文献1及び非特許文献2には、チャネル材料としてのゲルマニウム半導体上に、熱酸化法にてGeO₂薄膜を設けたMOSキャパシタが記載されている。

【0007】

しかし、非特許文献2には、チャネル材料としてのゲルマニウム半導体上に熱酸化法にてGeO₂薄膜を設けたMOSキャパシタが、水分などに弱いことが示唆されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平6-13546号公報

【特許文献2】特開2000-307130号公報

【特許文献3】特開2006-32533号公報

【特許文献4】特開2008-288576号公報

【非特許文献】

【0009】

20

【非特許文献1】Journal of Applied Physics, 2009, Volume 106, 073716

【非特許文献2】Applied Physics Letters, 2009, Volume 94, 202112

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、化学反応に耐性のあるGeO₂薄膜を具備するMOSキャパシタを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、試行錯誤の結果、熱酸化法ではなく、CVDによる堆積法にてGeO₂膜を設けることを想起した。そして、本発明者が、熱酸化法又は堆積法の両方法にて製造したGeO₂膜のそれぞれについて、水分などに対する安定性を評価したところ、後者の安定性が顕著であったことを知見した。さらに、熱酸化法又は堆積法の両方法にて製造したGeO₂膜のそれぞれについて、詳細な分析を確認したところ、前者は非晶質であり、後者は正方晶であることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0012】

本発明のMOSキャパシタは、ゲルマニウムチャネルとして機能するGe層、Ge層上に設けられGeO₂を主成分とするGeO₂膜、及び、前記GeO₂膜上に設けられる絶縁膜を備え、GeO₂膜が正方晶からなるGeO₂結晶を有することを特徴とする。

【発明の効果】

40

【0013】

本発明のMOSキャパシタのGeO₂結晶を有するGeO₂膜は、水分などに対する化学反応に対して比較的安定である。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】評価例2の耐水性試験の結果を示したグラフである。

【図2】評価例2の初期膜厚に対する水のエッチング速度を示したグラフである。

【図3】評価例3の結果を示したグラフである。

【図4】評価例4の結果を示したグラフである。

【図5】本発明のMOSキャパシタを具備するMOSFETの模式図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下に、本発明を実施するための形態を説明する。なお、特に断らない限り、本明細書に記載された数値範囲「a～b」は、下限aおよび上限bをその範囲に含む。そして、これらの上限値および下限値、ならびに実施例中に列記した数値も含めてそれらを任意に組み合わせることで数値範囲を構成し得る。さらに数値範囲内から任意に選択した数値を上限、下限の数値とすることができる。

【0016】

本発明のMOSキャパシタは、ゲルマニウムチャネルとして機能するGe層、Ge層上に設けられGeO₂を主成分とするGeO₂膜、及び、前記GeO₂膜上に設けられる絶縁膜を備え、GeO₂膜が正方晶からなるGeO₂結晶を有することを特徴とする。

10

【0017】

Ge層は、MOSFETにおいてゲルマニウムチャネルとして機能する層である。Ge層には、ゲルマニウム以外にSi、Sn、Pbなどの第14属元素を含んでも良い。また、Ge層にドーパントとしてB、Al、Ga、In、Tlなどの第13属元素をドーピングして、p型のGe層としてもよく、Ge層にドーパントとしてN、P、As、Sb、Biなどの第15属元素をドーピングして、n型のGe層としてもよい。Ge層としては、例えばGe(001)面などの結晶面を表面に具備するものが好ましい。

【0018】

GeO₂膜は、Ge層上に設けられGeO₂を主成分とする膜であって、正方晶からなるGeO₂結晶を有する。なお、本明細書において主成分とは、最も質量%が多いことを意味する。GeO₂膜には、Sc、Y、Laなどの第3属元素、Zr、Hfなどの第4属元素、Alなどの第13属元素が含まれていてもよい。GeO₂膜においては、GeO₂を90質量%以上含有するのが好ましく、95質量%以上含有するのがより好ましい。

20

【0019】

正方晶のGeO₂結晶は非晶質のGeO₂と比較して化学的に安定であり、この点が発明のMOSキャパシタの安定性に寄与している。GeO₂結晶としては主に正方晶と六方晶が知られている。参考までに、正方晶GeO₂、六方晶GeO₂、非晶質GeO₂についての物性を表1に示す。

【0020】

30

【表1】

	正方晶GeO ₂	六方晶GeO ₂	非晶質GeO ₂
水への溶解度 (g/100g)	0.00023	0.453	0.5184
密度 (g/cm ³)	6.239	4.228	3.637
比誘電率	12	7	—

【0021】

表1から、水への溶解度は、低い順に正方晶GeO₂、六方晶GeO₂、非晶質GeO₂であり、特に正方晶GeO₂は水への溶解度が著しく低いことがわかる。ここで、水への溶解度が低いとの性質は耐水性に優れるとの性質に関連するといえるので、正方晶GeO₂は、六方晶GeO₂及び非晶質GeO₂と比較して、著しく耐水性に優れるといえる。

40

【0022】

また、表1から、密度が高い順に正方晶GeO₂、六方晶GeO₂、非晶質GeO₂であることがわかる。そして、一般に、高密度の物質の方が、物理的及び化学的に安定といえるため、密度の点からも、正方晶GeO₂は、六方晶GeO₂及び非晶質GeO₂と比較して著しく安定であるといえる。したがって、本発明のMOSキャパシタにおいて、GeO₂膜は、耐化学反応性膜として機能することができる。

50

【0023】

GeO₂膜に含まれる正方晶GeO₂は、ゲルマニウムチャネルとして機能するGe層とGeO₂膜との界面部分に存在するのが好ましい。

【0024】

GeO₂膜の膜厚としては、0.3~1.6nmの範囲内が好ましく、0.3~1.5nmの範囲内がより好ましく、0.3~1nmの範囲内がさらに好ましく、0.3~0.5nmの範囲内が特に好ましい。GeO₂膜の膜厚が0.3~0.5nmのものは、実質的には、単層のGeO₂分子膜と考えられる。

【0025】

また、GeO₂は絶縁性であるから、GeO₂膜の膜厚を0.6~5nm程度として、GeO₂膜の一部を以下で説明する絶縁膜としてもよい。すなわち、以下で説明する絶縁膜の材料として、GeO₂を採用してもよい。

10

【0026】

絶縁膜の材料としては、SiO₂などの一般にMOSキャパシタの絶縁膜として用いられるものであればよく、特に、high-kと呼ばれるSiO₂よりも高い誘電率を示す材料(以下、high-k材料という。)を用いた絶縁膜が好ましい。high-k材料としては、Al₂O₃、HfO₂、La₂O₃、MgO、CaO、ZrO₂、ZrSiO₄、HfSiO₄、Y₂O₃、SrO、Si₃N₄、Ta₂O₅、BaO、TiO₂を例示できる。

【0027】

絶縁膜の膜厚としては、0.3~10nmの範囲内が好ましく、0.3~5nmの範囲内がより好ましい。絶縁膜の膜厚を薄くし過ぎると、トンネル効果によって電子が通過してしまう恐れがある。絶縁膜の膜厚を厚くし過ぎると、MOSキャパシタに電位をon/offした状態でのスイッチ作用に悪影響を及ぼす恐れがある。

20

【0028】

絶縁膜は、GeO₂膜の上に、直接、設けられるのがよい。また、絶縁膜とGeO₂膜との間に、公知の介在層(以下、介在層という。)を設けてもよい。

【0029】

本発明のMOSキャパシタには、ゲート電極として機能するゲート金属層が設けられる。ゲート金属層は金属層を具備する。金属層の材料としては、W、Al、Cu、Au、Ir、Ru、Ta、Niなど各種の金属、合金、上記金属とSiとの合金、又は、不純物がドーブされた多結晶シリコンなどを主成分とする材料を採用すればよい。金属層の一部は、酸化させて酸化部としてもよい。金属層は一種類の層でもよいが、複数種類を用いて積層としてもよい。また、ゲート金属層は、金属層のみでなく、公知の作用を有する層(以下、作用層という。)を1層以上具備していてもよい。

30

【0030】

ゲート金属層は、通常、上記絶縁膜上に設けられるが、ゲート金属層と絶縁膜との間に、必要に応じて公知の作用を有する膜(以下、作用膜という。)を設けてもよい。

【0031】

上記の介在層、作用層若しくは作用膜として、N、Si及びWなどを含むアモルファス材料、窒化タングステン、窒化シリコン、酸化シリコンなどで構成される保護層若しくは保護膜を例示できる。当該保護層若しくは保護膜は、金属反応防止、金属拡散防止、劣化防止などの作用を奏する。

40

【0032】

本発明のMOSキャパシタを、ソースとドレインの間に介在させることでMOSFETとすることができる。

【0033】

本発明のMOSキャパシタの製造方法を、GeO₂膜の形成を中心に説明する。

【0034】

本発明のMOSキャパシタは、基板となるGe層を準備する工程(以下、Ge層準備工

50

程という。) 、Ge層に対してH₂OとGe源とを交互に供給するGeO₂膜形成工程、絶縁膜形成工程を経て、製造される。正方晶GeO₂を有するGeO₂膜は、Ge層に対してH₂OとGe源とを交互に供給することで形成される。

【0035】

まず、Ge層準備工程について説明する。

【0036】

Ge層は、市販のGe基板でもよいし、公知の方法に基づき製造したものでもよく、例えば、Si上にGeをエピタキシャル成長させたものを採用してもよい。さらに、公知の方法に基づき、ドーパントを適宜ドーブして、p型又はn型のGe層を適宜適切に合成してもよい。Ge層の形状は特に限定されず、所望のMOSキャパシタ及びMOSFETの形状に即して、適宜適切に決定すればよい。次工程の前に、Ge層は表面を洗浄しておくことが好ましい。具体的には、水での洗浄とHF水溶液での洗浄を繰り返して行うことが好ましい。HF水溶液での洗浄により、Ge層の表面の酸化物を除去することができる。

10

【0037】

次に、GeO₂膜形成工程について説明する。

【0038】

GeO₂膜形成工程は、Ge層上に、CVDによる堆積法にてGeO₂膜を設ける工程(以下、この工程の方法をCVD法ということがある。)である。より具体的には、GeO₂膜形成工程は、Ge層に対してH₂Oを供給することで、Ge層の表面にGe-OH結合を有する層を形成させ、次いで、Ge源を供給し前記Ge-OH結合の水酸基と加水分解反応させることで、Ge-O-Ge結合を有する層を形成させる。さらに、H₂Oを供給することで、Ge-O-Ge-OH結合を有する層を形成させる。このように、Ge層に対して、順にOとGeが堆積していくことで、GeO₂膜が設けられる。特に、Ge層との界面付近は、Ge層の結晶構造に強く影響を受けるため、Ge層との界面付近のGeO₂膜が秩序よく成長する結果、正方晶となると推定される。したがって、GeO₂膜が形成されるGe層の表面は、Ge(001)面などのGe結晶面であることが好ましい。

20

【0039】

Ge源としては、Geを供給でき、かつ、水酸基により置換反応可能な置換基を有するものであればよく、Ge(OEt)₄(以下、TEOGと略す場合がある。)などのゲルマニウムテトラアルコキシド、Ge(NMe)₄(以下、TDMAGと略す場合がある。)などのテトラキスジアルキルアミノゲルマニウム、GeCl₄などのテトラハロゲンゲルマニウムを例示できる。

30

【0040】

GeO₂膜形成工程において、Ge層は、あらかじめ加熱して、加熱状態を維持しておくことが好ましい。加熱温度としては、Geの融点である938以下がよく、100~400の範囲内が好ましい。Ge層を加熱状態とすることで、H₂OのGe層への速やかな結合を促進できるし、水酸基とGe源との速やかな反応を促進できる。

【0041】

なお、非特許文献1などに記載の熱酸化法とは、加熱状態のGe層に対してオゾン等の酸素源を供給して、GeO₂膜を形成させる方法である。熱酸化法では、Ge層に酸素が挿入されることで、GeO₂膜が形成される。すなわち、熱酸化法では、実質的に、Ge層の結晶状態を破壊しつつ、Ge層のGeが消費されてGeO₂膜が形成されるといえるため、GeO₂の状態は無秩序といえる。

40

【0042】

熱酸化法で生じるような無秩序なGeO₂膜の形成を避けるために、本発明のGeO₂膜形成工程においては、酸素不条件下で行われるのが好ましい。また、製造方法からみて、従来GeO₂膜はGe層を侵食して形成されたものといえるのに対し、本発明のMOSキャパシタにおけるGeO₂膜はGe層上に堆積されたものと把握できる。

【0043】

50

GeO₂膜形成工程においては、H₂OとGe源の供給量や供給回数を調整することにより、所望の膜厚のGeO₂膜を適宜形成できる。GeO₂膜形成工程は、減圧下で行うのが好ましい。

【0044】

なお、GeO₂膜形成工程のみではGeO₂膜に含まれる正方晶からなるGeO₂結晶の程度が不足している場合には、当該工程の後に、例えば200～500の範囲内で加熱処理することで、結晶状態でないGeO₂の相転移を生じさせて、正方晶GeO₂の割合を増加することもできる。

【0045】

絶縁膜形成工程としては、公知の方法を適宜採用すればよく、例えば、Atomic Layer Deposition法（以下、ALDと略す。）を応用して、絶縁体の構成材料を堆積して形成すればよい。絶縁膜の材料として、high-k材料であるAl₂O₃を採用する場合には、トリメチルアルミニウム（以下、TMAと略す。）と水を用いて、100～400の加熱状態で、Al₂O₃からなる絶縁膜をGeO₂膜上に堆積して形成すればよい。

10

【0046】

本発明のMOSキャパシタにおけるその他の構成は、公知の方法に基づき、適宜形成すればよい。

【0047】

以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

20

【実施例】

【0048】

以下に、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。以下において、特に断らない限り、「部」とは質量部を意味し、「%」とは質量%を意味する。

【0049】

（実施例）

以下のとおり、実施例のGeO₂膜/Ge層構造体、及び、実施例のAl₂O₃膜/GeO₂膜/Ge層構造体を製造した。

30

【0050】

・Ge層準備工程

Ge層として、Gaをドーブしたp型のGe(001)基板を複数枚準備した。Ge基板に、HF水溶液と超純水により洗浄を施した。

【0051】

・GeO₂膜形成工程（CVD法）

洗浄後のGe基板を真空チャンバ内に配置し、Ge基板を300に加熱した。Ge基板に、H₂Oガスを供給し、次いで、Ge源としてTEOGガスを供給するとの供給サイクルを開始した。1サイクルあたりのH₂Oガスの供給時間は0.1～500秒の範囲内の一定時間、1サイクルあたりのTEOGガスの供給時間は0.1秒とした。各条件での供給サイクルを20～1600回の範囲内で繰り返し、Ge基板上に異なる膜厚でGeO₂膜が形成された実施例のGeO₂膜/Ge層構造体を複数個得た。

40

【0052】

各実施例のGeO₂膜/Ge層構造体について、X線光電子分光法（以下、XPSと略す。）にてGeの結合エネルギーを測定し、その結果から、各GeO₂膜の膜厚を算出したところ、0.35nm～3nm程度であった。

【0053】

・絶縁膜形成工程

TMAとH₂Oを用いた300でのALDにより、実施例のGeO₂膜/Ge層構造

50

体における GeO_2 膜上に Al_2O_3 からなる膜厚 4 nm の絶縁膜を形成させ、実施例の Al_2O_3 膜 / GeO_2 膜 / Ge 層構造体を複数個得た。

【0054】

さらに、実施例の Al_2O_3 膜 / GeO_2 膜 / Ge 層構造体に対し、ゲート金属層としての Al 層を減圧下で形成し、実施例の MOS キャパシタを得た。

【0055】

(比較例)

比較例の GeO_2 膜 / Ge 層構造体を以下のとおり、熱酸化法で形成した。

【0056】

まず、実施例と同様に、 Ge 層準備工程を実施した。

10

【0057】

洗浄後の Ge 基板を酸化炉内に配置し、 Ge 基板を 300°C に加熱した。 Ge 基板に、 O_2 ガスを 5 L/min の速度で $5\sim 720$ 分間の範囲内で供給し、 Ge 基板上に異なる膜厚で GeO_2 膜が形成された比較例の GeO_2 膜 / Ge 層構造体を複数個得た。各比較例の GeO_2 膜 / Ge 層構造体の GeO_2 膜厚についても、実施例と同様に算出した。

【0058】

また、 TMA と H_2O を用いた 300°C での ALD により、比較例の GeO_2 膜 / Ge 層構造体における GeO_2 膜上に Al_2O_3 からなる 4 nm の絶縁膜を形成させ、比較例の Al_2O_3 膜 / GeO_2 膜 / Ge 層構造体を複数個得た。

【0059】

20

(参考比較例)

GeO_2 膜を形成しなかったこと以外は、実施例と同様にして、参考比較例の Al_2O_3 膜 / Ge 層構造体を得た。

【0060】

(評価例1)

GeO_2 膜の膜厚が 0.35 nm である実施例の GeO_2 膜 / Ge 層構造体、及び、 GeO_2 膜の膜厚が 0.41 nm である比較例の GeO_2 膜 / Ge 層構造体における、それぞれの GeO_2 膜につき、反射高速電子回折 (RHEED) にて表面の状態を観察した。実施例の GeO_2 膜から得られた RHEED 像には、明確な回折リングが観察された。それに対し、比較例の GeO_2 膜から得られた RHEED 像には、明確な回折リングが観察されなかった。

30

【0061】

CVD 法を経て製造された GeO_2 膜が、結晶状態の GeO_2 を有することが裏付けられた。

【0062】

さらに、実施例の GeO_2 膜から得られた RHEED 像につき、回折強度のプロファイルから、結晶の格子定数を計算したところ、概ね結晶の面間隔が $0.07\sim 0.09\text{ nm}$ と算出できた。 GeO_2 結晶には、正方晶、六方晶、単斜晶が存在するのが知られており、そして、 $0.07\sim 0.09\text{ nm}$ の結晶面間隔を有するのは、正方晶又は六方晶である。よって、評価例1の結果からは、実施例の GeO_2 膜には、少なくとも正方晶又は六方晶のいずれかが存在するといえる。

40

【0063】

(評価例2)

GeO_2 膜の膜厚が 1.56 nm である実施例の GeO_2 膜 / Ge 層構造体、及び、 GeO_2 膜の膜厚が 1.45 nm である比較例の GeO_2 膜 / Ge 層構造体における、それぞれの GeO_2 膜につき、水中に一定時間浸漬した場合の残存する膜厚を XPS で測定して、耐水性を試験した。結果を図1に示す。図1において、 \square が実施例の GeO_2 膜 / Ge 層構造体であり、 \triangle が比較例の GeO_2 膜 / Ge 層構造体である。

【0064】

図1から明らかのように、比較例の GeO_2 膜は4秒程度の浸漬で著しく膜厚が減少し

50

た。それに対し、実施例の GeO_2 膜は、4秒程度の浸漬を経ても一定の膜厚を示していた。CVD法を経て製造された GeO_2 膜が、熱酸化法を経て製造された GeO_2 膜よりも水に対して安定であることが裏付けられた。また、図1に示す、水に対する安定性(溶解性)の著しい相違と、上記表1に示した GeO_2 結晶の水への溶解度の関係から、CVD法を経て製造された GeO_2 膜が有する GeO_2 結晶は、正方晶であると判断できる。

【0065】

さらに、 GeO_2 膜厚が異なる複数個の実施例の GeO_2 膜/ Ge 層構造体における GeO_2 膜につき、水中に一定時間浸漬した場合の残存する膜厚をXPSで測定して、その結果から、初期膜厚に対する水のエッチング速度を算出した。結果を図2に示す。

【0066】

図2から、初期膜厚が1.6nm以下の GeO_2 膜において、水のエッチング速度が、著しく減少することがわかる。すなわち、CVD法を経て製造された初期膜厚が1.6nm以下の GeO_2 膜は、水に対して著しい安定性を示すことがわかる。この結果から、 Ge 層と GeO_2 膜との界面付近から1.6nm付近までの厚みの GeO_2 膜は正方晶の割合が高く、厚みが界面から1.6nm付近を越えた地点において GeO_2 膜は非晶質の割合が高いと推定される。

【0067】

(評価例3)

GeO_2 膜厚が異なる複数個の実施例及び比較例の Al_2O_3 膜/ GeO_2 膜/ Ge 層構造体につき、 Al_2O_3 絶縁膜の形成前後での GeO_2 の面密度をXPSにて測定した。結果を図3に示す。図3において、 \square が実施例の Al_2O_3 膜/ GeO_2 膜/ Ge 層構造体であり、 \triangle が比較例の Al_2O_3 膜/ GeO_2 膜/ Ge 層構造体である。図3にて、 Al_2O_3 絶縁膜の形成前後で、 GeO_2 の面密度が全く変化しない場合を点線で記した。

【0068】

図3に示す結果から、 Al_2O_3 絶縁膜の形成により、熱酸化法を経て製造された GeO_2 膜の面密度が、CVD法を経て製造された GeO_2 膜と比較して、減少する傾向であることがわかる。この結果は、 Al_2O_3 絶縁膜の形成に対する、 GeO_2 膜の安定性の程度を示している。したがって、CVD法を経て製造された GeO_2 膜は、熱酸化法を経て製造された GeO_2 膜よりも、TMAや H_2O に曝露される絶縁膜形成環境に対して安定であることや、絶縁膜への Ge の拡散が少ないことなどが裏付けられたといえる。

【0069】

評価例2及び評価例3の結果から、本発明のMOSキャパシタにおける GeO_2 膜が耐化学反応性膜であることが裏付けられた。

【0070】

(評価例4)

実施例及び比較例の Al_2O_3 膜/ GeO_2 膜/ Ge 層構造体、並びに参考比較例の Al_2O_3 膜/ Ge 層構造体につき、コンダクタンス法を用いて Ge 層の界面準位密度、すなわち Ge 層と GeO_2 膜の界面準位、又は、 Ge 層と Al_2O_3 膜の界面準位の密度分布を算出した。結果を図4に示す。図4において、 \square が実施例の Al_2O_3 膜/ GeO_2 膜/ Ge 層構造体であり、 \triangle が比較例の Al_2O_3 膜/ GeO_2 膜/ Ge 層構造体であり、そして、 \circ が参考比較例の Al_2O_3 膜/ Ge 層構造体である。なお、図4の横軸は、左端が価電子帯のエネルギー(eV)であり、右端がエネルギーギャップの中央値を意味するMidgapである。

【0071】

図4から、 GeO_2 膜を有することで Ge 層の界面準位密度が低下するといえる。特に、 GeO_2 膜がCVD法を経て製造されたものであれば格段に界面準位密度が低下するといえる。

【0072】

本発明のMOSキャパシタにおいては、 Ge 層の界面準位密度が低い、すなわち界面欠

10

20

30

40

50

陥が少ないため、良好な界面特性を示すといえる。

【0073】

(応用例1)

本発明のMOSキャパシタを具備するMOSFETの一例を図5に示す。

【0074】

本発明のMOSキャパシタ10は、Gaを含有するp型基板としてのGe層1上に、GeO₂を主成分とし正方晶GeO₂を有するGeO₂膜2が膜厚0.5nmで設けられている。さらに、GeO₂膜2の上には、HfO₂などのhigh-k材料からなる絶縁膜3が膜厚2nmで設けられている。そして、絶縁膜3の上には、多結晶シリコンの金属層からなるゲート金属層4が配設され、ゲート金属層4上にゲート電極端子5が設けられる。

10

【0075】

GeO₂膜2、絶縁膜3、ゲート金属層4、及び、ゲート電極端子5の側面には、電気的に不活性な保護層6が設けられている。

【0076】

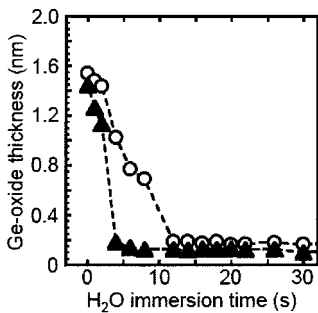
基板としてのGe層1は、ドーパントとしてのAsがそれぞれドープされたn型のソース領域22とn型のドレイン領域24を有している。ソース領域22上にはソース電極端子21が、ドレイン領域24上にはドレイン電極端子23が、それぞれ設けられている。

【0077】

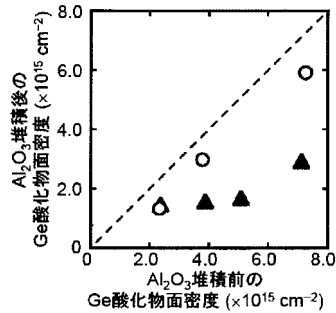
本発明のMOSFET20は、MOSキャパシタ10をソース領域22とドレイン領域24の間に挟設してなる。Ge層1のうち、ソース領域22とドレイン領域24の間に位置し、GeO₂膜2の近傍にあるチャンネル部11は、ゲート電極に印加される電圧の増減により、ソース-ドレイン間に電流を流すためのゲルマニウムチャンネルとして機能する。

20

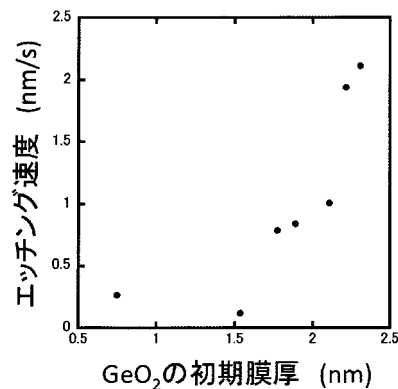
【図1】



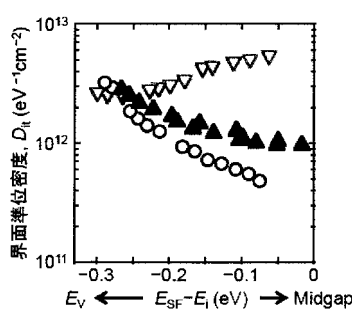
【図3】



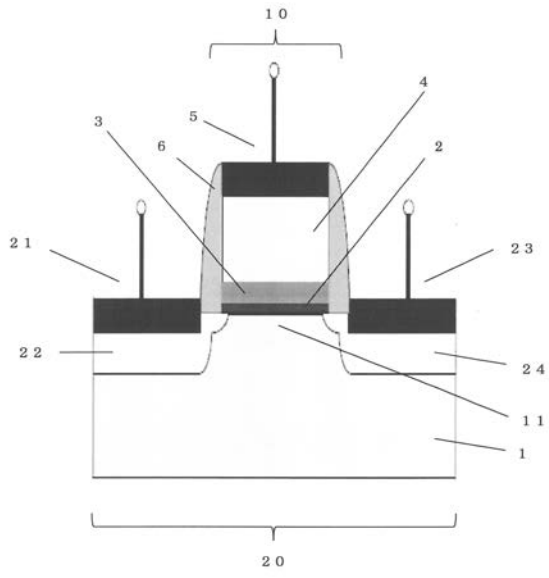
【図2】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

特許法第30条第2項適用申請有り 2014年 第75回応用物理学会秋季学術講演会「講演予稿集」、公益社団法人応用物理学会、2014年9月1日発行、13半導体A(シリコン) 13.2絶縁膜技術 19p-A17-11 2014年 第75回応用物理学会秋季学術講演会、2014年9月19日発表 応用物理学会SC東海地区学術講演会2014「予稿集」、応用物理学会名古屋大学学生チューデントチャプター、2014年11月8日発行、P17 応用物理学会SC東海地区学術講演会2014、2014年11月8日発表 ゲートスタック研究会 - 材料・プロセス・評価の物理 - (第20回研究会)「特別研究会研究報告」、公益社団法人応用物理学会(薄膜・表面物理分科会/シリコンテクノロジー分科会)、2015年1月30日発行、47~50頁及び185~188頁 ゲートスタック研究会 - 材料・プロセス・評価の物理 - (第20回研究会)、2015年1月30~31日発表

- (72)発明者 竹内 和歌奈
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内
- (72)発明者 柴山 茂久
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内
- (72)発明者 田岡 紀之
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内
- (72)発明者 加藤 公彦
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内
- (72)発明者 吉田 鉄兵
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

Fターム(参考) 5F038 AC03 AC05 AC16 AC17 AC18 AV06 EZ01 EZ14 EZ15 EZ16
EZ17 EZ20
5F058 BC02 BD01 BD04 BD05 BF02 BF22 BF27 BF29 BF37
5F140 AA06 BA03 BA16 BA20 BB15 BC12 BD01 BD11 BE09 BE10
BF01 BF04 BF05 BG08 BH15