

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/029535

発行日 平成29年3月2日 (2017.3.2)

(43) 国際公開日 平成27年3月5日 (2015.3.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316 P	4 K O 2 9
HO 1 L 21/318 (2006.01)	HO 1 L 21/316 Y	5 F O 5 8
HO 1 L 21/336 (2006.01)	HO 1 L 21/318 C	5 F 1 4 0
HO 1 L 29/78 (2006.01)	HO 1 L 29/78 3 O 1 B	
C 2 3 C 14/58 (2006.01)	HO 1 L 29/78 3 O 1 G	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 44 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2015-534036 (P2015-534036)	(71) 出願人 503360115 国立研究開発法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2014/065144	
(22) 国際出願日 平成26年6月6日 (2014.6.6)	
(31) 優先権主張番号 特願2013-179912 (P2013-179912)	(74) 代理人 100087480 弁理士 片山 修平
(32) 優先日 平成25年8月30日 (2013.8.30)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 鳥海 明 東京都文京区本郷7丁目3番1号 国立大 学法人東京大学内
(31) 優先権主張番号 特願2013-195887 (P2013-195887)	(72) 発明者 田畑 俊行 東京都文京区本郷7丁目3番1号 国立大 学法人東京大学内
(32) 優先日 平成25年9月20日 (2013.9.20)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 李 忠賢 東京都文京区本郷7丁目3番1号 国立大 学法人東京大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲルマニウム層上に酸化ゲルマニウムを含む膜を備える半導体構造およびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、ゲルマニウム層30と、前記ゲルマニウム層30の上面に形成され、酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含む第1絶縁膜32と、を具備し、前記ゲルマニウム層30の上面の1 μm平方内の高さ頻度の半値幅は0.7 nm以下である半導体構造である。

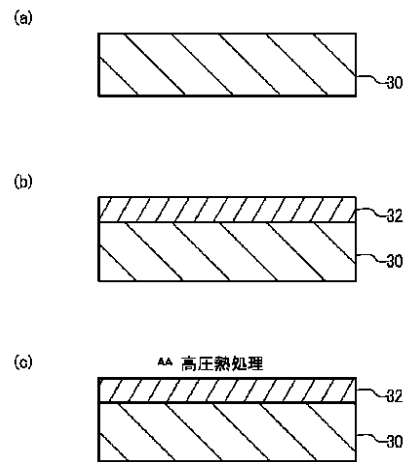


FIG. 12:
AA High-pressure heat treatment

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゲルマニウム層と、

前記ゲルマニウム層の上面に形成され、酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含む第 1 絶縁膜と、
を具備し、

前記ゲルマニウム層の上面の $1 \mu\text{m}$ 平方内の高さ頻度の半値幅は 0.7 nm 以下であることを特徴とする半導体構造。

【請求項 2】

前記物質は、窒化ゲルマニウム、酸化イットリウム、酸化スカンジウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも 1 つを主に含むことを特徴とする請求項 1 記載の半導体構造。 10

【請求項 3】

前記第 1 絶縁膜上に形成された金属層を具備することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の半導体構造。

【請求項 4】

前記第 1 絶縁膜と前記金属層との間に形成された前記第 1 絶縁膜とは組成の異なる第 2 絶縁膜を具備することを特徴とする請求項 3 記載の半導体構造。

【請求項 5】

前記半値幅は、 0.5 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項記載の半導体構造。 20

【請求項 6】

ゲルマニウム層上に酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含む第 1 絶縁膜を形成する工程と、

前記第 1 絶縁膜を、酸化性ガス雰囲気、室温でのガスの圧力が大気圧より大きくなるような圧力、および前記第 1 絶縁膜を形成するときの温度より高い熱処理温度において熱処理する工程と、
を含むことを特徴とする半導体構造の製造方法。

【請求項 7】

前記物質は、窒化ゲルマニウム、酸化イットリウム、酸化スカンジウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも 1 つを主に含むことを特徴とする請求項 6 記載の半導体構造の製造方法。 30

【請求項 8】

前記第 1 絶縁膜上に前記第 1 絶縁膜とは組成の異なる第 2 絶縁膜を形成する工程を含み、

前記熱処理する工程は、前記第 2 絶縁膜を形成した後に行なうことを特徴とする請求項 6 または 7 記載の半導体構造の製造方法。

【請求項 9】

前記酸化性ガス雰囲気は酸素ガス雰囲気であることを特徴とする請求項 6 から 8 のいずれか一項記載の半導体構造の製造方法。

【請求項 10】

前記ゲルマニウム層の上面の $1 \mu\text{m}$ 平方内の高さ頻度の半値幅は 0.7 nm 以下であることを特徴とする請求項 6 から 9 のいずれか一項記載の半導体構造の製造方法。 40

【請求項 11】

前記圧力は、前記ゲルマニウム層の上面が平坦化される圧力であることを特徴とする請求項 6 から 10 のいずれか一項記載の半導体構造の製造方法。

【請求項 12】

ゲルマニウム層と、

前記ゲルマニウム層の上面に形成され、酸化ゲルマニウムと、アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも 1 つの酸化物と、を主に含む第 1 絶縁膜と、
を具備することを特徴とする半導体構造。 50

【請求項 1 3】

アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも1つは、イットリウム、スカンジウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウムおよびルテチウムの少なくとも1つの金属であることを特徴とする請求項 1 1 記載の半導体構造。

【請求項 1 4】

前記第 1 絶縁膜における前記アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも1つの元素の前記少なくとも1つの元素とゲルマニウムとの和に対する原子組成比は 6 % 以上かつ 3 0 % 以下であることを特徴とする請求項 1 2 または 1 3 記載の半導体構造。

10

【請求項 1 5】

前記少なくとも1つの元素は、イットリウムであることを特徴とする請求項 1 4 記載の半導体構造。

【請求項 1 6】

前記第 1 絶縁膜上に形成された酸化シリコンより誘電率の高い第 2 絶縁膜と、前記第 2 絶縁膜上に形成されたゲート電極と、を具備することを特徴とする請求項 1 2 から 1 5 のいずれか一項記載の半導体構造。

【請求項 1 7】

前記第 1 絶縁膜上に酸化シリコン膜より誘電率の高い第 2 絶縁膜を介さず形成されたゲート電極を具備することを特徴とする請求項 1 2 から 1 5 のいずれか一項記載の半導体構造。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、半導体構造およびその製造方法に関し、ゲルマニウム層上に酸化ゲルマニウムを含む膜を備える半導体構造およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ゲルマニウム (G e) は、シリコン (S i) に比べ優れた電子物性を有する半導体である。ゲルマニウムを半導体層とした M O S F E T (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) が知られている (例えば非特許文献 1 、 2) 。

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0 0 0 3】

【非特許文献 1】ECS Transactions, 25(6) (2009) pp301-306

【非特許文献 2】Japanese Journal of Applied Physics 51 (2012) 02BF07

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

例えば、ゲルマニウム層を用いて M O S F E T を形成する場合、ゲルマニウム層とゲート絶縁膜との界面の平坦性 (表面粗さ) が重要となる。ゲルマニウム層表面の平坦性が低いと、トランジスタ特性が劣化する、または、トランジスタの長期信頼性が低下する。

40

【0 0 0 5】

または、絶縁膜を形成後の製造工程等により、絶縁膜および / または絶縁膜とゲルマニウム層との界面が劣化する。

【0 0 0 6】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、上面に絶縁膜が形成されたゲルマニウム層上面の平坦性を向上させること、または、絶縁膜および / または絶縁膜とゲルマニウム層との界面の劣化を抑制することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

【0007】

本発明は、ゲルマニウム層と、前記ゲルマニウム層の上面に形成され、酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含む第1絶縁膜と、を具備し、前記ゲルマニウム層の上面の1 μ m平方内の高さ頻度の半値幅は0.7nm以下であることを特徴とする半導体構造である。

【0008】

上記構成において、前記物質は、窒化ゲルマニウム、酸化イットリウム、酸化スカンジウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも1つを主に含む構成とすることができる。

【0009】

上記構成において、前記第1絶縁膜上に形成された金属層を具備する構成とすることができる。

10

【0010】

上記構成において、前記第1絶縁膜と前記金属層との間に形成された前記第1絶縁膜とは組成の異なる第2絶縁膜を具備する構成とすることができる。

【0011】

上記構成において、前記半値幅は、0.5nm以下である構成とすることができる。

【0012】

本発明は、ゲルマニウム層上に酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含む第1絶縁膜を形成する工程と、前記第1絶縁膜を、酸化性ガス雰囲気、室温でのガスの圧力が大気圧より大きくなるような圧力、および前記第1絶縁膜を形成する際の温度より高い熱処理温度において熱処理する工程と、を含むことを特徴とする半導体構造の製造方法である。

20

【0013】

上記構成において、前記物質は、窒化ゲルマニウム、酸化イットリウム、酸化スカンジウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも1つを主に含む構成とすることができる。

【0014】

上記構成において、前記第1絶縁膜上に前記第1絶縁膜とは組成の異なる第2絶縁膜を形成する工程を含み、前記熱処理する工程は、前記第2絶縁膜を形成した後に行なう構成とすることができる。

【0015】

上記構成において、前記酸化性ガス雰囲気は酸素ガス雰囲気である構成とすることができる。

30

【0016】

上記構成において、前記ゲルマニウム層の上面の1 μ m平方内の高さ頻度の半値幅は0.7nm以下である構成とすることができる。

【0017】

上記構成において、前記圧力は、前記ゲルマニウム層の上面が平坦化される圧力である構成とすることができる。

【0018】

本発明は、ゲルマニウム層と、前記ゲルマニウム層の上面に形成され、酸化ゲルマニウムと、アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも1つの酸化物と、を主に含む第1絶縁膜と、を具備することを特徴とする半導体構造である。

40

【0019】

上記構成において、アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも1つは、イットリウム、スカンジウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウムおよびルテチウムの少なくとも1つの金属である構成とすることができる。

【0020】

上記構成において、前記第1絶縁膜における前記アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも1つの元素の前記少なくとも1つの元素とゲルマニウムとの和

50

に対する原子組成比は6%以上かつ30%以下である構成とすることができる。

【0021】

上記構成において、前記少なくとも1つの元素は、イットリウムである構成とすることができる。

【0022】

上記構成において、前記第1絶縁膜上に形成された酸化シリコンより誘電率の高い第2絶縁膜と、前記第2絶縁膜上に形成されたゲート電極と、を具備する構成とすることができる。

【0023】

上記構成において、前記第1絶縁膜上に酸化シリコン膜より誘電率の高い第2絶縁膜を介さず形成されたゲート電極を具備する構成とすることができる。

10

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、上面に絶縁膜が形成されたゲルマニウム層上面の平坦性を向上させること、または、絶縁膜および/または絶縁膜とゲルマニウム層との界面の劣化を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は、酸化前のゲルマニウム基板のRMSに対する酸化ゲルマニウム膜を除去した後のRMSを示す図である。

20

【図2】図2(a)から図2(d)は、実施例1に係る半導体構造の製造方法を示す断面図である。

【図3】図3(a)および図3(b)は、ゲルマニウム基板の上面の $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 内の各測定点について、高さに対する頻度を示す図である。

【図4】図4は、実施例1におけるC-V特性を示す図である。

【図5】図5(a)は、膜厚に対する超高真空中で一酸化ゲルマニウムが検出されるピーク温度を示す図、図5(b)は、窒素雰囲気中で熱処理したサンプルについて高さに対する頻度を示す図である。

【図6】図6(a)は、膜厚に対する一酸化ゲルマニウムが超高真空中で検出されるピーク温度を示す図である。図6(b)は、熱処理時間に対する膜厚を示す図である。

30

【図7】図7(a)から図7(d)は、AFM画像を示す図である。

【図8】図8(a)は、AFM画像、図8(b)は、断面プロファイルを示す図である。

【図9】図9は、実施例2におけるC-V特性を示す図である。

【図10】図10は、実施例3におけるC-V特性を示す図である。

【図11】図11は、温度に対する酸素ポテンシャルを示す図である。

【図12】図12(a)から図12(c)は、実施例4に係る半導体構造の製造方法を示す断面図である。

【図13】図13(a)から図13(d)は、実施例5に係る半導体構造の製造方法を示す断面図である。

【図14】図14は、実施例6に係る半導体装置の断面図である。

40

【図15】図15(a)から図15(d)は、実施例7に係る半導体構造の製造方法を示す断面図である。

【図16】図16は、実施例7におけるエッチング時間に対する絶縁膜の膜厚を示す図である。

【図17】図17は、実施例7における絶縁膜のY濃度に対する比誘電率および絶縁膜上面のRMSを示す図である。

【図18】図18(a)は、実施例7における絶縁膜内のX線照射時間に対する Ge^{4+} 3dの結合エネルギーを示す図である。図18(b)は、実施例7における絶縁膜内のY濃度に対する電子トラッピングエネルギーを示す図である。

【図19】図19は、実施例7における絶縁膜の波数に対する赤外線(IR)吸収を示す

50

図である。

【図 20】図 20 は、実施例 7 に係る半導体構造における放置時間に対する C - V 測定におけるヒステリシスを示す図である。

【図 21】図 21 は、実施例 7 に係る半導体構造における絶縁膜の Y 濃度に対する界面準位密度 D_{it} を示す図である。

【図 22】図 22 は、実施例 7 における絶縁膜の膜厚に対するリーク電流 J_g を示す図である。

【図 23】図 23 (a) および図 23 (b) は、実施例 7 に係る半導体構造における面電子密度 N_s に対する移動度 μ_{eff} を示す図である。

【図 24】図 24 は、実施例 8 におけるエッチング時間に対する絶縁膜の膜厚を示す図である。

【図 25】図 25 は、実施例 8 における絶縁膜の膜厚に対する TDS のピーク温度を示す図である。

【図 26】図 26 (a) および図 26 (b) は、実施例 9 に係る半導体構造の製造方法を示す断面図である。

【図 27】図 27 は、実施例 9 に係る半導体構造の製造方法における熱処理温度に対する絶縁膜の EOT を示す図である。

【図 28】図 28 (a) から図 28 (d) は、実施例 10 に係る半導体構造の製造方法を示す断面図である。

【図 29】図 29 (a) から図 29 (d) は、実施例 11 に係る半導体構造の製造方法を示す断面図である。

【図 30】図 30 は、実施例 12 におけるエッチング時間に対する絶縁膜 22 の膜厚を示す図である。

【図 31】図 31 は、実施例 12 における絶縁膜 22 の膜厚に対する TDS のピーク温度を示す図である。

【図 32】図 32 (a) から図 32 (c) は、絶縁膜 22 内のネットワークの模式図である。

【図 33】図 33 は、イオン半径に対する配位数を示す図である。

【図 34】図 34 は、実施例 12 における絶縁膜 22 の波数に対する赤外線吸収を示す図である。

【図 35】図 35 (a) および図 35 (b) は、 $Ge^{4+}3d$ の結合エネルギーに対する XPS 強度を示す図である。

【図 36】図 36 は、絶縁膜 22 内の結合状態を示す模式図である。

【図 37】図 37 は、イオン半径に対する D_{it} を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

シリコン層表面を平坦化する際に、シリコン層表面を酸化させ、酸化膜を除去することによりシリコン層表面を平坦化する方法がある。そこで、ゲルマニウム層の表面を酸化させ、酸化膜を除去することにより、ゲルマニウム層の表面を平坦化させる方法を検討した。(100)面を主面とするゲルマニウム基板を準備した。ゲルマニウム基板表面を高温純水を用い処理することにより、意図的に凹凸を形成した。ゲルマニウム基板の表面の RMS (Root Mean Square: 二乗平均の平方根) を測定した。ゲルマニウム基板表面を、HPO (High Pressure Oxidation) 法を用い温度が 550 かつ時間が 10 分の熱酸化を行なった。次に LOA (Low Temperature O₂ Annealing) 法を用い、温度が 400 かつ時間が 60 分の酸素雰囲気下で熱処理を行なった。これにより、膜厚が約 15 nm の酸化ゲルマニウム膜を形成した。その後、希フッ酸を用い酸化ゲルマニウム膜を除去した。その後、ゲルマニウム基板の表面の RMS を測定した。RMS の測定には AFM (Atomic Force Microscope: 原子間力顕微鏡) 法を用いた。

【0027】

図 1 は、前述の方法を用いた、意図的な凹凸形成後である酸化前のゲルマニウム基板の

10

20

30

40

50

RMSに対する酸化ゲルマニウム膜を除去した後のRMS（測定範囲は $2\mu\text{m}$ ）を示す図である。ドットが測定点、縦横のバーは誤差を示す。図1に示すように、ゲルマニウム基板表面を酸化させた後、酸化ゲルマニウム膜を除去してもゲルマニウム基板表面の平坦性は向上しない。

【0028】

発明者らは、酸化ゲルマニウム膜に酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質を含有させ、酸化性ガス雰囲気において熱処理することにより、ゲルマニウム基板の表面が平坦化することを見出した。以下、実施例について説明する。

【実施例1】

【0029】

実施例1は、酸素ポテンシャルが低い物質として窒化ゲルマニウムを用いる例である。図2(a)から図2(d)は、実施例1に係る半導体構造の製造方法を示す断面図である。図2(a)に示すように、ゲルマニウム基板10を準備する。ゲルマニウム基板10は(100)面を主面とし、ドーパントがGa(ガリウム)であり、ドーパント濃度が約 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ のp型である。ゲルマニウム基板10の表面粗さの変化を調べるため、ゲルマニウム基板10の表面を過酸化水素水(H_2O_2)処理した。

【0030】

図2(b)に示すように、ゲルマニウム基板10上に絶縁膜12として窒化酸化ゲルマニウム膜を形成する。絶縁膜12は、ゲルマニウムをターゲットとし、窒素ガスおよび酸素ガスを用いた反応性スパッタリング法を用い形成する。または、二酸化ゲルマニウムをターゲットとして窒素ガスを用いてスパッタリングすることにより絶縁膜12を形成することもできる。

【0031】

図2(c)に示すように、酸素ガス雰囲気(酸素ガスが100%)において、ゲルマニウム基板10を熱処理する。図2(d)に示すように、熱処理後に、窒化酸化ゲルマニウム膜である絶縁膜12の表面に金属膜16として金(Au)膜を形成する。

【0032】

絶縁膜12の膜厚を6.6nm、窒素の原子組成比(窒素/(酸素+窒素))を10原子%とし、図2(c)における熱処理を行なった。熱処理条件は、熱処理温度が550および600、熱処理時間が5分間、酸素ガス圧力が1気圧、10気圧および70気圧である。なお、ガス圧力は、室温(約25)での圧力である。すなわち、室温において上記ガス圧力でサンプルを密閉後、温度を上げ熱処理を行なっている。このため、熱処理時のガスの圧力は、上記ガス圧力より大きい。以下の実施例においても同様である。

【0033】

比較のため、絶縁膜12として窒化酸化ゲルマニウム膜を形成した後、熱処理を行っていないサンプル(as-depoと記載する)も作製した。

【0034】

図2(c)の後、絶縁膜12を水を用い除去した。各サンプルの表面をAFM法を用い観察した。

【0035】

図3(a)および図3(b)は、ゲルマニウム基板の上面の $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 内の各測定点について、高さに対する頻度を示す図である。高さはゲルマニウム基板10の表面の高さ(基準高さは任意)を示している。図3(a)および図3(b)は、酸素ガス雰囲気における熱処理温度がそれぞれ550および600である。各図において、各頻度を直線で結んでいる。太実線、実線線、点線および破線は、それぞれ、圧力が1気圧、10気圧、70気圧およびas-depoの測定結果を示している。高さに対する頻度(これを頻度分布という)の半値幅は、以下である。なお、半値幅が小さいほど平坦性が良好なことを示している。

熱処理温度	550	600
圧力: 1気圧	0.8nm	0.8nm

10

20

30

40

50

圧力：10気圧	0.8nm	0.5nm
圧力：70気圧	0.8nm	1.3nm
as-depo	0.8nm	0.8nm

【0036】

図3(a)に示すように、熱処理温度が550のサンプルでは、圧力によらず頻度分布はas-depoとほとんど同じである。一方、図3(b)に示すように、熱処理温度が600のサンプルでは、圧力により頻度分布が異なる。1気圧では、as-depoとほぼ同じ頻度分布である。10気圧では、as-depoより頻度分布が急峻である。これは、10気圧では、1気圧およびas-depoに比べ、ゲルマニウム基板10の表面が平坦であることを示している。70気圧では、as-depoより頻度分布が緩やか

10

【0037】

熱処理温度が600、圧力が10気圧であるサンプルについて、図2(d)のように絶縁膜12上に金属膜16を形成し、室温においてC-V測定を行なった。図2(c)の熱処理後、図4は、実施例1におけるC-V特性を示す図である。ドットは測定点である。測定周波数は、1MHzである。図4に示すように、ヒステリシスはほとんど観測されず、蓄積状態と反転状態との間のキャパシタンスが急峻に変化している。これにより、熱処理温度が600、圧力が10気圧であるサンプルにおいては、良好なMIS(Metal Insulator Semiconductor)構造が形成されていることがわかる。

【0038】

20

このように、ゲルマニウム基板10上に窒化酸化ゲルマニウム膜を形成した後、高圧の酸素ガス雰囲気において熱処理することによりゲルマニウム基板10の表面が平坦化する。この理由を調べるため、超高真空中で窒化酸化ゲルマニウム膜および二酸化ゲルマニウム(GeO₂)膜のTDS(Thermal Desorption Spectroscopy)分析を行なった。

【0039】

図5(a)は、膜厚に対する一酸化ゲルマニウム(M/z=90:GeO)が検出されるピーク温度を示す図である。四角ドットは二酸化ゲルマニウム膜の測定点を示し、白丸ドットは窒化酸化ゲルマニウム膜(窒素の原子組成比が20%)の測定点を示す。曲線は近似曲線である。温度の上昇レートは20/分であり、測定真空度は 2×10^{-7} Paである。

30

【0040】

図5(a)に示すように、ゲルマニウム基板10上の窒化酸化ゲルマニウム膜から一酸化ゲルマニウムガスが放出される温度は、ゲルマニウム基板10上の二酸化ゲルマニウム膜から一酸化ゲルマニウムのガスが放出される温度に比べ150高くなる。なお、この温度差は、窒化酸化ゲルマニウム膜の膜厚にも依存する。これは、窒化ゲルマニウムの酸素ポテンシャル(酸素の部分モルギブス自由エネルギー)が二酸化ゲルマニウムより低いため、窒化ゲルマニウムが一酸化ゲルマニウムの放出を抑制するためである。

【0041】

さらに、熱処理を窒素ガス雰囲気で行なった。実験の詳細は以下である。まず、絶縁膜12として窒化酸化ゲルマニウム膜を形成する。絶縁膜12の膜厚は7.3nm、窒素の原子組成比(窒素/(酸素+窒素))は11原子%である。その後、窒素ガス雰囲気において熱処理を行なった。熱処理温度は600である。その後、絶縁膜12を水を用い除去した。各サンプルの表面をAFM法を用い観察した。

40

【0042】

図5(b)は、窒素雰囲気熱処理したサンプルについて高さに対する頻度を示す図である。図5(b)において、各ドットは、熱処理時の窒素ガスの圧力が1気圧、10気圧、70気圧およびas-depoの測定結果を示している。図5(b)に示すように、いずれの条件においても頻度分布の半値幅は0.7nmより大きい。1気圧、10気圧および70気圧のいずれの圧力で窒素ガス熱処理しても、as-depoに対し絶縁膜12の膜厚は変化せず、かつ平坦化されていない。

50

【 0 0 4 3 】

これらのことより、ゲルマニウム基板 1 0 の表面が平坦化されるメカニズムは以下のよう
に考えられる。窒化酸化ゲルマニウム膜がゲルマニウム基板 1 0 上に形成された状態で
酸素熱処理される場合には、ゲルマニウム基板 1 0 の表面は、6 0 0 程度の温度でもほ
とんど酸化されない。これは、窒化酸化ゲルマニウム膜の酸素ポテンシャルが窒化ゲルマ
ニウムの存在により低下し、酸素の拡散が大きく抑制され、ゲルマニウムの酸化が抑制さ
れるためと考えられる。ゲルマニウム基板 1 0 と窒化酸化ゲルマニウム膜との界面におけ
るゲルマニウム原子は高温において移動しやすくなることで、ゲルマニウム原子はゲルマ
ニウム基板 1 0 と窒化酸化ゲルマニウム膜との間を移動する、および / または、ゲルマ
ニウム基板表面の最も酸素反応しやすい部分がわずかな酸素と結合する。これにより、ゲ
ルマニウム基板 1 0 と窒化酸化ゲルマニウム膜との界面が平坦化される。このとき、界面
におけるゲルマニウム原子の移動、ゲルマニウム基板 1 0 表面におけるゲルマニウムの酸化
、および窒化酸化ゲルマニウム膜からの一酸化ゲルマニウムガスの放出の速度、がバラ
ンスすることにより、界面が平坦化されると考えられる。

10

【 0 0 4 4 】

図 1 のように、二酸化ゲルマニウム膜に酸素ポテンシャルの低い物質を含ませず熱処理
する。この場合、一酸化ゲルマニウムの放出速度が速くなり、ゲルマニウム基板 1 0 の表
面は平坦化されない。

【 0 0 4 5 】

図 3 (a) のように、熱処理温度が低いと、界面におけるゲルマニウム原子が移動しに
く、ゲルマニウム基板 1 0 の表面は平坦化されない。

20

【 0 0 4 6 】

図 3 (b) の 1 気圧のように、酸素ガスの圧力が大気圧では、界面におけるゲルニウムの
酸化が進まず、ゲルマニウム基板 1 0 の表面は平坦化されない。

【 0 0 4 7 】

図 3 (b) の 7 0 気圧のように、酸素ガスの圧力が高くなりすぎ、ゲルマニウム基板 1
0 の界面の酸化速度が速くなりすぎると、ゲルマニウム基板 1 0 の表面の平坦化は抑制さ
れる。

【 0 0 4 8 】

さらに、図 5 (b) のように、酸素を含有しないガス雰囲気中で熱処理しても、ゲルマニ
ウム基板 1 0 の表面は酸化されず、ゲルマニウム基板 1 0 の表面は平坦化されない。これ
は、酸素を含有しないガス雰囲気中で熱処理しても、ゲルマニウム基板表面の最も酸素反
応しやすい部分がわずかな酸素と結合するということがないためと考えられる。

30

【 0 0 4 9 】

図 3 (b) の 1 0 気圧のように、酸素ガス雰囲気下においてゲルマニウム基板 1 0 の界
面を酸化することによって、ゲルマニウムの酸化がある程度抑制され、界面の平坦化が実
現される。

【 0 0 5 0 】

このように、ゲルマニウム基板 1 0 上に酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素
ポテンシャルが低い物質とを主に含む絶縁膜を形成する。ゲルマニウム基板 1 0 表面の平
坦性が得られるための熱処理条件は、酸化ゲルマニウム膜中の酸素ポテンシャルの低い物
質の種類および濃度に関連する。少なくとも、酸化性ガス雰囲気、室温でのガスの圧力が
大気圧より大きくなるような圧力、および絶縁膜 1 2 を形成する際の温度より高い熱処理
温度において熱処理する。これにより、ゲルマニウム層 3 0 の上面の平坦性を向上できる
。

40

【 実施例 2 】

【 0 0 5 1 】

実施例 2 は、酸化ポテンシャルの低い物質として、酸化イットリウム (Y_2O_3) を用
いる例である。

【 0 0 5 2 】

50

実施例 2 に係る半導体構造の製造方法は、実施例 1 の図 2 (a) から図 2 (d) と同じである。図 2 (a) において、(1 1 1) を主面とする単結晶ゲルマニウム基板 1 0 を準備する。ゲルマニウム基板 1 0 のドーパントおよび濃度は実施例 1 と同じである。図 2 (b) において、絶縁膜 1 2 として、酸化ゲルマニウムと酸化イットリウムとを主に含む Y G O 膜を形成する。Y G O 膜は、酸化ゲルマニウム (GeO_2) と酸化イットリウム (Y_2O_3) をターゲットとし、アルゴンガスを用いたスパッタリング法を用い形成する。なお、Y G O 膜は、ゲルマニウムとイットリウムをターゲットとし、反応性スパッタリング法を用い形成してもよい。図 2 (c) において、酸素ガス雰囲気、圧力が 1 0 気圧、熱処理温度が 5 5 0 および熱処理時間が 5 分間の条件で熱処理する。

【 0 0 5 3 】

Y G O 膜および二酸化ゲルマニウム膜の T D S 分析を行なった。図 6 (a) は、膜厚に対する超高真空中で一酸化ゲルマニウムが検出されるピーク温度を示す図である。三角ドットは二酸化ゲルマニウム膜の測定点を示し、丸ドットおよび四角ドットは、それぞれイットリウムの原子組成比 (Y と Ge との和に対する Y の比) が 1 0 % および 3 0 % の Y G O 膜の測定点を示す。曲線は近似曲線である。温度の上昇レートは 2 0 / 分であり、測定真空度は 2×10^{-7} Pa である。

【 0 0 5 4 】

図 6 (a) に示すように、Y G O 膜のピーク温度は二酸化ゲルマニウム膜に比べ 1 0 0 以上高い。イットリウムの組成比が高くなるとピーク温度はさらに高くなる。これは、酸化イットリウムの酸素ポテンシャルが二酸化ゲルマニウムより低いため、酸化イットリウムが一酸化ゲルマニウムの放出を抑制するためである。

【 0 0 5 5 】

Y G O 膜および二酸化ゲルマニウム膜を、酸素ガス雰囲気中で熱処理し、絶縁膜の膜厚を測定した。熱処理条件は、酸素ガス雰囲気、圧力が 1 0 気圧、熱処理温度が 5 5 0 である。図 6 (b) は、熱処理時間に対する膜厚を示す図である。各ドットは、図 6 (a) と同じである。図 6 (b) に示すように、二酸化ゲルマニウム膜は、酸素熱処理により膜厚が増加する。Y G O 膜は、酸素熱処理によっても膜厚が一定である。これは、絶縁膜 1 2 に酸化イットリウムが含有することにより、ゲルマニウムの酸化が抑制され、界面におけるゲルマニウム原子の移動、ゲルマニウムの酸化、および一酸化ゲルマニウムガスの放出の速度、がバランスしているためである。

【 0 0 5 6 】

図 2 (b) において、絶縁膜 1 2 として、イットリウム組成比が 6 % (Y 6 %) 、 1 0 % (Y 1 0 %) および 2 0 % (Y 2 0 %) の Y G O 膜を形成した。比較のため、絶縁膜 1 2 として、イットリウムを含まない二酸化ゲルマニウム膜 (Y 0 %) を形成した。膜厚は約 3 nm である。図 2 (c) において、酸素ガス雰囲気、圧力が 1 0 気圧、熱処理温度が 5 0 0 または 5 5 0 、熱処理時間が 5 分間の条件で熱処理を行なう。熱処理後、絶縁膜 1 2 を塩酸またはフッ酸を用い除去した。その後、ゲルマニウム基板 1 0 の表面を A F M 観察した。

【 0 0 5 7 】

図 7 (a) から図 7 (d) は、A F M 画像を示す図である。A F M 画像の範囲は 1 μ m であり、熱処理温度は 5 5 0 である。図 7 (a) から図 7 (d) は、それぞれイットリウム組成比が 0 % 、 6 % 、 1 0 % および 2 0 % のサンプルである。イットリウム組成比が 6 % 、 1 0 % および 2 0 % のサンプルでは、ステップ・アンド・テラス構造が観察されている。

【 0 0 5 8 】

A F M により 1 μ m 内の頻度分布の半値幅を測定した。測定結果は、以下である。

熱処理温度	Y 組成比	R M S
5 5 0	6 %	0 . 4 3 \pm 0 . 0 4 nm
5 5 0	1 0 %	0 . 4 3 \pm 0 . 0 4 nm
5 5 0	2 0 %	0 . 3 3 \pm 0 . 0 4 nm

10

20

30

40

50

500	6%	0.58 ± 0.04 nm
500	10%	0.60 ± 0.04 nm
500	20%	0.58 ± 0.04 nm
熱処理なし	0%	0.60 ± 0.04 nm

【0059】

熱処理温度が500のサンプルにおいて、熱処理なしのサンプルとRMSはほとんど変わらない。また、ステップ・アンド・テラス構造は観察されない。一方、熱処理温度が550のサンプルにおいては、イットリウムの原子組成比によらず熱処理なしのサンプルより半値幅が小さくなる。

【0060】

以上のように、熱処理温度が500ではゲルマニウム基板10の表面が平坦化されないが、熱処理温度を550とすることにより、ゲルマニウム基板10の表面を平坦化できる。これは、500においては、ゲルマニウム原子の移動が十分ではないが、550において、ゲルマニウム原子の移動、ゲルマニウムの酸化速度、一酸化ゲルマニウムの放出速度がバランスするためである。

【0061】

絶縁膜12に酸化イットリウムを含有させたサンプルを550において酸素熱処理することにより、頻度分布の半値幅を0.5nm以下とすることができる。なお、頻度分布の半値幅は、一般的に $RMS \times 2.35$ 程度である。

【0062】

図8(a)は、AFM画像、図8(b)は、断面プロファイルを示す図である。熱処理条件は、酸素ガス雰囲気、圧力が10気圧、熱処理温度が550および熱処理時間が5分間である。図8(a)においては、テラス面が平行になるように補正している。図8(a)に示すように、ステップ・アンド・テラス構造が観察できる。図8(b)において、高さは、 $0.326 \mu\text{m}$ で規格化している。 $0.326 \mu\text{m}$ は、ダイヤモンド構造を構成する正四面体結合構造を単位としたGe原子同士の結合の2個分に相当する。図8(a)および図8(b)のように、ステップ・アンド・テラス構造が観察される。これは、ゲルマニウム基板10の表面の平坦性が非常に良好なことを示している。

【0063】

イットリウム組成比が10%で熱処理温度が550のサンプルについて、図2(d)のように絶縁膜12上に金属膜16を形成し、室温においてC-V測定を行なった。図9は、実施例2におけるC-V特性を示す図である。ドットは測定点である。測定周波数は、1MHzから1kHzである。左下から右上に矢印の方向に行くにしたがい測定周波数が低くなっている。図9に示すように、1kHzでは0Vから0.5Vにおいて、ヒステリシスがあるもののその他の周波数において、ヒステリシスはほとんど観測されず、蓄積状態と反転状態との間のキャパシタンスが急峻に変化している。このように、実施例2においては、良好なMIS構造が形成されていることがわかる。

【0064】

さらに、イットリウムが10%の絶縁膜12を用い、ゲート長が $100 \mu\text{m}$ 、ゲート幅が $25 \mu\text{m}$ のFETを作製し移動度を測定した。移動度は、スプリットCV法を用い、室温において測定した。絶縁膜12のEOT(等価酸化膜厚:Equivalent Oxide Thickness)は0.8nmである。面電子密度が $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ のときの移動度は約 $380 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と良好であった。

【実施例3】

【0065】

実施例3は、酸化ポテンシャルの低い物質として、酸化スカンジウム(Sc_2O_3)を用いる例である。

【0066】

実施例3に係る半導体構造の製造方法は、実施例1の図2(a)から図2(d)と同じである。図2(a)において、(111)を主面とする単結晶ゲルマニウム基板10を準

10

20

30

40

50

備する。ゲルマニウム基板 10 のドーパントおよび濃度は実施例 1 と同じである。図 2 (b) において、絶縁膜 12 として、酸化ゲルマニウムと酸化スカンジウムとを主に含む ScGO 膜を形成する。ScGO 膜は、酸化ゲルマニウム (GeO_2) と酸化スカンジウム (Sc_2O_3) をターゲットとし、アルゴンガスを用いたスパッタリング法を用い形成する。なお、ScGO 膜は、ゲルマニウムとスカンジウムをターゲットとし、反応性スパッタリング法を用い形成してもよい。図 2 (c) において、酸素ガス雰囲気、圧力が 10 気圧、熱処理温度が 550 および熱処理時間が 5 分間の条件で熱処理する。

【0067】

図 2 (d) のように絶縁膜 12 上に金属膜 16 を形成し、室温において C - V 測定を行った。図 10 は、実施例 3 における C - V 特性を示す図である。ドットは測定点である。測定周波数は、1 MHz から 5 kHz である。左下から右上に矢印の方向に行くにしたがい測定周波数が低くなっている。図 10 に示すように、ヒステリシスはほとんど観測されず、蓄積状態と反転状態との間のキャパシタンスが急峻に変化している。ゲルマニウム基板 10 表面の平坦性が悪いと、良好な M I S 構造は得られない。よって、実施例 3 においても、ゲルマニウム基板 10 表面が平坦化していると考えられる。

10

【0068】

図 11 は、温度に対する各種材料の酸化物における酸素 1 モルに対する酸素ポテンシャルを示す図である。酸素ポテンシャル (G) として、ゲルマニウム、シリコン、ハフニウム (Hf)、アルミニウム (Al)、ランタン (La)、スカンジウムおよびイットリウムの酸化物の酸素ポテンシャルを示す。図 11 に示すように、シリコン、ハフニウム、アルミニウム、ランタン、スカンジウムおよびイットリウムの酸化物の酸素ポテンシャルは、二酸化ゲルマニウムより小さい。

20

【0069】

よって、二酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質として、シリコン、ハフニウム、アルミニウム、ランタン、スカンジウムまたはイットリウムの酸化物を用いることができる。特に、酸素ポテンシャルの小さな酸化イットリウムまたは酸化スカンジウムを用いることが好ましい。また、絶縁膜 12 は、金属膜およびゲルマニウムと反応しないことが好ましい。この観点から、物質としては酸化イットリウム、酸化スカンジウムまたは酸化アルミニウムが好ましい。物質は、上記 1 つの物質に限られず、複数の物質を含んでもよい。例えば、物質は、窒化ゲルマニウム、酸化イットリウム、酸化スカンジウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも 1 つを主に含むことが好ましい。

30

【実施例 4】

【0070】

図 12 (a) から図 12 (c) は、実施例 4 に係る半導体構造の製造方法を示す断面図である。図 12 (a) に示すように、ゲルマニウム層 30 を準備する。ゲルマニウム層 30 は、単結晶ゲルマニウム基板でもよいし、基板 (例えばシリコン基板またはガラス基板等の絶縁基板) 上に形成されたゲルマニウム膜でもよい。また、ゲルマニウム層 30 は、高純度ゲルマニウムでもよいが、不純物が含まれていてもよい。例えば n 型または p 型ゲルマニウムでもよい。さらに、ゲルマニウム層 30 には、上記実験の効果が得られる程度にシリコンが含まれていてもよい。シリコンの組成比は、全体の 10 原子%程度以下であればよい。ゲルマニウム層 30 の主面は、例えば (100) 面、(110) 面または (111) 面を用いることができる。

40

【0071】

図 12 (b) に示すように、ゲルマニウム層 30 の上面に絶縁膜 32 (第 1 絶縁膜) を形成する。絶縁膜 32 は、二酸化ゲルマニウムと二酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含む。酸素ポテンシャルが酸化ゲルマニウムより著しく低い物質としては、窒化ゲルマニウム、酸化イットリウム、酸化スカンジウムまたは酸化アルミニウム等がある。一方、絶縁膜 32 をゲート絶縁膜として用いるため、絶縁膜 32 は、誘電率が大きいことが好ましい。また、絶縁膜 32 は、ゲルマニウム層 30 およびゲート電極等の金属層と反応しないことが好ましい。

50

【0072】

絶縁膜32は、例えばスパッタリング法を用い形成する。絶縁膜32の膜厚としては、最終的にゲート絶縁膜として用いるため物理膜厚として3nm以下が好ましく、2nm以下がより好ましい。絶縁膜32を形成した後にエッチングすることにより絶縁膜32を薄膜化してもよい。ゲート絶縁膜として用いる絶縁膜32内の酸素ポテンシャルの低い物質の原子組成比は、一酸化ゲルマニウムの昇華を抑制することとゲルマニウム基板10の酸化を抑制する観点から5原子%以上が好ましく、10原子%以上がより好ましい。ゲルマニウム層30と絶縁膜32との界面を良好にするため、物質の原子組成比は、50原子%以下が好ましく、30原子%以下がより好ましい。なお、原子組成比は、例えば、物質が窒化ゲルマニウムの場合、酸素と窒素の和に対する窒素の比であり、例えば、物質が酸化

10

【0073】

図12(c)に示すように、ゲルマニウム層30および絶縁膜32を酸化性ガス雰囲気、室温でのガスの圧力が大気圧より大きくなるような圧力、および絶縁膜32を形成する際の温度より高い熱処理温度において熱処理する。これにより、ゲルマニウム層30の表面(絶縁膜32との界面)の平坦性を向上できる。例えば、ゲルマニウム層30の上面の1 μ m平方内の高さに対する頻度の半値幅を0.7nm以下とすることができる。この半値幅は0.6nm以下がより好ましく、0.5nm以下がさらに好ましい。

20

【0074】

熱処理時の酸化性ガスとしては、例えば酸素ガス、酸素と不活性ガスとの混合ガスを用いることができる。不活性ガスとしては、窒素ガスまたは第18族元素のガス、またはこれらの混合ガスを用いることができる。第18族元素ガスは、ヘリウム、ネオン(Ne)、アルゴン、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)またはラドン(Rn)等である。熱処理温度は、ゲルマニウム原子がゲルマニウム層30の表面で移動できる程度の温度が好ましく、例えば400以上が好ましく、500以上がより好ましく、520以上がさらに好ましい。ゲルマニウム層30の更なる酸化を抑制するため、および熱応力等を抑制するため、熱処理温度は700以下であることが好ましく、600以下であることがより好ましく、580以下がさらに好ましい。ゲルマニウム層30の表面の酸化速度を適度に保つための酸素分圧力は、酸素ポテンシャルの低い物質の濃度、熱処理温度および初期の絶縁膜32の膜厚により異なり、適宜設定することが好ましい。例えば、室温での酸素分圧が2気圧以上であることが好ましく、5気圧以上、10気圧以上または20気圧以上がより好ましい。室温でのガス圧力は70気圧以下が好ましく、50気圧以下がより好ましい。

30

【実施例5】

【0075】

実施例5は、絶縁膜上に異なる組成の絶縁膜を形成する例である。図13(a)から図13(d)は、実施例5に係る半導体構造の製造方法を示す断面図である。図13(a)に示すように、実施例4と同様に、ゲルマニウム層30を準備する。図13(b)に示すように、ゲルマニウム層30上に絶縁膜32を形成する。絶縁膜32は、実施例4と同様である。絶縁膜32は、例えばスパッタリング法を用い形成する。または、絶縁膜32は、ゲルマニウム層30表面の自然酸化ゲルマニウム膜を窒素プラズマに曝すことにより形成する。例えば、ゲルマニウム層30表面に、絶縁膜34(図13(d)参照)として窒化金属膜を、窒素プラズマを用いた反応性スパッタリング法を用い形成するとき、ゲルマニウム層30表面の自然酸化ゲルマニウム膜を窒素プラズマに曝すことにより、絶縁膜32を形成できる。絶縁膜32の膜厚はゲート絶縁膜として用いるため、物理膜厚として、3nm以下が好ましく2nm以下がより好ましく、1nm以上が好ましい。

40

【0076】

図13(c)に示すように、絶縁膜32上に絶縁膜32と組成の異なる絶縁膜34を形成する。絶縁膜34は、ゲート絶縁膜として機能するため、例えば高誘電率(High-k)

50

絶縁膜であり、例えば酸化シリコンより誘電率が高いことが好ましい。絶縁膜 3 4 としては、例えば窒化アルミニウム膜、酸化ハフニウム膜、酸化ジルコニウム膜、酸化チタン膜、酸化アルミニウム膜および希土類元素酸化膜（例えば酸化ランタン膜）の少なくとも一つの膜を用いることができる。

【0077】

図 1 3 (d) に示すように、絶縁膜 3 4 を形成した後に、ゲルマニウム層 3 0、絶縁膜 3 2 および絶縁膜 3 4 を酸化性ガス雰囲気、室温でのガスの圧力が大気圧より大きくなるような圧力、および絶縁膜 3 2 および絶縁膜 3 4 を形成する際の温度より高い熱処理温度において熱処理する。このように、絶縁膜 3 4 の膜厚が、絶縁膜 3 2 と合わせた全体の容量膜厚（例えば E O T : Equivalent Oxide Thickness）がゲート絶縁膜として用いること
10

【実施例 6】

【0078】

図 1 4 は、実施例 6 に係る半導体装置の断面図である。ゲルマニウム層 3 0 上にゲート絶縁膜 3 5 を介しゲート電極 3 6 を形成する。ゲート電極 3 6 の両側のゲルマニウム層 3 0 内にソースまたはドレイン領域 3 8 を形成する。ゲルマニウム層 3 0 を p 型、ソースまたはドレイン領域 3 8 を n 型とする。ゲルマニウム層 3 0 を n 型、ソースまたはドレイン領域 3 8 を p 型としてもよい。ゲート絶縁膜 3 5 として、実施例 4 の絶縁膜 3 2、または
20

【0079】

実施例 6 において、実施例 4 および実施例 5 に係る半導体構造を M O S F E T に適用する例を説明したが、実施例 4 および 5 に係る半導体構造を M O S F E T 以外の半導体装置に適用することもできる。

【0080】

以上、ゲルマニウム層表面の平坦性を向上できる実施例について説明した。以下に、酸化ゲルマニウムを含む絶縁膜、および絶縁膜とゲルマニウム層との界面の劣化を抑制できる実施例について説明する。ゲルマニウム層（またはゲルマニウム基板）上に絶縁膜を形成した後の製造工程により、絶縁膜から一酸化ゲルマニウムが離脱する。または、絶縁膜を介しゲルマニウム層表面が酸化する。このように、絶縁膜、および絶縁膜とゲルマニウム層との界面が劣化してしまう。以下の実施例では、このような劣化を抑制する。
30

【実施例 7】

【0081】

図 1 5 (a) から図 1 5 (d) は、実施例 7 に係る半導体構造の製造方法を示す断面図である。図 1 5 (a) に示すように、ゲルマニウム基板 2 0 を準備する。ゲルマニウム基板 1 0 は (1 1 1) 面を主面とし、ドーパントが G a であり、ドーパント濃度が約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の p 型である。
40

【0082】

図 1 5 (b) に示すように、絶縁膜 2 2 として、酸化ゲルマニウムと酸化イットリウムとを主に含む Y G O 膜を形成する。Y G O 膜は、酸化ゲルマニウムと酸化イットリウムを同時に共スパッタリングすることにより、形成する。図 1 5 (c) に示すように、ゲルマニウム基板 2 0 および絶縁膜 2 2 を、窒素ガス雰囲気（窒素ガスが 1 0 0 %）、大気圧、熱処理温度が 5 0 0 および熱処理時間が 3 0 秒の熱処理（Post Deposition Anneal）する。

【0083】

図 1 5 (d) に示すように、C - V 測定およびリーク電流を測定するサンプルに、絶縁
50

膜 2 2 の表面に金属膜 2 6 として金膜を形成する。

【 0 0 8 4 】

絶縁膜 2 2 中のイットリウムの原子組成比 (Y と Ge との和に対する Y の比 : Y 濃度ともいう) を変えたサンプルを作製した。比較例として、イットリウム組成比が 0 % のサンプルを作製した。比較例は、絶縁膜 2 2 として酸化ゲルマニウム膜を形成後、7 0 気圧の酸素ガス雰囲気において 5 0 0 の熱処理を行なっている。

【 0 0 8 5 】

イットリウム組成比の異なる絶縁膜 2 2 を純水を用いエッチングした。図 1 6 は、実施例 7 におけるエッチング時間に対する絶縁膜の膜厚を示す図である。イットリウム組成比 (Y 濃度) が 2 %、6 %、8 %、1 0 %、2 0 % および 3 0 % のサンプルの結果を示している。ドットは測定点、破線は近似線である。図 1 6 に示すように、イットリウム組成比が 2 % から 8 % のサンプルは、純水に浸すと絶縁膜 2 2 の膜厚が急激に減少する。一方、イットリウム組成比が 1 0 % のサンプルは、純水に浸してもエッチングレートは小さい。さらに、イットリウム組成比が 2 0 % から 3 0 % のサンプルは、さらに小さくなる。これは、イットリウム組成比が 1 0 % 以上の絶縁膜 2 2 において、酸化ゲルマニウムと水との反応が抑制されていることを示している。

10

【 0 0 8 6 】

図 1 7 は、実施例 7 における絶縁膜 2 2 の Y 濃度に対する比誘電率および絶縁膜 2 2 上面の R M S を示す図である。ドットは測定点、バーは誤差、破線は近似線である。図 1 7 に示すように、イットリウム組成比が 0 % (酸化ゲルマニウム) では、比誘電率は約 6 である。イットリウム組成比が高くなると、比誘電率は高くなり、イットリウム組成比が 1 0 % では比誘電率は約 8 . 5 である。イットリウム組成比が 2 0 % から 3 0 % では、比誘電率は約 1 0 である。R M S は、イットリウム組成比が 1 0 % 以下では約 0 . 3 5 n m であり、ほとんど変わらない。イットリウム組成比が 2 0 % では R M S は約 0 . 4 n m とやや高くなり、イットリウム組成比が 3 0 % では R M S は約 0 . 5 n m となる。このように、イットリウム組成比が高くなると、比誘電率が高くなる。しかし、イットリウム組成比が 2 0 % を越えると絶縁膜 2 2 表面の平坦性 (R M S) が悪くなる。

20

【 0 0 8 7 】

イットリウム組成比の異なる絶縁膜 2 2 を X P S (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析した。図 1 8 (a) は、実施例 7 における絶縁膜 2 2 内の X 線照射時間に対する G e ^{4 +} 3 d の結合エネルギーを示す図である。図 1 8 (b) は、実施例 7 における絶縁膜 2 2 内の Y 濃度に対する電子トラッピングエネルギーを示す図である。図 1 8 (a) に示すように、絶縁膜 2 2 が酸化ゲルマニウム (イットリウム組成比が 0 %) のサンプルでは、X 線照射時間が 1 0 秒程度で結合エネルギーがピークとなる。X 線照射時間が長くなると結合エネルギーが低くなる。イットリウム組成比が 6 % のサンプルでは、結合エネルギーのピークからの低下が小さくなる。イットリウム組成比が 1 0 % のサンプルでは、結合エネルギーはほとんど低下しない。

30

【 0 0 8 8 】

図 1 8 (b) において、電子トラッピングエネルギーは、図 1 8 (a) における結合エネルギーの低下を示している。図 1 8 (b) に示すように、イットリウム組成比が 8 % 以上となると、電子トラッピングエネルギーはほぼ 0 となる。これは、イットリウム組成比が 8 % 以上において、絶縁膜 2 2 中の電子捕獲センターがほとんどないことを示している。

40

【 0 0 8 9 】

イットリウム組成比の異なる絶縁膜 2 2 の赤外線吸収を測定した。図 1 9 は、実施例 7 における絶縁膜 2 2 の波数に対する赤外線 (I R) 吸収を示す図である。図 1 9 に示すように、酸化ゲルマニウム膜に対し、Y G O 膜のイットリウム組成比が 2 %、6 %、1 0 % および 2 0 % と大きくなると、吸収のピークは、低波数側にシフトする。さらに、ピークがブロードになる。特に、イットリウム組成が 1 0 % 以上では、吸収ピークのシフトが大きく、また、ピークが非常にブロードとなっている。これは、酸化ゲルマニウム (G e O

50

2) 膜内のネットワーク構造がイットリウムを添加することにより、大きく変化することを示している。

【0090】

図18(a)から図19のように、酸化ゲルマニウムに酸化イットリウムをドープすると、ゲルマニウムと酸素の結合状態が大きく変わる。イットリウム組成比が大きくなるとゲルマニウムと酸素の結合が安定となる。これは、図11のように、酸化イットリウムの酸素ポテンシャルが酸化ゲルマニウムより低いためと考えられる。

【0091】

図15(c)のように、絶縁膜22を熱処理した後、大気中にサンプルを放置した。その後、図15(d)のように、絶縁膜22上に金属膜26を形成し、C-V測定を行なった。絶縁膜22の膜厚は約10nmである。図20は、実施例7に係る半導体構造における放置時間(日)に対するC-V測定におけるヒステリシスの大きさを示す図である。測定したサンプルは、イットリウム組成比が10%のサンプルと、イットリウム組成比が0%のサンプルである。

10

【0092】

図20に示すように、絶縁膜22が酸化ゲルマニウム(イットリウム組成比が0%)のサンプルにおいては、放置時間が日単位で長くなるとヒステリシスが大きくなる。これは、絶縁膜22とゲルマニウム基板20との界面状態が劣化していることを示している。一方、イットリウム組成比が10%のサンプルでは、ヒステリシスはほとんど変わらない。このように、イットリウム組成比が0%のサンプルは大気中に放置すると界面状態が劣化する。一方、イットリウム組成比が10%のサンプルは大気に放置しても界面状態は変わらず、安定である。

20

【0093】

図21は、実施例7に係る半導体構造における絶縁膜のY濃度に対する界面準位密度 D_{it} を示す図である。 $E_i + 0.2 eV$ は、エネルギーバンドギャップの中心 E_i から $+0.2 eV$ の界面準位密度を示し、 $E_i - 0.2 eV$ は、エネルギーバンドギャップの中心 E_i から $-0.2 eV$ の界面準位密度を示している。

【0094】

図21に示すように、絶縁膜22が酸化ゲルマニウムのサンプルは、界面準位密度が $5 \times 10^{11} eV^{-1} cm^{-2}$ 程度である。イットリウム組成比が高くなると界面準位密度が低くなる。イットリウム組成比が10%のサンプルでは、界面準位密度が最も低い。さらにイットリウム組成比が高くなり、イットリウム組成比が20%となると、界面準位密度は高くなる。イットリウム組成比が30%となると、界面準位密度はさらに高くなる。このように、イットリウム組成比を6%以上とすることにより、界面準位密度を低減できる。イットリウム組成比を10%以上かつ20%以下とすることにより、界面準位密度をより低減することができる。

30

【0095】

図22は、実施例7における絶縁膜の膜厚に対するリーク電流 J_g を示す図である。ドットは測定点、破線は近似線である。リーク電流 J_g は、ゲルマニウム基板20の下面の金属膜(図15(d)には不図示)に対し金属膜26に電圧 V_g を印加したときのリーク電流である。電圧 V_g としては、C-V測定において規定したフラットバンドを V_{FB} としたとき、 $V_{FB} - 1V$ とした。

40

【0096】

図22に示すように、絶縁膜22が酸化ゲルマニウム(イットリウム組成比が0%)のサンプルはリーク電流が大きい。イットリウム組成比が6%においては、リーク電流は小さくなる。イットリウム組成比が10%のサンプルでは、リーク電流がさらに小さくなる。イットリウム組成比が30%のサンプルでは、リーク電流はやや大きくなる。このように、イットリウム組成比が10%のサンプルはリーク電流が最も小さい。イットリウム組成比を6%以上とすることにより、リーク電流を低減できる。イットリウム組成比を10%以上かつ30%以下とすることにより、リーク電流をより低減することができる。

50

【0097】

イットリウム組成比の異なる絶縁膜22を有する実施例7の半導体構造を用いFETを作製した。ゲルマニウム基板20としてn型ゲルマニウム基板を用い、p型FETを作製した。ゲルマニウム基板20として(100)を主面とするn型ゲルマニウム基板を用い、p型FETを作製した。また、絶縁膜22のEOTは約3nmとした。ゲート長を100 μ m、ゲート幅を25 μ mとし、スプリットCV法を用い、室温におけるキャリア数と移動度 μ_{eff} を求めた。スプリットCV法は、CV測定の積分からキャリア数を導出し、キャリア数とI-V測定から移動度を求める方法である。

【0098】

図23(a)および図23(b)は、実施例7に係る半導体構造における面電子密度 N_s に対する移動度 μ_{eff} を示す図である。図23(a)は、p型FETにおけるホール移動度、図23(b)は、n型FETにおける電子移動度を示している。ゲート電極にゲート電圧を印加することにより、面電子密度 N_s を変化させ、移動度 μ_{eff} を測定した。ドットは、測定点を示す。実線は、シリコンMOSFETにおける一般的な移動度を示す。

10

【0099】

図23(a)および図23(b)に示すように、p型FETおよびn型FETにおいて、イットリウム組成比が10%および20%において、絶縁膜22が酸化ゲルマニウム(イットリウム組成比が0%)のサンプルと同程度のホール移動度および電子移動度を得ることができる。移動度は、シリコンMOSFETにおける一般的な移動度に比べ非常に高い。イットリウム組成比が6%では、移動度は低い。

20

【0100】

実施例7によれば、ゲルマニウム基板20上に、酸化ゲルマニウムと酸化イットリウムを主に含む絶縁膜22を形成する。これにより、図16のように、純水によるエッチングレートが低くなる。図20のように、大気中に放置することによる、ゲルマニウム基板20と絶縁膜22との界面状態の劣化を抑制できる。図21のように、界面準位密度を低減できる。図22のように、リーク電流を抑制できる。このように、ゲルマニウム基板20と絶縁膜22との界面状態を安定に維持し、かつ図23(a)および図23(b)のように、移動度を向上できる。

【0101】

このように、酸化イットリウムにより界面状態が安定となるのは、図18(a)から図19に示したように、絶縁膜22内のゲルマニウムと酸素の結合が安定になるためと考えられる。図16、図21から図23より、イットリウム組成比は、6%以上が好ましく、10%以上がより好ましい。図17のように、RMSの悪化を防ぐためには、イットリウム組成比は30%以下が好ましく、20%以下がより好ましい。

30

【実施例8】

【0102】

実施例8は、絶縁膜22としてScGO膜を用いる例である。図15(a)において、(111)を主面とする単結晶ゲルマニウム基板20を準備する。ゲルマニウム基板20のドーパントおよび濃度は実施例7と同じである。図15(b)において、絶縁膜22として、酸化ゲルマニウムと酸化スカンジウムとを主に含むScGO膜を形成する。ScGO膜は、酸化ゲルマニウムと酸化スカンジウムを共スパッタリングすることにより、形成する。図15(c)において、実施例7と同じ条件で熱処理する。

40

【0103】

絶縁膜22が酸化ゲルマニウムのサンプル(GeO_2)、実施例7においてイットリウム組成比が10%のサンプル(YGO)、スカンジウム組成比が10%のサンプル(ScGO)を準備した。各サンプルに対し、純水によるエッチングレートの測定、およびTDS分析を行なった。

【0104】

図24は、実施例8におけるエッチング時間に対する絶縁膜22の膜厚を示す図である

50

。ドットは測定点、破線は近似線である。図 2 4 に示すように、ScGO 膜は、酸化ゲルマニウム膜に比べ純水によるエッチングレートが低くなっているが、YGO 膜より若干早い。

【0105】

図 2 5 は、実施例 8 における絶縁膜 2 2 の膜厚に対する TDS のピーク温度を示す図である。ドットは測定点、破線は近似線である。図 2 5 に示すように、YGO 膜と同様に、ScGO 膜は GeO₂ 膜に比べピーク温度が約 100 高くなっている。

【0106】

図 1 1 のように、酸化スカンジウムも酸化イットリウムと同程度の酸素ポテンシャルである。このため、図 2 4 のように、ScGO 膜は YGO 膜と同様に純水によるエッチングレートが低い。また、図 2 5 のように、一酸化ゲルマニウムの離脱温度が高い。このように、絶縁膜 2 2 として ScGO 膜を用いても絶縁膜 2 2 および / または界面の劣化を抑制できる。

10

【実施例 9】

【0107】

図 2 6 (a) および図 2 6 (b) は、実施例 9 に係る半導体構造の製造方法を示す断面図である。図 2 6 (a) に示すように、実施例 7 の図 1 5 (b) の後に、イットリウム組成比が 10 % の YGO 膜である絶縁膜 2 2 上に絶縁膜 2 4 として酸化ハフニウム (HfO₂) 膜を形成する。酸化ハフニウム膜は、スパッタリング法を用い形成する。その後、窒素ガスと酸素ガスの混合ガス (酸素濃度が 0 . 1 %) 雰囲気中、熱処理時間が 30 秒の熱処理を行なう。図 2 6 (b) に示すように、絶縁膜 2 4 上に金属膜 2 6 として金膜を形成する。

20

【0108】

図 2 7 は、実施例 9 に係る半導体構造の製造方法における熱処理温度に対する絶縁膜の EOT を示す図である。絶縁膜 2 2 である YGO 膜の膜厚が 1 nm、絶縁膜 2 4 である酸化ハフニウム膜の膜厚が 1 . 5 nm のサンプルにおいて、熱処理温度を変えた。熱処理温度が 450 から 550 において EOT は 0 . 6 nm 程度となる。熱処理温度 500 が EOT は最も薄い。絶縁膜 2 2 である YGO 膜の膜厚が 1 nm、絶縁膜である酸化ハフニウム膜の膜厚が 1 nm のサンプルにおいて、熱処理温度を 500 としたところ、EOT は 0 . 47 nm となった。

30

【0109】

実施例 9 のように、絶縁膜 2 2 上に酸化シリコンより誘電率の高い絶縁膜 2 4 を形成することにより、EOT を薄くし、かつゲルマニウム基板 2 0 と絶縁膜 2 2 との界面状態を良好にすることができる。

【実施例 10】

【0110】

図 2 8 (a) から図 2 8 (d) は、実施例 10 に係る半導体構造の製造方法を示す断面図である。図 2 8 (a) に示すように、ゲルマニウム層 4 0 を準備する。ゲルマニウム層 4 0 は、単結晶ゲルマニウム基板でもよいし、基板 (例えばシリコン基板またはガラス基板等の絶縁基板) 上に形成されたゲルマニウム膜でもよい。また、ゲルマニウム層 4 0 は、高純度ゲルマニウムでもよいが、不純物が含まれていてもよい。例えば n 型または p 型ゲルマニウムでもよい。さらに、ゲルマニウム層 4 0 には、上記実験の効果が得られる程度にシリコンが含まれていてもよい。シリコンの組成比は、全体の 10 原子 % 程度以下であればよい。ゲルマニウム層 4 0 の主面は、例えば (100) 面、(110) 面または (111) 面を用いることができる。

40

【0111】

図 2 8 (b) に示すように、ゲルマニウム層 3 0 の上面に絶縁膜 4 2 (第 1 絶縁膜) を形成する。絶縁膜 4 2 は、二酸化ゲルマニウムとアルカリ土類 (第 2 A 族) 元素および希土類 (第 3 A 族) 元素の少なくとも一方の酸化物とを主に含む。アルカリ土類元素は、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr

50

)、バリウム (Ba) またはラドン (Rn) である。希土類元素は、例えばスカンジウム、イットリウムまたはランタノイドである。ランタノイドは、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、プロメチウム (Pm)、サマリウム (Sm)、ユウロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb) またはルテチウム (Lu) である。絶縁膜 42 は、二酸化ゲルマニウムと酸化アルミニウムとを主に含んでもよい。また、絶縁膜 42 は、これらの酸化物の混合物と、酸化ゲルマニウムと、を主に含んでもよい。

【0112】

これらの酸化物は、酸化ゲルマニウムに比べ酸素ポテンシャルが低い。よって、絶縁膜 22 内においてゲルマニウムと酸素がより安定に結合する。これにより、絶縁膜 42 を形成後の製造工程、または大気への放置により、絶縁膜 42 および / または絶縁膜 42 とゲルマニウム層 40 との界面が劣化することを抑制できる。

10

【0113】

絶縁膜 42 をゲート絶縁膜として用いるため、絶縁膜 42 は、誘電率が高いことが好ましい。また、絶縁膜 42 は、ゲルマニウム層 40 およびゲート電極等の金属層と反応しないことが好ましい。よって、絶縁膜 42 は、酸化ゲルマニウムと、酸化イットリウム、酸化スカンジウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも 1 つを主に含むことが好ましい。

【0114】

絶縁膜 42 は、例えばスパッタリング法を用い形成する。絶縁膜 42 は、その他の方法を用い、形成することもできる。絶縁膜 42 の膜厚としては、最終的にゲート絶縁膜として用いるため物理膜厚として 3 nm 以下が好ましく、2 nm 以下がより好ましい。絶縁膜 42 を形成した後にエッチングすることにより絶縁膜 42 を薄膜化してもよい。

20

【0115】

ゲート絶縁膜として用いる絶縁膜 42 内のアルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも 1 つの酸化物の原子組成比は、絶縁膜 22 およびゲルマニウム層 40 と絶縁膜 42 との界面の安定性の観点から、6% 以上が好ましく、10% 以上がより好ましい。また、50 原子% 以下が好ましく、30% 原子以下がより好ましい。なお、原子組成比は、(アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも 1 つの元素) の (少なくとも 1 つの元素とゲルマニウムとの和) に対する比である。

30

【0116】

図 28 (c) に示すように、絶縁膜 42 を熱処理する。これにより、絶縁膜 42 内の原子の結合を強化する。熱処理は、不活性ガス雰囲気でもよいし、酸化性ガス雰囲気でもよい。不活性ガスとしては、窒素ガスまたは第 18 族元素のガス、またはこれらの混合ガスを用いることができる。酸化性ガスとしては、例えば酸素ガス、酸素と不活性ガスとの混合ガスを用いることができる。ガス雰囲気の圧力は大気圧 (1 気圧) でもよいし、1 気圧より高くてもよく、1 気圧より低くてもよい。ガス雰囲気の圧力を 1 気圧とすることにより、熱処理装置を簡略化できる。熱処理温度は、400 以上かつ 600 以下が好ましく、450 以上かつ 550 以下がより好ましい。熱処理は、イオン注入されたドーパントの活性化のための熱処理を兼ねてもよい。

40

【0117】

図 28 (d) に示すように、絶縁膜 42 上にゲート電極 46 を形成する。ゲート電極 46 は、金、銅またはアルミニウム等の導電体である。

【実施例 11】

【0118】

図 29 (a) から図 29 (d) は、実施例 11 に係る半導体構造の製造方法を示す断面図である。図 29 (a) に示すように、実施例 10 と同様に、ゲルマニウム層 40 を準備する。図 29 (b) に示すように、ゲルマニウム層 40 上に絶縁膜 42 を形成する。絶縁膜 42 は、実施例 10 と同様である。絶縁膜 42 は、例えばスパッタリング法を用い形成する。絶縁膜 42 の膜厚はゲート絶縁膜として用いるため、物理膜厚として、3 nm 以下

50

が好ましく 2 nm 以下がより好ましく、1 nm 以上が好ましい。

【0119】

図 29 (c) に示すように、絶縁膜 42 上に絶縁膜 42 と組成の異なる絶縁膜 44 (第 2 絶縁膜) を形成する。絶縁膜 44 は、例えば高誘電率 (High-k) 絶縁膜であり、例えば酸化シリコンより誘電率が高いことが好ましい。絶縁膜 44 としては、例えば窒化アルミニウム膜、酸化ハフニウム膜、酸化ジルコニウム膜、酸化チタン膜、酸化アルミニウム膜、酸化イットリウム膜および希土類元素酸化膜 (例えば酸化ランタン膜) の少なくとも 1 つの膜を用いることができる。

【0120】

図 29 (d) に示すように、絶縁膜 44 を形成した後に、ゲルマニウム層 40、絶縁膜 42 および絶縁膜 44 を、絶縁膜 32 および絶縁膜 34 を形成するときの温度より高い熱処理温度において熱処理する。熱処理条件は、例えば実施例 10 の図 28 (c) と同じである。絶縁膜 44 上にゲート電極 46 を形成する。ゲート電極 46 は、例えば実施例 10 の図 28 (d) と同じである。

【0121】

絶縁膜 42 は、ゲルマニウム層 40 上に形成された自然酸化ゲルマニウム膜に絶縁膜 44 の元素が拡散することにより形成してもよい。例えば、図 29 (b) において、絶縁膜 42 を形成せず、図 29 (c) において、ゲルマニウム層 40 上に絶縁膜 44 (例えば酸化イットリウム膜) を形成する。図 29 (d) の熱処理により、絶縁膜 44 内の元素 (例えばイットリウム) がゲルマニウム層 40 と絶縁膜 44 との間の自然酸化ゲルマニウム膜内に拡散し、絶縁膜 42 (酸化イットリウムが含まれる酸化ゲルマニウム) が形成される。

【0122】

自然酸化ゲルマニウム膜に絶縁膜 44 の元素を拡散させて絶縁膜 42 を形成する場合、絶縁膜 42 の膜厚および組成を制御することが難しい。また、比較的厚い絶縁膜 42 は形成できない。これに対し、絶縁膜 42 を形成した後に絶縁膜 44 を形成する方法では、絶縁膜 42 の膜厚および組成を制御することが可能となる。

【0123】

実施例 10 のように、絶縁膜 42 上に、高誘電率絶縁膜である絶縁膜 44 を形成せずにゲート電極 46 を形成することができる。また、実施例 11 のように、絶縁膜 42 上に絶縁膜 44 を形成し、絶縁膜 44 上にゲート電極 46 を形成することもできる。実施例 10 および 11 においては、絶縁膜 42 および絶縁膜 42 とゲルマニウム層 40 との界面の劣化を抑制することができる。

【0124】

実施例 10 および 11 に係る半導体構造を、実施例 6 と同様の MOSFET に適用することができる。また、実施例 10 および 11 に係る半導体構造を MOSFET 以外の半導体装置に適用することもできる。

【実施例 12】

【0125】

実施例 12 は、酸化ゲルマニウムと三価金属 (Trivalent metal) M を含む絶縁膜 22 (MGO 膜) を用いる例である。三価金属 M の酸化物は化学式 M_2O_3 を有する酸化物となる。実施例 7 および 8 の図 15 (a) から図 15 (c) において、絶縁膜 22 として、YGO 膜および ScGO 膜に加え、AlGO 膜および LaGO 膜を形成した。AlGO 膜は、酸化ゲルマニウムと酸化アルミニウム (Al_2O_3) とを主に含む膜である。LaGO 膜は酸化ゲルマニウムと酸化ランタン (La_2O_3) とを主に含む膜である。MGO 膜は、酸化ゲルマニウム (GeO_2) と M 酸化物 (M_2O_3) をターゲットとし、アルゴンガスを用いたスパッタリング法を用い形成する。絶縁膜 22 における M と Ge の和に対する M の濃度 (M 濃度) を約 10% とした。

【0126】

図 30 は、実施例 12 におけるエッチング時間に対する絶縁膜 22 の膜厚を示す図であ

る。ドットは測定点、破線は近似線である。測定方法は図 1 6 および図 2 4 と同じであり説明を省略する。図 3 0 に示すように、M G O 膜における純水によるエッチングレートは、G e O₂ 膜より低い。また、エッチングレートは、L a G O 膜が最も低く、Y G O 膜、S c G O 膜および A l G O 膜の順に高くなる。

【 0 1 2 7 】

図 3 1 は、実施例 1 2 における絶縁膜 2 2 の膜厚に対する T D S のピーク温度を示す図である。ドットは測定点、破線は近似線である。測定方法は図 6 (a) および図 2 5 と同じであり説明を省略する。図 3 1 に示すように、絶縁膜 2 2 にかから G e O が離脱するピーク温度は、G e O₂ 膜より高い。ピーク温度は、L a G O 膜が最も高く、Y G O 膜、S c G O 膜および A l G O 膜の順に低くなる。

10

【 0 1 2 8 】

このように、絶縁膜 2 2 が酸化ゲルマニウムに加え三価金属 M の酸化物 M₂O₃ 含むことにより、純水によるエッチングレートが低くなり、G e O の離脱温度が高くなる。これは、図 1 1 のように、M₂O₃ の酸素ポテンシャルが G e O₂ より低いためと考えられる。

【 0 1 2 9 】

さらに、酸化物 M₂O₃ が含まれることにより、酸化ゲルマニウム膜内のネットワークが修正されるモデル (Network modification model) を考えた。図 3 2 (a) から図 3 2 (c) は、絶縁膜 2 2 内のネットワークの模式図である。図 3 2 (a) に示すように、G e O₂ 内のネットワークは、G e 原子を中心とした四面体 5 0 の頂点に O 原子が位置する構造である。図 3 2 (b) に示すように、酸化物 M₂O₃ の構造は、M 原子と O 原子とが M - O ボンド 5 2 により結合されている。図 3 2 (c) に示すように、酸化ゲルマニウム G e O₂ に酸化物 M₂O₃ が加わると、M - O ボンド 5 2 が加わる。これにより、酸化ゲルマニウム G e O₂ のネットワークが修正される。この M - O ボンド 5 2 により、ネットワークの結合強度が強くなると考えられる。これにより、実施例 7 の Y G O 膜において議論したように、M G O 膜においてもゲルマニウムと M G O 膜との界面状態が安定すると考えられる。

20

【 0 1 3 0 】

以上のように、絶縁膜 2 2 が酸化ゲルマニウム G e O₂ と三価金属 M の酸化物 M₂O₃ とを含むことにより、界面状態を安定にできる。三価金属 M としては、アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも 1 つ、またはこれらの混合物を用いることができる。

30

【 0 1 3 1 】

上記ネットワーク修正モデルによれば、図 2 1 に示したような M 濃度と D i t の関係は、イットリウム以外の三価金属においても大きくは異ならないと考えられる。よって、絶縁膜 2 2 における、三価金属 M とゲルマニウム G e との和に対する三価金属 M の原子組成比は、6 % 以上が好ましく、1 0 % 以上がより好ましく、1 5 % 以上がさらに好ましい。また、図 1 7 に示したような M 濃度と比誘電率の関係もイットリウム以外の三価金属 M においても大きくは異ならないと考えられる。よって、絶縁膜 2 2 における、三価金属 M とゲルマニウム G e との和に対する三価金属 M の原子組成比は 3 0 % 以下が好ましく、2 0 % 以下がより好ましい。

40

【 0 1 3 2 】

次に、三価金属 M のうち好ましい金属について考える。三価金属 M の化学的性質はイオン半径に大きく依存することが知られている。図 3 3 は、イオン半径に対する配位数を示す図である。アルミニウム、スカンジウム、イットリウムおよびランタンについて示す。図 3 3 に示すように、イオン半径が大きくなると配位数が大きくなる。

【 0 1 3 3 】

図 3 4 は、実施例 1 2 における絶縁膜 2 2 の波数に対する赤外線吸収を示す図である。測定方法は図 1 9 と同じであり説明を省略する。図 3 4 に示すように、A l G O 膜のピーク波数および強度は G e O₂ 膜と大きく変わらない。S c G O 膜、Y G O 膜、L a G O 膜

50

の順にピーク波数が GeO_2 膜からシフトし、ピークがブロードとなる。このように、三価金属 M のイオン半径が大きくなると絶縁膜 22 内の結合のネットワーク構造が大きく変化する。

【0134】

図 33 および図 34 から、イオン半径が大きいと図 32 (c) のようなネットワーク構造に修正されるため、結合が強固になり好ましいように考えられる。しかしながら、発明者らの実験によると LaGO 膜では、界面状態が良くない。

【0135】

ゲルマニウム基板上に形成した YGO 膜および LaGO 膜を XPS 分析した。図 35 (a) および図 35 (b) は、 Ge^{4+} の結合エネルギーに対する XPS 強度を示す図である。破線はゲルマニウム基板の波形である。30 eV 付近のピークは、 Ge-Ge 結合のピークである。33 eV 付近のピークは、 Y-GeO_2 および La-GeO_2 結合のピークである。 YGO 膜では $\text{Y}4p$ 、 ScGO 膜では $\text{La}5s$ のピークも観察される。 YGO 膜では、 Ge-Y 結合のピークは観察されないが、 LaGO 膜では、 Ge-La 結合のピークが観察される。このように、 LaGO 膜では Ge-La 結合が形成されていることがわかる。

10

【0136】

図 36 は、絶縁膜 22 内の結合状態を示す模式図である。ゲルマニウム基板 20 上に絶縁膜 22 が形成されている。絶縁膜 22 として右側は LaGO 膜、左側は YGO 膜を示す。 YGO 膜内では Y-O-Ge 結合が形成され、 LaGO 膜内では La-O-Ge 結合が形成される。ゲルマニウム基板 20 と絶縁膜 22 との界面において、 YGO 膜では、 O を介して Y と Ge が結合するのに対し、 LaGO 膜では、 La と Ge が直接結合する。このように、 M のイオン半径が大きすぎると、 Ge と M との直接結合が生じる。これにより、界面状態が悪くなると考えられる。

20

【0137】

図 37 は、イオン半径に対する Dit を示す模式図である。図 37 では、発明者らの実験からイオン半径と Dit との関係を示している。アルミニウムのようにイオン半径が小さいと、 MGO 膜の Dit は大きい。イットリウムおよびスカンジウム程度のイオン半径では、 MGO 膜の Dit は最も小さくなる。ランタンのようにイオン半径が大きいと、 MGO 膜の Dit が大きくなる。このように、界面状態が良好となる M のイオン半径が存在すると考えられる。

30

【0138】

図 33 および図 37 より、三価金属のイオン半径は 0.7 以上かつ 1.0 以下が好ましい。この範囲内の三価金属としては、イットリウムおよびスカンジウム以外に、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウムおよびルテチウムがある。このように、絶縁膜 22 に含まれる酸化物は、イットリウム、スカンジウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウムおよびルテチウムのいずれか 1 つの金属の酸化物、またはこれらの混合物であることが好ましい。さらに、三価金属のイオン半径は 0.75 以上かつ 0.95 以下がより好ましい。

40

【0139】

実施例 12 の絶縁膜 22 を実施例 10 および 11 に用いることができる。また、実施例 12 の絶縁膜 22 を実施例 6 と同様の MOSFET に適用することができる。さらに、実施例 12 の絶縁膜 22 を MOSFET 以外の半導体装置に適用することもできる。

【0140】

以上、本発明の好ましい実施例について詳述したが、本発明は係る特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

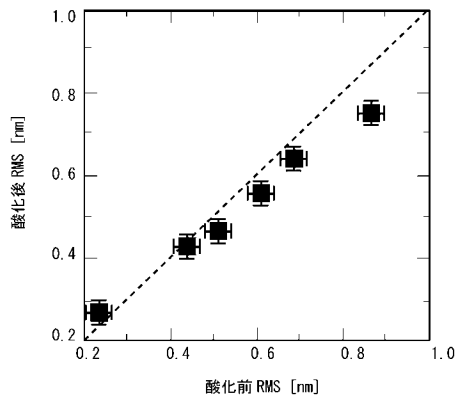
【符号の説明】

【0141】

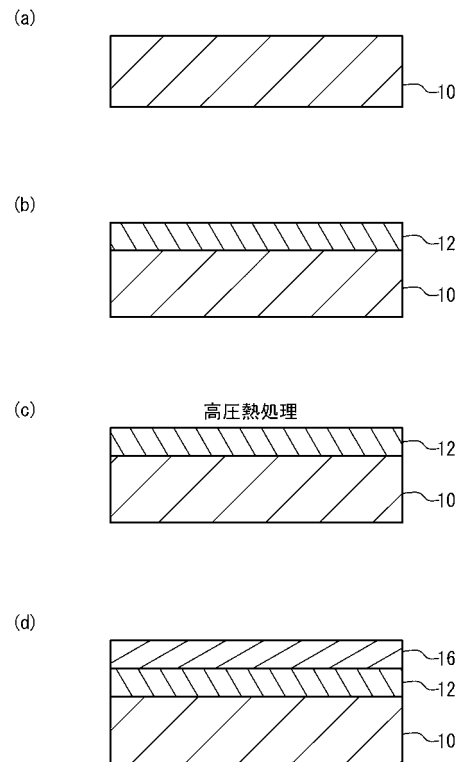
50

- 1 0、2 0 ゲルマニウム基板
- 1 2、2 2 絶縁膜
- 1 6、2 6 金属膜
- 3 0、4 0 ゲルマニウム層
- 3 2、3 4、4 2、4 4 絶縁膜
- 3 5 ゲート絶縁膜
- 3 6、4 6 ゲート電極
- 3 8 ソースまたはドレイン領域

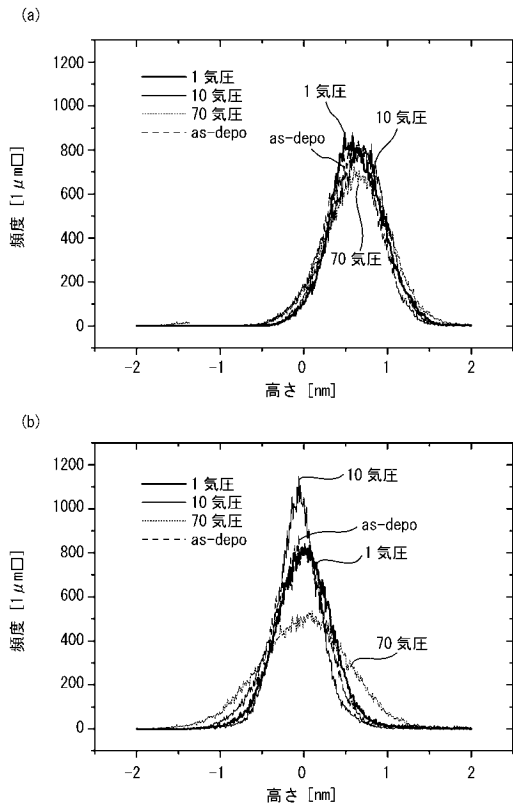
【 図 1 】



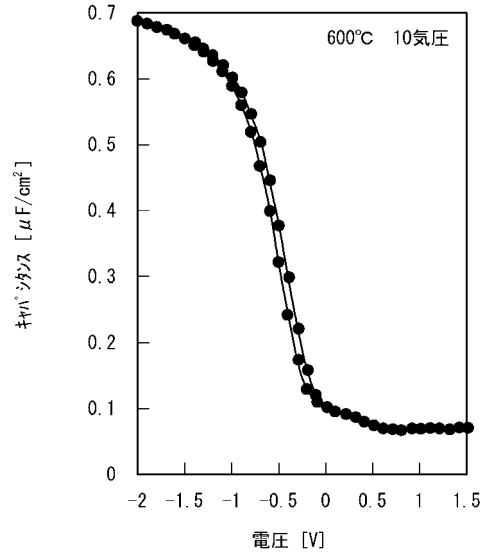
【 図 2 】



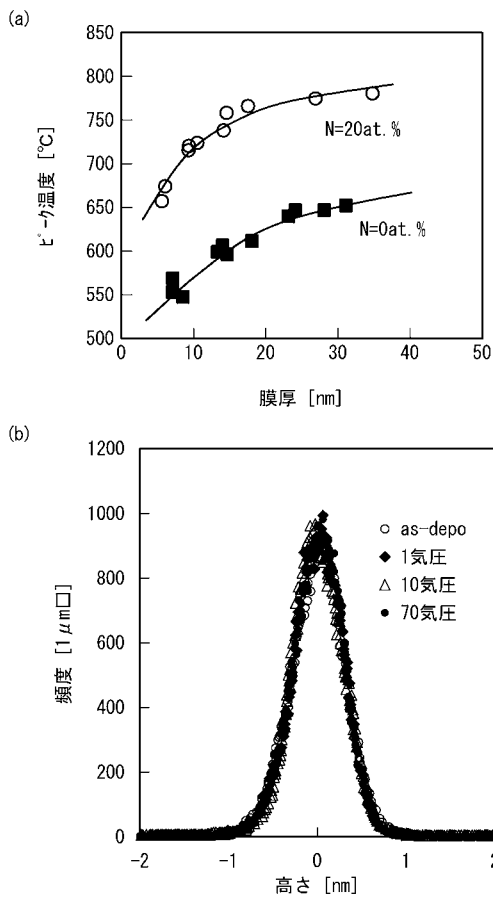
【 図 3 】



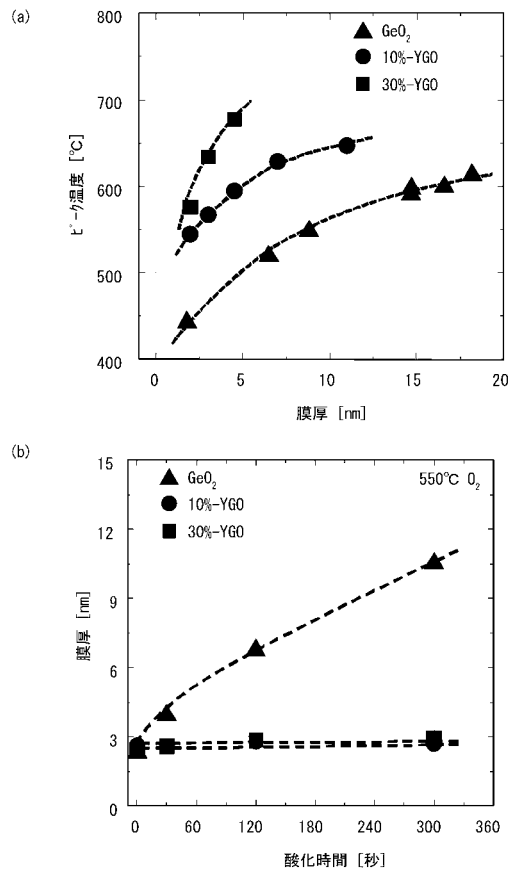
【 図 4 】



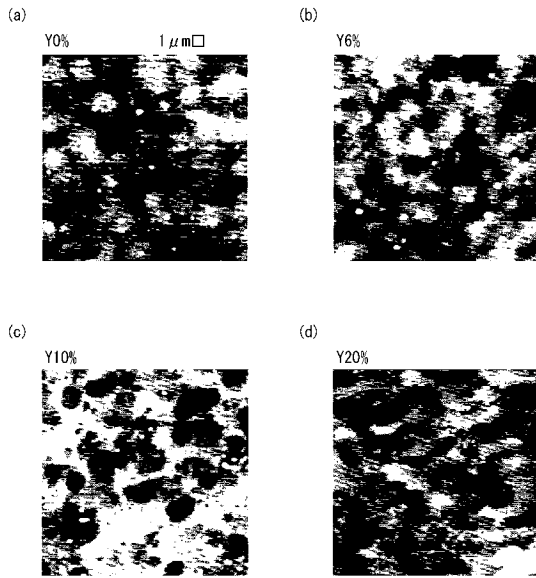
【 図 5 】



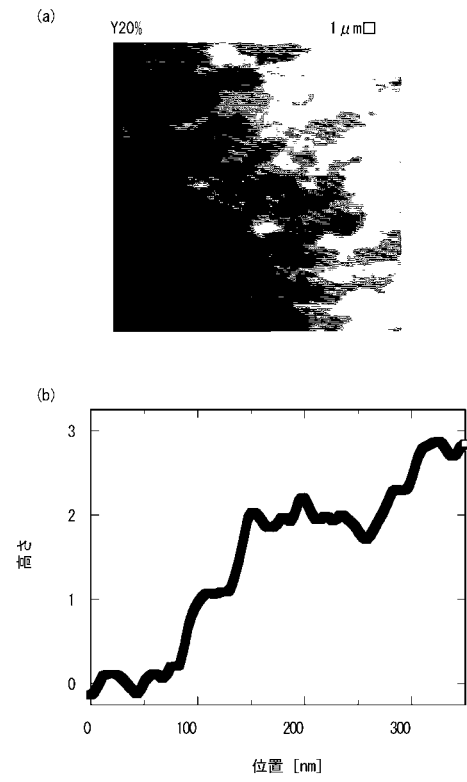
【 図 6 】



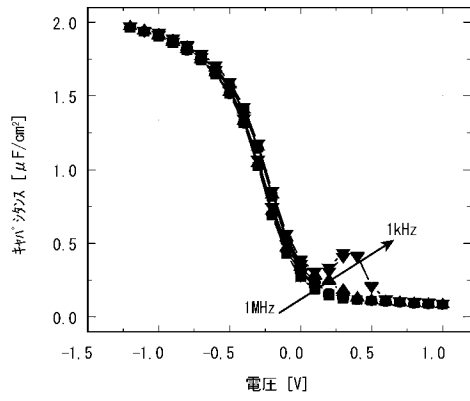
【 図 7 】



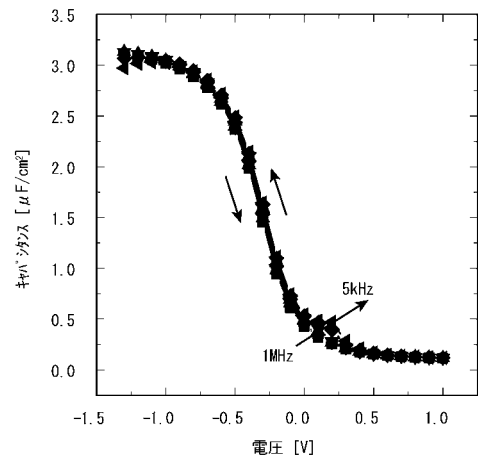
【 図 8 】



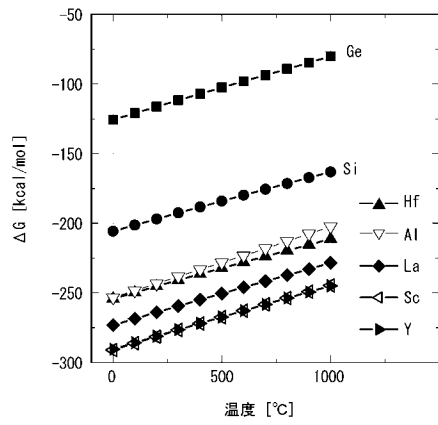
【 図 9 】



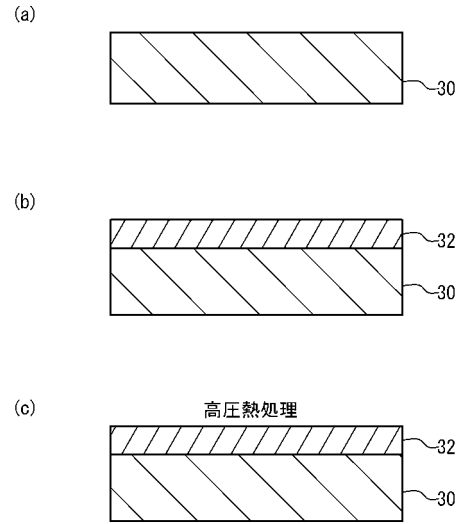
【 図 10 】



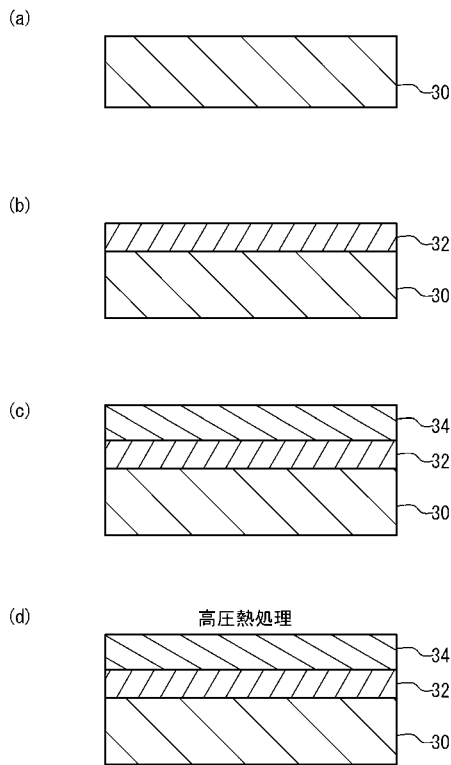
【 図 1 1 】



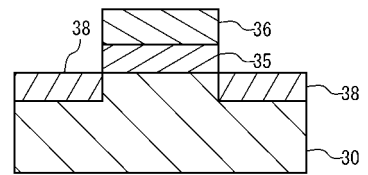
【 図 1 2 】



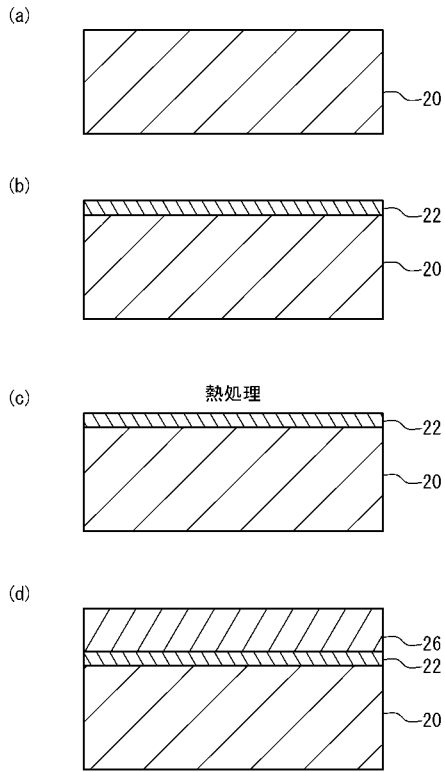
【 図 1 3 】



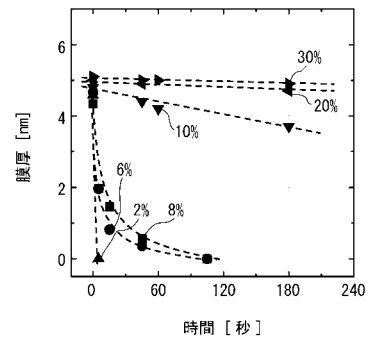
【 図 1 4 】



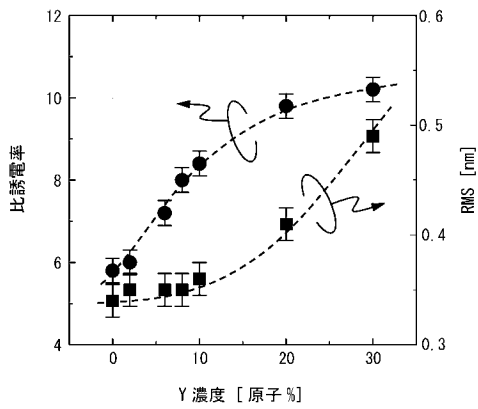
【図15】



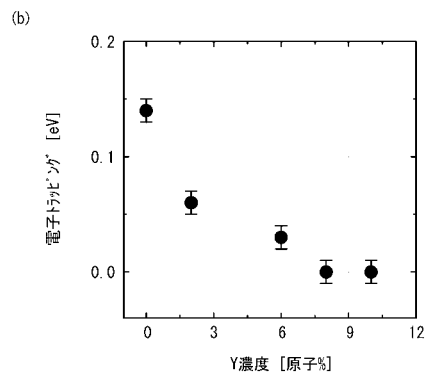
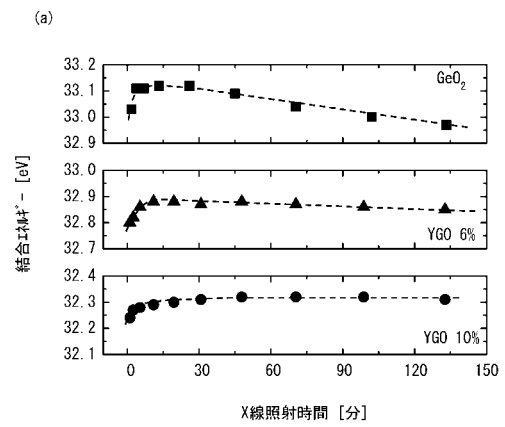
【図16】



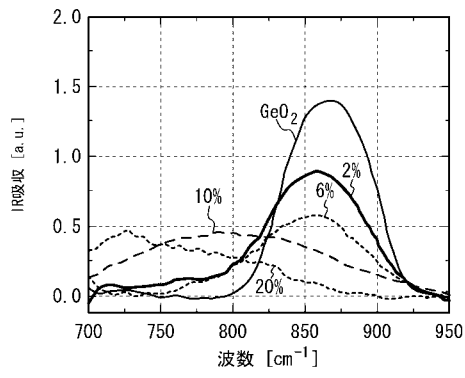
【図17】



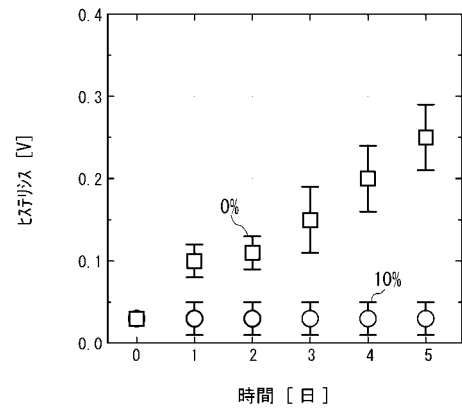
【図18】



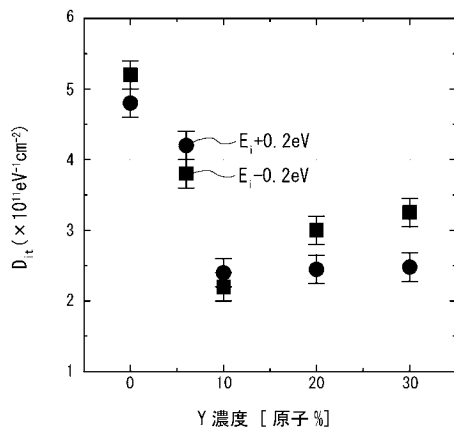
【 図 1 9 】



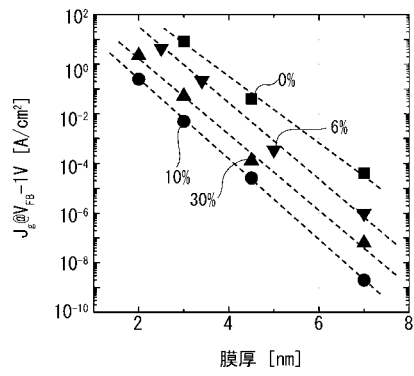
【 図 2 0 】



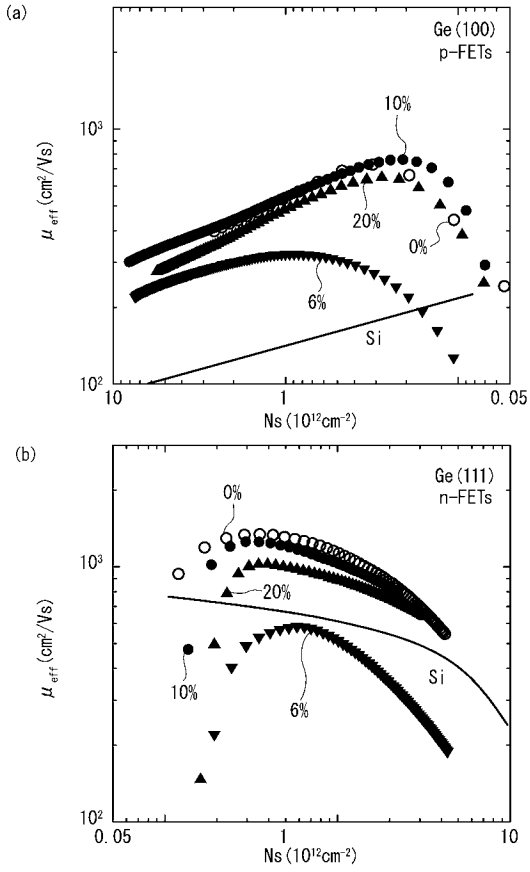
【 図 2 1 】



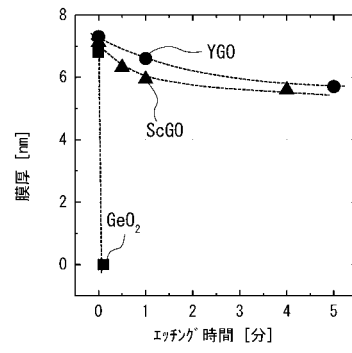
【 図 2 2 】



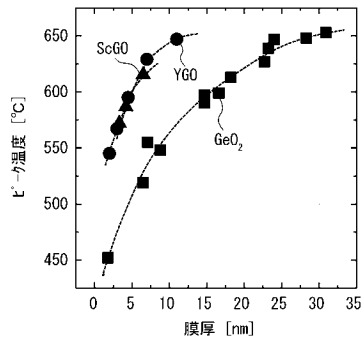
【 図 2 3 】



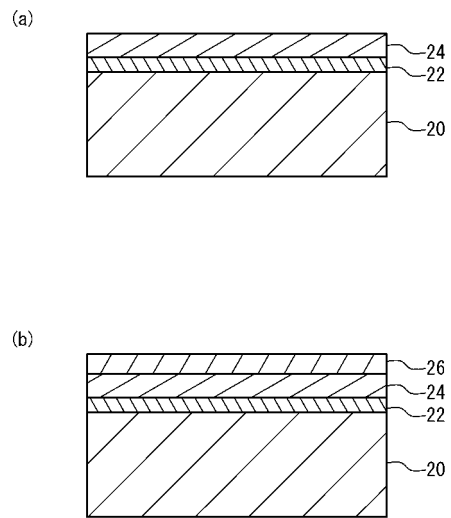
【 図 2 4 】



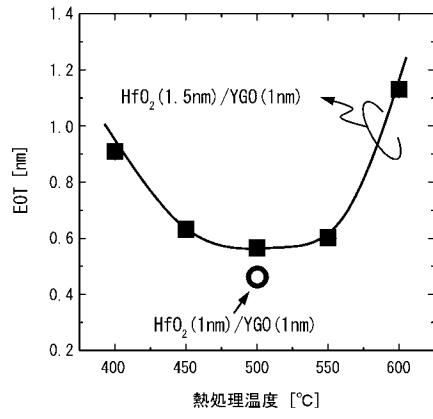
【 図 2 5 】



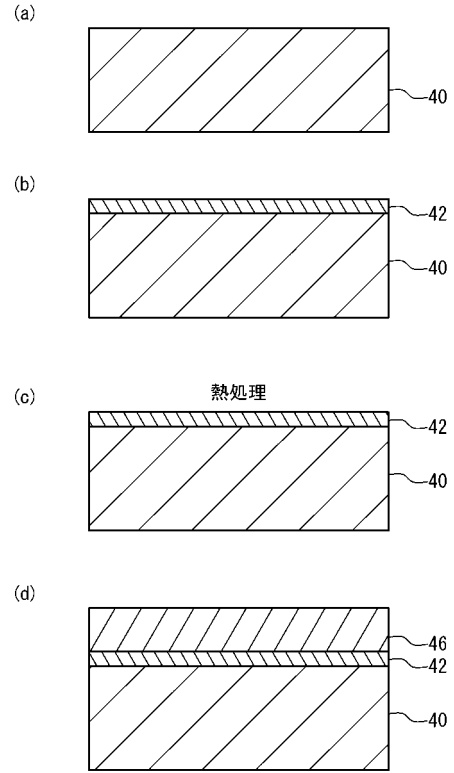
【 図 2 6 】



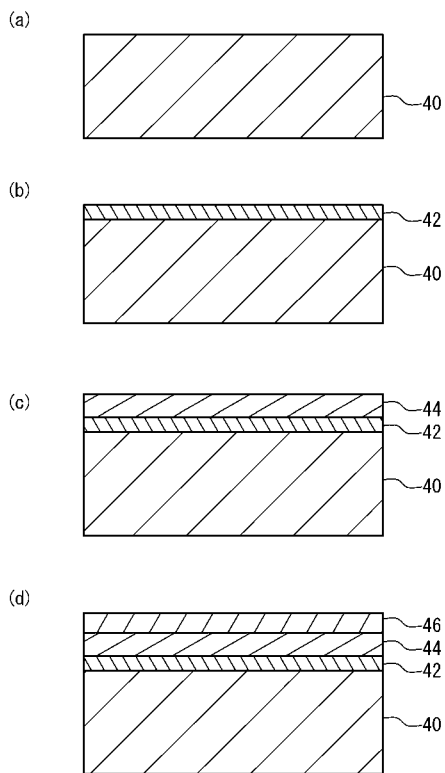
【 図 2 7 】



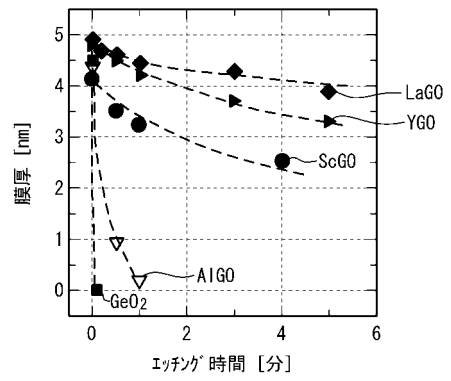
【 図 2 8 】



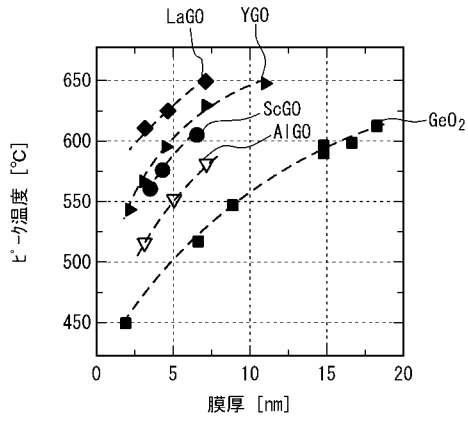
【 図 2 9 】



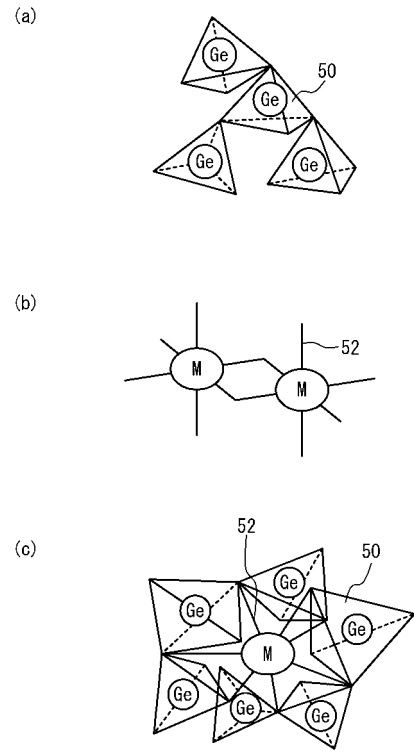
【 図 3 0 】



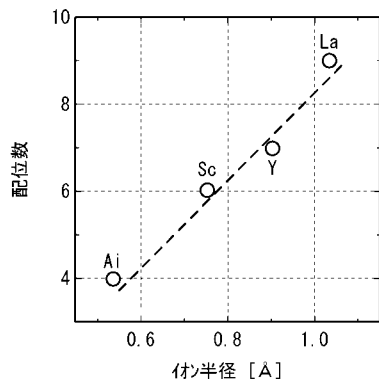
【図 3 1】



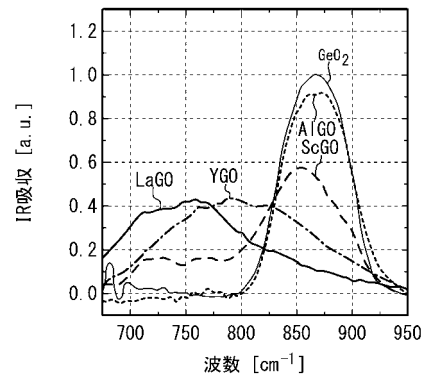
【図 3 2】



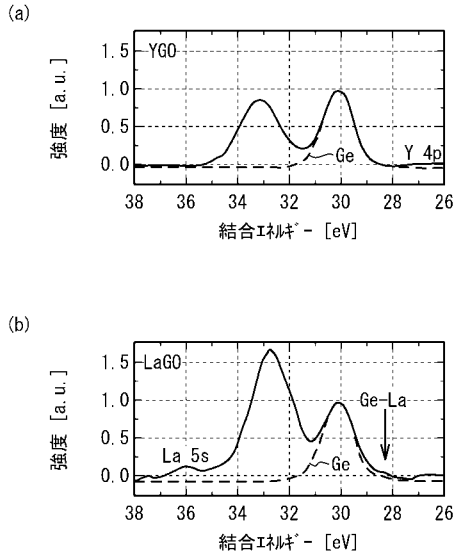
【図 3 3】



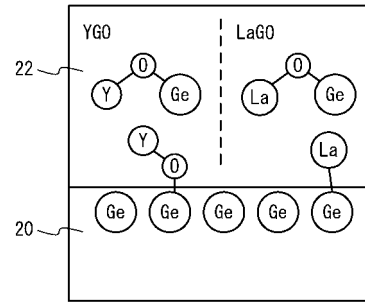
【図 3 4】



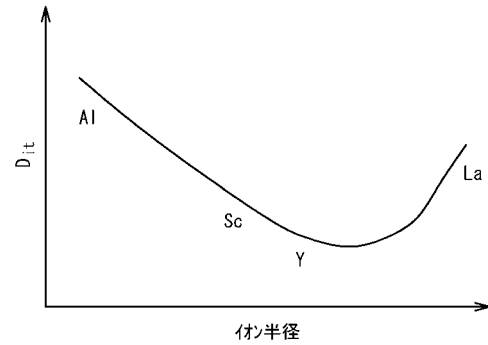
【図 3 5】



【図 3 6】



【図 3 7】



【手続補正書】

【提出日】平成26年12月3日(2014.12.3)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゲルマニウム層と、

前記ゲルマニウム層の上面に形成され、酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含み、物理膜厚が 3 nm 以下の第 1 絶縁膜と、を具備し、

前記ゲルマニウム層の上面の 1 μm 平方内の高さ頻度の半値幅は 0.7 nm 以下であることを特徴とする半導体構造。

【請求項 2】

前記物質は、酸化イットリウム、酸化スカンジウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも 1 つを主に含み、

前記第 1 絶縁膜におけるイットリウム、スカンジウムおよびアルミニウムの少なくとも 1 つの元素の前記少なくとも 1 つの元素とゲルマニウムとの和に対する原子組成比は 10 % 以上かつ 30 % 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体構造。

【請求項 3】

前記第 1 絶縁膜上に形成された金属層を具備することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の半導体構造。

【請求項 4】

前記第 1 絶縁膜と前記金属層との間に形成された前記第 1 絶縁膜とは組成の異なる第 2 絶縁膜を具備することを特徴とする請求項 3 記載の半導体構造。

【請求項 5】

前記半値幅は、0.5 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項記載の半導体構造。

【請求項 6】

ゲルマニウム層上に酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含み、物理膜厚が 3 nm 以下の第 1 絶縁膜を形成する工程と、

前記第 1 絶縁膜を、酸化性ガス雰囲気、室温でのガスの圧力が大気圧より大きくなるような圧力、および前記第 1 絶縁膜を形成するときの温度より高い熱処理温度において熱処理する工程と、

を含むことを特徴とする半導体構造の製造方法。

【請求項 7】

前記物質は、酸化イットリウム、酸化スカンジウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも 1 つを主に含み、

前記第 1 絶縁膜におけるイットリウム、スカンジウムおよびアルミニウムの少なくとも 1 つの元素の前記少なくとも 1 つの元素とゲルマニウムとの和に対する原子組成比は 10% 以上かつ 30% 以下であることを特徴とする請求項 6 記載の半導体構造の製造方法。

【請求項 8】

前記第 1 絶縁膜上に前記第 1 絶縁膜とは組成の異なる第 2 絶縁膜を形成する工程を含み、

前記熱処理する工程は、前記第 2 絶縁膜を形成した後に行なうことを特徴とする請求項 6 または 7 記載の半導体構造の製造方法。

【請求項 9】

前記酸化性ガス雰囲気は酸素ガス雰囲気であることを特徴とする請求項 6 から 8 のいずれか一項記載の半導体構造の製造方法。

【請求項 10】

ゲルマニウム層上に酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含む第 1 絶縁膜を形成する工程と、

前記第 1 絶縁膜を、酸化性ガス雰囲気、室温でのガスの圧力が大気圧より大きくなるような圧力、および前記第 1 絶縁膜を形成するときの温度より高い熱処理温度において熱処理する工程と、

を含み、

前記熱処理する工程後の前記ゲルマニウム層の上面の 1 μ m 平方内の高さ頻度の半値幅は 0.7 nm 以下であることを特徴とする半導体構造の製造方法。

【請求項 11】

ゲルマニウム層上に酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含む第 1 絶縁膜を形成する工程と、

前記第 1 絶縁膜を、酸化性ガス雰囲気、室温でのガスの圧力が大気圧より大きくなるような圧力、および前記第 1 絶縁膜を形成するときの温度より高い熱処理温度において熱処理する工程と、

を含み、

前記圧力は、前記ゲルマニウム層の上面が平坦化される圧力であることを特徴とする半導体構造の製造方法。

【請求項 12】

ゲルマニウム層と、

前記ゲルマニウム層の上面に形成され、酸化ゲルマニウムと、アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも 1 つの酸化物と、を主に含み、物理膜厚が 3 nm 以下の第 1 絶縁膜と、

を具備することを特徴とする半導体構造。

【請求項 1 3】

アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも1つは、スカンジウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウムおよびルテチウムの少なくとも1つの金属であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体構造。

【請求項 1 4】

前記第 1 絶縁膜における前記アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも1つの元素の前記少なくとも1つの元素とゲルマニウムとの和に対する原子組成比は 10% 以上かつ 30% 以下であることを特徴とする請求項 1 2 記載の半導体構造。

【請求項 1 5】

前記少なくとも1つの元素は、イットリウムであることを特徴とする請求項 1 4 記載の半導体構造。

【請求項 1 6】

前記第 1 絶縁膜上に形成された酸化シリコンより誘電率の高い第 2 絶縁膜と、
前記第 2 絶縁膜上に形成されたゲート電極と、
を具備することを特徴とする請求項 1 2 から 1 5 のいずれか一項記載の半導体構造。

【請求項 1 7】

前記第 1 絶縁膜上に酸化シリコン膜より誘電率の高い第 2 絶縁膜を介さず形成されたゲート電極を具備することを特徴とする請求項 1 2 から 1 5 のいずれか一項記載の半導体構造。

【手続補正書】

【提出日】平成28年3月4日(2016.3.4)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゲルマニウム層と、

前記ゲルマニウム層の上面に形成され、酸化ゲルマニウムと、アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも1つの酸化物と、を主に含み、物理膜厚が 3 nm 以下の第 1 絶縁膜と、
を具備することを特徴とする半導体構造。

【請求項 2】

アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも1つは、スカンジウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウムおよびルテチウムの少なくとも1つの金属であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体構造。

【請求項 3】

前記第 1 絶縁膜における前記アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも1つの元素の前記少なくとも1つの元素とゲルマニウムとの和に対する原子組成比は 10% 以上かつ 30% 以下であることを特徴とする請求項 2 記載の半導体構造。

【請求項 4】

前記少なくとも1つの元素は、イットリウムであることを特徴とする請求項 3 記載の半導体構造。

【請求項 5】

前記第 1 絶縁膜上に形成された酸化シリコンより誘電率の高い第 2 絶縁膜と、
前記第 2 絶縁膜上に形成されたゲート電極と、
を具備することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項記載の半導体構造。

【請求項 6】

前記第 1 絶縁膜上に酸化シリコン膜より誘電率の高い第 2 絶縁膜を介さず形成されたゲート電極を具備することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項記載の半導体構造。

【請求項 7】

前記ゲルマニウム層との界面における前記第 1 絶縁膜内の前記アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも 1 つの元素の前記少なくとも 1 つの元素とゲルマニウムとの和に対する原子組成比は 6 % 以上かつ 30 % 以下であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項記載の半導体構造。

【請求項 8】

前記第 1 絶縁膜は窒化酸化ゲルマニウムを含むことを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか一項記載の半導体構造。

【請求項 9】

ゲルマニウム層と、

前記ゲルマニウム層の上面に形成され、酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含み、物理膜厚が 3 nm 以下の第 1 絶縁膜と、を具備し、

前記ゲルマニウム層の上面の 1 μm 平方内の高さ頻度の半値幅は 0.7 nm 以下であることを特徴とする半導体構造。

【請求項 10】

前記物質は、酸化イットリウム、酸化スカンジウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも 1 つを主に含み、

前記第 1 絶縁膜におけるイットリウム、スカンジウムおよびアルミニウムの少なくとも 1 つの元素の前記少なくとも 1 つの元素とゲルマニウムとの和に対する原子組成比は 10 % 以上かつ 30 % 以下であることを特徴とする請求項 9 記載の半導体構造。

【請求項 11】

前記第 1 絶縁膜上に形成された金属層を具備することを特徴とする請求項 9 または 10 記載の半導体構造。

【請求項 12】

前記第 1 絶縁膜と前記金属層との間に形成された前記第 1 絶縁膜とは組成の異なる第 2 絶縁膜を具備することを特徴とする請求項 11 記載の半導体構造。

【請求項 13】

前記半値幅は、0.5 nm 以下であることを特徴とする請求項 9 から 12 のいずれか一項記載の半導体構造。

【請求項 14】

ゲルマニウム層上に酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含み、物理膜厚が 3 nm 以下の第 1 絶縁膜を形成する工程と、

前記第 1 絶縁膜を、酸化性ガス雰囲気、室温でのガスの圧力が大気圧より大きくなるような圧力、および前記第 1 絶縁膜を形成するときの温度より高い熱処理温度において熱処理する工程と、

を含むことを特徴とする半導体構造の製造方法。

【請求項 15】

前記物質は、酸化イットリウム、酸化スカンジウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも 1 つを主に含み、

前記第 1 絶縁膜におけるイットリウム、スカンジウムおよびアルミニウムの少なくとも 1 つの元素の前記少なくとも 1 つの元素とゲルマニウムとの和に対する原子組成比は 10 % 以上かつ 30 % 以下であることを特徴とする請求項 14 記載の半導体構造の製造方法。

【請求項 16】

前記第 1 絶縁膜上に前記第 1 絶縁膜とは組成の異なる第 2 絶縁膜を形成する工程を含み、

前記熱処理する工程は、前記第 2 絶縁膜を形成した後に行なうことを特徴とする請求項

14または15記載の半導体構造の製造方法。

【請求項17】

前記酸化性ガス雰囲気は酸素ガス雰囲気であることを特徴とする請求項14から16のいずれか一項記載の半導体構造の製造方法。

【請求項18】

ゲルマニウム層上に酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含む第1絶縁膜を形成する工程と、

前記第1絶縁膜を、酸化性ガス雰囲気、室温でのガスの圧力が大気圧より大きくなるような圧力、および前記第1絶縁膜を形成するときの温度より高い熱処理温度において熱処理する工程と、

を含み、

前記熱処理する工程後の前記ゲルマニウム層の上面の1 μ m平方内の高さ頻度の半値幅は0.7nm以下であることを特徴とする半導体構造の製造方法。

【請求項19】

ゲルマニウム層上に酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含む第1絶縁膜を形成する工程と、

前記第1絶縁膜を、酸化性ガス雰囲気、室温でのガスの圧力が大気圧より大きくなるような圧力、および前記第1絶縁膜を形成するときの温度より高い熱処理温度において熱処理する工程と、

を含み、

前記圧力は、前記ゲルマニウム層の上面が平坦化される圧力であることを特徴とする半導体構造の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

熱処理温度が600、圧力が10気圧であるサンプルについて、図2(d)のように絶縁膜12上に金属膜16を形成し、室温においてC-V測定を行なった。図4は、実施例1におけるC-V特性を示す図である。ドットは測定点である。測定周波数は、1MHzである。図4に示すように、ヒステリシスはほとんど観測されず、蓄積状態と反転状態との間のキャパシタンスが急峻に変化している。これにより、熱処理温度が600、圧力が10気圧であるサンプルにおいては、良好なMIS(Metal Insulator Semiconductor)構造が形成されていることがわかる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

絶縁膜32は、例えばスパッタリング法を用い形成する。絶縁膜32の膜厚としては、最終的にゲート絶縁膜として用いるため物理膜厚として3nm以下が好ましく、2nm以下がより好ましい。絶縁膜32を形成した後にエッチングすることにより絶縁膜32を薄膜化してもよい。ゲート絶縁膜として用いる絶縁膜32内の酸素ポテンシャルの低い物質の原子組成比は、一酸化ゲルマニウムの昇華を抑制することとゲルマニウム層30の酸化を抑制する観点から5原子%以上が好ましく、10原子%以上がより好ましい。ゲルマニウム層30と絶縁膜32との界面を良好にするため、物質の原子組成比は、50原子%以下が好ましく、30原子%以下がより好ましい。なお、原子組成比は、例えば、物質が窒化ゲルマニウムの場合、酸素と窒素の和に対する窒素の比であり、例えば、物質が酸化イ

ットリウムの場合、イットリウムとゲルマニウムの和に対するイットリウムの比である。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0081】

図15(a)から図15(d)は、実施例7に係る半導体構造の製造方法を示す断面図である。図15(a)に示すように、ゲルマニウム基板20を準備する。ゲルマニウム基板20は(111)面を主面とし、ドーパントがGaであり、ドーパント濃度が約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のp型である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0111

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0111】

図28(b)に示すように、ゲルマニウム層40の上面に絶縁膜42(第1絶縁膜)を形成する。絶縁膜42は、二酸化ゲルマニウムとアルカリ土類(第2A族)元素および希土類(第3A族)元素の少なくとも一方の酸化物とを主に含む。アルカリ土類元素は、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)またはラジウム(Ra)である。希土類元素は、例えばスカンジウム、イットリウムまたはランタノイドである。ランタノイドは、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)またはルテチウム(Lu)である。絶縁膜42は、二酸化ゲルマニウムと酸化アルミニウムとを主に含んでもよい。また、絶縁膜42は、これらの酸化物の混合物と、酸化ゲルマニウムと、を主に含んでもよい。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0112】

これらの酸化物は、酸化ゲルマニウムに比べ酸素ポテンシャルが低い。よって、絶縁膜42内においてゲルマニウムと酸素がより安定に結合する。これにより、絶縁膜42を形成後の製造工程、または大気への放置により、絶縁膜42および/または絶縁膜42とゲルマニウム層40との界面が劣化することを抑制できる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0115

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0115】

ゲート絶縁膜として用いる絶縁膜42内のアルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも1つの酸化物の原子組成比は、絶縁膜42およびゲルマニウム層40と絶縁膜42との界面の安定性の観点から、6%以上が好ましく、10%以上がより好ましい。また、50原子%以下が好ましく、30%原子以下がより好ましい。なお、原子組成比は、(アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも1つの元素)

の（少なくとも1つの元素とゲルマニウムとの和）に対する比である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0120

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0120】

図29(d)に示すように、絶縁膜44を形成した後に、ゲルマニウム層40、絶縁膜42および絶縁膜44を、絶縁膜42および絶縁膜44を形成するときの温度より高い熱処理温度において熱処理する。熱処理条件は、例えば実施例10の図28(c)と同じである。絶縁膜44上にゲート電極46を形成する。ゲート電極46は、例えば実施例10の図28(d)と同じである。

【手続補正書】

【提出日】平成28年11月22日(2016.11.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゲルマニウム層と、

前記ゲルマニウム層の上面に形成され、酸化ゲルマニウムと、アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも1つの酸化物と、からなり、物理膜厚が3nm以下の第1絶縁膜と、

を具備し、

前記ゲルマニウム層と前記第1絶縁膜との界面における前記第1絶縁膜内の前記アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも1つの元素の前記少なくとも1つの元素とゲルマニウムとの和に対する原子組成比は10%以上かつ30%以下であることを特徴とする半導体構造。

【請求項2】

アルカリ土類元素、希土類元素およびアルミニウムの少なくとも1つは、イットリウム、スカンジウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウムおよびルテチウムの少なくとも1つの金属であることを特徴とする請求項1記載の半導体構造。

【請求項3】

前記第1絶縁膜は、酸化ゲルマニウムと、酸化イットリウムおよび酸化スカンジウムの少なくとも1つと、からなることを特徴とする請求項1記載の半導体構造。

【請求項4】

ゲルマニウム層と、

前記ゲルマニウム層の上面に形成され、酸化ゲルマニウムと、酸化ゲルマニウムと、酸化イットリウムおよび酸化スカンジウムの少なくとも1つと、からなり、物理膜厚が3nm以下の第1絶縁膜と、

を具備し、

前記ゲルマニウム層と前記第1絶縁膜との界面における前記第1絶縁膜内のイットリウムおよびスカンジウムの少なくとも1つの元素の前記少なくとも1つの元素とゲルマニウムとの和に対する原子組成比は6%以上かつ30%以下であることを特徴とする半導体構造。

【請求項5】

前記第1絶縁膜は、酸化ゲルマニウムと酸化イットリウムとからなることを特徴とする

請求項 1 または 4 記載の半導体構造。

【請求項 6】

前記第 1 絶縁膜上に形成された酸化シリコンより誘電率の高い第 2 絶縁膜と、
前記第 2 絶縁膜上に形成されたゲート電極と、
を具備することを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項記載の半導体構造。

【請求項 7】

前記第 1 絶縁膜上に酸化シリコン膜より誘電率の高い第 2 絶縁膜を介さず形成されたゲート電極を具備することを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項記載の半導体構造。

【請求項 8】

ゲルマニウム層と、
前記ゲルマニウム層の上面に形成され、酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質と からなり、物理膜厚が 3 nm 以下の第 1 絶縁膜と、
を具備し、
前記ゲルマニウム層の上面の 1 μm 平方内の高さ頻度の半値幅は 0.7 nm 以下であり

、
前記物質は、窒化ゲルマニウム、または前記ゲルマニウム層と前記第 1 絶縁膜との界面におけるイットリウムとスカンジウムとの少なくとも一方の元素の前記少なくとも一方の元素とゲルマニウムとの和に対する原子組成比は 10% 以上かつ 30% 以下である酸化イットリウムおよび酸化スカンジウムの少なくとも一方であることを特徴とする半導体構造

。

【請求項 9】

前記物質は、窒化ゲルマニウムであることを特徴とする請求項 8 記載の半導体構造。

【請求項 10】

前記第 1 絶縁膜上に形成された金属層を具備することを特徴とする請求項 8 または 9 記載の半導体構造。

【請求項 11】

前記第 1 絶縁膜と前記金属層との間に形成された前記第 1 絶縁膜とは組成の異なる第 2 絶縁膜を具備することを特徴とする 請求項 10 記載の半導体構造。

【請求項 12】

前記半値幅は、0.5 nm 以下であることを特徴とする 請求項 8 から 11 のいずれか一項記載の半導体構造。

【請求項 13】

ゲルマニウム層上に酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含み、物理膜厚が 3 nm 以下の第 1 絶縁膜を形成する工程と、
前記第 1 絶縁膜を、酸化性ガス雰囲気、室温でのガスの圧力が大気圧より大きくなるような圧力、および前記第 1 絶縁膜を形成するときの温度より高い熱処理温度において熱処理する工程と、
を含むことを特徴とする半導体構造の製造方法。

【請求項 14】

前記物質は、酸化イットリウム、酸化スカンジウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも 1 つを主に含み、
前記第 1 絶縁膜におけるイットリウム、スカンジウムおよびアルミニウムの少なくとも 1 つの元素の前記少なくとも 1 つの元素とゲルマニウムとの和に対する原子組成比は 10% 以上かつ 30% 以下であることを特徴とする 請求項 13 記載の半導体構造の製造方法。

【請求項 15】

前記第 1 絶縁膜上に前記第 1 絶縁膜とは組成の異なる第 2 絶縁膜を形成する工程を含み、
前記熱処理する工程は、前記第 2 絶縁膜を形成した後に行なうことを特徴とする 請求項 13 または 14 記載の半導体構造の製造方法。

【請求項 16】

前記酸化性ガス雰囲気は酸素ガス雰囲気であることを特徴とする請求項 13 から 15 のいずれか一項記載の半導体構造の製造方法。

【請求項 17】

ゲルマニウム層上に酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含む第 1 絶縁膜を形成する工程と、

前記第 1 絶縁膜を、酸化性ガス雰囲気、室温でのガスの圧力が大気圧より大きくなるような圧力、および前記第 1 絶縁膜を形成するときの温度より高い熱処理温度において熱処理する工程と、

を含み、

前記熱処理する工程後の前記ゲルマニウム層の上面の $1\ \mu\text{m}$ 平方内の高さ頻度の半値幅は $0.7\ \text{nm}$ 以下であることを特徴とする半導体構造の製造方法。

【請求項 18】

ゲルマニウム層上に酸化ゲルマニウムと酸化ゲルマニウムより酸素ポテンシャルが低い物質とを主に含む第 1 絶縁膜を形成する工程と、

前記第 1 絶縁膜を、酸化性ガス雰囲気、室温でのガスの圧力が大気圧より大きくなるような圧力、および前記第 1 絶縁膜を形成するときの温度より高い熱処理温度において熱処理する工程と、

を含み、

前記圧力は、前記ゲルマニウム層の上面が平坦化される圧力であることを特徴とする半導体構造の製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2014/065144
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L21/316(2006.01)i, H01L21/324(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/78(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L21/316, H01L21/324, H01L21/336, H01L29/78 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2006/025350 A1 (The University of Tokyo), 09 March 2006 (09.03.2006), paragraphs [0001], [0068], [0069]; fig. 6 & JP 4834838 B & US 2010/0019357 A1	12-16 1-9, 17
Y	K.KITA (et al.), Control of high-k/germanium interface properties through selection of high- k materials and suppression of GeO volatilization, Applied Surface Science, 2008. 07.30, Volume 254, Issue 19, pp.6100-6105	1-9, 17
Y	T.NISHIMURA (et al.), Electron Mobility in High-k Ge-MISFETs Goes Up to Higher, 2010 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, 2010.06.17, p.209-210	1-5, 17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 September, 2014 (02.09.14)		Date of mailing of the international search report 09 September, 2014 (09.09.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 6 5 1 4 4									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/316(2006.01)i, H01L21/324(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/78(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/316, H01L21/324, H01L21/336, H01L29/78											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2014年										
日本国実用新案登録公報	1996-2014年										
日本国登録実用新案公報	1994-2014年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X Y	WO 2006/025350 A1 (国立大学法人東京大学) 2006.03.09, 【0001】, 【0068】, 【0069】及び第6図 & JP 4834838 B & US 2010/0019357 A1	12-16 1-9, 17									
Y	K. KITA (他5名), Control of high-k/germanium interface properties through selection of high-k materials and suppression of GeO volatilization, Applied Surface Science, 2008.07.30, Volume 254, Issue 19, pp.6100-6105	1-9, 17									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 02.09.2014		国際調査報告の発送日 09.09.2014									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 境 周一	50 3654								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3559								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 6 5 1 4 4
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	T.NISHIMURA (他6名) , Electron Mobility in High-k Ge-MISFETs Goes Up to Higher, 2010 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, 2010.06.17, p.209-210	1-5, 17

フロントページの続き

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/06 (2006.01)	C 2 3 C 14/58	A
C 2 3 C 14/08 (2006.01)	C 2 3 C 14/06	A
	C 2 3 C 14/08	J
	C 2 3 C 14/08	A

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

特許法第30条第2項適用申請有り 発行日 平成26年3月3日 刊行物名 第61回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集 発行者名 公益社団法人応用物理学会

(72) 発明者 西村 知紀

東京都文京区本郷7丁目3番1号 国立大学法人東京大学内

(72) 発明者 魯 辞莽

東京都文京区本郷7丁目3番1号 国立大学法人東京大学内

Fターム(参考) 4K029 AA04 BA41 BA43 BA44 BA50 BB02 BD01 CA05 CA06 DC02
DC05 DC16 GA01
5F058 BC02 BC03 BC08 BF12 BF13 BH03 BJ01
5F140 BA03 BA20 BD01 BD04 BD11 BD13 BE09 BE17

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。