

2012A1719,2012B1889

BL46XU

次世代 CMOS チャンネル実現に向けた硬 X 線光電子分光による
グラフェン・ゲート絶縁膜界面構造の最適化
**Optimization of the Interface between Graphene and Gate Insulator
Studied by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy for Future CMOS
Channel**

近藤 大雄^{a,b}, 林 賢二郎^{a,b}, 山口 淳一^{a,b}, 曾我 育生^b, 佐藤 信太郎^{a,b}, 横山 直樹^{a,b}
Daiyu Kondo^{a,b}, Kenjiro Hayashi^{a,b}, Junichi Yamaguchi^{a,b}, Ikuo Soga^b, Shintaro Sato^{a,b}, Naoki Yokoyama^{a,b}

^a(独)産業技術総合研究所 グリーン・ナノエレクトロニクスセンター, ^b(株)富士通研究所

^aGNC, AIST, ^bFujitsu Laboratories, Ltd.

我々はグラフェンのチャンネル材料としての高いポテンシャルに着目し、次世代 CMOS チャンネル候補として大面積基板上での成長技術や FET トランジスタ作製プロセス開発を行ってきた。今回は、原子層堆積法や蒸着法などの異なる方式で作製した絶縁膜とグラフェンの界面電子状態を硬 X 線光電子分光により調べることで、現在想定し得るゲート絶縁膜候補材料とグラフェン界面での電子状態から絶縁膜としての適性の検討を行い、グラフェン直上には SiO₂ を絶縁膜として堆積することが望ましく、その上に別途 High-k 等の絶縁膜を堆積すれば良いことが判明した。今後さらなる検討を行いグラフェン FET 作製プロセスの最適化を推し進める予定である。

キーワード：硬 X 線光電子分光、グラフェン、CMOS

背景と研究目的：

近年、低炭素社会実現に向けた技術開発のニーズは様々な分野において大きくなりつつあり、半導体技術においてもその一環としてさらなる高速化及び低消費電力化が求められている。今日まで、そのような半導体デバイスの性能向上は微細化によって達成されてきたが、微細化による弊害やその限界が指摘されつつあることから、より高速化・低消費電力化が実現可能な代替材料が必要となっている。中でもグラファイト一層分からなるグラフェンは、シリコンと比較して圧倒的に高い電子移動度や高い熱伝導性から次世代のチャンネル材料・配線材料として大きな注目を集めている[1]。我々は次世代 CMOS チャンネル候補としてのグラフェンの高いポテンシャルに着目し、グラフェン大面積基板上での成長技術や FET 作製プロセス開発を行ってきた[2]。さらに、2009 年の内閣府総合科学技術会議にて採択された最先端研究開発支援プログラム研究課題の一つ「グリーン・ナノエレクトロニクスのコア技術開発」を元に、グラフェンを用いた低消費電力デバイスの実現を目指しつくばの産総研を中心として研究開発を展開している。

これまで、従来は転写なしでは作製できなかったグラフェン FET を CVD 合成後に転写なしで直接基板上に作製することに成功し、現在の半導体プロセスにより親和性の高い作製プロセスを提案した[2]。しかし、得られたグラフェンのデバイス特性は想定を大きく下回る結果となっており、現在の解決すべき課題の一つとなっている。その理由として、CVD 合成で得たグラフェンの低い結晶性やプロセス中に受けるダメージといった点が幾つか挙げられるが、最近、グラフェンと直接接触するゲート絶縁膜がグラフェンの特性に影響を及ぼしている可能性が示唆された[3]。

以前の実験 (2011B1984) の結果、SiO₂ 薄膜や酸化 Al 薄膜がグラフェンの電子状態を大きく変えない絶縁膜であることがわかった[4]。しかし、実効酸化膜厚(EOT)の低下のためには、HfO₂ や Al₂O₃ といった高誘電率絶縁膜の使用が望ましい。そこで、今回は、グラフェン上にバッファ層として SiO₂ 薄膜を堆積した上で熱 ALD 法及びプラズマ ALD 法により絶縁膜を堆積し、絶縁膜の界面電子状態を観測することによりバッファ層である SiO₂ 薄膜上における ALD 絶縁膜の可否、すなわちゲート絶縁膜として適用に十分な堆積モードを有するかどうかの調査を行った。ゲート絶縁膜として機能させるために理想的な堆積モードは層状成長であり、まずはその確認を行うことが目的となる。得られた結果を元に最適なゲートスタック候補の選定が可能となり、グラフェン FET 構造、作製プロセスの開発に大きく貢献することとなる。

実験：

実験は SPring-8、BL46XU で行い、入射光エネルギーは 7939 eV、アナライザーには SES-R4000 を用いた。また、Au のフェルミ端によりエネルギーの較正を行った。Pass Energy は 200 eV、光電子検出角は 80°を用い、測定は全て室温で実施した。測定した内殻準位は、Si 1s、Al 1s、Hf 3d、C 1s、O 1s である。測定した試料には熱酸化膜付 Si 基板上に 500 nm ないしは 1000 nm 堆積した銅上に熱 CVD 法により合成したグラフェンを用い、その上に電子ビーム蒸着法により、SiO₂ 薄膜を 0.5-5 nm 程度の異なる膜厚で堆積を行った。続けて、熱 ALD 法により、Al₂O₃ 薄膜を 2、5、20 nm の異なる膜厚で堆積を行った。また、同じくプラズマ ALD 法により、Al₂O₃ 及び HfO₂ 薄膜をそれぞれ 1、5 nm 及び 1、5、10 nm と異なる膜厚で堆積を行った。

結果および考察：

今回用いた熱 ALD 法及びプラズマ ALD 法では水蒸気及び酸素プラズマを用いるためにグラフェンにダメージが及ぶ可能性が少なからずあるため、グラフェンと高誘電率絶縁膜の界面における SiO₂ 薄膜は絶縁膜堆積のためのテンプレートとしてだけでなくグラフェンの劣化防止の役割を担う。事前に行った Raman 分光と光電子分光実験の結果、SiO₂ 薄膜が 2 nm 以上であれば ALD 法による影響がグラフェンに及ばないことを確認した。図 1(a)及び(b)に、SiO₂ 薄膜をグラフェン上に 2 nm 蒸着し、続けて Al₂O₃ 薄膜を 5 nm 熱 ALD 法により堆積した後測定した光電子スペクトルを示す。それぞれのスペクトルは Si 1s 及び Al 1s 内殻光電子スペクトルである。Al 1s 内殻光電子スペクトルからは単一の Al₂O₃ 由来のピークのみを観測し、O 1s 内殻光電子スペクトルの結果も合わせ、SiO₂ 薄膜上に酸化した Al₂O₃ が堆積していることが示唆され、SiO₂ 薄膜上に熱 ALD 法による絶縁膜堆積が可能であることがわかった。また、Si 1s 内殻準位スペクトルにおいてカーボンとの結合に由来する成分は観測されず単一の SiO₂ 由来のピークのみであることが示唆され、ラマン分光の測定からも同様の結果であったことから、グラフェンの電子状態を変調するような結合状態を有さないことが明らかとなった。これは、SiO₂ 薄膜がグラフェンと ALD 薄膜との界面材料として適していることを意味している。加えて、Raman 分光において欠陥等が SiO₂ 薄膜堆積により誘起されることがないことも分かり、事前に得られていた結果 [4]を確認した。

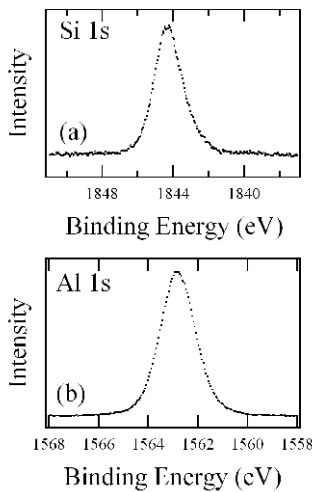


図 1 (a) Si 1s 及び(b) Al 1s 光電子スペクトル。

さらに、異なる Al₂O₃ 膜厚から得られた Al 1s 及び Si 1s 内殻準位スペクトルの光電子強度を、堆積した絶縁膜の膜厚ごとにプロットしたのが次に示す図 2 である。Si 1s 及び Al 1s 内殻準位スペクトルの光電子強度は、それぞれ Al₂O₃ 膜の堆積前と 20 nm 堆積した後に測定したスペクトルの光電子強度で規格化されている。Al 1s の光電子強度は Al₂O₃ 薄膜の膜厚に応じて強度が exponential に増加しており、一方で下地となる Si 1s の光電子強度は exponential で減少している。この結果は、熱 ALD 法によりグラフェン上に SiO₂ 薄膜を介し Al₂O₃ 薄膜が膜成長していることを意味している。また、下地となる SiO₂ 薄膜は Al₂O₃ 薄膜の堆積中に拡散等は起こらず界面に安定して存在していることを示唆している。

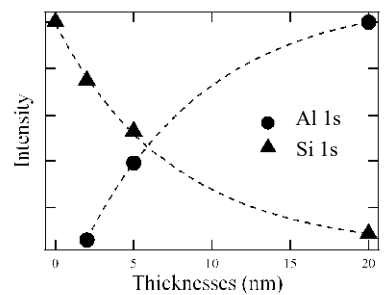


図 2 Al 1s 及び Si 1s 光電子ピーク強度の Al₂O₃ 膜厚依存性。

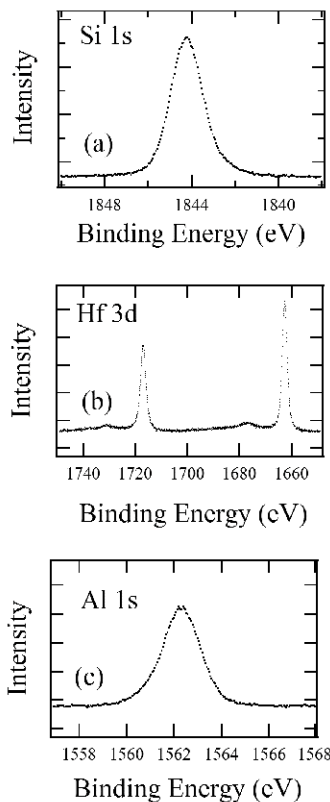


図 3 (a) Si 1s, (b) Hf 3d, 及び(c) Al 1s 光電子スペクトル。

図 3(a)及び(b)に、SiO₂ 薄膜をグラフェン上に 2 nm 蒸着し、熱 ALD と同様にプラズマ ALD 法により HfO₂ 薄膜 1 nm を続けて堆積した後測定した光電子スペクトルを示す。それぞれのスペクトルは Si 1s、及び Hf 3d 内殻準位光電子スペクトルである。合わせて、図 3(c)に SiO₂ 薄膜をグラフェン上に 2 nm 蒸着し、同じくプラズマ ALD 法により Al₂O₃ 薄膜 1 nm を続けて堆積した後に測定した Al 1s 内殻光電子スペクトルを示す。熱 ALD 法の場合と同様に、SiO₂ 薄膜上に酸化した HfO₂、及び Al₂O₃ が堆積していることが示唆され、SiO₂ 薄膜上にプラズマ ALD 法による絶縁膜堆積が可能であることがわかった。また、Si 1s 内殻準位スペクトルにおいてカーボンとの結合に由来する成分は観測されず単一の SiO₂ 由来のピークのみであることがわかり、同じくグラフェンの電子状態を変調するような結合状態を有さないことが示唆された。熱 ALD と同様にプラズマ ALD 法で作製した HfO₂ 薄膜及び Al₂O₃ 薄膜について得た Al 1s、Hf 3d 及び Si 1s 内殻準位スペクトルの光電子強度を堆積した絶縁膜の膜厚ごとにプロットしたのが次の図 4 である。Si 1s、Hf 3d 及び Al 1s 内殻準位スペクトルの光電子強度は、それぞれプラズマ ALD 法による堆積前、HfO₂ 薄膜 10 nm、及び Al₂O₃ 薄膜 5 nm 堆積した後に測定したスペクトルの光電子強度で規格化されている。熱 ALD 法と同様に Hf 3d の光電子強度は HfO₂ 薄膜の膜厚に応じて強度が exponential に増加し、一方で下地となる Si 1s の光電子強度は exponential で減少している。従って、プラズマ ALD 法によっても、グラフェン

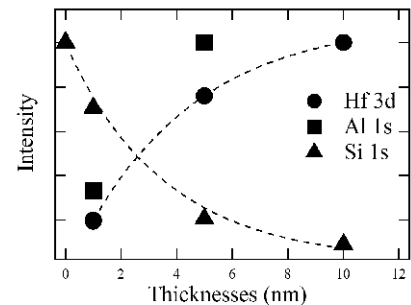


図 4 Si 1s、Al 1s 及び Hf 3d 光電子ピーク強度の Al₂O₃ 及び HfO₂ 膜厚依存性。

上に SiO₂ 薄膜を介し HfO₂ が膜成長していることを意味している。また、下地となる SiO₂ 薄膜は Al₂O₃ 薄膜の堆積中に拡散等は起こらず界面に安定して存在していることを示唆している。なお、Al 1s の光電子強度についても、Hf 3d の光電子強度の振る舞いと同様の傾向を確認できるため、更なるデータ取得は必要であるものの Al₂O₃ 薄膜は膜成長している可能性が示唆される。

以上の結果から、熱 ALD 法及びプラズマ ALD 法の何れの手法であっても、SiO₂ と Al₂O₃ ないしは HfO₂ の組み合わせがグラフェントランジスタのゲートスタックとし適用可能であることが明らかとなった。硬 X 線光電子分光では、二つの手法の差異は明らかにできなかったため、今後実際にゲート絶縁膜としてグラフェンデバイスに展開する中で検討を行っていく予定である。

まとめと今後の課題：

以上のように、ゲート絶縁膜候補材料とグラフェン界面での電子状態から、絶縁膜としての適性の有無の検討を行った。引き続き、光電子分光実験を継続するとともに、今後は絶縁膜の種類、及び蒸着や分子線エピタキシーを含むその他の堆積法の違いとグラフェンの電気特性の相関も調査し、グラフェントランジスタの最適なゲートスタック候補の選定を進めていく予定である。

参考文献：

[1] K. S. Novoselov et al., *Science* **306**, 666 (2004).
 [2] D. Kondo et al., *Appl. Phys. Express* **3**, 025102 (2010).
 [3] K. Kamiya, et al, *Phys. Rev. B* **83**, 153413 (2011).
 [4] 近藤 他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集 **3**, 461 (2015).

©JASRI

(Received: September 30, 2017; Accepted: December 17, 2018; Published: January 25, 2019)