

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 1 日現在

機関番号: 11501

研究種目: 基盤研究(C)

研究期間: 2009~2011

課題番号: 21510111

研究課題名(和文) ラジカル表面励起法を用いた室温原子層堆積法の研究

研究課題名(英文) A study on room-temperature atomic layer deposition by using radical-enhanced surface-stimulation techniques

研究代表者

廣瀬 文彦(HIROSE FUMIHIKO)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 50372339

研究成果の概要(和文): 次世代の原子スケールでの半導体デバイスを実現するために、サーマルバジェットを極限まで抑えた酸化物薄膜の室温原子層堆積法を構築した。このために、原料ガスの吸着および酸化過程を多重内部反射赤外吸収分光を用いて観察し、成長表面を水酸化シリル化する工程が室温での反応律速になることを証明し、これを促進させるために、プラズマ励起水蒸気が有効であることを明らかにした。この技術により、室温での SiO₂ の堆積を実証し、製造温度の低温化が望まれている GeMOS 構造を室温で製作することに成功した。

研究成果の概要(英文): To realize next-generation semiconductor devices with an atomic scale, we developed a room-temperature (RT) atomic layer deposition of SiO₂ that might allow the minimum thermal budget in the LSI fabrication. In the course of the research, we directly observed fundamental reactions of source gas adsorption and oxidation. It was found that the hydroxylation process is rate-limiting in ALD at RT. To enhance it, we newly developed a plasma excited water vapor source and demonstrated that it is effective in promoting SiO₂ deposition at RT. We demonstrated the RT fabrication of Ge MOS devices, where the process temperature has been desired to be decreased to RT.

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野: 新複合領域

科研費の分科・細目: ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード: 原子層堆積

1. 研究開始当初の背景

超 LSI 用半導体プロセスは、アトムスケールでの膜厚制御を行うところまで薄膜化が進んでいる。デバイスを原子層精度で高品質に形成するには、プロセスを低温化し、熱歪みを極小にしなければならない。このために、原子層堆積法(Atomic Layer Deposition: ALD)が研究されている。この技術は、気体原料分子を基板表面に1分子層だけ飽和吸

着させ、パルスアニールや酸化剤導入で表面不活性種の除去を行い、これを繰り返すことでデジタル的に原子や分子を堆積させる方法である。

この技術は主に LSI ではゲート絶縁膜形成に利用されているが、従来法では 300°C 程度の高温が必要であり、ゲート絶縁膜と半導体膜間で固相反応が起こり、デバイスの特性劣化の原因となっていた。この固相反応を抑制

するために、堆積温度を室温まで低減させることが求められていた。

2. 研究の目的

次世代の原子スケールでの半導体デバイスを実現するために、サーマルバジェットを極限まで抑えた絶縁酸化膜の室温原子層堆積法を構築することである。

3. 研究の方法

室温での原子層堆積を実現するために、次の方法で研究を進めた。

(1) 原子層堆積反応の素過程解析

原材料ガスとして SiO_2 堆積用のテトラメチルアミノシラン (TDMAS) と HfO_2 堆積用のテトラエチルメチルアミノハフニウム (TEMAH) の Si 表面への室温での吸着の可能性をあきらかにするために、図 1 に示される、表面原子レベルでの測定分解能を有する多重内部反射赤外吸収分光を用い、吸着量と化学状態の評価を行う。

またこれら吸着表面の酸化過程を明らかにするために、室温でのオゾンによる反応についても赤外吸収分光により評価を行う。

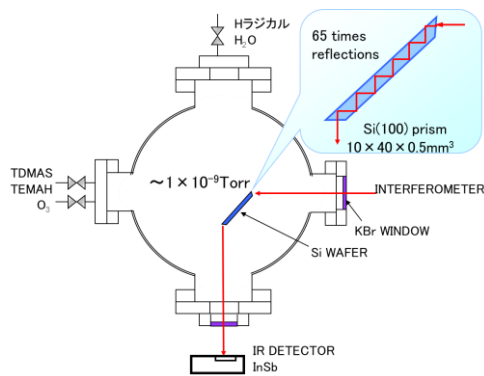


図 1 原子層堆積反応のその場観察装置

(2) ラジカル表面励起法の構築

成膜表面のヒドロキシル化を促すために、光触媒を用いた OH ラジカル源と、水蒸気励起型プラズマ源の開発を行い、その効果を赤外吸収分光観察により評価を行う。

(3) 室温原子層堆積法のデバイス応用

これまで製造温度の低減が求められている Ge の MOS 構造について、本方法を用いて作成し、界面品質を透過電子顕微鏡による観察でもって評価する。

4. 研究成果

(1) 原子層堆積法の反応素過程解析

図 2 に原料として、TDMAS とオゾンを用いた ALD 反応として、TDMAS 吸着、オゾ

ン照射、そして TDMAS を再照射したときの、赤外吸収スペクトルを示す。基板はクリーニングして、ある程度表面が自然酸化した Si 表面を用いている。最初に TDMAS を 2000L 照射すると、TDMAS の吸着を示す炭化水素のピークが見える。そして同時に、OH 基の減少がみえる。これは TDMAS が吸着する際に、表面のヒドロキシル基を吸着サイトとして、室温吸着することを示している。これにオゾン照射すると、炭化水素は酸化されるが、OH 基の増加はみられない。次に TDMAS を照射しても、吸着密度が非常に低くなることがみてとれる。以上の結果からわかるように、TDMAS は表面にヒドロキシル基があれば室温吸着できるが、従来プロセスで用いられていたオゾンでは、ヒドロキシル基はできず、次以降の TDMAS 照射で原料ガスが殆どつかなくなってしまうことを示している。この傾向は TEMAH でも同じであった。

以上の結果から、表面へ効率的にヒドロキシル基をつける酸化方法の開発が成膜反応の室温達成のために不可欠であることが示された。

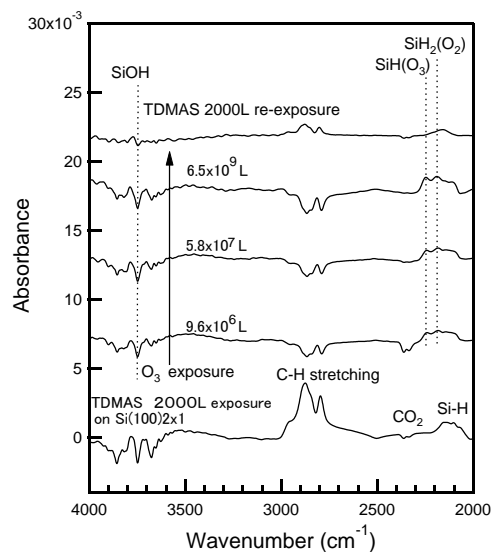


図 2 TDMAS、オゾンを用いた原子層堆積反応の赤外吸収分光による観測結果

(2) 水蒸気プラズマを用いた ALD 装置の開発

我々は、室温で材料ガスを吸着させた表面を酸化せしめ、かつ表面をヒドロキシル基で終端させる方法として、加湿されたアルゴンを誘導性コイルでプラズマ化させて導入する励起水蒸気源を開発し、それをもちいた ALD 装置を開発した。

この装置の概略を図 3 に示す。この装置はステンレス製の真空容器に、原材料ガスとしての TDMAS 導入機構を兼ね備え、かつ加湿

されたアルゴンガスを励起して、導入する装置が装着されている。

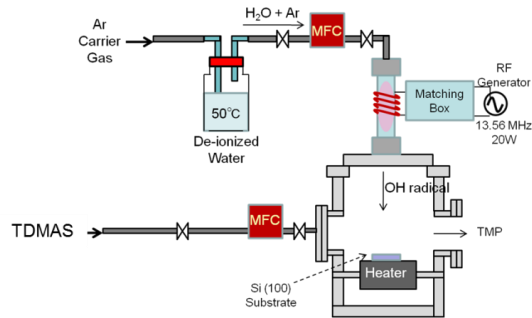


図3 水蒸気プラズマ源を用いたALD装置

我々はガス吸着試験および酸化試験を繰り返し、図4に示される反応シーケンスを設計し、最終的にこの条件で室温原子層堆積が達成できることを明らかにした。

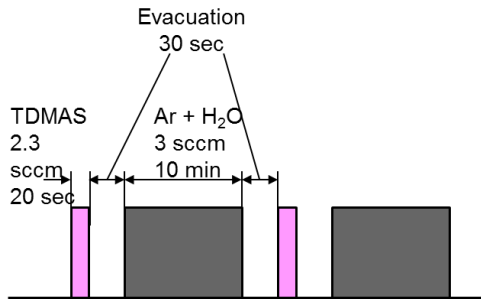


図4 室温原子層堆積のための反応シーケンス

(3) 室温原子層堆積によるGeMOSの室温試作

我々は開発した室温原子層堆積法を用いて、Si上およびGe上でSiO₂膜の形成試験を行った。その結果、図5に示されるように室温においても酸化膜が形成されることを光電子分光法により確認した。

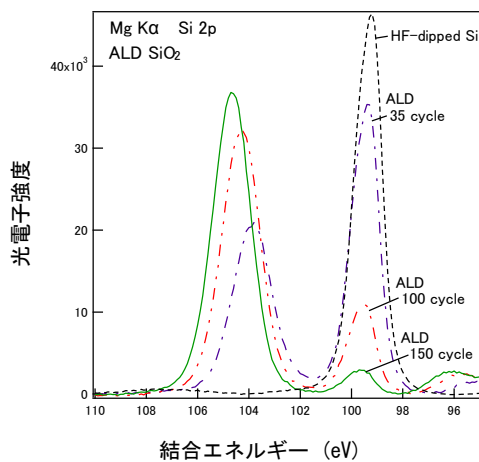


図5 Si表面に室温で原子層堆積を行った時のSi2pスペクトルの変化

ALDサイクル数と堆積膜厚の関係を図6に示す。ほぼ直線の堆積膜厚が増加していることから、1回あたりの堆積膜厚を見積もったところ0.075nmとなった。この速度は従来的高温で行われているALDと遜色ない量であり、本装置において室温で十分な速度で原子層堆積が可能であることが見いだされた。

本研究では、これまでプロセス温度の低減が望まれているGeMOS構造の作製を試みた。図7はGe(100)基板の上に室温でSiO₂膜を形成したときの界面の断面透過電子顕微鏡写真を示す。これは、8.5nmのSiO₂膜を堆積させた事例であるが、酸化膜厚に変動がなく、界面での固相反応が抑制されていることがわかる。GeとSiO₂界面においても、固相反応による界面層が全く見えず、原子的にフラットな界面品質が実現できることが分かった。今後、本プロセスを用いて、Geを用いた高速FETの実用化の加速が期待できる。

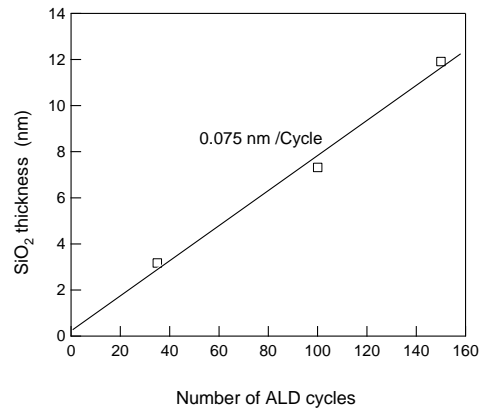


図6 Si表面に室温で原子層堆積を行った時のALDサイクル数Si2pスペクトルの変化

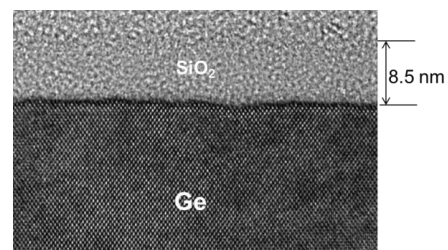


図7 GeMOS キャパシタの界面付近の透過電子顕微鏡写真

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

① F. Hirose, Y. Kinoshita, K. Kanomata, K. Momiyama, S. Kubota, K. Hirahara, "IR study of Atomic-layer-deposition of HfO₂ with

tetrakis(ethylmethylamino)hafnium (TEMAH), ozone and water vapor”, *Applied Surface Science*, 査読あり, Vol. 258 (2012) 7726–7731

②廣瀬文彦、木下友太、鈴木貴彦, “赤外吸収分光法を用いた HfO_2 原子層堆積法の反応素過程評価”, *信学技法*, 査読なし, Vol. 111, (2011), CPM2011-69.

③出貝 求、黒沢正章、靱山克章、鈴木貴彦、廣瀬文彦, “OH ラジカル酸化法の開発とデバイス評価”, *信学技法*, 査読なし, Vol. 111, (2011), CPM2011-70.

④F. Hirose, Y. Kinoshita, S. Shibuya, Y. Narita, Y. Takahashi, H. Miya, K. Hirahara, Y. Kimura, M. Niwano, “Growth kinetics of SiO_2 Atomic layer deposition with tris(dimethylamino)silane (TDMAS) desorption, ozone and water vapor”, *Thin Solid Films*, 査読有り, Vol.519 (2010) 270–275.

⑤F. Hirose, Y. Kinoshita, S. Shibuya, H. Miya, K. Hirahara, Y. Kimura, M. Niwano, “Low-temperature-atomic-layer-deposition of SiO_2 with tris(dimethylamino)silane (TDMAS) and ozone using a temperature controlled water vapor treatment”, *ECS transaction*, 査読有り Vol. 19, (2009), pp.417 -427.

[学会発表] (計 2 件)

①F. Hirose, “Room-temperature SiO_2 ALD with TDMAS and plasma-excited water vapor”, 3rd International Workshop on Nanostructures & Nanoelectronics, 2012 年 3 月 22 日 (仙台・東北大学)

②出貝 求、靱山克明、鹿又健作、久保田繁、廣瀬文彦, “励起水蒸気を用いた室温 ALD により作製した Ge MOS キャパシタの評価”, 応用物理学会全国大会, 2012 年 3 月 31 日 (東京・早稲田大学)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 薄膜形成方法及び装置

発明者: 廣瀬文彦、出貝求

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2012-26697

出願年月日: 2012 年 1 月 24 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣瀬 文彦 (HIROSE FUMIHIKO)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 50372399

(2) 研究分担者

成田 克 (NARITA YUZURU)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 30396543

(H21 年度)

(3) 連携研究者

木村 康男 (KIMURA YASUO)

東北大学・電気通信研究所・准教授

研究者番号: 40312673

庭野道夫 (NIWANO MICHIO)

東北大学・電気通信研究所・教授

研究者番号: 20134075