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 8 日現在

| 機関番号:82723 | | | |
|---|--|--|--|
| 研究種目:若手研究(B) | | | |
| 研究期間: 2009 ~ 2011 | | | |
| 課題番号:21760033 | | | |
| 研究課題名(和文) 準安定原子を活用したソフトプラズマ支援原子層堆積プロセス | | | |
| 研究課題名(英文) Plasma assisted atomic layer deposition with metastable atom exposure | | | |
| 研究代表者 | | | |
| 北嶋 武 (KITAJIMA TAKESHI) | | | |
| 防衛大学校·電気情報学群·准教授 | | | |
| 研究者番号:50424198 | | | |
| | | | |

研究成果の概要 (和文):原子層堆積法は高精度なナノスケール膜厚の薄膜形成手法として有力 な処理方法である。本研究では低圧プラズマ中に存在する準安定原子を原子層堆積法に活用し、 表面反応を活性化することによって薄膜を高品質化することを目標とした。例としてシリコン 上の酸化ハフニウム薄膜の形成を取り上げ、X線光電子分光、原子間力顕微鏡による膜評価を 行った。膜の平坦性、均質性に対し、希ガスアルゴンにより生成される酸素準安定原子が効果 的であることが明らかになった。

研究成果の概要 (英文) : Atomic layer deposition (ALD) is the powerful processing method for the formation of nano thin films with finite thickness control. Low pressure plasma is applied for ALD process to enhance the surface reaction for the reduction of the film impurities. In the paper, HfO₂ film deposition from Tetrakis EthylMethyl Amino Hafnium (TEMAH) and Ar diluted O₂ plasma is shown as an example. The films are analyzed by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Atomic Force Microscopy (AFM).

| | | | (金額単位:円) |
|---------|-----------|------|-----------|
| | 直接経費 | 間接経費 | 合 計 |
| 2009年度 | 3,100,000 | 0 | 3,100,000 |
| 2010 年度 | 200,000 | 0 | 200,000 |
| 2011年度 | 400,000 | 0 | 400,000 |
| 総計 | 3,700,000 | 0 | 3,700,000 |

交付決定額

研究分野:工学

科研費の分科・細目:応用物理学、工学基礎 キーワード: 表面・界面物性、プラズマ加工、電子・電気材料

1. 研究開始当初の背景 近年、LSIの集積度向上に伴う MOSFET の 微細化によりゲート絶縁膜の厚さはナノメ ートルサイズとなり、省電力化のためリーク 電流の低減の必要性が高まっている。HfO2 をはじめとするIV族酸化物の高誘電率薄膜 (High-k 膜)は従来のシリコン酸化膜に対し て5倍以上の比誘電率を実現することからゲ ート絶縁膜として採用が進んできているが、

薄膜·表面界面物性

カーボン残留物に起因するとされるリーク 電流増加やフェルミレベルピニング現象の 発生が問題とされて、その高品質化が求めら れている。形成プロセスにおいては、ナノス ケールの薄膜形成において原子層を単位と して膜厚制御が可能な原子層堆積法(ALD)が MOSFET の動作特性ばらつきを抑制する上 で有力な手法とされ、LSI の製造工程でこの 10年採用が進んできている。さらには、今後 採用の進む FinFET を代表とする立体構造の 薄膜トランジスタを構成する上で ALD のス テップカバレジの優位性は重要である。こう した状況下で、High-k 膜の高品質化とプロ セス効率向上の観点から、プロセスプラズマ の活用による成膜プロセスの高効率化は大 きな注目を浴びている。

2. 研究の目的

プロセスプラズマ中で効率的に生成される 酸素原子は成膜プロセス中の表面酸化過程 を大幅に高速化することが可能と考えられ る。また、荷電粒子による表面損傷は主に高 エネルギーイオンの照射によるものである ため、プラズマ電位の低減により削減するこ とが可能である。これまでに我々は酸素プラ ズマを希ガス希釈することで活性な O(1D)準 安定原子の供給量を増し、SiO2の高品質化が 可能であることを示してきた。よって本研究 ではこれまでの研究を発展させ、ターゲット を ALD プロセスに移し、プラズマによる O(1D)準安定原子供給を ALD プロセスの酸 化過程に適用したプラズマ支援原子層堆積 (PAALD)により HfO2薄膜の高品質化を図る。 形成した膜の評価には XPS、AFM、SEM を 用い、化学組成、表面ナノ構造、面内均一性 について考察することとする。

3.研究の方法

(1) 酸素プラズマの生成には 70MHz, 100W の 高周波電源を用い、誘導結合プラズマを形成、 チャンバー内に設置したシリコンウェハ試 料へ照射する。ウェハはp型の低抵抗(0.2Ω cm)Si(100)であり、表面はフッ酸洗浄の後、 120℃での共沸硝酸による酸化膜形成を経た ものを用いた。初期酸化膜厚は1nmであった。 Hf を含む原料としてテトラキスエチルメチ ルアミドハフニウム(TEMAH)を用いた。常温 で液体である TEMAH を液体マスフローコント ローラーにより計量し、180℃に保った気化 器へ投入することでチャンバーに気化した TEMAH ガスが供給される。ALD 過程は図1に 示すように、N₂ガス(40sccm)をキャリアとし た TEMAH の供給(0.025g/min, 10s) (図 1(a))、 N。ガス(40sccm)による掃気(1min)、真空排気 (1min) (図1(b))、酸素プラズマ照射による 酸化(1min) (図1(c))、真空排気(1min) (図 1(d))により構成した。SiO₉/Si(100)試料とリ アクターの温度は180℃、Ar 希釈時の酸素比 率は1%とした。

(2) PAALD により Hf02が成膜された試料は、 ツインアノード X 線源、半球アナライザから なる XPS により化学状態と組成を評価した。 また、表面のナノスケール形状を超高真空ノ ンコンタクト AFM により測定した。



図1原子層堆積過程

4. 研究成果

 図 2 に各 ALD サイクル数での Hf0₂/Si0₂/Si(100)薄膜の化学組成比変化を 示す。各 ALD サイクルの結果は別個の試料に 関して得られたのものである。図より、Hfの 比率が ALD サイクルの増加と共に上昇する様 子が示される。Hfの増加傾向は5サイクルま でで高く、15 サイクルまで低下し、その後上 昇している。初期 ALD サイクルでの高い堆積 速度はSiO2表面に吸着した TEMAH 分子に酸素 プラズマが照射された際に層間のミキシン グが発生することが要因と考えられる。後述 のようにミキシングにより TEMAH と SiO。はシ リケート層を形成する。このシリケート層は 続く TEMAH の吸着に際して ALD 条件を乱す作 用を持つと考えられ、Si-Hf 結合と 0-Hf 結合 が複合的に形成されることで Hf の堆積速度 を上昇させる効果が生じているといえる。 下地の Si0₂層から得られる Si の比率は Hf0₂ 層の堆積と共に減少し、20ALD サイクルで Hf0,層厚さが光電子の自由行程に至ることで 大きく落ち込む。N 原子のシグナルは TEMAH を構成するN原子の残留を反映していると考 えられるが、各試料で異なる振る舞いを示し ており、明確な傾向は見えない。



図 2 HfO₂/SiO₂/Si(100)薄膜の化学組成比変化



図 3 CVD 膜と ALD 膜の XPS スペクトル

(2) 図 3 にプラズマ CVD により形成した膜と プラズマ ALD により形成した膜の XPS スペク トルを Hf4f, C1s, N1s, O1s について比較した。 プラズマ CVD の成膜では、TEMAH と 0_2 を同時 にチャンバーへ供給し、酸素 50Pa, RF 電力 100W の条件で 30 分連続して堆積した。プラ ズマ ALD でのサイクル数は 20 である。

プラズマ CVD で成膜した試料はいずれのスペ クトルに関しても、ピークでの結合エネルギ ーが高エネルギー側に 5eV 程度シフトしてい る。このシフトは厚い絶縁膜の形成による計 測中の帯電が原因である。CVD と ALD の明確 な違いとしては N1s スペクトルの強度の差が 挙げられる。プラズマ CVD では TEMAH のキャ リアガスである N₂がプラズマ中で解離し膜 中に N 原子が混合した可能性と、TEMAH 分子 で Hf と結合している N 原子が残留した可能 性が考えられる。一方で ALD での Hf4f スペ クトルには特有のダブルピークが存在する が、CVD の試料にはダブルピークが明瞭では ない。N原子の混入によりHf-0結合に加えて Hf-N 結合が存在することで、結合エネルギー のケミカルシフト量が異なる成分が混在し ていることを反映している。したがって、プ ラズマ CVD 形成膜中での N 原子の混入は TEMAH 分子の解離過程で残留した N 原子に起 因するものと判断できる。

C1s スペクトルからは、成膜前後の大気搬送 過程で試料表面に付着したダストカーボン (C)のピーク(285eV)と成膜過程中でTEMAHの 解離から膜中に取り込まれたC原子が酸素プ ラズマにより酸化を受けたC-0結合のピーク (290eV)が見て取れる。ダストカーボンの強 度は ALD 試料に比べて膜の厚い CVD 試料で半 減している。これは成膜前に付着したダスト カーボンが CVD 試料では膜に被覆されるため である。TEMAH に起因する膜中のC原子の強 度は CVD 試料で明らかに大きなピークを持つ。 これは成膜中にプラズマ内で TEMAH の解離に より生じる CH₃や C₂H₅ラジカルが酸素原子に より酸化されて膜に継続的に取り込まれる ためと想像される。

01sスペクトルからはHf0₂/Si0₂の積層構造の 様子が見て取れる。ALD 試料には 530eV 付近 の 0-Hf 結合と 532eV 付近の 0-Si 結合からな るダブルピークが見られる。ALD20 サイクル では下地の Si0, が自由行程内にあるためで ある。対する CVD 試料では Si2p のスペクト ルは一切観測されなかったが、0-Hf 結合のピ ークの高エネルギー側に有意な成分が見ら れる。これは 0-Si 結合によるものではなく、 0-H 結合ないしは 0-N 結合によるものと想像 される。しかし、CVD 試料の N1s スペクトル からは N-Hf 結合によるピーク以外の明確な ケミカルシフトが見て取れない。よって、0-N 結合は主要なものと考えられず、CVD 試料の 01s スペクトルは 0-H 結合が主成分であるこ とを示唆している。

(3) 図4にはSi2pスペクトル形状から導出 した基板上Si02膜の厚みとALDサイクル数の 関係を示した。今回使用した共沸硝酸による ケミカルSi02膜は自然酸化膜と同等の1nmで ある。5ALDサイクルで異なる傾向を持つが、 ALDサイクルの進行により下地のSi層との界 面が酸化を受け、膜厚増加が見られる。10ALD サイクルでの酸化膜厚が初期酸化膜と同等 であることを考えると、初期ALDサイクルで は吸着したTEMAHが酸素プラズマ照射により Si02膜とミキシングすることで実質的にSi02 膜厚を減少させる作用があるものと見られ る。



図4 基板上SiO₂膜厚のALDサイクル依存 性

(4) 図5にはプラズマALDとプラズマCVDで 形成した膜のAFMによる表面形状を示す。平 均二乗粗さはそれぞれ0.233nm,3.03nmであ った。ALDによる高い平坦性が明らかに見ら れる。また、CVD 試料では成膜中のダストの 落下と思われる 50nm 程度の島の存在が見て 取れる。



図 5 ALD(左)と CVD(右)の表面形状



図 6 ALD 形成膜の表面形状。(a) O₂プラズ マ 50Pa、(b) Ar/(1%)O₂プラズマ 50Pa、 (c) Ar/(1%)O₂ プラズマ 100Pa、(d) Ar/(1%)O₂プラズマ 310Pa

(5) 図 6 に AFM 測定による ALD 形成膜の表面 形状を示す。条件はそれぞれ、(a) 50Pa 0。 プラズマ酸化 20 サイクル、(b) 50Pa (1%) $0_{0}/Ar$ プラズマ 10 サイクル、(c) 100Pa (1%) 0₂/Ar プラズマ 10 サイクル、(d) 310Pa (1%) 0₅/Ar プラズマ 10 サイクルである。表面の平 均二乗粗さはそれぞれ(a) 0.233nm, (b) 0.109nm, (c) 0.0558nm, (d) 0.445nm であっ た。02プラズマに対して(1%) 02/Ar プラズマ がより平坦な表面をもたらすことがわかる。 平坦性の向上の原因として、吸着 TEMAH への プラズマ酸化の過程で表面へ供給されるラ ジカルの構成が Ar 希釈により大きく変化す ることが考えられる。我々は Si のプラズマ 酸化の研究において、Si02の膜質が純02プラ ズマに対し、Ar 希釈(0,1%)プラズマでは向 上し、絶縁破壊電界が熱酸化膜と同等の良質 の膜が形成できることを示した[4]。この際、 基板表面へ供給される基底状態 0(³P)および 準安定 0(¹D) ラジカルのフラックスを真空紫 外吸収分光の診断結果から導いた。そこで、 純 0。プラズマに対し Ar 希釈 (0。1%) プラズマ では準安定 0(¹D) ラジカルのフラックスが 3.5 倍に増加することで酸化過程が改善され、 SiO₂薄膜の良質化が生じていることを見出した[5]。本研究での吸着 TEMAH の酸化過程に おいても、Ar 希釈によって増加した準安定 0(¹D)ラジカルが表面における TEMAH の解離 と酸化を促進する効果が現れていると考えられる。準安定0(¹D)は基底状態の0(³P)に比 べて 1.9eV 高い内部エネルギーを保持する。 この内部エネルギーが表面反応時に放出されることで化学反応性が高まることから表 面近傍の化学結合の方位を改善する。また、 同時に活性化した表面原子のマイグレーションが誘起されることが膜表面の平坦性向 上に寄与していると考えられる。

Ar 希釈(0,1%)プラズマ形成膜のガス圧力依 存性についてみると、100Pa において最良の 平坦性を示し、310Pa では平坦性は悪く、ア スペクト比 0.1 (幅約 100nm, 高さ約 10nm) の典型的な表面形成ナノ粒子が見られる。ナ ノ粒子が形成した事実は表面に生成核とな る不純物が存在したことを示す。形成核とし ては TEMAH の反応不完全に起因するカーボン が第一に考えられる。310PaのAr希釈(0,1%) プラズマ照射によって表面にカーボン残留 が生じる理由としては、ICP プラズマ源と試 料表面との距離が 10cm 程度ある条件に加え て、ガス圧力の増加時にプラズマ領域の縮小 と 0(¹D) ラジカルの 02分子による失活が顕著 になったため、試料への 0(¹D) ラジカルのフ ラックスが低下したためと判断できる。以上 より、0,プラズマ支援 ALD による Hf0,薄膜形 成には Ar 希釈による表面反応活性化効果お よび最適ガス圧力領域が存在することがわ かった。

5. 主な発表論文等

 〔雑誌論文〕(計1件)
① <u>北嶋 武</u>、中野俊樹、プラズマ支援原子層 堆積プロセスによるナノスケール薄膜の形 成と評価、防衛大学校理工学研究報告、査読 無、第50巻1号、2012、111-116、

〔学会発表〕(計3件)

<u>北嶋</u>武、中野俊樹、O₂プラズマ支援 HfO₂
ALD での Ar 希釈の効果、応用物理学会 第
72 回応用物理学会学術講演会、31p-Q-1
(2011.8.31) 山形大学(山形県)

②<u>T.Kitajima</u>, T.Nakano, High-k/ substrate interface reaction by plasma assisted ALD and PVD, Plasma Conference 2011, 24G10 (2011.11.24) 石川県立音楽堂(石川 県)

③ <u>T.Kitajima</u>, T.Nakano, Plasma Diagnostics and Nanoscale Surface Processing - Application to SiO₂, High-k PVD and ALD, American Vacuum Society 58th International Symposium, PS+SS-WeM-3 (2011.11.2) ナッシュビルコ ンベンションセンター (アメリカ合衆国、テ ネシー州)

6.研究組織
(1)研究代表者
北嶋 武 (KITAJIMA TAKESHI)
防衛大学校・電気情報学群・准教授
研究者番号: 50424198