

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510147

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・理工学研究科・教授

研究者番号：50372339

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

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、金属酸化物、High-k 絶縁膜の室温原子層堆積法の開発を行った。膜種として、酸化ハフニウム、酸化チタン、酸化アルミニウムの室温堆積に成功した。これを開発する上で、多重内部反射赤外吸収分光を用いた表面反応評価を実施し、堆積に使用する有機金属プリカーサー(TEMAH、TDMAT、TMA)は酸化物表面にヒドロキシル基を与えることで、室温でも化学吸着をすることを明らかにした。またその表面を酸化せしめるために、加湿アルゴンプラズマあるいは加湿酸素プラズマが有効であることを見出した。上記実験から反応機構についてモデルを提示するに至った。

研究成果の概要(英文)：To realize next-generation semiconductor devices with an atomic scale, we developed room-temperature (RT) atomic layer deposition of HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 metal organic precursors of TEMAH, TDMAT and TMA are possible to adsorb on the hydroxylated oxide surfaces even at RT, whereas the plasma excited water and oxygen is effective in oxidizing the precursor saturated surface with the OH termination. The reaction models of the RT ALD were proposed in this study.

研究分野：電子工学・半導体プロセス

キーワード：原子層堆積 励起 金属酸化膜 吸着 酸化 室温

### 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。

ALD は 1990 年代に西澤らが提唱した分子層エピタキシーが端緒であり、当時シリコン薄膜や化合物半導体のエピ技術として開発が進められた。申請者も Si 系材料ガスであるシランが Si 表面に対してラングミュア型の飽和吸着機構をとることを利用し、Si の 1/4 原子層エピタキシーを開発し報告している。2000 年前後に一旦研究は鎮静化したものの、ここ数年、ゲート酸化膜形成法としての研究が再燃している。この技術では、炭化水素系金属ガスを基板表面に飽和吸着させ、それを水蒸気や N<sub>2</sub>O などの酸化ガスで表面酸化を行い、これを繰り返すことで酸化物の分子層を堆積するものである。しかし従来法では 300 以上の温度が必要であり、界面層に低誘電率層ができてしまい、MOS の信頼性を損ね、フラットバンド電圧の不安定性の原因となっている。このため、容量特性を犠牲にする界面の窒化処理が余儀なくされている。上記の問題は 300 の高温での処理が根本原因であり、室温に近い低温での成膜による急峻な界面の実現が必要である。

申請者は上記背景においてラジカルによる表面励起を活用した低温原子層堆積法を着想した。これまで、同方法により、SiO<sub>2</sub> 膜の室温原子層堆積を試み、その場観察法を活用した表面反応の研究を進めて、室温製膜を実証している。ここでの成果を活かし、本研究では、LSI 製造で期待されている、HfO<sub>2</sub> の室温堆積の開発に着手するに至った。

### 2. 研究の目的

次世代に向けた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 High-k 絶縁膜の室温原子層堆積法を構築する。このために原料分子吸着に必要な吸着サイト形成を、ラジカルを活用して達成する。この研究において、表面の原子レベルでの高感度評価を可能にする多重内部反射赤外吸収分光を用い、表面反応の動力学と膜成長のメカニズムを明らかにする。本成果により次世代 ULSI 向け室温 MOS 形成技術の構築につなげる。膜種としては、HfO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> の室温製膜の実現を狙う。

### 3. 研究の方法

室温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反応評価

原材料ガスとして、TiO<sub>2</sub> 堆積用のテトラキスジメチルアミノチタン (TDMAT) と HfO<sub>2</sub> 堆積用のテトラキスエチルメチルアミノハフニウム (TEMAH) を用いた。これらガス分子の Si 表面での室温吸着の可能性を明らかにするために、図 1 に示される、表面を原子レベルで高感度測定ができる多重内部反射赤外吸収分光を活用し、吸着量と化学状態の評価を行った。

吸着表面の酸化過程を明らかにするために、ラジカル表面励起による反応についても赤外吸収分光により評価を行った。

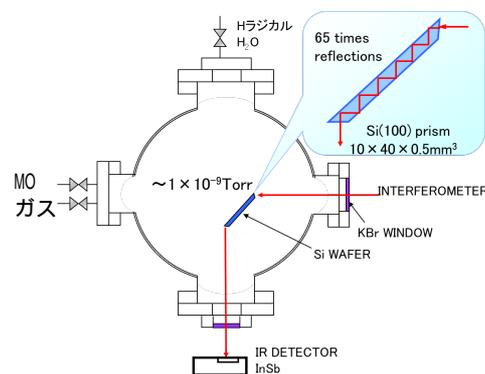


図 1 原子層堆積反応のその場観察装置

#### (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、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った。

#### (3) 原子層堆積法の実証

本研究では図 2 に示されるような、加湿アルゴン、加湿酸素を原料ガスとした誘導性リモートプラズマ源を実装した原子層堆積装置を作製した。同装置を用いて、室温原子層堆積の実証試験を行った。作製した膜は、光電子分光、分光エリブソメトリ、断面透過電子顕微鏡像により評価された。

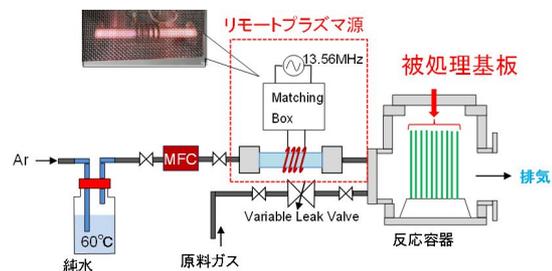


図 2 加湿アルゴン、加湿酸素を用いた室温原子層堆積装置

#### 4. 研究成果

本研究では、加湿アルゴン、加湿酸素プラズマによって作り出されるラジカルによる表面励起を活用した室温原子層堆積において、反応機構研究と室温薄膜形成技術の開発において成果が得られている。以下にその成果をまとめる。

##### (1) HfO<sub>2</sub>の室温原子層堆積法の構築

赤外吸収分光を用いて酸化 Si 上で TEMAH の吸着特性を調べたところ、図3に示されるように、 $1 \times 10^4$  ラングミュア(L)程度で飽和することを確認した。また同時に表面のヒドロキシル基の消耗を確認しており、TEMAH は室温であっても、表面にヒドロキシル基があれば吸着できることを明らかにすることができた。

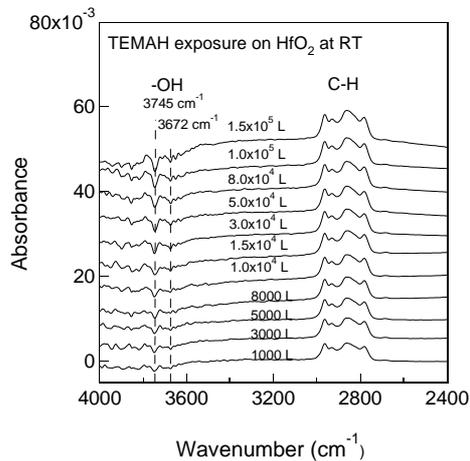


図3 TEMAHの酸化Si上の表面吸着特性(RT)

本研究では、TEMAH を飽和吸着させた表面に対して、様々な酸化種の照射実験を試みたが、表面の炭化水素を酸化せしめ、かつヒドロキシル基を形成し、再活性化させる方法として、加湿酸素ガスをプラズマ化させて励起したガスを照射する方法が有効であることを発見した。同方法を活用し、室温原子層堆積を試みたところ、室温において0.26nm/cycleの成膜速度を得た。製膜されたHfO<sub>2</sub>中のHfは、XPS評価により完全酸化状態であることが確認された。

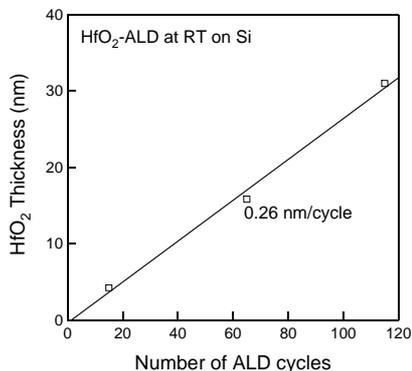


図4 Si 基板上での HfO<sub>2</sub> の成長膜厚と ALD サイクル数との関係

##### (2) TiO<sub>2</sub>の室温原子層堆積法の構築

本研究では、水蒸気プラズマによって作り出されるラジカルを活用し、TiO<sub>2</sub>の室温製膜に取り組んだ。原料ガスとして用いた TDMAT も TiO<sub>2</sub> 表面のヒドロキシル基を介して表面吸着することが見いだされ、原子層堆積の酸化・活性化工程として、同ラジカルが有効であることが明らかになった。室温製膜の実証として、Si(100)基板に製膜を試みたところ、0.16nm/cycleの製膜速度が得られた。図5に実際にTiO<sub>2</sub>膜を室温製膜させたSiサンプルから取得した断面TEM像を示す。平坦でポイド等が観測されず、ち密な膜が形成できていることが分かった。

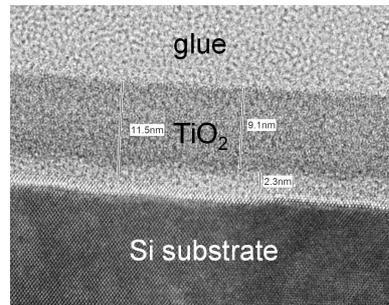


図5 Si(100)基板上にTiO<sub>2</sub>を室温製膜させたサンプルから取得した断面TEM像

##### (3) その他の成果

本研究では、上記製膜技術を活用して、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の室温堆積法の構築についても取り組んだ。TiO<sub>2</sub>製膜と同じ、加湿アルゴンプラズマを活用することで、室温において、0.15nm/cycleの製膜速度を得ることができた。図6に実際にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を室温製膜させたステンレスサンプルから取得した断面TEM像を示す。平坦でポイド等が観測されず、ち密な膜が形成できていることが分かった。本原子層堆積法はPETボトルなどの三次元構造体にもAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を均一に成膜できることがわかり、ガスバリアコートとして活用できることを見出した。

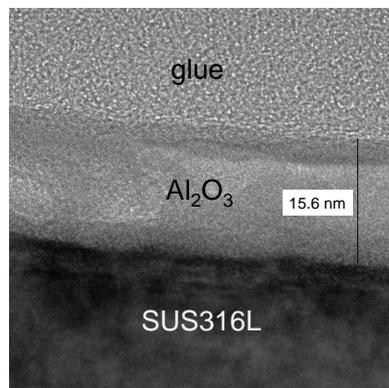


図6 ステンレス基板上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を室温製膜させたサンプルから取得した断面TEM像

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1) Infrared Study on Room-temperature Atomic Layer Deposition of HfO<sub>2</sub> Using Tetrakis (ethylmethylamino)hafnium and Remote plasma excited oxidizing agents, K. Kanomata, H. Ohba, P. Pansila, B. Ahmmad, S. Kubota, K. Hirahara, F. Hirose, Journal of Vacuum Science and Technology, 査読有り, A33(2015)01A113.

2) リモートプラズマを用いたアルミナ室温原子層堆積プロセスと表面反応過程評価, 鹿又健作, パンシラ ポープン, 大場尚志, 有馬 ボシールアハンマド, 久保田 繁, 平原和弘, 廣瀬文彦, 電子情報通信学会和文論文誌 C, 査読有り, Vol. J98-C, No. 1, pp. 1-7, Jan. 2015.

3) Infrared study on room-temperature atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> using tetrakis (dimethylamino) titanium and remote-plasma-excited water vapor, K. Kanomata, P. Pansila, S. Kubota, B. Ahmmad, K. Hirahara, F. Hirose, Applied Surface Science, 査読有り, Vol. 308, pp. 328-332, 2014.

4) Room temperature atomic layer deposition of SiO<sub>2</sub> on flexible plastic materials, Fumihiko Hirose, Kensaku Kanomata, Shigeru. Kubota, Bashir. Ahmmad, and Kazuhiro Hirahara, Applied Mechanics and Materials, 査読あり, Vol. 490-491, 118-122, 2014.

5) “Non-heating SiO<sub>2</sub> Atomic Layer Deposition with tris(dimethylamino) silane (TDMAS) and plasma excited water vapor”, M. Degai, K. Kanomata, K. Momiyama, S. Kubota, K. Hirahara, F. Hirose, Thin Solid Films, 査読あり, Vol. 525, pp. 7.3-76, 2012.

〔学会発表〕(計 4 件)

1) “RT atomic layer deposition of hafnium oxide by using plasma excited oxygen and water vapor”, F. Hirose, K. Kanomata, B. Ahmmad, S. Kubota, The Joint Symposium of 9th Int Symp on Medical, Nio- and Nano-Electronics & 6th Int. National Workshop on Nanostructures and Nanoelectronics, 4th March 2015, 東北大学 (宮城県・仙台市).

2) Room temperature atomic layer deposition of oxide films on flexible materials, F. Hirose, K. Kanomata, S. Kubota, K. Hirahara, The Joint Symposium of 8th International Symposium on Medical, Bio- and Nano-Electronics, and 5th International Workshop on Nanostructures & Nano electronics, 6th March 2014, 東北大学 (宮城県・仙台市).

3) Room temperature atomic layer deposition of SiO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> for MOS capacitors, Kensaku Kanomata, Hisashi Ohba, Takahiko Suzuki, Bashir Ahmmad, Shigeru Kubota, Takanobu Takeda, Kazuhiro Hirahara, Fumihiko Hirose, 2013 Asia-pacific workshop on fundamentals and applications on advanced semiconductor devices (AWAD2013), 6A-2, 27th June 2013, ソウル(韓国).

4) Non-Heating Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub> by Using Plasma Excited Water Vapor, Kensaku Kanomata, Katsuaki Momiyama, Takahiko Suzuki, Shigeru Kubota, Kazuhiro Hirahara, and Fumihiko Hirose, 第223回 ECSミーティング, 講演番号 # 16, 14th May 2013, トロント(カナダ).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 2 件)

名称: 薄膜堆積方法  
発明者: 廣瀬文彦  
権利者: 山形大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2015-005596  
出願年月日: 2015年1月15日  
国内外の別: 国内

名称: 酸化物薄膜の形成方法および装置  
発明者: 廣瀬文彦  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2014/082840  
出願年月日: 2015年1月15日  
国内外の別: PCT 出願

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕  
<http://fhiroseyz.yamagata-u.ac.jp/>

## 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