

平成 21 年 4 月 25 日現在

研究種目:若手研究(B)

研究期間: 2007 ~ 2008

課題番号:19760219

研究課題名(和文) 有機金属錯体を用いたCVDによるLa₂O₃ゲート絶縁膜の形成と界面物性評価研究課題名(英文) Formation and characterization of La₂O₃ gate dielectrics formed using by metal organic CVD

研究代表者

村上 秀樹(MURAKAMI HIDEKI)

広島大学・大学院先端物質科学研究科・助教

研究者番号:70314739

研究成果の概要:

La(TM₂OD)₃ を用いて、Pt 層上にLa 酸化膜を堆積し、XPS を用いて化学構造を評価した。La(TM₂OD)₃ とO₂ を同時供給した場合(O₂ 分圧:~60Pa)、La 酸化膜厚は、基板温度の上昇および堆積時間の増加に伴い、増大する。O₂ の同時供給を行わず基板温度200°C でLa 酸化膜を堆積した場合、供給時間に依らず、La 酸化膜厚は一定であり、前駆体の飽和吸着が確認された。また、飽和吸着後、150°C 以上のO₂ アニールにより、La 酸化膜表面を終端しているCO_xHy および膜中残留炭素の除去に有効であることが分かった。La(TM₂OD)₃ による飽和吸着とO₂ アニールを交互に繰り返すことで、原子層レベルでの膜厚制御が可能であることが示唆された。

交付額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,500,000	0	2,500,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	240,000	3,540,000

研究分野:工学

科研費の分科・細目:電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード:有機金属錯体、ゲート絶縁膜

1. 研究開始当初の背景

シリコン MOS デバイスの開発において、微細化限界を迎え、次世代トランジスタおよび DRAM の開発においては、微細化によらず、新材料の導入が必要不可欠である。そのなかでも、高誘電率絶縁膜の形成技術の確立は、とりわけ重要と考えられる。LaO 系高誘電率

絶縁膜は、高い誘電率を有することから、有望な材料として注目されている。

2. 研究の目的

DRAM セルキャパシタにおいて、リーク電流を抑制しつつ、静電容量を増加させるために、高誘電率絶縁膜材料と、深い仕事関数を持つ金属

により構成されるMIM 構造が要求されている。また、トレンチ構造などの微細な立体構造を有するDRAM セルキャパシタでは、精密な膜厚制御、高い面内均一性および優れた段差被服率が実現できるため、ALD によるhigh-k 膜の堆積が強く望まれている。

近年、high-k 絶縁膜の中でも、La₂O₃ は、比誘電率が高く(ε:~27)、バンドギャップが大きい(~6.4eV)ことから、次世代のhigh-k 絶縁膜として盛んに研究が行われている。これまでに、TiN 上にALD によるLa₂O₃ の成膜が報告例されているが、ALD における理解はまだ不十分であり、最適な前駆体の模索は必要不可欠である。

本研究では、La(tetramethyloctanedione: TMOD)₃ 錯体を用いたMOCVD に着目し、成膜温度・成膜雰囲気による化学結合状態および化学組成変化を評価し、ALD 条件を模索した。

3. 研究の方法

水素終端したp-type Si(100)基板(比抗:8~12Ω·cm)上に厚さ~5nm の熱酸化膜を形成し、DCスパッタによりPt(~50nm)層を堆積した。Pt 層上に、0.1%トルエン希釈La(TMOD)₃ とO₂ を同時供給した MOCVD(O₂ 分圧 60Pa, 基板温度 200~400°C) により、La 酸化膜を堆積した。また、

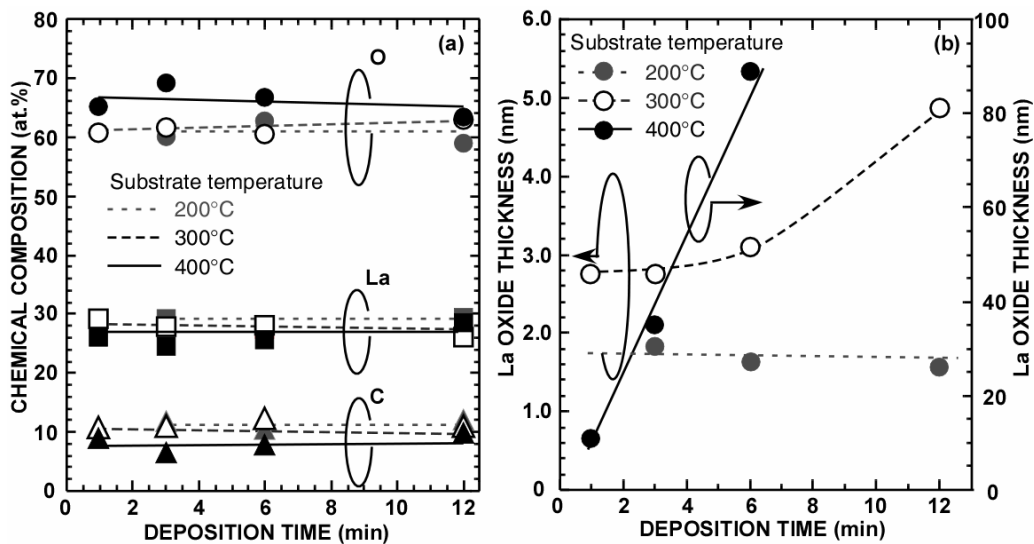


図1 XPS 信号強度より見積もった、各基板温度および堆積時間に対する La 酸化膜の(a) 膜中平均化学組成および(b) 物理膜厚

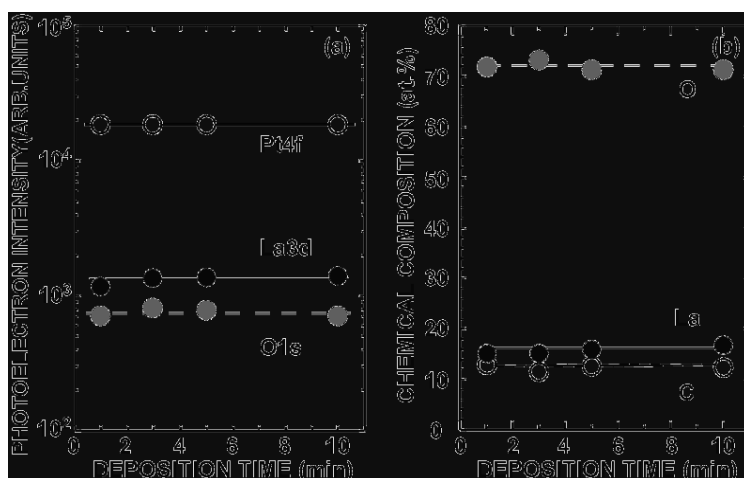


図2 XPS 信号強度より見積もった、各堆積時間に対する La 酸化膜の(a) Pt4f, La3d, O1s 信号強度および(b) 膜中平均化学組成

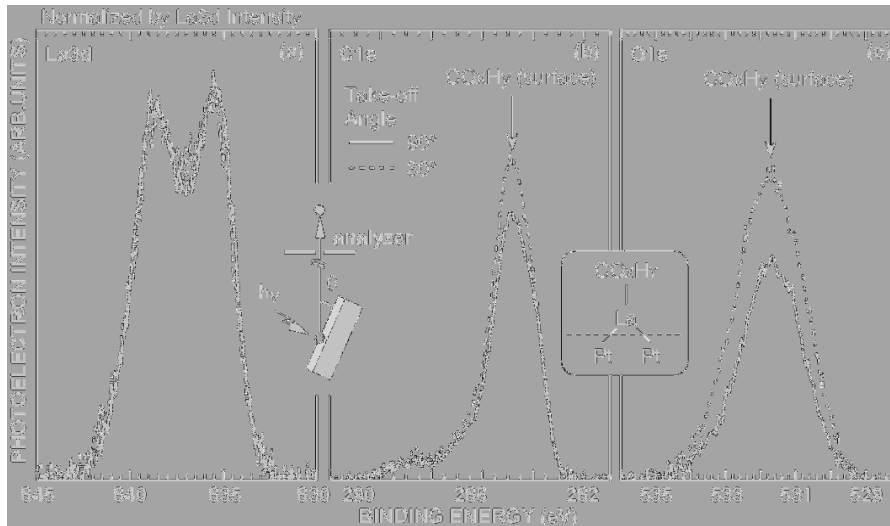


図3 堆積時間 3 分で飽和吸着させた試料に対する(a) La3d, (b) C1s および (c) O1s スペクトル

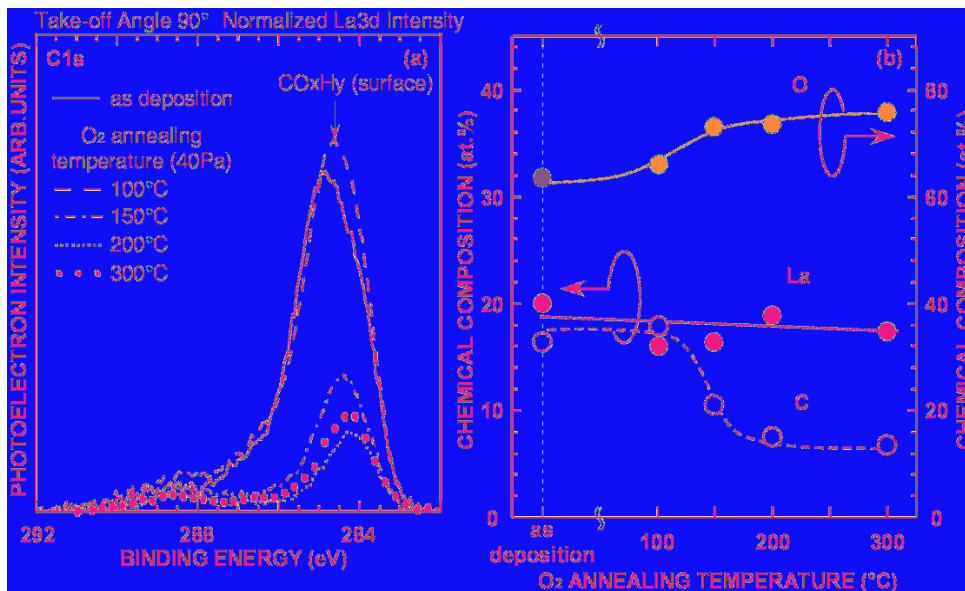


図4 O₂ アニール前後の C1s スペクトルおよび La, O, C 組成比のアニール温度依存性

一部の試料は、O₂ 導入をせずに基板温度 200°C でLa 酸化膜を堆積し、O₂ アニール(O₂ 分圧40Pa, 100~300°C)を行った。

試料作成の各工程で、X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)および原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)より、化学結合状態・化学組成および表面モフォロジーを評価した。

4. 研究成果

La(TM₂O₃)₃ とO₂ を同時供給し、異なる基板温度 (200~400°C)でLa 酸化膜の堆積を行った。La 酸化

膜中の平均化学組成を見積もった結果(図1(a))、残留炭素が~10at%程度の混合する均一組成の膜形成が確認された。また、Pt4f とLa3d 信号強度比より、La 酸化膜厚を大まかに算出した結果を図1(b)に示す。堆積時間の増大に伴い、基板温度200°C では、La 酸化膜厚は堆積初期の3 分で~1.8nm まで成長し、それ以降で膜成長は認められないのに対し、300°C 以上の基板温度では、連続して膜成長が進行する。次に、O₂ の同時供給を行わずに、基板温度200°C で La(TM₂O₃)₃ による表面吸着を試みた。形成したLa 酸化膜のPt4f、La3d およびO1s の各信号強度とLa 酸化膜中の平均化学組成の供給時間の関数としてま

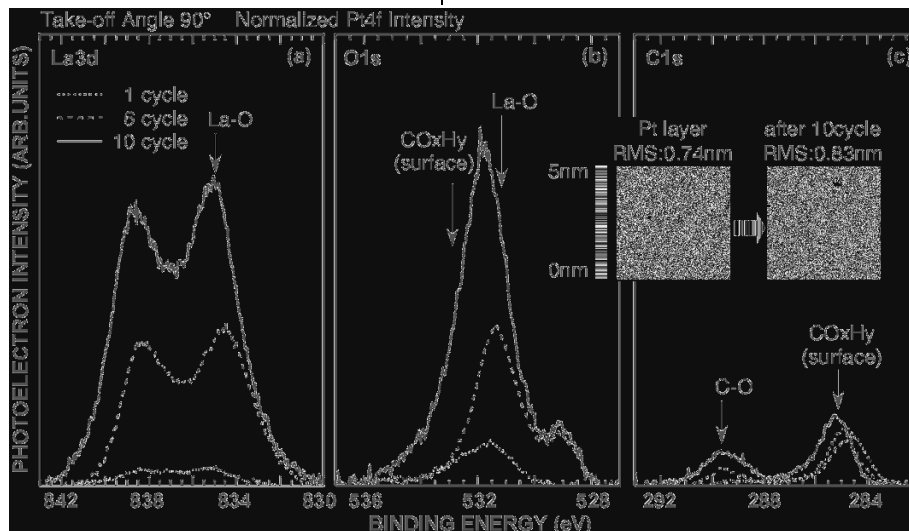


図5 飽和吸着とO₂アニールを繰り返したときの (a)La3d, (b)O1s および(c)C1s スペクトル

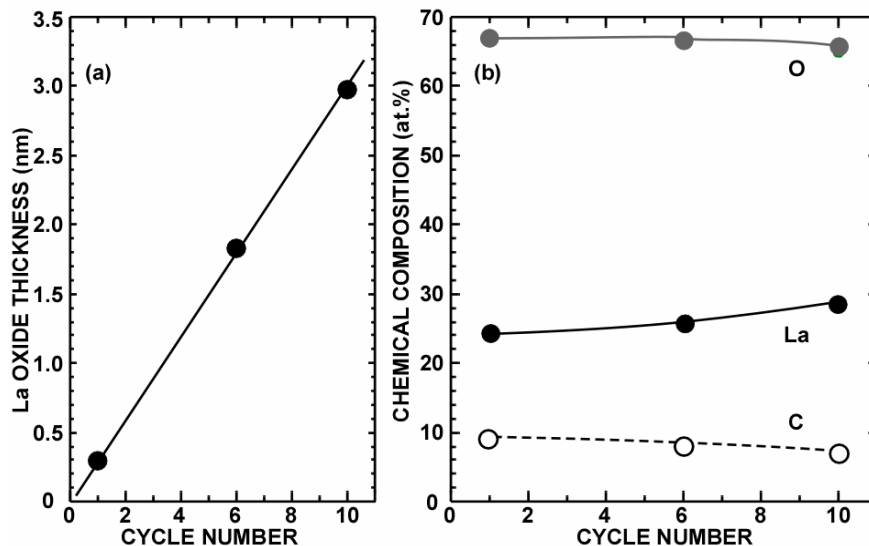


図6 La酸化膜厚および(b)膜中平均化学組成のサイクル数依存性

とめた結果を図2 に示す。供給時間に依らず、La3d およびO1s の信号強度に顕著な変化は認められず、一定組成の分子種がPt 表面に吸着していることが分かった。また、La3d とPt4f の信号強度比から、分子吸着層の厚さは~0.5nm と見積もられる。光電子脱出角度90° と30° を比較し、飽和吸着後のLa 酸化膜表面近傍の化学結合状態をより詳しく評価した(図3)。各信号強度は、La3d 信号強度で規格化をしている。光電子脱出角度90° の結果に比べて、30° で測定したC1s およびO1s の信号強度は、増加し、La 酸化膜表面はCOxHy が終端しており、膜成長が停止していることが分かった。La 酸化膜表面に終端している

COxHy を除去するために、La(TM0D)₃ による飽和吸着後、O₂ アニールを行った。100°C のO₂ アニールでは、表面COxHy に相当するC1s 信号強度はほとんど変化しないが、150°C 以上のO₂ アニールでは顕著に減少する(図4(a))。このとき、150°C 以上のO₂ アニールにより、La 酸化膜中の平均化学組成は、膜中C組成が大幅に減少し、O 組成が増大する(図4 (b))。したがって、150°C 以上のO₂ アニールは、表面COxHyの脱離および膜中残留炭素の除去に有効であると考えられる。前述した結果より、基板温度200°CでのLa(TM0D)₃ の飽和吸着と200°C のO₂ アニールを1 サイクルとし、繰り返すことLa 酸化膜の形成

を行った(図5)。サイクル数の増加に伴い、La 酸化膜に相当するLa3d およびO1s 信号強度は増大する。このとき、C1s スペクトルに顕著な変化は見られない。また、AFM で評価したLa 酸化膜形成前後の表面ラフネスはほぼ一定であり、La 酸化膜が原子レベルで均一に成長していることが考えられる。このことは、La 酸化膜の膜厚が、サイクル数に対しほぼ線形に増大することからも同様に確認できる(図6(a))。また、各サイクルで、膜中の平均化学組成に顕著な変化は認められなかった(図6(b))。したがって、前駆体の飽和吸着とO₂ アニールを繰り返すことで、原子層レベルでの膜厚制御が可能であることが示唆された。

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 0 件)

[学会発表] (計 5 件)

1. 要垣内 亮, 大田 晃生, 村上 秀樹, 東清一郎, 宮崎 誠一, “**La(TM₂OD)**₃を用いた **MOCVD** による **La** 酸化薄膜の形成”, 第 14 回 ゲートスタック研究会, 東レ総合研修センター, 2009 年 1 月 22-24 日
2. R. Yougauchi, A. Ohta, H. Murakami, S. Higashi, S. Miyazaki, “La-Oxide Thin Films Formed by MOCVD Using La(TM₂OD)₃”, The IUMRS International Conference in Asia 2008, Nagoya Congress Center, December 9-13, 2008
3. 要垣内 亮, 大田 晃生, 村上 秀樹, 東清一郎, 宮崎 誠一, “**La(TM₂OD)**₃を用いた **MOCVD** による **La** 酸化薄膜の形成”, 第 69 回 応用物理学会学術講演会, 中部大学, 2008 年 9 月 2-5 日
4. R. Yougauchi, A. Ohta, Y. Munetaka, H. Murakami, S. Higashi, S. Miyazaki, “The Impact of Post Deposition NH₃-Anneal on La Oxide Films Formed by MOCVD Using La(DPM)₃”, Fifth International Symposium

on Control of Semiconductor Interfaces, Tokyo Metropolitan University Minami-Osawa Campus, November 12-14, 2007

5. 要垣内 亮, 大田 晃生, 宗高 勇氣, 村上 秀樹, 東 清一郎, 宮崎 誠一, “**La-DPM** 錯体を用いた **MOCVD** による **La** 系酸化薄膜形成と **NH₃** 熱処理効果”, 第 68 回 応用物理学会学術講演会, 北海道工業大学, 2007 年 9 月 4-8 日

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/semicon/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

村上 秀樹(MURAKAMI HIDEKI)

広島大学・大学院先端物質科学研究科・助教
研究者番号:70314739

(2)研究分担者

(3)連携研究者