

02導入Arスパッタ法により形成したAl添加CeO₂薄膜の特性評価

NOTANI, Yuki / 野谷, 祐貴

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

56

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

6

(発行年 / Year)

2015-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00011148>

O₂ 導入 Ar スパッタ法により形成した Al 添加 CeO₂ 薄膜の特性評価

EVALUATION OF PROPERTIES OF Al DOPED CeO₂ THIN FILMS DEPOSITED BY O₂ INTRODUCED RF MAGNETRON SPUTTERING

野谷祐貴

Yuki NOTANI

指導教員 山本康博

法政大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程

Cerium dioxide films doped with Al were deposited on p-type Si (100) wafers by radio frequency (RF) magnetron sputtering. The deposition was carried out at room temperature in an Ar + O₂ atmosphere using the CeO₂ target on which Al plates were bonded. Flow rate ratio of O₂ was 2, 5 and 10 %. The post annealing was performed in an N₂ atmosphere at 200 - 600 °C. The electrical properties after annealing were characterized by I-V and C-V measurements. The leakage current at 3 MV/cm was minimized below 1.0×10^{-7} A/cm² for the sample deposited with 2 and 5 % O₂ introduction and annealed at 200 °C. The dielectric constant was increased with increasing amount of introduced O₂. The leakage current and the dielectric constant were almost independent of the annealing temperature, but after annealing at 400 °C the leakage current increased by 3 orders of magnitude while dielectric constant decreased exceptionally. The transmission electron microscope, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy observations suggested the phase transition at this temperature.

Key Words : high-k, Ce, sputtering, I-V, C-V, TEM, XRD

1. はじめに

半導体素子の微細化技術は、大容量化、高性能化、低消費電力化などの要求により、急速に進歩し続けている。しかし、その微細化に伴って MOS トランジスタの絶縁膜厚も薄くなり、リーク電流の増大が懸念されている。そこで、従来のゲート絶縁膜材料に用いられてきた SiO₂ に代わり、物理的に従来の膜厚を維持したまま、静電容量を維持することができる高誘電率 (high-k) 材料を用いる研究が盛んである[1]。

我々は high-k 材料に分類される CeO₂ に着目し、緻密な構造の膜を形成できるスパッタリング法により[2]、CeO₂ 薄膜の形成を試みた。

CeO₂ 薄膜に関する調査を進めていく過程で、CeO₂ 薄膜は室温での堆積直後から多結晶構造をとることが判明した。このことから結晶粒界でのリーク電流の増大や、微細加工の困難など、新たな懸念が生じている[3][4]。これに対する解決策として、高温下においても非晶質構造を保つ絶縁材料を薄膜形成時に添加することにより、多結晶化の抑制することが考えられる[5][6]。蛍石構造の

結晶構造を持つ CeO₂ に対し、コランダム結晶構造を有する Al₂O₃ が前述した条件をみたすため、本研究ではスパッタリング法を用い、Al₂O₃ を CeO₂ 膜中に混合させることで多結晶化の抑制を試みた。

CeO₂ はバルク状態での比誘電率が k=26 と、SiO₂ の k=3.9 に比べ高い値を有し、科学的に安定である。また、CeO₂ が属する蛍石構造は Si のダイヤモンド構造と同種の立方晶系に分類され、格子不整合率が 0.35 % と極めて低い。このため、CeO₂ 薄膜は、Si 基板との界面における格子不整合による歪などのネガティブな現象が少ないと考えられる。

Al₂O₃ は六法晶系または菱面体晶系のコランダム構造を有し、バルク状態の比誘電率は k=8~10 である。通常、薄膜形成させると非晶質の膜を形成し、高温化においても非晶質を保つ絶縁体である。現在では HfO₂ や La₂O₃ 等の high-k 材料と混合することにより、結晶化を抑制する材料として注目されている[7][8][9]。

これまでに CeO₂ 薄膜に Al₂O₃ を混合させることで多結晶化を抑制することに成功している。また、堆積膜は

400 °C までのアニールで非晶質を保つことが分かっている[10]。

一般にゲート酸化膜のアニール処理は窒素雰囲気で行われることが多いことから、本研究においても窒素雰囲気で行ったが、膜中に酸素不足となり誘電率の低下や界面順位の増加が懸念される。したがって、堆積時に酸素導入を行い堆積膜中の酸素不足を補う試みをした。

2. 実験

図 1 に、本研究に用いた RF マグネトロンスパッタリング装置の概略図を示す。ターゲット材料には CeO_2 (99.9 %) 及び Al (99.99 %) を使用した。図 1 に示すように、 CeO_2 焼結体ターゲット上に Al 板を貼り付けた。ターゲットのスパッタリングエロージョン領域において、 CeO_2 と Al 板の面積比は 2.7:1 であった。スパッタガスには Ar と O_2 を用い、反応性スパッタ法により Al 添加 CeO_2 薄膜の形成を行った。

本研究では、全実験を通じて基板には p-type Si (100) を使用した。この基板の比抵抗は 1~50 Ωcm である。堆積条件を表 1 に示す。堆積前の処理として、 Si 基板は濃度 4 % のフッ化水素酸 (HF) を用いて洗浄し、自然酸化膜の除去を行った。堆積膜の膜厚はエリプソメータで測定し、堆積時間のコントロールにより 35 nm に統一した。また、RBS による定量分析によると、堆積膜中の組成比は $\text{CeO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=77:23$ となった。堆積後、窒素雰囲気中で 200~600 °C で 30 分間のアニール処理を行った。なお、窒素雰囲気のみとしたのは、堆積時の酸素導入による変化をみるためである。各サンプルについて、水銀プローブを用いて電気特性 (I-V 特性、比誘電率、 C-V 特性) を評価した。

また、薄膜の膜中に含まれる Al 及び Ce の化学状態の変化について、X 線光電子分光法 (XPS) により測定を行い、物質の結晶構造を調べるために X 線回折 (XRD) を用いた。さらに、透過型電子顕微鏡 (TEM) によって堆積膜中の構造を観察し、得られた TEM 像にフーリエ変換処理を施すことで電子線回折像を得、結晶性の評価を行った。

3. 結果と考察

(1) 電気特性

図 2 に堆積条件別の堆積直後及び窒素雰囲気において 200~600 °C でアニールした堆積膜の I-V 特性及び比誘電率、酸素導入 5 % 時の C-V 特性を示す。まず I-V 特性において、図中の逆三角形のプロットで示した酸素導入無しの Al 無添加 CeO_2 薄膜の N_2 雰囲気 400 °C アニールを行ったものと比べ、 Al の添加を行い 400 °C アニールを行った方が、リーク電流の増大がみられた。

表 1 堆積条件

堆積圧力	5.3 Pa
RF パワー	50 W
カソードサイズ	Φ 4"
基板温度	R.T
スパッタガス	Ar, O_2
Ar ガス流量	10, 9.8, 9.5, 9.0 sccm
O_2 ガス流量	0, 0.2, 0.5, 1.0 sccm
膜厚	35 nm

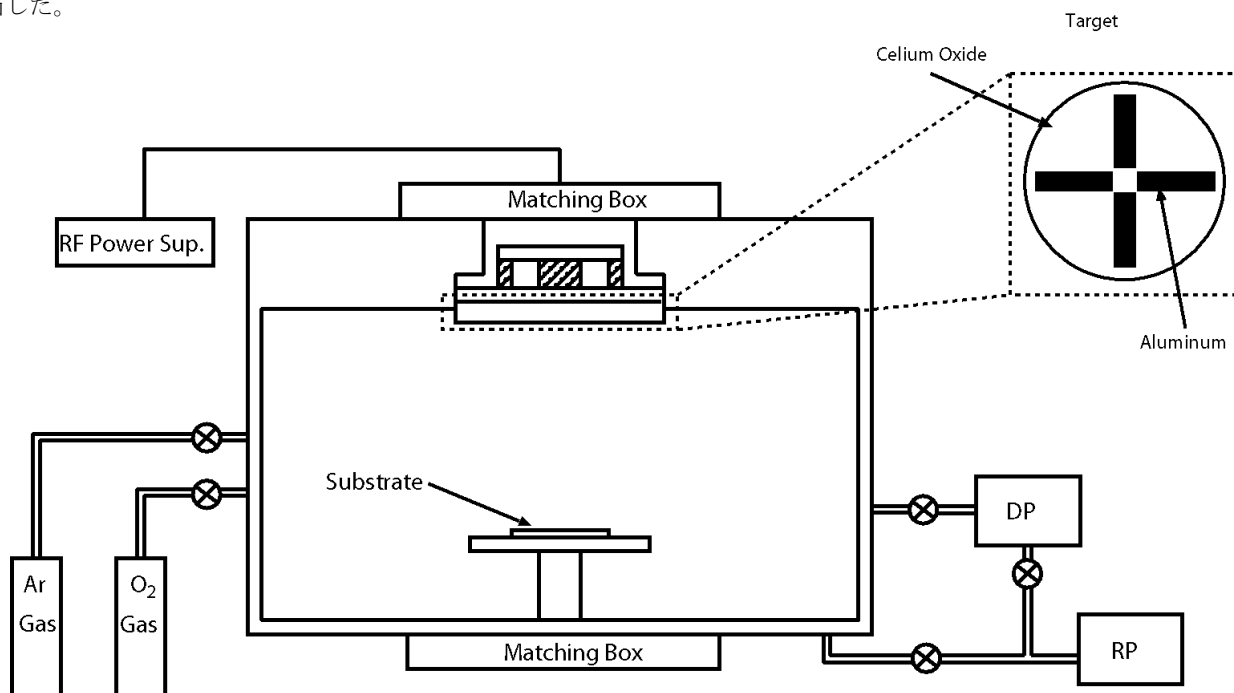
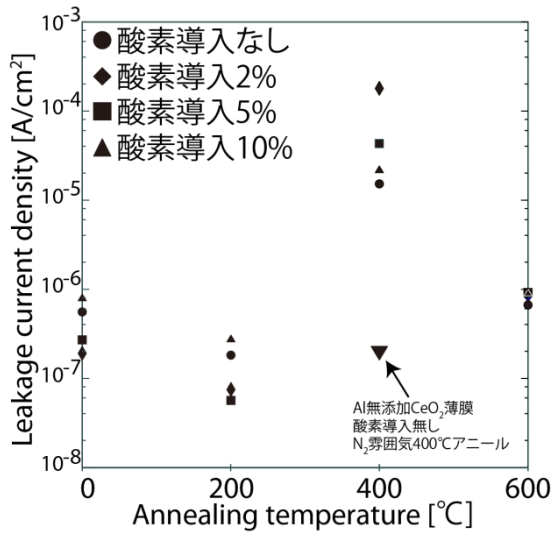
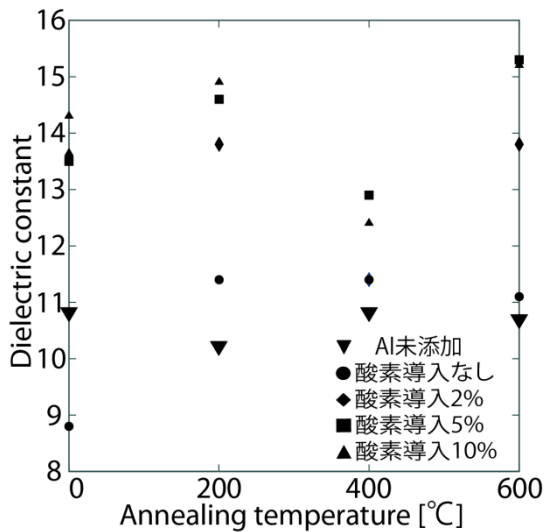


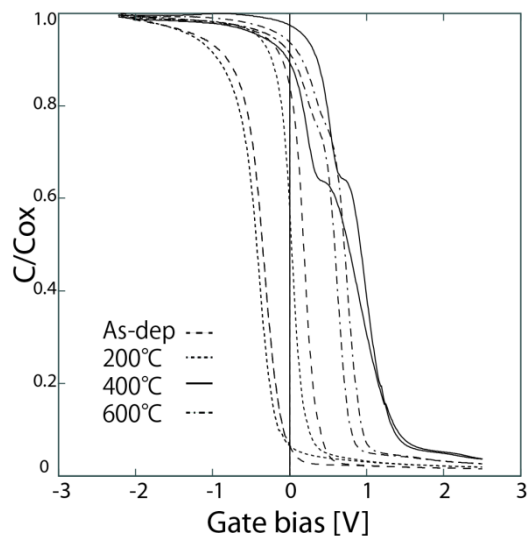
図 1 RF マグネトロンスパッタリング装置概略図



(a) I-V 特性



(b) 比誘電率



(c) 酸素導入量 5%時の C-V 特性

図2 電気特性((a)I-V 特性及び(b)比誘電率、
(c)酸素導入量 5%時の C-V 特性)

比誘電率は、堆積時に酸素導入し Al を添加することによって増加したが、400 °C アニールを行うと減少した。また、C-V 特性のグラフを見ても、実線で示した 400 °C アニールを行ったものを見るとステップができていのがわかる。このステップは局在準位によるものと考えられる。

電気特性において、I-V 特性及び比誘電率、C-V 特性すべてで 400 °C アニール時に特異な変化がみられた。

(2) 断面 TEM 像による評価

図 3 に、TED スポット発現率を示す。これは、断面 TEM 画像の 10 nm×10 nm の範囲でランダムに FFT 処理を行ったものを 10 枚用意し、スポットが現れたものを数え、繰り返し行った平均値である。この値を比べることで、結晶化の程度を評価することができる。400 °C アニールを行ったものはこの数値が他のアニール温度のものとは比べ減少している。これは 400 °C アニールを行ったものは結晶化が低下したことを示していると考えられる。

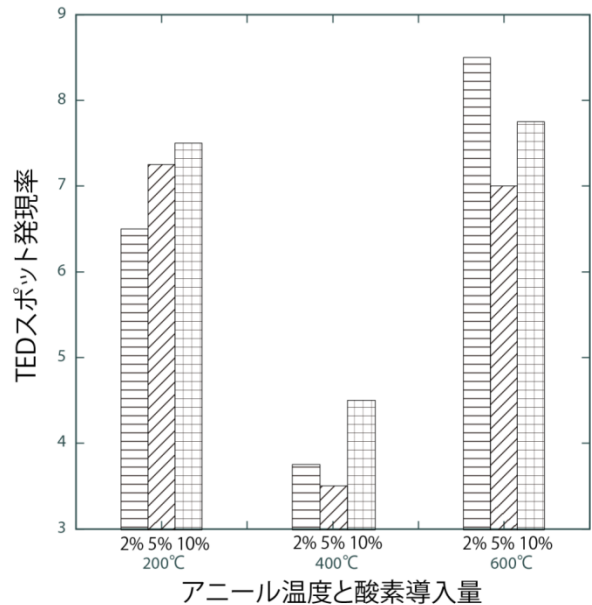


図3 TED スポット発現率

(3) XPS による評価

以下に XPS の分析により得られた各酸素導入量における堆積直後及びアニール後の Al 添加 CeO₂ 薄膜中の Al-2p 及び Ce-3d スペクトルを示す。図 4 に示す Al-2p スペクトルを見ると、堆積直後及び 200 °C アニールでは酸素導入量によらず Al₂O₃ の位置にピークが出ている。しかし 400 °C アニールで Al₂O₃ の位置より高エネルギー側にシフトがみられ、600 °C アニールでさらにシフトしているのがわかる。また、酸素導入量を増やすとシフトが大きくなった。図 5 は Al₂O₃ からのケミカルシフトを示したものである。アニール温度が上昇するにつれてシフトが大きくなっているのがわかる。これは CeAlO₃ が

400 °C アニールで生成され始め、600 °C アニールで濃度が増加したためと考える。Ce-3d スペクトルに関しては、はっきりとした違いがみられなかった。これは測定時に

照射される X 線によって CeO₂ が分解してしまい、Ce が Ce³⁺ と Ce⁴⁺ となり正確な測定ができなかったことが原因と考えられる。

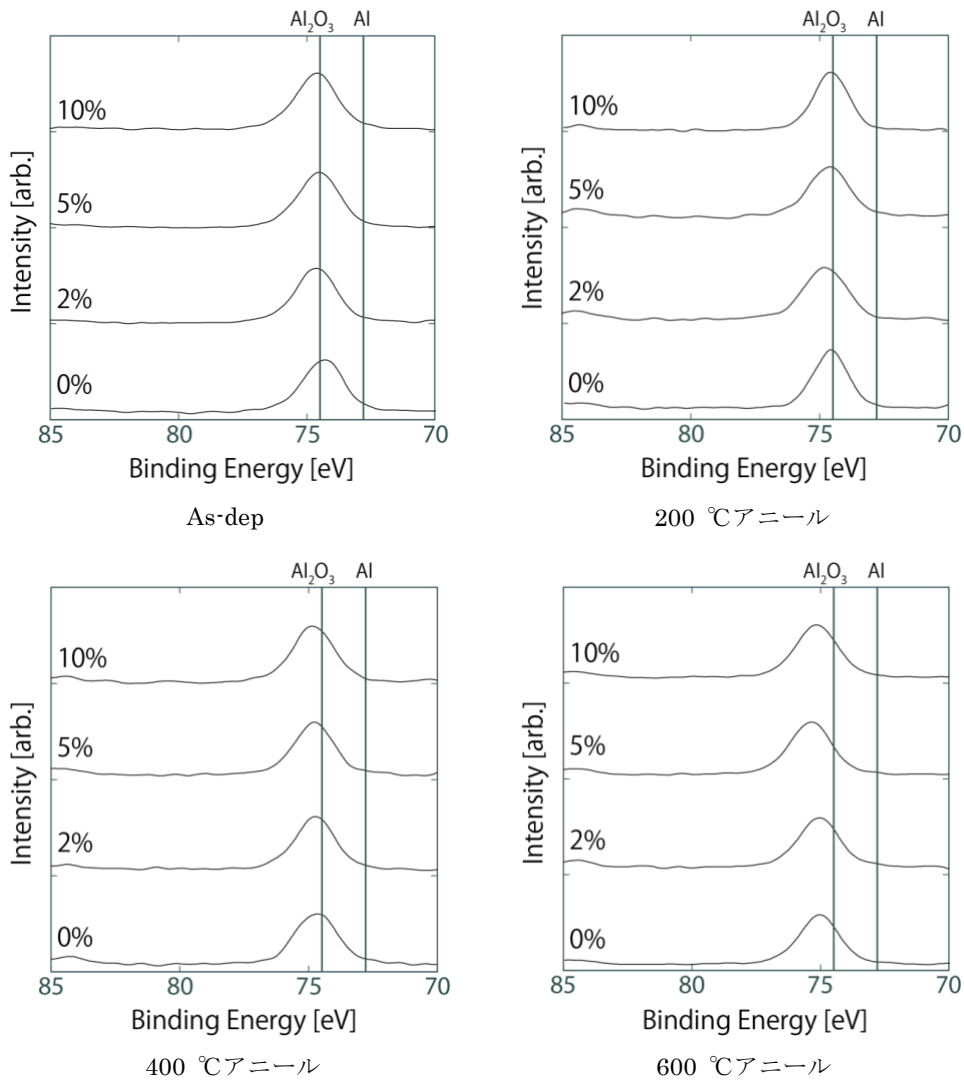


図 4 XPS (Al-2p スペクトル)

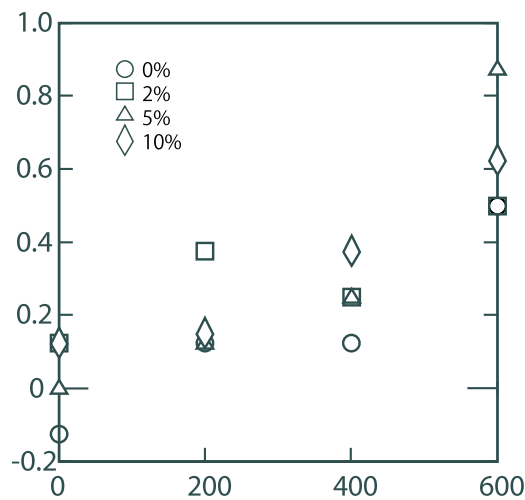


図 5 XPS スペクトルの Al₂O₃ ケミカルシフト

(4) XRD による評価

図 6 に各酸素導入量における堆積直後及びアニール後の Al 添加 CeO_2 薄膜の、20-50 °を抜き出した XRD を示す。アニール温度別でみると、400 °C アニールを除けばアニール温度が上昇するにしたがって結晶化が進んでいることがわかる。また、酸素導入量別でみると、導入量 10 % のものは他の導入量でみられた 400 °C アニールによる特異性は見られず、アニール温度が上昇するにしたがって結晶化が進んでいることがわかる。

ここで特に変化がみられた 200 °C アニールと 400 °C アニールの比較と 400 °C アニールと 600 °C アニールの比較を行う。まずは 200 °C アニールと 400 °C アニールについてみると、400 °C アニールを行ったものは、200 °C

アニールを行ったもの比べてピークが低下している。これは結晶化の低下を示していると考えられる。さらに 400 °C アニールと 600 °C アニールについてみると、600 °C アニールを行ったものは、400 °C アニールを行ったもの比べてピークが明瞭なのがある。これは結晶化が進んだものと考えられる。

もう一つ注目すべき点があり、それは CeAlO_3 の存在である。33 ° 付近と 48 ° 付近のピークがそれを示しており、600 °C アニールを行ったものにピークが出ているのがわかる。酸素導入量 10 % を除けば、400 °C アニール時に結晶化が低下した。これは CeAlO_3 の生成によるものと考えられる。

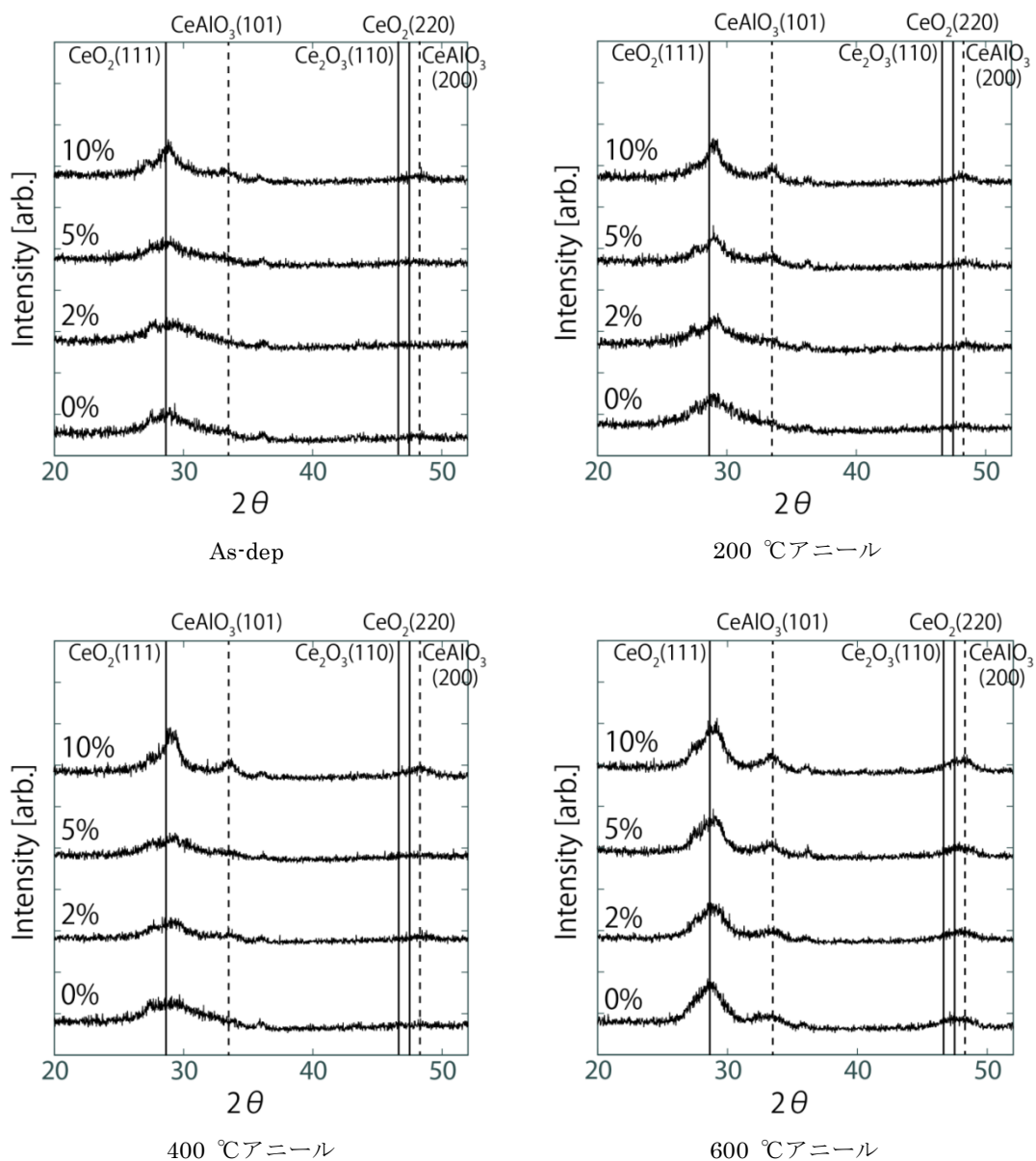


図 6 XRD 画像

4. 結論

堆積膜中に Al を混入することによって結晶化を抑えることができた。実験前の考えとして、結晶化を抑えることで電気的特性は改善すると考えていたが、400 °C アニールを行うと特性が悪化した。600 °C アニールでは、結晶性が回復し電気的特性も改善した。

XPS の Al-2p スペクトルは 400 °C アニールで高エネルギー側にシフトし、600 °C アニールではさらにシフトが見られた。これは CeAlO₃ が 400 °C で生成され始め、600 °C で濃度が増加していることを示しているものと考えられる。XRD では酸素導入量 10 %を除けば、アニール温度別でみると 400 °C アニールでピークが低下しており、酸素導入量別でみると導入量増加でピークが明瞭になっている。400 °C アニールを行うことによって CeAlO₃ が生成され膜の構造が変化し、リーク電流や誘電率、C-V 特性に影響したと考える。例外となっている酸素導入量 10 %については、CeAlO₃ の生成が 400 °C よりも低い温度で始まっているため、400 °C アニール時でも結晶化の低下がみられなかったものと考えられる。

謝辞

本研究にあたりご指導ご鞭撻を賜りました山本康博教授をはじめ、ご協力や助言をいただきました株式会社コメントの鈴木撰様、石橋啓次様、精密分析室の市原正樹様、上田芳弥様に深く感謝いたします。また、研究グループの大澤隆志氏、青木和也氏、藤山啓太氏をはじめとして山本研究室の皆様にも研究活動、私生活の両面にわたりお世話になりました。心より御礼申し上げます。こ

こには書ききれなかった方々を含めまして、私の学生生活を支えてくださったすべての方々から感謝の気持ちと御礼を申し上げます。謝辞とさせていただきます。

参考文献

- 1) Shigeki SUGIMOTO, Tetsuya KAMIGAKI and Hiroyuki KAMIJYO, 東芝レビュー 59, No.8 (2004).
- 2) T. Nishida, H. Shimizu, T. Horiuchi, T. Shiokai and K. Matsushige, JPN. J. Appl. Phys. 34, 5086 (1995).
- 3) 越川真秀, 法政大学大学院紀要 52 (2011).
- 4) 中村圭一, 法政大学大学院紀要 48 (2007).
- 5) L. Manchanda, M. D. Morris, M. L. Green, R. B. van Dover, F. Klemens, T. W. Sorsch, P. J. Silverman, G. Wilk, B. Busch and S. Aravamudhan, Microelectronic Engineering 59, 351–359 (2001).
- 6) 知京豊裕、長谷川颯、田森妙、Parhat Ahmet、Dmitry Kukurznyak、中島清美、山田啓作、鯉沼秀臣 社団法人電子情報通信学会 SDM2005-68.
- 7) Yi Zhao, Koji Kita, Kentaro Kyuno and Akira Toriumi, J. Appl. Phys. 105, 034103 (2009).
- 8) ZHU W. J., MA T. P., TAMAGAWA T., GIBSON M. and FURUKAWA T., IEEE Electron Device Lett. 23, No.11, 649-651 (2002).
- 9) H. Y. Yu, M. F. Li, B. J. Cho, C. C. Yeo, M. S. Joo, D. L. Kwong, J. S. Oan, C. H. Ang and J. Z. Zheng, Appl. Phys. Lett. 81, 376 (2002).
- 10) 蒲田大生, 法政大学大学院紀要 54 (2013).