法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-16

02導入反応性RFスパッタ法で形成したAL添加 Ce02薄膜の結晶性および電気特性評価

大澤, 隆志 / OSAWA, Takashi

(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 / 法政大学大学院紀要.理工学・工 学研究科編

(巻 / Volume)
57
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
4
(発行年 / Year)
2016-03-24
(URL)
https://doi.org/10.15002/00013023

O₂導入反応性 RF スパッタ法で形成した Al 添加 CeO₂薄膜の 結晶性および電気特性評価

EVALUATION OF ELECTERICAL AND CRYSTALLIZATION PROPERTIES OF AI DOPED CeO₂ THIN FILMS DEPOSITED BY REACTIVE RF SPUTTERING WITH O₂ INTRODUCTION

大澤隆志

Takashi OHSAWA 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修士課程

Cerium dioxide (CeO₂) films doped with Al oxide were deposited on p-type Si (100) wafers by RF magnetron sputtering using CeO₂ target on which Al plates were bonded. The deposition was carried out in Ar atmosphere with and without O₂ introduction. The post annealing was performed in an N₂ atmosphere in the temperature range from 200 to 600 °C. The effective dielectric constant was increased by O₂ introduction from 9-11 to 13-15 and independent of the post-annealing temperature up to 600 °C except at 400 °C where it decreased by 20%. The leakage current laid around the order of 10⁻⁷ A/cm² but exceptionally increased by 3 orders of magnitude after the post-annealing at 400 °C. The dependence of the leakage current on the post-annealing temperature was not affected by the amount of O₂ introduction. In the XRD spectrum, after annealing at the temperature up to 600 °C, only the traces of CeO₂ and CeAlO₃ were observed, indicating that the deposited film essentially remained amorphous. The electron diffraction patterns obtained from high resolution TEM images revealed that some micro crystallized regions were included in the film and reduced after annealing at 400 °C. The Al peak in the XPS spectra shifted toward higher binding energies with the increase of the annealing temperature and O₂ introduction, implying CeAlO₃ formation, but no specific change was observed in Al chemical state in XPS spectrum for the 400 °C annealed sample.

Key Words: sputtering, CeO2, high-k, I-V, C-V, TEM, XRD, XPS

1. はじめに

MOS デバイスの微細化はゲート酸化物を通るリーク電 流の増大を懸念させている。そこで、従来ゲート絶縁膜と して用いられていた SiO₂を物理的に従来の膜厚を維持し つつ、静電容量を維持することができる Al₂O₃や HfO₂や La₂O₃のような高誘電率(high-k)材料に代える研究が盛ん に行われている[1][2][3][4][5]。我々は、たくさんの high-k 材料の中から CeO₂に着目した。CeO₂はバルク状態での誘 電率が k=26 で、SiO₂の k=3.9 と比べて高い値を有し、化 学的に安定である。また、CeO₂の結晶構造は Si のダイヤ モンド構造と同種の立方晶系の蛍石構造であり、Siとの格 子不整合率は0.35%と極めて低くSi界面での結晶欠陥発 生が少ないと考えられる。簡単な熱分解を利用した MOCVD法で形成したCeO2膜の特性については報告され ている[6][7][8]。MOCVDは350℃で行い、500℃でアニ ールした堆積膜はI-V特性においてはリーク電流が低く なり、C-V特性においてはフラットバンド電圧シフトもヒ ステリシスもないことが分かっている。MOCVD法で形成 したCeO2膜は堆積中の温度上昇にため結晶化し、その結 晶粒界がゲートのリーク電流の増大[9][10]や微細加工の 困難のような問題を生じさせている。これまでに室温で堆 積することができるスパッタ法で CeO₂ 膜を形成したが、 堆積直後から多結晶構造をとることが判明した。そして CeO₂ 膜に結晶構造の異なる Al₂O₃ を混合させて結晶化を 抑制することに成功した。スパッタリング法は CeO₂と金 属の Al のターゲットを使って簡単に複合酸化物を生成す ることができる。酸素の反応性スパッタリングは膜中の酸 素不足を補うために行い、堆積膜の結晶性と電気特性を評 価した。

2. 実験

図1に、本研究で用いた 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 CeO₂(99.9%) 及び Al(99.99%)を使用した。図1に示すように、CeO₂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、CeO₂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 O₂を用 い、反応性スパッタ法により Al 添加 CeO₂薄膜の形成を行 った。



図1 RFマグネトロンスパッタリング装置概略図

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 1~50Ωcm 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 にした。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、 窒素雰囲気のみなのは、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。

表1 堆積条件

堆積圧力	5.3Pa
RFパワー	50W
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

3. 結果と考察

(1) 電気特性

堆積直後及び窒素雰囲気において 200~600 ℃ でアニー ルした堆積膜の堆積条件別の比誘電率及び I-V 特性、酸素 導入量 5 %時の C-V 特性、ヒステリシス幅の変化をそれぞ れ図 2、3、4、5 に示す。比誘電率において、図中の比誘 電率は堆積膜と Si 基板の界面の SiO₂ からの寄与を含んで いる。比誘電率は、堆積時の酸素導入によって増加したが、 400 ℃ アニールしたものは減少した。







I-V 特性において、リーク電流が 200 ℃ でアニールしたも のが最小値をとり、400 ℃ でアニールしたものが 3 桁増加 した。C-V 特性でも、400 ℃ アニールしたものを見るとス テップができている。このステップは局在準位によるもの と考えられる。フラットバンド電圧がより高いゲート電圧 に変化した。これは AI 酸化物中の空孔の負の電荷が原因 だと考えられる[11]。ヒステリシス幅は酸素導入量が増加 するにつれて広がった。これは、AI 酸化物の存在が界面 準位の生成を高めることを示唆した。

電気特性において、400 ℃ でのアニール時に特異な変化 がみられた。

(2) 断面 TEM 画像による評価

図6にTEDスポット発現率を示す。これは、断面TEM 画像の10×10 nmの範囲でランダムにFFT処理したもの を10枚準備してスポットが現れたものを数え、それを繰 り返し行った平均値である。この値で結晶化の程度を評価 できる。400 ℃ アニールしたものが他の温度のものと比べ て減少している。これは結晶化の低下を示している。



(3) XRD による評価

図 7 に堆積直後及びアニール後の各酸素導入量におけ る AI 添加 CeO₂ 薄膜の XRD を示す。アニール温度が上昇 するにつれて結晶化が進んでいるが、400 ℃ アニールのピ ークは他の温度に比べてわずかに弱くなっていることが 分かる。これは断面 TEM 画像の結果と一致している。酸 素導入量 10 %のものだけは 400 ℃ アニールの特異性は見 られず、アニール温度が上昇するにつれて結晶化が進んで いることが分かる。

ここで注目すべきなのが CeAlO₃の存在である。酸素導入量の増加やアニール温度の上昇につれてピーク強くなっていることが分かる。CeAlO₃は様々な特徴を持つたくさんの相が存在するが[12][13][14][15]、現在電気特性への影響は明らかになっていない。



(4) XPS による評価

図 8 に堆積直後及びアニール後の各酸素導入量におけ る Al 添加 CeO₂薄膜の XPS 分析より得られた Al-2p スペ クトルを示す。酸素導入なしの堆積直後のものだけ Al₂O₃ のピーク位置より少し低エネルギー側にピークが出てい る。これは酸素不足によるものである。400 ℃ と 600 ℃ アニールのものは酸素導入量が増加するにつれて Al₂O₃ のピーク位置より高エネルギー側へシフトしていること が分かる。このシフトはおそらく XRD スペクトルで見つ けた CeAlO₃の Ce-Al の結合形成が原因だと考えられる。



4. 結論

反応性スパッタリング法で膜の誘電率を増加させるこ ととリーク電流を減少させることには成功した。堆積膜は 600 °C までのアニール後でも小さな結晶粒を含むが、非晶 質を保った。400 °C アニールしたものは、リーク電流が 3 桁増加し、誘電率は 20 %減少した。TEM 画像と TED パ ターンでは堆積膜全体では非晶質で、400 °C アニールでは、 結晶構造が壊れてしまった。XRD スペクトルでは 400 °C アニールでピークが弱くなった。これらの XRD の結果は TEM の結果と一致している。400 °C と 600 °C アニールで Al-2p のピークは酸素導入量が増えるにつれて Al₂O₃ の位 置より高エネルギー側へ少しシフトした。400 °C アニール したものに化学的状態における特徴的な変化は見られな かった。

謝辞

本研究に当たりご指導ご鞭撻を賜りました山本康博教 授を始め、ご協力や助言をいただきました株式会社コメッ トの鈴木摂様、石橋啓次様、精密分析室の原田義之様に深 く感謝いたします。また、研究グループの小西順也氏、田 中章裕氏、牧石拓巳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下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して、謝辞とさせて いただきます。

参考文献

- D. Han, J. Kang, C. Lin, and R. Han, Microelectronic Engineering 66, 643 (2003).
- W. Wang, N. Gu, J.P. Sun, and P. Mazumder, Solid-State Electronics 50, 1489 (2006).
- 3) M. Suzuki, Materials 2012 **5**(3), 443 (2012).
- 4) T. Ando, Materials 2012 **5**(3), 478 (2012).
- S. Dueñas, H. Castán, H. García, and L. Bailón, Dielectric Material, edited by M. A. Silaghi (InTech, 2012) pp. 213-250.
- D.G. Lim, G.S. Kang, J.H. Yi, K.J. Ynag, and J.H. Lee, Journal of the Korean Physical Society 51, 1085 (2007).
- E. Tagui, K. Nakamura, M. Ogawa, K. Saito, K. Ishibashi, S. Suzuki, Y. Yamamoto, Electrochemical and Solid-State Letters 10(7), D73 (2007).
- M. Suda, M. Ogawa, K. Otsuka, K. Nakamura, T. Izu, T. Morita, S. Suzuki, K. Ishibashi, M. Nakamura, and Y. Yamamoto, Journal of The Electrochemical Society 157(2), D99 (2010).
- N. Tada, T. Izu, T. Kitaru, H. Shimada, S. Suzuki, K. Ishibashi, and Y. Yamamoto, ECS Transactions 41(3), 193 (2011).
- H. Y. Lee, S. I. Kim, Y. P. Hong, Y. C. Lee, Y. H. Park, and K. H. Ko, Surface and Coatings Technology **173**, 224 (2003).
- K. Kita and A. Toriumi, Appl. Phys. Lett. 94, 132902 (2009).
- Feteira, Derek C. Sinclair, and M. T. Lanagan, Journal of Applied Physics **101**, 064110 (2007).
- A. I. Shelykh and B. T. Melekh, Physics of the Solid State, 248, 45 (2003).
- A.S. Prakash , C. Shivakumara and M.S. Hegde, Materials Science and Engineering 55 B139 (2007).
- L. Vasylechko, A. Senyshyn, D. Trots, R. Niewa, W. Schnelle and M. Knapp, Journal of Solid State Chemistry 1277 180 (2007).