

Ce酸化物を添加したPr酸化物の構造変化

高澤, 健己 / 山口, 航太 / 石橋, 啓次 / 鈴木, 摂 / 山本, 康博

(出版者 / Publisher)

法政大学イオンビーム工学研究所

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Report of Research Center of Ion Beam Technology, Hosei University / 法政大学イオンビーム工学研究所報告

(巻 / Volume)

37

(開始ページ / Start Page)

19

(終了ページ / End Page)

22

(発行年 / Year)

2018-02-20

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030297>

4. Ce酸化物を添加したPr酸化物の構造変化

山口 航太*、高澤 健己*、山本 康博**、鈴木 摂***、石橋 啓次***

1. はじめに

電子機器の性能向上はMOSデバイス微細化によって達成されてきた。しかし、ゲート材料として従来用いられてきた SiO_2 はデバイスの微細化によって1 nmほどに薄膜化され、リーク電流の増大が問題となっている。そこで、 SiO_2 より高い誘電率を持つ (high-k) ゲート材料の研究が盛んに行なわれているのであるが、Si基板上に堆積したhigh-kの酸化膜の多くは界面に5 nm程度のSi系酸化物を形成し、EOTを増加させてしまう^{1,2)}。

high-k材料の1つである Pr_2O_3 はSi基板との界面に存在する SiO_2 をアニール時に消失させ、PrとSiとの合金であるPrシリケートを形成する³⁻⁵⁾。しかしアニール処理を施すと、結晶構造は立方晶 Pr_2O_3 から六方晶 Pr_2O_3 へと相変態を起こす。

我々はPr酸化膜の望ましくない構造変化を抑制するために、同じくhigh-k材料である CeO_2 を混入し、結晶構造のアニール温度に対するふるまいを調査した。

2. 実験

本研究では金属Prと焼結体 CeO_2 ターゲットを用いた反応性RFマグネトロンスパッタ法にてSi (100)基板上にPr + Ce酸化物の堆積を行った。図1と表1にスパッタ装置図と堆積条件を示す。またPrターゲットのみを用いて純粋なPr酸化物を堆積したとき、酸素の負イオンによるリスパッタが生じ⁶⁻⁷⁾、Prターゲット正面に膜が形成されなかったため、Si基板をターゲット正面からずらしたオフセット配置にて堆積を行った。

作製した試料は窒素雰囲気中で 300°C 、 500°C 、 800°C のアニール処理を施し、XPS、XRD及びTEMにて組成及び結晶構造の変化の調査を行った。

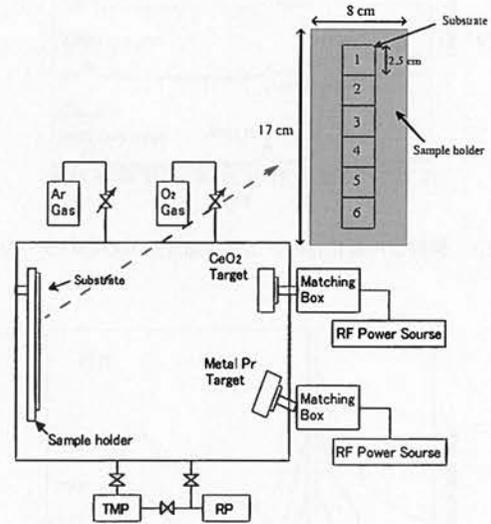


図1 スパッタ装置図

表1 堆積条件

Substrate	p-type Si (100)
Sputtering gas	O_2 , Ar
Gas flow ratio	Ar 90% , O_2 10%
Total pressure	1.5 Pa
RF power	Pr 50 W, CeO_2 50 W

3. 実験結果と考察

3.1 純粋なPr酸化物

図2にPr酸化物のみを堆積した試料のXRDを示す。堆積直後から 500°C までは立方晶 Pr_2O_3 のピークを示し、 800°C で六方晶 Pr_2O_3 へと相変態が起きた。

図3～5にPr酸化膜とSi基板との界面付近のXPSスペクトルを示す。図3のPr 3dスペクトルにおいて堆積直後は934.4 eV付近にピークが存在し、アニール処理を施すことによってピークは低エネルギー

*法政大学理工学研究科、**法政大学理工学部、***株式会社 コメット

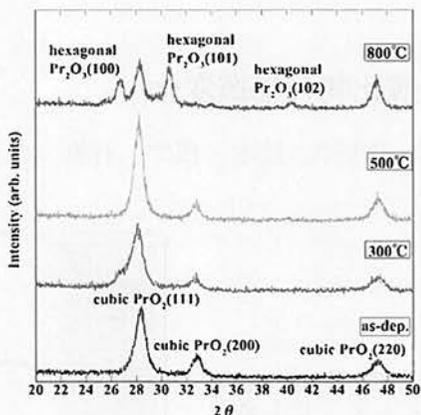


図2 純粋なPr酸化物のアニール温度別のXRDパターン

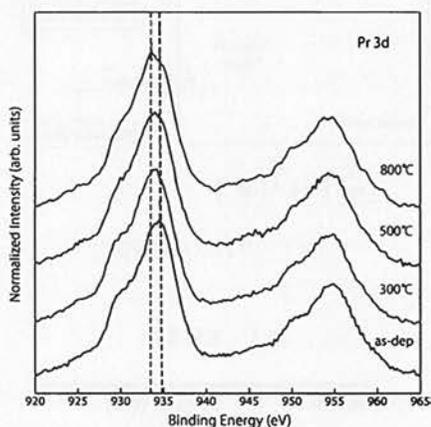


図3 Pr 3d スペクトル

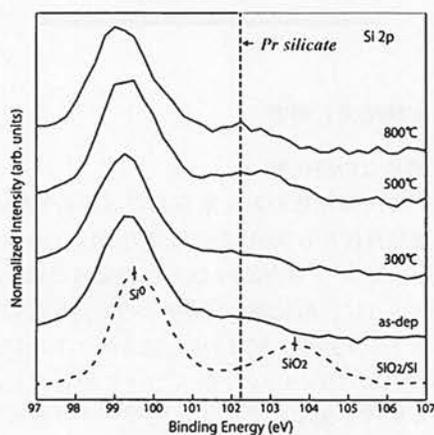


図4 Si2p スペクトル

ギー側へシフトし、800°Cで933 eVに位置した。これはPrO₂からPr₂O₃に相変態したことを示している。図4のSi 2pスペクトルにおいて、500°Cより高いアニール温度にてSiO₂の存在を示す103.9 eVより低エネルギー側の102.4 eV付近にピークが観測された。図5のO1sスペクトルの破線はピーク分離したものであり、高温になるにつれてPrシリケートのピーク強度が大きくなっており、Prシリケートが形成されていることが分かる。

図6の(a)~(d)にアニール温度別のTEM像を示す。堆積直後からPr酸化膜とSi基板の界面に3 nm

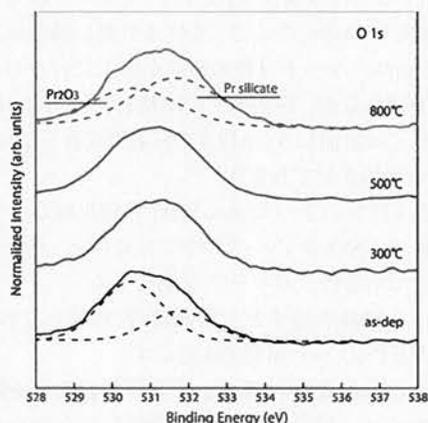


図5 O1s スペクトル

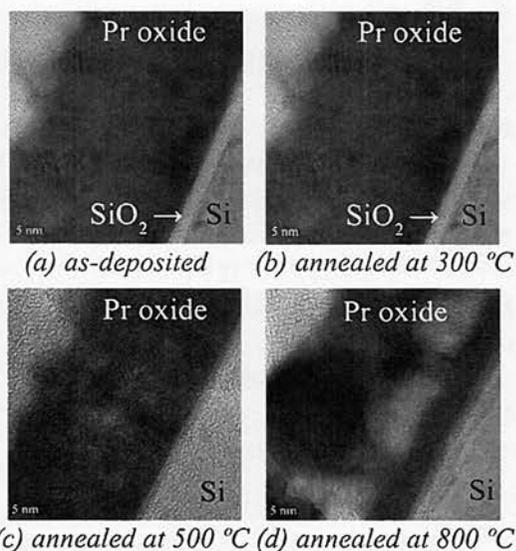


図6 アニール温度別のTEM観察

程度のSiO₂層が形成されており、アニール温度500℃で界面のSiO₂は消失した。これはアニールによってPr酸化膜がSiO₂を侵食し、Prシリケートを形成したと考えられる。800℃では膜中の構造が非晶質シリケート層/多結晶粒層/柱状結晶層から成る多層構造となる事が判明した。

～No.6までの試料を混合比別に示したものである。全ての試料で六方晶への相変態は視測されなかった。このことから、わずかに5%のCeO₂が混入する事によって結晶構造が立方晶へ引きずられたと考えられる。図10に試料No.1の堆積直後と800℃のTEM像

3.2 Pr+Ce酸化物の結晶構造評価

XPS分析から得られた各試料のPr酸化物とCe酸化物の混合比を表2に示す。No.1およびNo.2の試料にもPr酸化物が存在している事から、CeO₂を同時に堆積する事でPrターゲット正面にもPr酸化物が堆積されることがわかった。

図7に堆積直後のNo.1のXRDパターンを示す。堆積直後においてPr+Ce酸化物は純粋なPr酸化物及びCe酸化物と同様に立方晶の結晶構造をとった。図8はNo.1の試料のアニール別のXRDパターンでありアニール800℃を施しても純粋なPr酸化物で生じたような相変態は起こらず、立方晶を保ったままだった。図9のXRDはアニール800℃におけるNo.1

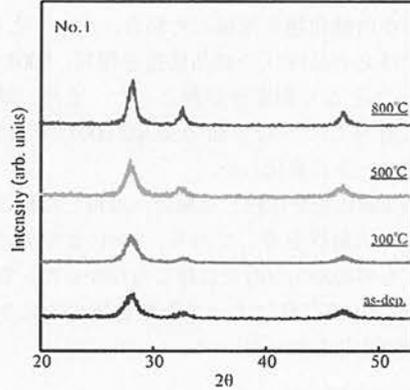


図8 No.1のアニール処理別XRD

表2 各試料のPrとCe酸化物の混合比

	Pr oxide [%]	Ce oxide [%]
No.1	64	36
No.2	78	22
No.3	85	15
No.4	95	5
No.5	94	6
No.6	94	6

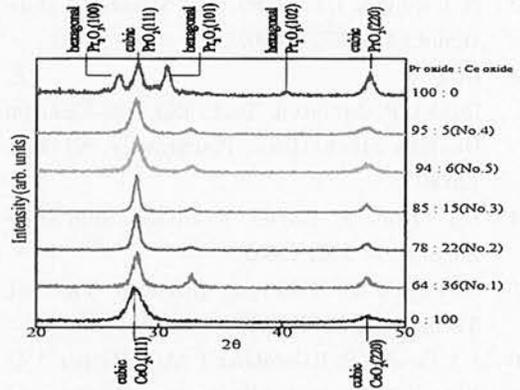


図9 アニール800℃での異なるPr oxide : Ce oxide 混合比のXRDパターン

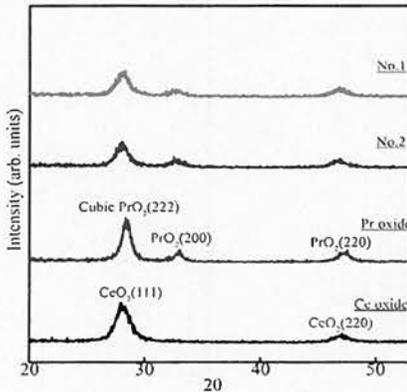


図7 No.1及びNo.2の堆積直後のXRD

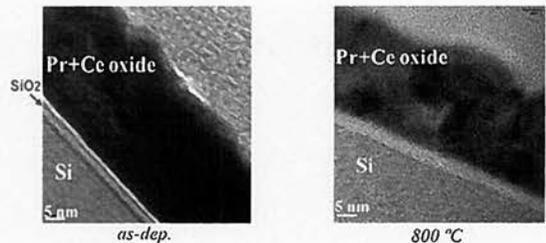


図10 試料No.1のTEM像

像を示す。堆積直後において酸化物とSi基板との界面にSiO₂層が形成されている事が分かる。また800℃の試料に関してもSiO₂層が観察できる事から、CeO₂が混入することでシリケートが形成されないことが分かった。

4. 結論

純粋なPr酸化物を堆積した場合、少なくとも500℃までは立方晶PrO₂の結晶構造を保ち、800℃で六方晶Pr₂O₃となり相変態が起こった。また、堆積直後から存在していた界面のSiO₂は500℃で消失し、Prシリケートに変化した。

Pr+Ce酸化物を堆積した場合、堆積した膜はリスパッタへの耐性を有しており、800℃までアニールをしても界面SiO₂の消失は起こらなかった。安定な立方晶CeO₂の存在によってPr酸化物のみに生じた相変態は生じなかった。

5. 参考文献

- 1) G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, J. Appl. Phys. 89 5243 (2001).
- 2) A. I. Kingon, J. P. Maria, S. K. Streiffer, Nature (Lond.) 406 1032 (2000).
- 3) H. J. Osten, J. P. Liu, P. Gaworzewski, E. Bugiel, P. Zaumseil, Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet. IEEE, Piscataway, NJ. 653. (2000).
- 4) H.J. Osten, E. Bugiel, A. Fissel, Solid-State Electron. 47 2161 (2003).
- 5) A. Fissel, H.J. Osten, E. Bugiel, J. Vac. Sci. Technol. B 21 1765 (2003).
- 6) J. J. Cuomo, R. J. Gambino, J. M. E. Harper, J. D. Kuptsis, IBM Journal of Research and Development, 580 583 (1977).
- 7) D. J. Kester, R. Messier Predicting negative ion resputtering.