

断続的TEOS導入MOCVD法によるCeO₂/SiO₂複合酸化膜の堆積

松村, 隆志 / 石橋, 啓次 / 佐藤, 友亮 / 鈴木, 摂 / 古矢, 智也 / 岡部, 佑太 / 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)

35

(開始ページ / Start Page)

8

(終了ページ / End Page)

10

(発行年 / Year)

2016-02-15

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030314>

2. 研究ノート

1. 断続的TEOS導入MOCVD法による $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 複合酸化膜の堆積

松村 隆志*, 古矢 智也*, 佐藤 友亮*, 岡部 佑太*
鈴木 摂**, 石橋 啓次**, 山本 康博*

1. はじめに

1.1 研究背景

近年、半導体のプロセス技術は大容量、高性能、低コスト化などの要求にこたえるように急速に進歩しており、半導体プロセスの開発は微細化と新材料の2つを大きな柱として進められている。しかし、微細化は必ずしも特性の向上に結び付くわけではなく、微細化による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 SiO_2 に代わり、物理的に従来の膜厚を維持したまま、電気的に薄く振る舞うことができる高誘電率を持つ絶縁体 (high-k) 材料を用いる研究が盛んである¹⁾。

そこで我々は、二酸化セリウム (CeO_2) に注目した。 CeO_2 は比誘電率が26と高く、化学安定性がありSiとの格子不整合が小さいといった特徴を持っている。本研究では生産性が高く将来技術として有用であるMOCVD法によって CeO_2 薄膜の形成を試みた。

1.2 CeO_2 の課題

CeO_2 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、結晶粒界でのリーク電流の増大

や、微細加工を困難にすることなど、新たな懸念が生じている²⁴⁾。

これに対する解決策として、高温下でも非晶質状態を保ち、異なった結晶構造を持つ SiO_2 を薄膜の中に混ぜる方法がある⁵⁾。 Ce 同様にSiも安定な酸化物では4価の結合状態を取るため、両者を混ぜ合わせた場合にも欠陥の形成を最小限にとどめることが期待できる⁶⁾。しかし、 CeO_2 の原料 ($\text{Ce}(\text{OCEt}_2\text{Me})_4$) は、堆積温度が 350°C 以上になると急速に堆積レートが減少し、一方、 SiO_2 の原料 (TEOS) は堆積温度が 600°C 以上でないと有用な堆積レートを得ない^{7,10)}。つまり、同時に導入しても堆積させることができない。そこで、我々は、 CeO_2 堆積時に発生する H_2O に着目し、断続的にTEOSを導入することで、TEOSを加水分解させ SiO_2 を薄膜の中に混入させることを試みた。

2. 実験

本実験で使用したMOCVD装置を図1、堆積条件を表1に示す。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。堆積前の処理として、Si基板は濃度2%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

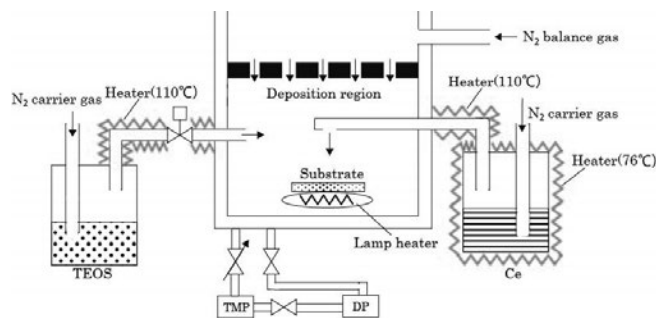


図1 MOCVD装置

表1 堆積条件

堆積圧力:	50 Pa
堆積時間:	30 min
基板温度:	350 °C
ボトル温度 (Ce, TEOS):	76°C, 室温
バランスガス流量:	100 sccm
Ce キャリアガス流量:	50 sccm
TEOS キャリアガス流量:	1 sccm
Ce ソース導入:	連続
TEOS 導入:	パルス導入
3分周期で5,10秒間	

厚はエリブソメータで測定し、30 nmに統一した。

CeO₂の原料はCe(OCe₂Me)₄、SiO₂の原料はTEOSを用いた。堆積直後の薄膜の膜中に含まれるSi含有量およびSi、Oの化学状態の変化について、X線光電子分光法(XPS)により測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 Si-2p, O-1sのXPS分析

次に図2に各試料のSi-2p、O-1sのスペクトルを示

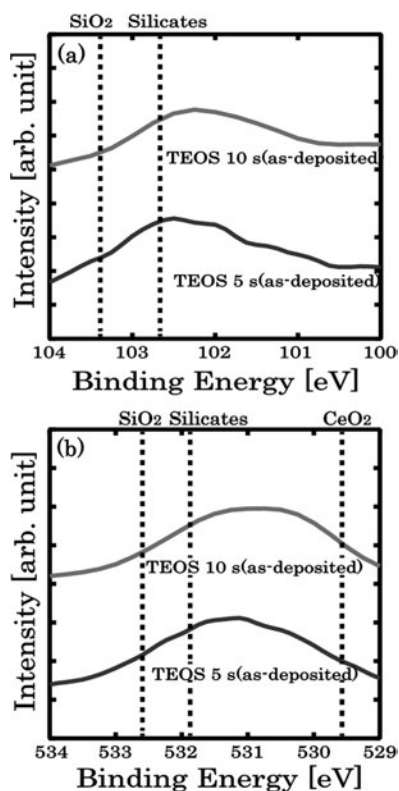


図2 XPS測定(a: Si-2pスペクトル、b: O-1sスペクトル)

す。図4からCeO₂の膜中に存在しているSiはシリケートが主であると考えられる。つまり、CeO₂薄膜の中にSiを導入することに成功した。

3.2 XPS深さ方向分析

図3に堆積直後のCeO₂+SiO₂薄膜のXPS深さ方向分析を行った結果を示す。図3からTEOS導入時間によって、膜中のシリコン量に変化は見られなかった。これは、CeO₂薄膜の中のSiの量は、TEOSの供給量に影響されるわけではなく、CeO₂原料の分解時に発生するH₂Oによって律速されられると考えられる。また、断続的にTEOSを導入したが、膜中のSiの分布は均一だった。これは、これは、Ce原料の熱分解時に発生した水によってチャンバー内に残存するTEOSが加水分解され、シリコンが連続的に膜中にとりこまれたからであると考えられる。

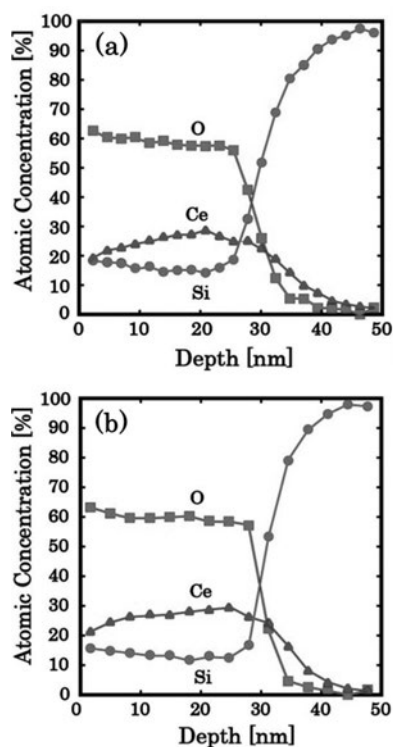


図3 XPS深さ方向分析(a: TEOS 5秒間導入、b: TEOS 10秒間導入)

4. 結論

XPS分析から、我々はTEOSを断続的に導入することで、堆積温度が違うにもかかわらずCeO₂薄膜

の中にSiを導入することに成功した。TEOSの導入時間はCeO₂薄膜の中のSiの組成、分布に影響を与えていないことが分かった。これはTEOSの分解プロセスがCeO₂堆積時に発生するH₂Oの量によって律速されるためではないかと考えられる。

現在、CeO₂/SiO₂複合酸化膜の結晶の熱的安定性、電気的特性を調査中である。

参考文献

- 1) S. Sugimoto, T. Kamigaki, H. Kamijyo 東芝レビュー **59**, 8 (2004).
- 2) H.-Y. Lee, S.-I. Kim, Y.-P. Hong, Y.-C. Lee, Y.-H. Park and K.-H. Ko, Surface and Coatings Technology **173**, (2), 224-228 (2003).
- 3) H.-Y. Lee, Y.-C. Lee, Y.-P. Hong and K.-H. Ko, Applied Surface Science **228**, (1), 164-168 (2004).
- 4) N. Yamada, Y. Oyama, T. Higuchi and S. Yamaguchi, Solid State Ionics **172**, (1), 293-297 (2004).
- 5) G. D. Wilk, R. M. Wallace and J. M. Anthony, J. Appl. Phys. **87**, (1), 484-492, January (2000).
- 6) S. Inumiya, D. Gao and K. Eguchi, Technical report of IEICE. SDM, **102**, (134), 13-18, (2002).
- 7) H. Ohno, K. Sakurai, K. Tagui, T. Morita, S. Suzuki, K. Ishibashi and Y. Yamamoto, Electrochemical and Solid-State Letters **9**, (3) G87-G89 (2006).
- 8) K. Ishibashi, K. Nakamura, K. Tagui, M. Ogawa, K. Saitoh, S. Suzuki and Y. Yamamoto, ECS Trans. **6**, (1) 251-257 (2007).
- 9) H. Huppertz, W. L. Engl, IEEE Trans. Electron Devices **26**, (4) 658-662 (1979).
- 10) A. C. Adams, VLSI Technology, 2nd ed., S. M. SZE, Editor, 235, McGRAW-HILL, New York (1988).