

CVD/ALD 法で作製した希土類金属酸化膜/Si ゲートスタック構造における 硬 X 線光電子分光解析

Synchrotron Radiation and MCD for Nanotechnology Research

近藤 博基^a, 中塚 理^a, 財満 鎮明^a

Hiroki Kondo^a, Osamu Nakatsuka^a, Shigeaki Zaima^a

^a 名古屋大学大学院工学研究科

^a Nagoya University

Pr(EtCp)₃ を用いた化学気相蒸着(MOCVD)法によって形成した Pr 酸化膜の膜構造を、硬 X 線を用いた角度分解光電子分光によって調べた。O1s スペクトルより、酸化膜表面には数 nm の PrO₂ 層が存在するものの、酸化膜中には主として Pr₂O₃ が形成されていることがわかった。一方、Al/Pr 酸化膜/Si キャパシタにおける容量-電圧特性より、本実験で形成した Pr 酸化膜の比誘電率が 27.3 と得られた。これららの結果より、MOCVD 法によって、高誘電率な Pr₂O₃ 膜の形成を実現したことが確認された。

Film structures of Pr oxides formed by chemical vapor deposition (CVD) using Pr(EtCp)₃ were analyzed by photoelectron spectroscopy using hard X-ray at the undulator beamline BL47XU in Spring-8. According to Os spectra, Pr₂O₃ is mainly formed in the CVD-Pr oxide films although about several-nm-thick PrO₂ exists at the film surfaces. On the other hand, from capacitance-voltage characteristics of Al/CVD-Pr₂O₃/Si capacitors, a dielectric constant of CVD-Pr₂O₃ is obtained to be 27.3. Therefore, it is confirmed that high-dielectric-constant Pr₂O₃ films can be formed by CVD using Pr(EtCp)₃.

キーワード：高誘電率ゲート絶縁膜、希土類金属酸化膜、原子層堆積法、硬 X 線光電子分光

背景と研究目的： 超々大規模集積回路(ULSI)の更なる微細化および高性能化に向け、高誘電率な次世代ゲート絶縁膜として希土類金属酸化膜が期待されている[1-2]。本研究では、有望な候補材料の一つである Pr₂O₃ の実用化に向け、面内均一性や段差被覆性に優れる化学気相蒸着(CVD)法および原子層蒸着(ALD)法の確立を目的としている。本研究では、Pr 原料として、融点が高いことからバブリングによって安定供給が可能なシクロペンタジエニル錯体原料を用いた。具体的には、Pr(EtCp)₃ および H₂O を用いた MOCVD 法によって Pr 酸化膜を形成し、CVD-Pr 酸化膜の膜構造を硬 X 線光電子分光によって調べた。

実験： 化学洗浄後、フッ酸処理によって水素終端した n 型 Si(001) 基板上に Pr(EtCp)₃ および H₂O を供給し、Pr 酸化膜を成長させた。Pr(EtCp)₃ および H₂O は、キャリアガスとして N₂ ガスを用いたバブリング法によって成長室に供給した。成長時の基板温度は 200°C、成長室の圧力は 20~40 hPa である。成長後、硬 X 線光電子分光(XPS)法により Pr 酸化膜中の化学結合状態を評価した。また、Pt または Al ゲート電極を有する MOS キャパシタを作製し、容量-電圧(C-V)特性および電流-電界(J-E)特性を調べた。

結果、および、考察： 図 1 は成長温度 200°C で Si(001) 基板上に成長した Pr 酸化膜の膜厚の成長時間依存性である。膜厚の測定はエリプソメトリで行い、膜は表面平坦な単層膜であると仮定し、Pr 酸化膜の屈折率は 1.76 を用いた[3]。図中、フィッティング直線の傾きより、成長速度が 5.3 nm/min と見積もられる。

図 2 は、成長時間 1 分間で形成した Pr 酸化膜において、光電子脱出角度 88° および 30° で測定した O1s 光電子スペクトルである。図中、O1s スペクトルは Pr3d_{5/2} 面積強度によって規格化し

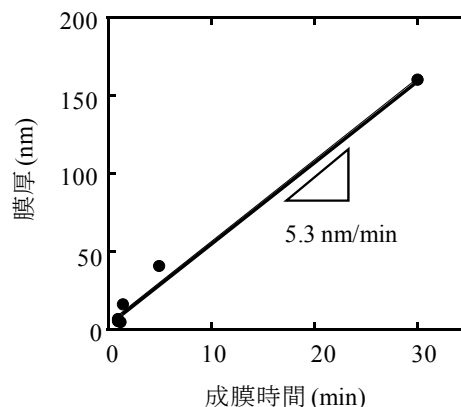


図 1 成長温度 200°C で CVD を行った場合の Pr 酸化膜の膜厚の成長時間依存性。

で示している。より表面敏感な光電子脱出角度 30° で観測したスペクトルにおいて、 PrO_2 を示唆するピークが顕著に現れている。これより、4 価の Pr 原子からなる PrO_2 が主として膜の表面側に分布しているものと考えられる。図 3 は、成長時間 1~5 分間で形成した Pr 酸化膜における O1s 光電子スペクトルである。光電子脱出角度はすべて 88° である。エリプソメトリより求めた膜厚はそれぞれ 6.2 nm、15.8 nm および 40.5 nm であった。 PrO_2 ピークの強度が膜厚の増加とともに相対的に大きくなっていることがわかる。図 4 は、 PrO_2 が試料表面側にのみ存在すると仮定し、O1s 光電子スペクトルの面積強度から計算した PrO_2 および Pr_2O_3 の膜厚である。全ての成長時間において、一定割合の PrO_2 が膜の表面側に存在するが、膜中では主として Pr_2O_3 が形成されていることがわかる。

図 4.1.16 は、成長温度 200°C 、成長時間 90 秒間で Pr 酸化膜を形成した Al/Pr 酸化膜/Si MIS キャパシタにおける容量-電圧(C-V)特性である。C-V 特性においてもヒステリシスが見られ、膜中に酸化膜トラップが存在していることわかる。一方、蓄積容量から求めた、本試料における Pr 酸化膜の実効比誘電率は 19.5 であった。この値は Pr_2O_3 バルクにおける報告値 31 と比較して低い値になっている[4]。しかし、この誘電率の値は、Pr 酸化膜と Si 基板との界面に存在する Si 酸化膜層(界面層)も含めたものである。例えば成長温度 250°C の場合では、TEM 像より見積もった界面層を SiO_2 (1.1 nm)と仮定して Pr 酸化膜の比誘電率を計算すると、27.3 となった。これらの結果より、本実験で行った CVD 法により、高誘電率な Pr_2O_3 膜の形成が実現されたことが確認できた。

今後の課題： 本研究グループでは、原子層単位で膜厚が制御可能な ALD 法による Pr 酸化膜の形成手法を既に確立している。今後は、本実験で得られた知見に基づき、硬 X 線も用いた光

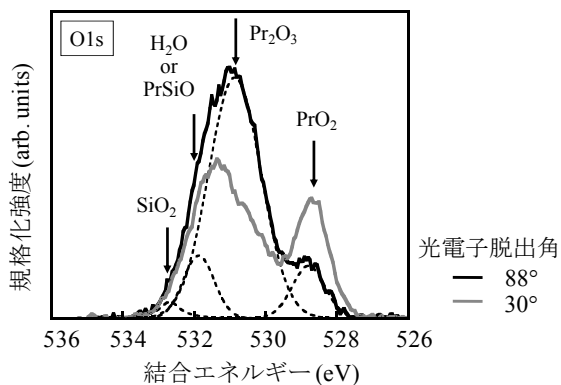


図 2 成長時間 1 分間で形成した Pr 酸化膜における O1s 光電子スペクトル。図中、スペクトルの強度は $\text{Pr}3d_{5/2}$ 面積強度によって規格化。

電子分光測定によって ALD-Pr 酸化膜の膜構造および界面構造を行う予定である。

参考文献

- 1) A. Sakai, S. Sakashita, M. Sakashita, Y. Yasuda, S. Zaima, and S. Miyazaki, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 5322.
- 2) K. Ariyoshi, M. Sakashita, A. Sakai, M. Ogawa, and S. Zaima, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 2903.
- 3) K. Kukli, M. Ritala, T. Pilvi, T. Sajavaara, M. Leskelä, A. C. Jones, H. C. Aspinall, D. C. Gilmer, and P. J. Tobin: Chem. Mater. **16** (2004) 5162.
- 4) H.J. Osten, E. Bugiel, A. Fissel: Solid-State Electronics **47** (2003) 2161.

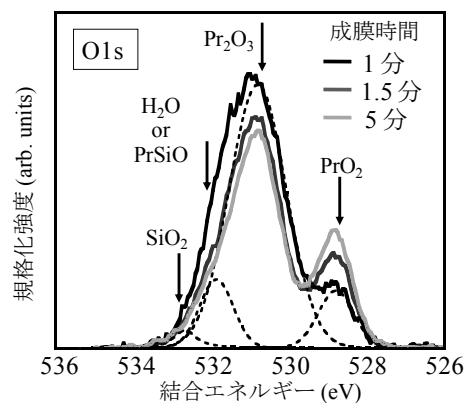


図 3 成長時間 1~5 分間で形成した Pr 酸化膜における O1s 光電子スペクトル。光電子脱出角度はすべて 88° である。

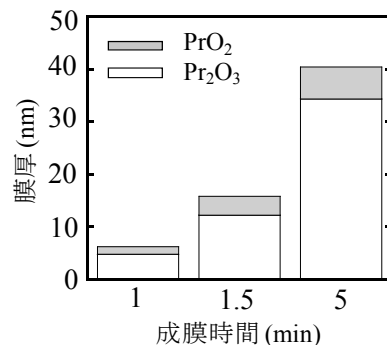


図 4 O1s スペクトルの面積強度から求めた PrO_2 および Pr_2O_3 の膜厚。 PrO_2 が試料表面にのみ存在すると仮定。

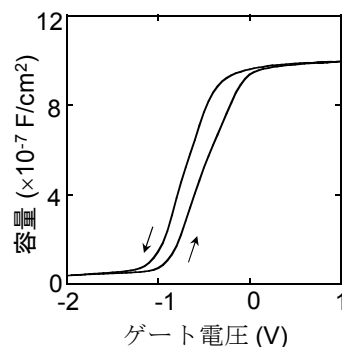


図 5 成長時間 90 秒で Pr 酸化膜を形成した Al/Pr 酸化膜/Si キャパシタにおける C-V 特性。