

La(ⁱPrCp)₃を原料としたLa₂O₃のALD: Self-limiting 成長条件の明確化

ALD of La₂O₃ using La(ⁱPrCp)₃ source: identifying the self-limiting growth conditions

東工大フロンティア研¹, 東工大総理工², 産総研³ 小澤健児^{1,3}, 幸田みゆき^{1,3}, 角嶋邦之²

Parhat Ahmet¹, 岩井洋¹, 卜部友二³, 安田哲二³

Tokyo Tech. FRC¹, IGSSE², AIST³, K. Ozawa^{1,3}, M. Kouda^{1,3}, K. Kakushima², P. Ahmet¹,

H. Iwai¹, Y. Urabe³, T. Yasuda³

E-mail: ozawa.k.ag@m.titech.ac.jp

[はじめに] La₂O₃は次世代 High-k 絶縁膜として有望な希土類酸化物であるが、膜厚を原子層オーダーで制御可能な量産手法である ALD の研究は未だ十分ではない。過去に シクロペンタジエン系やシリルアミン系原料を用いた検討がなされたが、低蒸気圧や難分解性といった問題のため十分な品質の膜が得られなかった。近年シロタンジエチル(Cp)系やアミドイート系の原料が開発されており、高品質な極薄ゲート絶縁膜を形成するプロセスの確立が待たれる。今回は原料として La(ⁱC₃H₇-C₅H₄)₃ (以下 La(ⁱPrCp)₃)、酸化剤として H₂O を選択して、Self-limiting 成長を実現する条件の明確化を行ったので報告する。
[実験方法] ALD 成長は La(ⁱPrCp)₃ 供給 - Ar 吹扫 - H₂O 供給 - Ar 吹扫 をもって 1 サイクルとし、成長温度は 150~250 °C までの温度範囲で変化させた。

[結果] ALD プロセスの数多いパラメータの中でも、H₂O 供給後の Ar 吹扫時間が成長速度と膜厚分布に大きな影響を与えることが観測された。Fig.1 に Ar 吹扫時間が 30s と 100s の場合のガス流れ方向の成長速度分布を示す。均一成長を得るためには 100s という極めて長い吹扫時間が必要であることがわかる。吹扫ガス流量は反応器を 1 秒当たり 100 回置換する条件であり、また、反応器は管状でありデッドボリュームは無い。それにも関わらず吹扫時間が短いと上流側の膜が厚くなる結果は、La(ⁱPrCp)₃ が極微量の残留 H₂O と反応する結果、Self-limiting ではない機構による膜成長が起きることを示す。次に吹扫時間を 100s に固定し、La 供給時間と成長温度を変化させて、Self-limiting 成長が実現される条件を探索した(Fig.2)。175 °C 以下では La 供給を 2.5~10s の間で変化させても成長速度はほぼ一定であり Self-limiting となっている。一方 200 °C 以上では供給時間と共に成長速度が増加していることから CVD 機構による膜成長の寄与が顕著である。H₂O 供給時間について同様の検討を行い、成長速度は供給時間に依存しないことを確認した。Self-limiting 条件で成長した La₂O₃ は、ウェル内の膜厚分布は ±3% であり、屈折率 1.73 は文献値と一致し、また熱処理を施すことにより、MOS Cap として正常に動作した。本研究は NEDO 「省エネルギー-革新技术開発」の委託により実施した。

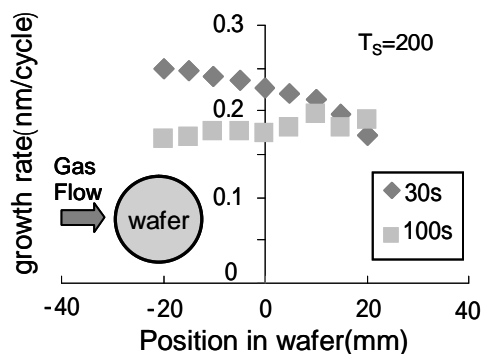


Fig.1: Effects of Ar purge time on growth uniformity

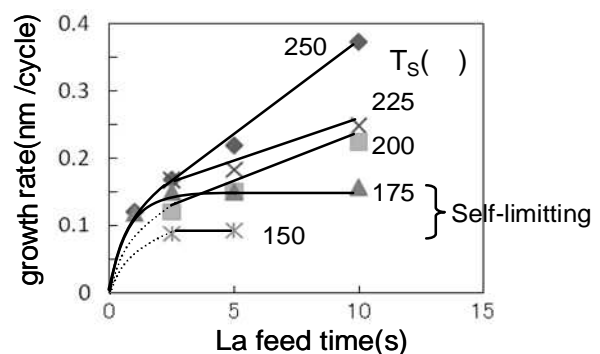


Fig.2: Dependence of growth rate on La feed time and temperature