

# CVDにより形成したCeO<sub>2</sub>の誘電率周波数分散の成長プロセス依存性

## Frequency dispersion of permittivity of CVD CeO<sub>2</sub> and its dependence on growth process

東工大フロンティア研<sup>1</sup>, 東工大総理工<sup>2</sup>, 産総研<sup>3</sup> ◦幸田みゆき<sup>1,3</sup>, 小澤健児<sup>1,3</sup>, 角嶋邦之<sup>2</sup>,

Parhat Ahmet<sup>1</sup>, 岩井洋<sup>1</sup>, 卜部友二<sup>3</sup>, 安田哲二<sup>3</sup>

Tokyo Tech. FRC<sup>1</sup>, IGSSE<sup>2</sup>, AIST<sup>3</sup>, ◦M.Kouda<sup>1,3</sup>, K.Ozawa<sup>1,3</sup>, K.Kakushima<sup>2</sup>, P.Ahmet<sup>1</sup>, H.Iwai<sup>1</sup>,

Y.Urabe<sup>3</sup>, T.Yasuda<sup>3</sup>,

E-mail: m.kouda@iwillab.ep.titech.ac.jp

【はじめに】Ce 酸化物膜は high-k 材料の中でも  $k > 20$  を実現できる有力な材料である。我々はCeアルコキサイド原料  $Ce[OC(C_2H_5)_2CH_3]_4$  ( $Ce(Mp)_4$ ) の熱分解反応により CVD 成膜が可能であることを前回報告した[1]。しかし、このプロセスでは 320°C以上の温度が必要なため、as depositedでも膜は cubic CeO<sub>2</sub> の多結晶構造となってしまう。低 EOT を実現するためには、結晶化が進まない温度条件下での成長が望ましい。そこで今回、シクロペンタジエニル (Cp) 系原料と水の交互供給による加水分解反応による成膜を試みた。その結果、成長した CeO<sub>2</sub> の C-V 特性において、成膜プロセスに依存する誘電率周波数分散が見られたので報告する。

【実験方法】成長にはホットウォール型の装置を用い、Ce 原料として  $Ce(Mp)_4$  と Cp 系原料  $Ce(EtCp)_4$ ,  $Ce(iPrCp)_4$  を選択した。Ce 原料および水は Ar をキャリアガスとして炉内に導入し、ターボ分子ポンプにより排気した。基板は希フッ酸処理した Si(100)を用いた。 $Ce(Mp)_4$  の熱分解反応は 350°C、Cp 系原料の加水分解反応は 250 °Cにて行った。

【結果】Cp 系材料と水の交互供給により、125-250°Cの低温条件下で CeO<sub>2</sub>成長を確認した。しかし、今回調べた成長条件の範囲では、self-limiting な ALD 条件を見つけることはできなかった。そこで、加水分解 CVD による CeO<sub>2</sub> 試料作製は、成長速度が典型的な ALD 成長とほぼ同等 (0.1-0.2 nm/cycle) となるように Cp 系原料供給時間を調整して行った。この条件下で、 $Ce(EtCp)_4$  および  $Ce(iPrCp)_4$  を用いて成膜した MOSCAP の C-V 特性を図 1 (a), (b)にそれぞれ示す。Fig. 1(c)には、比較のため、 $Ce(Mp)_4$  の熱分解 CVD による試料の特性を示す。 $Ce(EtCp)_4$  原料の場合は、蓄積容量は周波数を変えてもほとんど変化せず、正常な特性となっている。一方、 $Ce(iPrCp)_4$  と  $Ce(Mp)_4$  の場合は、蓄積容量において大きな周波数分散が観測された。CeO<sub>2</sub> 膜厚とキャパシタ面積を変えた測定から、この周波数分散は直列抵抗やリークによるものではなく、誘電率が周波数とともに変化する誘電緩和現象によるものと考えられる[2]。周波数分散の有無が成長プロセスに依存する原因を解明するために、同じ条件で成長した膜の光吸収特性を分光エリプソメトリによって測定した (Fig. 2)。その結果、Fig 1 において周波数分散が見られない  $Ce(EtCp)_4$  原料の場合において 4 eV ピークが最も低く、このピークがシャープになると共に周波数分散が現れることが分かった。一般に光吸収ピークの強度や幅は結晶性を反映することから、Figs. 1, 2 の結果は、CeO<sub>2</sub> の結晶化が進むほど周波数分散が顕著になることを示唆する。ゲート絶縁膜応用においては周波数分散を抑えることが必要であり、上記の結果は、CeO<sub>2</sub> の結晶化が進まないような成膜プロセスの開発の重要性を示している。本研究は NEDO「省エネルギー革新技术開発事業」の委託により実施した。

[1] 幸田みゆき, 他 秋季応用物理学会 15a-ZA-5 ; [2] M. Saito, et al. JJAP 48 (2009) 121405

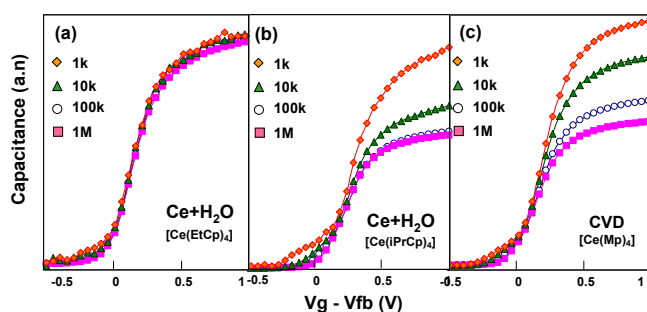


Fig.1 C-V characteristic of CeO<sub>2</sub> MOSCAPs.

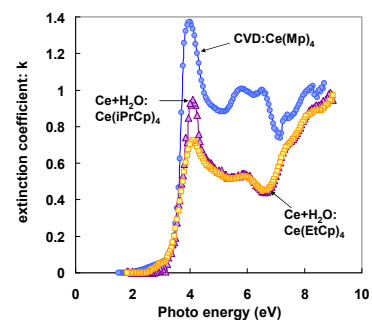


Fig.2 Optical absorption of CeO<sub>2</sub> films.