極薄イットリウムアルミネート絶縁膜の 物性及び電気的特性評価

杉田義博・池田和人・泉由貴子*・山元隆志*

橋本秀樹*・井上 實**・大沢正典**・羽坂 智**

株式会社富士通研究所 ☎ 197-0833 東京都あきる野市湊上 50

*株式会社東レリサーチセンター ☎ 520-8567 滋賀県大津市園山 3-3-7

**大陽日酸株式会社 ☎ 300-2611 茨城県つくば市大久保 10

(2005 年 3 月 4 日受理)

Physical and Electrical Properties of Ultra Thin Yttrium-Aluminate Film

Yoshihiro SUGITA, Kazuto IKEDA, Yukiko IZUMI*, Takashi YAMAMOTO*,

Hideki HASHIMOTO*, Minoru INOUE**, Masanori OOSAWA** and Satoshi HASAKA**

Fujitsu Laboratories Ltd., 50 Huchigami, Akiruno, Tokyo 197-0833

*Toray Research Center Inc., 3-3-7 Sonoyama, Otsu, Shiga 520-8567

**TAIYO NIPPON SANCO CORPORATION, 10 Okubo, Tsukuba, Ibaraki 300-2611

(Received March 4, 2005)

Rare-earth oxides are promising high dielectric constant gate oxides to be used in metal-oxide-semiconductor devices in future. Properties of rare earth oxides are very different from those of the well-reported high dielectric constant materials such as HfO_2 . In this article, basic properties of rare-earth oxides are described comparing with La_2O_3 and Y_2O_3 . These are typical rare earth oxides with a large and a middle ion radius, respectively. It is shown that interfacial silicate formation is an important character of rare-earth oxides on silicon substrates. To control silicate formation during thermal process, the addition of alumina into the rare-earth oxides is proposed. Physical and electrical properties of yttrium-aluminate films on silicon substrates are reported.

1. は じ め に

電界効果型トランジスタ (MOSFET) の驚異的な微細化は、演算速度性能の向上と集積度の増大を同時に可能にしてきた。現状、MOSFET のゲート絶縁膜に使われるシリコン熱酸化膜は物理的限界 (～1 nm) まで薄膜化されつつある。そこで、熱酸化膜に替わる高誘電率金属酸化物を Si 系 MOSFET のゲート絶縁膜に適用する試みが精力的に進められている¹⁾。これは誘電率が大きな絶縁膜を用いることで、電氣的に見た絶縁膜厚 (容量膜

厚)を増やすことなく、物理膜厚を厚くするものである。概ね 2～4 nm 程度の高誘電率金属酸化物膜を用いることが想定される。最も有望視されているのは、IVA 族のハフニウム系の材料であるが、IIIA 族の希土類系の材料もシリコン・シリカに対する親和性が高く、潜在的な魅力を有する²⁾。また、IVA 族材料とは多くの点で異なった物性を示し興味深い。

希土類は互いに化学的性質が酷似した 17 種類の元素群からなり、放射性的 Pm と資源としての希少性から産業利用が困難な Sc を除いた 15 元素が候補となる。15 種の希土類酸化物は、イオン半径が大きく高い誘電率 ($\epsilon \sim 20$) が期待できるが化学的な安定性に欠ける軽希

E-mail: sugita.y@jp.fujitsu.co.jp

土類と、イオン半径が小さく誘電率は低め ($\epsilon \sim 10$) だが安定性が高く取り扱いが容易な中・重希土類に大別できる。

本稿では、代表的な軽希土類酸化物である La_2O_3 と中希土類酸化物の Y_2O_3 薄膜の性質を簡単に述べ、Si 系電子デバイスへ応用する場合の材料的な留意点をあげる。更に、アルミネート化による膜質の向上・安定化をイットリアに対して行った結果を報告する。

2. 実験

希土類酸化物薄膜の成膜には、DPM (di-pivaloyl-methanate, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$) 錯体原料を用い THF (tetra-hydrofuran, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) を溶媒とした液体供給の MOCVD 法 (有機金属化学気相成長法) を採用した。典型的な基板温度は 500°C であり、酸化剤には酸素を用いた。原料は、各々 $\text{La}(\text{DPM})_3$ 、 $\text{Y}(\text{DPM})_3$ 、 $\text{Al}(\text{DPM})_3$ である。イットリウムアルミネート複合酸化物を成膜する場合は、溶媒に溶解する $\text{Y}(\text{DPM})_3$ と $\text{Al}(\text{DPM})_3$ の混合比を調整した。基板には薬液洗浄で自然酸化膜を形成した Si(100) を主に用いた。試料は成膜後、大気圧の窒素雰囲気中で熱処理を行った。熱処理温度は $800 \sim 1,000^\circ\text{C}$ で、熱処理時間は 10 分である。未熱処理試料を含めた試料には、XPS (X-ray Photo Spectroscopy), IR (Infrared Spectroscopy), SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), XRD (X-ray Diffraction) 分析を行った。また、シャドーマスクを使って Pt 電極 ($3 \text{ E-}2 \text{ mm}^2$) をスパッタ堆積し、CV/IV ダイオード評価を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に厚膜 40 nm の La_2O_3 膜と Y_2O_3 膜を、各々自然酸化膜を有するシリコン基板上に堆積し、熱処理を加えた場合の X 線回折スペクトルの変化例を示す。 La_2O_3 膜は 500°C の堆積温度で既に結晶である。 La_2O_3 の回折信号は 800°C の熱処理後完全に消失し、膜全体が La_2SiO_5 ($\text{La}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$) に変質している。シリコン上に形成した La_2O_3 膜は、基板上の自然酸化膜を分解するのみならず、基板から多量の Si を引き抜き、 800°C という比較的低い温度で安定組成になるまでシリケート化することがわかる。この反応はシリコン基板を熱酸化或いは酸化しても抑制できなかった³⁾。一方、40 nm の Y_2O_3 の場合、膜の結晶性は $1,000^\circ\text{C}$ の熱処理後も変わらず、膜全体がシリケート化することはなかった。シリケート化反応が観測されるのは、界面数 nm の領域に限定された^{3, 4)}。両者の違いは、イオン半径が大きい希土類の典型である A 型結晶 (六方晶) の La_2O_3 とイオン半径が小さい希土類の典型である C 型結晶 (立方晶)

Fig. 1. XRD spectra of (a) 40-nm La_2O_3 film and (b) Y_2O_3 film on Si(100) substrate with chemical oxide. Samples were annealed in N_2 at 800°C , 900°C and $1,000^\circ\text{C}$ for 10 min after deposition.

の Y_2O_3 の、化学反応性の違いを反映したものと考えられる。一般に A 型結晶は大気中でも水蒸気と反応して水酸化し易いことが知られているが、我々は、 La_2O_3 膜が大気中の炭酸ガスと反応することも確認している。実用的な観点からいって、ランタンに代表される高誘電率なイオン半径の大きな希土類材料は取り扱いが容易ではない。

イットリウムに代表される中・重希土類の場合、シリコン基板との反応は界面付近に限定されるものの、我々がターゲットとする数 nm の薄膜では当然無視できない。また、一般に希土類酸化物は、高温の処理でシリケート化がより進行し、結晶化する場合もシリケートの状態で結晶化する³⁾。これは、人為的にシリケート化して

も熱処理によりシリコンリッチなアモルファス相と結晶性 HfO_2 相に分離してしまうハフニウム系材料とは対照的である。このような組成変化を伴う反応は、界面特性や膜中電荷トラップの挙動に強く影響すると予想される。よって、希土類酸化物をシリコン系の電子デバイスに適用する場合、熱プロセスに伴って進行するシリケート化反応を如何に抑制もしくは制御するかが重要である。

希土類のシリケート化の制御には、軽希土類を選択して膜全体を均一にシリケート化してしまう方法⁵⁾、と中・重希土類を選択してシリケート化反応を抑制する方法の、2つの方法が考えられる。我々はプロセス上の取り扱いが容易な中・重希土類を選択し、これをアルミネート化することでシリケート化反応を制御しようと考え、イットリウムのアルミネート化を試みた。イットリウムアルミネートには、斜方晶型 ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$)・ペロブスカイト型 (YAlO_3 , $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$)・ガーネット型 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 5$) の三相が存在するので^{6,7)}、組成を変えた試料の作成を試みた。

一般に、金属酸化物薄膜の堆積には、再現性・量産性に優れたスパッタリング法が有利である。しかし、基板へのイオン衝撃或いはプラズマダメージを抑えたい場合や段差被覆性が問題になる場合、CVD 法への期待が高くなる。特に、ゲート絶縁膜のような高い信頼性が要求される絶縁膜の場合は、スパッタリング法は避けたい。但し、所望の薄膜が CVD 法で成膜可能か否かは原料に強く依存し、任意の材料が成膜できるわけではない。特に複合膜を成膜する場合、目的とする複数の原料の蒸気圧がたまたま同時に適切な値を持つのは、幸運な場合である。我々は、DPM 錯体を原料とし THF を溶媒とした液体供給 MOCVD 法を採用することで、希土類酸化物膜の安定成膜に成功している。Fig. 2 に原料中の Y(DPM)₃ と Al(DPM)₃ の混合比と膜組成比の関係を示

Fig. 2. Film composition of CVD $\text{Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ films with various mixture ratios of yttrium and aluminum sources.

す。通常困難な複合膜の組成制御が、広い濃度範囲で容易に行えることがわかる。

赤外吸収法は、nm オーダーの金属酸化物薄膜の化学状態変化を観測する強力なツールである。特に ATR 法 (Attenuated Total Reflection) は極薄膜の高感度評価に有効である。Fig. 3 に Ge プリズムを用いた ATR 法で観測した Y_2O_3 、膜と Y と Al がほぼ 1 : 1 組成の YAlO_3 膜の熱処理による構造変化を示す^{8,9)}。Fig. 3 からわかる通り、 Y_2O_3 の場合、堆積直後に存在していた界面の SiO_2 は 800°C -10 分の熱処理で分解してシリケート化する。更に $1,000^\circ\text{C}$ の熱処理後にはシリケートの吸収ピークが鋭くなっている。おそらく、シリケートの秩序性が向上して結晶化しているものと推定される。一方、 YAlO_3

(a)

(b)

Fig. 3. IR spectra of Y_2O_3 and/or $\text{Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ on Si(100) substrate with chemical oxide. (a) Y_2O_3 films, (b) $\text{Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ films (47 % - Y_2O_3 , 53 % - Al_2O_3). Samples were annealed in N_2 at 800°C , 900°C and $1,000^\circ\text{C}$ for 10 min, respectively. The films thickness was 6 nm.

の場合 800℃ まで界面 SiO_2 は存在しており、シリケート化の進行は抑制されている。また、添加するアルミニウム濃度が高いと抑制効果はより顕著になった。Fig. 4 に Y_2O_3 と YAlO_3 の熱処理による化学状態変化を XPS で評価した結果を示す。 Y_2O_3 膜は 800℃ でもシリケート化が生じているが、 YAlO_3 では熱処理による化学状態変化が観測されるのは 900℃ 以上である。

SIMS 分析の結果、アルミニウムを添加しない Y_2O_3 膜中には熱処理によって多量の Si が拡散することが確認されている³⁾。Fig. 5 に SIMS で評価した膜中への Si の拡散のアルミネート組成依存性を示す。膜中にアルミニウムを添加することで、Si の拡散が抑制でき、また高アルミニウム濃度程抑制効果が高い。

アルミニウムを添加しない Y_2O_3 膜は堆積直後の段階

(a)

(b)

Fig. 4. Y 3d XPS spectra of Y_2O_3 and YAlO_3 films on Si(100) substrates with chemical oxide. (a) Y_2O_3 films, (b) YAlO_3 films. Samples were annealed in N_2 at 800℃, 900℃ and 1,000℃ for 10 min, respectively. The films thickness was 6 nm.

で多結晶膜であるが、アルミネート膜は非晶質である。

Fig. 6 に IN-Plane X 線回折の測定例を示すが、900℃ 以上の熱処理で膜の結晶化が生じることが確認された。

(a)

(b)

(c)

Fig. 5. SIMS depth profiles for Y_2O_3 and $\text{Y}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_z$ films on Si(100) substrate with chemical oxide. (a) $\text{Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ films (55 % Y_2O_3 , 45 % Al_2O_3), (b) $\text{Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ films (47 % Y_2O_3 , 53 % Al_2O_3) and (c) $\text{Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ films (40 % Y_2O_3 , 60 % Al_2O_3). Samples were annealed in N_2 after film deposition at 800℃, 900℃ and 1,000℃ for 10 min, respectively. The films thickness was 6 nm.

Fig. 6. In-plane XRD spectra of as-deposited and -annealed YAlO_3 films on Si(100) substrate with chemical oxide. Annealing was done in N_2 ambient for 10 min at 800 °C, 900 °C or 1,000 °C.

以上の物性分析の結果、イットリウムアルミネート膜は、概ね堆積温度(500 °C)～800 °C までは非晶質であり、またシリケート化反応は膜中 Al 濃度が高い程抑制されることがわかった。ダイオードの IV 特性を調べた結果、結晶化が生じる 900 °C 以上の熱処理でリーク電流の増大が始まることが確認できた⁹⁾。しかし、膜のリーク電流特性は高 Al 濃度にするともむしろ劣化した。膜の誘電率も Al 濃度が高いと低下する傾向を示した。電気特性から見た場合、添加するアルミニウム濃度には最適値が存在しそうである。

Fig. 7 に熱処理による CV 特性の劣化例を示す。熱処理後によりフラットバンド電位が大きく負シフトするのがわかる。シリケート化反応に伴う組成変化(酸素空孔の発生など)の影響が疑われるが、アルミネート化だけでは大きなフラットバンドシフトを抑制できなかった。**Fig. 8** にシリコン表面を 1 nm 熱酸窒化した場合の CV 特性変化例を示す。フラットバンドシフトが 800 °C まで抑制されていることがわかる。基板表面を熱酸窒化したことよりシリケート化反応に伴う膜中電荷の生成が抑制されたものと考えられる。希土類酸化物をゲート絶縁膜に用いる場合、膜質や膜組成の最適化とならんで、基板側の界面処理が重要である。なお、Fig. 7・8 にも明らかに、しばしば比較的大きなヒステリシスが電圧掃引を正から負に行った後のみ観測された。この負掃引で固定される分極電荷の原因は現在明らかではないが、電極形成時のスパッタダメージの可能性が大きいと考えている。

希土類酸化物を電子デバイスに適用する場合、耐熱性の他に加工プロセスとの整合性も重要である。我々は既に、希土類酸化膜をゲート絶縁膜に用いるポリシリコン

Fig. 7. CV characteristics of $\text{Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ films (55 % - Y_2O_3 , 45 % - Al_2O_3) on Si(100) substrate with chemical oxide. Physical thickness of $\text{Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ including interfacial layer was 6 nm.

Fig. 8. CV characteristics of $\text{Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ films (55 % - Y_2O_3 , 45 % - Al_2O_3) on Si(100) substrate with a 1 nm thermally grown oxynitride. Physical thickness of $\text{Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ including interfacial oxide layer was 6 nm.

ゲートプロセスにおいて、CVD ポリシリコンの成膜・RIE によるゲート加工が可能なことを確認している¹⁰⁾。膜質の向上やシリケート化反応の制御技術が確立すれば、従来技術を用いた MOSFET の作製は可能である。但し、薬液処理には注意が必要である。**Table 1** に LSI 製造プロセスに用いる洗浄薬液に対する耐性例を Y_2O_3 と $\text{Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ について比較して示す。 Y_2O_3 、 $\text{Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ はアルカリ溶液中では安定であるが、酸性溶液に対する耐性がないことがわかる。アルミネート化してもこの傾向は改善せず、プロセスの設計にはなんらかの工夫が必要である。

Table 1. Typical wet etching properties of c-Y₂O₃ and a-Y_xAl_yO_z film.

	c-Y ₂ O ₃	a-Y _x Al _y O _z
SPM (130~140 °C)	very high	very high
HNO ₃ (65 °C)	~40 nm/min	~100 nm/min
HPM	~5 nm/min (65 °C)	~6 nm/min (R.T.)
DHF (R.T., 1: 10)	0.1~1 nm/min	0.1~1 nm/min
water rinse (R.T.)	less than 0.1 nm/min	less than 0.1 nm/min
APM	less than 0.1 nm/min	less than 0.1 nm/min
alkaline remover	not etched	not etched

4. ま と め

希土類酸化物の高誘電率ゲート絶縁膜への適用可能性を探るため、典型的な希土類酸化物である La₂O₃ および Y₂O₃ の物性を比較検討した。希土類酸化物を用いる場合、Si、SiO₂ と希土類酸化物の反応制御が重要であることを見出し、より反応性の穏やかな Y₂O₃ に着目した。更に Y₂O₃ をアルミネート化することで膜質を安定化できることを示した。DPM 錯体原料を用いた液体供給 MOCVD 法により希土類アルミネート膜の組成制御・安定成膜が可能なことを示した。

文 献

- 1) G.D. Wilk, R.M. Wallace and J.M. Anthony: J. Appl. Phys. **89**, 5243 (2001).
- 2) K.J. Hubbard and D.G. Schlom: J. Mater. Res. **11**, 2757 (1996).
- 3) T. Yamamoto, Y. Izumi, H. Hashimoto, M. Oosawa and Y. Sugita: Extended Abstract of 2004 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices-Science and Technology (2004) p. 115.
- 4) J.J. Chambers and G.N. Parsons: J. Appl. Phys. **90**, 918 (2001).
- 5) A.I. Kingon, J.-P. Maria, D. Wicaksana and C. Hoffmann: Extended Abstracts of Extended Abstract of 2004 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices-Science and Technology (2001) p. 36.
- 6) U. Kolitsch, H.J. Seifert, T. Ludwig and F. Aldinger: J. Mater. Res. **14**, 447 (1999).
- 7) W.Y. Ching and Y.-N. Xu: Phys. Rev. B **59**, 12815 (1999).
- 8) 泉由貴子, 山元隆志, 井上憲介, 杉山直之, 橋本秀樹, 小林一三, 大沢正典, 杉田義博, 入野 清: 第 50 回応物関係連合講演会予講集 28 p-ZW-16 (2003) p. 873.
- 9) Y. Izumi, T. Yamamoto, T. Miyamoto, K. Okada, N. Sugiyama, H. Hashimoto, M. Inoue, M. Oosawa and Y. Sugita: Extended Abstract of 2004 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices-Science and Technology (2004) p. 117.
- 10) 杉田義博, 青山敬之, 小林一三, 大沢正典, 杉山直之, 藤山紀之: 第 63 回応物関係連合講演会予稿集 26 p-C-7 (2002) p. 736.