

※課題番号 : F-12-NU-0032  
※支援課題名 (日本語) : 次世代半導体デバイスのための材料およびプロセス開発  
※Program Title (in English) : Materials and Process Developments for Future Semiconductor Devices  
※利用者名 (日本語) : 加藤公彦、斉藤貴俊、田岡紀之  
※Username (in English) : K. Kato, T. Saito, N. Taoka  
※所属名 (日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻  
※Affiliation (in English) : Department of Crystalline Materials Science, Graduate School of Engineering, Nagoya University

#### ※概要 (Summary) :

極薄 Zr 酸化膜の結晶構造制御は、次世代の高性能 MOS 型トランジスタ実現において重要な技術である。これまで、Zr 酸化膜中への微量の IV 族元素の添加は、酸化膜の結晶構造変化を導くことが報告されている。Zr 酸化膜の精密な結晶構造制御には、添加元素に加え、基板からの拡散元素、および、絶縁膜形成時に残留した有機金属原料起因の元素の定量評価が重要である。本研究では、X 線光電子分光 (XPS) 法による組成評価および X 線回折 (XRD) 法による結晶構造評価により、添加された元素の組成と結晶構造との相関を明らかにした。

#### ※実験 (Experimental) :

Si、SiO<sub>2</sub>/Si および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si 構造上に、テトラキスエチルメチルアミノジルコニウム (TEMAZ) を有機金属原料に用いた ALD 法により、Zr 酸化膜を形成した。一部の試料には、テトラエトキシゲルマニウム (TEOG) を用い、Ge を添加した。基板温度は 250°C であり、膜厚は 10 nm であった。

XPS 測定では、X 線光電子分光装置 (ESCA Lab. 210) によって、Si2p、Zr4s、および Ge3p 内殻スペクトルを取得した。XRD 測定では、薄膜 X 線回折装置 (ATX-G) によって、2θ 測定を行った。

#### ※結果と考察 (Results and Discussion) :

Zr 酸化膜/Si 構造における Si2p スペクトルにおいて、Si 酸化物に起因するピークが観測されたことから、Zr 酸化膜形成に伴って Si 基板表面が酸化されたことが示唆される。オージェ電子分光法により組成の深さ分布を評価したところ、Si もしくは SiO<sub>2</sub> 上に Zr 酸化膜を形成した試料においては、Si は Zr 酸化膜中に分布していることがわかった。一般的に、SiO<sub>2</sub> は安定な

材料と考えられているが、有機金属原料を用いた high-k 絶縁膜形成では界面反応が生じ、10 nm 以上に渡り high-k 膜中に拡散することが見出された。同様に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜上への Zr 酸化膜においては、Al の拡散が確認された。

XRD 法により Zr 酸化薄膜の結晶構造を評価したところ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上および SiO<sub>2</sub> 上に形成した場合に違いは見られず、正方晶(t-)ZrO<sub>2</sub> の形成が確認された。Zr 酸化膜への Al や Si の添加は、結晶構造に影響しないことがわかる。一方で、TEOG を用いて Zr 酸化膜中に Ge を添加した場合、Ge 組成 14%以下試料においては t-ZrO<sub>2</sub> が形成されるが、Ge 組成 45%試料では、Zr 酸化膜はアモルファス構造へと変化した。t-ZrO<sub>2</sub> は高誘電率結晶相であり、誘電率の評価から、比誘電率は 35±2 と高い誘電率の Zr 酸化膜の形成を実証した。

#### ※その他・特記事項 (Others) :

今後は、膜中の残留元素が、Zr 酸化膜の誘電率や欠陥形成に与える影響を、電気的特性評価より明らかとする。

#### 共同研究者等 (Coauthor) :

財満鎮明 (名古屋大学大学院工学研究科)  
中塚理 (名古屋大学大学院工学研究科)  
坂下満男 (名古屋大学大学院工学研究科)

#### 論文・学会発表

K. Kato *et al.*, ISCSI-VI, B2-3 (2013) [登壇決定]  
T. Saito *et al.*, Thin Solid Films [投稿準備中]