

シンポジウム(口頭講演) | シンポジウム：原子層プロセス（ALP：Atomic Layer Process）の基礎と最新技術動向

■ 2024年9月18日(水) 13:30 ~ 19:30 皿 A23 (朱鷺メッセ2F)

[18p-A23-1~17] 原子層プロセス（ALP：Atomic Layer Process）の基礎と最新技術動向

浜口 智志(阪大)、百瀬 健(熊本大)、霜垣 幸浩(東大)

13:30 ~ 14:00

[18p-A23-1]

高反応性原料を用いたALDプロセスの検討

○清水 秀治¹ (1.大陽日酸)

14:00 ~ 14:15

[18p-A23-2]

汎用機械学習力場によるALD precursorの反応解析と分子設計

○浅野 裕介¹ (1.プリファードコンピューテーショナルケミストリー)

14:15 ~ 14:45

[18p-A23-3]

室温原子層堆積法の開発と複合酸化物堆積への展開

○廣瀬 文彦¹ (1.山形大院理工)

14:45 ~ 15:00

[18p-A23-4]

室温原子層堆積法を用いた連続吸着方式におけるDMZとTMAの競合吸着反応の観察

○鈴木 晴登¹、宮澤 諒¹、洲崎 慧¹、三浦 正範¹、廣瀬 文彦¹ (1.山形大)

15:00 ~ 15:15

[18p-A23-5]

QCMによるALD吸着・反応過程の高精度その場観察

呉 宇軒¹、山口 潤¹、佐藤 登¹、筑根 敦弘¹、○霜垣 幸浩¹ (1.東大工)

15:15 ~ 15:30

[18p-A23-6]

COSMO-SAC法によるALD用金属錯体の蒸気圧推算

○佐藤 登¹、呉 宇軒¹、山口 潤¹、筑根 敦弘¹、霜垣 幸浩¹ (1.東大院工)

15:45 ~ 16:15

[18p-A23-7]

原子層エッチングにおける反応素過程の評価

○唐橋 一浩¹、伊藤 智子¹、浜口 智志¹ (1.阪大院工)

16:15 ~ 16:30

[18p-A23-8]

ヘキサフルオロアセチルアセトンと酸素プラズマの交互サイクルを用いた銅の原子層エッチング

○中谷 侑亮¹、Andrew Kaye²、園田 靖¹、田中 基裕¹、前田 賢治¹、Sumit Agarwal² (1.日立ハイテク、2.Colorado School of Mines)

16:30 ~ 17:00

[18p-A23-9]

HFを含むプラズマによる絶縁膜の低温原子層エッチング

○関根 誠¹ (1.名大低温プラズマ)

◆ 奨励賞エントリー

17:00 ~ 17:15

[18p-A23-10]

リモート酸素プラズマによるSiO₂上の単層グラフェンの選択的除去

○(DC)胡 留剛¹、石川 健治²、Thi-Thuy-Nga Nguyen²、蕭 世男²、堀 勝² (1.名古屋大工、2.名大低温プラズマ)

17:15 ~ 17:30

[18p-A23-11]

成長空間におけるRFプラズマの評価とβ-Ga₂O₃薄膜のALD成長

○(B)阿多 翔大¹、市川 龍斗¹、内藤 圭吾¹、吉村 武¹、藤村 紀文¹ (1.大阪公立大工)

17:30 ~ 17:45

[18p-A23-12]

GaCp*を用いた多結晶GaN薄膜の原子層堆積

○水谷 文一¹、高橋 伸尚¹ (1.高純度化学研)

18:00 ~ 18:30

[18p-A23-13]

ALDとALEを併用した高選択性Co薄膜形成プロセス

○山口 潤¹、佐藤 登¹、筑根 敦弘¹、百瀬 健¹、霜垣 幸浩¹ (1.東大院工)

18:30 ~ 18:45

[18p-A23-14]

Co-ALD 初期成長過程の反射光分光その場観察

○玉置 直樹¹、木村 俊介¹、吉田 幸希¹、山口 潤¹、佐藤 登¹、筑根 敦弘¹、百瀬 健¹、霜垣 幸浩¹ (1.東大院工)

18:45 ~ 19:00

[18p-A23-15]

HfO₂/ZrO₂界面がHfO₂/ZrO₂ナノラミネート薄膜の強誘電相出現に与える影響の考察

○女屋 崇¹、櫻川 裕大¹、高久 理名¹、喜多 浩之¹ (1.東大院新領域)

19:00 ~ 19:15

[18p-A23-16]

ALD法で作製したGa₂O₃薄膜の成長機構

○市川 龍斗¹、吉村 武¹、藤村 紀文¹ (1.大阪公立大工)

19:15 ~ 19:30

[18p-A23-17]

β-Ga₂O₃上のHfO₂系極薄膜成長の結晶方位依存性

○(M1)古川 勝裕¹、市川 龍斗¹、阿多 翔大¹、吉村 武¹、藤村 紀文¹ (1.大阪公立大院工)

高反応性原料を用いた ALD プロセスの検討

Atomic Layer Deposition using Highly Reactive Reactants and Precursors

大陽日酸¹, °清水 秀治¹

Taiyo Nippon Sanso Corp.¹, °Hideharu Shimizu¹

E-mail: shimizuh.qlc@tn-sanso.co.jp

半導体デバイスの進化によって、デバイスの3次元化や高集積化、新たな材料の利用が進んでいる。3次元構造を構築していく際に欠かせない技術の1つが原子層堆積法(ALD)を始めとする原子層プロセスである。経済的な条件も満たしながら、複雑な形状へのコンフォーマルな製膜を実現するために、様々なプリカーサの開発だけでなく、PEALDやABCサイクルなどの手法が開発されてきた。しかしながら、近年では、更なるデバイスの高集積化や新たな材料の適用を推し進めるため、プラズマを用いることなくプロセス低温化したいという要求が高まっている。これに対し、我々はプリカーサと対となる反応剤に着目し、これまで熱ALDプロセス用の酸化剤や窒化剤を検討してきた。本発表では、他グループの酸化剤や窒化剤の例も交えながら、活性種を用いたALDプロセスについて議論する。

ALDプロセスにおいて、酸化剤（または酸素源）として従来から用いられてきたものとして酸素、水蒸気、オゾンがある。我々はこれに加えて、過酸化水素蒸気の供給技術を開発し、過酸化水素蒸気を用いたALDプロセスを調査してきた。例えば、トリメチルアルミニウムと酸素源を用いたALDにおいては、過酸化水素蒸気を用いることで製膜温度を低温化できるだけでなく、水蒸気を用いるよりも絶縁性やエッチング耐性の高い Al_2O_3 膜が得られることを確認した^[1]。

窒化剤としては、アンモニアやアンモニアプラズマが従来からALDにおいて用いられてきた。過去には、モノメチルヒドラジンやターシャリーブチルヒドラジンを用いたALDの研究も実施されてきたが、薄膜中に炭素分が残るといった問題があった。我々は、無水ヒドラジンの安全な供給方法を開発し、ヒドラジン蒸気を用いたALDプロセスを調査してきた。例えば、四塩化チタンと窒化源を用いたALDにおいては、ヒドラジンを用いることで製膜温度を低温化できること、低不純物で低抵抗のTiN膜が得られることを確認した^[2]。

これら活性の高い反応剤をALDに用いる際には、供給配管やチャンバーにおける分解挙動の理解も重要となる。発表では、これら分解挙動の予測・モデル化についても紹介する。また、更に活性な反応剤の供給方法として、我々は高濃度化装置や活性ガス発生装置についても開発を進めており、その進捗についても言及したい。

[1]土淵 他, 大陽日酸技報 38, 高濃度 H_2O_2 ガス供給装置(Peroxidizer[®])を用いたALD成膜プロセス

[2]村田 他, 大陽日酸技報 39, 無水ヒドラジンを用いたTiN ALD (原子層堆積法)プロセス

汎用機械学習力場による ALD precursor の反応解析と分子設計
Reaction pathway analysis and molecular design of ALD precursor using a universal
machine-learned force field
Preferred Computational Chemistry

Yusuke Asano

E-mail: yusukeasano@pfcc.co.jp

Atomic Layer Deposition (ALD) is a widely used process for forming metal thin films in semiconductor device fabrication. In this study, we analyze the surface chemical reaction mechanisms of ALD precursors using a universal machine-learned force field known as the PreFerred Potential. The insights gained from this analysis have led us to propose a method for more effective molecular design of ALD precursors.

室温原子層堆積法の開発と複合酸化物堆積への展開

Room-temperature atomic layer deposition and its application for combinative oxide deposition

山形大学院理工 〇廣瀬文彦

Yamagata University

E-mail: fhirose@yz.yamagata-u.ac.jp

原子層堆積法 (ALD) は、有機金属ガスと反応ガスの飽和反応を表面で交互に繰り返すことで、複雑形状の表面でもコンフォーマルな膜堆積が可能になる。その被覆性から、半導体製造で広く使われている。我々はこの ALD を有機 EL で活用するため、反応温度の室温化に取り組んできた。そこで、アミド系有機金属材料をプリカーサーとし、酸化剤に励起加湿アルゴンガスを用いることで堆積温度を室温化させることに成功した (図 1)。ここ 10 年で表 1 に示すように様々な金属酸化物の室温堆積に成功し、その応用を展開してきた。我々は、さらに単元素酸化物だけではなく、複合酸化物の ALD の開発にも取り組み、新物性の探索にも取り組んできた。これまで複合酸化物は、二つの酸化物膜を細かなサイクルで交互につけるバイナリー積層で作られていたが、完全固溶を目指して、我々は二つのプリカーサーを連続吸着させて競合吸着層を作り酸化する方法を見出し、室温原子層堆積を可能にしている。今回、室温原子層堆積法の開発経過を説明するとともに、ジンクチタネート複合酸化膜の事例を通して、分子吸着の制御方法について説明する。

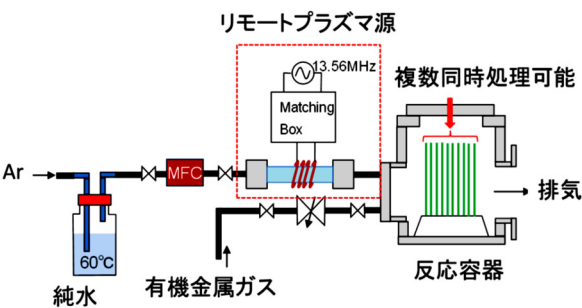


図 1 室温原子層堆積装置

表 1 室温原子層堆積が確認された膜種とその概要

膜種	原料	成長速度 (nm/cycle)	用途
SiO ₂	SiH[N(CH ₃) ₂] ₃	0.075	絶縁膜
TiO ₂	Ti[N(CH ₃) ₂] ₄	0.16	半導体膜
HfO ₂	Hf[N(CH ₃)(C ₂ H ₅)] ₄	0.26	誘電体膜
Al ₂ O ₃	Al(CH ₃) ₃	0.15	バリア膜
ZrO ₂	Zr[N(CH ₃)(C ₂ H ₅)] ₄	0.17	絶縁膜
SnO ₂	Sn(CH ₃) ₃	0.014	半導体膜
ZnO	Zn(CH ₃) ₂	0.046	半導体膜
Ga ₂ O ₃	Ga(CH ₃) ₃	0.042	誘電体膜
Nb ₂ O ₅	[(C ₂ H ₅)(CH ₃)N] ₃ Nb=NC(CH ₃) ₃	0.11	防食
Fe ₂ O ₃	(DIPPA) ₂ Fe	0.15	磁化膜

室温原子層堆積法を用いた連続吸着方式における DMZ と TMA の競合吸着反応の観察

Observation of competitive adsorption of DMZ and TMA

in sequential adsorption of room temperature atomic layer deposition

山形大¹, [○](M2)鈴木 晴登¹, (D1)宮澤 諒¹, (B4)洲崎 慧¹, 三浦 正範¹,
廣瀬 文彦¹

Yamagata Univ.¹, [○]Haruto Suzuki¹, Ryo Miyazawa¹, Satoshi Suzaki¹, Masanori Miura¹,
and Fumihiko Hirose¹

E-mail: fhirose@yz.yamagata-u.ac.jp

我々は ALD の吸着プロセスで、二種類の有機金属原料を連続吸着させることで、複合酸化膜の実現を目指している。連続吸着は各フェーズで混合層が堆積されていくため、バイレイヤー方式よりも完全固溶に近い複合膜の成膜が期待できる。Fig.1 は室温原子層堆積法(RTALD)の装置概略であり、Fig.2 に ALD 連続吸着のタイミングチャートを示す。XPS 測定より、TMA の飽和吸着表面に対して、後照射の DMZ はほとんど吸着しないことが分かった。よって本研究では最初に酸化亜鉛の原料である DMZ を飽和吸着させ、後で連続で酸化アルミニウムの原料である TMA を照射し、この TMA の照射量を変更することで Al/Zn 組成比を制御する。そのため TMA の照射量変化に対する Al/Zn 組成比の変化を XPS を用いて測定した。また具体的な反応速度定数を求めるために、多重内部反射型赤外吸収分光法(MIR-IRAS)による吸着反応の観察を行った。その結果、DMZ 飽和吸着表面に対して後照射の TMA は吸着することが分かった。XPS より、後照射 TMA の照射量の増加に対して、先照射 DMZ 由来の Zn の比率が減少していくことが分かった。これは TMA の表面エッチングを仮定している。学会ではこの表面反応について議論する。

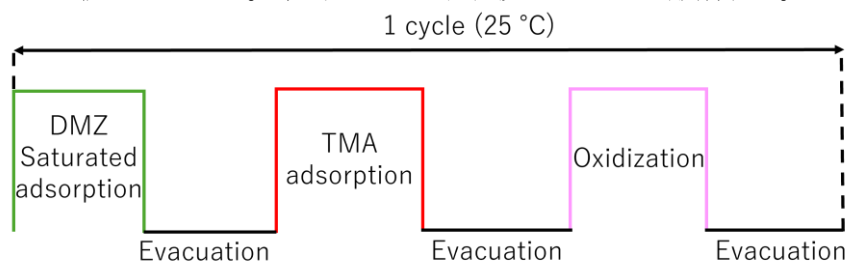


Fig.2 Timing chart of sequential adsorption.

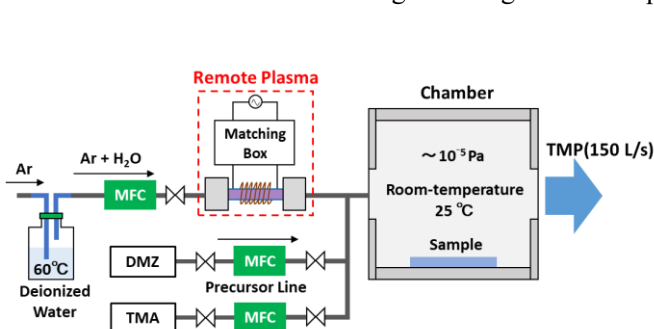


Fig.1 RTALD system for Zn-Al oxide deposition.

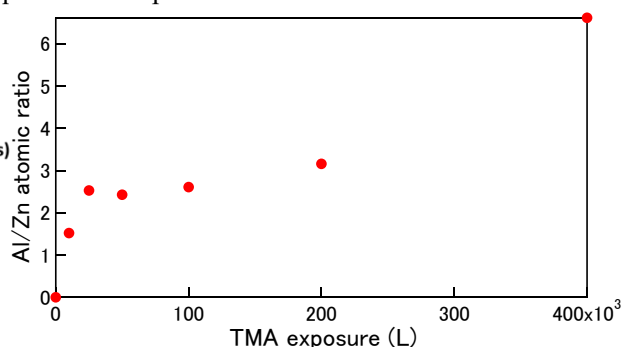


Fig. 3 Al/Zn atomic ratio of the Zn-Al oxide film as a function of the TMA exposure.

QCM による ALD 吸着・反応過程の高精度その場観察

High-precision in-situ monitoring of ALD adsorption and reaction processes using QCM

東大院工¹ 吳 宇軒¹, 山口 潤¹, 佐藤 登¹, 筑根 敦弘¹, 〇霜垣 幸浩¹

The Univ. Tokyo¹ Wu Yuxuan¹, Jun Yamaguchi¹, Noboru Sato¹, Atsuhiko Tsukune¹, 〇Yukihiro Shimogaki¹

E-mail: shimo@dpe.mm.t.u-tokyo.ac.jp

原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition, ALD) は, 原料ガスと反応ガスを交互に供給し, 原料ガスの表面飽和吸着を利用するため, マクロ/ミクロな膜厚均一性や外乱に対する安定性に優れ, 半導体製造プロセスを中心に利用が進んでいる。上記特性を発揮する理想的な ALD プロセスの実現には, 原料ガス・反応ガスの選定と最適反応条件が必要となる。従来, 試行錯誤的に検討されてきたこれらの事項を, 吸着・脱離, 表面反応解析により得られた吸着平衡定数や各種速度定数を基に最適プロセス条件を決定することにより, 高効率的なプロセス開発を行える。そのためには, Quartz Crystal Microbalance (QCM) を活用した吸着量の in-situ 測定が非常に有用である。QCM は, クォーツクリスタル基板上に薄膜が堆積すると, その共鳴周波数がシフトすることを利用して堆積質量を実測する。周波数変化と堆積質量との関係は次に示す Sauerbrey の式により表される。

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} \frac{\Delta m}{A}$$

ここで, f_0 は基本周波数 (我々が用いるのは 6MHz), μ_q は水晶の密度 (2.648 g/cm^3), ρ_q は水晶の剛性率 ($2.947 \times 10^{11} \text{ g/(cm} \cdot \text{s}^2)$) であり, 1 Hz の周波数変化 Δf は, 12.2 ng/cm^2 の単位面積当たりの質量変化 $\Delta m/A$ に相当する。QCM 測定における課題として, 周波数変化は堆積質量変化だけでなく温度変化にも非常に敏感であり, 特に ALD の場合はガス切り替えにより QCM の温度変化が生じ, 周波数変化に影響を与えて精密測定が困難となる。そこで, 我々は高精度測定のために, 利用するクォーツクリスタルの選定やガスの温度管理を検討した。まず, クリスタルの切断角度 (AT カット角度) を変えると, 周波数変化の温度依存性がゼロとなる温度領域が変化するため, ALD プロセス温度に適したクリスタルを使用した。温度管理のために, ガスの予熱部を設けガス切り替えによる温度変化を極力抑制させた。また, 吸着・反応速度定数の算出のためには, QCM 測定の時間分解能も重要である。従来の測定では測定点数は, 10 回/秒程度であったが, 独自のクリスタル発信器と高精度周波数カウンタを用いることにより, これを数倍高速化し, 吸着・反応過程の解析が可能となった。測定速度と精度はトレードオフの関係にあるため, 最適測定条件を検討した。これらを ALD の最も標準的なプロセスである, トリメチルアルミニウム (TMA) と水蒸気 (H_2O) を用いた Al_2O_3 -ALD の系にて検討を行ったので, 詳細を発表する。

Acknowledgements

本研究において, 水晶振動子や発信回路の設計・製作および有意義なご議論をいただいたピエゾパーツ株式会社の早川様, 楊様に深く感謝いたします。

COSMO-SAC 法による ALD 用金属錯体の蒸気圧推算

Estimation of Vapor Pressure of Metal Complex for ALD by COSMO-SAC method

東大院工 ○(P)佐藤 登, (D)呉 宇軒, (P)山口 潤, 筑根 敦弘, 霜垣 幸浩

The Univ. of Tokyo.¹, °Noboru Sato, Wu Yuxuan, Jun Yamaguchi, Atsuhiko Tsukune, and Yukihiro Shimogaki

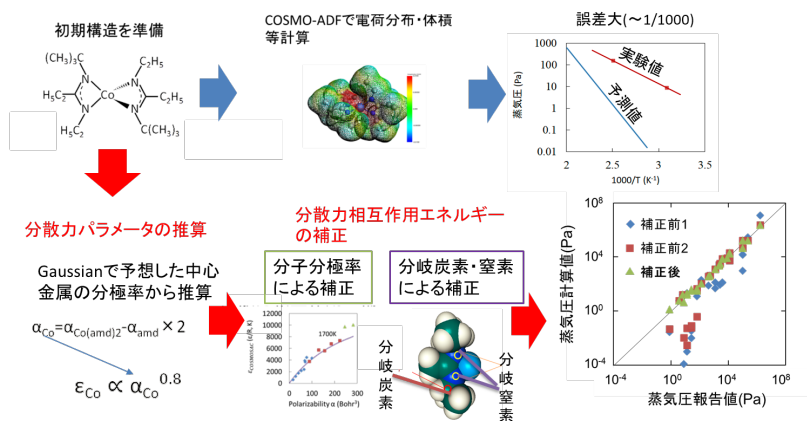
E-mail: sato@dpe.mm.t.u-tokyo.ac.jp

ALD (Atomic Layer Deposition) は複雑な 3 次元構造に対して原子層レベルで均一な膜を堆積出来るため、半導体製造プロセスにおいて注目されている。ALD では、金属原料として有機金属錯体が用いられている。ALD による製膜特性は金属錯体の種類によって大きく変わるので、様々な新規金属錯体の開発が行われている。ALD は成長表面での原料吸着飽和を利用した気相プロセスであるため、原料を高濃度供給する必要がある、そのため高い蒸気圧の金属錯体が求められる。一つの新規金属錯体の合成のためには数か月以上の開発期間を要するため、候補物質を全て合成・検討することは出来ない。蒸気圧を予測する手法の一つに、Lin らによる COSMO-SAC (Conductor-like Screening Model-Segment Activity Coefficient) 法がある。

Amsterdam Modeling Suite を用いて COSMO-SAC 法による金属錯体の蒸気圧予測を行ったところ、一部金属錯体の蒸気圧を 100~1000 倍過小に予測した。本研究では蒸気圧推定の精度を向上させるため、従来の COSMO-SAC 法に 3 つの手順を追加した。図に従来の COSMO-SAC 法 (青矢印) と改良 COSMO-SAC 法 (赤矢印) の模式図を示す。従来の COSMO-SAC 法では、金属原子の ϵ_{dsp} (分散相互作用を計算するための経験的パラメータ) がいないために分散相互作用を過少評価していた可能性があり、 ϵ_{dsp} を計算する非経験的手法を検討した。分散力は分極率と相関があることが知られているので、 ϵ_{dsp} も分極率と相関があると予測した。我々は以下の式で表される ϵ_{dsp} と分極率の相関を見出した。

$$\epsilon_{dsp} = 1035 \times \alpha^{1.34}$$

ここで α は分子内の原子の分極率である。金属錯体中の金属原子の α を計算し、この式に代入することで、それぞれの金属原子の ϵ_{dsp} を見積もった。次に、分子の分極率と分子の分岐に基づいて、分散相互作用による活性係数 (γ_{dsp}) を修正した。様々な金属錯体の実験蒸気圧と推定蒸気圧の比較を示している。本手法は蒸気圧を約 50% から 200% の精度で再現しており、金属錯体が ALD に適しているかどうかを判断するのに十分である。



原子層エッチングにおける反応素過程の評価

Surface Reactions in Atomic layer Etching Processing

阪大院工, ○唐橋 一浩, 伊藤 智子, 浜口 智志

Graduate School of Engineering, Osaka Univ. ,

○Kazuhiro Karahashi, Tomoko Ito and Satoshi Hamaguchi

E-mail: karahashi@ppl.eng.osaka-u.ac.jp

半導体デバイスの微細化にともない原子層レベルでの原子層堆積(ALD)に加えて原子層エッチング(ALE)の重要性が増している。ALE では原子層程度の厚さで自己停止する表面反応層の形成および除去過程を繰り返し行うことで原子層レベルでのエッチングを実現している。主に表面反応層として利用しているのはハロゲン化層(塩化物, フッ化物), 酸化層、および有機分子吸着層であり、これらの反応層に対して低エネルギーイオン照射や熱励起もしくは他の反応種の吸着により誘起される化学反応を利用している(図1)。このため、下地材料に対する低損傷、高選択性を実現することが可能となる。しかしながら、ALE を実現している材料は ALD に比べて著しく少なく、ALD とは異なり不純物等の影響で容易にエッチング反応が停止する。したがって、表面層における化学反応を理解することが反応種の探索およびプロセス開発には不可欠である。さらに、異方性エッチングを可能とする指向性励起種の探索も重要な課題となっている。低エネルギー電子・イオン等に誘起される表面反応は運動エネルギーに依存し基板材料に対する損傷を引き起こすため、エネルギー制御した詳細な反応の評価が必要となる。我々は、以前より反応種を独立に制御し表面に照射するビーム実験を用いて反応確率および反応生成物等を直接測定することで表面反応を評価し、その有効性を示してきた(図2)。

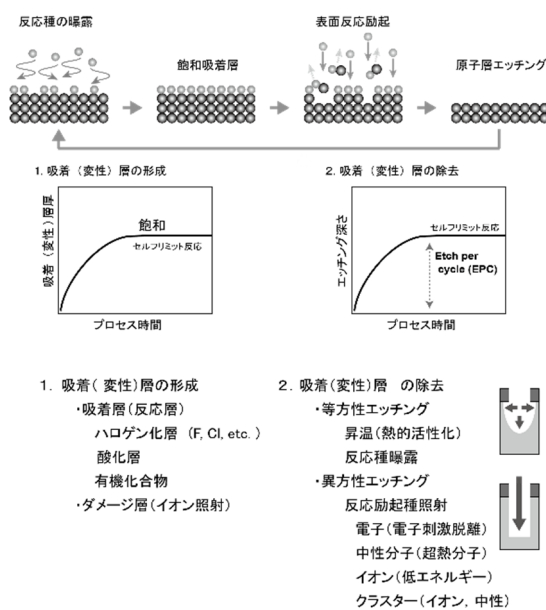


図1 原子層エッチング (ALE) プロセス

現在、量子化学計算等により反応性分子と材料表面に関するデータが蓄積されつつあるが、その精度はまだ十分とは言えない。今後、多様な材料に対するエッチングプロセス開発の容易にするためには、実験的にデータを効率的に取得するシステムを構築することで、系統的に表面反応に関するデータを蓄積することが望まれる。

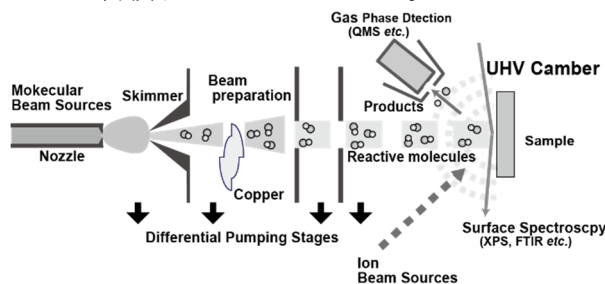


図2 ビーム実験

ヘキサフルオロアセチルアセトンと酸素プラズマの交互サイクルを用いた銅の原子層エッチング

Atomic Layer Etching of Cu Using Alternating Cycles of Hexafluoroacetylacetone and O₂ Plasma

日立ハイテク¹, Colorado School of Mines², °中谷 侑亮¹, Andrew Kaye², 園田 靖¹, 田中 基裕¹, 前田 賢治¹, Sumit Agarwal²

Hitachi High-Tech Corporation¹, Colorado School of Mines², °Yusuke Nakatani¹, Andrew Kaye², Yasushi Sonoda¹, Motohiro Tanaka¹, Kenji Maeda¹, and Sumit Agarwal²

E-mail: yusuke.nakatani.dy@hitachi-hightech.com

原子層エッチング(ALE)は、Cu や Co のような配線金属を含む半導体デバイス製造において重要な技術である。これまでに、ヘキサフルオロアセチルアセトン (hfacH) と O₂ または O₃ を 275 °C でサイクルする Cu の熱 ALE が報告されている。hfacH は Cu を自発的にエッチングすることができず、Cu 表面の過酸化が必要であることも示されている。本発表では、hfacH と O₂/Ar プラズマのサイクルを用いた、150 °Cというさらなる低温での Cu の ALE について報告する。

ALE プロセスは、*in situ* 反射吸収赤外分光法 (RAIRS) を用いてモニターした。ALE に先立ち、300 °Cに保持した Cu ウェハを H₂ プラズマを用いて還元し、表面の自然酸化膜、炭酸塩、および吸着炭化水素を除去した。最初に、還元された Cu 表面および O₂ プラズマによる再酸化後の表面のそれぞれの hfacH との反応性を 150 °Cで試験した。いずれの場合も、赤外スペクトルにおいて、CF₃ (1240cm⁻¹)、C=C、C=O (1645cm⁻¹) 振動に関連する吸収バンドが観測された。還元された Cu 表面では、C=C と C=O のバンドは非常に弱く、hfacH の分解が示唆された。hfacH は Cu を自発的にエッチングしないので、これは hfacH の吸着には酸化された Cu 表面が必要であることを示している。また赤外スペクトルからは、ALE ウィンドウが非常に狭いことも示されており、エッチングレートは 125 °Cおよび 150 °Cでのみ測定できた。125 °Cより低い温度では、hfacH は CuO_x 表面に吸着しているが、エッチング生成物である Cu(hfac)₂ および H₂O の形成には温度が不十分な可能性が高いことが赤外スペクトルより分かった。したがって、続く O₂ プラズマのハーフサイクルでは、単に hfac リガンドを除去し、表面をさらに酸化させるだけであったため、ALE が進行しなかった。150 °Cでは、表面の酸化および Cu(hfac)₂、H₂O として表面から CuO_x を除去するバランスが確立される。125 °Cと 150 °Cでの 1 サイクルあたりのエッチング量は、それぞれ 0.1 Å および 0.7 Å であった。150 °Cより高温では、激しい酸化により Cu 表面粗さが増大していることが原子間力顕微鏡で観測され、エリプソメトリーでは Cu 膜厚を測定できないことが分かった。

リモート酸素プラズマによる SiO₂ 上の単層グラフェンの選択的除去

Selective removal of single-layer graphene on SiO₂ by remote oxygen plasma



名古屋大工¹, 名大低温プラズマ², 胡 留剛¹, 石川 健治², Thi-Thuy-Nga Nguyen², 蕭世男², 堀 勝²

Nagoya Univ.¹, Nagoya Univ. Ctr. Low Temp. Plasma², Liugang Hu¹, K. Ishikawa², Thi-Thuy-Nga Nguyen², S-N. Hsiao², and M. Hori²

E-mail: hu.liugang.k5@s.mail.nagoya-u.ac.jp

はじめに グラフェンベースのトランジスタの主な利点は室温での容易な操作と、低電圧での高感度にある。単層グラフェンにはゼロバンドギャップと高いキャリア移動度があり、電場をかけてオンとオフに切り替えるのが難しい。しかし、二層グラフェン (DLG) のバンドギャップは電場をかけることで 0 から 0.25 eV まで変化する [1]。それで、SLG をチャンネルに使用でき、DLG をソース/ドレインに利用できる。したがって、グラフェン電子デバイスの製造では層の正確な制御、最小限のダメージと SLG の選択的除去が不可欠。この研究は酸素ラジカルの試料表面との反応が、ラマン分光法、原子間力顕微鏡 (AFM)、および X 線光電子分光法 (XPS) によって評価された。

実験 リモート酸素プラズマは、流れる酸素ガスを使用してマイクロ波 (2.45 GHz) キャビティで生成され、流量は 2.5 sccm、圧力は約 5 Pa。反射電力を 1.5 W 未満に抑えた。マイクロ波電力は 50 W で、プラズマを生成し、放電から試料位置までの距離は 290 mm。総照射時間は、0 から 120 分まで制御された。化学気相成長されたグラフェン (EM ジャパン、G-45R-4) が使用された。この準備では、成長直後のグラフェンシートがコーティングされたポリマーに転写され、その後 SiO₂ 膜に転写され、SiO₂/Si 基板上に DLG が形成された。試料サイズは 5×5 mm²。

結果と考察 図 1(a) の AFM 像とラインプロファイルにより、SLG 領域は 120 分の酸素ラジカルの照射によりなくなった。約 0.7 nm の段差の減少が確認された。図 1(b) の SLG 領域の 2D バンドの消失と DLG 領域の 2D バンドの存在により、SLG の選択的除去は酸素ラジカル照射時間の増加により成功した。最後に、XPS などの結果を加えて、グラフェン表面の欠陥形成とラジカルとの反応メカニズムについて議論する。

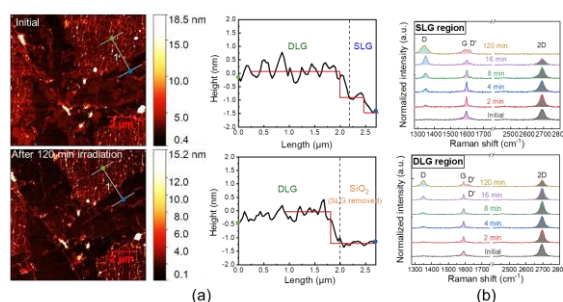


Fig.1 (a) 照射前後同じ位置での AFM 像とラインプロファイル。(b) 照射中の SLG と DLG におけるラマンスペクトル。 [1] Y. Zhang *et al.*, Nature **459**, 820-823 (2009)

成長空間における RF プラズマの評価と β -Ga₂O₃ 薄膜の ALD 成長

Evaluation of RF plasma in chamber and ALD growth of β -Ga₂O₃ thin films

大阪公大工¹ °阿多 翔大¹, 市川 龍斗¹, 内藤 圭吾¹, 吉村 武¹, 藤村 紀文¹

Osaka Metropolitan Univ.¹, °S. Ata¹, R. Ichikawa¹, N. Keigo¹, T. Yoshimura¹, N. Fujimura¹

E-mail : fujim@omu.ac.jp

【はじめに】本研究室では、ALD 成長中に酸素や窒素のプラズマを照射させることで、H₂O を用いた ALD 成長が困難とされている β -Ga₂O₃ の成長を可能にし、さらにアクセプタである窒素をドーピングすることを目的とした ALD 装置の開発を行っている。本装置は、チャンバー全域に放電領域が広がらないように、基板近傍の制限された極めて狭い空間(約 130 cm³)に ALD 原料や酸化源である H₂O の導入が可能である。そのため、研究室に現有の ALD 装置 (GEMStar XT-R™ : 成長チャンバー容積約 11200 cm³) のおよそ 1/86 の空間内で ALD とプラズマ放電が可能である(Fig.1)。今回は、成長空間における窒素および酸素プラズマの発光分析を行い、そのプラズマの基板に対する照射効果に関して検討を行った。

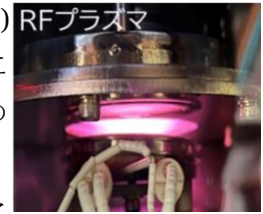


Fig. 1 RF plasma in ALD area.

【実験方法及び結果】チャンバー内圧力を 239 Pa、RF 電力を 20 W の条件で成長空間を少しだけ露出させ、その空間内の発光分析を行った結果を Fig.2 に示す。このスペクトルは、通常の RF 放電によって生じる窒素プラズマで確認される原子状窒素ラジカルの発光とは全く異なり、大気圧窒素プラズマで報告されている分子状窒素活性種に起因するものであると考えられる。分子状窒素活性種 (N₂ 2nd positive system) は室温で Si 窒化が可能な極めて反応性の高い活性種であるため、 β -Ga₂O₃ の表面窒化や ALD 成長 (窒素ドーピング) においても有用であることが期待できる。また、RF 電力を変化させて N₂ 2^{ps} (337nm) の強度をプロットした結果を Fig.3 に示す。RF パワーの増加に従って発光強度は増加している。RF 電力を 10 W、チャンバー内圧力を 150 Pa とした RF プラズマを(100)基板に照射した。この時の Ga₂O₃ 基板表面の AFM 画像を Figure 4 に示す。AFM 画像から得られる RMS は 0.24 nm であった。これは極めて平坦な表面となっており、N₂ 2^{ps} が表面平坦性の向上に寄与していると考えられる。当日は、面方位の異なる基板上へのプラズマ照射効果とともにプラズマ ALD の結果と含めて報告する。

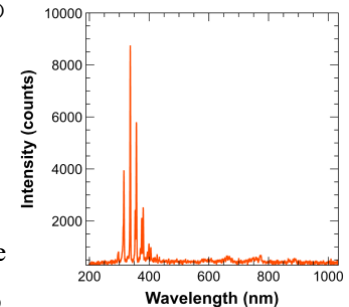


Fig.2 OES of the RF plasma

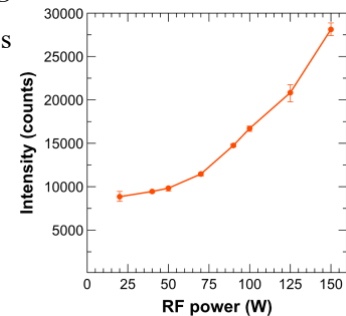


Fig. 3 RF power dependence for the OES intensity of N₂ 2nd ps.

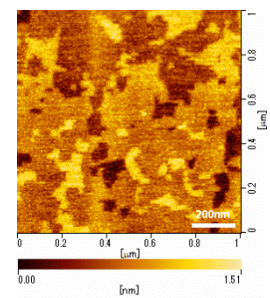


Fig. 4 AFM image of Ga₂O₃ substrates after RF plasma irradiation.

【謝辞】本研究は、総務省「ICT 重点技術の研究開発プロジェクト (JPMI00316)」、JST CREST(JPMJCR20C3)および JSPS 科研費 19H05618 の助成を受けたものである。

【参考文献】

- [1] M. Higashiwaki, et al., Phys. Status Solidi A 211, 21 (2014).
- [2] L. Dong et al., J. Alloys Compd. 712, 379 (2017).
- [3] R. Hayakawa et al., Thin Solid Films, 506-507, 423 (2006).

GaCp*を用いた多結晶 GaN 薄膜の原子層堆積

Atomic layer deposition of polycrystalline GaN thin films using GaCp*

高純度化学研 °水谷 文一, 高橋 伸尚

Kojundo Chem. Lab., °Fumikazu Mizutani, Nobutaka Takahashi

E-mail: mizutani.fumi@kojundo.co.jp

窒化ガリウム (GaN) は、次世代のパワーデバイス向けの材料として注目されている。原子層堆積 (ALD) は、原子レベルの膜厚制御が可能で、無欠陥の薄膜を堆積できる技術であり、様々な GaN 薄膜の ALD が報告されている。しかしながら、広く用いられている Ga プリカーサのトリメチルガリウム (TMG) あるいはトリエチルガリウム (TEG) による ALD の場合、結晶性の GaN 薄膜を得るには、ALD を高温で行うか、ALD 後に高温アニールを行うなどの熱処理が必要であった。また、TMG や TEG を用いる場合は、強い Ga-C 結合を持つため、C 不純物の混入の懸念もある。本報告では、プリカーサとして、TMG や TEG のかわりに C 混入の低減が期待できる GaCp* (ペンタメチルシクロペンタジエニルガリウム ; $\text{GaC}_5(\text{CH}_3)_5$) を用いて、成長温度 200 °C で ALD を行った結果について報告する。

GaN 薄膜の堆積は GaCp*の配位子を脱離させるための NH_3 と H_2 の混合ガスのプラズマと窒化のための N_2 プラズマを用いた ABC 型の ALD 方法で行った。ALD は、自然酸化膜付の 150 mm シリコンウエハ上に、 $\text{GaCp}^* \rightarrow \text{NH}_3/\text{H}_2$ プラズマ $\rightarrow \text{N}_2$ プラズマを 1 サイクルとして、成長温度 200 °C で行った (pAHpN)。なお、プラズマによる自然酸化膜の増膜を抑制するため、同じ GaCp*を用いて、約 0.4 nm の Ga_2O_3 膜を堆積した上に GaN 膜を形成している。

GaCp* : 0.2 s, NH_3/H_2 プラズマ : 15 s, N_2 プラズマ : 90 s で飽和が確認され、成長速度は約 0.043 nm/cycle であった。比較のため、反応剤として N_2 プラズマのみ (pN) および NH_3/H_2 プラズマのみ (pAH) を用いた ALD を行ったところ、成長速度はそれぞれ、約 0.022 nm/cycle および約 0.009 nm/cycle とかなり小さくなっていった。ALD サイクル数と GaN 膜厚の関係を図 1 に示す。pAHpN の ALD では直線性が非常に良いが、pN や pAH の ALD でも直線性はほとんど悪くなっていない。しかしながら、SIMS によって分析したところ、C 不純物の量は、pAHpN > pN であった。

図 2 に pAHpN で 300 サイクルの ALD を行ったサンプルの断面 TEM 像を示す。試料は一旦大気さらされているので表面は酸化されてしまっているが、内部は多結晶であることがわかる。

このように、 $\text{GaCp}^* \rightarrow \text{NH}_3/\text{H}_2$ プラズマ $\rightarrow \text{N}_2$ プラズマを 1 サイクルとする ALD により、成長温度 200 °C の低温でも、アニールなどの高温熱処理をしなくても多結晶の GaN 膜が形成できることがわかった。

本研究の原子層堆積は、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (課題番号 : JPMXP1223AT0273) の支援を受けた。

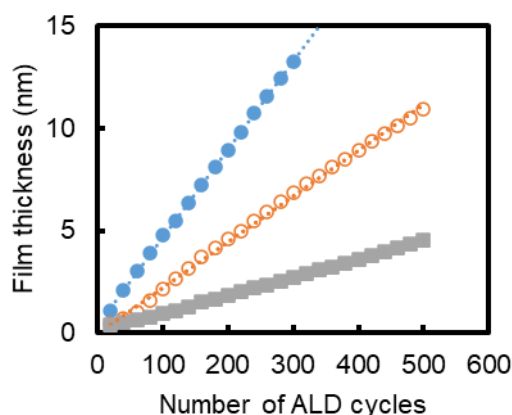


Fig. 1. GaN film thickness as a function of number of ALD cycles.
pAHpN: ●, pN: ○, pAH: ■

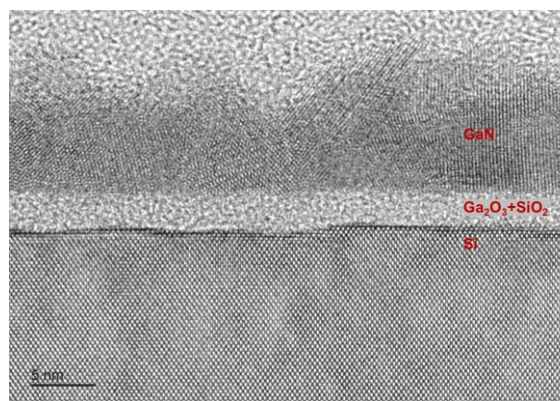


Fig. 2. Cross-sectional TEM image for GaN film grown by 300 cycles of ALD using pAHpN process.

ALD と ALE を併用した高選択性 Co 薄膜形成プロセス

Highly-Selective Co Thin Film Formation Process Utilizing Combined ALD and ALE

東大院工¹ ○山口 潤¹, 佐藤 登¹, 筑根 敦弘¹, 百瀬 健¹, 霜垣 幸浩¹

The Univ. Tokyo¹ ○Jun Yamaguchi¹, Noboru Sato¹, Atsuhiko Tsukune¹, Takeshi Momose¹, Yukihiro Shimogaki¹

E-mail: yamaguchi@dpe.mm.t.u-tokyo.ac.jp

ULSI ロジックデバイスの微細化に伴い, Cu 配線層において抵抗上昇による信号遅延や消費電力の増加, エレクトロマイグレーション(EM)や絶縁膜経時破壊(TDDDB)による信頼性劣化が問題となっている。これらの諸課題に対し, 選択成長プロセスを活用した様々な材料・構造の新規開発が進められている。例えば図 1 に示すような, (1)選択 Co キャップ形成(MoM; Metal on Metal)¹, (2)選択 TaN バリア形成(MoD; Metal on Dielectric)², (3) Fully Aligned Via 形成(DoD; Dielectric on Dielectric)³などが研究開発されている。(1)の Co キャップは Cu 配線/絶縁キャップ界面の密着性を改善し EM 耐性を向上させる。(2)の選択バリアは抵抗率の高い TaN をビア底部に堆積させないことによりビア抵抗を低減させる。(3)の FAV はエッチング選択比の高い絶縁膜を形成しビアホールのみスアライメントによる TDDDB を抑制させる。このように選択成長はデバイス性能向上をもたらす, 最先端デバイスにおける重要技術の一つである。

本発表では上記のうち, (1)の Co キャップの MoM 選択成長について報告する。Co キャップは, 配線間リーク電流が生じないように, 低誘電率層間絶縁膜(low-k)上に形成させることなく Cu 配線上のみに選択的に形成させる必要がある。14 nm ノード以降現在に至るまで, 選択 CVD を用いた Co キャップ形成が主流であるが, 今後のさらなる微細化を見据えたプロセススケーラビリティ確保のために選択性向上は重要である。そこで我々は, 図 2 に示すように, 下地による反応性差異を活用した選択 ALD と, 非成長領域における初期核除去を行う ALE を併用した高選択性 Co キャップ形成プロセスについて検討したので報告する。

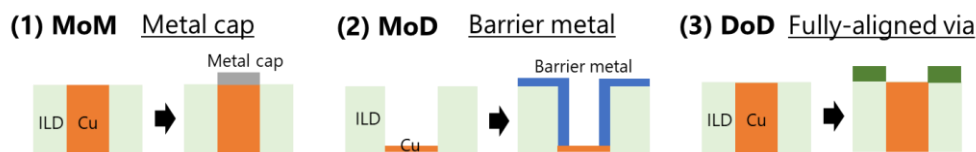


図 1. ULSI 配線層における選択成長技術の応用例

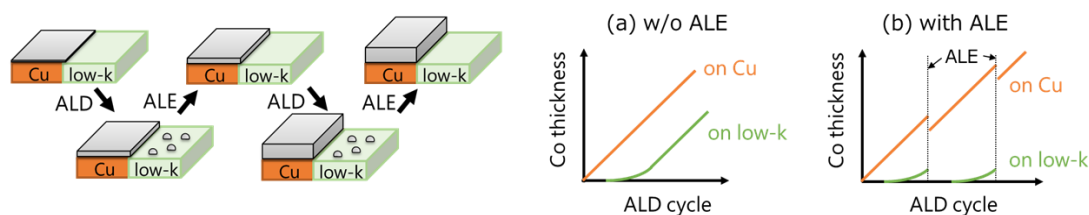


図 2. ALD と ALE を併用した Co 選択成長プロセス

[1] C.-C. Yang et al., *IEEE Electron Device Lett.* **31** (2010) 728.

[2] S. You et al., *2021 IEEE International Interconnect Technology Conference* (2021) S2-5.

[3] H.P. Chen et al., *2021 IEEE International Electron Devices Meeting* (2021) 22-1.

Co-ALD 初期成長過程の反射光分光その場観察

In-situ observation on the initial growth of Co-ALD by optical reflectance monitoring

東大院工 木村俊介, 吉田幸希, [○]玉置直樹, 山口潤, 佐藤登, 筑根敦弘, 百瀬健, 霜垣幸浩

The University of Tokyo, S. Kimura, K. Yoshida, [○]N. Tamaoki, J. Yamaguchi, N. Sato, A. Tsukune,
and Y. Shimogaki

E-mail: tamaoki@dpe.mm.t.u-tokyo.ac.jp

微細化が進む半導体製造プロセスにおいて、原子層レベルの膜厚制御と本質的に合わせずれない自己整合パターンニングを実現する AS-ALD (Area Selective Atomic Layer Deposition) 技術が注目されている。AS-ALD は原料分子の吸着エネルギー差を利用して選択面にのみ製膜を行うが、現実的には、ある有限の遅延時間（インキュベーション時間）を経ると非選択面でも製膜が開始されてしまう。選択面と非選択面でのインキュベーション時間の差を最大化する表面処理やプロセス条件の探索が重要であり、製膜初期過程のその場観察は、この探索を飛躍的に効率化することができる。

今回、CCTBA (Cobalt Carbonyl Tertiary-Butyl Acetylene) 原料を用いて SiO₂ 上に Co 薄膜を形成する ALD の初期過程について、反射光分光その場観察手法で評価した。Co の AS-ALD は Cu 配線の拡散や EM を抑制する Cap 層の形成手法として期待されている。①APM 洗浄 ②EtOH 洗浄 ③HMDS 撥水化処理 の3種類の異なる製膜前処理を施した後に Co-ALD を行い、基板に対して垂直入射させた白色光の波長 650nm での反射率変化を測定した（図1）。ALD 条件は全て同一（基板温度 100℃、CCTBA 供給 2s /N₂ パージ 3s /H₂ 供給 10s /N₂ パージ 3s）とした。製膜開始直後から緩やかに反射率が低下し始め、極小値を経た後に再び反射率が増加する傾向が得られた。反射率低下のタイミングが初期核発生に対応し、初期核が成長して連続膜となるところで極小値をとると考えている。初期核構造を想定した波動光学シミュレーションから、光反射率実測値を製膜量に換算した結果を図2に示した。表面を-OH 終端する APM 処理で初期核発生が促進される一方、疎水化表面ではインキュベーション時間が長くなり、その後の GPC も小さくなることがわかった。反射光分光その場測定により、前処理が製膜初期過程に与える影響を定量化することができた。

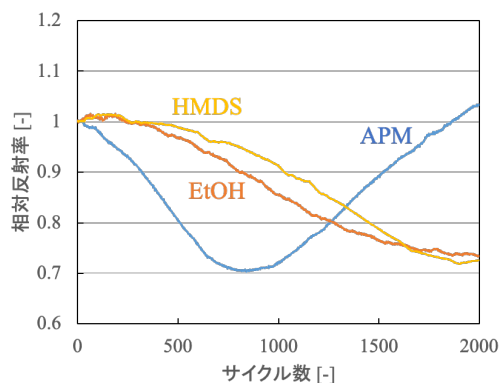


図1 製膜中の光反射率変化（波長 650nm）

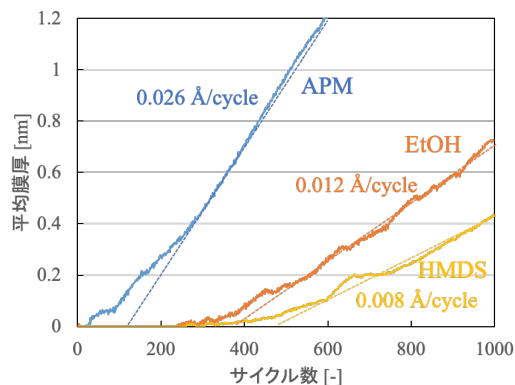


図2 製膜初期の製膜量変化

HfO₂/ZrO₂ 界面が HfO₂/ZrO₂ ナノラミネート薄膜の 強誘電相出現に与える影響の考察

Consideration of the effect of HfO₂/ZrO₂ interfaces on ferroelectric phase formation in HfO₂/ZrO₂ nanolaminate thin films

東大院新領域 物質系専攻 °女屋崇, 櫻川裕大, 高久理名, 喜多浩之

Dept. of Adv. Mater. Sci., The Univ. of Tokyo °T. Onaya, Y. Sakuragawa, R. Takahisa, and K. Kita

E-mail: onaya@edu.k.u-tokyo.ac.jp

【はじめに】強誘電体 Hf_xZr_{1-x}O₂ (HZO) 膜は薄膜化(<10 nm)及び原子層堆積(ALD)法による成膜が可能であることから、3次元集積強誘電体デバイスへの応用が期待されている。この HZO の強誘電相は準安定な直方晶(O)相であり、優れた強誘電性を得るためには HZO 膜の結晶相の制御が重要である[1]。一般に HZO 膜として、ALD 法により HfO₂ と ZrO₂ 膜を交互に成膜した HfO₂/ZrO₂ ナノラミネート膜が用いられている[2]。一方、我々はこれまでに Hf と Zr が共に含まれる Hf/Zr カクテル ALD 原料を用いることで HZO 固溶体膜を形成した[1]。本研究では、これら HZO 膜の形成手法の違いが、強誘電相である O 相の形成に及ぼす効果について議論する。

【実験条件】まず、TiN 基板上へ H₂O を酸化剤とした ALD 法により膜厚 10 nm の HfO₂/ZrO₂ ナノラミネート及び HZO 固溶体膜を形成した。その後、600°C で 1 分間、N₂ 雰囲気中で急速加熱処理した。HfO₂/ZrO₂ ナノラミネート膜は、HfO₂ 及び ZrO₂ の ALD 原料として各々 Hf[N(C₂H₅)CH₃]₄ 及び Zr[N(C₂H₅)CH₃]₄ を用いてこれらを交互に成膜することで形成した。また、HfO₂/ZrO₂ の比を一定にして ALD サイクル数を 1/1 から 60/60 に変えることで、各層の膜厚を 0.08 から 5 nm に調整した。HZO 固溶体膜の成膜には、Hf と Zr が 1:1 の割合で含まれる (Hf/Zr)[N(C₂H₅)CH₃]₄ カクテル原料を用いた。HZO 膜の結晶構造は斜方 X 線回折(GIXRD)により評価した。

【結果及び考察】Fig. 1 に、HfO₂/ZrO₂ ナノラミネート及び HZO 固溶体膜の GIXRD パターンを示す。また Fig. 2 に、HfO₂/ZrO₂ ナノラミネート膜の各層の膜厚と 30.7°付近に位置する O、正方晶(T)及び立方晶(C)相のピーク面積の関係を示す。ここで、O、T 及び C 相は格子定数が近いのでピークの分離が困難である。HfO₂/ZrO₂=1/1 試料は、HZO 固溶体膜と同等の O/T/C ピーク面積を示した。これは、HfO₂ 及び ZrO₂ の成膜レートが 0.08 nm/cycle のため、HfO₂/ZrO₂=1/1 試料は HfO₂ と ZrO₂ が固溶したためであると考えられる。各層の膜厚が各々 0.5 及び 1 nm の HfO₂/ZrO₂=6/6 及び 12/12 試料では、HZO 固溶体膜と比べて O/T/C ピーク面積が増加した。一方、各層の膜厚を更に増加させると O/T/C ピーク面積が減少した。HfO₂/ZrO₂ ナノラミネート膜は熱処理過程で層構造を維持したまま結晶化が進むことが報告されている[2]。ここで、ZrO₂ は HfO₂ よりも結晶化開始温度が低く、O/T/C 相を優先的に形成することから、熱処理過程で ZrO₂ 層内部で核生成が生じ、HfO₂/ZrO₂ ナノラミネート膜全体の結晶化が進んだと考えられる[3]。従って、ZrO₂ が層として形成された HfO₂/ZrO₂=6/6 及び 12/12 試料では、HfO₂/ZrO₂ 界面が多数形成されたことで O/T/C ピーク面積が増大したと結論した。

以上より、HfO₂/ZrO₂ 界面に着目してナノラミネート膜を設計することで、強誘電相を含む O/T/C 相の形成を促進できることが分かった。

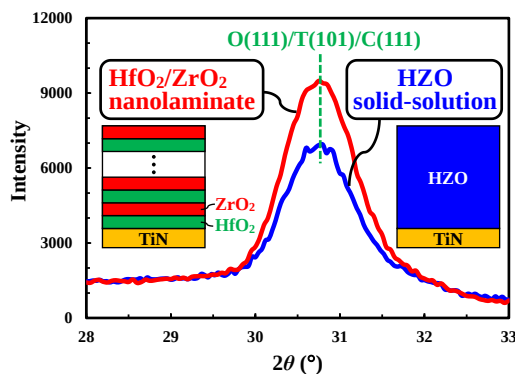


Fig. 1 GIXRD patterns of HfO₂/ZrO₂ nanolaminate and HZO solid-solution films.

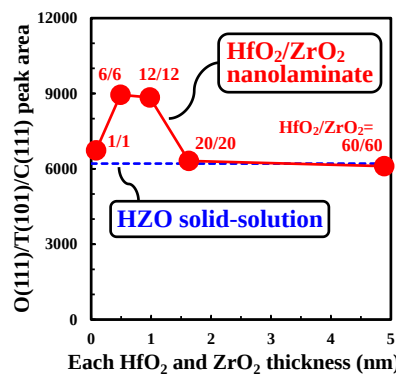


Fig. 2 O(111)/T(101)/C(111) peak area of GIXRD patterns.

【謝辞】本研究の一部は、JSPS 科研費(JP24K17304)及び文科省卓越研究員事業(JPMXS0320220213)によって支援されている。また、本研究の一部は阪大接合研共同研究員制度の助成を受けて行った。

[1] T. Onaya et al., *APL Mater.* **9**, 031111 (2021).

[2] M. H. Park et al., *Appl. Phys. Rev.* **6**, 041403 (2019).

[3] T. Onaya et al., *APL Mater.* **7**, 061107 (2019).

ALD 法で作製した Ga_2O_3 薄膜の成長機構

Growth mechanism of ALD- Ga_2O_3 thin films

阪公大院工 °市川 龍斗, 吉村 武, 藤村 紀文

Osaka Metro. Univ.

°R. Ichikawa, T. Yoshimura, N. Fujimura

E-mail: fujim@omu.ac.jp

【はじめに】酸化ガリウム ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) は、大きなバンドギャップを持つことから、パワーデバイスや紫外線素子等への応用が期待されている。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜の成長には、ミスド CVD、MOCVD、PLD 等の手法があるが、原子レベルの膜厚制御が可能な原子層堆積 (ALD) 法が注目されている [1-3]。ALD 法で Ga_2O_3 薄膜を作製する際、Ga 用プリカーサとして主として TMG が利用されており、酸化源には、 H_2O ではなく酸素プラズマが多く、段差被覆性に優れた H_2O を用いた報告例は少ない。これは、 H_2O が側鎖と反応してもメチル基が除去されずに不動態化を引き起こすからと考えられている [4]。本研究室では基板近傍の極めて狭い空間内で製膜することができる ALD 装置を開発した。この装置において、酸化源に H_2O を用いて HfO_2 薄膜を作製し、 H_2O の供給量を制御することで、プリカーサのパルス時間を短くした ALD 成長が可能であることを報告した [5]。今回は、 H_2O による側鎖の不動態化を抑え酸化を促進するために、製膜温度、酸化源の供給時間や圧力そして排気時間・速度を制御して Ga_2O_3 薄膜を作製することで、 Ga_2O_3 薄膜の成長機構について検討を行った。

【実験方法および結果】(100) Si 基板上に Ga_2O_3 薄膜を熱 ALD 法で作製した。Ga 用プリカーサには TMG、酸化源には H_2O を用いた。作製した試料は酸素雰囲気、 800°C で結晶化アニールを行った。様々な成長実験を行ったがここでは H_2O 供給時間依存性に関して報告する。 H_2O 供給のパルス幅を変化させて作製した Ga_2O_3 薄膜の結晶構造について GIXRD 測定を用いて評価した結果を Fig.1 に示す。 H_2O パルス時間が 16 ms 以上の時に Ga_2O_3 薄膜が成長し、パルス時間の増加に伴い結晶性が向上している。CVD 法において、TMG と H_2O を用いて製膜する際に H_2O のモル比が高いとき Ga_2O_3 薄膜が優先的に形成することが報告されている [6]。講演では、製膜圧力や排気時のガスの供給量や排気速度を変化させて製膜した結果も併せて報告し、ALD 法における成長が困難だといわれている Ga_2O_3 薄膜の H_2O を用いた成長機構について議論する。

【謝辞】本研究は、総務省「ICT 重点技術の研究開発プロジェクト (JPMI00316)」の助成を受けたものである。

【参考文献】

[1] D. Shinohara, et al., Appl. Phys. Lett., 47, 7311 (2008). [2] G. A. Battiston, et al., Thin Solid Films, 279, 115 (1996). [3] M. Orita et al., Appl. Phys. Lett., 77, 4166 (2000). [4] D. J. Comstock et al., Chem. Mater., 24, 4011-4018 (2012). [5] 市川ら, 第 70 回春季応用物理学会, 17p-PA06-11. [6] C. Zhang et al., 38, Mater. Today Commun., 108054 (2024).

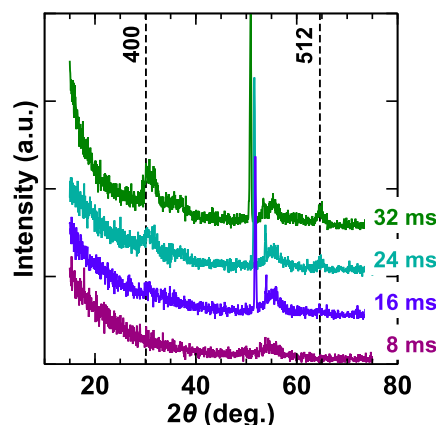


Fig.1 GIXRD patterns of Ga_2O_3 thin films deposited at various H_2O pulse time

β -Ga₂O₃ 上の HfO₂ 系強誘電体薄膜の ALD 成長

ALD growth of HfO₂-based ferroelectric thin films on β -Ga₂O₃

大阪公立大院工 °古川 勝裕, 市川 龍斗, 阿多 翔大, 吉村 武, 藤村 紀文

Osaka Metro. Univ., °K. Furukawa, R. Ichikawa, S. Ata, T. Yoshimura, N. Fujimura

E-mail: fujim@omu.ac.jp

【はじめに】 Ga₂O₃ は、4.7–4.9 eV の大きなバンドギャップを有し、8 MV/cm もの高い絶縁破壊電界、優れたバリガの性能指数を示すことから、次世代パワー半導体として注目されている [1]。また、Hf 系強誘電体は、3 nm 程度の極薄膜で強誘電性を示すことから[2]、高集積強誘電体ゲートトランジスタ(FeFET)への応用が期待されている。HfO₂ は準安定相である Orthorhombic (O) 相のみが強誘電性を示すため、Y や Si などの不純物ドーピング、酸素欠陥の形成、キャップアニールといった手法によって O 相の安定化が行われている [3–5]。本研究室ではこれまで、微小空間で熱 ALD 法を行うことによって、少量の原料供給による ALD mode での製膜および Si 基板上への Non-doped HfO₂ の O 相形成に成功している[6]。今回は、同様の微小空間 ALD 装置を用いて Si 上および Ga₂O₃ 上に HfO₂ 極薄膜を作製した結果を報告する。

【実験方法および結果】 HfO₂ 薄膜を、Si および、(100), (001), (-201) β -Ga₂O₃ 基板上に、基板温度 345°C の熱 ALD 法で作製した。Hf 用原料には TEMA₂Hf、酸化源には H₂O を用いた。成長後、N₂ 雰囲気中で 800 °C の結晶化アニールを行った。結晶性は GIXRD 測定によって調べた。Si 上に作製した HfO₂ の膜厚および O 相のピーク強度には面内分布が存在した。これは微小空間の基板直上で原料の導入と排気を行ったことで酸素欠損の生じやすい箇所が存在するためであると考えられる。作製した試料の同一箇所で GIXRD 測定を行った結果を Fig. 1 に示す。Si 上では明瞭な O/T 相が確認できるものの Ga₂O₃ 上では、HfO₂ の結晶相が確認できない。Ga₂O₃ 基板上の試料に 600–800 °C 窒素中でアニールを施した場合の GIXRD 測定結果を Fig. 2 に示す。(-201)基板のみわずかに O 相の形成がみられる。当日は Si 上と Ga₂O₃ 上への HfO₂ 成長プロセスの層に関して詳細に報告する。

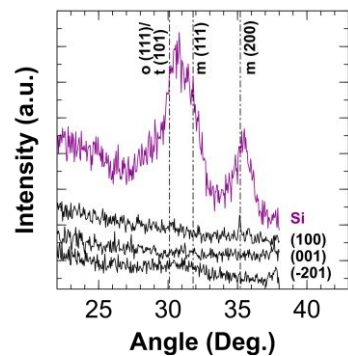


Fig. 1 GIXRD patterns of HfO₂ on (100), (001), (-201) Ga₂O₃, and Si substrate.

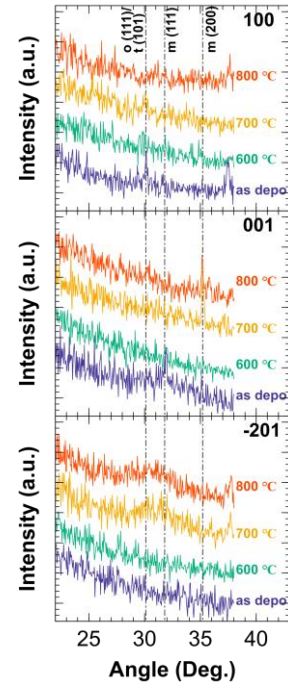


Fig. 2 GIXRD patterns of HfO₂ on (100), (001), (-201) Ga₂O₃, substrate as a function of Annealing temperatures.

【謝辞】 本研究は、総務省「ICT 重点技術の研究開発プロジェクト (JPMI00316)」、JST CREST(JPMJCR20C3)および JSPS 科研費 19H05618 の助成を受けたものである。

【参考文献】 [1] M. Higashiwaki et al., 表面科学, **35**, 102 (2014). [2] M. E. McBriarty et al., *Phys. Status Solidi B* **257**, 1900285 (2020). [3] L. Xu, et al., *J. Appl. Phys.* **122**, 124104 (2017). [4] Y. Zhou, et al., *Comput. Mater. Sci.* **167**, 143-150 (2019). [5] K. Takada, et al., *Adv. Electron. Mater.* **7**, 2100151 (2021). [6] 市川ら, 第 71 回春季応用物理学会, 25p-1BJ-3.