

原子層堆積法で作製した金属酸化物薄膜の電子デバイスへの展開

Electronic device applications of metal oxide thin films

by atomic layer deposition method

○生田目 俊秀^{1, 2} (1. 物質・材料研究機構、2. JST-CREST)

○Toshihide. Nabatame^{1, 2},

1. NIMS WPI-MANA, 2. JST-CREST

E-mail: NABATAME.Toshihide@nims.go.jp

大規模集積回路の基本トランジスタである CMOS の微細化の技術は既に 10 nm 以下に達しており、組み込まれる Dynamic random access memory (DRAM)、抵抗変化型メモリ(ReRAM)及びフラッシュメモリ(Flash)も 3 次元構造の高集積化が進んでいる。これらの骨格となる金属酸化物薄膜は、3 次元構造へ、低温度で、しかもナノオーダーで制御したコンフォーマルな薄膜が要求されている。原子層堆積法(ALD)は、低真空で、室温～300 °C の低温度範囲で、原料ガスと酸化ガスを交互供給 (1 サイクル) で、基板表面での反応律速を用いた特徴ある成膜方法であり、成長速度も 0.05～0.2 nm/cycle と原子レベルで制御できる。最近では、ALD 法は、有機デバイス、グラフェン及び MoS₂ 等の 2 次元シートデバイス及び Li イオン電池等の幅広い分野で活用されている。

本講演では、ALD 法で作製した金属酸化物薄膜を用いた DRAM、ReRAM 及びチャージトラップ型 Flash の特性について、ALD 成膜条件が金属酸化物薄膜の電気特性 (固定電荷等) へ及ぼす影響及び TMA による TiO₂ 膜への酸素欠損(V_o)生成を含めて紹介する。

Al(CH₃)₃ (TMA)原料ガスと H₂O 酸化ガスを用いた ALD 法及びプラズマ酸素ガスを用いた PE-ALD 法で作製した Al₂O₃膜の電気特性を Pt/Al₂O₃/Si の MOS キャパシタの C-V 特性より調べた。いずれの as-grown-Al₂O₃膜も XPS C1s 分析より、膜中に TMA 原料由来の残留炭素は認められなかった。しかし、C-V 特性より、ALD 及び PE-ALD 法で作製した as-grown-Al₂O₃膜は、各々負及び正の固定電荷があり、酸化ガスの違いによる影響が認められた。

DRAM は TiN 電極及び ZrO₂/Al₂O₃/ZrO₂(ZAZ)金属酸化物の絶縁膜からなる MIM 構造が主に研究開発されている[1]。厳しい要求スペックの中で、低リーク電流(≤1.6×10⁻⁷ A/cm²@0.6V)を満足する ZAZ の ZrO₂ 及び Al₂O₃ 層の最少膜厚は、各々 3.8 及び 0.4 nm であることが分かった[2]。

TiO₂/Al₂O₃ 構造を用いた ReRAM において、TiO₂ 膜の V_o の生成及び移動に伴う抵抗変化でスイッチング特性が得られている[3]。ここで、TMA 原料による TiO₂ 膜中への V_o 生成の効果に着目して、TMA 原料のみをパルス供給した場合の TiO₂ 膜の抵抗変化及び XPS による Al 2p 強度の変化を調べた。TMA 供給により、TiO₂ 膜は絶縁体から導体へ変化すると共に、成膜温度(25～300 °C) 及び TMA 供給サイクル(10～50cycle)に関係なく一定の Al 2p 強度が得られ、Al₂O₃ 膜厚に換算すると約 0.3 nm(1 monolayer)であった。これは、TMA が TiO₂ の酸素と反応して TiO₂ 膜中に V_o 生成すると共に、その酸化反応は 1 monolayer 形成した段階で止まる自己制御型であることが分かった。本研究の一部は、CREST, JST によってサポートされている。 [1] D. Vanderbilt et al., *Thin Solid Films*, 486, 125 (2005), [2] 女屋他、2016 年春季応物で発表予定, [3] L. Alekseeva et al., to be submitted.