リモート O_2 プラズマ支援 MOCVD による Hf 酸化物ナノドットの高密度・一括形成

High Density Formation of Hf-oxide Nanodots on Ultrathin SiO_2 by remote O_2 plasma enhanced MOCVD

名大院工 °長谷川 遼介，牧原 克典，大田 晃生，池田 弥央，宮崎 誠一
Nagoya Univ. °Ryosuke Hasegawa, Katsunori Makihara, Akio Ohta, Mitsuhisa Ikeda and Seiichi Miyazaki
E-mail: makihara@nuee.nagoya-u.ac.jp

序＞Hf 酸化物は、高い誘電率を有することから MISFET のゲート絶縁膜として実用化されているが、近年、Si や Y 等の不純物添加や製膜プロセス制御により、強誘電性を発現することが報告されている。また、Hf 酸化物は、ナノメートルサイズにしても強誘電性を示すことが明らかになっている[1]。本研究では、基板表面へのリモート酸素プラズマ照射下において、$Hf[N(CH_3)_2]_4$ 錯体を用いた有機金属気相成長法(MOCVD)の堆積初期過程を制御することで、極薄 Si 熱酸化膜上に Hf 酸化物ナノドットの高密度・一括形成を試みた。

実験＞p-Si(100)基板上に 1000°C、2%O_2 雰囲気中で膜厚~2nm の SiO_2 膜を形成し、希釈 HF 処理を施した後、100ϕの石英管に 1 ターンコイル状アンテナを配置したリモート型 ICP を用いてプラズマ支援 MOCVD を行った(Fig. 1)。アンテナ-基板間距離、圧力、VHF 電力は、それぞれ 15cm、600Pa、15W で一定とし、有機錯体としては $Hf[N(CH_3)_2]_4$ 錯体を用い、酸素および $Hf[N(CH_3)_2]_4$ 錯体の流量は、それぞれ 100sccm、30sccm、基板温度は 250°C とした。

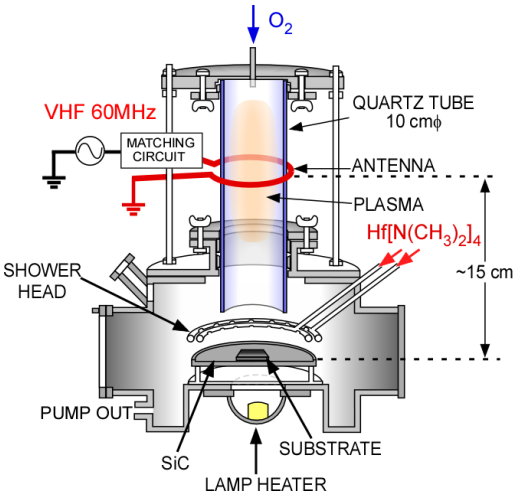

Fig. 1 Schematic view of the remote O_2 plasma enhanced MOCVD system.

結果及び考察＞熱酸化膜の表面形状像から、表面が平坦(RMS : ~0.18 nm)であることが確認できるが、10 分間 CVD を行った後には、Hf 酸化物ナノドットの形成（面密度 : ~2.0×10^{11} cm^{-2}、平均ドット高さ : ~ 0.7 nm）が認められた(Inset in Fig. 2)。また、CVD 時間の増加に伴いドット面密度は変化しないものの、平均ドット高さは増大する(Fig. 2)。尚、XPS 分析の結果、Hf 酸化物に顕著な残留炭素は検出されないことも確認している。一方、プラズマを生成せず MOCVD を行った場合、平坦な Hf 酸化膜が形成される。Fig.2 の結果は、気相反応の促進によるドット形成ではなく、酸素ラジカルにより分解した Hf プリカーサーが表面マイグレーション・凝集することでナノドットが自己組織化的に形成していることを示している。

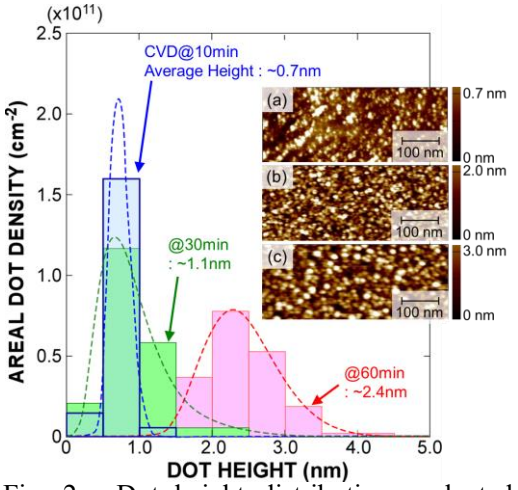

Fig. 2 Dot height distribution evaluated from AFM topographic images taken after remote O_2 plasma enhanced MOCVD for 10 (a), 30 (b), and 60 min (c). Topographic images are shown in the insets.

結論＞$Hf[N(CH_3)_2]_4$ 錯体を用いた MOCVD において、反応表面に酸素ラジカルを供給し Hf 堆積初期過程を精密制御することで、Si 熱酸化膜上に Hf 酸化物ナノドットが高密度・一括形成できた。

文献＞[1] S. L. Weeks et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 13440 (2017).

謝辞＞本研究の一部は、科研費若手研究(A)の支援を受けて行われた。