

6-1 Si表面における ZrO_2 薄膜の低温気相成長

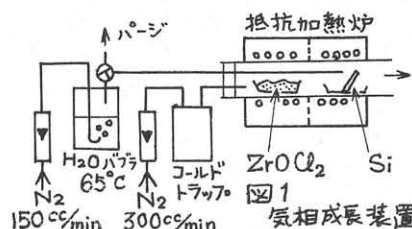
東大工 鳳 紘一郎 菅野卓雄

1. はじめに

大規模集積回路(LSI)における多層配線の絶縁や, GaAsのような高温で劣化しやすい半導体の表面保護のために, $500^{\circ}C$ 以下の低温で半導体表面に絶縁層を形成する技術が要求されている。われわれはSi表面に ZrO_2 を付着させることを試み, 安定な絶縁膜が $400^{\circ}C$ 以下でも得られることがわかったので, その結果を報告する。

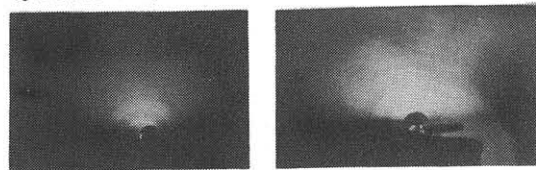
2. 試料の作成

装置の概略を図1に示す。塩化ジルコニル($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)の加水分解反応を利用してSi表面に ZrO_2 を成長させるものである。原料 $ZrOCl_2$ はキャリア・ガス(乾燥窒素)中に昇華して運ばれ, H_2O はバアラー中の温水を蒸った窒素によって供給される。原料温度 $500^{\circ}C$ で反応が起こり, Si基板温度が $200^{\circ}C$ 以上なら膜の付着が見られる。基板と膜の密着性が高いのは, 反応雰囲気中の H_2O が10モル%の場合である。

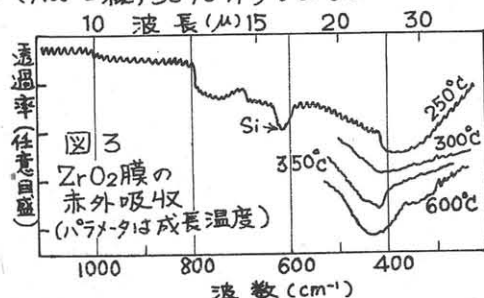


3. 膜の構造

上記の条件で成長させた膜の反射型電子線回折像の例を図2に示す。成長温度 $200^{\circ}C$ のものが無定形であるのは, いずれも ZrO_2 (単斜晶系)の多結晶パターンを示し, 成長温度が高いほど結晶性が良い。また成長後により高温で N_2 中の熱処理を行なうと, 結晶性は良くなる。図3の赤外吸収スペクトルを見ると, 25μ 付近のピークが, 成長温度の高いほど短波長側へシフトしている。 $350^{\circ}C$ 以上で作った膜はフッ酸, 硝酸にも不溶であるが, $250^{\circ}C$ の膜は緩衝エタ液(NH_4F 20g, 46% HF 20cc, H_2O 3800cc)に $20^{\circ}C$ で $1\mu/min$ の速さで溶ける。以上の結果から, 成長温度が高いほど膜の構造が緻密になっていると考えられる。成長温度 $250^{\circ}C$ の膜は比誘電率が6.3(1MHz), 屈折率が2.5($Na-D$ 線, $5890\text{\AA}$)である。



(a) 成長温度 $250^{\circ}C$ (b) 成長温度 $600^{\circ}C$
図2. ZrO_2 膜の電子線回折像



4. MIS構造の電気的性質

これらの ZrO_2 膜の表面にAl電極を蒸着し, MISダイオードを作成して電気的性質を検討した。電流・電圧特性は図4に示す通りで, 高電界では $\log I \propto V^{1/2}$ の関係にあり, Poole-Frenkel型の伝導を示す。図5(a)は容量・電圧特

性で、フラット・バンド電圧 V_{FB} がきわめて小さく、これから算出される Si 表面電荷 N_{FB} は $10^{10} cm^{-2}$ のオーダーになる。 $C-V$ 曲線を理論値と比較して求めた ZrO_2/Si 界面の界面準位の分布は図5(b)の通りで、禁制帯中央から伝導帯に近付くにつれ増大しており、 SiO_2/Si 界面における測定結果⁽¹⁾と一致した傾向を示す。バイアス電圧を大きくおけると $C-V$ 特性に履歴が現われる(図6)。その向きは膜の分極によるものとは逆で、 Si_3N_4/Si 界面などに見られる、膜中のトラップと Si との電荷のやりとりで説明される向き⁽²⁾である。BT処理による $C-V$ 曲線の移動も分極によるものとは逆で(図7)、 Na^+ イオン等の移動が見られないことも同時にわかる。 Si 表面に $1000\text{\AA}$ 程度の SiO_2 膜をつけた上に ZrO_2 を成長させると履歴は消滅するが、 V_{FB} 、 N_{FB} は SiO_2 中の正電荷のために増大する(図8)。 ZrO_2 を成長後に O_2 中で熱処理 ($350^\circ C$, 1時間) すると履歴は消滅することから見て、履歴の原因となる膜中のトラップは、 ZrO_2 中に O が不足するために生じるものと思われる。

5. 考察と結論

ZrO_2 の加水分解によって、最低 $200 \sim 350^\circ C$ で Si 表面に ZrO_2 を成長させることができる。この ZrO_2/Si 構造は V_{FB} 、 N_{FB} が小さく、 Na^+ イオンに対して安定である。エッチングが可能なのは成長温度 $250^\circ C$ 以下の膜であるが、これらの膜は電氣的に不安定であることが多い。しかしこれを $350^\circ C$ で熱処理すれば、 $350^\circ C$ で成長させた膜と同じくらい安定なものにすることができる。

おわりに、実験に御協力くださった沼津高専野島敬一郎助教授、赤外測定に御尽力を賜った本学工学部付属総合試験所山宮技官、同応化系赤外線共通研究室福田氏にお礼申し上げる。

[文献]

- (1) P.V. Gray & D.M. Brown;
Appl. Phys. Lett., 8, 31 (1966)
- (2) B.E. Deal, P.J. Fleming
& P.L. Castro;
J. Electrochem. Soc., 115, 300 (1968)

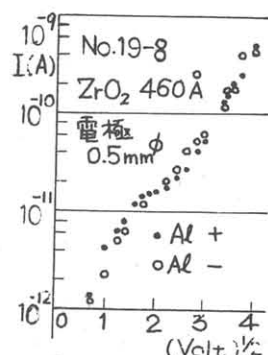


図4 MISダイオードのI-V特性

