

氏 名	やまむかみきお雄 山 向 幹 雄
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2156 号
学位授与の日付	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科電子物性工学専攻
学位論文題目	A study on reaction mechanisms in chemical vapor deposition of (Ba, Sr) TiO ₃ films for Gbit-scale DRAM capacitors (ギガビットスケール DRAM キャパシタ用 (Ba, Sr)TiO ₃ 薄膜の化学気相成長における成膜反応機構に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 橘 邦 英 教授 鈴木 実 教授 斧 高一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ギガビットスケール DRAM キャパシタ用 (Ba, Sr)TiO₃(BST) 薄膜の化学気相成長 (CVD) における成膜機構に関して、実験及びシミュレーションをもとに検討を進めた結果を纏めたもので、9 章からなっている。

第 1 章は序論であり、本研究の位置付けとして DRAM 開発の現況を紹介すると共に、ギガビットスケール DRAM のキャパシタ容量絶縁材料に BST 薄膜を適用する必要性について述べている。更に、BST 薄膜を CVD 法により作成する際、その成膜機構を明確にすることの重要性について概説し、本論文の背景と目的を明確にしている。

第 2 章では、本研究に用いた CVD 原料と成膜装置について述べている。原料には β -ジケトン化合物の Ba(DPM)₂, Sr(DPM)₂, Ti(*i*-PrO)₂(DPM)₂ を有機溶媒 THF (TetraHydroFuran) に溶解したものを使用している。また、成膜には枚葉型の熱 CVD 装置を使用し、反応室の温度調整機構の厳密化を図ることにより、8 インチウエハ上で面内膜厚・組成の均一な BST 膜の安定成膜を可能にしている。

第 3 章では、原料分子の熱分解機構を四重極質量分析 (QMS) 法により解析した結果について述べている。QMS の実験データから、Ba, Sr, Ti 各原料の熱分解反応、及びその反応速度定数を定量的に見積もることを可能にしている。また、Ti 原料と Ba, Sr 原料を共存させた場合、Ba, Sr 原料の熱分解反応が抑制されることを見出している。

第 4 章では、Ba, Sr, Ti 各原料の段差被覆性について調べている。アスペクト比 1.7 のトレンチ基板上に BaO, SrO, TiO₂, BST 膜をそれぞれ成膜したところ、25, 30, 80, 75% の段差被覆率が得られた。このことより、Ti 原料と Ba, Sr 原料が共存する BST 成膜では、原料単独の場合と比べて Ba, Sr の付着速度は低下し、段差被覆率の向上が得られることを見出している。

第 5 章では成膜条件 (基板温度, 酸素供給量) が付着速度に及ぼす影響を成膜実験により検討している。作成した BST 膜を蛍光 X 線分析 (XRF) 法により測定し、Ba, Sr, Ti の付着速度を定量化している。その結果、各付着速度は反応律速域において基板温度, 酸素供給量の増加に伴い、単調に増加することを明らかにしている。

第 6 章では、前章までの実験結果を説明する 2 つの成膜モデル (共重合モデル: 気相での成膜前駆体の共重合反応を考慮, 表面反射モデル: 膜表面に吸着した成膜前駆体による吸着阻害効果を考慮) を構築してシミュレーションを行っている。その結果、表面反射モデルによるシミュレーションと実験との対応がより良好であることから、膜表面に吸着した Ti 成膜前駆体による Ba, Sr 成膜前駆体の吸着阻害効果が BST 膜の段差被覆性に大きく影響していることを明らかにしている。

第 7 章では、基板温度, 酸素供給量が成膜機構に及ぼす効果を考慮し、表面反射モデルの拡張を図っている。すなわち、気相・膜表面で熱分解・酸化された成膜前駆体が膜表面において吸着サイトを形成し、次に飛来した成膜前駆体はそのサイトに吸着するというラングミュア型のモデルを構築している。ここで、1) 膜表面の吸着サイト密度は基板温度, 酸素供給量に依存する、2) Ti 成膜前駆体により形成された吸着サイト上では Ba, Sr 成膜前駆体の付着係数が低下する、という仮定を取り入れている。このモデルを基にシミュレーションを行い、付着速度と成膜前駆体の付着係数を計算したところ、実

験値と定性的・定量的に一致する結果を得ている。

第8章では、前章までの成膜反応機構の検討を基に、Ru電極上でのCVD-BSTプロセス技術の改善を実施している。具体的には、1)原料供給量の変調、2)BST成膜前の窒素フロー化、3)Ruの事前熱処理工程の追加などの方法を検討し、Ru/BST(20nm)/Ru構造のキャパシタを作成している。その結果、酸化膜換算膜厚0.45nm、リーク電流密度 $1 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ の電気特性を得ることに成功している。更に、 $0.35 \mu\text{m}$ スケール相当の立体構造のRu電極を作成し、CVD-BST成膜を適用して、良好なキャパシタ特性が得られることを実証している。

第9章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ギガビットスケールDRAMのキャパシタ用高誘電率材料としての(Ba,Sr)TiO₃(BST)薄膜を形成する上で有望な手法である溶液気化方式の有機金属化学気相堆積(MOCVD)法について、成膜における反応機構を実験的な解析ならびに気相・表面反応のモデル化とシミュレーションにより検討したものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 有機金属原料Ba(DPM)₂, Sr(DPM)₂, Ti(*i*-PrO)₂(DPM)₂の熱分解機構を質量分析法によって調べるとともに、トレンチ基板上への膜形成の実験とシミュレーションの比較によって、各原料からの成膜前駆体の実効的な付着確率を求めた。
2. 上の結果を説明するために、気相での成膜前駆体の共重合反応を考慮したモデルと基板表面に吸着した成膜前駆体による吸着阻害効果を考慮した2つのモデルを構築してシミュレーションを行ない、後者の表面反射モデルがより実験結果を説明でき、基板表面に吸着したTi前駆体によるBa, Sr前駆体の吸着阻害効果がBST膜の形成や段差被覆性に大きく影響していることを明らかにした。
3. 基板温度や酸素供給量等の条件が成膜機構に及ぼす効果を考慮して表面反射モデルの拡張を図った。具体的には、気相や表面で熱分解し、酸化された成膜前駆体が膜表面において吸着サイトを形成して、次に飛来した成膜前駆体はそのサイトに吸着するという反応モデルを構築し、数値シミュレーションによって成膜前駆体の付着係数や成膜速度の実験値とより定量的に一致する結果を得た。
4. これらの成膜機構の検討結果を基に、実際のDRAMに用いられるRu電極上でのCVD-BST成膜プロセス技術の改善の方法として、原料流量の変調、成膜前の窒素ガスでのパージ、Ruに対する事前熱処理工程の追加などの方法を導入してRu/BST(20nm)/Ru構造のキャパシタを作成し、Si酸化膜換算膜厚0.45nm、リーク電流密度 $1 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ の電気特性を得ることに成功した。更に、立体構造のRu電極($0.35 \mu\text{m}$ スケール相当)に本プロセスを適用し、良好なキャパシタ特性が得られることを実証した。

以上、要するに本論文は、次世代のギガビットスケールDRAMの実用化に不可欠な高誘電体材料であるBST薄膜をMOCVD法によって作製するために、その成膜における反応機構を実験およびモデル化によって解析し、その知見に基づいてプロセス制御の具体的な指針を示したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年2月4日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。