

氏名	もも せ しゅん 百 瀬 俊
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2157 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	Spectroscopic Study on Metalorganic Chemical Vapor Deposition Mechanisms of Barium Strontium Titanate Films (チタン酸バリウムストロンチウム薄膜の有機金属化学気相堆積過程に関する 分光学的研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 橘 邦 英 教授 鈴木 実 教授 川崎 昌博

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、次世代 DRAM の高誘電率キャパシタ材料として有望視されている (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> (BST) 薄膜の有機金属化学気相堆積 (Metalorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) 過程における反応過程を、分光学的手法によって解析したもので、6 章から成っている。

第 1 章は序論であり、DRAM における高誘電体薄膜の必要性など、本研究を行うにあたっての社会的背景を述べている。さらに本研究の位置付けとして、BST キャパシタ開発の現状を紹介すると共に、これまでの他の研究に対して本研究の独創的な点を述べている。また、 $\beta$ -ジケトン化合物 (Ba(DPM)<sub>2</sub>, Sr(DPM)<sub>2</sub>, Ti(*t*-BuO)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>) を CVD 原料に用いた MOCVD での成膜方法、並びにその場観測法としての分光学的診断技法について概説している。

第 2 章では、フーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) を用いて、気相中での原料分子の熱分解反応を調べ、各原料分子の熱分解スキームを比較している。また、その結果と堆積した BST 膜の組成との相関から、膜の堆積過程における原料分子の熱分解の影響を調べている。それによって、Ba(DPM)<sub>2</sub>, Sr(DPM)<sub>2</sub> は BST 成膜温度において気相中で完全に熱分解しており、原料分子が熱分解したものが成膜プリカーサになること、一方 Ti(*t*-BuO)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub> 分子では成膜温度においても気相中での熱分解はあまり進んでおらず、BST 膜堆積に対する気相中での熱分解の影響はそれほど大きくないことを明らかにしている。

第 3 章では、新しいモニタリング手法として微小放電発光分光法 (Microdischarge Optical Emission Spectroscopy,  $\mu$ D-OES) を開発し、BST の MOCVD プロセスのその場診断に適用している。この  $\mu$ D-OES を用いることによって、基板温度とガス温度の関係や、原料供給の空間的な均一性を調べている。また、原料分子が膜形成に至るまでの反応過程において最も重要と考えられる金属原子と配位子間の配位結合のふるまいについて、Sr, Ba 原料と Ti 原料における違いを明らかにしている。さらに、原料分子と酸化剤 (ガス) との気相反応や、異種金属原料分子間の相互作用の及ぼす影響について調べている。

第 4 章では、FT-IR を用いて原料分子の MOCVD プロセス中での酸化反応のその場診断を行っている。酸化剤としては O<sub>2</sub> と N<sub>2</sub>O ガスを用いている。その結果、気相中において O<sub>2</sub> の方が N<sub>2</sub>O よりも酸化力が強いことを明らかにしている。また、酸化剤を加えたとき赤外吸収ピークの中で特定のピークのみが変化することから、酸化剤は原料分子全体に作用するのではなく、電子密度の小さな部分の解離により強い影響力を持つことを明らかにしている。さらに O<sub>2</sub> および N<sub>2</sub>O 雰囲気中で BST 膜を堆積させ、作製した膜の組成と気相反応の診断結果とを比較し、それらの酸化作用の違いについて調べている。その結果、酸化剤としては O<sub>2</sub> の方が N<sub>2</sub>O より堆積膜中の金属元素の組成を制御しやすく、その上、リーク電流の原因となる炭素の混入を抑制でき、BST キャパシタの作製に適していることを明らかにしている。

第 5 章では、これまでの分光診断の結果に基づき、気相中における成膜プリカーサの生成スキームについて考察している。そこでは、Sr 原料は気相で熱分解しやすく、分解生成物はさらに酸化剤によって酸化されるため、Sr の成膜プリカーサ中

の O 原子は主に酸化剤由来であること、一方 Ti 原料に対しては、酸化剤の添加は熱分解を促進する以外にあまり大きな効果を持たず、Ti の成膜プリカーサ中の O 原子は主に Ti 原料分子由来であると推論している。また、これを裏付けるために、酸素の同位体である  $^{18}\text{O}_2$  をトレーサとして用いた成膜実験を行い、膜中の酸素や金属元素の組成分析によって、上述の生成メカニズムとよく一致する結果を得ている。

第 6 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、次世代 DRAM 用キャパシタ材料として有望な高誘電率の  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  (BST) 薄膜の作製過程に関して、有機金属化学気相堆積 (MOCVD) プロセスにおける原料分子の反応過程についての分光学的診断と薄膜の組成分析に基づいて堆積機構を解析したもので、得られた主な成果は以下の通りである。

1. MOCVD における原料供給の方法として、有機金属錯体  $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ ,  $\text{Ti}(t\text{-BuO})_2(\text{DPM})_2$  をテトラヒドロフランに溶解させた液体原料を反応室直前で気化させる溶液気化法を採用し、それらの原料分子が反応室に輸送された後の気相や表面での反応によって分解する過程を調べるために、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) をその場観測に用いるとともに、微小放電発光分光法 ( $\mu\text{D-OES}$ ) という新しい手法を独自に開発して適用した。

2. それらの方法によって、Ba や Sr 原料は気相で熱分解されやすく、その分解が金属-酸素間の結合部位で起こりやすいのに比べ、Ti 原料では Ti-O 間の結合が切断されにくいことを見出した。また、それぞれの原料分子に対する  $\text{O}_2$  及び  $\text{N}_2\text{O}$  ガスの酸化反応の違いを調べ、膜組成の制御には酸化作用の大きい  $\text{O}_2$  の方が適していることを見出した。

3. さらに、堆積膜中の酸素原子の由来を調べるために、酸素の同位体  $^{18}\text{O}_2$  を用いた実験を行い、蛍光 X 線分析法による堆積膜の組成との比較から、Ba や Sr 原子は気相中で酸化剤の酸素と反応しているのに比べて、Ti は原料中の酸素をより多く膜中に取り込んでいることを明らかにした。これらの結果をもとに、化学量論的な膜組成や良好な電気的特性を得るためのプロセス最適化の条件を解析した。

以上、要するに本論文は、次世代の DRAM に用いられる高誘電体材料の BST 薄膜の MOCVD プロセスにおいて、原料分子の熱分解や酸化過程を分光学的手法によって診断し、その結果に基づいて膜形成における反応機構を解析したものであり、学術上、實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られる。また、平成 14 年 2 月 22 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、合格と認められた。