

論文内容要旨 (和文)

氏名 磯 辺 千 春



論文題目 : Investigation on dielectric Ta₂O₅ and ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films, and fundamental aspect of chemical vapor deposition

(誘電体 Ta₂O₅ 薄膜と強誘電体 SrBi₂Ta₂O₉ 薄膜の研究, ならびに, 化学的気相成長法の基礎過程の研究)

半導体メモリデバイスへの応用を目的として, 高誘電率材料 Ta₂O₅ ならびに強誘電体材料 SrBi₂Ta₂O₉ の薄膜作製技術, 薄膜物性, 薄膜電気的特性について成された研究結果をまとめた。さらに, これら誘電体材料の薄膜作製法として取り上げた有機金属化学的気相成長法 (MOCVD 法) について, 制御性が高く良質の薄膜を実現するための基礎情報を得ること目的として, MOCVD 法の基礎的側面, 特に, 薄膜成長時の気-個界面での分子の挙動と反応素過程の解明を目的とした表面化学手法による MOCVD 法のメカニズム研究の成果をまとめた。



代表的半導体メモリである Dynamic Random Access Memory (DRAM) の高密度化に伴うキャパシタ膜への薄膜化要求を背景として, 高誘電率材料 Ta₂O₅ をキャパシタ膜に適用することを目指した。約 10 nm の均一かつ均質な Ta₂O₅ 薄膜を作製する技術を減圧 MOCVD 法により実現した。Si 基板上に作製した薄膜キャパシタでは, 従来用いられてきた SiO₂ の 5 倍強に当たる誘電率 22 が得られた。このとき, Ta₂O₅/Si 界面に存在する 1 nm 程度の自然酸化膜の存在がオージェ電子分光法と断面 TEM 観察により明らかとなり, バルク誘電率 26 に対して誘電率が若干低下する原因であることが明らかとなった。また, 従来 Ta₂O₅ 薄膜のメモリキャパシタへの応用上問題視されてきたリーク電流について, その由来を酸素欠陥によるものと予測し, これを解消するための手段としてオゾンアニールを開発導入した。その結果, リーク電流を大幅に低減し, メモリ応用が可能なレベルにまで絶縁性を高めることに成功した。

強誘電体 SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) を強誘電体型不揮発性メモリ “FeRAM” へ適用するために, 高容量メモリ実現の上でキーとなる MOCVD 法による薄膜作製技術を開発した。蒸気圧の低い有機金属材料をガス化するための手法として溶液気化法を採用し, また, 原料の蒸発効率を高めるために, 新しい有機金属材料を導入した。特に, Sr と Ta を一分子中に 1 : 2 の割合で含むバイメタルアルコキシドの採用と, その Bi アルコキシドとの組み合わせは, 従来困難であった所望の薄膜組成を再現性良く制御する手法の確立を容易にした。次に, MOCVD 法で得られたアモルファス状 SBT 薄膜を 700 度にてビスマス層状構造強誘電体に結晶化する方法を確立した。この過程で, 優れた強誘電特性を与える SBT の組成範囲と結晶性を明らかにし, メモリ応用に適用可能な強誘電体特性を有する SBT 薄膜を得るためのプロセスウィンドウを確立した。さらに,

従来実現の難しかった 100nm 以下の領域で、その強誘電体特性を大きく劣化することなく良質な極薄膜 (~40 nm) を実現した。この極薄膜では抗電圧 0.8 V が得られ、1 V 程度の低電圧駆動の可能性を示した。この薄膜化に伴う誘電率と分極量の減少を静的誘電特性から解析し、強誘電体/電極界面における界面層の寄与が大きくなることを明らかとした。最後に、この MOCVD-SBT 薄膜によりプレーナー型とスタック型メモリ構造のデバイスを試作し、上記 SBT 薄膜を用いてメガビットクラスの FeRAM の実現が可能であることを示した。

上記のような誘電体材料の CVD 技術の研究を背景に、半導体プロセス技術における微細化と薄膜化に伴い CVD においてアトミックレベルでの制御が必要となりつつあることを踏まえて、CVD の基礎過程を表面化学的手法による解析研究をおこなった結果をまとめた。ここでは、CVD における反応過程をモデル化することの試みとして、Si 表面上での Si_2H_6 と Ge_2H_6 分子による Si と Ge の薄膜成長を取り上げた。熱的な吸着、脱離、反応の表面過程のほか、UV 光照射下での表面反応の様子を高真空条件下にて昇温脱離法とオージェ電子分光法を用いて解析した。Si 表面を終端している H 原子と原料分子に含まれる H 原子を区別するために、D 原子で表面を終端した $\text{Si}(100)(2\times 1)\text{:D}$ を用いたモデルスタディは、表面反応により生じる反応生成物の同定、および、反応メカニズムの見極めを容易にした。その結果、熱反応においては、原料分子の熱分解によるモノラジカル種 (SiH_3 , GeH_3) が、また、光照射下では、光分解により生じるジラジカル種 (SiH_2 , GeH_2) がそれぞれ反応系を支配していることが明らかとなった。これら気-固界面での原料分子の振る舞い、表面反応を支配する反応活性種、表面反応メカニズムから得られる知見は、薄膜成長におけるアトミックレベルの制御を実現する上で、原料分子や反応系の設計に指針を与え、さらには、他材料系への CVD 法の展開する上で基礎情報となることが期待される。

論文内容要旨 (英文)

氏名 磯 辺 千 春  

Title: Investigation on dielectric Ta₂O₅ and ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films, and fundamental aspect of chemical vapor deposition

Thin films of high permittivity Ta₂O₅ and ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) have been investigated aiming at applications for semiconductor memory devices. A low pressure CVD technique is established to form highly uniform 10 nm-thick Ta₂O₅ thin films. The large leakage current which has been considered as a serious problem of CVD-grown Ta₂O₅ films is remarkably reduced by a newly developed O₃ annealing. A probable mechanism for the O₃ annealing effect is attributed to the reduction of oxygen vacancies in the Ta₂O₅ film by reactive atomic oxygen. The O₃ annealing process performed at low temperature and under normal pressure is found to be a simple but very effective method for the fabrication of Ta₂O₅ films with a low leakage current.

For the ferroelectric nonvolatile memory (FeRAM) applications, the MOCVD of SBT was established by introducing a newly developed liquid delivery technique and novel metalorganic precursors. The combination of Sr-Ta bimetal alkoxide and Bi alkoxide significantly improves the vaporization processes, and enables to control the desired composition ratio in highly reproducible manner. Sub-100 nm ultra thin films of SBT were successfully formed without deteriorating their electrical performance, which will contribute to the further scaling down in FeRAMs. The two types of practical device structure, a planar and a stacked cell, are fabricated with the SBT ferroelectrics, showing their potential for high density memory applications.

In an effort to explore fundamental aspects of CVD processing, the model studies were conducted using surface scientific methods with the group IV materials. In addition to the thermal adsorption and desorption studies, photo-induced surface reactions brought about by photolysis of adsorbed disilane or digermane on the Si surface were investigated under ultrahigh vacuum conditions using Auger electron spectroscopy and temperature programmed desorption. Model mechanistic studies of disilane and digermane with Si surface reveal the reactive intermediates that govern the gas-solid interactions and surface reactions during thin film growth. Understanding the reaction mechanisms underlying CVD greatly contributes to design new reactors, new precursors, and new materials.

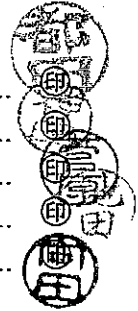
学位論文の審査及び学力確認の結果の要旨

平成 17 年 2 月 17 日

理工学研究科長 殿

論文博士論文審査委員会

主査 教授 都田昌之
副査 教授 神田良照
副査 教授 菅原陸郎
副査 教授 池田 進
副査 教授 向田昌志



学位論文の審査及び学力確認の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

氏名 磯辺千春

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

**Investigation of dielectric Ta₂O₅ and ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films, and
fundamental aspect of chemical vapor deposition**

(誘電体 Ta₂O₅ 薄膜と強誘電体 SrBi₂Ta₂O₉ 薄膜に関する研究。ならびに、化学的気相成長法の基礎過程の研究)

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 17 年 2 月 10 日

場所 ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー 3F 秦ホール

4. 審査年月日

論文審査 平成 17 年 1 月 27 日 ~ 平成 17 年 2 月 15 日

学力確認 平成 17 年 2 月 8 日 ~ 平成 17 年 2 月 10 日

5. 学位論文の審査及び学力確認の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合格

(2) 学力確認 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200 字程度)

別紙のとおり

7. 学力確認の結果の要旨

別紙のとおり

氏名	磯辺千春
学位論文の審査結果の要旨	
<p>本論文は、次世代に向け、誘電体材料の半導体メモリデバイスへの応用を目的として高誘電率材料 Ta_2O_5 ならびに強誘電体材料 $SrBi_2Ta_2O_9$ の薄膜作成技術、薄膜物性、薄膜電気特性などについて成果をまとめた。</p> <p>第1章は緒論であり、既往の研究を概説しながら研究の背景を示すとともに、本研究の位置づけと研究の目的を明確にしたものである。</p> <p>第2章では、高誘電体 Ta_2O_5 薄膜と DRAM への応用について論述されている。集積度の増加に伴いキャパシタ面積縮小への要請に対して膜厚が数ナノメートルにまで薄膜化されつつある現在、誘電率の高い材料の導入が試みられている。本研究では、Ta_2O_5 薄膜を取り上げ、CVD 法による薄膜形成技術、作製した薄膜の各種物性、電気的特性を評価し、DRAM 素子への適用可能性を探った。その結果、10 nm の極薄膜においても十分な絶縁耐圧を有し、均一かつ均質な Ta_2O_5 薄膜が得られた。Ta_2O_5 薄膜の最大の懸念事項は、リーク電流の高いことであった。これを解決する手段としてオゾンを用いたアニール方法が極めて有効であることを見出し、そのアニール手法を確立した。また、電流-電圧特性の解析から、オゾンアニールされた Ta_2O_5 薄膜の高誘電特性が Frenkel-Poole 型の機構に支配されていることが示された。この成果の一部は、学術雑誌 “<i>Appl. Phys. Lett.</i>” に掲載されている。</p> <p>第3章では、強誘電体 SBT ($SrBi_2Ta_2O_9$) 薄膜と不揮発性メモリへの応用について論述している。強誘電体 SBT について、高集積化に必須である MOCVD 法による薄膜形成技術を確立し、さらに、メモリ応用に必要な諸特性を満たすために SBT 薄膜の物理的性質、電気的特性を詳細に検討し最適化を行った。薄膜中の Sr, Bi, Ta の元素組成比が結晶性、電気的特性に大きく影響することを突き止め、その精密な組成制御が極めて重要であることを明らかにした。また、高精度の組成制御と再現性の向上のため、新種の有機金属材料 $Sr[Ta(OC_2H_5)_6]_2$ を考案・導入し、薄膜の組成制御と再現性を大きく改善できることを示した。得られた素子の分極量は $15\sim 20\ \mu C/cm^2$、書き換え耐性 10^{12} 回以上の優れた強誘電性を有する SBT 薄膜を得るに至った。さらに、強誘電体/電極の界面層の影響を考察した。電極材料に依存して界面層の影響が異なり、電極材料 Pt と Ir の比較で、後者の場合により誘電分散の大きな界面層が形成されることが分かり、電極材料選定上の重要な指針を与えた。最後に、SBT 薄膜を用い 2 種のメモリ素子（プレーナー型とスタック型）を試作し、本技術が将来の高密度 FeRAM 素子実現の上で重要な技術であることを示した。成果の一部は学術雑誌 “<i>Adv. Mater. Opt. Electron.</i>” に掲載されている。</p> <p>第4章では、表面化学と CVD の基礎的側面、特に、薄膜成長時の気-固界面での分子挙動と反応素過程の解明を目的とした表面化学手法による MOCVD 法のメカニズム研究の成果を示した。CVD 法の基盤となる表面での分子の挙動や反応機構を解明するため、表面化学的手法を用いて Si 基板上での Si_2H_6 と Ge_2H_6 分子の挙動をモデルとして採用し気-固界面現象を明らかにした。活性なダングリングボンドを有する Si 表面に対して Si_2H_6 分子は基板表面の活性な Si-H に対して熱的分解を経て化学吸着するが、全てのダングリングボンドがこの反応で消費された段階で吸着反応は完了し、それ以降は物理的な吸着となる。本章で試みた表面化学的なアプローチは、より複雑化、微細化、高精度化する CVD 技術を実現していく上でその基礎過程としての表面反応メカニズムの解析が重要な知見を与えることを示した。この成果の一部は、学術雑誌 “<i>Surface Sciences</i>” に連続して掲載されている。</p> <p>第5章は結論であり、本論文で得られた学術的知見を整理し、その工学的意義を総括した。</p> <p>以上要するに、本論文は半導体メモリデバイスへの応用を目的として高誘電率材料 Ta_2O_5 ならびに強誘電体材料 $SrBi_2Ta_2O_9$ の薄膜作成技術、薄膜物性、薄膜電気特性などについて実験および理論の両面から検討を加えたもので、学術的にも、また、工業的にも価値ある多くの成果が得られている。さらに、本論文の成果は国際学会（7回）、国内学会（4回）において発表され、学術雑誌へは4編（英文）が掲載されており、また、海外特許7編、国内特許も40編あり、その成果公表についても十分満足できるものである。以上を総合的に判断し、審査員一同は本学の規定に従い本論文が、博士論文として十分なものと認め、合格と判定した。</p>	
学力確認の結果の要旨	
<p>本学の規定に従い公聴会を行い、本論文およびそれに関連する分野の議論を通じ、申請者の学識、研究能力および研究計画能力などに関する試験を行った。論文発表に関する質疑応答の様子から、本申請者の学問に取り組む真摯な姿勢、優れた研究計画や研究能力、物理・化学的現象に対する洞察力や解析力そして総合力もあり、本学位申請者は博士号取得に当たり、十分な学力を有しているものと審査委員一同により認められた。これにより博士（工学）の学位授与に関する最終試験に合格であると判定した。</p>	