

Catalytic-CVD による Si 上アルミナ生成における TMA/O₂ 分解の質量分析

富田寿行¹・荻田陽一郎²

¹ 大学院工学研究科電気電子工学専攻

² 電気電子工学科

Mass spectrometry of TMA/O₂ dissociation in alumina preparation on silicon with catalytic chemical vapor deposition

Toshiyuki TOMITA¹⁾, Yoh-Ichiro OGITA²⁾

Abstract

We have investigated a dissociation of tri-methyl aluminum ((CH₃)₃Al, TMA) mixed with molecular oxygen (O₂) dissociated by a tungsten hot wire in a catalytic chemical vapor deposition (Cat-CVD) method to deposit alumina thin films on a silicon crystal. The analysis was performed by a QMS(Quadrupole mass spectrometer). The dissociation of O₂ was caused at about 900°C for only O₂ gas atmosphere and TMA at about 500°C. Dissociation of O₂ mixed with TMA was caused at about 500°C lower than 900°C. The temperature coincided with the temperature of 500°C to abruptly grow Al₂O₃ on a Si crystal.

Keywords: High-k MOS, High-k gate, High-k insulator, Cat-CVD, Alumina, Al₂O₃, Quadrupole mass spectrometer, Mass spectrum, TMA dissociation

1. まえがき

急速な ULSI の高集積化にともない、MOSFET のゲート絶縁膜の薄膜化が進み、現在のゲート膜である SiO₂ 膜は使用の限界に達する。したがって、それに代わる高誘電率 (high-k) 膜の開発とその積極的な ULSI への導入が不可欠な状況となっている。¹⁾ high-k 膜として Si₃N₄、Al₂O₃、ZrO₂、HfO₂、TiO₂、Ta₂O₅ やシリケートなど、非常に多くの材料が世界的に検討されているが、それぞれに解決すべき課題が多い。この中でもアルミナ (Al₂O₃) は、他の材料に比べてやや誘電率が劣るが、高誘電率²⁾、高温耐久性³⁾、高エネルギーギャップ^{4~5)}などの特長を有している点からゲート膜として適している。

作製方法としては、熱 CVD 法⁶⁾、MOCVD (Metallorganic-CVD) 法⁷⁾、PECVD (Plasma enhanced-CVD) 法⁸⁾、ALCVD (Atomic Layer CVD) 法^{9~12)}などがある。熱 CVD 法、MOCVD 法は、高温成膜であり、PECVD 法は、基板表面へのダメー

ジの問題がある。ALCVD 法は、優れた方法であるが、成膜時間と装置が高価格であるという問題がある。一方、新しい CVD 法である Cat-CVD (Catalytic-CVD) 法は、低温で成膜できる、プラズマによるダメージがない¹³⁾、成長速度が速い、原料ガスの利用効率が高い¹⁴⁾、大面積への応用ができる¹⁵⁾、装置が安価であるなどの特長を持つ。Cat-CVD 法とは、加熱した金属線などに原料ガスを吹き付け触媒分解し、分解種を基板上に堆積する方法である^{16~18)}。本研究室では、Cat-CVD (Catalytic-CVD) 法で TMA ((CH₃)₃Al) と O₂ を用い、アルミナ MIS ゲートの作製に初めて成功した^{19~21)}。しかしながら、TMA ((CH₃)₃Al) と O₂ から、どのような過程でアルミナが生成されているか分かっていない。そこで我々は、原料種の N₂ バブリングした TMA ((CH₃)₃Al) と O₂ ガスから、タングステン触媒体により、どのような分解過程でアルミナが生成されているか明らかにすることを目的として、質量分析により、その生成過程を検討した。²²⁾

2. 実験

実験に使用した Cat-CVD 装置の概観図を図 1 に示す。原料ガスを供給するシャワーヘッドはチャンバー内上部に置き、基板ホルダーはチャンバー内下部に置いた。触媒体はシャワーヘッドと基板ホルダーの間に置き、触媒と基板との距離 (Sub-cat distance) は、0-100mm の間で変化できる。ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプは、下側面にし、原料ガスは、基板に向かって流れるように置いた。成膜前のチャンバーの真空度は 10^{-5} Pa のオーダーであった。原料ガスである TMA の蒸気圧を一定にするため約 16°C 一定にし、シャワーヘッドから触媒体へ供給した。また O_2 を基板付近に供給した。触媒体は、シャワーヘッドと同面積の $26 \times 80 \text{ mm}^2$ にジグザグに配線した。触媒体として、直径 0.2mm の高融点金属であるタングステン線を使用した。触媒体の温度は、石英窓を通して、放射温度計で測定した。また、触媒体により分解された原料ガスの分解過程を知るために、触媒体フィラメント付近の側面に四重極質量分析計 (Balzers 製ガスプロセスモニター RPM200) を置き測定した。分解実験は、触媒体温度を室温 (25°C) から 1200°C に変化させ、 O_2 分解、TMA 分解、TMA/ O_2 混合時の分解について、それぞれ、表 1 の条件で行い、 O_2 分解実験時はチャンバー内圧力を 1Pa で、TMA 分解、TMA/ O_2 混合分解実験においては、圧力 100Pa で行った。

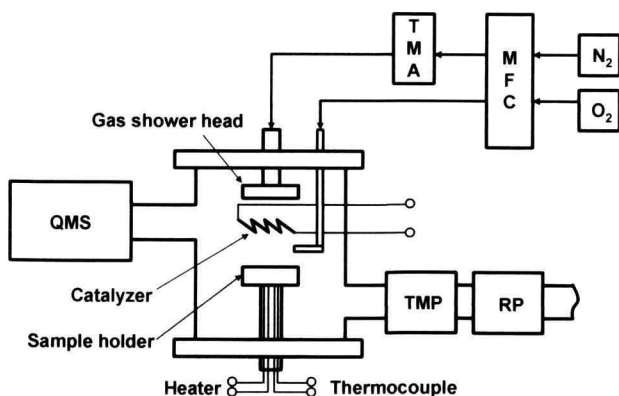


Fig. 1 Schematic illustration of Cat-CVD apparatus and mass spectrometer.

Table 1 Process parameters in this experiment.

触媒体温度(T_{cat})	$25\text{--}1200^{\circ}\text{C}$
基板ホルダー温度(T_{sh})	室温
圧力(P_{g})	1, 100 Pa
TMA 温度	16°C 一定
TMA 流量($\text{FR}(\text{TMA})$)	1 sccm
O_2 流量($\text{FR}(\text{O}_2)$)	1.5 sccm

3. 結果と検討

3.1 O_2 分解実験について

O_2 1.5sccm で、触媒体温度 25°C ~ 1200°C に変化させ、1Pa 一定としたときの、四重極質量分析計による O_2 , O についての測定結果を図 2 に示す。同図から O_2 , O ともに、減少していることがわかる。しかし、この減少分には、触媒体温度を変化させ、1Pa 一定とし、体積 (チャンバー体積) 一定であることから、分子数の減少分も含まれると考えられる。また、質量分析計内の、イオン化過程におけるフラグメントイオンと触媒体により分解されたイオンが共に質量分離部に流れる。このことから、 O_2 に対する O の存在度を示したものを、図 3 に示す。同図からわかるように、 900°C 付近から存在度が急激に崩れていることが分かる。したがって、 O_2 はタングステン触媒体により、 900°C 付近から急激に分解が始まることが分かった。

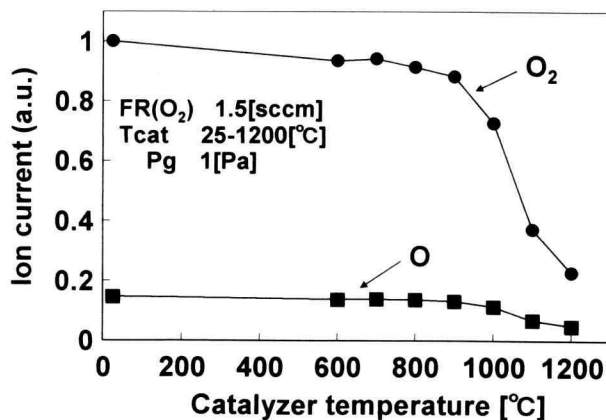


Fig. 2 Ion current for O_2 and O measured by mass spectrometer as a function of catalyzer temperature.

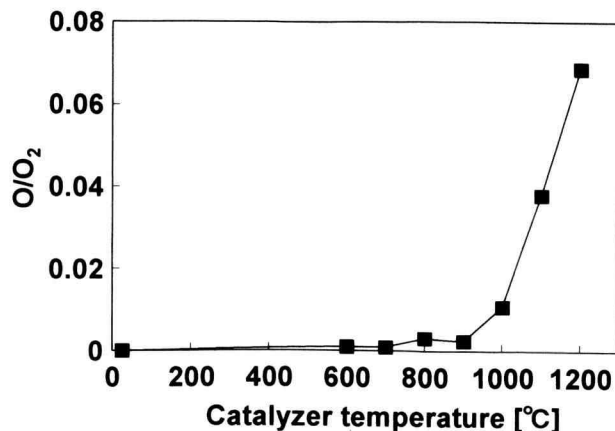


Fig. 3 O/ O_2 ratio vs. catalyzer temperature.

3.2 TMA 分解実験について

TMA 1.0sccm で、触媒体温度 25℃～1200℃に変化させ、100Pa 一定にした時の、四重極質量分析計による測定を行なった。図 4 に 25℃(点線)と 1200℃(実線)のマススペクトルを示す。マスナンバー 31 番付近より右側が減少傾向、左側では、増加傾向であることが分かる。このことから、右側で TMA 分解について、左側では TMA 分解により生成されたものを示していることが分かる。図 4 より、TMA ((CH₃)₃Al) のみの分解であることから、H₂⁺と CH₃⁺を指標とし、イオン強度を触媒体温度に対してプロットしたものを図 5 に示す。同図において、500℃付近から、CH₃⁺、H₂⁺ともにイオン強度の上昇がみられる。これらから、タングステン触媒体により、TMA((CH₃)₃Al)は 500℃付近から急激に分解していることが分かった。また、800℃から CH₃⁺が減少、H₂は上昇していることから、CH₃ が分解し H₂ が生成されたことが分かる。そして、1000℃から 1200℃にかけて CH₃ が減少し、H₂ が増加している。これより、CH₃ の生成すなわち、TMA の分解が、CH₃ の分解に比べ、増加したことが分かる。

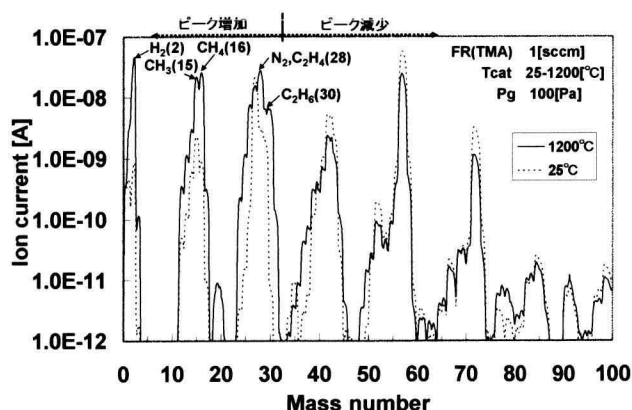


Fig. 4 Mass spectra of TMA dissociated for catalyst temperature of 25°C and 1200°C.

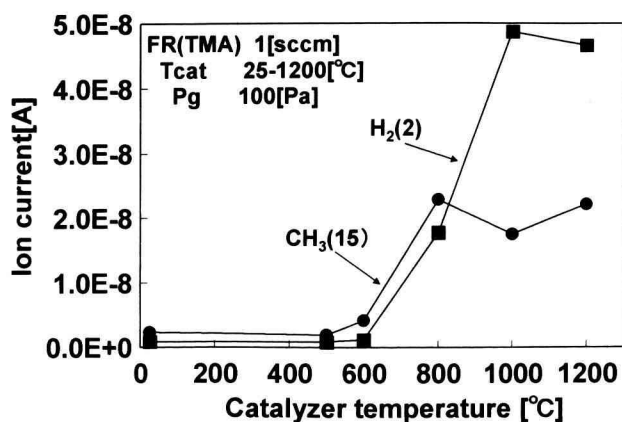


Fig. 5 H₂⁺ and CH₃⁺ intensity for TMA dissociation as a function of catalyst temperature.

3.3 TMA/O₂ 混合分解実験について

TMA 1.0sccm, O₂ 1.5sccm で、触媒体温度 25℃～1200℃に変化させ、100Pa 一定にした時の、四重極質量分析計による測定を行なった。図 6 に 25℃(点線)と 1200℃(実線)時のマススペクトルを示す。TMA/O₂ 混合において、マスナンバー 33 番付近を境に右側では減少傾向、左側では増加傾向であることが分かる。このことより、右側で分解、左側で分解種による生成を示していることが分かった。

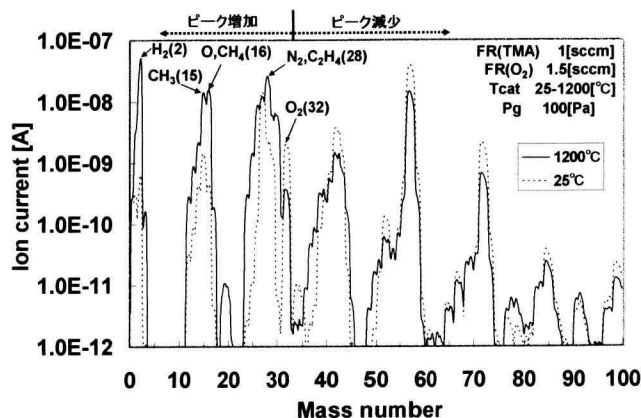


Fig. 6 Mass spectra of TMA/O₂ dissociated for catalyst temperature of 25°C and 1200°C.

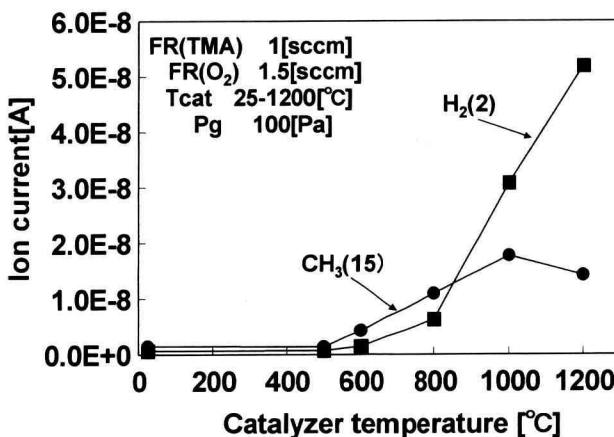


Fig. 7 H₂⁺ and CH₃⁺ intensity dissociated for TMA mixed with O₂ as a function of catalyst temperature.

図 6 のスペクトルには、一つの試料化合物に対する分子量関連イオンのピーク群だけでなく、分子量関連イオンがイオン化室中で分解反応(フラグメンテーション)を起こし、生成したフラグメントイオンのピークも出現する。また、天然同位体存在度が主同位体からなる主イオンのピークと、それ以外の同位体からなる複数の同位体イオンのピークからなる。このことから、O₂ 導入に関与するピークとして、マスナンバー

8(O^{++}), 16(O^{+}), 32(O_2^{+}), 34(16O18O $^{+}$)のピークが現れ、他に複数の同位体イオンピークが現れる。よって、TMA ($(CH_3)_3Al$) 分解時に生成されと考えられる CH_4 のフラグメントイオンが、マスナンバー16に CH_4^{+} として O_2 のフラグメントイオン O^{+} のピークに重なる。図 6 から、他のフラグメントイオンとの重なりが無く、また、TMA ($(CH_3)_3Al$) の分解を明らかに示すものとして、 H_2^{+} と CH_3^{+} があげられる。この二つを指標とし、イオン強度を触媒体温度に対してプロットしたものを図 7 に示す。同図において、500°C付近から、 CH_3^{+} , H_2^{+} ともにイオン強度の上昇がみられる。このことから、 O_2 導入時においても、タングステン触媒体により、TMA($(CH_3)_3Al$)は、500°C付近から急激に分解することが分かった。また、800°C付近から H_2 が急激に増加し、1000°Cから CH_3 が減少し H_2 が増加している。これについては、800°Cから CH_3 が分解し、1000°Cから TMA の分解が CH_3 の分解を下回っていることが考えられる。

3.4 TMA の O_2 分解への影響について

TMA/ O_2 混合分解実験における TMA の O_2 分解への影響を知るために、 O_2 のみ分解時の O_2^{+} を●、TMA/ O_2 混合時の O_2 の分解時の O_2^{+} を■とし、イオン強度を触媒体温度に対して、それぞれ、プロットし比較したものを図 8 に示す。この O_2 のみ分解時の O_2^{+} と TMA/ O_2 混合分解時の O_2^{+} の差分が、TMA の O_2 分解に対する影響関係を示す。このことより、差分を示したものを図 9 に示す。図 9 において、500°Cから 600°C付近で O_2 差の急激な増加がみられる。この増加と、TMA/ O_2 分解時の TMA 分解温度 500°Cと一致している。このことより、TMA 分解種である Al, C, H のいずれかと O_2 が結合したことが考えられる。

次に、Al, C, H のうち O_2 が、何と結合したかを考察する。図 10 は TMA/ O_2 混合分解実験における質量分析スペクトル(図 6)からC, Hを含む O 関連のマスを手触媒体温度 500°C、600°Cからピックアップしプロットしたものを示す。同図から 500°Cから 600°Cにおいて、 CH_3 が急激に増加し、他に比べて、とても高い割合で生成していることが分かった。すなわち、TMA の分解が活発であることを示す。このことから、Al の発生も高いことを示し、Al が O_2 を取り込んだ可能性が高いことが分かった。よって、触媒体温度 500°C付近から Al と O_2 の結合が始まることが分かった。

また、図9において、1000°Cから 1200°Cにかけて、大幅に減少している。これは、触媒体温度 1000°C以降では、TMA 分解により生成された Al との結合による、 O_2 分解への影響が減少したことを示す。

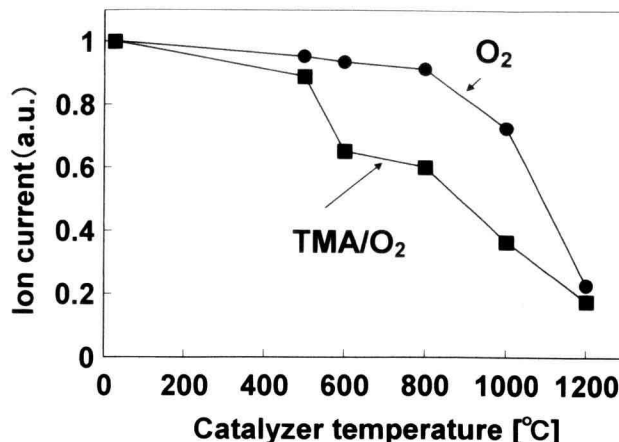


Fig. 8 Intensity of O_2 dissociated for TMA/ O_2 and O_2^{+} as a function of catalyst temperature.

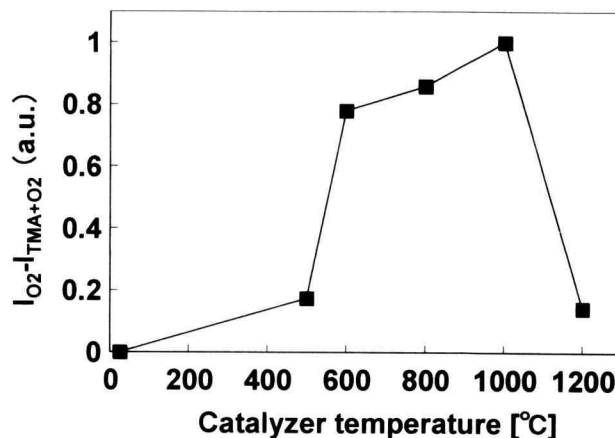


Fig. 9 O_2 intensity subtracted by TMA/ O_2 vs. catalyst temperature.

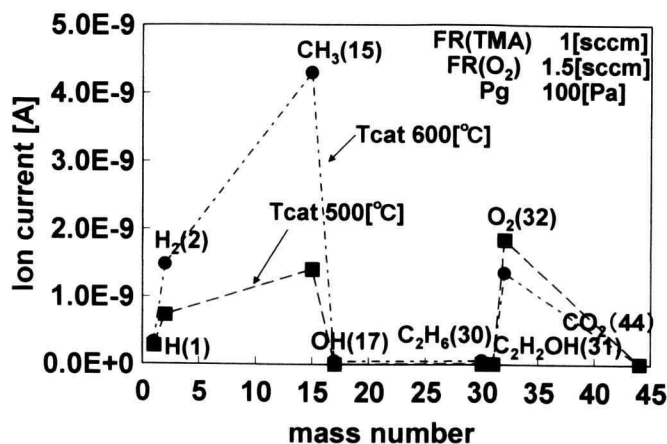


Fig. 10 Comparison of oxygen related element - intensity between 500°C and 600°C.

3.5 TMA/O₂ 分解とアルミナ成長速度との比較

図 11 は、基板温度 800°C、圧力 100Pa、TMA 流量 1sccm、O₂ 流量 1.5sccm とし、触媒体温度 600°C、1000°C、1500°C で成膜した時の、アルミナ成長速度を触媒体温度に対してプロットしたものである²⁰⁾。先ほどの TMA/O₂ 混合分解時の CH₃ と H₂ についての結果(図 7)、TMA の O₂ 分解への影響についての結果(図 9)と図 11 を比較すると、すべてにおいて、触媒体温度 500°C 付近から変化が見られる。このことより、触媒体温度 500°C 付近から Al₂O₃ が生成されていることが分かった。

また、図 11 の 1000°C から 1500°C において、成長速度が緩やかになっている。これについても、図 7、図 9 の変化と一致していることから、1000°C を超える触媒体温度の場合、チャンバー内は、CH₃ の分解による H₂ と、O₂ の分解により生じた O が、TMA 分解により生じた Al の割合より高くなったため、成長速度が減少したと考えられる。

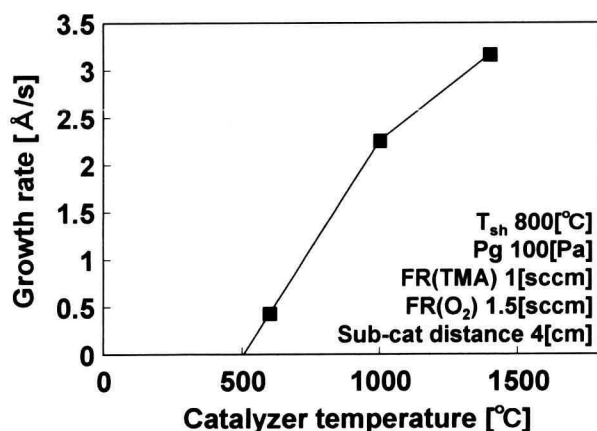


Fig. 11 Growth rate of alumina on Si crystal as a function of catalyzer temperature.

4. あとがき

タングステン触媒体を用いた、Cat-CVD 装置において、原料 TMA と O₂ から、どのような分解過程でアルミナが生成されているか、四重極質量分析計により測定し、検討した。O₂ のみの分解実験、TMA のみの分解実験、TMA と O₂ の混合分解実験を行い、四重極質量分析計により分析した。この結果、O₂ は、タングステン触媒体により、900°C 付近から、また、TMA は 500°C 付近から急激に分解してすることが分かった。TMA と O₂ の混合分解においては、O₂ は TMA の分解種 Al, C, H のうち Al と主に 500°C 付近から反応し、Al₂O₃ が生成されることが分かった。

5. 参考文献

- 1) 財満, 安田, 応用物理 70, (2001)1050
- 2) R. D. Shannon, J. Appl. Phys., 73(1993)348
- 3) K. J. Hubbard, D. G. Schlom, J. Matte. Res., 11(1996)2757
- 4) J. Robertson, J. Vac. Sci. Technol., B18(2000)1785
- 5) S. Miyazaki, J. Vac. Sci. Technol., B19(2001)2212
- 6) M. Ishida, I. Katakabe, and T. Nakamura, Appl. Phys. Lett., 52(1998)1326
- 7) K. Saada, M. Ishida, T. Nakamura, Appl. Phys. Lett., 52(1998)1672
- 8) T. Klein, D. Niu, G. Parsons, Mat. Res. Soc. Proceedings 567(2000)445
- 9) G. S. Higashi, C. G. Fleming, Appl. Phys. Lett., 55(1989)1963
- 10) E. P. Gussv, M. Copel, E. Cartier, M. A. Gribelyuk, Appl. Phys. Lett., 76(2000)176
- 11) M. Ritala, K. Kukli, A. Rahtu, P. Raisanen, M. Leskela, T. Sajavaara, J. Keinonen, Science, 288(2000)319
- 12) D. G. Park, H-J. Cho, K-Y. Lim, C. Lim, I-S. Yeo, J-S. Roh, J. W. Park, J. Appl. Phys., 89(2001)6275
- 13) Y. Miyoshi, Y. Nashimoto, Extended Abstract of the International Pre-Workshop on Cat-CVD(Hot-Wire CVD)Process, Kanagawa(2000)57
- 14) NEDO 大学連携型産業科学技術研究開発プロジェクト, Cat-CVD 法による半導体デバイス製造プロセス成果報告会資料, (2001)15
- 15) 増田, 松村, 応用物理 71, (2002)833
- 16) H. Matsumura, H. Tachibana, Appl. Phys. Lett., 47(1985)833
- 17) H. Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys., 25(1986)L949
- 18) A. H. Mahn, J. Carapella, B. P. Nelson, R. S. Crandall, J. Appl. Phys., 69(1991)6728
- 19) 家原, 富田, 荻田, 応用物理学会予稿集, (2002)742
- 20) 家原, 荻田, 富田, 神奈川工科大学研究報告, B-27(2003)
- 21) Ogita, Iehara, Tomita, Thin Solid Films, 430 (2003)161-164
- 22) 富田, 家原, 荻田, 応用物理学会予稿集, (2003)997