



# 先端研究施設共用イノベーション創出事業【産業戦略利用】 フォトンファクトリーの戦略的産業利用

課題番号： 2008I002  
研究責任者： 柏木 勇作、東京エレクトロン(株)技術開発センター  
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-12C  
利用期間： 平成20年4月～21年3月

## 課題名[LSI キャパシター絶縁膜の結晶化過程の観察]

Title in English[Observation of crystallization apparatus of LSI capacitor dielectric ]

【以下、日本語はMS明朝、英文はTimes New Roman、いずれも10.5ポイント、行間1行】

柏木 勇作<sup>1</sup>、河野 有美子<sup>1</sup>、有馬 進<sup>1</sup>、新田 清文<sup>2</sup>  
Yusaku Kashiwagi<sup>1</sup>, Yumiko Kawano<sup>1</sup>, Susumu Arima<sup>1</sup>, Kiyofumi Nitta<sup>2</sup>

<sup>1</sup>東京エレクトロン(株)、<sup>2</sup>高エネルギー加速器研究機構  
<sup>1</sup>TEL, <sup>2</sup>KEK

**アブストラクト：** 次世代キャパシター絶縁膜材料である SrTiO<sub>3</sub> の XAFS 測定を行い XANES から SrTiO<sub>3</sub> 比率を得て、STO 組成、下部電極種類、熱処理条件との関係を、SrTiO<sub>3</sub> (110) XRD ピーク強度とともに議論した。

**Abstract:** SrTiO<sub>3</sub> (STO) ratio of SrTiO<sub>3</sub> film deposited by Atomic Layer Deposition (ALD) method was measured by fitting of XANES profile. The influence of Sr/Ti ratio of STO-film, under layer property and anneal conditions toward STO crystallization were evaluated. The difference between SrTiO<sub>3</sub> ratio as the index of short range order and the amount of SrTiO<sub>3</sub> crystallization measured by XRD Peak intensity as the index of long range order was also discussed.

**キーワード：** チタン酸ストロンチウム、結晶化、チタン酸ストロンチウム比率

### 1. はじめに：

研究の背景： STO (SrTiO<sub>3</sub>、チタン酸ストロンチウム) は、次世代の DRAM キャパシター絶縁膜として注目されている[1]。その前の世代の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や ZrO<sub>2</sub> が、成膜のみ・アニール無しのアモルファス状態で用いられるのに対し、STO は成膜後に 600degC 程度のアニールを行うことにより、結晶化させて、高い誘電率を発揮させる。この結晶化は、アニールの温度・時間・雰囲気だけではなく、STO の組成・膜質や下地電極の種類によっても影響を受ける。そのため、結晶化がどのように起こるのかを解明し、望ましいキャパシター膜に向けて、下地電極の選択、STO 成膜プロセス、結晶化アニール条件を最適化することが必要である。結晶化過程についての知見を得た上で、成膜装置開発にフィードバックする必要上、本研究を行うに至った。

研究の目的： 成膜後のアニールによる、STO の結晶化の程度は、STO 膜の厚さが同じであれば、XRD のピーク強度を指標することができ、強度が高いほど結晶化していると言える。ただし、これは結晶格子という長距離秩序を反映する量であり、XRD 測定を行った同じ試料に対し、XAFS

測定を行うことにより、XANES のパターンフィットから、短距離秩序としての SrTiO<sub>3</sub> と SrO の比率を、EXAFS 部分から、Sr の周りの O と Ti の配位数および原子間距離についての情報を得て、XRD のピーク強度と相補的に結晶化の様子を論ずることを目的とした。

研究の目標： 今回の研究の目的は以下のとおりである。

- ① 5nm-10nm の極薄膜 STO に対し、XAFS 測定を SN 比良く行うための手法を検討する。
- ② STO 結晶化時の SrTiO<sub>3</sub> 量、配位数、原子間距離の変化を明らかにする。
- ③ STO 膜組成・下地電極の種類・熱処理条件が②に与える影響を明らかにする。

**2. 実験：** SrTiO<sub>3</sub>膜は東京エレクトロン(株)製枚葉成膜装置を用い、有機Sr、チタンイソプロポキシド、オゾンを用いたALD (Atomic Layer Deposition) 法で、厚さ5-10nm、Sr/Ti比 0.69-2.17の範囲で作成した。下地電極としては、CVD-TiN 10-30nm/Si-sub, PVD-Ru 50nm/CVD-TiN 10-30nm/Si-subを用いた。

XAFS測定は高エネルギー加速器研究機構

放射光科学研究施設 BL-12Cにて、Sr K端蛍光 XAFSを多素子半導体検出器を用いて行った。高純度化学研究所製試薬SrTiO<sub>3</sub>粉末純度99%およびSrO粉末純度98%をBN粉末に希釈したものを XANES スペクトルのパターンフィットの標準試料とした。

XAFS測定は4回行った。第1回では、5nmのSTO膜で、XAFSスペクトルが得られるかどうか、PVD-STOとALD-STOの違いが得られるかどうかを調査した。第2回、第3回では、STOの組成依存性として、Sr/Ti比の異なるSTO膜に対してXAFS測定を行い、最後の第4回では、下地がRuとTiNとで、結晶化過程がどのように異なるかを調査した。

**3. 結果および考察：** まず最初に、STO5nmのXAFS測定ができるかどうかを確認した。図1に、①ALD-STO5nm/Ru50nm/TiN30nm/Siのas depo試料(記号：ALD-STO\_as depo)、②①の常圧N<sub>2</sub>雰囲気600degC 2時間アニール後試料(記号：ALD-STO\_anneal)、③PVD-STO100nm/Siアニール後試料(記号：PVD-STO\_anneal)および④標準試料としてSrTiO<sub>3</sub>粉末(記号：STO powder)のX線吸収スペクトルを示す。BL12-Cの多素子半導体検出器を用いることにより、5nmという極薄膜のSrTiO<sub>3</sub>のXAFSプロファイルが得られた。PVD-STO\_annealが最もSTO powderのプロファイルに近く、ALD-STO\_annealはそれよりややなまっている。ALD-STO\_as depoには、SrTiO<sub>3</sub>に特徴的な、16140eV付近と16155eV付近の2個のピークは無く、16150eV付近に1個のピークがあるのみで、SrO標準試料のパターンに近づく。これらのXANESスペクトルをSrTiO<sub>3</sub>標準試料とSrO標準試料でパターンフィットすると、STOの比率は、PVD-STO\_anneal、ALD-STO\_anneal、ALD-STO\_as depoにおいて各々、79.1%、61.8%、0%となる。

ALD-STOは、有機Srガス、オゾンガス、有機Tiガス、オゾンガスを交互に供給し、SrO層とTiO<sub>2</sub>層を積層していくため、as depoではSr原子はSrOを形成しており、アニールによってTiO<sub>2</sub>層とSrO層の相互拡散が進んで、SrTiO<sub>3</sub>が形成されることが、これら図1の結果から明らかになった。

次に、STOの結晶化に与える、組成・下部電極種類・熱処理条件の影響を明らかにするために、まず、組成と下地の影響を評価した。図2に、組成の異なるALD-STO膜7.5nmをRu電極上、TiN電極上に形成し、N<sub>2</sub>雰囲気600degC 2時間のアニールを行ったときのXANESプロファイルから得られたSTO比率(%)と、XRD測定から得られたSrTiO<sub>3</sub>(110)ピーク強度を示す。

STO膜のSr/Ti比の増加に伴い、膜中STO比率が増加していき、下部電極がRuのときはSr/Ti=1で、下部電極がTiNのときはSr/Ti=1.45で極大値を持つ。XANESから得られるSTO比率は、近距離秩序として、Srが何パーセントSrTiO<sub>3</sub>という構造を取っているかに対応する一方、XRDのピーク強度は、SrTiO<sub>3</sub>の長距離秩序に対応すると考えられる。図2より、XRDのピーク強度は、これらの組成では、まだ上昇途中で、よりSr/Ti比の高い1.3および1.55で、極大および飽和点を迎えることがわかる。

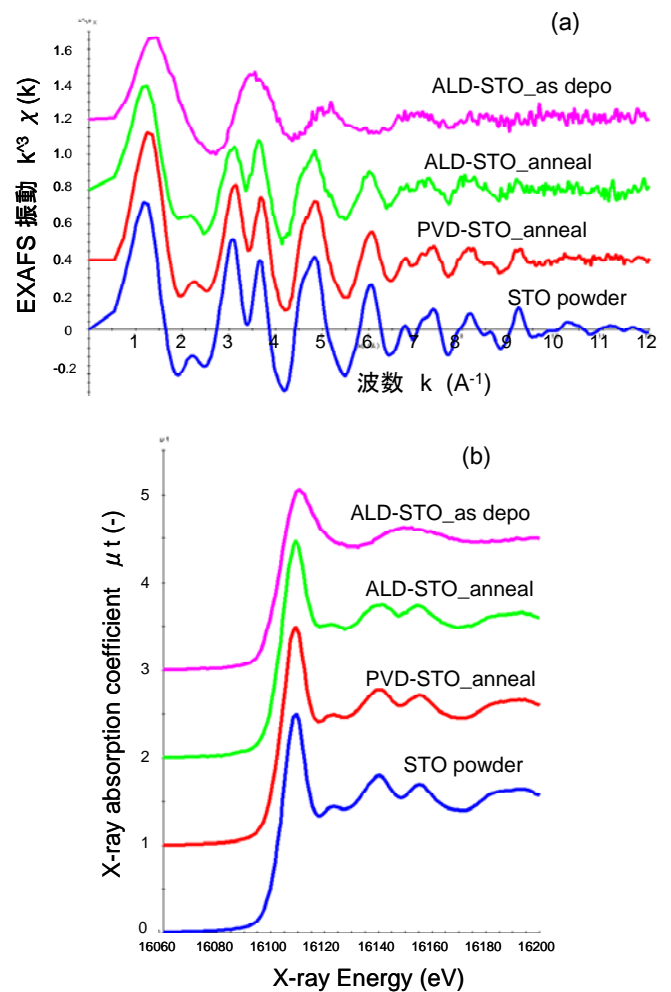


図1. SrTiO<sub>3</sub>粉末、N<sub>2</sub>雰囲気600degC 2時間アニール後のPVD-STO膜、ALD-STO膜、ALD-STO as depo膜のX線吸収スペクトル (a) 波数- $k^3 \chi(k)$ スペクトル (b) エネルギー-吸収スペクトルのXANES部分

これらの傾向から、Sr/Ti比の増加に伴いまず短距離秩序のSrTiO<sub>3</sub>構造の量が増加していくが、結晶としての長距離秩序はさらにSr/Ti比が高くないと形成されないこと、下部電極がTiNの場合は、長距離秩序はもちろん、短距離秩序の

SrTiO<sub>3</sub> 構造も、化学的組成論よりかはるかに Sr リッチな組成にならないと形成されないこと、XRD ピーク強度が極大となる時の STO 比率とピーク強度の関係は、下部電極が Ru の場合で STO 比率 50%、強度 45cps、TiN の場合で STO 比率 60%、強度 30cps であり、Ru 上では、TiN 上に比べて、STO 比率が小さいにもかかわらず結晶化している SrTiO<sub>3</sub> は多いことがわかった。

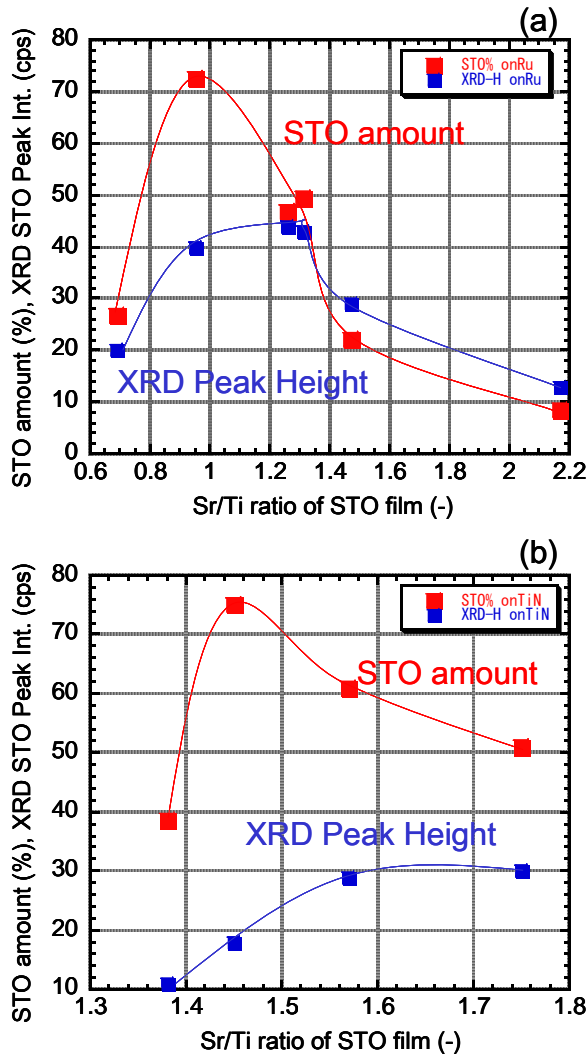


図2 N<sub>2</sub> 600degC 2H アニール後の STO 比率と XRD SrTiO<sub>3</sub>(110)ピーク強度 STO 7.5nm (a) 下地電極が Ru の場合 (b) 下地電極が TiN の場合

下部電極が Ru の場合に、Sr/Ti=1 で STO 比率が極大となるのは、量論組成だからということで説明できる。下部電極が TiN の場合に量論組成より大幅に Sr リッチな組成で STO 比率が極大になる理由について考察した結果は、組成分析結果とともに、後述する。

短距離秩序としての SrTiO<sub>3</sub> の形成比率と、長距離秩序としての SrTiO<sub>3</sub> の結晶の形成量とを議論した例はこれまでに無く、結晶化のピーク

が短距離 SrTiO<sub>3</sub> 形成のピークより高 Sr/Ti 側になる理由、on Ru の方が on TiN に比べて、短距離秩序としての STO 比率が小さいにもかかわらず長距離秩序として結晶化している SrTiO<sub>3</sub> は多い理由は、組成と結晶化のしやすさの観点からより詳細な調査を必要とすると考えられる。

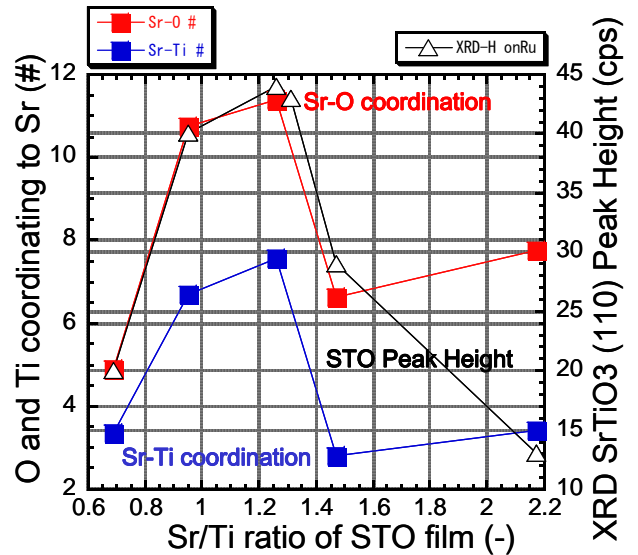


図3 N<sub>2</sub> 600degC 2H アニール後の Sr に配位した O の数、Ti の数と XRD STO(110)ピーク強度

図3に、図2と同じく組成の異なる ALD-STO 7.5nm on Ru に対し、N<sub>2</sub> 雰囲気 600degC 2時間のアニールを行ったときの EXAFS プロファイルから得られた O の配位数、Ti の配位数と、XRD 測定から得られた SrTiO<sub>3</sub>(110)ピーク強度を示す。SrTiO<sub>3</sub> の Sr に対して、第1配位は 12O(2.77Å)、第2配位は 8Ti(3.39Å)、SrO の Sr に対して、第1配位は 6O(2.58Å)、第2配位は 12Sr(3.65Å)として解析した。

O および Ti の配位数はともに、Sr/Ti 比とともに増加し、Sr/Ti=1.3 のとき極大値 11.4 および 7.5 を示す。それより高い Sr/Ti では、O の配位数が 6 から 7、Ti の配位数が 2 から 3 に各々低下し、Sr の環境として SrO が優勢になってきたことが推察される。

次に、熱処理により SrTiO<sub>3</sub> の短距離秩序と長距離秩序が形成される過程を、熱処理温度を追って観察した。図3に、Ru を下部電極とする Sr/Ti=1.3 の ALD-STO 膜、TiN を下部電極とする Sr/Ti=1.2 および 1.5 の ALD-STO 膜に対し、500degC から 600degC 各2時間の N<sub>2</sub> 雰囲気アニールを行ったときの XANES から得られる STO 比率と XRD STO(110)ピーク強度を示す。

アニール温度が高いほど、STO 比率、XRD ピーク強度ともに上昇する。アニール温度 600degC

において、Ru 上膜は、TiN 上膜に比べ、STO 比率は小さいが、ピーク強度は高く、Sr/Ti 比と STO 比率、XRD 強度の時の議論と同じように、短距離秩序としての SrTiO<sub>3</sub> 量の割合は少ないが、長距離秩序として結晶化している SrTiO<sub>3</sub> は多いと言える。

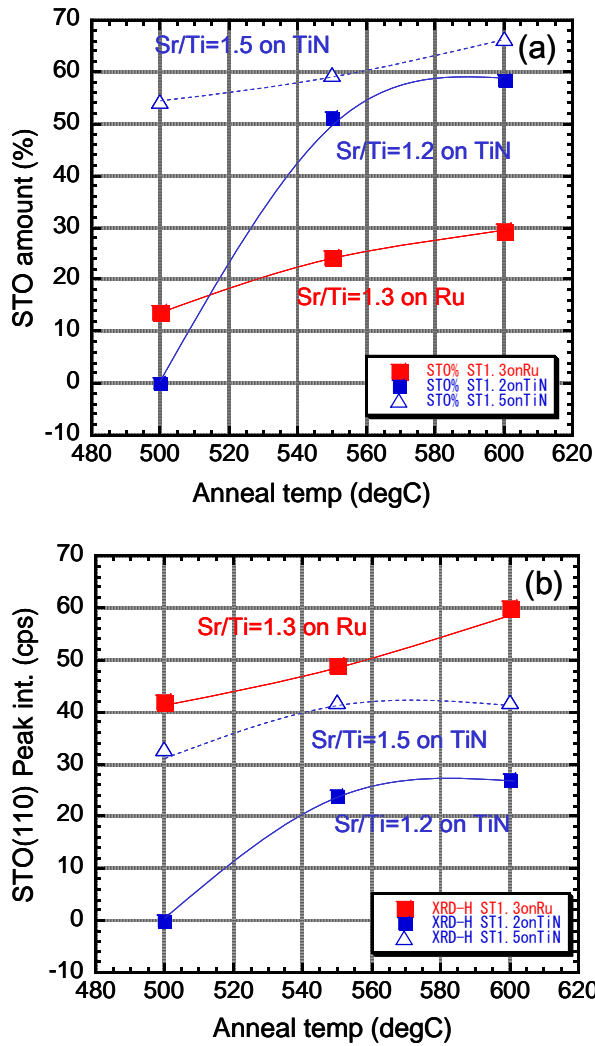


図4 ALD-STO 7.5nm on Ru および TiN の N<sub>2</sub> 雰囲気 500-600degC 2H アニール後の (a) STO 量 (b)XRD SrTiO<sub>3</sub> (110)ピーク強度

下部電極を TiN とした場合の異常なふるまいについて考察するために、熱処理による組成の変化について調べた。図5に、Sr/Ti=1.5 の ALD-STO 7.5nm on TiN の N<sub>2</sub> 雰囲気 600degC 2H アニール前後の XPS 深さ方向プロファイルを示す。アニールにより STO 膜中の Sr/Ti 比が 1.5 から 1.0 に低下している。

図6に、ALD-STO 7.5nm on TiN および Ru の N<sub>2</sub> 雰囲気 600degC 2H アニールによる STO 膜の Sr/Ti 比の変化を示す。STO on Ru では、アニー

ルにより STO 膜中の Sr/Ti 比は変化しないが、STO on TiN では、アニールにより STO 膜中の Sr/Ti 比が低下している。アニール時に TiN の Ti が STO へ拡散したと予想され、STO との界面からおおよそ 0.38nm の TiN から Ti が供給されたと概算される。

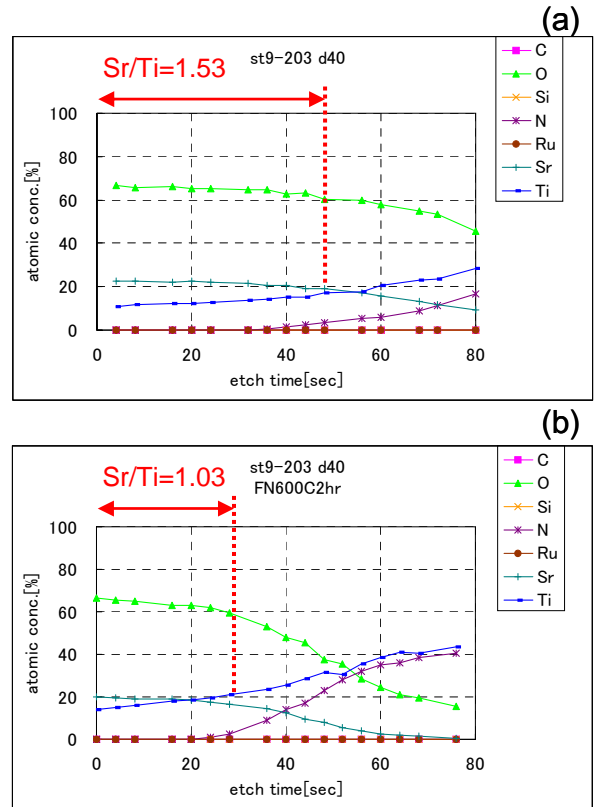


図5 ALD-STO 7.5nm on TiN (Sr/Ti=1.5)の XPS 深さ方向プロファイル (a) as depo (b) N<sub>2</sub> 600degC 2H アニール後

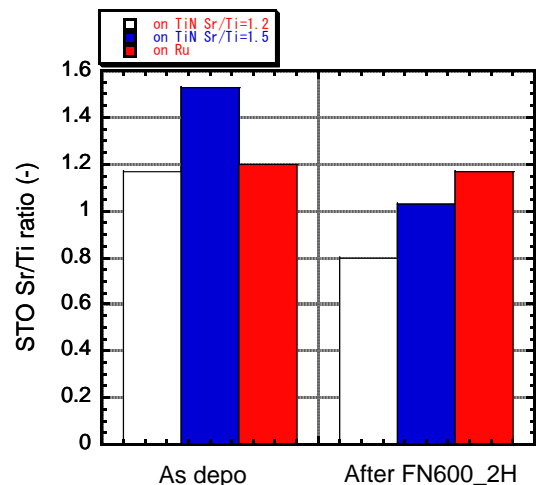


図6 ALD-STO 7.5nm on Ru (Sr/Ti=1.3)および on TiN (Sr/Ti=1.2, 1.5)の N<sub>2</sub> 600degC 2H アニールによる XPS Sr/Ti 比の変化

STO 比率の STO 組成依存性において、STO on TiN で、量論組成から Sr リッチにずれた領域で STO 比率が極大を示したのは、このように、TiN から Ti が補給されるためであると考えられる。すなわち、as depo の組成 Sr/Ti=1 ではアニール時に TiN から供給される Ti によって希釈され、アニール後には Sr/Ti<1 になる。As depo で Sr/Ti = 1.5 付近にすることでアニール後の組成がはじめて量論組成となる。すなわち、as depo の Sr/Ti 比によらず、アニール後の Sr/Ti 比が量論組成となるとき、STO 比率は、極大値を示すと言える。STO on TiN は、Ti が外から供給されて STO としては増膜しているため、as depo で同じ厚さの STO on Ru よりも多量の STO を形成すると推察される。

STO on TiN においては、このように近距離秩序の SrTiO<sub>3</sub> の量としては多量に形成できても、それを有効に長距離秩序の SrTiO<sub>3</sub> の形成にまでつなげられていない。on Ru の方が、少ない SrTiO<sub>3</sub> を効率よく結晶化できている。ここに下地の違いが現れていると考えられ、STO/Ru., STO/TiN の異種界面における結晶成長のしやすさなどの観点から、今後調査する必要があると考えられる。

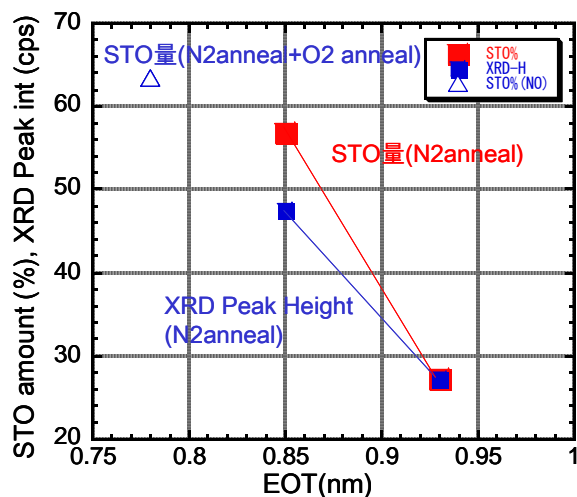


図7 ALD-STO 5nm on Ru におけるアニール後の STO 量、STO(110) XRD ピーク強度

最後に、これまで評価してきた、STO 比率および XRD ピーク強度と、STO キャパシタの電気的特性との関係について述べる。図7に、ALD-STO 5nm/Ru50nm/TiN30nm/Si-sub 構造のアニール後の EOT (酸化膜換算膜厚) と STO 比率、XRD ピーク強度の関係を示す。上部電極は Au 蒸着で形成した。キャパシタ材料として、低い EOT を示すことが必要である。低い EOT は、

高い STO 量、高い STO(110) XRD ピーク強度により得られていることがわかる。STO 比率と XRD ピーク強度のいずれとより高い相関にあるかは、さらに多くのデータを採取した上で考察する必要がある。

**4. まとめ:** 下部電極を Ru あるいは TiN とする、ALD-STO5-10nm/(Ru50nm)/TiN30nm/Si 構造の、STO 膜組成、下部電極種類、熱処理条件が、STO の結晶化に与える影響について考察した。高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-12C にて、Sr k 端蛍光 XAFS を多素子半導体検出器を用いて行い、XRD SrTiO<sub>3</sub>(110)ピーク強度との比較において以下の知見を得た。

①多素子半導体検出器を用いることにより 5nm の SrTiO<sub>3</sub> 膜の XAFS 測定が可能であることがわかった。

②XANES より求められた短距離秩序としての SrTiO<sub>3</sub> 比率は、ALD-STO の成膜時点では 0% で、成膜後の熱処理を行うことにより増加する。熱処理温度が高いほど STO 量は多くなり、600degC においては、下部電極が TiN である方が、Ru である場合よりも多い。一方、結晶の長距離秩序に対応する、XRD のピーク強度は、下部電極が Ru である方が、TiN である場合よりも高い。

③ ALD-STO の as depo での組成とアニール後の STO 比率および XRD ピーク強度の関係は、下部電極により異なり、下部電極が Ru のとき、STO 比率は、Sr/Ti=1 で、XRD ピーク強度は Sr/Ti=1.3 で極大となる。他方、下部電極が TiN のとき、STO 比率は Sr/Ti=1.45 で極大となり、XRD ピーク強度は Sr/Ti=1.55 で上方に飽和する。アニール前後の STO 組成の変化の測定から、STO on TiN 構造においては、熱処理により、TiN から Ti が STO に拡散するため、as depo の Sr/Ti を 1.45 とすることで、アニール後に Sr/Ti=1 の量論組成となる。As depo での組成によらず、アニール後に量論組成となる条件で STO 比率が極大となることがわかった。

当初の計画に対して達成度を議論すると、EXAFS の解析が整合性良くできず、配位数、原子間距離等の情報が一部しか得られなかった点で、達成度は 60% である。

得られた結果の中で、XANES より得られる STO 比率と STO 組成、下部電極種類、アニール温度との関係を議論した例はこれまでに無く、XRD ピーク強度との関係を論じた、SrTiO<sub>3</sub> の短距離秩序と長距離秩序の関係は、学術的にも意味がある。また、as depo の Sr/Ti 比によらず、アニール後の Sr/Ti 比が量論組成となるとき STO

比率が極大となることは、SrTiO<sub>3</sub> の成膜指針にとって、有益な情報である。

STO 比率の極大を与える条件と XRD ピーク強度の極大を与える条件が一致しない理由、下部電極が Ru であった方が TiN よりも低い STO 比率で高い XRD ピーク強度を得られる理由については、結晶化のしやすさについて STO 比率と XRD ピーク強度以外のアプローチを加えていく必要があり、今後の課題である。

産業技術に役立てていくには、EOT、リーク電流など、キャパシターに必要な特性と STO 比率、XRD ピーク強度の関係をさらに評価して、最終的には良品と不良品の判断、その不良解析に、これらの指標を展開していくことが必要である。

#### 参考文献

[1]O.S. Kwon et.al, Journal of The Electrochemical Society, 152 (4) p.229 (2005)

成果発表状況： 現在発表予定無し。