HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Atomic Layer Deposition (ALD) of Dielectric Films Using Novel Liquid Homoleptic Precursors for Advanced CMOS Devices [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	西田, 章浩
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15868号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92345
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	NISHIDA_Akihiro_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　西田　章浩

審査担当者
主査　教授　上野 貢生
副査　教授　村越 敬
副査　教授　島田 敏宏
副査　教授　松井 雅樹
副査　教授　松尾 保孝

学 位 論 文 題 名

Study on Atomic Layer Deposition (ALD) of Dielectric Films Using Novel Liquid Homoleptic Precursors for Advanced CMOS Devices
（次世代の CMOS デバイス向けの新規な液体ホモレプティック前駆体を用いた原子層堆積法による高誘電膜に関する研究）

近年、半導体の微細化に関する研究が盛んに行われている。これまで、その多くはトランジスタの物理的サイズを縮小することを目的としたプロセス開発を中心に進んできたが、トランジスタ構造が三次元化するにあたり 3 次元的に高精度かつ緻密な絶縁膜を作製可能な成膜プロセスへの要求が非常に大きい。

本論文は、このような現況にある成膜プロセスの一つの原子層堆積法（ALD）について、新規の前駆体材料を用いて高誘電膜形成プロセスに関して材料設計から薄膜形成、特性評価までを一貫して研究し、工業上の有益な材料設計指針を得ることを目的として行われた。

具体的には、イットリウム（Y）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）の高誘電材料を対象として研究を実施した。Y 材料は一般的に固体、低蒸気圧、低成膜速度といった問題を抱えていたが、Cyclopentadiene (Cp) 系錯体が比較的良好な膜成長速度を有することから、Cp 系錯体をベースに置換基を導入し物性の改善を行った。その結果、Secondary Butyl Cp 構造が液体・高蒸気圧を示すことを見出した。ALD 成膜を行った結果、200-300 ℃の温度範囲で純度の高い Y_2O_3 膜が GPC 1.4 Å/cycle 以上で成膜されることが確認された。得られた Y_2O_3 膜は、絶縁破壊電界 − 6.5 MV/cm、リー ク電流密度 3.2×10^{-3} A/cm^2、誘電率 11.5 であった。

Hf、Zr 材料はアミド系が低融点かつ良好な成膜特性を有するものの熱安定性が低く、300 ℃以上の高温成膜ができない欠点があった。そこで、homoleptic で高温成膜が可能な有機金属錯体を検討した結果、アミノアルコキサイド系錯体が高い熱安定性を有することを確認した。その一例として、Tetrakis(1-(N,N-dimethylamino)-2-propoxy)hafnium: Hf(dmap)$_4$ について ALD を行った結果、300-400 ℃の高温 領域で純度の高い HfO_2 膜が得られることが確認された。得られた HfO_2 膜は、絶縁破壊電界 − 6.4 MV/cm, リーク 電流密度 1.7×10^{-7} A/cm^2, 誘電率 19.4 であった。また、ZrO_2 の ALD 材料についてもアミノアルコキサイド系錯体 Tetrakis(1-(N,N-dimethylamino)-2-propoxy)Zirconium: Zr(dmap)$_4$ の開発を行い、高温領域で純度の高い ZrO_2 膜 が得られることが確認された。

これに加え、近年 HZO 膜が CMOS プロセスとの親和性が高い強誘電膜として注目されており、FeRAM や FeFET 等への利用が期待されていることから、今回の研究で開発した Hf(dmap)$_4$ と Zr(dmap)$_4$ を等 mol 比で 混合した ALD 材料を調製し、混合材料による ALD 特性及び膜特性の確認を行った。その結果、300-380 ℃で Hf:Zr 比 1:1 の純度の高い HZO 膜が得られることが確認された。また、340 ℃成膜サンプルでは残留分極 36.9 μC/cm^2 という優れた強誘電性が発現することを明らかにした。

以上を要するに、著者は高誘電体材料について ALD 材料の新知見を得たものであり、半導体微細化に対して新たなプロセス構築へ貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。