

原子層堆積法による酸化アルミニウム薄膜の 合成と物性評価*

飯田祐介*¹ 水寄英明*¹ 米久保 荘*²

Fabrication and Characterization of Al₂O₃ Thin Films Prepared by Atomic Layer Deposition

Yusuke IIDA, Hideaki MIZUSAKI and So YONEKUBO

原子層堆積法(ALD)により酸化アルミニウム(Al₂O₃)薄膜を各種基板上へ成膜し、物性評価を行った。X線光電子分光法(XPS)による組成分析により、ほぼ化学量論比の酸化アルミニウムであることを確認し、深さ方向分析では、薄膜の組成において表層と内部で化学量論比を維持した状態で成膜していることが明らかとなった。走査型電子顕微鏡(SEM)による観察から、一部粒成長している箇所も見られたが平滑性も良く、段差被覆性に優れていることも確認された。また、膜厚方向の電流-電圧特性を計測した結果、体積抵抗率は $3.2 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、絶縁破壊強度は $7 \times 10^2 \text{ kV/mm}$ と高い絶縁性を示すことが明らかとなった。

キーワード：原子層堆積法、酸化アルミニウム薄膜、体積抵抗率、絶縁破壊強度

1 結 言

デバイスの微細化や高機能化を実現させる手段の一つとして、薄膜技術は各種産業の分野で重要な技術となっている。そのため、薄膜の高性能化の要求が高まっている。一般的な薄膜作製法として、真空蒸着、スパッタリング、化学気相成長などが挙げられる。しかし、これらの薄膜作製法は表面が平滑な基板に対しては均一な膜厚で成膜できるが、アスペクト比の高い複雑形状の基板に対しては、段差被覆性の良い膜を形成することは困難である。

そこで、この問題を解決する薄膜作製法として、原子層堆積法(Atomic Layer Deposition: ALD)が挙げられる。ALDは1974年にT. Suntolaにより発明された手法であり¹⁾、当時は原子層エピタキシャル法と呼称されていた。この手法は、真空容器内に設置した基板上に、各前駆体ガスの表面吸着と表面反応を制御して単原子層レベルで成膜する方法である。この各反応過程において重要なのは、前駆体ガス自身の自己解離によって多層の化学吸着とならない条件、すなわち自己停止機構(Self-limiting mechanism)が働く条件に制御することである²⁾。この制御によって、一原子層レベルの均一なレイヤーコントロールが可能となり、また表面吸着により成膜が進行することから段差被覆性に優れる。さらに、200 °C前後の低

温で成膜できるため、基板への熱影響を軽減した成膜が可能である。さらに、ALDにより得られる薄膜は酸化物³⁾、窒化物⁴⁾、金属⁵⁾等の多種多様な成膜が可能であることも利点である。

今回、電子デバイスへの応用を前提に、絶縁性、密着性、硬質性、耐磨耗性など多くの利点を有する酸化アルミニウム(Al₂O₃)薄膜の成膜を行い、組成分析、化学結合状態、表面形態観察、断面観察、電気特性の物性評価を行ったので報告する。

2 成膜方法

2. 1 ALDの概要

ALDの反応プロセスは1サイクル4ステップで構成され、その概要を図1に示す。まず基板上へ前駆体ガスを表面吸着させ、次に表面吸着に関係の無い余分な前駆体ガスを排気し、次に吸着した前駆体ガスと反応ガスを表面反応させ、最後に表面反応と関係の無い余分な反応ガスの排気を行う。この1サイクルで1層の原子層が形成され、これを繰り返すことで任意の膜厚まで成膜を行う。

2. 2 ALD成膜

今回使用した装置は、ALDジャパン(株)所有のAnric Technologies製AT-400である。前駆体ガスはトリメチルアルミニウム(Al(CH₃)₃)、反応ガスは水蒸気(H₂O+O₂)、余分なガスのパージには窒素(N₂)を用いた。チャンパー内の反応温度は200 °C、反応圧力は40 Pa、サイクル数は膜厚を約50 nm程度を目標とし550回と設定した。表面形態観察、化学結合状態分析、深さ方向分析用サンプルは、

* 経常研究

*¹ 加工部*² 化学部(現 環境・情報技術部門環境技術部)

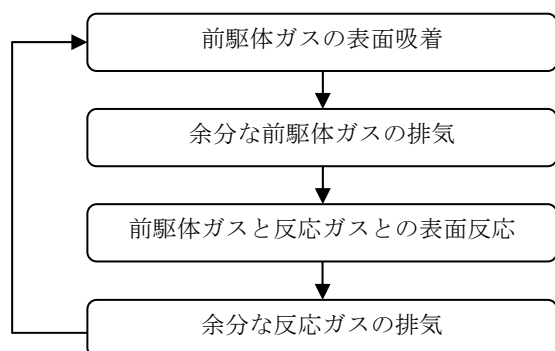


図1 ALDの反応プロセス

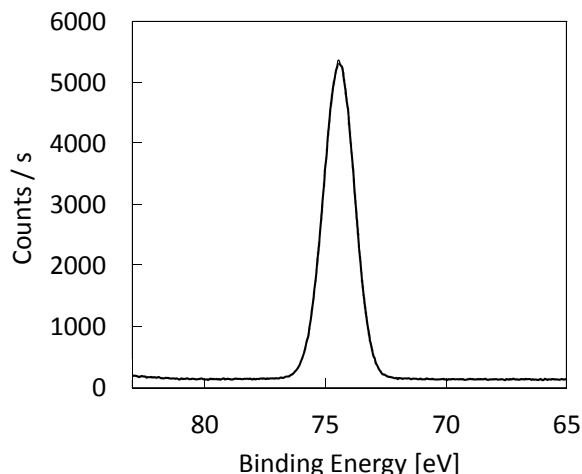


図2 Al₂O₃薄膜のAl 2p XPSスペクトル

低抵抗Si基板上へ直接Al₂O₃薄膜の形成を行った。断面形態観察のサンプルは、樹脂へ埋め込む試料と機械的に作製した試料を用意した。樹脂へ埋め込む試料は、焼結セラミックス基板上に中間層を形成し、その上にALDによるAl₂O₃薄膜を成膜した。機械的に作製した試料は、低抵抗Si基板上へ直接Al₂O₃薄膜の形成を行った。電気特性評価用サンプルは、基板に低抵抗シリコン(Si)を用い、この基板上に密着層としてクロム(Cr)、電極材として金(Au)をスパッタでそれぞれ成膜し、同じくALDによるAl₂O₃薄膜の形成を行った。

3 物性評価方法

3.1 組成分析と化学結合状態分析

X線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いて、組成分析と化学結合状態分析を行った。装置はThermoFisher Scientific製ESCALAB250を用いた。X線源としては単色化X線(Al K α 線, 1486.8 eV)を用い、中和銃は用いずに測定を行った。Al 2pの分析条件は、分析範囲を65-85 eV、Energy Step Sizeを0.05 eV、Pass Energyを10 eV、X線スポット径を400 μ mとした。深さ方向分析条件は、アルゴンイオン(Ar⁺)の加速電圧を2 kVとし、X線スポット径を150 μ mとした。エッチング時間からの換算は、酸化シリコン(SiO₂)のエッチングレートを用いた。帯電補正には、C 1sのC-C結合のピーク位置が285.0 eVになる様に、Al 2pのピークシフトを行った。

3.2 表面形態観察と断面観察

CarlZeiss製極低加速走査型電子顕微鏡ULTRaplusを用いて表面形態と断面試料の走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)観察を行った。加速電圧を0.7-1 kVとした。低抵抗Si基板上に成膜したAl₂O₃薄膜の断面は、機械的に基板を破断して作製した。焼結セラミックス基板上に中間層を形成し、その上に成膜したAl₂O₃薄膜の断面は、樹脂に埋め込み研磨後、イオンビームに

より断面を作製した。イオン種はAr⁺、加速電圧は4.5 kV、イオン電流は約100 μ Aとした。イオンビーム加工装置は日本電子製IB-09010CPを用いた。

3.3 電気特性

試料表面にフォトリソグラフィを用いて直径6 mmの金電極を形成し、Al₂O₃薄膜の膜厚方向の電気特性を測定した。下部電極の取り出しには、特殊はんだ(黒田テクノ(株)製セラソルザ#246)を用いた。測定はプローバを用いて上部電極と下部電極にプローバ端子先端をそれぞれ接続し、半導体パラメトリック・テスト・システムHP4062Cを用いて測定を行った。

4 結果及び考察

4.1 組成分析と化学結合状態分析

図2に低抵抗Si基板上に形成したAl₂O₃薄膜のAl 2pのXPSスペクトルを示す。これは、Al₂O₃の結合エネルギー74.3 eVと一致し⁹⁾、他の結合エネルギーのピークが観察されていないので、高品位なAl₂O₃薄膜が形成されていることが確認できる。

図3は、深さ方向分析を行った際の各元素の割合を示す。Al₂O₃薄膜の最表面から内部に至るまで、Al₂O₃の化学量論比ほぼ維持している。基板の界面では微量な炭素が存在しているが、成膜前の基板表面の汚染と考えられる。

4.2 表面形態観察と断面観察

図4にAl₂O₃薄膜の表面形態観察を行った際のSEM像を示す。一部に粒成長している箇所もあるが、全体的に平滑性が良いことが確認できる。

また、図5には、焼結セラミックス基板上に中間層を形成し、その上にAl₂O₃薄膜を成膜したサンプルの断面観察によるSEM像を示す。中間層上の段差に対してつきまわりよく成膜されており、非常に段差被覆性に優れていることも確認された。

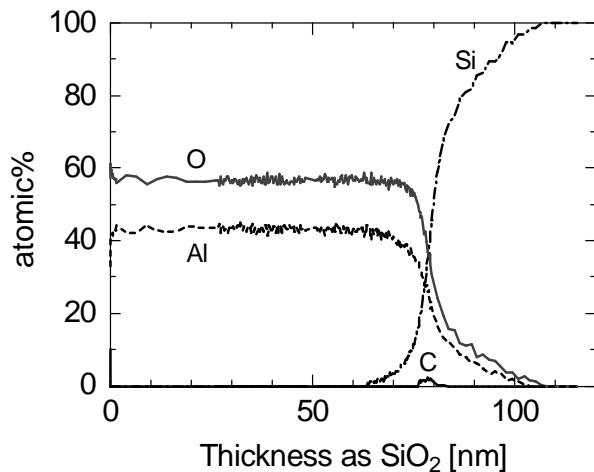


図3 Al₂O₃薄膜のXPS深さ方向分析

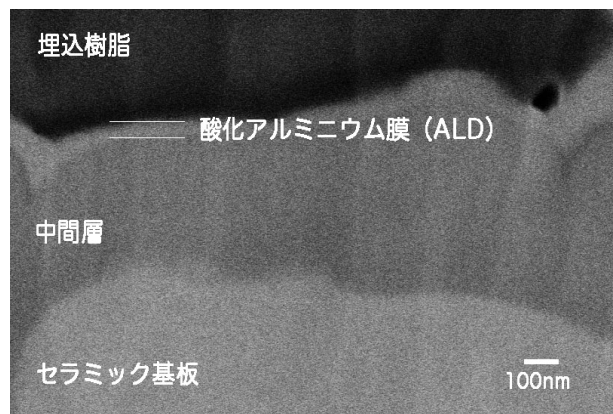


図5 Al₂O₃薄膜断面のSEM像

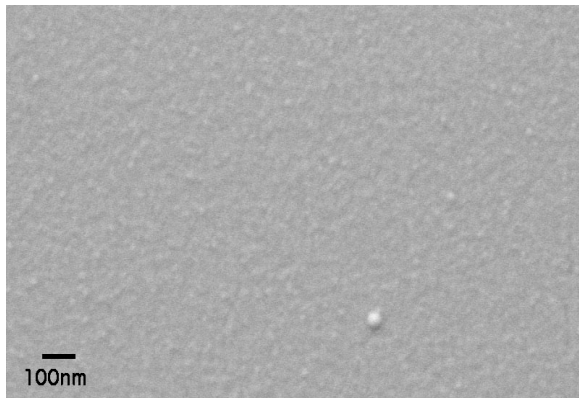


図4 Al₂O₃薄膜表面のSEM像

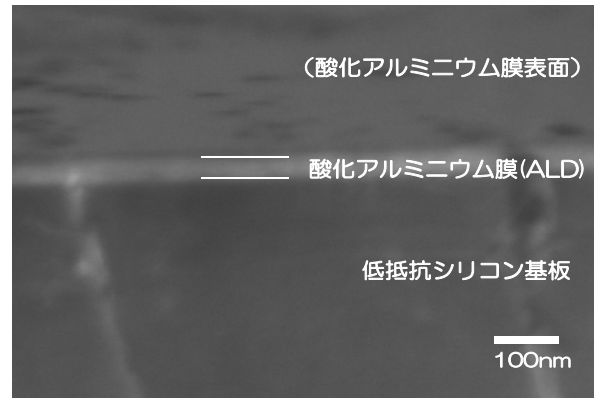


図6 Al₂O₃薄膜断面のSEM像

さらに、図6には低抵抗Si基板上に形成したAl₂O₃薄膜の断面観察結果を示す。膜厚は55 nmと確認でき、設定通りの膜厚が得られた。

4.3 電気特性

図7には電流電圧特性を示す。最小二乗法によって、電流-電圧特性の傾きから抵抗を算出すると、 $6.2 \times 10^{11} \Omega$ となる。ここから膜厚55 nm、電極面積 $2.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ として体積抵抗率を算出すると、 $3.2 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

さらに、絶縁破壊の様子を確認するため、図8に電界強度と電流密度の関係を示す。この結果より、電界強度に対して電流密度が立ち上がる点から、絶縁破壊強度は $7 \times 10^2 \text{ kV/mm}$ と推定した。G. S. Higashiら⁷⁾によれば、ALDによって成膜されたAl₂O₃薄膜の体積抵抗率は $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 、絶縁破壊強度は $8 \times 10^2 \text{ kV/mm}$ と報告されており、今回形成したAl₂O₃薄膜は、良好な電気特性を示した。

また、単結晶サファイアの物性値⁸⁾と比較すると、単結晶サファイアの体積抵抗率は $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、絶縁耐圧は48 kV/mmであることから、ALDによるAl₂O₃薄膜は単結晶サファイアと同等以上の物性値を示すことが明らかとなった。

5 結論

Al₂O₃薄膜を、ALDにより成膜し、その物性評価を行った。結果は以下のとおりである。

- (1) ALDによって成膜されたAl₂O₃薄膜の組成は、ほぼ化学量論比のAl₂O₃を形成していることが確認された。また深さ方向分析では薄膜最表層と内部においてもAl₂O₃の化学量論比を維持した状態で成膜していることが明らかとなり、高品位な酸化アルミニウム薄膜が得られていることが明らかとなった。
- (2) 表面形態観察から、一部粒成長している箇所も見られたが平滑性の良い膜であった。また、断面観察から、設定通りの膜厚が得られ、段差被覆性に優れていることも確認された。
- (3) 電気特性評価結果から体積抵抗率は $3.2 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、絶縁破壊強度は $7 \times 10^2 \text{ kV/mm}$ であった。

今後は、さらなる評価と電子デバイスへの応用を検討する。

謝辞

ALD装置を利用させて頂いたALDジャパン(株)百瀬

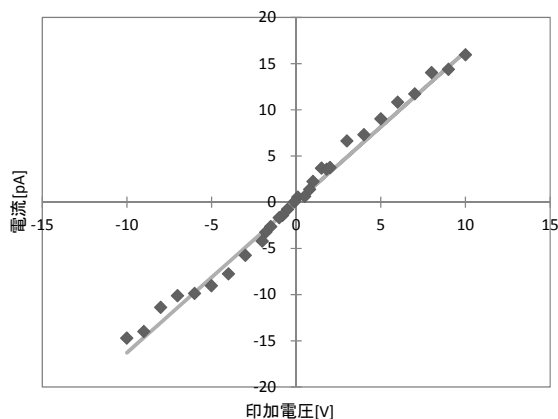


図7 Al₂O₃薄膜の電流-電圧特性

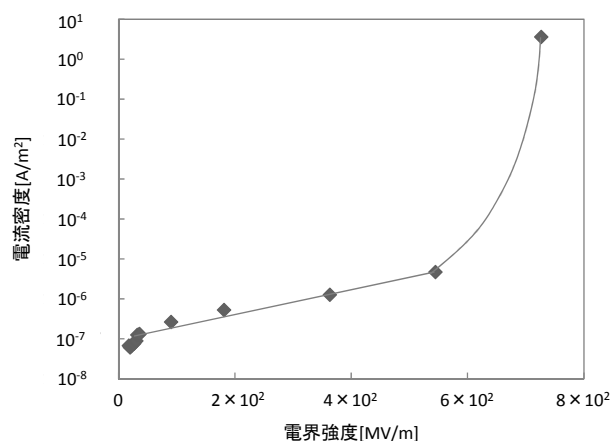


図8 Al₂O₃薄膜の電流密度-電解強度特性

渉氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) T. Suntola. "Atomic Layer Epitaxy, in Handbook of Crystal Growth 3, Thin Films and Epitaxy Part B". Growth Mechanism and Dynamics. 14, p601 (1994)
- 2) 金原 粲(監修), 吉田 貞史, 近藤 高志(編著). 薄膜工学. 丸善株式会社, 2003
- 3) D. M. Hausmann and R. G. Gordon. "Surface morphology and crystallinity control in the atomic layer deposition (ALD) of hafnium and zirconium oxide thin films". Journal of Crystal Growth. 249, p251-261 (2003)
- 4) C. Ozgit, I. Donmez, M. Alevli and N. Biyikli. "Self-limiting low-temperature growth of crystalline AlN thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition".

Thin Solid Films. 520, p2750-2755 (2012)

- 5) Z. Li, A. Rahtu and R. G. Gordon. "Atomic Layer Deposition of Ultrathin Copper Metal Films from a Liquid Copper(I) Amidinate Precursor". Journal of The Electrochemical Society. 153 (11), C787-C794 (2006)
- 6) J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben. "Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy". Minnesota, USA, Perkin-Elmer Corp, 1992
- 7) G. S Higashi and C. G Fleming. "Sequential surface chemical reaction limited growth of high quality Al₂O₃ dielectrics". Appl. Phys. Lett. 55, p1963 (1989).
- 8) 京セラ(株). "単結晶サファイア". 製品カタログ. 2015