

FT-IR 法を用いた強誘電性 HfSiO 膜の構造解析による 電気特性のプロセス依存性に対する考察

Consideration for the process dependence of electrical characteristics by the structural analysis of the ferroelectric HfSiO film using FT-IR method

○上牟田雄一、藤井章輔、高石理一郎、井野恒洋、中崎靖、齋藤真澄、小山正人

東芝研究開発センターLSI 基盤技術ラボラトリー

°Y. Kamimuta, S. Fujii, R. Takaishi, T. Ino, Y. Nakasaki, M. Saitoh, and M. Koyama

Advanced LSI Technology Laboratory, Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation

E-mail: yuuichi.kamimuta@toshiba.co.jp

【はじめに】強誘電性を示す HfO_2 の電気特性の理解には、その結晶構造の理解が必要である。我々は前回の講演[1]において、 HfSiO 膜上へ堆積する TiN 電極のプロセスが電気特性に影響を与えることを報告した。また、強誘電性 HfO_2 の結晶構造の正確な把握に FT-IR 法が有効である[2]ことも示した。今回、上部 TiN の成膜プロセスや結晶化アニール温度が異なる試料に対して FT-IR 法を用いて構造解析を行い、電気特性に結晶構造が与える影響について評価したので報告する。

【実験】Si 基板上に TiN 膜を堆積した後、 HfSiO 膜を ALD 法で堆積した。上部の TiN 膜を CVD 法と PVD 法で堆積した後に結晶化アニール(低温と高温の 2 水準)を行った。 $\text{TiN}/\text{HfSiO}/\text{TiN}/\text{Si}$ 構造に対して In-Plane XRD 法と FT-IR 法にて構造解析を行った。FT-IR 法は透過法で行い、特に遠赤外領域に着目して測定を行った。 HfSiO 膜を成膜していない試料の吸収スペクトルを引いた差スペクトルを求めることにより、 HfSiO 膜のみの吸収スペクトルを得た。MIM キャパシタを作製し C-V 特性を測定することで電気特性を評価した。

【結果】図 1 に試作した MIM キャパシタの C-V 特性を示す。上部の TiN 膜の成膜法によらず結晶化アニールが高温の試料のみ強誘電性に特徴的なヒステリシスループが見られた。また、CVD 法で TiN を成膜した試料で容量変化が大きく見られた。In-plane XRD 回折パターンでは結晶化アニール温度によらずすべての試料で HfSiO 膜由来の回折ピークが得られていたが、回折パターンは酷似しており、In-plane XRD 法では HfSiO 膜の詳細な構造評価は困難であった。

図 2 に FT-IR 法で得られた HfSiO 膜の吸収スペクトルを示す。結晶化アニールが低温の試料では、 $300\text{cm}^{-1}\sim 400\text{cm}^{-1}$ の領域にブロードな形状と 400cm^{-1} 付近と 470cm^{-1} 付近の 2 波数に特徴的なピークが見られている。さらに結晶化アニールが高温の試料ではブロードな形状が消失し、2 波数の特徴的なピークが顕著となる。ブロードな形状は結晶化アニール前の HfSiO 膜の吸収スペクトルでも見られており、アモルファス HfSiO 膜由来の吸収と考えられる。したがって、結晶化アニールが低温の試料では、結晶化は見られるもののアモルファス領域が多く存在することにより、強誘電性が発現しなかったものと考えられる。一方、結晶化アニールが高温の試料で見られる特徴的な 2 つのピークについては、その強度比が上部の TiN 膜の成膜プロセスにより異なっていることがわかった。 400cm^{-1} 付近のピークは第一原理計算による検討により、強誘電性を示すと言われている斜方晶 HfO_2 [2]に由来するピークと考えられる。一方、 470cm^{-1} 付近のピークは、斜方晶 HfO_2 以外に単斜晶 HfO_2 [2]や立方晶の HfSiO [3]、 Si-O-Si の rocking mode に由来するピークも考えられる。ピーク強度比の違いは、こうした斜方晶 HfO_2 以外に由来する成分の存在が影響を与えている可能性が考えられる。

【まとめ】結晶化アニール温度および上部 TiN 膜のプロセス依存性が HfSiO 膜の強誘電性発現および電気特性へ与える影響を明らかにするために FT-IR 法を用いた構造解析を行った。結晶化の進行度合

が電気特性に影響を与えていることが明らかとなった。電気特性のわずかな違いを説明するためには、FT-IR 法を用いた構造解析が最も有効であると考えられる。

【参考文献】[1]上牟田雄一ほか 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 13a-4C-12 [2]井野恒洋ほか 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 13a-4C-11 [3] K. Tomida et al., *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 142902 (2006).

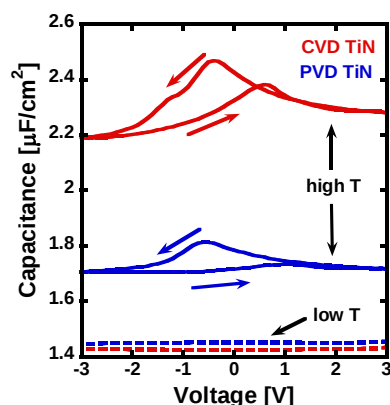


Fig. 1 C-V characteristics of $\text{TiN}/\text{HfSiO}/\text{TiN}$ MIM Capacitors.

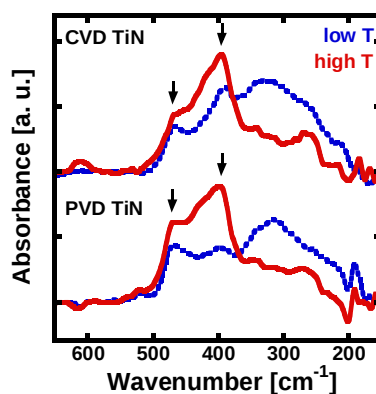


Fig. 2 Infrared absorption spectra of the HfSiO films.