## パルスレーザーアニールによる HfO<sub>2</sub> 薄膜の非平衡結晶化 Crystallization of HfO<sub>2</sub> with pulsed laser annealing <sup>1</sup>東大院工、<sup>2</sup>産総研 。森 優樹<sup>1</sup>、柴山 茂久<sup>1</sup>、矢嶋 赳彬<sup>1</sup>、 西村 知紀<sup>1</sup>、右田 真司<sup>2</sup>、鳥海 明<sup>1</sup> <sup>1</sup>Univ. of Tokyo and <sup>2</sup>AIST, °Y. Mori<sup>1</sup>, S. Shibayama<sup>1</sup>, T. Yajima<sup>1</sup>, T. Nishimura<sup>1</sup>, S. Migita<sup>2</sup>, and A. Toriumi<sup>1</sup>

E-mail: mori@adam.t.u-tokyo.ac.jp

【研究背景】近年 HfO<sub>2</sub> は高誘電率ゲート絶縁膜として実用化されており、さらなる高性能化の 方針としては比誘電率が 50 を超えると予測されている tetragonal 相(t 相)<sup>[1]</sup>のみを発現させるとい うことが考えられる。このことは DRAM キャパシタの高容量化を考える上でも極めて重要であ る。しかしながらアンドープ HfO<sub>2</sub> では t 相から低誘電率相である monoclinic 相(m 相)への転移が 容易に進行するため、t 相のみを安定化するのは困難である。HfO<sub>2</sub>を熱処理する際急速に昇温す ることで t 相を含む高対称相の割合が増加すること<sup>[2]</sup>を踏まえ、高速昇降温の熱処理をすること によって t 相を実現できるのではないかという方針のもと、ナノ秒スケールでの昇温や急冷が可 能となるパルスレーザーアニール(PLA; pulse laser anneal)を用いて HfO<sub>2</sub>に熱処理を施した結果を 報告する。

【実験方法】化学洗浄を施した n-Si(001)基板上に、PLD 法により TiN を堆積させた後、sputtering 法により約 30 nm の HfO<sub>2</sub> 薄膜を堆積した。その後、KrF エキシマレーザーのエネルギー密度やパルス数を変化させてアニールを行い、結晶構造を XRD により評価した。

【結果および議論】図1に今回使用した KrF エキシマレーザー(λ=248 nm)のパルスレーザー波形 を示した。パルス幅 50 ns のレーザーを10 Hz で照射し、1 pulse あたりのエネルギーをレーザー の照射面積で割った値をレーザーエネルギー密度とした。図2はパルスレーザーのエネルギー密 度を170 mJ/cm<sup>2</sup>に設定し、10 Hz でパルス数を10 から1000 まで変化させアニールした HfO2 薄膜 と as-depo 膜の XRD 結果である。PLA により、monoclinic を大きく抑制しつつ高対称相のみが結 晶化した。またパルス数の増加に伴い、高対称相のピーク位置が低角側へシフトし monoclinic が 現れた。図3は RTA 装置を用いて 600°C、1 sec のアニールを施した HfO2 薄膜(黒線)と、レーザ ーを 100 pulse 照射した HfO2 薄膜(赤線)の XRD 結果である。PLA 処理を行った HfO2 の高対称相 が現れていないことから、これは monoclinic への相変態が起きる前の高対称相の核形成過程であ ると考えられる。この事実は、パルスレーザーによる超高速な昇降温の熱処理によって、通常の RTA よりも短い時間単位でダイナミックに結晶成長を行うことができることを示唆している。

【結論】PLA を用いて HfO<sub>2</sub> の熱処理を行うことで monoclinic 相の形成を抑制しつつ高対称相の みを結晶化できた。またこのことは、高速なダイナミック熱処理により HfO<sub>2</sub> の結晶化初期過程 を制御可能であることを示唆している。

本研究は JST-CREST(JPMJCR14F2)の支援を受けて行われた。

[1] X. Zhao, et. al., Phys. Rev. B, 65, 233106 (2002). [2] Y. Nakajima, et.al., ECS Transactions, 28 (2), pp. 203-212 (2010).



Figure 1 Outline of pulsed laser.



Figure 2 XRD measurements of  $HfO_2$  annealed with pulsed laser (170 mJ/cm<sup>2</sup>, 10 Hz).



Figure 3 XRD measurements of  $HfO_2$  annealed with pulsed laser (170 mJ/cm<sup>2</sup>, 10 Hz, 100 pulse) and RTA.