

イオン注入技術を利用した Si-doped HfO₂ 強誘電体薄膜の形成 Formation of Si-doped HfO₂ Ferroelectric Thin Films using Ion Implantation

産総研¹, 東大工² °右田 真司¹, 太田 裕之¹, 山田 浩之¹, 渋谷 圭介¹, 澤 彰仁¹,
松川 貴¹, 鳥海明²

AIST¹, Univ. of Tokyo², °S. Migita,¹ H. Ota,¹ H. Yamada,¹ K. Shibuya,¹ A. Sawa,¹
T. Matsukawa,¹ and A. Toriumi²

E-mail: s-migita@aist.go.jp

【はじめに】 HfO₂ 系強誘電体の生成においてカギとなるのが異種元素のドーピングである。Si, Al, Ge, Y, La, Sr, Zr といった元素の添加 [1-4]、あるいは酸素欠損や N の導入によって [5-7]、強誘電特性が現れることが報告されている。元素のドーピングには適切な濃度が存在し多くの場合、Hf との金属組成比で表しておよそ 3-5 %程度のときに分極量が最も大きくなる [3, 4]。添加元素の組成比を精密に制御することが重要である。

HfO₂ 系強誘電体薄膜への添加元素は通常、ALD 法や PVD 法で成膜する際に同時に供給される。我々はその代替手法としてイオン注入技術を用いることを考えた。厚さが 10 nm の HfO₂ 結晶膜の中の Hf 原子の数はおよそ 2.8×10^{16} 個/cm²であり、組成比 3 %の添加元素は 8.5×10^{14} 個/cm²に相当する。この数値は LSI 製造におけるイオン注入工程と同等のオーダーである。そこで本研究では、同時スパッタ法およびイオン注入法で Si 原子を供給した 2 種類の Si-doped HfO₂ 膜を作成し強誘電特性を比較した。

【実験】高濃度 Si 基板を用意し、最初に DC スパッタ装置で TaN 膜(10 nm)を下部電極として堆積した。この上に 10 nm 厚さの HfO₂ 膜および Si-doped HfO₂ 膜を RF スパッタ装置で成膜した。Si-doped HfO₂ 膜の場合には SiO₂ と HfO₂ のターゲットを用いて同時スパッタを行い、機械式シャッターを小刻みに開閉することで Si 濃度を調整した。一方の HfO₂ 膜へのイオン注入はシミュレーションによって Si イオンのエネルギーを 3 keV に設定した。これらの膜を真空雰囲気(< 1 Pa)で 700 °C、1 min の熱処理を行い結晶化した。その後上部電極の TaN 膜を堆積し、リソグラフィとドライエッチングでキャパシタを完成した。キャパシタの寸法は 100 μm x 100 μm、分極特性は強誘電特性評価システム (TOYO Corp. 6252 Rev. C) で 1 kHz の周波数で測定した。

【結果と考察】同時スパッタ法における Si 供給量およびイオン注入法におけるドーズ量を様々に変えてそれぞれの試料を作成しているが、それらの中の代表的な条件における Si-doped HfO₂ キャパシタの P-V 特性を Fig. 1 に示す。Si 濃度が 4.2 %の同時スパッタ膜と Si ドーズ量が 5×10^{14} /cm² のイオン注入膜で同等の強誘電特性が得られている。イオン注入法が Si-doped HfO₂ 強誘電体薄膜が形成できることが確認できた。

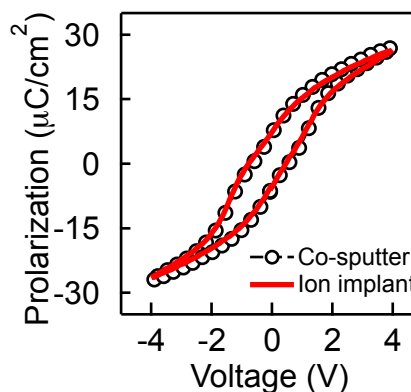


Fig. 1. *P-V* characteristics of 10-nm-thick Si-doped HfO₂ capacitors. Co-sputtering film was prepared using SiO₂ and HfO₂ targets, and the Si composition is 4.2 %. Ion implantation film was processed by Si ion implantation into HfO₂ film at 3 keV and 5×10^{14} /cm². Crystallization anneal was processed at 700 °C in both cases.

結晶構造解析(GIXRD)では強誘電相になる直方晶の生成を確認した。さらに Si イオンのドーズ量を増やした試料では、強誘電特性が減少して反強誘電特性への変化、さらには常誘電特性が出現することを観測した。これらの一連の結果は、イオン注入法による Si 元素の添加が強誘電特性の制御に有効であることを示している。極薄膜でかつ添加元素濃度に敏感という HfO₂ 系強誘電体の特徴はイオン注入技術と相性が良いと言える。イオン注入法をリソグラフィ技術と組み合わせることで、微細な強誘電体パターンの製造など、様々な応用が期待できる。

【謝辞】本研究は JST CREST Grant Number JPMJCR14F2 の支援を受けて行った。

【参考文献】

- [1] T. S. Boescke *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 102903; *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 112904.
- [2] J. Mueller *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 112901; *Nano Lett.* **12** (2012) 4318.
- [3] Uwe Schroeder *et al.*, *Jpn. J. appl. Phys.* **53** (2014) 08LE02.
- [4] Lun Xu, Akira Toriumi *et al.*, *J. Appl. Phys.* **122** (2017) 124104.
- [5] Tomonori Nishimura, Akira Toriumi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** (2016) 08PB01.
- [6] Ashish Pal *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **110** (2017) 022903.
- [7] Lun Xu, Akira Toriumi *et al.*, *APEX* **9** (2016) 091501.