

対向ターゲット式スパッタリング法による $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜の作製 Characteristics of the $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Thin Films Grown by a Facing Target Sputtering Method

大阪工業大学 ナノ材料マイクロデバイス研究センター

○(M2)河本泰輝¹, 大田宗司¹, 広藤裕一¹, 小池一步¹, 矢野満明¹, 門倉貞夫², 中光 豊³

Osaka Institute of Technology¹, FTS Corporation², ULVAC³

T. Kawamoto¹, H. Ota¹, Y. Hirofuji¹, K. Koike¹, M. Yano¹, S. Kadokura², Y. Nakamitsu³

E-mail: m1m18309@st.oit.ac.jp

はじめに

HfO_2 に強誘電相が発見され, FRAM への適用が検討されている. 当該強誘電相は歪みエネルギーに依存して形成される準安定相の orthorhombic 構造で, 不純物ドーピングや ZrO_2 との混晶化で安定化させる方法が一般的である. 混晶比 0.5 で ZrO_2 と混晶化させた $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO) 強誘電薄膜に関する報告のほとんどは, 吸着分子層数比で組成制御が可能で均一な極薄膜を得やすい ALD 法で成膜しており, スパッタリング法による報告は少ない. これは, スパッタリングにおけるプラズマ衝撃が平坦な薄膜形成を妨げることや, スパッタ中のターゲット表面の組成変動が膜組成の精密制御に望ましくないためと思われる. 本稿では, これらの欠点を克服した対向ターゲット式スパッタリング (FTS) 法で, HZO 薄膜の作製を試みた結果を報告する.

実験と結果

図 1 に, 実験に用いた FTS 装置の構造を, 通常のマグネトロン式スパッタリング装置と比較して示す. FTS では, 成膜室と放電室を分離して成膜面をプラズマ衝撃から隔離し, 対向するターゲット間に強力な磁場を加えて高真空での放電を可能にしている. このことから, 温度上昇を抑えながら飛来粒子の表面拡散を促進し, カバレッジと平坦性に優れた成膜が可能となっている[1].

本研究では, 上面に 100% HfO_2 セラミックターゲットを, 下面に 100% ZrO_2 セラミックターゲットを, 両ターゲットから等距離位置に基板を設置した. Ar 100%, 0.1 Pa, RF 放電電力 300 W の条件で成膜したところ, 常に $\text{Hf}:\text{Zr}=1:1$ の HZO 膜が得られることが確認された.

基板には厚さ約 60 nm の TiN 膜をコーティングした (100)Si を用いた. TiN 膜は, マグネトロン式スパッタ装置にて, $\text{Ar}:\text{N}_2=4:1$, 1 Pa, RF 放電電力 120 W の条件で, 金属 Ti ターゲットを用いた反応性スパッタリング法で室温成膜した.

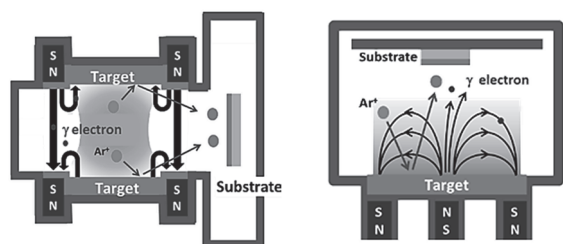


図 1 FTS (左) とマグネトロン式スパッタリング (右) の比較

約 10 nm の HZO 層を室温成膜後に RTA にて窒素雰囲気中 700°C で 2 min 間の熱処理を施した膜の, 断面 TEM 像を図 2 に示す. (a) の倍率は 60 万倍で, TiN/Si 界面に厚さ 2 nm 程度の意図しない SiO_2 層が形成されていることや, TiN 層, HZO 層ともに予定した厚さの均一膜となっており, TiN 層は粒径 5 nm 程度の結晶粒がランダムに配向した多結晶膜であることがわかる. (b) の倍率は 1200 万倍で, HZO 膜中では TiN 界面から発生した粒界面が斜め上方に伸びて 10 nm 程度の粒径を有する多結晶膜となっていることがわかった.

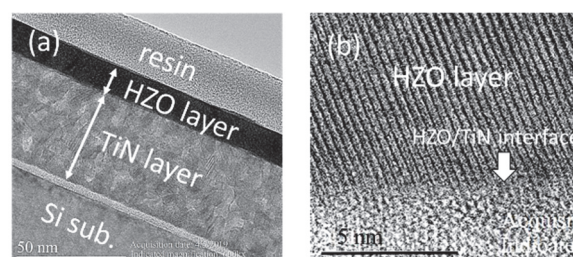


図 2 HZO/TiN/Si の断面 (a) と, HZO 層 (b) の TEM 像

図 3 は, 窒素雰囲気中で 2 min 間の熱処理を施した HZO (10 nm)/TiN (60 nm)/Si の GI-XRD 測定結果で, (a) は HZO 層を 400°C で, (b) は HZO 層を室温で成膜した場合である. 400°C で成膜した場合は熱処理前の状態で 28.6° 近辺に monoclinic 構造からの回折ピークが観測され, 熱処理後も同一結晶構造が保たれていた. 一方, 室温で成膜した場合の熱処理前はアモルファスであったが, 600°C 以上の熱処理で 30.7° 近辺に orthorhombic (あるいは tetragonal) 構造からの回折ピークが現れた. 35.5° 近辺に現れたサブピークを考慮すると, orthorhombic 構造の膜である可能性が高い.

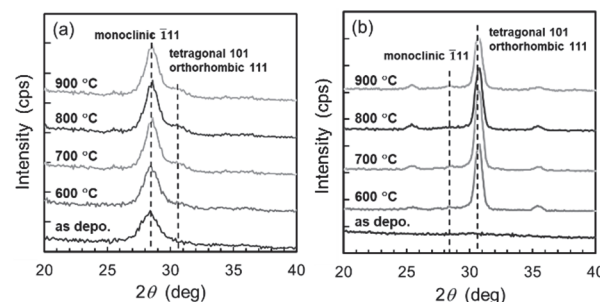


図 3 HZO 層を 400°C で成膜した場合 (a) と, 室温で成膜した場合 (b) の, 熱処理後の GI-XRD パターン

[1] <http://www.ftsc.co.jp/cn5/FTS-GJ1.html>