

ALD 法を用いて作成した Si 直上 Al:HfO₂ 準安定相の結晶化過程

Crystallization process of metastable Al-doped HfO₂ films

directly on Si by atomic layer deposition

阪府大工, °宝栄周弥, 桐谷乃輔, 吉村 武, 芦田 淳, 藤村 紀文

Osaka Pref. Univ. °S. Takarae, D. Kiriya, T. Yoshimura, A. Ashida, and N. Fujimura

E-mail: fujim@pe.osakafu-u.ac.jp

【Introduction】

2011年に強誘電性が確認された HfO₂ は、従来の強誘電体とは異なり、極薄膜(<10nm)でも強誘電特性を示す¹⁾。したがって、次世代メモリデバイスの高密度化に向けて大きな期待が寄せられている。また、原子層堆積法(ALD)を用いた HfO₂ は、LSIにおける high-k 絶縁膜として利用されており、Si COMS 素子との互換性が良いという利点がある。しかしながら、HfO₂ は、空間反転対称性の破れた非平衡相である斜方晶のみで強誘電性が発現するため、他の製膜方法と比べ、平衡な条件下での製膜となる ALD 法での HfO₂ の非平衡相の形成過程やそのメカニズムを明らかにすることは、極めて重要な課題となる²⁾。そこで今回は、基板、製膜条件、ドーピング濃度、アニール温度になどの影響に関する検討を行った。

【Experimental and results】

基板は、Si(001)と TiN 下部電極を用いた。ALD の HfO₂ 用プリカーサーは、TEMAHf、Al ドーパントとして TMA を使い、酸化源として H₂O を用いた。Al 濃度を制御するために、ALD サイクルは、non-dope HfO₂ を数サイクル繰り返した後、1 サイクルの Al₂O₃ 製膜を行った。EPMA を用いて Al 濃度を測定したところ、作製した試料において精度良くドーピング濃度が制御できることが明らかになった。TiN 上と Si 直上に Al 濃度を 0~5.8%の間で変化させた 10 nm の HfO₂:Al 薄膜の作製を行った。その後、上部電極に Pt を製膜し、窒素雰囲気下で 700°C 30 秒キャップアニール処理を行った。それらの試料の GIXRD の結果を Figure に示す。non-doped HfO₂ においては、TiN 上、Si 直上どちらの基板でも平衡相である単斜晶相のピークが確認でき、そのピーク強度は Si 上の方が高い。どちらの基板においても、Al 濃度の増加に伴い、斜方晶/正方晶相に起因する結晶化が認められる。しかしながら、Si 直上の HfO₂:Al 薄膜においてより結晶化が進行していることがわかる。講演では、Si 直上と TiN 下部電極上での結晶構造の比較検討や、製膜条件、ドーピング濃度、アニール温度が結晶化過程におよぼす影響について報告する。

1) T. S. Böschke, et al., Appl. Phys. Lett. 99, 102903 (2011) 2) R. Materlik, et al., Appl. Phys Lett. 117, 134109 (2015)

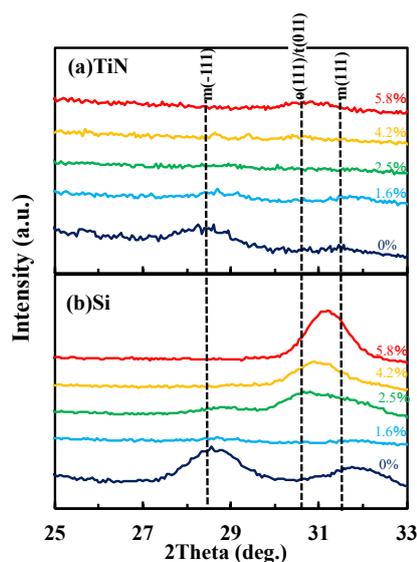


Figure GIXRD patterns of Al-doped HfO₂ thin films on TiN bottom electrode, (a) and on Si (001), (b), annealed at 700°C. The Al concentration was varied from 0 to 5.8%.