

溶液塗布熱分解法の繰返しによる強誘電相 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 積層膜の特性

Characteristics of the Multi-Coated $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Films by a Chemical Solution Deposition 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
○(M1)大田宗司, 井上泰一, 広藤裕一, 小池一步, 矢野満明

Nanomaterials Microdevices Research Center, Osaka Institute of Technology

H. Ota, T. Inoue, Y. Hirofujii, K. Koike, M. Yano

E-mail: m1m19305@st.oit.ac.jp

はじめに

orthorhombic 構造の $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO) は高い比誘電率を有するため high- k 絶縁膜としての利用価値が高いだけでなく、十数 nm という薄膜でも大きな分極を示すことから次世代の強誘電体メモリへの応用に向けた研究が精力的になされている。当該薄膜は CMOS プロセスとの整合性が良い原子層堆積法で作製されることが多かったが、最近ではスパッタリング法による研究も盛んとなっている。

しかし、これらの方法では orthorhombic 構造が得られる基板材料に限られ、かつ、膜厚が 15 nm を超えると徐々に常誘電相の monoclinic 構造へ転化するため、マイクロアクチュエータや圧電センサ、高い光透過率や耐熱性を活かした光学部品や宇宙・航空部品のコーティング材料として応用する際の制約となっている。

我々は前回、大面積成膜に優れた省エネプロセスの溶液塗布熱分解法 (CSD 法) で、Si やサファイア基板上に orthorhombic 構造の HZO 薄膜が成膜できることを報告した[1]。

本稿では、CSD 法を繰返して HZO 積層膜を作製することにより、orthorhombic 構造の厚膜を得る方法を見出したことについて報告する。

実験結果

成膜には、 $\text{HfCl}_4 : \text{ZrCl}_4 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 220 : 20 : 20$ のモル比で混合した前駆体溶液と c 面サファイア基板を用いた。滴下、スピコート、乾燥 (150°C, 大気中 10 min) を複数回繰返して最後に焼成 (700°C, 窒素中 20 min) した積層膜と、焼成まで含んだサイクルを複数回繰返した積層膜について、繰返し回数と GI-XRD 測定との関係を図 1 に示す。塗布 1 回あたりの焼成後膜厚は 13 nm 程度である。

図 1(a)は乾燥までの工程を繰返した後に焼成した結果である。積層回数の増加とともに monoclinic 回折ピークが顕著に出現し、この結果は金属成分 (HfCl_4 と ZrCl_4) を濃くして 1 回塗りで厚膜を作製したときの膜厚依存性と同様であった。しかし、図 1(b)に示した焼成まで含んだ工程の繰返し成膜では、積層回数が増加しても orthorhombic 回折ピークが支

配的な構造が保たれた。これは CSD 法に固有な特性で、例えば対向ターゲット式スパッタリング法の成膜[2]では熱処理後の成膜を繰返しても膜厚増大に伴う monoclinic への転化は防げなかった。

TEM測定をはじめ数々の有用な情報をご提供賜った (株) アルバック 半導体電子技術研究所の中光豊様に感謝いたします。

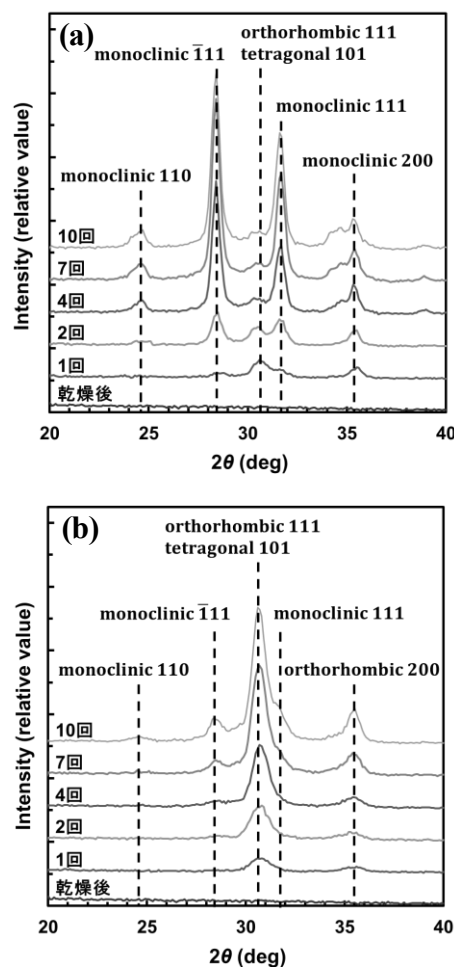


図 1 乾燥までの工程(a)と焼成までの工程(b)を繰返して成膜した HZO 積層膜の GI-XRD 測定結果。

[1] 井上ほか, 2019 年応物秋季学術講演会 20a-C309-4

[2] 河本ほか, 2019 年応物秋季学術講演会 20a-C309-3