

# ALD-ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> MOS 構造から観察されるポテンシャル変調動作

## Potential modulation observed from ALD-ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> MOS structures

産総研<sup>1</sup>, アルバック<sup>2</sup>, 浅沼 周太郎<sup>1</sup>, 住田 杏子<sup>1</sup>, 宮口 有典<sup>2</sup>, 堀田 和正<sup>2</sup>, 神保 武人<sup>2</sup>,  
齋藤 一也<sup>2</sup>, 宮田 典幸<sup>1</sup>

AIST<sup>1</sup>, ULVAC<sup>2</sup>, S. Asanuma<sup>1</sup>, K. Sumita<sup>1</sup>, Y. Miyaguchi<sup>2</sup>, K. Horita<sup>2</sup>, T. Jimbo<sup>2</sup>, K. Saito<sup>2</sup>, and N. Miyata<sup>1</sup>

E-mail: shutaro-asanuma@aist.go.jp

HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> MOS 構造を用いた新しいメモリ機構として界面ダイポール変調 (IDM: interface dipole modulation) が提案されている [1]。IDM 動作は、EB 蒸着法や ALD (atomic layer deposition) 法で形成した HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 積層構造から観察されており [1, 2]、HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 界面に導入した変調層 (1 分子層程の TiO<sub>2</sub>) 近傍で起こる構造変化がポテンシャル変化を引き起こしていると考えられている。また、HfO<sub>2</sub> の結晶化温度よりも低い熱処理条件 (~300 °C) でも起こることから、HfO<sub>2</sub> の強誘電性とは異なる現象であると考えられる。一方、上記の変調機構が事実であるならば、HfO<sub>2</sub> 以外の酸化物でも同様の現象が起こる可能性がある。そこで、本研究では、ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 積層構造における IDM 動作の可能性を検討した。

ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> および SiO<sub>2</sub> 膜は、有機金属プレカーサと O<sub>2</sub> プラズマを用いた ALD 装置で堆積した。基板温度を 200 °C とし、それぞれの酸化膜を同一の成長室で連続堆積した。なお、TiO<sub>2</sub> 変調層の堆積は、4 サイクルとしている。以上の ALD 条件で、熱酸化により SiO<sub>2</sub> 膜を形成した p 型 Si 基板上に ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 積層構造を形成した。最後に金電極を形成し、MOS キャパシタを作製した。また、電極形成前の PDA (post deposition annealing, O<sub>2</sub>/Ar 雰囲気) の影響も調査した。

FIG.1 に 6 層の TiO<sub>2</sub> 変調層を含む ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 積層構造の C-V ヒステリシス特性を示す。時計回りのヒステリシスが現れており、一般的な MOS キャパシタで観察されるキャリア捕獲とは逆向きの特性である。また、2 層 TiO<sub>2</sub> の ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 積層構造からも、ヒステリシス幅は狭いものの時計回りのヒステリシスが観察された。FIG.2 に XPS 測定用に作製した単層 ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> IDM 構造の Zr 3d および Ti 2p 光電子スペクトルを示す。ジルコニウム酸化膜中のサブオキサイドは少なく、酸素欠損などの影響は少ないと推測される。また、チタン酸化物も 4+ が主成分であり、HfO<sub>2</sub>/1-ML TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 構造で報告されている IDM 動作が起こる条件を満たしている [3]。以上の結果より、ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 構造でも IDM が起こっていると考えられる。当日は、PDA の影響および HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 系 IDM との比較についても議論する。

[1] N. Miyata, Sci. Rep. **8**, 8486 (2018).

[2] S. Asanuma *et al.*, SSDM H-2-02 (2019).

[3] N. Miyata, Appl. Phys. Lett. **113**, 251601 (2018).

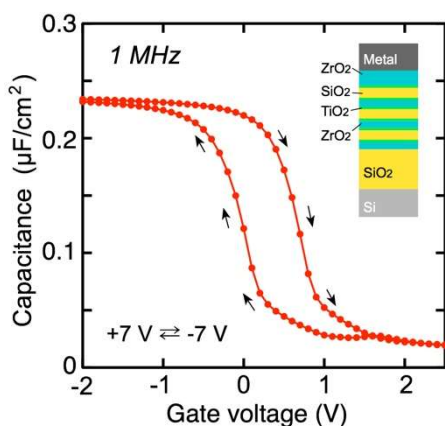


FIG.1 C-V curve of multi-stack ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> MOS capacitor with six TiO<sub>2</sub> modulation layers.

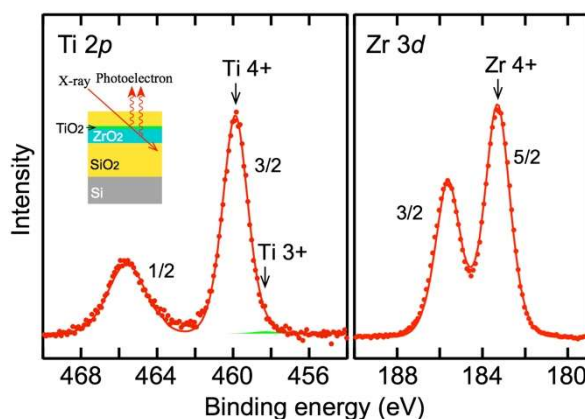


FIG.2 Ti 2p and Zr 3d photoelectron spectra of ALD-SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> IDM stack structure.