

TiN/Hf_xZr_{1-x}O₂/Si-MFS 作製における SiO₂ 界面層成長の抑制 Suppression of SiO₂ interfacial layer growth for TiN/Hf_xZr_{1-x}O₂/Si-MFS fabrication

1. 産業技術総合研究所 2. 物質・材料研究機構 3. 学振 PD

○女屋 崇^{1,2,3}, 生田目 俊秀², 井上 万里², 澤田 朋実², 太田 裕之¹, 森田 行則¹

1. AIST 2. NIMS 3. JSPS Research Fellow PD

○T. Onaya^{1,2,3}, T. Nabatame², M. Inoue², T. Sawada², H. Ota¹, and Y. Morita¹

E-mail: takashi.onaya@aist.go.jp

【はじめに】近年、高密度不揮発性メモリの実現へ向けて、Hf_xZr_{1-x}O₂ (HZO) 薄膜をゲート強誘電体膜として用いた強誘電体トランジスタが盛んに研究されている。[1] しかし、金属/強誘電体/半導体 (MFS) 構造を形成する際に、HZO 膜の成膜及び結晶化アニール工程で HZO/Si 界面に SiO₂ 界面層 (SiO₂-IL) が形成され、結果として残留分極 (P_r) 値の低下や信頼性の劣化に繋がることが報告されている。[2] 本研究では、原子層堆積 (ALD) 法による HZO 膜の成膜温度及び熱処理温度が SiO₂-IL の形成に及ぼす影響を調べた。また、これらの結果を基に、SiO₂-IL を抑制した TiN/HZO/p⁺-Si MFS キャパシタを作製した。

【実験条件】まず、X 線光電子分光法 (XPS) により評価した HZO/p⁺-Si 試料は、バッファードフッ酸 (BHF) 処理した p⁺-Si 基板上へ、H₂O ガス及び (Hf/Zr)[N(C₂H₅)CH₃]₄ (Hf/Zr = 1/1) カクテル原料を用いた成膜温度 200~300°C の ALD 法により HZO 膜を 3 nm 成膜して準備された。また、TiN/HZO/SiO₂/p⁺-Si MFS キャパシタは、p⁺-Si 基板を BHF 処理後、300°C の ALD 法で膜厚 10 nm の HZO 膜を成膜して、続いて TiN 上部電極を形成した。最後に、N₂ 雰囲気中、300°C で熱処理した。

【結果】Fig. 1 に、成膜温度が 200~300°C の ALD 法により作製した HZO/p⁺-Si の XPS による Si 2p スペクトルを示す。ここで、リファレンスとして、BHF 処理後の p⁺-Si 基板を用意した。結合エネルギーが 103.5 eV 付近の SiO₂ に由来するピークは、ALD-HZO 膜の成膜後であっても成膜温度に関わらず無視できるほど小さく、BHF 処理後の p⁺-Si 基板と同等のピーク強度を示した。従って、ALD-HZO 膜の成膜温度が 300°C であっても、ALD 成膜の段階で、明瞭な SiO₂-IL の成長は認められなかった。

Fig. 2 に、TiN/HZO/SiO₂/p⁺-Si MFS キャパシタの 300°C 熱処理前後の透過型電子顕微鏡 (TEM) による断面像を示す。熱処理前の HZO 膜は大部分がアモルファス構造であった。また、熱処理前後で結晶構造に大きな変化は認められなかった。Fig. 2(a) の熱処理前では、HZO/p⁺-Si 界面に 1 モノレイヤー前後の SiO₂-IL が認められた。また、Fig. 2(b) の 300°C の熱処理後でも、この SiO₂-IL の膜厚増加は認められなかった。分極-電界特性より得られた熱処理前後の MFS キャパシタの P_r 値は各々 3.6 及び 3.7 µC/cm² であった。

以上より、300°C 低温プロセスを用いることで、極限まで SiO₂-IL の形成を抑制した MFS 構造を作製できることが分かった。

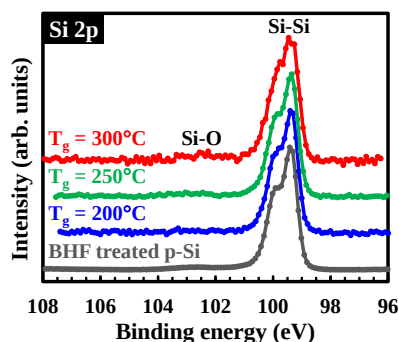


Fig. 1 XPS spectra of Si 2p of HZO/p⁺-Si with various ALD growth temperatures.

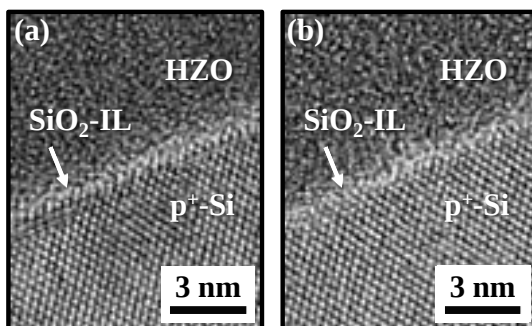


Fig. 2 Cross-sectional TEM images of (a) as-grown and (b) 300°C-annealed MFS capacitors with ALD-HZO films.

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 (JP21J01667 及び JP20H02189) に支援されて行われた。

[1] J. Y. Kim et al., *APL Mater.* **9**, 021102 (2021).

[2] J. Mohan et al., *Appl. Phys. Lett.* **118**, 102903 (2021).