

原子層堆積法によって形成した Hf 酸化膜の結晶相制御とその電気的特性

[研究代表者] 田岡紀之 (工学部電気学科)

[共同研究者] 本山慎一 (サムコ株式会社)

小林貴之 (サムコ株式会社)

中村昌幸 (サムコ株式会社)

研究成果の概要

強誘電性 HfO_2 は、次世代集積回路(LSI)に用いられるトランジスタのゲート絶縁膜やメモリ材料として非常に注目を集めている。現在の LSI でも Hf 酸化物が用いられているが、アモルファス相が用いられている。しかしながら、強誘電性 HfO_2 は、準安定な Orthorhombic 相であることから、結晶相の制御が必要である。また、金属/ HfO_2 界面や半導体/ HfO_2 界面などには、多数の欠陥が存在する。先述のデバイスを実現するためには、結晶相を制御すると共に、先述の欠陥密度を低減する必要がある。研究代表者は、これまで金属 Hf を酸化することによって、結晶相の制御に成功している。本研究では、アモルファス HfO_2 層を原子層堆積法で形成し、出発原料を HfO_2 とし、熱処理雰囲気と熱処理温度を変えることによって、 HfO_2 の結晶制御を試みた。

結果として、アモルファス HfO_2 を熱処理することによって、その温度・雰囲気に依らず最安定相の Monoclinic 相が得られた。この結果は、これまでの研究代表者が実施した出発原料を金属 Hf にした場合と大きく異なる。金属 Hf を出発原料とした場合、酸素雰囲気中 600-900°C で熱処理した場合、Orthorhombic 相と Tetragonal 相が共存する結果が得られている。Orthorhombic 相は、Tetragonal 相から Monoclinic 相への相変態の過程で生じる準安定相と考えられている。つまり、本研究の結果は、アモルファス HfO_2 からの相変態では、Tetragonal 相を形成することなく、安定相である Monoclinic 相を形成したことを示している。

研究分野：半導体デバイス、半導体物性

キーワード：ゲート絶縁膜、強誘電体、結晶相、 HfO_2

1. 研究開始当初の背景

強誘電性 Hf 酸化物は、数 nm の薄膜においても強誘電性を示すことから、大規模集積回路で用いるトランジスタのゲート絶縁膜やメモリ材料として注目を集めている。一般的に、これらのデバイスで用いるゲート絶縁膜などは、原子層堆積法 (ALD) で形成される。しかしながら、Hf 酸化物は、結晶化していないアモルファス相で使われており、強誘電性を発現させるためには、Hf 酸化物を結晶化させ、その結晶相を制御する必要がある。 HfO_2 には、いくつか

の安定・準安定な結晶相が存在し、Monoclinic(M)相が最も安定な結晶相である。強誘電性を示す Orthorhombic(O)相は、準安定相であり、Tetragonal(T)相から M 相への相変態の過程において、出現すると考えられている。研究代表者は、これまで、Si(100)、Si(111)基板上に金属 Hf を堆積、熱酸化することによって、O 相と T 相が混在する HfO_2 の形成に成功している^{1,2)}。O 相と T 相の形成には、 HfO_2 膜中の酸素欠損とその荷電状態が重要な役割を担っている。Hf 金属を出発原料とした場合では、熱処理雰囲気と温度

を制御することによって、適切な酸素欠損量および荷電状態をつくることができたと考えられる。本研究では、出発原料をアモルファス HfO_2 とした場合に、窒素雰囲気および酸素雰囲気下で様々な温度で熱処理することによって、 HfO_2 中の酸素空孔量を制御し、 HfO_2 結晶がどの様に変化するか調べる。

2. 研究の目的

ALD で Si 基板上にアモルファス HfO_2 を形成後、酸素または窒素雰囲気中で熱処理することによって、 HfO_2 の結晶構造制御を試みる。その結晶化に熱処理雰囲気、熱処理温度がどのような影響を与えるかを明らかにする。また、 $\text{Ni}/\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$ 構造を有する MOS 型キャパシタを作製しその電気的特性を調べる。

3. 研究の方法

Si(100)基板を化学洗浄後、有機金属と水を原料とした ALD を用いて、10 nm 程度の HfO_2 層を 250°C で形成した。その後、窒素雰囲気または酸素雰囲気において、 600°C から 900°C の温度で熱処理を行った。これらの試料に対して、エリブソメトリ法、斜入射 X 線回折法(GIXRD)で膜厚、結晶構造をそれぞれ評価した。また、電流-電圧(I-V) 特性を評価するために、 HfO_2 上に Ni 電極、裏面に Al 電極を形成した。

4. 研究成果

図 1 にエリブソメトリ法で測定した HfO_2 膜厚の熱処理温度依存性を示す。窒素雰囲気中で熱処理した試料では、 750°C と 900°C の熱処理後においても、膜厚はほとんど変化しないことがわかる。一方で、酸素で熱処理した場合、 750°C と 900°C の熱処理後に、膜厚が増加していることがわかる。このことは、酸素雰囲気熱処理することによって、酸素が HfO_2 中を拡散し、Si 基板表面を酸化した可能性を示唆している。また、このことは、酸素熱処理中に多量の酸素が HfO_2 中を通過していることを示しており、 HfO_2 膜中の酸素欠損量が熱処理雰囲気、熱処理温度で異なる可能性も示唆している。

図 2 に窒素雰囲気および酸素雰囲気中で熱処理した試料の GIXRD パターンを示す。As-deposited の試料では、明瞭な回折ピークは見られず、 HfO_2 はアモルファスである

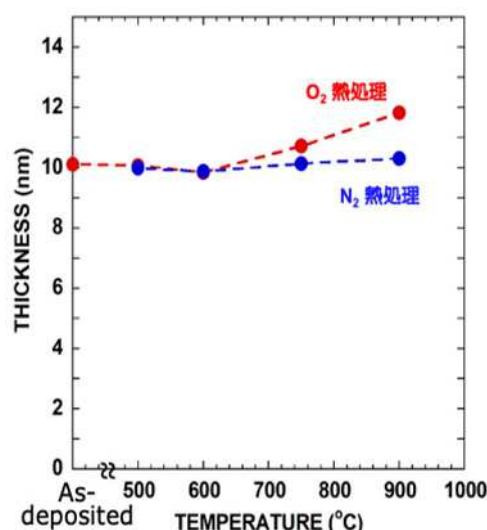


図 1: HfO_2 膜厚と熱処理温度の関係

ことがわかる。さらに、注目すべきは、熱処理雰囲気に依らず、熱処理することによって、M 相が形成されていることである。この結果は、参考文献¹⁾の結果と大きく異なる。Yasuda らの結果では、金属 Hf を Si 基板上に形成後、酸素雰囲気中で熱処理することによって、O 相または T 相と考えられる結晶相が支配的となっていた。先述した様に、O/T 相の形成には、酸素空孔の密度とその帯電状態が重要である。また、 HfO_2 中の Si 量は 2% 程度の場合、O 相を安定化させるとの報告もあり、Si 量の制御も重要である。ALD で形成した場合、As-deposited の試料においても膜中には、多量の OH 基または酸素が存在すると考えられる。そのため、Si 基板からの Si 原子拡散が抑制されているこ

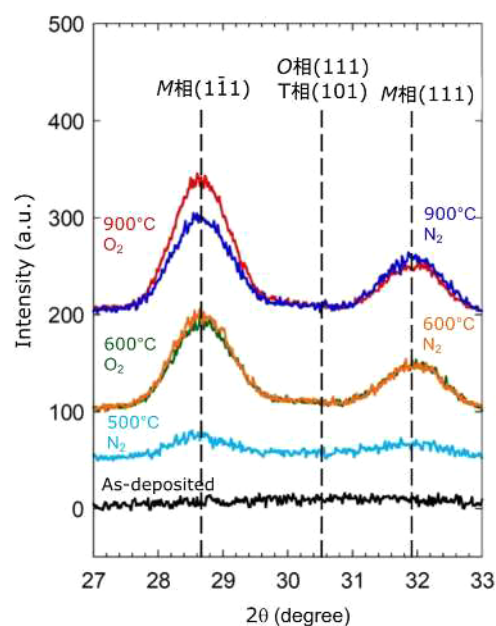


図 2: 様々な温度で熱処理した試料の GIXRD パターン

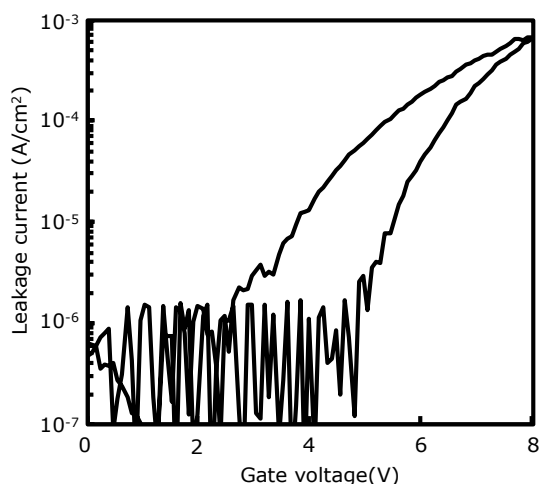


図 3:750°C、酸素雰囲気中で熱処理した試料の電流-電圧特性

と、酸素空孔量の密度が残留酸素のために減少していると考えられることから、O 相を形成することなく M 相を形成したと考えられる。

熱処理温度・雰囲気を変えた試料の I-V 結果では、雰囲気による明確な依存性は見られなかった。また、900°C の熱処理をした試料では、雰囲気に依らず、ゲート電圧が +6V 付近においても、顕著なリーク電流は確認できなかった。図 3 に 750°C の酸素雰囲気中で熱処理した試料の I-V 特性を示す。非常に大きなヒステリシスが確認できる。図 2 において、M 相のみが見られていることから、このヒステリシスは、HfO₂ 膜中および HfO₂/Si 界面への電子捕獲が原因であると考えられる。

ALD でアモルファス HfO₂ を形成し、熱処理した場合では、T 相を経ることなく、M 相を形成すると考えられる。この理由として、ALD-HfO₂ 中には、余剰の酸素や OH 基が存在しており、金属 Hf を酸化する場合に比べて、酸素欠損が形成され難い、Si 基板から Si 原子の拡散量が少ないことが考えられる。

5. 本研究に関する発表

該当無し

参考文献

- [1]W. Yasuda, N. Taoka, A.Ohta, K. Makihara and S. Miyazaki, Abstract of 43rd International Symposium on Dry Process (2022).
- [2]Y. Sano, W. Yasuda, N. Taoka, A. Ohta, K. Makihara, and S. Miyazaki, Abstract of 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials(2023)