

ALD-(ZrO₂)/(HfO₂) ラミネートによる HfZrO₂ 強誘電体薄 膜の作製と電気特性

Characteristics and Fabrication of HfZrO₂ Ferroelectric Thin Film Using ALD-(ZrO₂)/(HfO₂) Laminate

Key-words : ALD, HfZrO₂ ferroelectric, (ZrO₂)/(HfO₂) laminate, Orthorhombic phase

生田 目 俊秀・澤田 朋実・
女屋 崇・塚越 一仁

Toshihide NABATAME, Tomomi SAWADA, Takashi ONAYA and Kazuhito TSUKAGOSHI
(National Institute for Materials Science)

1. はじめに

HfO₂系強誘電体材料の発見後、半導体プロセスとの優れた適合性の観点から、強誘電体メモリ、強誘電体トランジスタ、近年では、不揮発性 DRAM が、盛んに研究されている^{1)~4)}。強誘電性の発現起源としては、直方晶 (Orthorhombic: O) 相 (空間群: Pca2₁) が提唱されている¹⁾。この O 相の安定形成のために、HfO₂ への Si⁵⁾、La⁶⁾ および Al⁷⁾ 等の元素ドーピング技術が用いられており、特に、Zr ドープ HfO₂ (HfZrO₂: HZO) は広い組成領域で強誘電性を示す事が知られている^{8), 9)}。近年の半導体デバイスは3次元構造であり、アスペクト比の大きなホール内壁への均質膜の成膜、原子レベルでの組成制御および低温度形成が求められ、作製方法として原子層堆積法 (Atomic layer deposition: ALD) が用いられている¹⁰⁾。ALD 法による HZO 膜の作製では、次の2通りが検討されている。1つは、我々が研究している Hf および Zr 原料を1つのボトルに混合したカクテル原料である^{11)~14)}。利点は、ALD 成膜した As-grown 膜は Hf および Zr 元素が原子レベルで混ざっているために、低温度での結晶化が促進できる事である。もう1つは、図1(a)に示す様に、2つの原料ボトルを用いた ALD で、ZrO₂ 層と HfO₂ 層を交互に積層させて (ZrO₂)_m/(HfO₂)_m ラミネート膜を作製して、その後に、熱処理して HZO 膜を作製する方法である¹⁵⁾。利点は、ZrO₂ 層と HfO₂ 層の ALD サイクルを変える事で、Zr/Hf 組成比を制御で

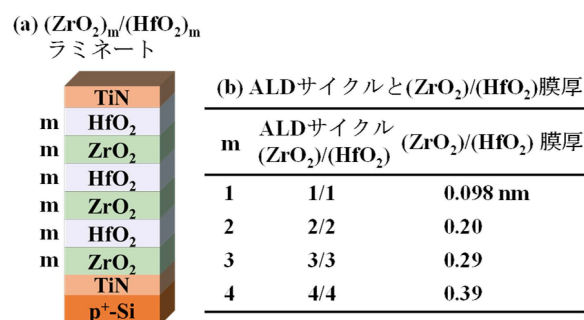


図1 (a) TiN/(ZrO₂)_m/(HfO₂)_m ラミネート / TiN の模式図および (b) ALD サイクルと (ZrO₂/HfO₂) 膜厚の関係

きる事である。これまで、1ユニットの (ZrO₂)/(HfO₂) 層の膜厚が約 0.4 nm 以上での結晶構造および強誘電性について報告されている^{15), 16)}。しかし、1ユニットの (ZrO₂)/(HfO₂) 層の膜厚が 0.4 nm より薄い極薄膜領域について、詳細には調べられていなかった。そこで、本研究では、ALD サイクルで制御した1ユニットの (ZrO₂)/(HfO₂) 層の膜厚と結晶性および電気特性について調べた結果を報告する。

2. ALD 法で作製した (ZrO₂)_m/(HfO₂)_m ラミネートを用いた MIM キャパシタ作製

まず、高濃度 p⁺-Si 基板ヘスパッタリング法で膜厚 15 nm の TiN 下部電極を作製する。続いて、図1(b)に示す様に、成長温度 300 °C で、トリス (ジメチルアミノ) シクロペンタジエニルジルコニウムおよびトリス (ジメチルアミノ) シクロペンタジエニルハフニウム原料と H₂O 酸化ガスを用いた ALD 法で、1ユニットの (ZrO₂)/(HfO₂) 層の ALD サイクル m を m=1~4 まで変えて成膜した。ZrO₂ および HfO₂ 膜の ALD 成長速度は、共に、0.049 nm/cycle であった。m=1~4 の1ユニットの (ZrO₂)/(HfO₂) 膜の膜厚は 0.098~0.39 nm であり、全膜厚が 10 nm になるように全 ALD サイクルを調整して TiN 下部電極上へ成膜した。ステンスルマスクを用いて直径 100 μm の膜厚 50 nm の TiN 上部電極を成膜して (Metal-Insulator-Metal: MIM) キャパシタを作製した。最後に、N₂ 雰囲気中、300, 400 および 500 °C で熱処理した。

3. (ZrO₂)_m/(HfO₂)_m ラミネート膜の結晶構造

m=1 および m=2 の (ZrO₂)/(HfO₂) ラミネート膜の熱処理温度 300~500 °C の XRD パターンを図2(a) および 2(b) に示す。2θ が 36.8° 付近のブロードなピークは、TiN(111) である。As-grown は、熱処理前ではアモルファス構造であった。m=1 の場合、400 °C までアモルファス構造であったが、500 °C でピークが現

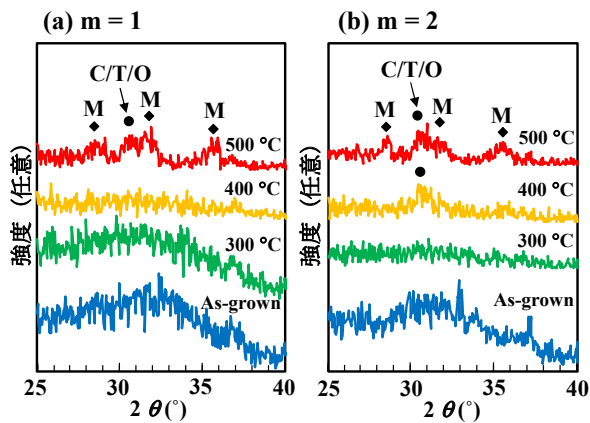


図2 (a) $m=1$ および (b) $m=2$ の $(\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2)$ ラミネート膜の熱処理後の XRD パターン (M: HfO_2 の単斜晶, C: ZrO_2 の立方晶, T: ZrO_2 の正方晶, O: ZrO_2 の直方晶)

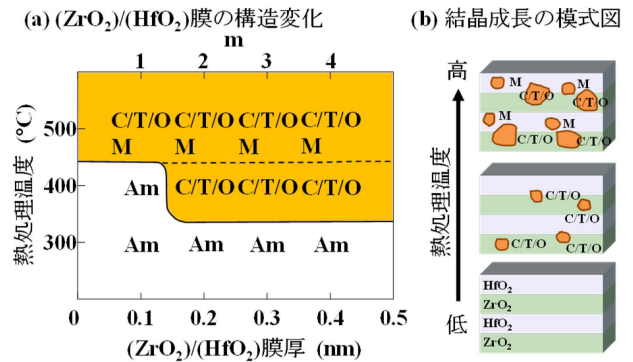


図3 $(\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2)$ ラミネート膜の膜厚と熱処理による構造変化 (Am: アモルファス, M: HfO_2 の単斜晶, C: ZrO_2 の立方晶, T: ZrO_2 の正方晶, O: ZrO_2 の直方晶)

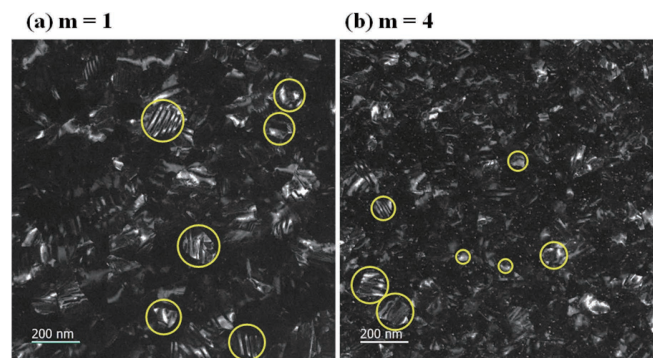


図4 500 °C 熱処理後の (a) $m=1$ および (b) $m=4$ の $(\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2)$ ラミネート膜の面内 TEM 像 (○印は代表的な結晶粒)

れた. 2θ が 28.3, 31.6 および 35.5° のピークは, 各々, HfO_2 の単斜晶 (Monoclinic: M) の (-111) , (111) および (200) と同定できた. また, 2θ が 30.5° 付近のピークは, ZrO_2 の立方晶 (Cubic: C) の (111) , 正方晶 (Tetragonal: T) の (101) および O の (111) が重なっており, 分離して同定する事が難しいために C/T/O 相として表記している. 500 °C では, C/T/O および M 相の混相であることがわかった. 一方, $m=2$ の場合, 400 °C から 2θ が 30.5° 付近に C/T/O 相のピークが現れた. 500 °C では, $m=1$ と同様に, C/T/O および M 相の混相となった. $(\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2)$ ラミネート膜の膜厚と熱処理温度による構造の変化を図 3(a) に示す. 300 °C は, いずれの膜もアモルファス構造であった. 400 °C で, $m=1$ がアモルファス構造を維持しているのに対して, $m=2$ 以上では ZrO_2 の C/T/O 相の結晶ピークが認められた. 500 °C では, いずれの膜も ZrO_2 の C/T/O および HfO_2 の M 相の混相であった. 図 3(b) に熱処理温度に対する $(\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2)$ ラミネートの結晶成長の模式図を示す. HfO_2 は M 相が安定であるのに対して ZrO_2 は M 相より C/T/O 相が安定で

あり, また, ZrO_2 が HfO_2 より結晶開始温度が低温である. XRD の結果より, $(\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2)$ ラミネートは, 低温度で, ZrO_2 層から C/T/O 相が核生成して成長して, 高温度になるに従って, 次に HfO_2 層から M 相が核生成するメカニズムが考えられる. この結晶成長には 1 ユニットの $(\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2)$ 層の膜厚が大きく関与しており, ZrO_2 層の物理膜厚が 0.1 nm 以上 ($m=2$ 以上) になると, 400 °C の低温度から ZrO_2 層で C/T/O 相が成長する事がわかった. 次に, 500 °C 熱処理後の $m=1$ および $m=4$ の $(\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2)$ ラミネート膜の面内 TEM 像を図 4 に示す. $m=1$ の場合, 粒径が約 100~160 nm の比較的揃った結晶粒で構成されていた. 一方, $m=4$ の場合には, 粒径にバラツキが大きく, 粒径が約 20~150 nm まで大小の粒子が成長していた. XRD の結果と併せて考えると, $m=1$ は 400 °C までアモルファス構造で, 500 °C で ZrO_2 層の C/T/O 相および HfO_2 層の M 相が同時に結晶化するために, ほぼ同じ結晶粒径になったと考えられる. 一方, $m=4$ では, 400 °C でまず ZrO_2 層から C/T/O 相の結晶化が始まり, 500 °C の高温度で HfO_2 層から

M相の結晶化が始まるために、結晶の粒径に大きな分布が生じたと考えられる。これまで、スパッタリング法で作製したアモルファス $((\text{HfO}_2)/(\text{ZrO}_2)=2/2 \text{ nm})$ ラミネート膜は、600 °C 熱処理後でも、ラミネート構造を維持したままで、 HfO_2 および ZrO_2 層を超えて O/T 相の結晶構造を形成している事が報告されている¹⁶⁾。また、 $(\text{HfO}_2)/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ラミネート構造では、700 °C 以上で、 HfO_2 層の Hf 原子と Al_2O_3 層の Al 原子が相互拡散する事が報告されている¹⁷⁾。本研究の 500 °C の低い熱処理温度では ZrO_2 層の Zr 原子と HfO_2 層の Hf 原子の相互拡散は生じておらず、TEM で観察された 100 nm 以上の結晶粒より、お互いの層を超えて結晶成長していると考えられる。

4. $(\text{ZrO}_2)_m/(\text{HfO}_2)_m$ ラミネート膜の電気特性

$m=1$ の $(\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2)$ ラミネート膜を用いた MIM キャパシタの容量-電圧特性を図5に示す。図5(a)のスweep電圧 $\pm 0.5 \text{ V}$ の場合では、いずれの熱処理温度でも印可電圧に対してキャパシタの容量特性は、ほぼフラットであった。300 および 400 °C がほぼ同じ容量値であったが、熱処理温度が 500 °C と高くなると容量値が約 1.4 倍増大する事がわかった。印可電圧

0 V における容量値から求めた誘電率は、300, 400 および 500 °C で、各々、20, 20 および 28.5 を示した。これは、図2および図3で説明した様に、 $(\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2)$ ラミネート膜が、400 °C までアモルファス構造なのに対して、500 °C で C/T/O および M 相の結晶化した事に関係している。一方、図5(b)のスweep電圧を $\pm 4.0 \text{ V}$ した場合、300 および 400 °C のキャパシタはほぼフラットで、スweep電圧 $\pm 0.5 \text{ V}$ とほぼ同じ容量値だったのに対して、500 °C のキャパシタは、大きなヒステリシスループが認められた。このヒステリシスループは強誘電性を意味している。つまり、500 °C の結晶化した $(\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2)$ ラミネート膜は、強誘電性を示す O 相が形成されている事を示している。この様に、スweep電圧を変える事で、低電圧では常誘電体モードの誘電率および高電圧では強誘電体モードの誘電率を求める事ができる。

図6に、 $m=2$ の $(\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2)$ ラミネート膜を用いた MIM キャパシタの容量-電圧特性を示す。図6(a)の熱処理温度 400 °C では、ヒステリシスループが認められ、強誘電体の O 相が形成されている事がわかった。一方、熱処理温度 500 °C では、2つのヒステリシスループが合算した形を示している。印可電圧が 0 V

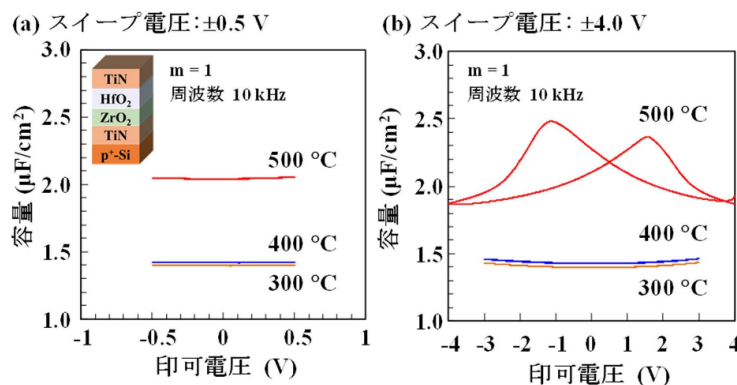


図5 $p^+-\text{Si}/\text{TiN}/((\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2))/\text{TiN}$ キャパシタのスweep電圧 (a) $\pm 0.5 \text{ V}$ および (b) $\pm 4.0 \text{ V}$ での容量-電圧特性

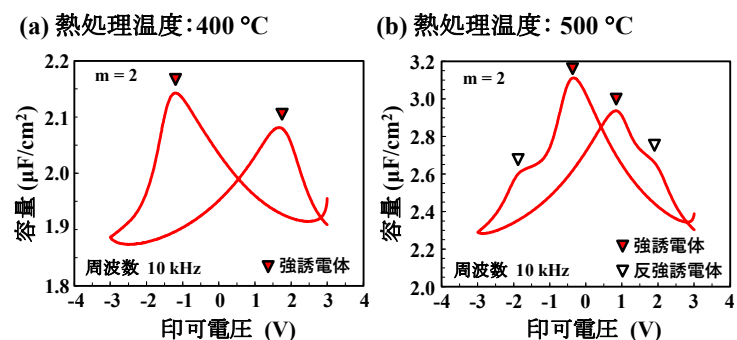


図6 $m=2$ のキャパシタの (a) 400 °C 熱処理および (b) 500 °C 熱処理の容量-電圧特性

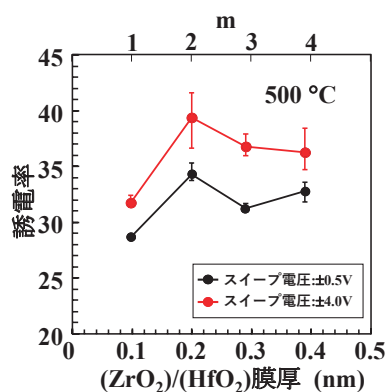


図7 500 °C熱処理後の $(\text{ZrO}_2)_m/(\text{HfO}_2)_m$ 膜の誘電率

付近の強誘電体のヒステリシスループと ± 2 Vで容量値が最大となる反強誘電体のヒステリシスループである⁸⁾。これは、強誘電体のO相と ZrO_2 の反強誘電体であるT相の混相を形成している事を示している。図7に、500 °C熱処理後の $(\text{ZrO}_2)_m/(\text{HfO}_2)_m$ ラミネート膜の誘電率を示す。誘電率は、印可電圧が0 Vの容量値から求めた。スイープ電圧を ± 0.5 Vの常誘電体モードでの誘電率は、 $m=1$ で28.5であり、 $m=2$ 以上で、31~34の大きな値を示した。スイープ電圧 ± 4.0 Vの強誘電体モードでの誘電率は、 $m=1, 2, 3$ および4で、各々、32, 39, 37および36を示した。常誘電体モードおよび強誘電体モードの両方共に $m=1$ が最小値を示したが、これは、図2のXRDデータより、結晶開始温度が他の m より高い500 °Cからであり、結晶化が不十分なためと考えられる。また、すべての m で、常誘電体モードの誘電率より大きな値を示した。これは、0 Vでも強誘電性に起因した分極があり、これが容量へ合算されるためである。これらの結果より、 HfO_2 系強誘電体を用いたキャパシタでは、誘電率を常誘電体モードおよび強誘電体モードと明確に区別する必要がある。図8に、 $(\text{ZrO}_2)_m/(\text{HfO}_2)_m$ ラミネート膜の容量-電圧特性よりわかった強誘電性をまとめた。図3で説明した構造に対応しており、アモルファス構造では、常誘電性を示した。XRD結果よりC/T/O相である $m=2\sim 4$ の400 °C熱処理では、強誘電性特性が認められた。しかし、 $m=2\sim 4$ の500 °Cで、C/T/O相とM相の混相になると、強誘電体性と反強誘電体性の両方が現れた。この要因の詳細は不明だが、 HfO_2 のM相が形成されることで強誘電体のO相の一部が ZrO_2 のT相へ変化したためと推察している。これまで、我々は、独自のHfおよびZrのALD原料を1つのボトルに混合したHf/Zrカクテル原料のALDで HfZrO_2 膜を作製して、熱処理温度300 °Cより主にC/T/O相が結晶相として形成でき、強誘電性

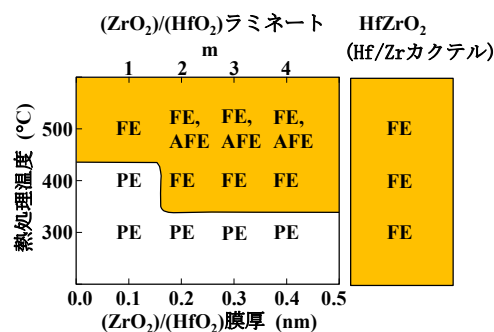


図8 $(\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2)$ ラミネート膜とHf/Zrカクテル原料のALDで作製した HfZrO_2 膜との強誘電性の比較 (FE: 強誘電体, AFE: 反強誘電体, PE: 常誘電体)

を示す事を報告した¹²⁾。これは、 $(\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2)$ ラミネートの層状構造より、ZrとHf原子が原子レベルで混合している膜の方が安定した強誘電体のO相を形成しやすい事を示している。 $m=1$ の500 °Cでは、C/T/OおよびM相の混相でも強誘電性のみが認められたが、これは、 ZrO_2 層および HfO_2 層の膜厚が0.049 nmと非常に薄いために層状構造が維持できずに、 HfZrO_2 膜と似た結晶成長が生じたためと考えている。

5. まとめ

本稿では、半導体デバイスで注目されている HfZrO_2 強誘電体膜について取り上げ、 $(\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2)$ ラミネート構造で、1ユニットの $(\text{ZrO}_2)/(\text{HfO}_2)$ 層の膜厚が結晶構造および強誘電体性へ大きな影響を及ぼすことを明らかにした。低温で強誘電性を示す HfZrO_2 膜を安定形成するために、Hf/Zrカクテル原料のALDが優れている事を再認識した。ZrおよびHfのALD原料は数多くあり、今後も引き続き、半導体デバイスのアプリケーションに対応して使い分ける事が重要である。

謝辞 本研究を進めるにあたって、物質・材料研究機構超薄膜エレクトロニクスグループの三浦 博美氏、宮本 真奈美氏の両名に深く感謝致します。

文 献

- 1) T. S. Börske, J. Müller, D. Bräuhäus, U. Schröder and U. Böttger, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 102903 (2011).
- 2) M. H. Lee, Y.-T. Wei, C. Liu, J.-J. Huang, M. Tang, Y.-L. Chueh, K.-Chu, M.-J. Chen, H.-Y. Lee, Y.-S. Chen, L.-H. Lee and M.-J. Tsai, *IEEE J. Electron Devices Soc.*, **3**, 377 (2015).
- 3) E. Yurchuk, J. Müller, S. Müller, J. Paul, M. Pešić, R. van Bentum, U. Schroeder and T. Mikolajick, *IEEE Trans. Electron Devices*, **63**, 3501 (2016).
- 4) N. Ramaswamy, A. Calderoni, J. Zahurak, G. Servalli, A. Chavan, S. Chhajed, M. Balakrishnan, M. Fischer, M. Hollander, D. P. Ettisserry, A. Liao, K. Karda, M. Jerry, M. Mariani, A. Visconti, B. R. Cook, B. D. Cook, D. Mills, A. Torsi, C. Mouli, E. Byers, M. Helm, S. Pawlowski, S.

- Shiratake and N. Chandrasekaran, 69th Annual IEEE International Electron Devices Meeting (2023) T15-7.
- 5) D. Zhou, J. Müller, J. Xu, S. Knebel, D. Bräuhäus and U. Schröder, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 082905 (2012).
 - 6) A. G. Chernikova, D. S. Kuzmichev, D. V. Negrov, M. G. Kozodaev, S. N. Polyakov and A. M. Markeev, *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 242905 (2016).
 - 7) S. Mueller, J. Mueller, A. Singh, S. Riedel, J. Sundqvist, U. Schroeder and T. Mikolajick, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 2412 (2012).
 - 8) J. Müller, T. S. Böske, U. Schröder, S. Mueller, D. Bräuhäus, U. Böttger, L. Frey and T. Mikolajick, *Nano Lett.*, **12**, 4318 (2012).
 - 9) M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, W. Lee, T. Moon and C. S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 242905 (2013).
 - 10) J.-H. Kim, T. Onaya, H. R. Park, Y. C. Jung, D. N. Le, M. Lee, H. Hernandez-Arriaga, Y. Zhang, E. H. R. Tsai, C.-Y. Nam, T. Nabatame, S. J. Kim and J. Kim, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **5**, 4726 (2023).
 - 11) T. Onaya, T. Nabatame, N. Sawamoto, A. Ohi, N. Ikeda, T. Chikyow and A. Ogura, *Appl. Phys. Express*, **10**, 081501 (2017).
 - 12) T. Onaya, T. Nabatame, N. Sawamoto, A. Ohi, N. Ikeda, T. Nagata and A. Ogura, *Microelectron. Eng.*, **215**, 111013 (2019).
 - 13) T. Onaya, T. Nabatame, N. Sawamoto, A. Ohi, N. Ikeda, T. Nagata and A. Ogura, *APL Mater.*, **7**, 061107 (2019).
 - 14) T. Onaya, T. Nabatame, M. Inoue, Y. C. Jung, H. Hernandez-Arriaga, J. Mohan, H. S. Kim, N. Sawamoto, T. Nagata, J. Kim and A. Ogura, *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 232902 (2020).
 - 15) M. H. Park, H. J. Kim, G. Lee, J. Park, Y. H. Lee, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, S. D. Hyn, H. W. Park, H. J. Chang, J.-H. Choi and C. S. Hwang, *Appl. Phys. Rev.*, **6**, 041403 (2019).
 - 16) S. Migita, H. Ota, S. Asanuma, Y. Morita and A. Toriumi, *Appl. Phys. Express*, **14**, 051006 (2021).
 - 17) A. Toriumi, K. Iwamoto, H. Ota, M. Kadoshima, W. Mizubayashi, T. Nabatame, A. Ogawa, K. Tominaga, T. Horikawa and H. Satake, *Micro. Eng.*, **80**, 190 (2005).

筆者紹介

生田目 俊秀 (なばため としひで)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 ナノアーキテクトニクス材料研究センター 特命研究員.
[連絡先] 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1
物質・材料研究機構 MANA 超薄膜エレクトロニクスグループ

E-mail : Nabatame.Toshihide@nims.go.jp



澤田 朋実 (さわだ ともみ)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 ナノアーキテクトニクス材料研究センター 研究業務員.

E-mail : Sawada.Tomomi@nims.go.jp



女屋 崇 (おなや たかし)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 ナノアーキテクトニクス材料研究センター 研究員.

E-mail : Onaya.Takashi@nims.go.jp



塚越 一仁 (つかごし かずひと)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 ナノアーキテクトニクス材料研究センター グループリーダー.

E-mail : Tsukagoshi.Kazuhito@nims.go.jp

