

次世代メモリデバイスへ向けて原子層堆積法により作製したHfxZr_{1-x}O₂薄膜の強誘電性に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-05-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 女屋, 崇 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10291/21807

2021年2月2日

「博士学位請求論文」審査報告書

審査委員 (主査) 理工学部 専任教授

氏名 小 椋 厚 志 ㊞

(副査) 理工学部 専任准教授

氏名 勝 俣 裕 ㊞

(副査) 理工学研究科 客員教授

氏名 生 田 目 俊 秀 ㊞

1 論文提出者 女屋 崇

2 論文題名 次世代メモリデバイスへ向けて原子層堆積法により作製した $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜の強誘電性に関する研究

(英文題) Study on Ferroelectricity of $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ Thin Films Fabricated by Atomic Layer Deposition for Future Memory Device Applications

3 論文の構成

本論文は次の 11 章から構成されている。

第1章 研究背景及び目的

第2章 実験方法

第3章 原子層堆積(ALD)法による ZrO_2 極薄膜の物理及び電気特性評価

第4章 強誘電体 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (HZO)膜の結晶構造制御に向けた高誘電率(High-k)核生成層の検討

第5章 ZrO_2 核生成層の挿入位置が強誘電体 HZO 膜の結晶構造及び強誘電性へ及ぼす効果

第6章 常誘電体 HfO_2 及び反強誘電体 ZrO_2 膜が強誘電体 HZO 膜の結晶構造及び強誘電性に及ぼす効果

第7章	強誘電体 HZO/ZrO ₂ 積層膜による信頼性の改善
第8章	強誘電体 HZO 膜の低温形成技術確立へ向けた ALD 法における酸化剤ガスの検討
第9章	低温形成した強誘電体 HZO 膜のパルス測定法を用いた信頼性評価
第10章	低温形成した強誘電体 HZO 膜のシンクロトロン X線源を用いた結晶構造評価
第11章	総括と今後の展望

4 論文の概要

近年、国際社会の共通目標として“SDGs (Sustainable Development Goals: 持続可能な開発目標)”が掲げられている。この目標達成に向けて、人工知能(AI)、IoT (Internet of Things)、ロボット、ビッグデータ等の先端技術を産業や社会生活に取り入れ、情報を収集及び解析し、最適解を現実空間へフィードバックすることで経済発展と社会的課題解決の両立を目指す“Society 5.0”が注目されている。この計画の実現には、膨大なデータを低消費電力で処理できるデバイスや情報処理システムの構築が必須であり、故にこれら社会システムの根幹を担うコンピュータやスマートフォン等の電子機器に搭載されている半導体メモリの高性能化及び低消費電力化は必要不可欠な基盤技術の一つと言える。これまで半導体メモリでは、ムーアの法則に基づく性能向上だけでなく省スペースで膨大なデータを蓄積するために微細化が試みられてきたが、情報を記憶する役割を担う誘電体膜は薄膜化に伴いリーク電流が増加し、デバイスを動作させる十分な容量が確保できないといった物理的限界を迎えつつある。そこで、この限界を打破するために、新規誘電体薄膜材料の探索及びデバイスの 3 次元構造化というポストスケリング技術の必要性が論じられている。本論文ではこれらの状況を踏まえ、3 次元構造へ原子層レベルでの均質成膜を可能とする原子層堆積(ALD: Atomic Layer Deposition)法、並びに ALD 法を用いた新規誘電体薄膜の探索に着目している。

これまで、強誘電体材料が不揮発性を有しつつナノ秒オーダーの高速スイッチングが可能であることから、強誘電体メモリ (FeRAM)や強誘電体トランジスタ (FeFET)が高性能次世代メモリデバイスの一つとして注目され、研究が進められてきた。しかし、これまで検討されてきた Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)や SrBi₂Ta₂O₉ (SBT)等のペロブスカイト系強誘電体膜は、複雑な組成制御や微細化に限界があり、さらに高温プロセス(>500°C)が必要なため元素拡散によって形成された強誘電体/Si 間の界面層に起因するデータ保持特性の劣化等、実用化への様々な問題に直面している。一方、2011年に初めて報告された HfO₂に Si や Al 等を添加した HfO₂系強誘電体膜は、Si プロセスとの親和性に優れている上、10 nm 程度の薄膜領域かつ 400°C 以下の低温プロセスでも良好な強誘電性を示すという既存材料にはない利点を有することから注目され、基礎研究から信頼性評価に至る報告が盛んに行われている。今後、HfO₂系強誘電体を用いた半導体メモリの実用化だけでなく更なる応用分野の拡大に向けて、強誘電相かつ常温常圧下で準安定相の直方晶相を安定して形成する強誘電体膜作製手法の確立や低耐熱性基板を用いたフレキシブルデバイスへの搭載を見据えたプロセスの極低温化等が望まれている。

以上の背景に鑑み、本論文では強誘電体材料として HfO₂ と結晶化温度が低い ZrO₂ を組み合わせた Hf_xZr_{1-x}O₂ (HZO)に着目し、ZrO₂ 膜を HZO 膜の核生成層として用いた HZO 膜の結晶構造制御及び強誘電性の向上に取り組んでいる。また、ALD 法による HZO 薄膜作製プロセスに着目し、酸化剤ガスが HZO 膜の結晶構造及び強誘電性に及ぼす影響を明らかにした上で、ALD 法による

HZO 薄膜の低温形成技術の確立に取り組んでいる。本論文では上記の目的を達成することで、持続可能な社会を創り上げる AI や IoT の更なる発展に必要な次世代半導体メモリの性能向上に貢献することを目的としている。

本論文は以下の 11 章から構成されている。

第 1 章では、近年注目を集めている HfO₂ 系強誘電体膜の概要について述べ、半導体メモリデバイスにおける位置付け及び課題点について述べている。また、次世代半導体メモリデバイスの設計及び作製プロセスにおいて必要不可欠な高誘電率(High-*k*)絶縁膜及び ALD 法について説明し、これらの技術を活用した強誘電体 HZO 膜の結晶構造制御及び製造プロセスの低温化の 2 点を目的として設定している。

第 2 章では、強誘電体 HZO 膜を用いた Metal-Ferroelectric-Metal (MFM)キャパシタの作製プロセス及び電気・物理特性評価手法の原理について述べている。

第 3 章では、これまで半導体メモリの微細化を牽引してきた Dynamic Random Access Memory (DRAM)のキャパシタ用絶縁膜として用いられている ALD 法による ZrO₂膜に着目し、ZrO₂/High-*k*/ZrO₂積層構造における High-*k* 層間絶縁層として Al₂O₃ 及び(Ta/Nb)O_x膜を組み合わせたナノラミネート膜を提案し、高い誘電率を維持しつつ絶縁膜の薄膜化に伴うリーク電流の抑制に取り組んでいる。

第 4 章では、ALD 法によって成膜した時点で直方晶相を有する、多結晶 ZrO₂ 膜及びアモルファス Al₂O₃ 膜を High-*k* 核生成層として挿入した、TiN/High-*k*/HZO/TiN キャパシタを作製して、強誘電相の形成を目的とした HZO 膜の結晶構造制御に寄与する High-*k* 膜を検討している。分極-電界(*P-E*)特性より、High-*k* 膜としてアモルファス構造を有する Al₂O₃ 膜を用いても HZO 膜の残留分極($2P_r$)値は向上しなかったのに対し、直方晶相を有する多結晶構造を形成した ZrO₂ 膜を核生成層として用いることで、熱処理時に ZrO₂ 結晶粒に沿って HZO 膜の結晶成長が促進され、結果として核生成層無しの場合と比べて大きな $2P_r$ 値を示すことを明らかにしている。

第 5 章では、第 4 章で HZO 膜の結晶構造制御に寄与した ZrO₂ 膜の効果を詳細に調べるために、ZrO₂ 核生成層を HZO 膜の上部(T-ZrO₂)、下部(B-ZrO₂)及び上下部(D-ZrO₂)に挿入した MFM キャパシタを作製して、ZrO₂ 核生成層の挿入位置が HZO 膜の結晶構造及び強誘電性に及ぼす効果について評価・議論している。ZrO₂ 核生成層を用いることで核生成層無し(w/o)の場合と比べて良好な強誘電性を示し、 $2P_r$ 値は w/o < B-ZrO₂ < T-ZrO₂ < D-ZrO₂ の順に大きな値を示している。透過型電子顕微鏡(TEM)による D-ZrO₂ の断面像より、HZO 膜では PDA 処理時に直方晶相を有する ZrO₂ 上部及び下部層を種結晶として部分的にエピタキシャル成長した結晶粒が形成されていて、結果として w/o と比べて HZO 膜中に直方晶相が優先的に形成されていることを明らかにしている。以上の結果から、ZrO₂ 核生成層を HZO 膜の上下に挿入することで HZO 膜の強誘電性が飛躍的に向上することが分かった。また、ZrO₂ 核生成層を電極材料と HZO 膜の間に挿入することで、電極材料の影響を受けずに良好な強誘電性が得られる可能性を示している。

第 6 章では、各々常誘電体 HfO₂ 及び反強誘電体 ZrO₂ 膜と HZO 膜を積層した全体膜厚が 20 nm の HZO/HfO₂ 及び HZO/ZrO₂ 積層厚膜を作製して、HfO₂ 及び ZrO₂ 膜が HZO 膜の結晶構造及び強誘電性に及ぼす効果について評価・議論した。HZO/HO 積層膜は積層した HfO₂ 膜の影響を受けて安定相である単斜晶相が支配的な結晶構造を形成していて、常誘電体に類似した特性を示している。一方、HZO/ZrO₂ 積層膜は積層した ZrO₂ 膜により強誘電相の形成が促進され、結果として大

きな $2P_f$ 値を有する良好なヒステリシス特性を示している。また、HZO/ZrO₂ 積層膜は HZO 単層膜の場合と比べて分極反転回数の増加に伴う $2P_f$ 値の減少が抑制された良好な疲労特性を示している。以上より、HZO/ZrO₂ 積層厚膜を用いることで高耐圧且つ良好な強誘電性を有する強誘電体膜を実現できる可能性が示唆された。

第 7 章では、第 6 章において有用性を確認した HZO/ZrO₂ 積層膜において、強誘電体膜の全体膜厚が 20 nm 以上の領域での結晶構造、強誘電性及びリーク電流特性について調べている。HZO/ZrO₂ 積層膜は ZrO₂ 膜の核生成層としての役割により厚膜領域においても強誘電相が優先的に形成されることで、高い絶縁破壊電圧を示しつつ良好な $2P_f$ 値を維持している。また、HZO/ZrO₂ 積層膜は ZrO₂ 膜に沿った HZO 膜の結晶成長によって結晶粒径が拡大し、結果として欠陥が生じやすい結晶粒界の形成を抑えられたことで、HZO 単層膜と比べて wake-up 及び分極疲労による $2P_f$ 値の低下を抑えた良好な疲労特性を示している。以上の結果より、ZrO₂ 膜はこれまで解明してきた HZO 膜の強誘電性の向上のみならず、耐圧及び疲労特性の向上といった HZO 膜の実用化へ向けた大きな課題である信頼性の向上にも寄与すると結論付けている。

第 8 章では、強誘電体 HZO 膜の 400°C 以下の低温形成技術確立へ向けて、酸化剤として各々 H₂O 及び O₂ プラズマを用いた熱(TH-)及びプラズマ(PE-)ALD 法による HZO 膜を作製して、ALD 成膜時の酸化剤ガスが HZO 膜の結晶構造及び強誘電性に及ぼす効果について評価・議論している。HZO 膜の作製手法として一般的に用いられている TH-ALD 法による HZO 膜は成膜直後にアモルファスのような結晶構造を形成しているのに対し、PE-ALD 法の場合では成膜直後であっても強誘電相である直方晶相を有する微結晶粒を形成している。また、熱処理により HZO 微結晶粒を種結晶として直方晶相を有する結晶成長が促進したことで、300°C の低温熱処理後でも良好な強誘電性を発現することを明らかにしている。以上の結果より、HZO 膜の形成手法として PE-ALD 法及び低温度熱処理を用いることで、低温プロセスが要求されているバックエンド工程やフレキシブルデバイスへの応用が期待できるとしている。

第 9 章では、まず、リーク成分を除去できるパルス測定法を用いて第 8 章で低温形成した HZO 膜の強誘電性を詳細に評価している。シャント抵抗を用いたパルス測定結果から得られた TH-及び PE-ALD 法による HZO 膜の真の分極(P_{sw})値は、一般的に用いられている $P-E$ 測定結果で求めた $2P_f$ 値よりも約 10%程度小さな値を示し、この差が主にリーク電流成分に起因することを明らかにしている。次に、実デバイス応用へ向けた大きな課題である分極反転回数の増加に伴う強誘電性の劣化機構を、Positive-up Negative-down 法を用いた疲労特性及びリーク電流特性より得られたリーク電流伝導機構の解析を組み合わせることで議論している。

第 10 章では、シンクロトロン X 線源を用いて、第 8 章で低温形成した HZO 膜の結晶構造解析に取り組み、ALD 成膜時の酸化剤ガス及び熱処理温度が、格子定数が非常に近い直方晶、正方晶及び立方晶相の形成に及ぼす効果を詳細に評価している。まず、結晶構造の X 線入射角依存性より、強誘電相である直方晶相は HZO 膜中よりも HZO 膜の上部の HZO/TiN 上部電極界面付近に多く形成されていることが明確にされた。次に、熱処理温度依存性より、TH-及び PE-ALD 法による HZO 膜では共に熱処理温度を上昇させることで正方晶及び立方晶相と比べて強誘電相である直方晶相の生成が促進され、結果として P_{sw} 値の増加に繋がっていることを明らかにしている。また、PE-ALD 法による HZO 膜は TH-ALD 法の場合と比べて直方晶相がより優先的に形成されていて、結果として TH-ALD 法と比べて大きな P_{sw} 値を示すことが明らかにされた。以上の結果より、シ

ンクロトンX線源を用いた HZO 膜の結晶構造解析によって低温形成した HZO 膜の結晶構造と強誘電性の重要な関係が解明されている。

第 11 章では、本研究の総括を示している。

5 論文の特質

本論文では、SDGs 達成の基礎となる、AI や IoT を取り入れた高度な情報化社会 Society5.0 実現のために不可欠な、ビッグデータの収集と処理を可能とする、電源を止めても記憶を保持する新しい不揮発性半導体メモリデバイスの実現を指向し、それを可能とする強誘電体材料とその製造を提示している。

本論文では、大規模集積回路(LSI)と整合の良い材料系からなる HZO ($\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$)を準安定な相である直方晶相に制御することが、メモリデバイスの特性向上に有効な強誘電特性を得るために重要であることを見出し、デバイス応用に広い自由度を与える低温での原子層堆積(ALD: Atomic Layer Deposition)法で、直方晶相を安定相に持つ ZrO_2 薄膜を種結晶として利用すること及び酸化剤ガスとして O_2 プラズマを用いることで実現している。さらに、高性能が得られた物理的な背景を、高分解の電子顕微鏡観察や放射光を用いた微小角 X 線回折法などを駆使して詳細に論じると同時に、実用上有益な長期信頼性についても評価を加え、新たな強誘電体不揮発性メモリの実現に資する多くの有益な成果を得ている。

6 論文の評価

本論文で得られた、独自のアイデアに基づく新しい ALD 法で得られた HZO 膜は、次世代強誘電体メモリの実現に十分な電気特性を示している。また、本論文で開発された、 ZrO_2 を種結晶としつつ低温で成膜可能な ALD 法は、3次元立体構造を持つ次世代 LSI への応用と相性がよく、さらに高密度のメモリデバイスの実現に期待が持てる。これらの成果は、数多くの論文や国際会議での講演として開示され、複数の論文賞や講演賞の獲得で明らかなように、学会でも高い評価が得られている。材料開発の最先端として、世界中の激しい競争がなされているこの分野において、その研究の質は高く、その独創性と完成度に対して高い評価を与えることができる。

0

7 論文の判定

本学位請求論文は、理工学研究科において必要な研究指導を受けたうえ提出されたものであり、本学学位規程の手続きに従い、審査委員全員による所定の審査及び最終試験に合格したので、博士(工学)の学位を授与するに値するものと判定する。

以上