

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

2020年度 理工学研究科

博士学位請求論文（要旨）

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

電気工学専攻

女屋 崇

1 問題意識と目的

近年、国際社会の共通目標として“SDGs（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）、ロボット及び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、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ール技術の必要性が叫ばれている。本論文ではこれら状況を踏まえ、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た。

これまで、強誘電体材料は不揮発性且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、高性能次世代メモリデバイスの一つとして強誘電体メモリや強誘電体トランジスタの実用化へ向けた研究が進められてきた。しかし、これまで検討されてきた $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ や $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ といった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の限界があり、更に500°C以上の高温プロセスや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きた。一方、2011年に報告された HfO_2 にSiやAl等を添加した HfO_2 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程度の薄膜領域且つ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研究が盛んに行われている。今後、 HfO_2 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、強誘電相且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薄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として HfO_2 と結晶化温度が低い ZrO_2 を組み合わせた $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (HZO)膜に着目し、 ZrO_2 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だ。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だ。本論文では上記の大きく分けて2つの目標を達成することで、持続可能な社会を創り上げるAIやIoT産業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。

2 構成及び各章の要約

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た。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、これら技術を活用した強誘電体 HZO 膜の結晶構造制御及び作製プロセスの低温化の 2 点を目的として設定した。

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た。

第 3 章では、本論文の導入として、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)_xO_y 膜を組み合わせたナノラミネート膜を提案することで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だ。

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構造を有する 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 膜を検討した。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た。

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・議論した。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た。透過型電子顕微鏡 (TEM) による D-ZrO₂ の断面像より、HZO 膜は 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おり、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た。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た。

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/HfO₂ 積層膜は HfO₂ 膜の影響を受けて単斜晶相が支配的な結晶構造を形成しており、常誘電体に類似した特性を示した。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、結果として良好な $2P_r$ 値を有するヒステリシス特性を示した。また、HZO/ZrO₂ 積層膜は HZO 単層膜と比べて分極反転回数の増加に伴う $2P_r$ 値の減少を抑えた良好な疲労特性を示した。以上より、HZO/ZrO₂ 積層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た。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たことで、高い絶縁破壊電圧を示しつつ良好な $2P_r$ 値を維持した。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 $2P_r$ 値の低下を抑えた良好な疲労特性を示した。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た。

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・議論した。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たのに対し、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た。また、熱処理過程にこれら 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 の極低温熱処理後も良好な強誘電性を発現することを明らかにした。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、バックエンド工程や低温プロセスが要求されているフレキシブルデバイスへの応用が期待できる。

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 章において低温形成した HZO 膜の強誘電性を詳細に評価した。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 $P-E$ 測定結果より求めた $2P_r$ 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た。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た。

第 10 章では、シンクロトロン X 線源を用いて第 8 章において低温形成した 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た。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形成されていることを明らかにした。次に、熱処理温度依存性より、TH-及び PE-ALD 法による HZO 膜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た。また、PE-ALD 法による HZO 膜は TH-ALD 法の場合と比べて 0 相がより優先的に形成されており、結果として TH-ALD 法の場合と比べて大きな P_{sw} 値を示していることが分かった。以上の結果より、シンクロトロン 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を解明した。

第 11 章では、本研究の総括を示した。