

ミニマル反応性スパッタ装置による HfN_x 膜の形成

Formation of HfN_x Films Using Minimal Fab Reactive Sputtering Tool

産総研¹, ミニマルファブ推進機構², 誠南工業(株)³, (株)Hundred Semiconductors

○野田周一¹, 藪田勇気³, 山本直子³, 亀井龍一郎³, 原 史朗^{1,2,4}

AIST¹, MINIMAL², Seinan-kogyo³

○S. Noda¹, Y. Yabuta³, N. Yamamoto³, R. Kamei³, S. Hara^{1,2,4}

E-mail: s-noda@aist.go.jp

1. はじめに

強誘電性 HfN_x 膜 (以下 FE- HfN_x 膜と言う) を用いた 1T1R 型の FE-RAM 応用[1]を念頭に、ミニマル反応性スパッタ装置を用いての膜形成を検討している。前回の講演では、HiPIMS(High Power Impulse Magnetron Sputtering)、DCMS(DC Magnetron Sputtering)、RFMS(Radio Frequency Magnetron Sputtering)の 3 種類のマグネトロンスパッタ方式での成膜特性について示し、FE- HfN_x 膜となる結晶組成が得られる可能性を示した[2]。3 種方式の中で、DCMS では N_2 流量比率を増やすとプラズマ放電の維持が困難となる現象が発生した。原因は Hf ターゲットの窒化反応が予想外に大きく、ターゲット表面が絶縁化されてチャージアップしてしまうためと考えられた。この課題を克服するため、プラズマ放電手順・方法を工夫し、これにより高 N_2 流量比率での成膜が可能となった。今回は、各種成膜条件での膜の評価を行ったのでその結果を報告する。

2. 実験方法

HfN_x 膜用に開発したミニマル反応性スパッタ装置[2]を用いて、今回は DCMS に特化して成膜を行った。高 N_2 流量比率で DC 放電が安定化するように以下の手順で HfN_x の成膜を行った。①スパッタ成膜前にウェハレスで Ar プラズマクリーニングをするようにした。この際、1Pa 以下の低圧で放電が安定化するまでエージングした。②ウェハ搬入後、まず Ar のみで放電開始し、その後所定量の N_2 を添加して放電が安定してからシャッター開けて成膜開始するようにした。

成膜条件として、混合ガス ($\text{Ar}+\text{N}_2$) 流量は 14 sccm 一定、圧力は 1 Pa 一定、DC 放電パワーは 50 W 一定、ステージ温度は室温および 400°C とした。基板はハーフインチ Si (100) ウェハを熱酸化 (膜厚 70nm) したものを、GI(Grazing incident)-XRD と対称 $\theta/2\theta$ XRD の両方で結晶組成を調べた。また、 HfN_x 膜の比抵抗は、4 探針測定機を用いて評価した。

3. 結果

図 1 は、 HfN_x 膜の堆積速度と N_2 流量の関係を示す。上記の方法で N_2 流量を大幅に高めても安定なスパッタが可能となり、流量 5 sccm (流量比で 36%) まで実験を行った。DCMS でも他の放電方式と同様な傾向が得られることを確認した。図 2 は、形成した HfN_x 膜の XRD スペクトルを示す。(a)GI-XRD ではランダムな方向を向いた結晶の回折面を、(b)symmetric $\theta/2\theta$ -XRD では結晶のウェハ表面に平行な回折面を示している。(a)GI-XRD では、 N_2 流量 0.1 sccm のとき α -Hf 構造に近い結晶組成になっているが、0.6 sccm のときにはストイキオメトリーに近い δ - HfN_x に遷移していることが分かった。さらに N_2 流量を増やすと δ - HfN_x (111)面の回折角のみが低角側にシフトしていき(200)面はあまり変化しないことが分かった。これは結晶構造に歪が生じていることを示しており高誘電性の発現が期待される。(b) $\theta/2\theta$ -XRD では、(a)と同様の傾向を示すが、基板面の影響を受けて少し異なった結果となりそれぞれの回折ピークはさらに低角度側にシフトした。図 3 は、 HfN_x 膜の比抵抗と N_2 流量の関係を示す。ストイキオメトリーに近い膜 (N_2 0.6 sccm) で最も高い電導度が得られる[3]ことが再現でき、それより高い N_2 流量では指数的に比抵抗が増大することが分かった。 N_2 3 sccm 以上の条件では、4 探針測定機で測定ができなかった。以上、 HfN が元来絶縁性であるという観点で、図 3 の高抵抗化が可能になったことから、窒素流量を大幅に増やすプロセス改良によって HfN 膜本来の特性に近づいた成膜ができるようになったことがわかった。

参考文献: [1] S. Ohmi et al., J. Electron Devices. Soc., **9**, 1036 (2021). [2] 野田周一, 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 22a-61C-3 (2024). [3] C. Hu et al., Scripta Materialia, **108**, 141 (2015).

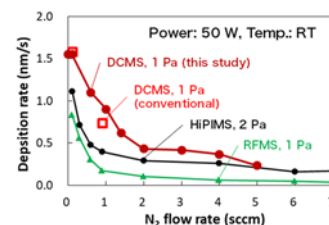


図 1. HfN_x 堆積速度 vs N_2 流量

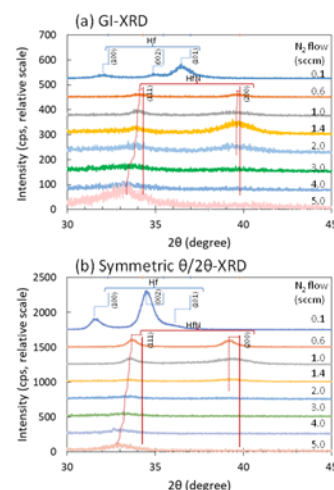


図 2. XRD パターンの N_2 流量依存性

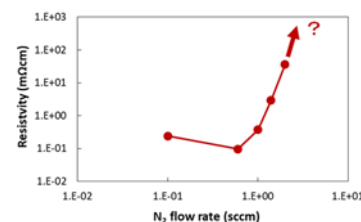


図 3. HfN_x 膜比抵抗 vs N_2 流量