

HfO₂ 基薄膜の強誘電性 Ferroelectricity of HfO₂-based films

東京工業大学¹ °舟窪 浩¹、清水 荘雄¹、横内 達彦¹、

及川 貴弘¹、白石 貴久¹

Tokyo Institute of Technology¹,
°Hiroshi Funakubo¹, Takao Shimizu¹, Tatsuhiko Yokouchi¹,
Takahiro Oikawa¹, and Takahisa Shiraishi¹,
E-mail: funakubo.h. aa@m.titech.ac.jp

【はじめに】高い誘電率を有する誘電体、強誘電体および圧電体膜の研究は、過去半世紀以上に渡ってABO₃に代表されるペロブスカイト構造を有する物質とその関連構造を中心に行われてきたといっても過言ではない。しかし高温対応用キャパシタ材料、強誘電体トンネル接合、非鉛圧電体等の新たな応用には、従来からのペロブスカイト構造物質のみならず、これまであまり検討されていなかった異なる結晶構造を有する物質の登場が待ち望まれている。こうした中、2012年のDRAM等のキャパシタ応用研究の中からHfO₂基の薄膜で強誘電性が報告され、注目を集めている。本発表では、これまでの研究報告を概観する^[代表的な論文は1-6]とともに、発表者らの最新の研究結果も合わせて報告する。

【結晶構造と組成】これまで報告されている薄膜は、これまで強誘電性が報告されていない蛍石構造を有する多結晶膜である。すでに以下の組成が強誘電性を発現することが報告されている。

- HfO₂-SiO₂ : 最初に強誘電性が見つかった組成。
- HfO₂-M₂O₃ : HfO₂-Y₂O₃、HfO₂-Gd₂O₃、HfO₂-Al₂O₃等が報告されている。
- HfO₂-ZrO₂ : (Hf_{0.5}Zr_{0.5})O₂近傍組成で強誘電性が報告されており、他の組成に加えてZrO₂の置換量が多いのが特徴である。

【作製方法】Si上のTiN基板上に作製された非晶質膜をArあるいはN₂雰囲気下でポストアニールすることで多結晶膜が得られ、強誘電性が発現している。膜の作製方法はALD法に加えてスパッタ法でも特性発現が確認されている。

【特性】報告されている残留分極値は10-20 μC/cm²である。特筆すべき点は、従来の強誘電体と異なり、膜厚が薄くなるほど特性が向上する点である。

【強誘電性の起源】強誘電性の起源としては、対称中心を持たない斜方晶相の可能性が指摘されている。しかし現在までに斜方晶相単相の膜の報告は無く、相の同定も難しいことから、強誘電性の起源は十分に明らかになっているとはいえない。

【期待される用途】

- 強誘電体メモリ : すでにキャパシタタイプ、FETタイプの両方について報告がされている。HfO₂基の物質であるため、Si半導体との高い整合性が期待できると共に、薄膜化による強誘電性劣化が無いことから、低電圧化も期待できる。
- 極薄膜強誘電体および圧電体を必要とするデバイス : これまでの強誘電体ではむずかしかった20nm以下の極薄膜強誘電体および圧電体を必要とするデバイスの作製が期待できる。具体的には、強誘電体トンネルジャンクションやピエゾ抵抗素子トランジスタ(PET)等のデバイスが期待できる。

【課題】以下に課題をあげた。

1. 強誘電性の起源の解明 : エピタキシャル薄膜や粉末やバルク体での研究等の総合的な研究が必要である。
2. 新規組成の探索 : 1が明らかになれば、それに基づく新規組成の探索が期待できる。

1) T. S. Boscke *et al.*, Appl. Phys. Lett. **99**, 102903 (2011). 2) J. Muller *et al.*, Nano. Lett. **12**, 4318 (2012). 3) S. Mueller *et al.*, Adv. Funct. Mater. **22**, 2412 (2012). 4) J. Muller *et al.*, J. Appl. Phys. **110**, 114113 (2011). 5) J. Muller *et al.*, Appl. Phys. Lett. **99**, 112901 (2011). 6) M. H. Park *et al.*, Appl. Phys. Lett. **102**, 242905 (2013).

【謝辞】本研究の一部は文部科学省「元素戦略プロジェクト＜研究拠点形成型＞」の支援で行われた。貴重なアドバイスをいただきました株式会社東ソーに深く感謝いたします