TiN/Hf02界面形成によるHf02薄膜の強誘電性の発現

Ferroelectric Thin HfO₂ Film Induced by TiN/HfO₂ Interface Formation

東大院工, JST-CREST ^O西村 知紀, 矢嶋 赳彬, 鳥海 明

The Univ. of Tokyo, JST-CREST [°]Tomonori Nishimura, Takeaki Yajima, and Akira Toriumi

E-mail: nishimura@adam.t.u-tokyo.ac.jp

【はじめに】HfO₂膜に Si, Y, Al, Gd, Zrを数%から数十%添加することにより, 強誘電体的な 誘電特性を発現することが知られている[1,2]. 一方で我々は強誘電体的な誘電特性を示す Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂膜との積層構造から, HfO₂膜も強誘電体的な誘電特性を示す構造を有することを報告 した[3]. このことはHfO₂単層膜も界面制御等により上述の構造へと変態できる可能性を示してい る.本研究では結晶化時における界面電極の存在に注目し,それらがHfO₂単層膜に与える影響に ついて調べた.

【実験】TiN基板上にArを用いたHfO2のスパッタリングにより様々な膜厚を有するHfO2膜を堆積 した.その後TiN電極膜をHfO2膜上に形成し窒素雰囲気中の 500°Cの熱処理で結晶化を行なった TiN/HfO2/TiN構造のキャパシタと,窒素雰囲気中の熱処理後にAl電極を形成したAl/HfO2/TiN構造 のキャパシタを作成した.P-V測定及びC-V測定によって誘電特性を,XRDによって結晶構造を評 価した.

【結果・考察】Al/HfO₂/TiNキャパシタからは常誘電体的な電圧に依存しないほぼ一定の容量を示 すC-V特性,及び直線的なP-V特性が観測された(data not shown).一方でTiN/HfO₂/TiNキャパシ タからは強誘電体にみられる特徴的なヒステリシスループがC-V及びP-V特性上で得られ,薄膜化 に伴い顕著になった(図1).またXRD解析より,強誘電体的な特性を有するHfO₂膜は常温常圧で 最も安定とされるmonoclinic相の形成が大幅に抑制された(図2).

SiO₂上にスパッタリングにより形成されたHfO₂膜は結晶化熱処理過程において準安定な高対称 相よりマルテンサイト的にmonoclinic相へ構造相転移すること[4]を考慮すると,TiN電極はHfO₂と の界面形成により強誘電体的な特性を示す相の核生成を促すと共にその相を安定化する効果を有 することが予想される.

故に,TiN/HfO₂/TiN構造のHfO₂薄膜は強誘電体的な特性を示す一方で,Al/HfO₂/TiN構造のHfO₂ 薄膜は表面側より最安定なmonoclinic相の形成が進むことが考えられる.

またTiN/HfO₂/TiN構造においてHfO₂膜厚が厚くなると強誘電体的な特性が失われることは, HfO₂膜中においてmonoclinic相の核生成が生じるとともに,強誘電体的な構造の安定化がTiN/HfO₂ 界面から 20nm程度に限られていることを示唆している.

【結論】HfO₂単層膜においても界面からの核生成を制御することにより,強誘電体的な特性を示す相が形成可能であることが示された.

【謝辞】本研究の一部は STARC との共同研究として行なわれた.

【参考文献】[1] J. Muller, et al., Nano Letter **12**, 4318 (2012). [2] U. Schroedor et al., ECS Journal of Solid State Science and Technology **2**, N69 (2013). [3] 西村ら, 2014 年秋季応用物理学会. [4] Y. Nakajima, et al, VLSI Symp. (2011).





Fig. 1 (a) C-V characteristics of $TiN/HfO_2/TiN$ capacitors with various thickness of HfO_2 film (15 ~ 40 nm). With reducing the HfO_2 thickness, The voltage dependence of capacitance is enhanced. (b) Typical P-V characteristic of $TiN/HfO_2(\sim 25 nm)/TiN$ capacitor. Clear hysteresis was observed.

Fig. 2 XRD spectrum of $TiN/HfO_2/TiN$ stack annealed at 500°C. The strong peak around 30.5 degree is assigned to non-monoclinic phase.