

ALD-ZrO₂ シード層による Hf_xZr_{1-x}O₂ 膜の強誘電性の改良 Improvement of ferroelectricity of Hf_xZr_{1-x}O₂ film using ALD-ZrO₂ seed layer

1. 明治大学 2. 物質・材料研究機構 WPI-MANA 3. 科学技術振興機構 CREST
 °女屋 崇^{1,2}, 生田目 俊秀^{2,3}, 栗島 一徳^{1,2}, 澤本 直美¹, 大井 暁彦², 池田 直樹²,
 知京 豊裕², 小椋 厚志¹

1. Meiji University 2. NIMS WPI-MANA 3. CREST, JST
 °T. Onaya^{1,2}, T. Nabatame^{2,3}, K. Kurishima^{1,2}, N. Sawamoto¹, A. Oh¹, N. Ikeda²,
 T. Chikyow², and A. Ogura¹
 E-mail: ce61020@meiji.ac.jp

【はじめに】近年、HfO₂ に Zr をドーブした Hf_xZr_{1-x}O₂ (HZO)強誘電体は、膜厚 10 nm 以下でも安定した強誘電性を示すことから低電圧動作が可能となり、抵抗変化型メモリ及び強誘電体 FET などへの応用が期待されている。[1, 2] この強誘電性の発現には直方晶(o-HfO₂)が関係している。しかし、HZO 強誘電体の強誘電性と下地材料の関係は詳細には調べられていない。また、我々は、原子層堆積(ALD)法で成膜した As-grown-ZrO₂ 膜が直方晶の多結晶構造であることを報告した。[3] そこで、下地材料と HZO 膜の強誘電性の関係に着目して、シード層無、ALD-Al₂O₃ 及び ZrO₂ シード層を用いた TiN/シード/ALD-HZO/TiN キャパシタを作製して、結晶性及び強誘電性を調べた結果を報告する。

【実験条件】まず、TiN 下部電極(BE-TiN)上へ、Al₂O₃ 及び ZrO₂ シード層を ALD 法によって膜厚 2 nm 成膜した。続いて、HZO 膜はカクテル原料の(Hf/Zr)[N(C₂H₅)CH₃]₄ (Hf/Zr = 1:1)を用いた ALD 法によって膜厚 10 nm 成膜した。シード/HZO の形成後、N₂ 雰囲気中、600 °C で急速加熱(PDA)処理した。最後に、TiN 上部電極を形成することで、TiN/シード/HZO/TiN キャパシタを作製した。また、リファレンスとして、TiN 下部電極上へ直接 HZO 膜(10 nm)を形成した後に PDA 処理した TiN/HZO/TiN キャパシタを用意した(シード層無)。

【結果】Fig. 1 に、シード層無、Al₂O₃ 及び ZrO₂ シード層を用いた TiN/シード/HZO/TiN キャパシタの P-E 特性を示す。電界 E = -20~20 MV/cm を印加した。シード層無、Al₂O₃/HZO 及び ZrO₂/HZO の残留分極値(2P_r = P_r⁺ - P_r⁻)は各々 12.4、10.4 及び 15.4 μC/cm² であり、Al₂O₃/HZO < シード層無 < ZrO₂/HZO の順に大きくなった。ここで、XRD の結果から、As-grown-HZO 膜において明瞭な結晶ピークは確認できず、As-grown-ZrO₂ 膜に比べて結晶化が進んでいないことが分かった。また、ZrO₂/HZO は Al₂O₃/HZO に比べて o-HfO₂ に由来するピーク強度が大きかった。従って、結晶化した ZrO₂ シード層を用いることで、シード層無及びアモルファスの Al₂O₃ シード層を用いた場合と比べて、HZO 膜中の o-HfO₂ の割合が大きくなったと考えられる。

Fig. 2 に、PDA 処理した BE-TiN/ZrO₂/HZO の断

面 TEM 像を示す。HZO 膜と ZrO₂ シード層間の境界は確認できず、HZO 膜及び ZrO₂ シード層は 1 つの結晶粒を形成していることが分かった。従って、ZrO₂ シード層の直方晶相を種結晶として HZO 膜の o-HfO₂ 結晶相の形成が促進されたと考えられる。

以上より、HZO 膜は、ALD 法の As-grown 膜で直方晶相を有する ZrO₂ シード層を用いることで、シード層なしの場合と比べて良好な強誘電性を得られることを明らかにした。

[1] M. H. Park et al., *Adv. Mater.* 27, 1811 (2015).

[2] R. Jiang et al., *Appl. Phys. Lett.* 107, 013502 (2015).

[3] T. Onaya et al., *ECS Trans.* 75, 667 (2016).

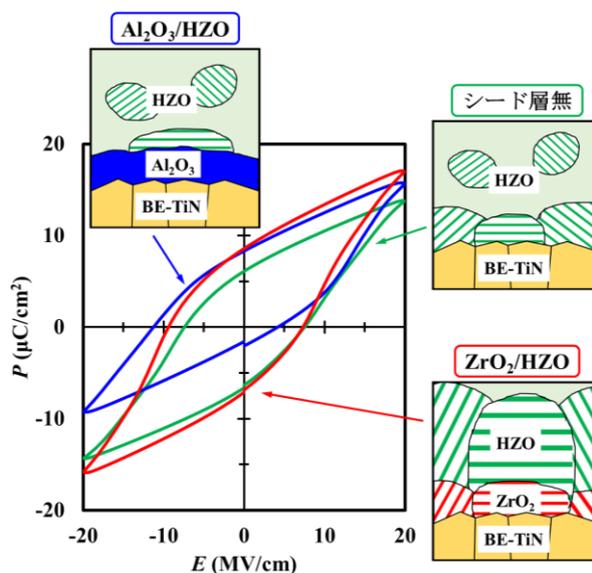


Fig. 1 P-E characteristics of TiN/seed/HZO/TiN capacitors.

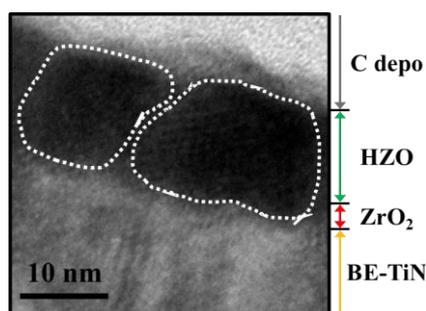


Fig. 2 Cross-sectional TEM image of PDA-treated BE-TiN/ZrO₂/HZO.