

## HfO<sub>2</sub>系強誘電体薄膜の抗電界の特異な膜厚依存性

Peculiar thickness dependence of coercive electric field in HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric films

産総研<sup>1</sup>, 東大工<sup>2</sup> ○右田 真司<sup>1</sup>, 太田 裕之<sup>1</sup>, 山田 浩之<sup>1</sup>, 澤 彰仁<sup>1</sup>, 鳥海 明<sup>2</sup>

AIST<sup>1</sup>, Univ. of Tokyo<sup>2</sup>, °S. Migita<sup>1</sup>, H. Ota<sup>1</sup>, H. Yamada<sup>1</sup>, A. Sawa<sup>1</sup>, A. Toriumi<sup>2</sup>

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

【はじめに】 HfO<sub>2</sub>系強誘電体は10 nm以下の薄膜でも明瞭な強誘電性が現れ、大きなバンドギャップのおかげでリーク電流が小さい。構成元素が high-k ゲートスタック技術の材料と同じなので、Bi や Pb を用いるペロブスカイト系強誘電体に比べてLSI製造技術との親和性に優れている。HfO<sub>2</sub>系強誘電体はメモリを始めとする様々な応用への期待が高まっている。

HfO<sub>2</sub>系強誘電体の抗電界( $E_C$ )はおおよそ1 MV/cmの大きさがあり、ペロブスカイト系強誘電体と比べると非常に大きい。このことはメモリ応用の際には有利であり、例えば10 nmの薄さでも2 Vという大きなメモリウインドウを確保できる。一方で分極反転を飽和させるために必要な最大電界も強くなるため、薄膜が絶縁破壊し易くなることに注意が必要である。

強誘電体の長年の研究では、膜厚が薄くなるほど抗電界が大きくなることが知られており、その関係は次の経験式で表される[1, 2]

$$E_C \sim d^{-2/3} \quad (1)$$

ここで  $d$  は膜の厚さである。本研究では、HfO<sub>2</sub>系強誘電体薄膜の抗電界の膜厚依存性を調べ、この経験式が成立するかを調べてみた。

【実験】 Hf-Zr-O 薄膜と TaN 電極で構成される MIM キャパシタをスパッタ法で堆積して作成した。Hf と Zr の組成は 50:50 である。高濃度 Si 基板上に TaN/Hf-Zr-O/TaN の順に積層膜を堆積した後に真空中で 600°C, 1 min のアニールを行った。さらにアルミ電極を堆積してからリソグラフィとドライエッチングでキャパシタを加工した (サイズは 100 μm x 100 μm)。最後に Si 基板の裏面にアルミ電極を形成した。

キャパシタの分極特性は TF Analyzer 2000E を用いて室温で測定した(1 kHz)。

【結果と考察】 Hf-Zr-O の膜厚を変えた MIM キャパシタの P-V 特性を Fig. 1 に示す。6.8 nm から 41 nm の厚さの膜いずれにおいてもヒステリシスが現れており、強誘電体が生成していることが分かる。ただし厚膜では残留分極が小さく

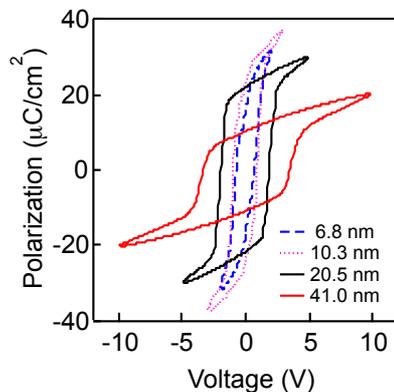


Fig. 1 P-V characteristics of TaN/Hf-Zr-O/TaN capacitors prepared by annealing at 600°C.

なっており、これは強誘電相の体積分率が減少しているためであると推察される。抗電圧は膜厚とともに増加しているが、抗電界に換算すると 0.83~1.05 MV/cm となり、膜厚依存性は現れなかった。

HfO<sub>2</sub>系強誘電体と PZT 系強誘電体の抗電界の膜厚依存性を Fig. 2 にまとめた。我々のデータは黒丸、他のグループの HfO<sub>2</sub>系のデータ[3-8]は白抜き、そして PZT についての報告例[2, 9-11]は赤丸で示す。PZT の場合には式(1)に則った関係性が明瞭に現れている。そして PZT の極薄膜では抗電界は 1 MV/cm レベルにまで増加している。HfO<sub>2</sub>系だけ抗電界が特別に大きいわけではないことが分かる。一方で HfO<sub>2</sub>系はドーピング元素の種類や成膜法そしてプロセス条件が異なる様々な報告を集めているが、いずれも抗電界は 1 MV/cm を超え膜厚依存性は全く現れていない。HfO<sub>2</sub>系強誘電体は単一相を得ることが困難であり、通常は常誘電相との混合膜として生成する。HfO<sub>2</sub>系では強誘電相が小さなグレインとして存在しているために抗電界が大きく、そしてそれを取り囲む常誘電相との比誘電率がほぼ同じであることから膜厚を変えても抗電界が一定のように振る舞うのではないかと推察される。

本研究は JST-CREST の支援を受けて行われた。

参考文献

- [1] H. F. Kay and J. W. Dunn, *Philos. Mag.* **7**, 2027 (1962).
- [2] C. Bjoermander *et al.*, *APL* **66**, 2493 (1995).
- [3] T. S. Boescke *et al.*, *APL* **99**, 102903 (2011).
- [4] J. Mueller *et al.*, *APL* **99**, 112901 (2011).
- [5] M. H. Park *et al.*, *APL* **102**, 202903 (2013).
- [6] S. Starschich *et al.*, *APL* **102**, 242905 (2013).
- [7] T. Mimura *et al.*, *APL* **109**, 052903 (2016).
- [8] L. Xu *et al.*, *APEX* **9**, 091501 (2016).
- [9] T. K. Kundu and J. Y. Lee, *JJAP* **39** 3488 (2000).
- [10] N. A. Pertsev *et al.*, *APL* **83**, 3356 (2003).
- [11] Dahl *et al.*, *JAP* **106**, 084104 (2009).

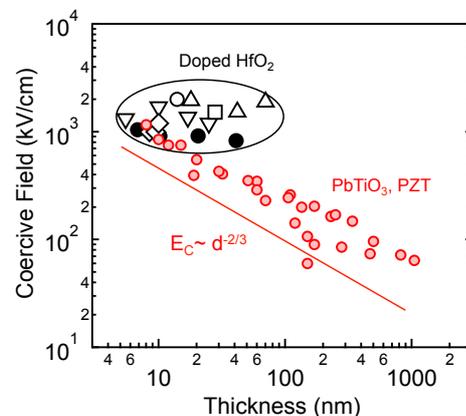


Fig. 2 Relationship between the coercive field and the thickness of ferroelectric films.