Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 強誘電体薄膜の相変化時に起きる微細構造変化

Microstructural Change in Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Ferroelectric Thin Films during Phase Transformation

産総研^O右田 真司,太田 裕之,森田 行則 AIST, [°]S. Migita, H. Ota, and Y. Morita E-mail: s-migita@aist.go.jp

【はじめに】 HfO₂ 系強誘電体は次世代の大 容量メモリ技術として期待される材料であ る。HfO₂をベースとして他の金属元素を適量 に添加し、結晶膜を作ることで強誘電体が得 られる[1]。3 nm という非常に薄い膜でも強 誘電性が維持される[2]。最近では 400℃以下 の熱処理でも良質な強誘電体薄膜が生成可 能なことが報告されており[3]、集積回路技術 の配線工程へのメモリの作り込みも期待で きる。現在、キャパシタ型(FeRAM)、トラン ジスタ型(FeFET)、接合型(FTJ)といった様々 なメモリ技術の開発が進められている。

 HfO_2 系結晶膜の強誘電性の起源は、直方晶 とされている[4]。この結晶構造は準安定相で あり、正方晶から単斜晶へと結晶構造が変化 する過程で現れる[5,6]。そのため結晶化処理 を行う際には、熱処理の温度と時間の管理が 重要である。本研究では最も有望な組成とさ れている $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 膜を取り上げ、熱処理条 件を大きく変えた時の薄膜の結晶構造の変 化を調べた。その際に結晶膜の微細構造にも 変化が生じていることが明らかになったの で報告する。

【実験】 薄膜の堆積は室温で行った。Si 基 板上に下部電極膜として TaN(10 nm)を DC ス パッタ法で堆積し、続いて HfO₂ と ZrO₂のタ ーゲットを用いた RF スパッタ法で Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 膜を堆積した。この膜の金属組成 比は XPS 分析で確認した。その後、熱処理温 度と時間を様々に変えて結晶膜を形成した。 結晶構造は GIXRD 法 (Rigaku Smart Lab.)で 解析した。さらに上部電極を形成してキャパ シタを作成し分極特性 (Radiant, Premier II) を測定した。一部の試料では平面 TEM 観察 を行った。

【結果と考察】熱処理条件を大きく変えた3 試料について、GIXRDの測定結果をFig.1に 示す。500℃の熱処理試料は直方晶/正方晶 (O/T)が主相であることが分かる。700℃の熱 処理では新たに小さな回折ピークが現れ、こ れは単斜晶(M)に相当する。ちなみ強誘電特 性は700℃の試料で最も良好であった。そし て800℃で長時間の熱処理を行うと、結晶膜 の主相は単斜晶に変わっている。

回折ピークを注意深く観察すると、単斜晶

に相変化した時に、回折ピークの半値幅が増 大していることが分かる。これは結晶の粒径 が微細化していることを反映している。実際 に平面 TEM 観察では、100 nm 程度の大きな 結晶粒の中に、周期的なストライプ状の構造 が発生している様子が確認できた。周期構造 は10nm 程度の幅の規則正しい間隔で、結晶 粒の両端にまで達している。このような周期 構造が発生する結晶粒の頻度は熱処理の負 荷が大きい試料ほど多くなっていた。単斜晶 の単位格子は正方晶に比べるとおよそ5%大 きい。したがって結晶相が変化する際に体積 膨張が起き、その応力を緩和するために結晶 粒が微細化していると考えられる。このよう な結晶膜を電子デバイスに応用するために は、個々の結晶粒の構造同定が可能な手法[7] も活用した研究が重要になる。

【参考文献】

- [1] L. Xu, A. Toriumi *et al.*, *J. Appl. Phys.* **122**, 124104 (2017).
- [2] X. Tian, A. Toriumi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 102902 (2018).
- [3] 女屋 崇、生田目 俊秀、小椋 厚志 et al.、応 用物理学会春季講演会(2019), 10p-W631-8.
- [4] X. Sang, U. Schroeder, and J. M. LeBeau, *Appl. Phys. Lett.* 106, 162905 (2015).
- [5] S. Shibayama, A. Toriumi *et al.*, J. Appl. Phys. 124, 184101 (2018).
- [6] S. Migita *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, SBBA07 (2019).
- [7] 安田 光伸、加藤 淳 *et al.*, 第 36 回強誘電体応 用会議 (2019), 03-B-19.



Fig. 1 GIXRD patterns of $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (10 nm) films with different annealing conditions. Crystal phases transform with the thermal budgets.