HfO_2 薄膜の強誘電相形成におけるドーパントの役割

The role of dopant in ferroelectric HfO_2

東大院工 [1]、産総研 [2]　°森　優樹 [1]、西村　知紀 [1]、矢嶋 赳彬 [1]、右田　真司 [2]、鳥海　明 [1]
Univ. of Tokyo[1] and AIST[2], °Y. Mori[1], T. Nishimura[1], T. Yajima[1], S. Migita[2], and A. Toriumi[1]
E-mail: mori@adam.t.u-tokyo.ac.jp

【背景】 Doped HfO_2 における強誘電性の発現機構は多くの議論がなされているがいまだ明らかでない。また undoped HfO_2 において強誘電性が現れた報告も複数存在しており、HfO_2 の強誘電性発現にドーパントは必ずしも必要ではない。前回の本講演会で議論したとおり、熱処理過程のうち降温速度をはやくすることで undoped HfO_2 の残留分極値が doped HfO_2 の値に収束していく挙動が見られることがわかった。今回は metal cap の有無が強誘電性に与える影響と昇温速度を変化させた場合の結晶相及び強誘電性の変化について報告する。

【実験方法】 化学洗浄を施した n-Si(001)基板上に PLD 法により TiN を堆積させた後、sputtering 法により 20 nm HfO_2 薄膜を堆積した。その後、高速ランプ炉によって N_2 雰囲気中で熱処理を行った。今回の実験では、450°C から 600°C まで昇温するのにかかる時間を ramp-up time ($\tau_\uparrow$)、600°C を保持する時間を holding time (τ_H)、600°C から 450°C までの降温時間を ramp-down time ($\tau_\downarrow$)と定義し、これらの時間を様々に変化させアニールを行った。その後 XRD により結晶性評価を行い、電気測定で分極量の変化を調べた。

【結果および議論】Fig. 1 に示したのは各ドーピング濃度の HfO_2 薄膜に対して熱処理時間をそれぞれ($\tau_\uparrow$, τ_H, $\tau_\downarrow$) = (4 (s), 10 (s), *x* (s))として(a)PDA および(b)PMA を行ったときの強誘電性(2Pr)をプロットしたものである。前述の通り、これらのプロットを $\tau_\downarrow \to 0$ (s)に外挿した場合 undoped HfO_2 の強誘電性は doped HfO_2 と一致するように見え、これは dopant がなくとも HfO_2 が 600°C において強誘電性を内在しており、そのままクエンチされればその強誘電性は doped HfO_2 と変わらないということを示唆している。

さらにこれらの図の非常に興味深い点は doping と capping がそれぞれ HfO_2 の強誘電性に与える影響が明確に示されているところにある。Capping が $\tau_\downarrow \to 0$ (s)の強誘電性を引き上げ、またその減少の度合をゆるやかにするのに対し、doping は $\tau_\downarrow \to 0$ (s)の強誘電性を長時間保持している。つまり doping が作用するのは長時間アニールによる強誘電性減少の抑制に対してのみであり、HfO_2 が内在する強誘電性の増減には関与しないと考えることができる。

Fig. 2 は undoped/doped HfO_2 について、熱処理時間をそれぞれ($\tau_\uparrow$, τ_H, $\tau_\downarrow$) = (4 (s), 10 (s), *x* (s))および(110 (s), 10 (s), *x* (s))としたときの 2Pr をプロットしたものである。undoped HfO_2 において $\tau_\uparrow$=110 (s)の強誘電性が $\tau_\uparrow$=10 (s)よりも大きく減少したのに対して、doped HfO_2 は $\tau_\uparrow$にかかわらず強誘電性を維持するという非常に興味深い結果が得られた。$\tau_\uparrow$=110 (s)の undoped HfO_2 の強誘電性が昇温中に減少したと考えられることを踏まえると、ドーパントによる強誘電相の安定化は降温過程からではなく結晶核形成直後から始まっていると考えられるだろう。Fig. 2 (b)の undoped HfO_2 のプロットについて $\tau_\downarrow$を 30 秒ずらしたところ、$\tau_\uparrow$=4 (s)の undoped HfO_2 のプロットによく一致した(Fig. 3)。これは昇温過程と降温過程で起きている強誘電性の減少が同一の機構によるものであることを示唆しており、さらに昇温時間の差(110-4 (s))とオフセット時間(30 (s))との違いは、結晶化温度と M 相変態が起こりやすい温度域が異なることを意味しているのではないかと考えられる。以上から、undoped HfO_2 において強誘電性を得るには結晶化後の熱処理時間を極めて短くしなければならないが、dopant はその熱処理の時間的な制約を緩和する役割を持っているといえる。

本研究は JST-CREST(JPMJCR14F2)の支援を受けて行われた。

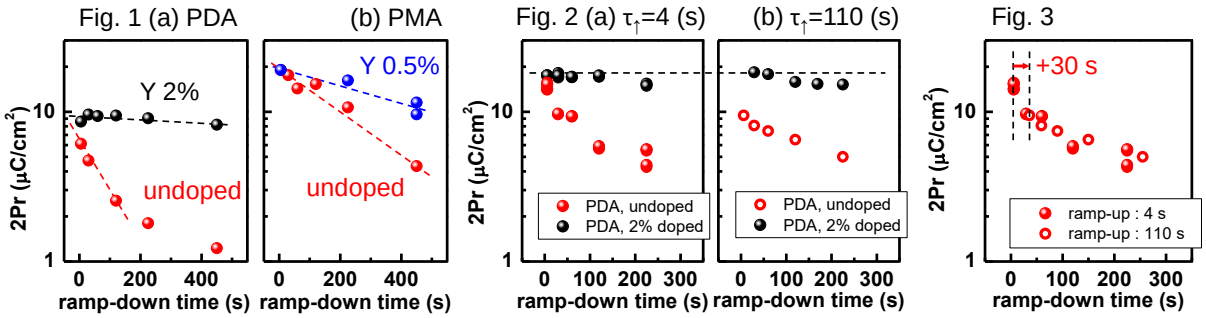

Fig. 1 2*Pr* vs $\tau_\downarrow$ of (a)PDA and (b)PMA in HfO_2. Applied electric field was about ±3 MV/cm. 2Pr was improved by metal capping and stabilized by dopant. **Fig. 2** 2*Pr* vs $\tau_\downarrow$ of (a) $\tau_\uparrow$=4 (s) and (b) $\tau_\uparrow$=110 (s) in HfO_2. Applied electric field was about ±4 MV/cm. Dopant stabilized 2Pr even with long ramp-up time. **Fig. 3** 2*Pr* vs $\tau_\downarrow$ of ($\tau_\uparrow$, τ_H, $\tau_\downarrow$) = (4 (s), 10 (s), *x* (s)) and ($\tau_\uparrow$, τ_H, $\tau_\downarrow$) = (110 (s), 10 (s), *x*+30 (s)) in undoped HfO_2.

© 2019年 応用物理学会