

300 °C 低温形成した $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜の強誘電性

Ferroelectricity of $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ thin films fabricated using low temperature process at 300 °C

1. 明治大学 2. 物質・材料研究機構 3. 学振特別研究員 DC

°女屋 崇^{1,2,3}, 生田目 俊秀², 澤本 直美¹, 大井 暁彦², 池田 直樹², 長田 貴弘², 小椋 厚志¹

1. Meiji University 2. NIMS 3. JSPS Research Fellow DC

°T. Onaya^{1,2,3}, T. Nabatame², N. Sawamoto¹, A. Ohi², N. Ikeda², T. Nagata², and A. Ogura¹

E-mail: t_onaya@meiji.ac.jp

【はじめに】近年、強誘電体 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (HZO) 薄膜の成膜手法として、Si 半導体プロセスの適合性から O_3 や H_2O ガスを酸化剤とした原子層堆積 (TH-ALD) 法が主に検討されている。[1,2] また、HZO 膜を用いたキャパシタの電極材料として TiN を用いることで、400 °C の低温プロセスにおいても良好な強誘電性を示すことが報告されている。[3] 本研究では、HZO 膜の 300 °C 低温形成を目的として、 H_2O ガスと比べて酸化力の強いプラズマ酸素ガスを用いたプラズマ ALD (PE-ALD) 法及び 300 °C の低温度熱処理プロセスで作製した HZO 膜の強誘電性について調べた。

【実験条件】まず、TiN 下部電極 (BE-TiN) 上へ、 $(\text{Hf/Zr})[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3]_4$ ($\text{Hf/Zr} = 1:1$) カクテル原料及び酸化剤ガスとしてプラズマ酸素を用いた成長温度 300 °C の PE-ALD 法により HZO 膜を 10 nm 成膜した。次に、スパッタリング法により TiN 上部電極 (TE-TiN) を形成した。最後に、300 °C で 1 分間、 N_2 雰囲気中で急速加熱 (PMA) 処理することで、TiN/HZO/TiN キャパシタを作製した。リファレンスとして、酸化剤として H_2O ガスを用いた TH-ALD 法で HZO 膜を成膜した TiN/HZO (10 nm)/TiN キャパシタを上記と同様の条件で作製した。

【結果】Fig. 1(a) 及び 1(b) に、as-grown 及び PMA 処理後の HZO 膜の分極-電界 (P - E) 特性及び残留分極 ($2P_r = P_r^+ - P_r^-$) 値と印可電界の関係を示す。成長温度 300 °C の PE-ALD 及び TH-ALD 法で成膜した as-grown の HZO 膜は、共に約 $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度の小さな分極であった。一方、300 °C で PMA 処理することで、明瞭なヒステリシスループを示した。特に印可電界 3.0 MV/cm において、PE-ALD 法の HZO 膜の $2P_r$ 値 ($34 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) は、TH-ALD 法を用いた場合 ($26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) と比べて約 1.3 倍大きな値を示すことが分かった。

PE-ALD 法で成膜した as-grown の HZO 膜の XRD パターンより、正方晶、立方晶及び強誘電相である直方晶相が認められ、微結晶粒が既に形成されていると考えられる。(not shown) 従って、PE-ALD 法による HZO 膜の高い $2P_r$ 値は、PMA 処理時に微結晶粒を種結晶として強誘電相を含む結晶成長が促進された効果と考えている。

以上より、HZO 膜の成膜手法として PE-ALD 法を用いることで、300 °C の低温プロセスで優れた強誘電性を実現できることが分かった。

【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費 (18J22998) 及び JST CREST (JPMJCR15Q7) に支援されて行われた。

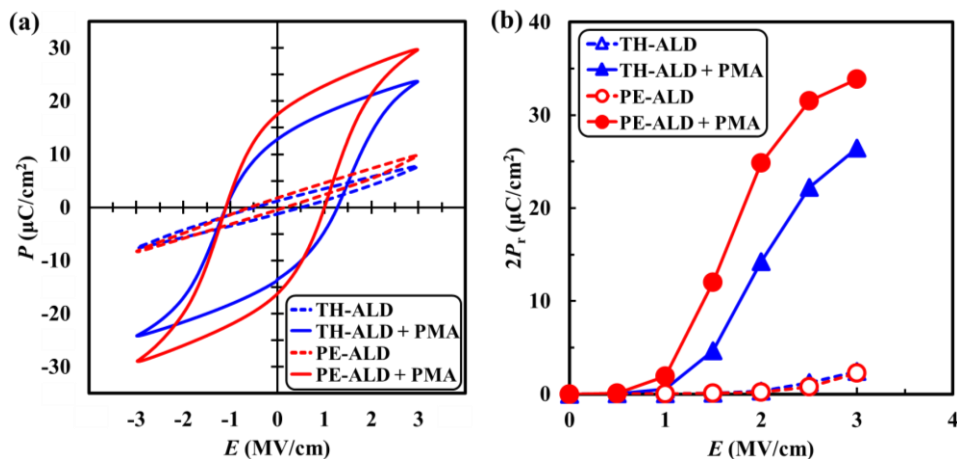


Fig. 1 (a) P - E hysteresis loops and (b) $2P_r$ against E of the capacitors. As-grown (PE-ALD and TH-ALD) and PMA-treated HZO films were prepared.

- [1] J. Müller et al., *Appl. Phys. Lett.* **99**, 112901 (2011).
- [2] S. Zarubin et al., *Appl. Phys. Lett.* **109**, 192903 (2016).
- [3] S. J. Kim et al., *Appl. Phys. Lett.* **112**, 172902 (2018).