

## Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 積層構造による強誘電体厚膜の強誘電性の向上

### Improvement of ferroelectricity of thick ferroelectric films using Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> stack structure

1. 明治大学 2. 物質・材料研究機構 3. テキサス大学ダラス校 4. 学振 DC 5. 明治大学 MREL  
 °女屋 崇<sup>1,2,3,4</sup>, 生田目 俊秀<sup>2</sup>, 井上 万里<sup>2</sup>, Y. C. Jung<sup>3</sup>, H. Hernandez-Arriaga<sup>3</sup>, J. Mohan<sup>3</sup>,  
 H. S. Kim<sup>3</sup>, 澤本 直美<sup>1</sup>, 長田 貴弘<sup>2</sup>, J. Kim<sup>3</sup>, 小椋 厚志<sup>1,5</sup>  
 1. Meiji Univ. 2. NIMS 3. UT Dallas 4. JSPS Research Fellow DC 5. MREL  
 °T. Onaya<sup>1,2,3,4</sup>, T. Nabatame<sup>2</sup>, M. Inoue<sup>2</sup>, Y. C. Jung<sup>3</sup>, H. Hernandez-Arriaga<sup>3</sup>, J. Mohan<sup>3</sup>,  
 H. S. Kim<sup>3</sup>, N. Sawamoto<sup>1</sup>, T. Nagata<sup>2</sup>, J. Kim<sup>3</sup>, and A. Ogura<sup>1,5</sup>  
 E-mail: t\_onaya@meiji.ac.jp

【はじめに】 Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (HZO) 薄膜は、低温プロセス (~300°C) や CMOS プロセスとの親和性に優れていることから、次世代強誘電体メモリへ向けた候補材料として期待されている。[1] 一般的に、HZO 膜は膜厚 10 nm 程度で最大の残留分極(2P<sub>r</sub>)値を得られる反面、膜厚の増加と共に安定相である単斜晶相が形成され、その結果、2P<sub>r</sub> 値が減少する問題がある。[2] そこで本研究では、膜厚 20 nm 以上の厚膜領域での安定した強誘電性発現を目的として、HZO/ZrO<sub>2</sub> 積層構造を用いて、強誘電性及び疲労特性について調べた結果を報告する。

【実験条件】 先ず、TiN 下部電極上へ、H<sub>2</sub>O ガス及び(Hf/Zr)[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub> (Hf/Zr = 1:1) カクテル原料を用いた成長温度 300°C の原子層堆積(ALD)法により HZO 膜を 10~25 nm 成膜した。次に、H<sub>2</sub>O ガスを用いた成長温度 300°C の ALD 法によって ZrO<sub>2</sub> 膜を 10 nm 成膜した。HZO/ZrO<sub>2</sub> 積層構造の形成後、600°C で 1 分間、N<sub>2</sub> 雰囲気中で急速加熱処理した。最後に、スパッタリング法により TiN 上部電極を形成することで、TiN/HZO/ZrO<sub>2</sub>/TiN キャパシタを作製した。リファレンスとして、TiN/HZO/TiN キャパシタを前述と同様の条件で作製した。

【結果】 Fig. 1 に、HZO 単層膜及び HZO/ZrO<sub>2</sub> 積層構造を用いたキャパシタの 2P<sub>r</sub> 値と強誘電層全体の膜厚の関係を示す。HZO 単層膜は膜厚 10 nm (HZ10) のときに最大値である 12 μC/cm<sup>2</sup> を示した。しかし、HZO 膜厚の増加と共に 2P<sub>r</sub> 値は急激に減少する傾向を示した。ZrO<sub>2</sub> 単層膜は反強誘電性を示す一方で、HZO/ZrO<sub>2</sub> 積層構造では、HZO 膜厚の増加と共に積層膜全体の特性が反強誘電性から強誘電性に変化したことにより、2P<sub>r</sub> 値は増加する傾向を示した。また、HZO 及び ZrO<sub>2</sub> 膜厚が各々 15 及び 10 nm (HZ15Z10) のとき、最大の 2P<sub>r</sub> 値である 14 μC/cm<sup>2</sup> を示した。これは、ZrO<sub>2</sub> 膜による HZO 膜中の強誘電相の生成促進及び ZrO<sub>2</sub> 膜自体の特性が反強誘電性から強誘電性に変化したことに起因すると考えられる。Fig. 2 に、HZ10 及び HZ15Z10 の疲労特性を示す。HZ15Z10 は分極反転回数 10<sup>7</sup> 回まで HZ10 よりも大きな 2P<sub>r</sub> 値を示した。また、HZ15Z10 では HZ10 と比べて小さな wake-up 及び fatigue 特性を示していることが分かった。以上より、HZO/ZrO<sub>2</sub> 積層構造を用いることで、20 nm 以上の厚膜においても大きな 2P<sub>r</sub> 値及び良好な疲労特性が得られることが分かった。

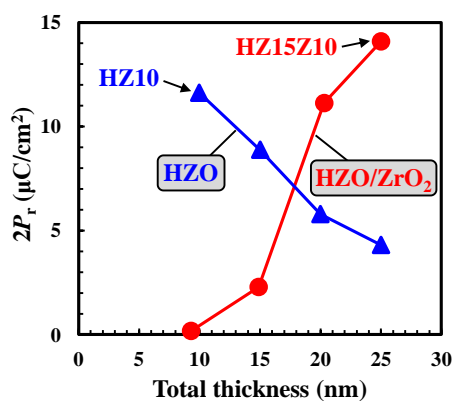


Fig. 1 2P<sub>r</sub> as a function of the total thickness for HZO single (HZ10) and HZO/ZrO<sub>2</sub> stacks (HZ15Z10).

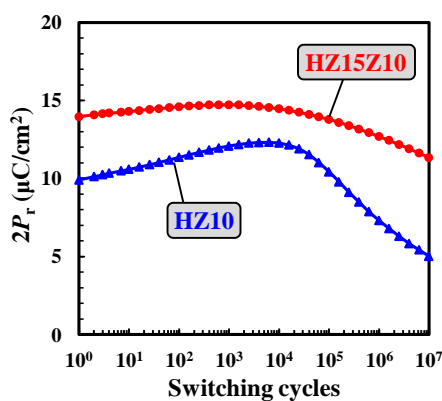


Fig. 2 Endurance properties of HZ10 and HZ15Z10 capacitors.

【謝辞】 本研究の一部は JSPS 科研費 (JP18J22998 及び JP20H02189) に支援されて行われた。

[1] T. Onaya et al., Microelectron. Eng. 215, 111013 (2019).  
 [2] M. H. Park et al., Appl. Phys. Lett. 102, 242905 (2013).