

ウェット熱処理による ZrO₂ 薄膜の特異な強誘電相発現機構

Abnormal ferroelectric phase formation mechanism of ZrO₂ thin film by wet annealing

¹名大院工, ²名大工, ³名大未来研

◦柴山 茂久¹, 永野 丞太郎², 坂下 満男¹, 中塚 理^{1,3}

¹Grad. Sch. of Eng. Nagoya Univ., ²Sch. of Eng., Nagoya Univ., ³IMaSS, Nagoya Univ.

◦Shigehisa Shibayama¹, Jotaro Nagano², Mitsuo Sakashita¹, and Osamu Nakatsuka^{1,3}

E-mail: s-shibayama@nagoya-u.jp

[研究背景] 既に DRAM にて応用されている ZrO₂ を FeRAM 応用へ展開するため, ZrO₂ の強誘電性 orthorhombic (*o*) 相の発現原理の理解と, その原理に基づく形成手法の開発が急務である. HfO₂ では従来, *o* 相の発現は, monoclinic (*m*) 相が最安定な状況下で, tetragonal (*t*) → *o* → *m* 相変態を起こし, 準安定 *o* 相で如何に止めるかが鍵であると考えられている. ZrO₂ においても同様の観点の基本と考えられるが, これまで強誘電性 ZrO₂ の形成は, 化学溶液堆積法等の特殊な方法によるものが多く^[1], ドライ酸素熱処理等の単純な熱処理で実現できた例はない. そこで我々は, 熱処理による強誘電性の発現を検討し, ウェット熱処理によりこれを実現してきた^[2]. 本講演では, ウェット熱処理による ZrO₂ の強誘電性発現機構を理解すべく, 様々な Zr 組成を有する Hf_{1-x}Zr_xO₂ に対しウェット熱処理を行い, その相変態過程を調べた結果について報告する.

[実験方法] HF 洗浄を施した p⁺-Ge 上に, RF co-sputtering 法を用いて, 膜厚 15 ± 2 nm の Hf_{1-x}Zr_xO₂ 膜を室温で堆積した. その後, 600°C, 30 s の窒素熱処理により結晶化を行った. 結晶化した Hf_{1-x}Zr_xO₂ 膜に対して, ウェット酸素雰囲気において, 300–500°C, 5 min の熱処理を行った. 各膜の結晶構造を斜入射 X 線回折 (GIXRD) 2θ 測定により評価した. 一部試料に対し, Al 上部電極を真空蒸着し, 分極-電界 (*P-E*) 特性を測定した.

[結果および議論] *t*-ZrO₂ に対して 300–500°C, 5 min のウェット酸素熱処理を行うと, どの温度の場合も強誘電性ヒステリシスが現れ, 強誘電性は熱処理温度に依らないことを確認した (図 1). この結果は, ウェット熱処理により ZrO₂ において *t* → *o* 相変態が起きたことを意味する.

次に, ウェット熱処理を施した Hf_{1-x}Zr_xO₂ 膜中の高対称相; *o* 相および *t* 相の存在比, $r_{o/t}$ を GIXRD より見積もった. 図 2 に $r_{o/t}$ の Zr 組成比依存性を示す. $r_{o/t}$ は挿入図に示す成分分離後, 図中に示す式から算出した. HfO₂ では熱処理温度の増大にともない, *m* 相の形成が進行する. 一方, Zr > ~25% の領域では, 500°C の高温よりも, 300°C の低温領域において *m* 相形成がより進行しやすいことが分かる. この事実は熱処理中の安定相が, *m* 相から高温安定相である *t* 相に切り替わったことに起因すると理解できる^[3]. 今回の熱処理温度範囲では, ZrO₂ では *m* 相形成が生じておらず, *m* 相は既に最安定相ではないと考えられる.

これらの結果は, ウェット熱処理による ZrO₂ の強誘電性 *o* 相の形成は, *m* 相が最安定ではない状況下で, *o* 相が最安定相として *t* → *o* 変態が生じている可能性を示唆している. これは従来とは異なる強誘電相発現機構であり, ウェット熱処理による相変態機構を理解する上で重要な知見であると考えられる.

[1] S. Starschich *et al.*, Appl. Phys. Lett. **110**, 182905 (2017). [2] S. Shibayama *et al.*, IWDTF, C3-3 (2019).

[3] R. Materlik *et al.*, J. Appl. Phys. **117**, 134109 (2015).

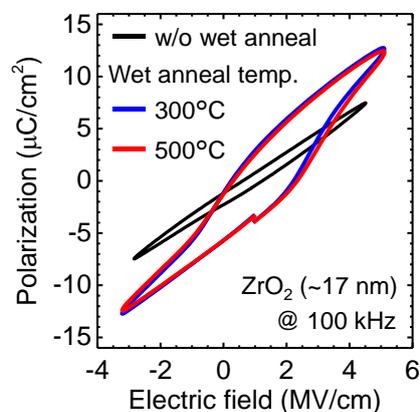


Figure 1 *P-E* curves of ZrO₂ film without and with wet annealing.

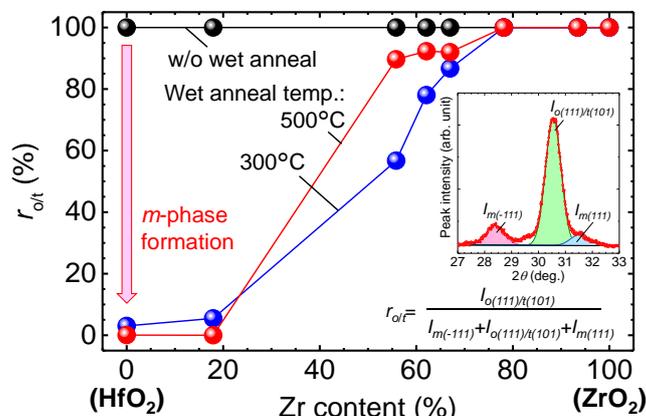


Figure 2 Highly-symmetric phase ratio, $r_{o/t}$ of Hf_{1-x}Zr_xO₂ films with wet O₂ annealing at 300°C and 500°C for 5 min. The inset shows typical GIXRD results with peak deconvolution. $r_{o/t}$ was estimated using the inset equation.