

## 製膜後 RTA 処理したミスト CVD Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜の各特性

### Investigation on Mist CVD-Derived Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Ferroelectric Thin Films Post-Deposition

#### Annealed by Rapid Thermal Annealing

京工繊大<sup>1</sup> °(M)藤原 悠希<sup>1</sup>, 西中 浩之<sup>1</sup>, 吉本 昌広<sup>1</sup>, 野田 実<sup>1</sup>

Kyoto Inst. Tech.<sup>1</sup>, °(M)Yuki Fujiwara<sup>1</sup>,

Hiroyuki Nishinaka<sup>1</sup>, Masahiro Yoshimoto<sup>1</sup>, Minoru Noda<sup>1</sup>.

E-mail: m0621038@edu.kit.ac.jp

近年 Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (HZO) 薄膜は、膜厚数 nm において強誘電性が数多く報告されてきている。これにより現在の FLASH メモリの性能を超える不揮発性デジタル ULSI メモリの実現が可能になると予想され、また新たな将来デバイス応用として、ディープニューラルネットワーク用アナログアクセラレータや、ニューロモルフィック用シナプスデバイスなどが最近多く検討されてきている。前回の報告では、ミスト CVD 由来 HZO 薄膜の製膜後アニーリング(PDA)として RTA を行い、主な *P-E* 特性とメモリ耐性の評価を行った[1]。その結果、PDA を施すことで強誘電体相である orthorhombic 相が増加し、*P-E* の強誘電性が改善されることが明らかになった。しかしバ イアス増加に伴う十分な分極反転が得られず、*P-E* の形状が成長基板上的酸化膜界面層を有する場合の結果と類似していたことから、PDA による基板 Si 界面酸化層の成長が懸念された。そこで本研究では新たに、Ar イオンエッチングを用いた各元素の XPS 深さ方向解析を行い、界面酸化層の解析と共に、リークの原因として懸念される膜中の残留炭素についても検討した。

ミスト CVD 由来 HZO 薄膜ではこれまでマイナーヒステリシスループが観察されてきたが、600°C, 20sec の PDA を施した膜厚約 20 nm の同 HZO 薄膜にて、明らかな分極反転電流とそれに伴う *P-E* ヒステリシスループが観察され、残留分極は 27 μC/cm<sup>2</sup>、抗電界は 2.2 MV/cm であった (Fig. 1)。一方リーク電流はまだ大きく *P-E* 形状もファットであった。リーク電流は基板 Si 側からの電子注入の方が大きく、この原因の検討のため XPS 深さ方向解析を行った結果 (Fig. 2)、今回用いた RTA650°C, 20 sec の条件では炭素は試料の最表面にのみ存在し、膜中にはほとんど存在していなかった。ミスト CVD 製膜では原料溶液に炭素が多量に含まれており、これが膜中に混入することが予想されているが、PDA により気化した可能性が考えられる。残留炭素の悪影響としてはリーク電流の増加が挙げられるが、良い影響としては、残留炭素の増加に伴い monoclinic 相が減少し残留分極が大きくなることが報告されている[2]。これにより本結果では逆に、PDA により残留炭素が減少したことで残留分極密度の減少と monoclinic 相の増加が起こっている可能性が考えられる。また約 20 nm の HZO 薄膜に対して最大約 7 nm の薄くはない界面酸化層が観察された。これにより MFIS 構造となり、減分極電界により HZO 中の実効印加電界が減少して分極反転が至りにくい可能性も考えられる。

[1]藤原他, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-Z21-7, 11-126. [2] K. Takahashi et al., SSDM2020, B-2-03.

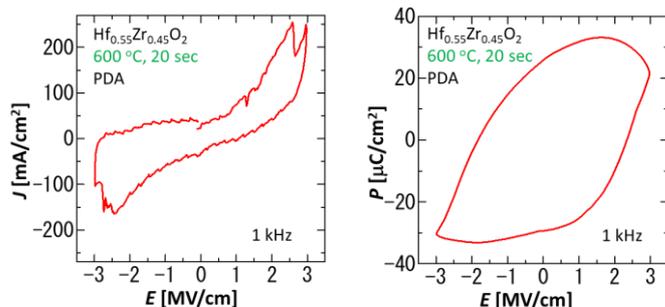


Fig. 1 *J-E* (left) and *P-E* hysteresis (right) loops of a Hf<sub>0.55</sub>Zr<sub>0.45</sub>O<sub>2</sub> film after RTA (600 °C, 20 sec) as PDA.

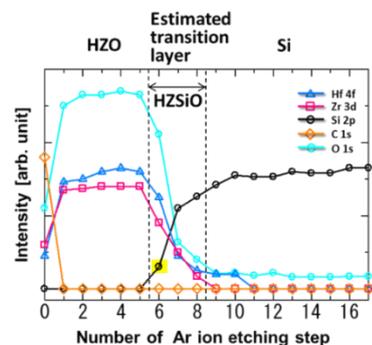


Fig. 2 XPS depth profile of a Hf<sub>0.55</sub>Zr<sub>0.45</sub>O<sub>2</sub> film after RTA (650 °C, 20 sec) as PDA.