化学溶液堆積法により作製した ZrO2を基とする HfO2-ZrO2 薄膜の評価

Evaluation of CSD-Derived Zr-rich HfO₂-ZrO₂ thin films .

上智大¹, 東工大² 岡元良平¹, 舟窪 浩², 内田 寬¹ Sophia Univ.¹, Tokyo Institute of Technology²

Ryohei Okamoto¹, Hiroshi Funakubo², and Hiroshi Uchida¹

E-mail: uchidah@sophia.ac.jp

【緒言】非ペロブスカイト型結晶構造を有する新規強誘電体材料として、近年、HfO₂-ZrO₂(HZO) や HfO₂-Y₂O₃(YHO)などの蛍石型薄膜材料の利用が期待される¹⁻²⁾。それらの研究の多くは酸化ハフニウム HfO₂を主成分とする固溶体系化合物を主な対象としたものであるが、IoT 分野等における強誘電体デバイスの量産化を念頭に置いた資源調達や元素戦略の観点から、稀少性の問題が比較的少ない ZrO₂をベースとした蛍石型酸化物の強誘電体薄膜利用が望まれる。本研究では ZrO₂や Zr-リッチ HZO における薄膜材料における強誘電性の発現を目的とし、簡便かつ低コストな薄膜材料製造手法である 化学溶液堆積法 ³⁻⁴⁾を用いて堆積した各組成条件における HZO 薄膜の相転移挙動および誘電特性について調査した。

【実験】Hf(O-*i*-C₃H₇)₄, Zr(O-*i*-C₃H₇)₄ および 2-メトキシエタノールを出発原料として、Hf_{1-x} Zr_xO₂ (x = 0.00 - 1.00)の組成からなる前駆体溶液が調製された。この溶液を(111)Pt/TiO₂/(100)Si 基板上にスピン コートした後、乾燥 (150 °C, 8 min, 空気中)の熱処理を行い、それらの操作を繰り返すことで膜厚 約 40 nm の前駆体薄膜を得た。その後、前駆体膜への結晶化の熱処理 (700 °C, 30 s, 減圧中)を行 い、電子ビーム蒸着により Pt 上部電極を形成した。その後、結晶化薄膜および上部電極との接触 を改善するためにポストアニール [300 °C, 30 min, 空気中 (RTA)]が実行された。

【結果と考察】Hf_{1-x}Zr_xO₂結晶化薄膜(x = 0 - 1.00)の XRD パターンを図1に示す。Zr 添加量x = 0-0.50では単斜晶(m-)のみの形成が確認された一方、添加量x = 0.75-1.00では直方晶(o-)、正方晶(t-)または立方晶(c-)が形成していることが確認された。Zr 添加量x = 0.00-1.00において測定された *P-E* 曲線を図2に示す。添加量x = 0および 0.25の試料では常誘電性、x = 0.50および 0.75 では強誘電性の挙動がそれぞれ確認され、特にx = 0.75において約7.5 μ C/cm²の残留分極(P_t)が得られた。一方、添加量x = 1.00の試料においては反強誘電性の挙動が観察された。従来のキャッピング処理により作製された HZO 薄膜試料ではx = 0.50付近で残留分極値の極大値が得られたことに対し、本研究ではx = 0.75で残留分極値の極大値が得られた。まャッピング無しでの結晶化により、直方晶の形成領域がZr 添加量の大きい組成へとシフトした可能性が予想される。

- 20 o(111)/t(011)/c(11 (a) m(111) 1) Muller et al., Nano. Lett., μ C cm⁻² m(-1 x = 0.00 12, 4318 (2012). unit / Arb. 2) Shimizu et al., Sci. Rep. 6, x = 0.25 Polarization / 0 (b) Intensity / 32931 (2016). / µC cm-2 x = 0.50WWW 3) Abe et al., Ceram. Int., 43, x = 0.75 Р. S501 (2017). x = 1.00 0.50 0.75 1 00 4) Park et al., Nanoscale, 9, -20 mun x in Hf_{1-x}Zr_xO₂ 2000 -2000 0 28 30 32 Electric field / kV cm⁻¹ 9973 (2017). 20/ Degree CuK
 - Fig. 1 XRD patterns of crystallized Hf_{1-x}Zr_xO₂ films (x = 0 1.00).

