

キャップ層を用いたアニールによる HfO₂ 膜中歪み操作と強誘電相安定化効果の面内および面外方向への X 線回折を用いた評価

Changing of structural distortion and stabilization of ferroelectric phase in cap-annealed HfO₂ thin films characterized by in-plane and out-of-plane XRD

東京大学大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 ○榎山陽紀, Siri Nittayakasetwat, 喜多浩之

Dept. of Materials Engineering, The Univ. of Tokyo

○Haruki Momiyama, Siri. Nittayakasetwat and Koji. Kita

E-mail: momiyama@scio.t.u-tokyo.ac.jp

【はじめに】強誘電性 HfO₂ 薄膜は、分極反転の繰り返しと共に分極の大きさが変動することが指摘されており、強誘電相の構造的安定性の向上が求められる。我々は既に HfO₂ 薄膜が膜中に大きな構造歪みを内在していることが面内方向と面外方向の XRD ピークのシフトとして検出可能であることを報告している[1]。またメタルキャッピングをはじめキャッピングによる疲労特性の向上の報告が多く上がっている。今回、この構造的歪みに対する HfO₂ 薄膜の膜厚、及びアニール時のキャップ層の種類による影響を系統的に調査した。

【実験方法】化学洗浄を施した p⁺-Ge(001)ウェハ上に HfO₂ を RF スパッタリングし、その後赤外線ランプ炉にて N₂ 雰囲気下で 600°C30 秒のアニーリングを行った上で、Au 上部電極と Al 下部電極を蒸着させた。Al₂O₃ によるキャップ層を挿入したサンプルでは HfO₂ をスパッタリングした後、その上に 3nm の Al₂O₃ を RF スパッタリングした。

【結果および考察】斜入射の XRD においては X 線侵入長を入射角によって限定することが可能である。そこで、面内及び面外方向の XRD ピークのシフト量のうち、特に強誘電相を含む o/t/c ピーク（斜方晶、正方晶、立方晶を含むピーク）について X 線侵入長依存性を調べた結果を Fig. 1 に示す。表面側・基板側共に面内方向と面外方向に歪みが存在するが、表面側がより顕著に歪んでいることがわかる。 $\Delta d_{in-out} = d_{spacing,in-plane} - d_{spacing,asym out-of-plane}$ とし、膜厚の異なる試料で比較すると、12nm 膜厚の試料では 30nm 膜厚の試料よりも全体として歪みが小さい。また Al₂O₃ によるキャップ層を挿入した試料と比較すると、歪みは大きくなっていることがわかる。このように HfO₂ の膜厚やキャッピングの有無などの条件によって Δd_{in-out} の操作ができる。

次に HfO₂ 薄膜の PV 疲労特性に与えるキャップ層の影響を比較した結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 はスイッチング分極を縦軸にとって絶縁破壊電圧に近いパルスの印加（キャップ層を導入していない試料では 12V、キャップ層を導入した試料では 18V）による疲労を比較している。キャップ層を導入していない試料と比較して導入した試料では分極が大きく劣化も抑制された。キャップ層の導入だけで疲労特性は影響を受けており、これが膜内の歪みと関係しているがその相関性は検討中である。ただしキャップ層を挿入したサンプルでは間隔をあけたパルスの印加を 200 回行ってから疲労測定を行った結果を示している。

【まとめ】HfO₂ 薄膜に内在される構造歪みは、基板側よりも表面近傍でより顕在化する。そこでアニール時のキャップ層の導入は効果的に構造歪みを変調させることができ、これが強誘電相の生成割合の増大や、分極反転の繰り返しによる強誘電性の変動抑制の効果の要因の一つとなることが示唆された。

参考文献 [1] S. Nittayakasetwat and K. Kita, SSDM 2020.

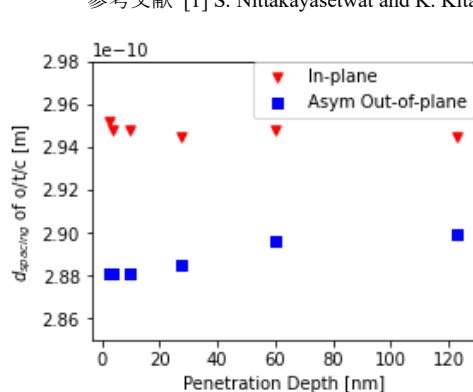


Fig. 1. Penetration depth dependence of In-Plane and Asymmetric Out-of-plane $d_{spacing}$ of o/t/c-phases

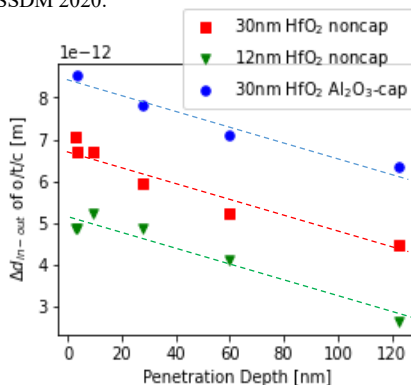


Fig. 2. Penetration depth dependence of Δd_{in-out} of o/t/c-phases (Dotted lines are guide to the eye)

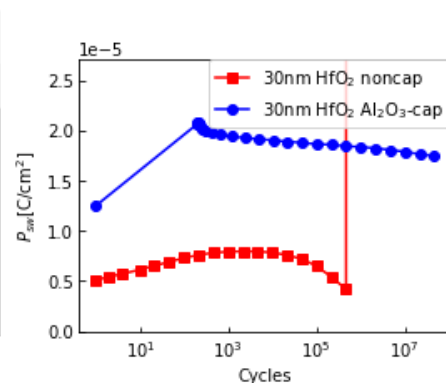


Fig. 3. Fatigue characteristics of P_{sw} for non-cap(12V) and Al₂O₃ capping(18V) samples