

放射光 X 線による低温形成した $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜の直方晶相同定の検討 Study of orthorhombic phase of low-temperature fabricated $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ thin films using synchrotron X-ray

1. 明大理工 2. 物材機構 3. UT Dallas 4. 学振 DC 5. 明大 MREL 6. Brookhaven National Lab.

○女屋 崇^{1,2,3,4}, 生田目 俊秀², Y. C. Jung³, H. Hernandez-Arriaga³, J. Mohan³,

H. S. Kim³, 澤本 直美¹, C.-Y. Nam⁶, E. H. R. Tsai⁶, 長田 貴弘², J. Kim³, 小椋 厚志^{1,5}

1. Meiji Univ. 2. NIMS 3. UT Dallas 4. JSPS Research Fellow DC 5. MREL 6. Brookhaven National Lab.

○T. Onaya^{1,2,3,4}, T. Nabatame², Y. C. Jung³, H. Hernandez-Arriaga³, J. Mohan³,

H. S. Kim³, N. Sawamoto¹, C.-Y. Nam⁶, E. H. R. Tsai⁶, T. Nagata², J. Kim³, and A. Ogura^{1,5}

E-mail: t_onaya@meiji.ac.jp

【はじめに】 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (HZO) 薄膜は、準安定相である直方晶(O)相($Pca2_1$)を形成することで強誘電性を発現すると考えられている。[1] 我々は、これまでに、原子層堆積(ALD)法及び熱処理条件を変えた数多くの HZO 膜を用いて、O、正方晶(T)及び立方晶(C)相と強誘電性に相関があることを報告した。[2] しかし、単斜晶(M)相がほとんどなく O/T/C 相の割合が 100%近い領域でも強誘電性に相違が認められた。この要因を明らかにするために、格子定数が非常に近いために分離解析が難しい通常の X 線回折(XRD)法に代わって O/T/C 相から O 相を同定する解析が望まれている。本研究では、放射光 X 線を用いた微小角入射広角 X 線散乱(GIWAXS)法により、プラズマ ALD (PE-ALD)法と熱処理で低温形成した HZO 膜の O/T/C 相の格子面間隔(d)を解析すると共に強誘電性との関係について議論した。

【実験条件】まず、TiN 下部電極上へ、 $(\text{Hf}/\text{Zr})[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3]_4$ ($\text{Hf}/\text{Zr} = 1:1$)カクテル原料及び酸素プラズマを用いた成長温度 300°C の PE-ALD 法により HZO 膜を 10 nm 成膜した。次に、スパッタリング法により TiN 上部電極を形成した。最後に、 $300\sim 400^\circ\text{C}$ で 1 分間、 N_2 雰囲気中で急速加熱 (PMA) 処理することで、TiN/HZO/TiN キャパシタを作製した。

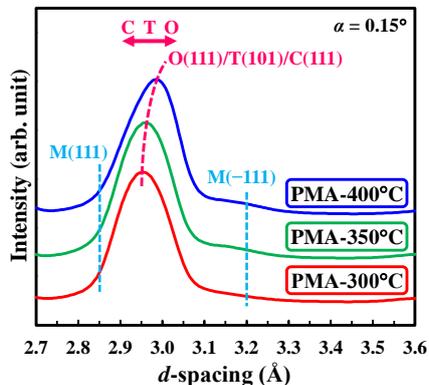


Fig. 1 GIWAXS patterns of low-temperature fabricated HZO films.

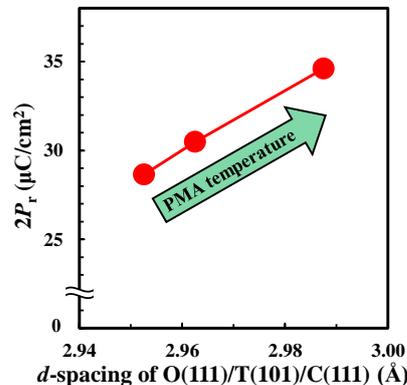


Fig. 2 Relationship between d -spacing and $2P_r$ of the HZO films.

【結果】Fig. 1 に、低温形成した HZO 膜の放射光 X 線を用いた GIWAXS パターンを示す。ここで、X 線の波長及び入射角は各々 0.77009 \AA 及び 0.15° とした。PMA 温度に関わらず、単斜晶 (M) 相に起因するピークが非常に小さいのに対して、強誘電相である O 相を含む O/T/C 相の明瞭なピークが認められた。また、O/T/C 相のピークは、PMA 温度が高くなるに従って d が大きな方向へシフトした。O/T/C 相は $C < T < O$ の順に大きな d 値を有することが知られており、 400°C の PMA 処理後では O 相の割合が増えたためであると考えられる。また、O 相の生成が促進された理由の一つとして、TiN 電極から印可された引っ張り応力によるものと考えられる。[3]

Fig. 2 に、Fig. 1 より得られた低温形成した HZO 膜の O(111)/T(101)/C(111) 相の d 値と分極-電界 (P - E) 特性より得られた残留分極 ($2P_r$) 値の関係を示す。 $2P_r$ 値は PMA 温度が高くなるに従って増加した。また、 d 値が大きくなるに従って $2P_r$ 値が直線的に増加するが、これは O 相の割合が増えた事に関係していると考えられる。

以上より、放射光 X 線を用いた結晶構造解析より、XRD 測定では困難であった PMA 温度の高温化に伴う HZO 膜の O 相の増加傾向が分かり、それと強誘電性の関係を明らかにできた。

【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費 (JP18J22998 及び JP20H02189) に支援されている。また、放射光 X 線を用いた GIWAXS 測定は、Brookhaven National Lab. の NSLS-II (12-ID SMI, 課題番号: DE-SC0012704) にて実施された。

[1] X. Sang et al., *Appl. Phys. Lett.* 106, 162905 (2015).

[2] T. Onaya et al., *APL Mater.* 7, 061107 (2019).

[3] S. J. Kim et al., *Appl. Phys. Lett.* 111, 242901 (2017).