

ミスト CVD $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 強誘電体薄膜の RTA 条件・成長基板依存性

Ferroelectric Properties of Mist CVD-Derived $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ Thin Films Dependent on RTA Condition and Substrate

京工繊大¹ °(M)藤原 悠希¹, 田中 将¹, 西中 浩之¹, 吉本 昌広¹, 野田 実¹

Kyoto Inst. Tech.¹, °(M)Yuki Fujiwara¹, Sho Tanaka¹,

Hiroyuki Nishinaka¹, Masahiro Yoshimoto¹, Minoru Noda¹

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

【研究背景】 強誘電性 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (HZO) は 10 nm 厚以下でもペロブスカイト強誘電体材料と同程度の残留分極密度を発現することから現状 FeRAM 以上の高性能・省電力な次世代メモリデバイス用同材料として期待されている。前回の報告では、 $\text{n}^+\text{-Si}(100)$ 基板上に成膜した 20 nm 厚のミスト CVD 由来 HZO 薄膜に対して電気的特性の測定を行い、600 °C, 20 sec の RTA を施したサンプルで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た一方で、高電界時リーク電流成分が大きく P - E 形状が幾分ファットであった。同サンプルに対して XPS 測定を行ったところ、HZO/ $\text{n}^+\text{-Si}(100)$ 界面に約 7 nm 厚の界面酸化層が観察され、また同界面で酸素欠陥起因ピークが観察された^[1]。本研究では新たに HZO 薄膜と下部電極の界面特性の影響を検討するため、従来の Pt/HZO/ $\text{n}^+\text{-Si}(100)$ キャパシタに加えて、同成膜法にて Pt/HZO/TiN キャパシタを作製し評価を行った。両キャパシタの RTA 条件の検討のため、雰囲気、および 0.7 Pa~大気圧の間で圧力を変化させて RTA 後の電気的特性を比較した。

【実験内容および実験結果】 強誘電体キャパシタの電気的特性の RTA 雰囲気/同圧力依存性を調べた結果、TiN 上、 $\text{n}^+\text{-Si}(100)$ 上双方のサンプルで、雰囲気が低圧であるほどリーク電流が増加する傾向が観察され、また P - E 形状もそれに伴ってファットになる傾向が見られ、大気圧下の RTA で最もリーク電流が低減された。前回報告で $\text{n}^+\text{-Si}$ 上では RTA 後主に HZO/ $\text{n}^+\text{-Si}$ 界面付近で酸素欠陥の存在が示唆され、酸素欠陥がそのリーク電流の一因の可能性がある。酸素欠陥は残留分極の増加や強誘電体特性の安定化^[2]という利点の一方で、リーク電流のキャリアとなりウェイクアップ効果の促進と信頼性の低下^[3]に繋がるという欠点が報告されており、低圧での RTA により酸素原子の離脱が促進された結果、酸素欠陥が増えた可能性が考えられる。

一方 TiN 上 HZO 薄膜では大気圧雰囲気中で 550 °C のスパイクアニールを施した結果、 2×10^3 回のポーリング前処理^[4]の後に、明白な分極反転電流とそれに伴う P - E ヒステリシスが得られた(Fig.1)。残留分極密度 P_r は一般的に報告される $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 前後よりも大きく、また P - E 形状もまだファットであることから非反転電荷成分が懸念されたため、分極反転電荷量を抽出するためにダブルパルス測定を行った結果、処理後の P_r 値は約 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、このポーリング後通常測定での P_r の約 35 % の値であった。前回報告したポーリング無しの場合はダブルパルス処理後 P_r 値は通常測定値の 20 弱%であり、ポーリングにより分極が促進したと考えられる。このことからミスト CVD 由来の HZO 薄膜においても、強誘電性の安定な発現のためには十分なポーリングが必要ではないかと考えられる。

[1] 藤原他, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 16p-Z21-7. [2] H. J. Kim et al, Nanoscale, 8(3), 1383-1389 (2016).

[3] Y. Goh et al., Nanoscale, 12, 9024-9031 (2020). [4] D. Zhou et al., Appl. Phys. Lett. 103, 192904 (2013).

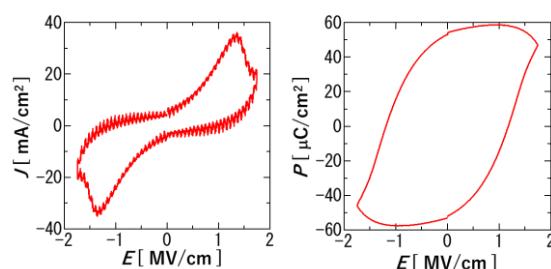


Fig. 1 J - E (left) and P - E hysteresis (right) loops of a TiN/ $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ / Pt film after RTA (550 °C, spike) as PMA.