

ウェット熱処理による ZrO₂ 薄膜の強誘電相発現機構

Mechanism of ferroelectric phase evolution for ZrO₂ thin film by wet annealing

¹名大院工, ²名大未来研 [○]柴山 茂久¹, 永野 丞太郎¹, 安坂 幸師¹, 坂下 満男¹, 中塚 理^{1,2}

¹Grad. Sch. of Eng. Nagoya Univ., ²IMaSS, Nagoya Univ.

[○]Shigehisa Shibayama¹, Jotaro Nagano¹, Koji Asaka¹, Mitsuo Sakashita¹, and Osamu Nakatsuka^{1,2}

E-mail: s-shibayama@nagoya-u. jp

[はじめに] ZrO₂ 薄膜は常温・常圧で tetragonal (*t*) 相が安定化されやすく、後熱処理による強誘電性 orthorhombic (*o*) 相の発現が困難であるが、我々は最近、ウェット熱処理であれば、*o* 相の発現が可能であることを報告した[1]。しかし、その残留分極は FeRAM, FeFET 等のメモリデバイス応用に向けては不十分であり、更なる改善が必要である。この達成に向け、本研究の目的を、ウェット熱処理による ZrO₂ 薄膜の強誘電相発現機構の解明とした。本講演では、相変態の全体像を俯瞰し、その端点である ZrO₂ の場合を改めて考えてみようという方針のもと、ウェット熱処理が HfO₂-ZrO₂ 全率固溶系の相変態および強誘電相発現に与える影響を調べた結果について報告する。また、ウェット熱処理の相変態促進機構の理解に基づき、ZrO₂ の強誘電性を改善できるプロセスについても議論したい。

[実験方法] 1%HF 洗浄により自然酸化膜除去した *p*⁺-Ge 上に、膜厚 15±2 nm の Hf_{1-x}Zr_xO₂ 膜を、RF co-sputtering 法で室温にて堆積した。600°C, 30 s, 窒素雰囲気下の結晶化熱処理後、300 または 500°C, 5 min のウェット雰囲気での結晶化後熱処理 (PCA) を行った。各膜の結晶構造を斜入射 X 線回折 (GIXRD) 測定により評価した。なお、平面 TEM 観察より、*t* 相の結晶粒径は PCA で変化しないことを確認している。一部試料に対しては、Al 上部電極を真空蒸着して、MFM キャパシタを作製した。MFM キャパシタの分極-電界 (*P-E*) 特性および電流密度-電界 (*J-E*) 特性を周波数 10 kHz にて測定した。

[結果および議論] 相変態の全容把握には、各膜中の *t* 相, *o* 相, および monoclinic (*m*) 相の成分分離が重要である。通常、GIXRD では、*m* 相と *t/o* 混合相との分離は容易だが、*t* 相と *o* 相の成分分離は非常に困難である。我々は、ごく最近報告された、Depolarization field model を用いた *P-E* シミュレーション[2]と、*J-E* 特性から見積もったヒステリシス曲線の中心電界を組み合わせれば、*o* 相と *t* 相の成分分離が可能であることを見出した。

本解析手法と GIXRD の結果を組み合わせることで、*t*, *o*, *m* 相の構成成分比率を算出した結果を Fig. 1 に示す。PCA 前では、HfO₂ において、*o* 相が約 90% 含まれるが、ウェット PCA により *m* 相への変態が進む。また、*o* 相の現れる領域が全体的に高 Zr 組成側へとシフトしており、Zr 組成約 66% において *o* 相が約 90% 含まれ、ZrO₂ においては、*o* 相が約 10% 含まれることが分かった。

ウェット PCA による *o* 相発現領域の高 Zr 組成側へのシフトは、相図上で、Fig. 2 のように表せる。即ち、ウェット熱処理の効果は、表面エネルギー等[3]、薄膜化で顕在化する *t/m* 相境界温度低減効果の抑制であり、結果として、熱力学的駆動力が増大し、相変態促進が可能となったと理解できる (Fig. 2)。この薄膜化効果の抑制機構として、OH 基導入による酸素空孔終端や、*t*, *o*, *m* の各結晶相間の表面エネルギー差低減効果が挙げられる[4]。これらの制御が、ZrO₂ の更なる相変態促進の鍵と考えられる。

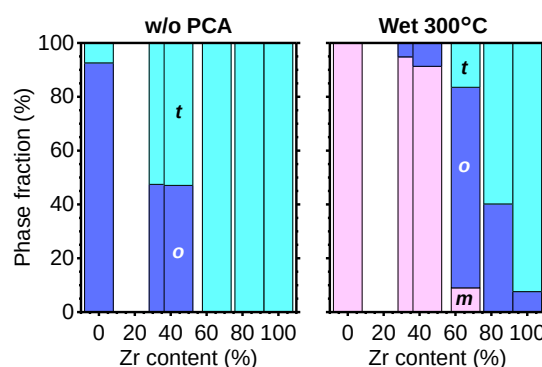


Figure 1 Phase fraction versus Zr content for Hf_{1-x}Zr_xO₂ thin film without PCA and with wet PCA at 300°C.

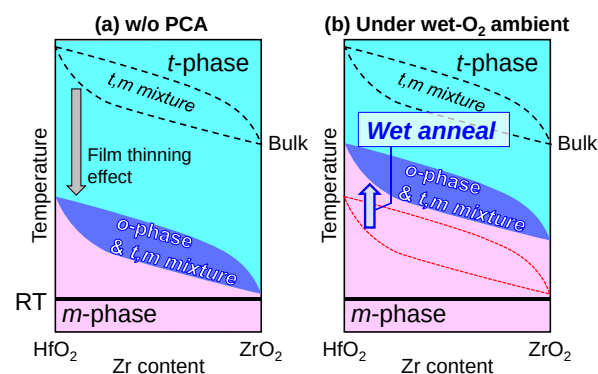


Figure 2 Schematic phase diagram of HfO₂-ZrO₂ system thin film (a) without PCA and (b) with wet PCA. The wet PCA effect is considered as suppressing the film thinning effect.

[1] S. Shibayama *et al.*, JJAP **59**, SMMA04 (2020). [2] Patrick D. Lomenzo *et al.*, ACS Appl. Electron. Mater. **2**, 1583 (2020). [3] A. Navrotsky, J. Mater. Chem. **15**, 1883 (2005). [4] S. Xie *et al.*, Chem. Mater. **12**, 2442 (2000).