

ミスト CVD 法 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜特性の製膜後 RTA 依存性

Physical properties of mist CVD-derived HZO films dependent on post deposition annealing by RTA

京工繊大¹ °(M)藤原 悠希¹, 大西 潤哉¹, 西中浩之¹, 吉本昌広¹, 野田 実¹

Kyoto Inst. Tech.¹, °(M)Yuki Fujiwara¹, Junya Onishi¹,

Hiroyuki Nishinaka¹, Masahiro Yoshimoto¹, Minoru Noda¹.

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

強誘電相($\text{Hf,Zr})\text{O}_2$ (HZO)は、未だ実現されていない、超高集積不揮発性メモリデバイスや、ニューロモルフィックシステム用シナプスデバイスとしての不揮発性アナログメモリの用途などの可能性で、多くの注目を集めている。前回の報告では、ミスト CVD 由来 HZO 強誘電体薄膜の強誘電性アナログメモリデバイスとしての利用可能性を示した[1]。しかし、使用した HZO 薄膜は全て as-depo であり熱処理されていないため、熱処理後の結晶特性を調べる必要があった。本研究では新たに、膜厚約 20nm のミスト CVD 由来 HZO 薄膜に対して、堆積後アニーリング(PDA)として RTA を行い、検討を行った。ミスト CVD は大気圧プロセスであり、原料溶液は基板表面付近で急速に蒸発し堆積する。これは ALD などの真空成長プロセスとは異なっており、ミスト CVD と他の真空プロセスとの間で結晶化膜特性の違いが予想される。安定相である常誘電体 monoclinic 相発生を抑制し、準安定強誘電体 orthorhombic 相を得るためには、PDA (電極形成後熱処理 PMA も含めて) が効果的であることが明らかになっている[2]。

まずミスト CVD 由来 HfO_2 薄膜の GIXRD パターンを、550～650 °Cでの RTA 処理後に測定したところ、650 °Cでいくつか明確な結晶ピークが観察された (Fig. 1)。主要な結晶相は monoclinic 相であるが、orthorhombic/tetragonal/cubic(o/t/c)相のピークが 30.8°付近に観察された。この時、同 HfO_2 薄膜の AFM 表面像 (Fig. 2) で観察された粒径は 50-100nm であった。一方、ミスト CVD 由来 $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ 薄膜の GIXRD パターンは、RTA 温度が 550～650 °Cの場合に HfO_2 薄膜とは異なる挙動を示し、o/t/c 相のピークが monoclinic 相のピークよりも大きく現れた。また AFM 表面像においても、HZO と HfO_2 とで明らかに異なった表面構造が観察された。HZO 薄膜は HfO_2 薄膜よりも強誘電相を得やすいことが認識されており[2]、上記の結果は妥当と考えられる。結論として、PDA を施したミスト CVD 由来 HZO 薄膜は、同製法の HfO_2 薄膜と比較して強誘電体 orthorhombic 相に対応する明確な結晶性を示すことが分かった。

[1] Y. Fujiwara *et al.*, *JJAP*, 59, (2020) SPPB09., [2] J. Muller *et al.*, *Nano Lett.* 2012, 12, 8, 4318–4323

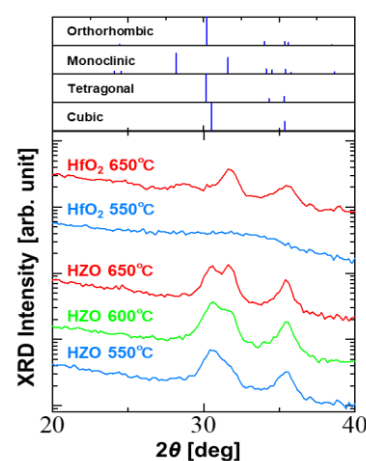


Fig. 1 GIXRD patterns of HZO films after RTA.

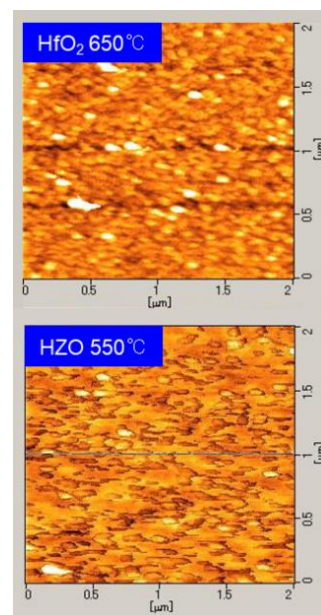


Fig. 2 AFM surface views of HZO films after RTA; HfO_2 650 °C (upper) and HZO 550 °C (lower).