

一般セッション(口頭講演) | CS コードシェアセッション: 【CS.7】 6.1 強誘電体薄膜、13.3 絶縁膜技術、13.5 デバイス/配線/集積化技術のコードシェア

2024年9月18日(水) 13:00 ~ 16:15 会場 B3 (展示ホールB)

[18p-B3-1~12] CS.7 6.1 強誘電体薄膜、13.3 絶縁膜技術、13.5 デバイス/配線/集積化技術のコードシェア

清水 荘雄(物材機構)、女屋 崇(東大)

13:00 ~ 13:15

[18p-B3-1]

強誘電体ゲートFETを用いた物理リザーバー計算における分極状態と学習性能の関係

○請関 優¹、山田 洋人¹、藤村 紀文¹、横松 得滋²、前中 一介²、Kasidit Toprasertpong³、高木 信一³、吉村 武¹ (1.阪公大工、2.兵庫県大工、3.東大工)

◆ 英語発表

13:15 ~ 13:30

[18p-B3-2]

Imprint Behavior of Ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Thin Film: Impact of Wake-up

○(D)Zhenhong Liu¹, Zuocheng Cai¹, Mitsuru Takenaka¹, Shinichi Takagi¹, Kasidit Toprasertpong¹ (1.Univ. Tokyo)

13:30 ~ 13:45

[18p-B3-3]

HZO強誘電体キャパシタにおけるwake-up特性の周波数・温度依存性と物理機構の考察

○伊藤 広恭¹、田原 建人¹、川野 真琴¹、竹中 充¹、高木 信一¹、トープラサートポン カシディット¹ (1.東大院工)

13:45 ~ 14:00

[18p-B3-4]

Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ MFMキャパシタに対する最初の電界印加時における欠陥生成と強誘電性の相関

○森田 行則¹、浅沼 周太郎¹、太田 裕之¹、右田 真司¹ (1.産総研)

14:00 ~ 14:15

[18p-B3-5]

強誘電性HfO₂キャパシタにおける極薄膜下での強誘電性の消失

○鳥海 明¹、右田 真司² (1.自由業、2.産総研)

14:15 ~ 14:30

[18p-B3-6]

強誘電性HfO₂の分極反転時間からみた分極反転機構の考察

○鳥海 明¹、右田 真司² (1.自由業、2.産総研)

◆ 奨励賞エントリー

14:45 ~ 15:00

[18p-B3-7]

AlN微粒子を均一に添加した多層Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂薄膜の強誘電体特性の評価

○高野 貴裕¹、山口 直¹、大森 和幸¹、村中 誠志¹ (1.ルネサスエレクトロニクス株式会社)

◆ 奨励賞エントリー ◆ 英語発表

15:00 ~ 15:15

[18p-B3-8]

Electro-optic properties of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films on $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ ○(D)Afeefa Dastgir¹, Yuan Xueyou¹, Yufan Shen², Daisuke Kan², Yuichi Shimakawa², Tomoaki Yamada^{1,3} (1.Nagoya Univ., 2.Kyoto Univ., 3.Tokyo Tech, MDX)

◆ 奨励賞エントリー

15:15 ~ 15:30

[18p-B3-9]

 $\text{CeO}_2\text{-HfO}_2\text{-ZrO}_2$ 薄膜の格子間隔と強誘電性の評価○下野園 航平¹、前川 芳輝¹、茶谷 那知¹、岡本 一輝¹、山岡 和希子²、川島 康²、井上 ゆか梨²、舟窪 浩¹ (1.東工大、2.TDK株式会社)

◆ 奨励賞エントリー

15:30 ~ 15:45

[18p-B3-10]

フラッシュランプアニールによる Al:HfO_2 薄膜の結晶化○三船 智哉¹、谷村 英昭^{1,2}、植野 雄守²、藤沢 浩訓¹、中嶋 誠二¹、大坂 藍¹、加藤 慎一²、三河 巧² (1.兵庫県大工、2.SCREEN セミコンダクターソリューションズ)

15:45 ~ 16:00

[18p-B3-11]

機械学習ポテンシャルを用いた HfO_2 結晶のモデリングの検討○(D)糸矢 祐喜¹、小林 正治^{1,2} (1.東大生研、2.東大d.lab)

16:00 ~ 16:15

[18p-B3-12]

アモルファス HfO_2 における酸素の拡散○(M2)本関 優奈¹、仲村 龍介¹、鈴木 健之² (1.滋賀県大工、2.阪大産研)

強誘電体ゲート FET を用いた物理リザーバ計算における 分極状態と学習性能の関係

Relationship between polarization states and computational performance in physical reservoir computing using ferroelectric-gate FETs

阪大工¹, 兵庫県大工², 東大工³ ○請関 優¹, 山田洋人¹, 藤村 紀文¹
横松 得滋², 神田 健介², 前中 一介², Kasidit Toprasertpong³, 高木信一³, 吉村 武¹
Osaka Metropolitan Univ.¹, University of Hyogo², The univ. of Tokyo³,
○Y. Ukezeki¹, H. Yamada¹, N. Fujimura¹, T. Yokomatsu², K. Kanda², K. Maenaka²,
K. Toprasertpong³, S. Takagi³, T. Yoshimura¹

E-mail: yoshimura@omu.ac.jp

【はじめに】人工知能の発展に伴い、ノイマンボトルネックは顕著な課題となりつつあり、高速かつ低消費電力な機械学習を可能にする物理リザーバコンピューティング(PRC)が、革新的な計算システムとして期待されている[1]。演算を司るリザーバ層には、短期記憶性と非線形な応答を示す物理現象が用いられ、我々は集積回路との高い親和性を持つ強誘電体ゲート電界効果トランジスタ(FeFET)に注目している。既に $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜を用いた FeFET において PRC の動作は実証され[2]、動作電圧の最適化によって学習性能が向上することも報告されている[3]。本研究では強誘電体薄膜の分極挙動と学習性能との関係性を詳細に調べることを目的として、電極面積の異なる metal-ferroelectric-metal (MFM) キャパシタを MOSFET のゲートへ接続することで metal-ferroelectric-metal-insulator-semiconductor (MFMIS) 構造の FeFET を構成し、特性評価を行った。

【実験方法と結果】ゲート絶縁膜の膜厚が約 10nm、チャンネル幅が約 50 μm の N チャンネル型 MOSFET に、膜厚が約 10nm の $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ を製膜した MFM キャパシタ[4]を接続することで FeFET を構成した。MFM キャパシタには、直径が約 10, 20, 30 μm の 3 種類の円電極を用いた。それぞれの電極を用いて -7~7V のゲート電圧を印加して測定した $I_{\text{DS}}\text{-}V_{\text{GS}}$ 静特性を Fig. 1 に示す。電極面積が小さくなるにつれ、強誘電体薄膜に印加される電圧が大きくなり、メモリウィンドウ(MW)は順に、0.4, 2.2, 3.6V と大きくなっている。用いた $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜の抗電圧の 2 倍($2V_c$)は約 2.7V であるため、10 μm の電極を用いた時の MW は $2V_c$ を超えていることになる。この原因については講演内にて考察する。PRC における学習性能の評価のため、“1”, “0”のランダムな二進数ビット列を三角波の正負に対応付けてゲート電圧(V_{GS})として変換、FeFET へ入力しドレイン電流(I_{DS})を得た。測定した I_{DS} から入力履歴を読み取り、1-3 個前のビット値をそれぞれ出力できるように線形回帰により学習させた。その出力と目標の誤差の評価には、相関係数の 2 乗和を表すメモリキャパシティ(MC)を用いた。学習の結果、MC は電極面積が小さい方から順に 1.26, 1.31, 1.10 となった。学習性能の違いは生じたものの、大きな変化にはなっていない。FeFET のゲート構造では、強誘電体薄膜と酸化膜のキャパシタが直列に接続されているとみなせるが、強誘電体膜の実効静電容量は印加電界に依存するため、各薄膜に印加される電圧の比は単純な静電容量の逆比にはならない。講演では、強誘電体膜薄膜に実際に印加されている電界の大きさについて詳細に解析し、学習性能との関係について議論する。

【謝辞】本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) 先端国際共同研究推進事業 (ASPIRE)、JPMJAP2312 の支援を受けたものである。

【参考文献】

- [1] G. Tanaka et al. Neural Networks 115, 100 (2019).
- [2] K. Toprasertpong et al. Commun. Eng. 1, 21 (2022).
- [3] S. Min et al. Jpn. J. Appl. Phys., 63, 03SP19 (2024).
- [4] K. Toprasertpong et al. Appl. Phys. Lett. 116, 242903 (2020).

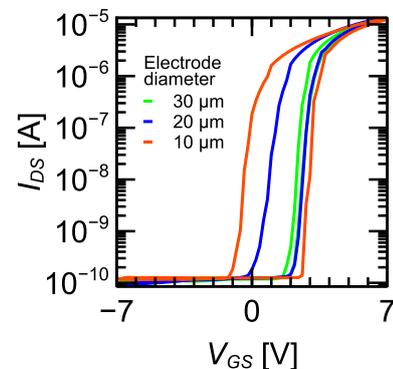


Fig. 1 $I_{\text{DS}}\text{-}V_{\text{GS}}$ static characteristics of FeFET with various electrode diameter

Imprint Behavior of Ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Thin Film: Impact of Wake-up

○ Zhenhong Liu, Zuocheng Cai, Mitsuru Takenaka, Shinichi Takagi and Kasidit Toprasertpong
The University of Tokyo, Faculty of Engineering.

E-mail: liuzh@mosfet.t.u-tokyo.ac.jp

1. Background: The HZO-based ferroelectric material is of significant interest in the nonvolatile memory field due to its robust ferroelectric properties even in ultra-thin films, and high compatibility with the Si CMOS platform^[1]. However, several reliability issues must be solved to meet the memory requirements, such as wake-up, fatigue, and imprint^[2-4]. Among them, wake-up and imprint potentially lead to a complicated operation scheme, a retention concern, and write failure; thus, understanding of these mechanisms is required to avoid such issues^[2]. In this work, the imprint is evaluated on capacitors with different wake-up histories, and evidence of their relationship is obtained.

2. Experiment: TiN/HZO/TiN/p⁺-Si MFM capacitors with different thicknesses of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ were used in this work. Fig. 1(a) schematically shows the voltage waveform employed for imprint measurements. As depicted in Figs. 1(b) and (c), imprint significantly increases over time after a positive write pulse. This study focuses on the shift of the negative coercive field after positive writing ($|\Delta E_{c-}^{(+w)}|$) to evaluate the imprint. Fig. 2(a) illustrates the pulse sequence for measuring the relationship between wake-up and imprint. After applying specific cycles for wake-up, the voltage waveform in Fig. 1(a) was applied to evaluate the imprint.

3. Results and Discussion: As illustrated in Figs. 2(b), (c) and (d), with different HZO thicknesses (10, 8 and 6 nm), the imprint effect is suppressed with an increase in the wake-up cycles under the same holding time (t_h) conditions. To explain this experimental result, a deep understanding of the origin of imprint and wake-up is needed.

A recent research attributes wake-up to the movement of mobile particles such as oxygen atoms/ions or oxygen vacancies^[5]. To simplify, only oxygen vacancies are shown in Fig. 3. As depicted in Fig 3(a), in a pristine film, lots of oxygen vacancies are distributed near the interface between the metal and the ferroelectric (FE) film. During the wake-up cycling, mobile particles, including oxygen vacancies, distribute more uniformly within the FE film, as depicted in Fig 3(b). As a result, the domain can be de-pinned, and an increase in remanent polarization (P_r) can be observed (Fig. 2(e)).

We have shown^[6] that imprint is associated with charge injection/de-trapping due to electric field (E_i) across an interfacial layer between screen charges at the electrodes and bound charges in the FE film, as illustrated in Fig. 3(c). This model explains that due to E_i , charges could be injected from the electrode to the FE layer and accumulate at oxygen vacancies near the interface (or de-trap from oxygen vacancies near the opposite electrode). As a result, it leads to an asymmetrical distribution of charges (Fig. 3(d)), which form an addition field, and shift the P - E curve.

Based on this interpretation, a combination of imprint and wake-up effect models could give us a more comprehensive understanding of the relationship. During the wake-up cycling, oxygen atoms/ions or oxygen vacancies can move deep inside the FE film and the distribution becomes more uniform, which could decrease the sites to capture the injected charges or cause the charge de-trapping near the interface. As a result, the imprint could be weakened.

4. Conclusion: We have successfully observed and explained the impact of wake-up on the imprint behavior. This finding suggests the important role of the metal/FE interface quality in the reliability issues in HZO thin films.

Acknowledgments: This work was supported by JST-CREST (JPMJCR20C3) and JSPS KAKENHI (23K20951).
Reference: [1] MA. Alam *et al.*, Appl. Phys. Lett. 114 (9), 090401 (2019). [2] P. Vishnumurthy *et al.*, IRPS, 7A.1 (2024). [3] K. Toprasertpong *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces 14, 51137 (2022) [4] S. Mueller *et al.*, IEEE Trans. Device Mat. Rel. 13(1), 93-97, (2013). [5] M. Pešić *et al.*, Advanced Functional Materials 26, 25 (2016) [6] Z. Liu *et al.*, JSAP Autumn Meeting, 22a-A201-9, (2023).

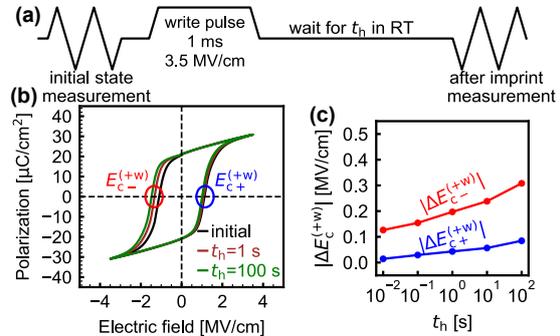


Fig. 1. (a) Pulse sequence used to measure imprint behavior (b) P - E curves for 10 nm $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ capacitors before and after t_h . (c) The relationship between the shift of coercive field ($\Delta E_{c-}^{(+w)}$) and holding time (t_h).

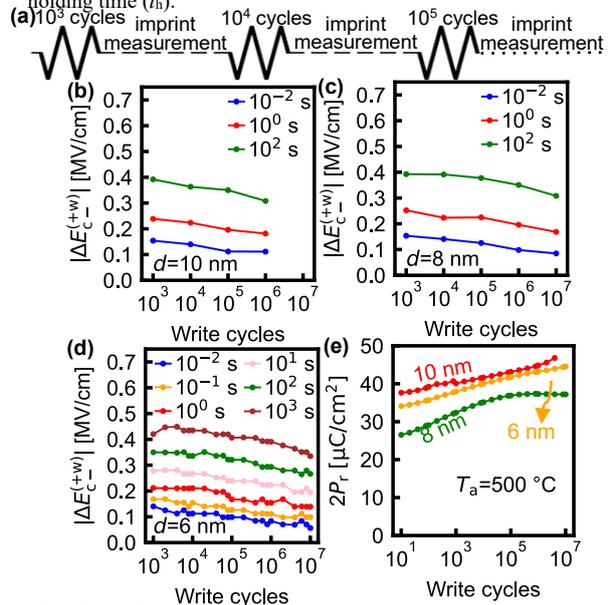


Fig. 2. (a) Pulse sequence used to measure the relationship between wake-up and imprint. The relationship between $|\Delta E_{c-}^{(+w)}|$ and write cycles after various t_h in different HZO film thicknesses ($d =$ (b) 10 nm, (c) 8 nm, and (d) 6 nm) devices. All samples were annealed at 500 °C for 30 s. (e) The relationship between write cycles and the $2P_r$ value in the device with different thicknesses.

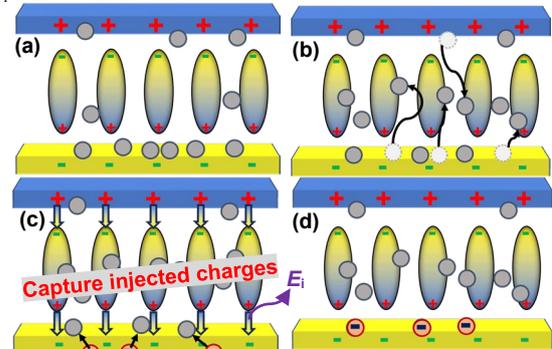


Fig. 3. Schematic describing oxygen vacancies redistribution and charge injection. (a) Before cycling, oxygen vacancies are distributed near the interfaces (b) Oxygen vacancies could distribute more uniformly within the whole HZO bulk due to the field cycling. (c) During the holding time, charges were injected from the electrode into the FE film and captured by the oxygen vacancies. (d) After cycling, fewer oxygen vacancies accumulate in the interface, resulting in less charge capturing and weaker imprint.

HZO 強誘電体キャパシタにおける wake-up 特性の周波数・温度依存性と物理機構の考察

Frequency and temperature dependence of wake-up characteristics and physical mechanisms in HZO ferroelectric capacitors

東大院工 ○伊藤 広恭, 田原 建人, 川野 真琴, 竹中 充, 高木 信一, トプρασертpong がディット
K. Ito, K. Tahara, M. Kawano, M. Takenaka, S. Takagi, K. Toprasertpong

(The Univ. of Tokyo, School of Engineering)

E-mail: ito@mosfet.t.u-tokyo.ac.jp

【背景】HfO₂系強誘電体は、薄膜化が可能であり、CMOS との親和性もよいことから、近年非常に注目されている [1]。一方、主に薄膜において、強誘電性を発現させるには電界サイクリングが必要になるという wake-up 効果が課題となっている[2]。wake-up の原理として、相転移やドメインの de-pinning といった説が有力であるが[3]、実験的な検証はなされていない。本研究ではHf_{0.5}Zr_{0.5}O₂(HZO)を用いた強誘電キャパシタにおける wake-up 特性の周波数・温度依存性を測定し、その物理機構の考察を行った。

【実験手法】TiN/HZO(4.0 nm)/TiN の極薄膜 MFM キャパシタ[2]の wake-up 特性を評価した。ここで電界サイクリングは矩形波で行い、分極特性は 10 kHz 三角波で評価し、温度は両方の手順で統一した。周波数依存性の測定では、サイクリング周波数を 0.1 Hz から 100 kHz まで変化させて、温度条件は 100°Cで行った。温度依存性の測定は 0°C と 100°C において周波数 10 kHz と総時間 100 s でサイクリングを行った。電界の大きさは 4 MV/cm で統一した。

【結果・考察】Fig. 1 に周波数依存性の測定結果を示す。Fig. 1(a)はサイクル数に対する残留分極量 2P_r の変化を示している。サイクル数が増えると 2P_r も増加する傾向が確認できる。一方、各周波数で 2P_r-cycle 特性が異なることから、wake-up はサイクル数だけで決定されないといえる。そこで、ストレス時間というパラメータを導入する。これはサイクリングの総時間を表しており、例えば 1 kHz で 1 s のストレス時間では 10³ サイクルとなる。Fig. 1(b)は測定結果を、周波数と 2P_r の関係として各ストレス時間ごとにプロットした図である。同ストレス時間でみると、各周波数で 2P_r が異なっており、wake-up はストレス時間のみでも決定されないといえる。一方、特定の周波数において 2P_r がピークをとることが確認できる。先行研究では、強誘電体膜中のイオンの臨界周波数は約 1 kHz と述べられており[4]、100 s の結果でピークをとる周波数と一致する。次に温度依存性の測定結果を Fig. 2 に示す。wake-up は高温ほど促進されていることから、イオンのドリフト・拡散が wake-up に関与していると考えられる。以上の結果から、wake-up の物理機構を考察する。イオンのドリフト距離はサイクリングの半周期に比例すると考えられ、すなわち高周波数ではイオンの通過領域が限定されるため、膜の一部分しか wake-up されない。一方、低周波数で

はイオンは半周期で膜全体を移動するが、界面到達から電界の向きが切り替わるまでのタイムラグが大きくなると、時間当たりの wake-up 効率が悪くなってしまふと思われる。半周期でちょうど膜全体を移動する周波数が最も効率よく wake-up が行われ、これが 2P_r のピークとして表れたと考えられる。また、特に高温においてはイオンの動きが活発になり、ある領域を通過する確率が上がることで、wake-up が進みやすくなると考えられる。このような wake-up のモデル(Fig. 3)を考えると、周波数・温度依存性をよく説明できる。

【結論】HZO の wake-up 特性の周波数・温度依存性から、膜内を移動するイオンが wake-up に関与していることが示唆された。また、測定結果からイオンの挙動を考察し、wake-up のモデルを提案した。

【謝辞】本研究は、JST-CREST(JPMJCR20C3)、JSPS 科研費 (23K20951)の支援を受けて実施された。

【参考文献】[1] J. Müller et al., *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 4, N30 (2015) [2] K. Toprasertpong et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14, 51137 (2022) [3] M. Pešić et al., *Adv. Funct. Mater.* 26, 4601 (2016) [4] 川野他、*春応物* 16p-B508-6 (2023)

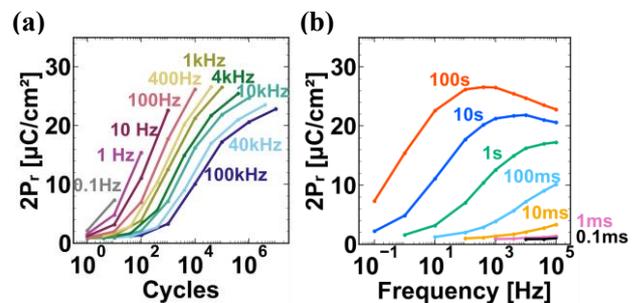


Fig. 1 Frequency dependence of wake-up.

(a) 2P_r-cycle plot at given frequency and
(b) 2P_r-frequency plot at given stress time.

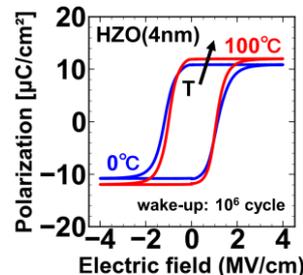


Fig. 2 Temperature dependence of wake-up characteristics.

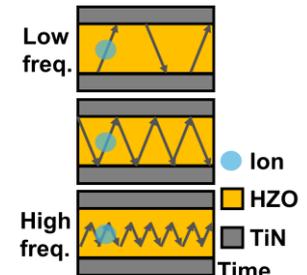


Fig. 3 Wake-up model.

Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ MFM キャパシタに対する最初の電界印加時における 欠陥生成と強誘電性の相関

Correlative Behavior between Defect Generation and Ferroelectricity in First Application of
Electric field to Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ MFM capacitors

産総研 先端半導体研究センター ○森田 行則, 浅沼 周太郎, 太田 裕之, 右田 真司

SFRC, AIST, °Yukinori Morita, Shutaro Asanuma, Hiroyuki Ota, Shinji Migita

E-mail: y.morita@aist.go.jp

[概要] 強誘電性 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (HZO)を用いた Metal-Ferroelectric-Metal (MFM)キャパシタに対し、最初の電界印加によって、HZO 中に欠陥が生成され、電気的特性が変化することを報告してきた[1,2]。この電界印加過程において、印加電圧と電気的特性の変化を詳細に検証することで、欠陥生成と HZO 膜の強誘電性との関連を調査した。

[実験] 試料の作成は以降の手順による。n+Si 基板上に DC スパッタ法により TaN 下部電極を形成し、その上に RF スパッタ法により 30 nm の HZO 層を堆積、さらに 10 nm の TaN 上部電極を形成し、860°C の Rapid Thermal Annealing による熱処理を行った。その後、リソグラフィと RIE により電極加工し、Metal-Ferroelectric-Metal (MFM)キャパシタを形成した。

[結果と考察] 残留分極—電圧 (PV)測定を行い、この手法で作製した MFM キャパシタが強誘電性を示すことを確認した。これ以降の計測は、ポーリング三角波を印加せず、最初の電界印加における電気的特性に着目した。Fig. 1 は MFM キャパシタに対し、スイープ電圧幅を 0.1V づつ増加させて連続測定した電流—電圧 (I-V) 測定結果である。1 回の電圧スイープサイクルで、反時計回りにヒステリシスが発生する。スイープ幅を増加させると、電圧増加時の I-V 特性は直前のスイープサイクルでの電圧減少時の I-V とほぼ一致している。スイープ幅が 1.6V 以上では、電圧増加時と減少時の I-V にはヒステリシスは見られなくなる。Fig. 2 は Fig.1 の I-V 測定結果を PF プロットに変換し、1 つのグラフに重ね書きしたものである[3]。PF プロットは、キャリアの伝導が膜中のトラップを介して発生すると仮定したモデルに基づく。トラップを介した電流は PF プロットで直線的な依存性で示され、その直線の切片はトラップ密度に対応する。Fig.2 から、電圧スイープ幅の増加に従い、破線の切片が増加していることから、電界強度に依存したトラップの増加が示唆される。電圧スイープ幅の増加に伴い、PV 特性の残留分極値の増大も観察された。

[謝辞] 本研究の一部は JSPS 科研費 20H00240、20H02445、および JST 日本—台湾研究交流事業 JPMJKB1903 の支援により実施された。

[参考文献] [1] Y. Morita, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 61 (2022) SC1070. [2] Y. Morita, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 63 (2024) 04SP53. [3] J. Frenkel, Phys. Rev. 54 (1938) 647.

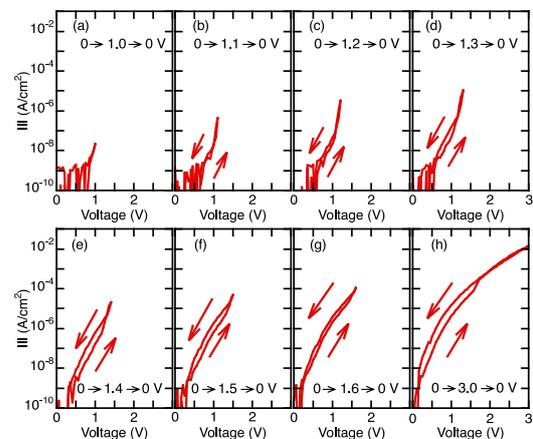


Fig. 1 (a)-(h) Sequential I-V of the MFM capacitor.

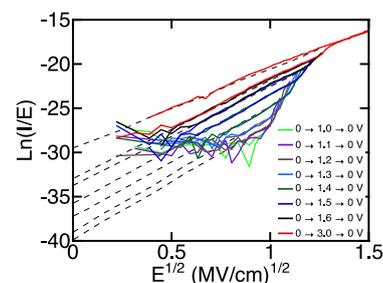


Fig. 2 PF plot transformed from I-Vs in Fig. 1. Dashed lines are fitted to the I/E characteristics of each voltage sweep ranges.

強誘電性 HfO₂ キャパシタにおける極薄膜下での強誘電性の消失

Ferroelectricity disappearance in ultra-thin HfO₂ capacitor

自由業¹, 産総研² ◦鳥海 明¹, 右田 真司²

Free Engineer¹, AIST², ◦Akira Toriumi¹, Shinji Migita²

e-mail: atoriumi3@gmail.com

P_r と E_c は強誘電体材料特性を特徴づける物理量であり、その膜厚効果に着目してきた[1]. E_c に関する膜厚依存性に関してここ数年の応物講演会で発表してきたが今回は P_r の膜厚依存性に注目して考察する. 我々が取得してきたデータに加えて論文や学会で報告されている P_r の値を読み取り膜厚に対してプロットした (Fig.1). ほとんど場合に膜厚が 5~10 nm のところでピークを持ち 3 nm 以下で急峻に消失する.

MFM キャパシタにおける P_r は面積あたりの値であるので膜中の強誘電性領域の割合がプロセスによってばらついていることを考えると P_r がばらつくのは当然であろう. とところが 5nm 以下では P_r が極めて“シャープに減少し消失”する. 薄膜では電極の影響を強く受け準安定相が不安定相に変質している, 応力が働いている, あるいはそもそも熱力学的に HfO₂ の平衡状態図が表面エネルギーを考慮することで変化しているなどもっともらしいこともたくさん考えられるが, これらはプロセスによって程度が異なることを考えると上記の考え方だけでは理解するのが難しい. 以下では異なる観点から考えてみる.

現実的な金属電極 M では $10^{23}/\text{cm}^3$ 程度の自由電子を含んでおり, 一方 HfO₂ の $P_r = 16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ とすると電極界面の screening 電荷 P_{scr} は $10^{14}\text{C}/\text{cm}^2$ という表面電荷量に対応するので電極中の電子分布に少なからぬ影響を与え, 電荷分布は Fig. 2 のようにキャパシタモデルで考えることができるであろう.

$$\begin{cases} q_{IL} = q_{IR} (> 0) \quad , \quad P_{scr} + q_{Fe} - q_{IL} (= q_{IR}) = 0, \\ \frac{q_{IL}}{C_{IL}} + \frac{q_{Fe}}{C_{Fe}} + \frac{q_{IR}}{C_{IR}} = V. \end{cases}$$

つまり P を遮蔽するために生じた P_{scr} による金属電極内の電荷応答によって強誘電体膜に P とは逆向き電界が印加され, その電界は下記のように書くことができる ($V=0$ の場合).

$$E_{Fe}(V=0) = -\frac{1}{\epsilon_0 d_{Fe}} \cdot \frac{P_{scr}}{\frac{\epsilon_M}{2\lambda_M} + \frac{\epsilon_{Fe}}{d_{Fe}}}.$$

ここでは両電極は同じ金属

とし, 比誘電率 ϵ_M と=5 して λ_M を Thomas-Fermi 近似に基づいて計算した. Fig. 3 が示すように $V=0$ の時にすでに数 nm の HfO₂ には E_c と同等な 1 MV/cm を超える逆向き電界が印加されている. その厚さ以下では, “膜は強誘電性を持つが MFM 構造では本質的に強誘電性は消失してしまう”ことになる. このことは従来の強誘電体に対しても“critical thickness”として長く議論されてきたことであるが[2], HfO₂ の場合はその誘電率があまり高くないことから分母第 2 項が小さくなり $E_{Fe}(V=0)$ を無視できない. ここでは $\epsilon_M=5$ を用いたが, これは自由電子による誘電率ではなく母体となる金属のイオン芯の部分からの寄与ということになっている [3].

3 nm 以下における P_r のシャープな低下と消失は上記のような本質的な効果がメインに効いているのではないだろうか.

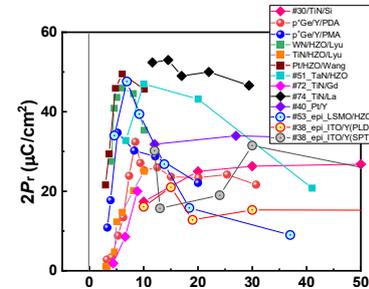


Fig. 1. 強誘電体 HfO₂ キャパシタにおける $2P_r$ の膜厚依存性 (文献報告値)

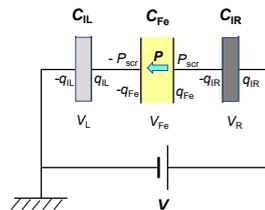


Fig. 2. MFM キャパシタの等価回路

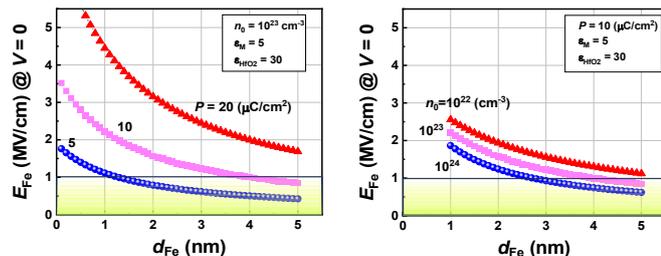


Fig. 3. $V=0$ における HfO₂ に印加される電界. $E_{Fe} > 1\text{MV}/\text{cm}$ で残留分極の消失.

[1] Tian, APL **112**, 102902. [2] Mehta, JAP **44**, 3379 (1973). [3] Black, TED **46**,776(1999).

強誘電性 HfO₂ の分極反転時間からみた分極反転機構の考察

A view of polarization switching kinetics from polarization switching time in ferroelectric HfO₂

自由業¹, 産総研² ◯鳥海 明¹, 右田 真司²

Free Engineer¹, AIST², ◯Akira Toriumi¹, Shinji Migita²

e-mail: atoriumi3@gmail.com

強誘電性 HfO₂ に関する報告は山のようにあるが、その分極反転機構に関して論じているものは意外と少ない。いわゆる nucleation-limited model (NLS) に基づく解析から当然のようにスタートする。その場合も JKD 則[1]に基づき Tagantsev model [2]による解析を行うという矛盾を内包していることも多い。KAI model と NLS model が従来の強誘電体にあまりにもうまく適用されてきたことから HfO₂ の場合もこの線で考えるのも当然である。しかし Tagantsev model では分極反転の素過程は何でも可能であり (NLS という呼び方はともかくとして)、もう少し個々の特徴を捉える必要がある。

HfO₂ の分極反転実験は自分たちで行ってこなかったもので例によって文献からデータ抽出した。測定はすべてダブルパルス法で行われており、分極反転時間として分極が 50% 反転した時間を t_{sw} と定義した。文献は多くはないが電界依存性を含む実験結果から t_{sw}^{-1} と E_{ox} の関係を Fig. 1 に示す。電界を強くすれば t_{sw} は当然短くなるが多くの場合において 10^{-7} 秒くらいに収束しており、これは測定系からの外部回路の寄生効果としての RC が効いているとされる。RC の中の C には強誘電性膜の C も考えなくてはいけないのでナノ秒スイッチングを狙うような時にはサンプルの容量は軽くする必要がある。最近の高速スイッチングを示した結果はサイズを工夫して非常に高電界下で 10^{-9} 秒という結果も報告されている [3]。

ここで考え方を変えて、本講演では電界が低いところで分極がどのように反転するのかに注目する。Fig. 2 のように t_{sw}^{-1} と E_{ox} の関係をリニアスケールでプロットしてみた。電界が弱いときには当然 t_{sw} は長くなり t_{sw}^{-1} はゼロに近づく。 t_{sw}^{-1} が 0 から立ち上がっていくところでは寄生効果はほとんど関係なくなり分極反転機構のみを反映するはずである。ここで注目したいのは、 $t_{sw}^{-1}=0$ と交差する E_{ox} が $1\sim 2$ MV/cm という E_c 近辺にくるという点である。この結果は Landau Switching (LS) の場合には当然であり[4]、少なくとも E_c 付近の低電界領域における分極反転は LS によって支配されていることを示唆するのではないだろうか (もちろんサンプル様の LS ではなく微小 LS セグメントの複合体と考える) [5]。電界が高くなると domain growth mode に変化していく (あるいはミックスしていく) 可能性の議論も興味深い。

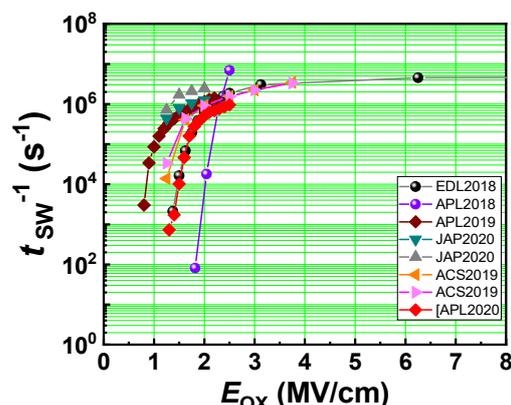


Fig. 1. 分極反転時間と印加電界の関係

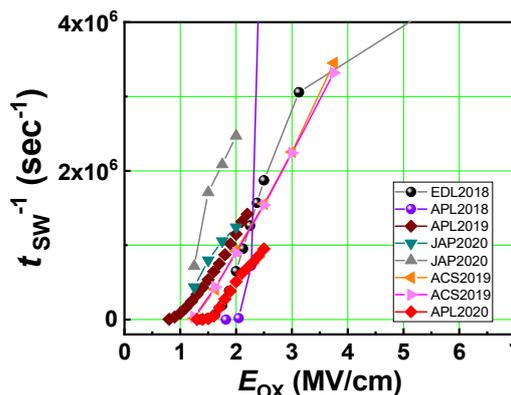


Fig. 2. 分極反転時間と印加電界の関係 (Fig. 1 と同じデータであるがプロットの仕方を変更)

[1] Kay&Dunn, Philos. Mag. 7, 2027 (1962). [2] Tagantsev, PRB 66, 214109 (2002). [3] Lyu, IEDM, 342 (2019). [4] 本講演会 (2022 春, 青学). [5] 本講演会 (2024 春, 都市大).

AlN 微粒子を均一に添加した多層 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜の強誘電体特性の評価
Evaluation of ferroelectric properties on multilayer $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films with
uniformly doped AlN nanocluster

ルネサスエレクトロニクス株式会社 [○]高野 貴裕, 山口 直, 大森和幸, 村中 誠志
 Renesas Electronics Corporation, [○]Takahiro Kono, Tadashi Yamaguchi, Kazuyuki Omori,
 Seiji Muranaka,
 e-mail:takahiro.kono.vj@renesas.com

【はじめに】

近年、 HfO_2 系の強誘電体薄膜は、CMOS 製造プロセスとの親和性が高く、低電圧で動作可能な不揮発性メモリ素子材料として高い注目を集めている。先行研究において、 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO) 膜中へ Al や Si の微量添加により FeFET の信頼性や特性バラツキが改善することを報告している[1-3]。一方、デバイスのスケールングに対して、強誘電体膜の薄膜化による残留分極の低下が課題である。今回、HZO 膜中の添加量をより精密に制御できる窒化アルミニウム(AIN)微粒子を導入して 6nm の HZO 膜を試作し、AIN の添加量および添加回数に対する残留分極および書き換え耐性を調べた。

【実験】

図 1 に、MFM キャパシタの試作フローを示す。素子分離(STI)した P+/P 型 Si 基板表面に 5nm の TiN を成膜した後、ALD 法にて非晶質 HZO 膜の堆積と AIN の微量添加を繰り返して 6nm の HZO 膜を形成した。本実験では、1 サイクルあたりの HZO 膜の膜厚を 0.8nm、1.5nm および 3nm として AIN を添加した試料(HZO 8 層、4 層、2 層)を準備した。また、1 回あたりの AIN の添加量は $2.5 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{13}$ atoms/cm² として、総添加量を $1 \times 10^{13} \sim 7 \times 10^{13}$ atoms/cm² とした。上部電極として 5nm の TiN を成膜した後、N₂ 雰囲気中で 500°C、10 秒にて HZO 膜を結晶化した。最後に α -Si を成膜し、B 注入および活性化アニール後に電極をパターニングして Poly-Si/TiN/HZO/TiN/Si キャパシタを作製した。

【結果と考察】

図 2 に、AIN の総添加量に対する残留分極(2Pr)を示す。AIN の添加量が少ないほど残留分極が大きい。また、1 サイクルあたりの HZO 膜の膜厚が薄いほど残留分極が大きい。図 3 に、AIN の総添加量が HZO 2 層で 1×10^{13} cm² および HZO 8 層で 1.75×10^{13} cm² である HZO 膜に $\pm 3\text{MV/cm}$ を印加した際の変換回数に対する Pr の変化(エンデュランス)を示す。1 サイクルあたり 3nm で成膜した HZO 2 層に対して、1 サイクルあたり 0.8nm で成膜した HZO 8 層は初期 Pr も大きく、100k 回後の疲労劣化も小さい。添加する HZO 膜の層数を増やすことで AIN による結晶性改善効果が膜中で均一に広がり、書き換え耐性が良くなったと考えられる。

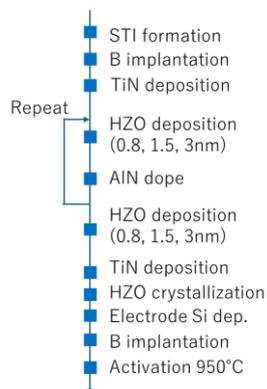


Fig. 1. Fabrication flow of MFM capacitor

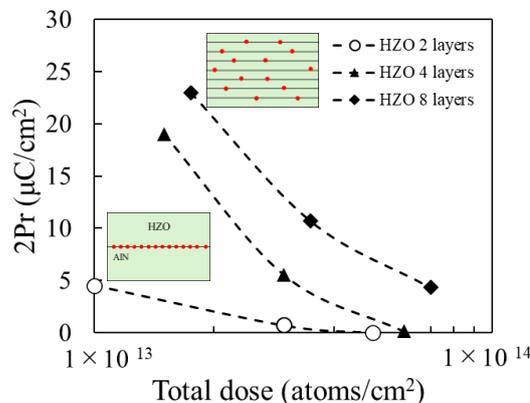


Fig. 2. Remanent polarization of HZO films as a function of AlN dose

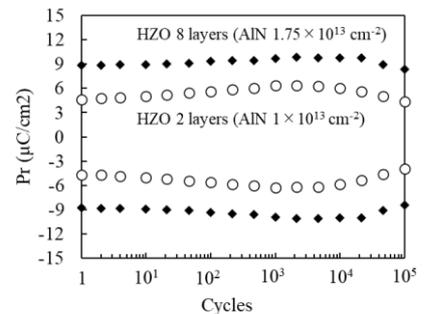


Fig. 3. Endurance characteristics of multilayer HZO film

References

- [1] T. Yamaguchi, et. al., IEDM 2018, p. 165.
 [2] K. Maekawa, et. al., IEDM 2019, p. 350.
 [3] T. Ohara, et. al., SSDM 2019, p. 577

Electric-optic properties of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films on (La, Sr) $\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$

Nagoya Univ.¹, Kyoto Univ.², Tokyo Tech. MDX³,
Afeefa Dastgir¹, Xueyou Yuan¹, Yufan Shen², Daisuke Kan², Yuichi Shimakawa²,
Tomoaki Yamada^{1,3}

E-mail: t-yamada@energy.nagoya-u.ac.jp

Ferroelectricity in HfO_2 -based thin films is attractive for applications in ferroelectric random-access memory and ferroelectric tunnelling junctions. We recently found that the Y-doped HfO_2 thin films exhibit the linear electro-optic (EO) property. Although the observed EO coefficient was below 1 pm/V, which is one or two order magnitudes smaller than that of conventional ferroelectric EO materials, it is interesting for the Si-integrated photonics as HfO_2 is highly compatible with CMOS process. Therefore, the enhancement of EO coefficient in HfO_2 -based thin films can be expected.

In this study, we investigated the thickness-dependence of EO property in $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO) thin films, revealing an enhanced EO response in 10 nm-thick films compared to thicker films. HZO films were deposited on (La, Sr) $\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ [1] using pulsed laser deposition, with the thickness in the range of 3 to 30 nm. As can be seen in Fig. 1, there is a partial phase transition from ferroelectric orthorhombic to paraelectric monoclinic with increasing film thickness from 10 nm to 30 nm, meaning that both orthorhombic and monoclinic phases coexist in the 30 nm-thick film. The EO response of those films was characterized using in-house modulation ellipsometry [2]. It was found that both 10 nm and 30 nm films exhibited evident linear EO response, and the EO coefficient for the 10 nm-thick film was 1.0 pm/V, which was larger than that for 30 nm-thick film (0.8 pm/V). This implies that the larger volume fraction of ferroelectric orthorhombic phase in thinner films contributed to the larger EO response.

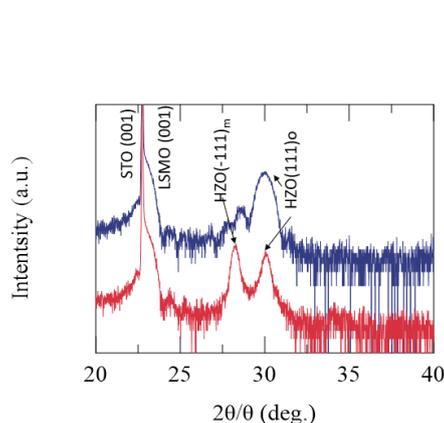


Fig. 1: XRD 2θ scan-spectra for 10nm (blue) and 30nm (red)-thick HZO films on LSMO/STO (001)

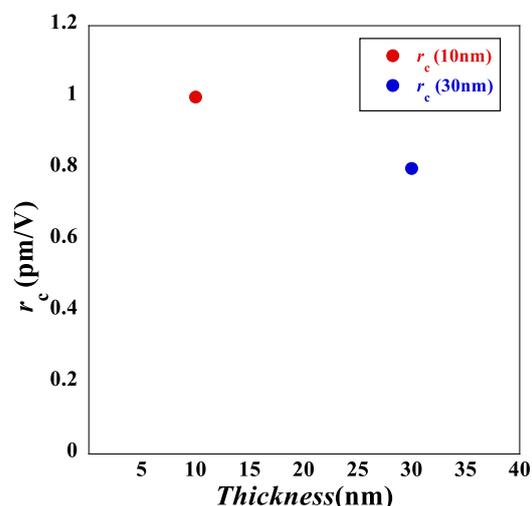


Fig. 2: EO coefficient r_c , for 10nm and 30nm-thick HZO films on LSMO/STO (001)

References:

- [1] Y. Shen, K. Ooe, X. Yuan, T. Yamada, S. Kobayashi, M. Haruta, D. Kan, and Y. Shimakawa, *Nat. Commun.* (in press).
- [2] S. Kondo, T. Yamada, A. K. Tagantsev, P. Ma, J. Leuthold, P. Martelli, P. Boffi, M. Martinelli, M. Yoshino, and T. Nagasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **115**, 092901 (2019).

CeO₂-HfO₂-ZrO₂ 薄膜の格子間隔と強誘電性の評価

Lattice spacing and ferroelectric properties of CeO₂-HfO₂-ZrO₂ thin films

(東京工業大学¹, TDK 株式会社²) °(M2)下野園 航平¹, 前川 芳輝¹, 茶谷 那知¹, 岡本 一輝¹
山岡 和希子², 川島 康², 井上 ゆか梨², 舟窪 浩¹

Tokyo Tech.¹, TDK Corp.², °K. Shimonosono¹, Y. Maekawa¹, N. Chaya¹, K. Okamoto¹

Y. Inoue², W.Yamaoka², Y.Kawashima² H. Funakubo¹

E-mail: shimonosono.k.aa@m.titech.ac.jp

【緒言】 HfO₂ 基強誘電体は、2011 年に強誘電性が報告され^[1]、CMOS プロセスとの高い整合性や微細加工の容易さから高集積可能な新たな強誘電体材料としての注目が集まっている。HfO₂ 基強誘電体は HfO₂-ZrO₂ や YO_{1.5}-HfO₂ をはじめとする様々な組成系で強誘電体薄膜作製の報告例がある^{[2],[3]}。特に、CeO₂-HfO₂ は広い Ce/(Ce+Hf) で強誘電性を示し、報告されている HfO₂ 基強誘電体の中で平均イオン半径が最大であることが報告されている^[4]。一方、YO_{1.5}-HfO₂-ZrO₂ では Zr/(Hf+Zr) の増加に伴い強誘電性を示す Y/(Y+Hf+Zr) が減少することも報告されている^[5]。今回はすべての母材料が蛍石構造を有する酸化物で構成される CeO₂-HfO₂-ZrO₂ 薄膜を作製し、その格子面間隔と強誘電性の評価を行った。

【実験方法】 試料は、ターゲットとして CeO₂-HfO₂-ZrO₂ の焼結体を用い、(111)ITO(SnO₂ 添加 In₂O₃)/(111)YSZ(イットリア安定化ジルコニア)基板上に KrF エキシマレーザーを用いたパルスレーザー堆積法にて室温で作製した。成膜後、窒素雰囲気にて 1000°C × 10 min の条件で熱処理を行った。作製した薄膜の結晶相および電気特性評価はそれぞれ、X 線回折(XRD)測定および分極-電界(*P-E*)測定により行った。

【結果と考察】 得られた膜はすべて{111}配向したエピタキシャル膜であることを確認した。また、分極-電界(*P-E*)測定によって強誘電性を示す Ce/(Ce+Hf+Zr)は Zr/(Hf+Zr)の増加に伴って減少し、先行研究と同様の傾向が確認された。Fig. 1(a)に Ce/(Ce+Hf+Zr)に対する直方晶相の *d*₁₁₀ の変化を示す。直方晶相の *d*₁₁₀ は Ce/(Ce+Hf+Zr)=0.01~0.17 の間で線形に変化することが確認された。Fig.1(b)に本研究で作製した CeO₂-HfO₂-ZrO₂ 薄膜と先行研究である YO_{1.5}-HfO₂-ZrO₂ 薄膜における直方晶相の *d*₁₁₀ に対する *P*_r の変化を示す。CeO₂-HfO₂-ZrO₂ 薄膜では Zr/(Hf+Zr)の増加で直方晶相の *d*₁₁₀ を低い組成領域へ拡張できていることが確認された。また、CeO₂-HfO₂-ZrO₂ 薄膜では YO_{1.5}-HfO₂-ZrO₂ 薄膜と比較して広い直方晶相の *d*₁₁₀ で強誘電性が発現することを確認した。

【参考文献】 [1] T. S. Böscke *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 102903 (2011). [2] J. Müller *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 112901 (2011). [3] J. Müller *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **110**, 114113 (2011). [4] K. Hirai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61**, SN1019 (2022). [5] T. Mimura *et al.*, *ACS Appl. Electron Mater.*, **5**, 1600, (2023).

【謝辞】 本研究の一部は、科研費(21H01617, 22K18307, 23K13364)および文部科学省の次世代 X-nics 半導体創生拠点形成事業 (JPJ011438) およびデータ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業 (JPMXP1122683430) の助成を受けたものです。本研究は、JST 先端国際共同研究推進事業 (ASPIRE)、JPMJAP2312 の支援を受けたものです。

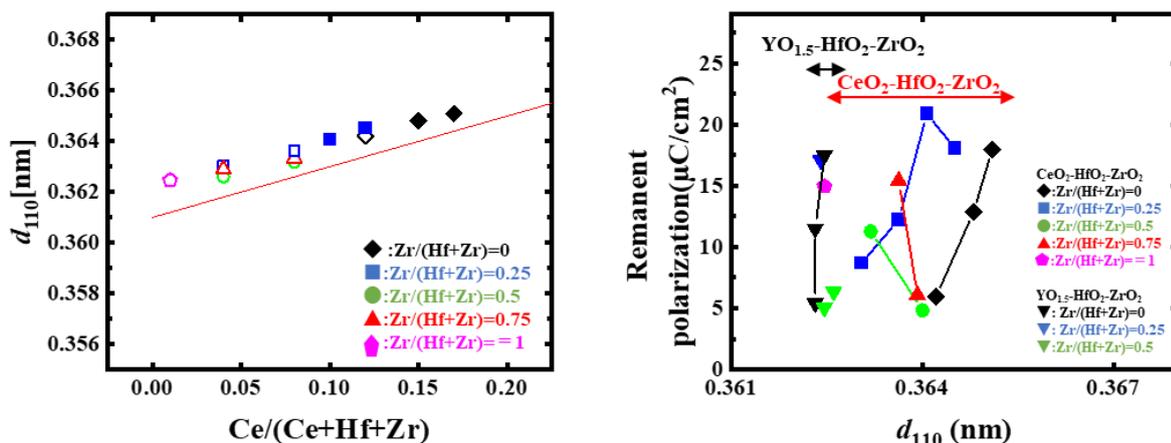


Figure 1(a) *110* lattice spacing of orthorhombic phase, *d*₁₁₀, as a function of Ce/(Ce+Hf+Zr) ratio in CeO₂-HfO₂-ZrO₂ films. Closed symbols is orthorhombic phases. Open symbols is a mixture of monoclinic phase and orthorhombic phase(b) Remanent polarization (*P*_r) as a function of *d*₁₁₀. Data of CeO₂-HfO₂-ZrO₂ films and YO_{1.5}-HfO₂-ZrO₂ films are shown.

フラッシュランプアニールによる Al:HfO₂ 薄膜の結晶化

Crystallization of Al:HfO₂ Thin Films by Flash Lamp Annealing

○三船 智哉¹, 谷村 英昭^{1,2}, 植野 雄守², 藤沢 浩訓¹, 中嶋 誠二¹, 大坂 藍¹,
加藤 慎一², 三河 巧²

兵庫県立大学¹ 株式会社 SCREEN セミコンダクターソリューションズ²

○T. Mifune¹, H. Tanimura^{1,2}, Y. Ueno², H. Fujisawa¹, S. Nakashima¹, Ai I. Osaka¹,
S. Kato², and T. Mikawa²

University of Hyogo¹ SCREEN Semiconductor Solutions Co., Ltd.²

E-mail: ei24i023@guh.u-hyogo.ac.jp

【序論】我々はフラッシュランプアニール(FLA)を用いて, Al (6%):HfO₂(HAO)薄膜の結晶化に取り組んできた¹⁾. 既に FLA は直方晶の形成を促進し, 2Pr を向上させるなど, HAO 薄膜の結晶化に適した熱処理法であることを示した. HAO 薄膜の 2Pr は Al 組成(=Hf/(Hf+Al))に依存し, RTA では Al 組成 2%付近で, 最大 40μC/cm² が報告されている²⁾. 本研究では FLA 処理により, Al 組成 2%の HAO 薄膜において 50μC/cm² を超える大きな 2Pr を得たので報告する.

【実験】Si 基板上に TiN/HAO/TiN 構造のキャパシタを作製した. HAO 薄膜の膜厚は 10nm とし, Al 組成は 2%とした. 400°Cに予熱された試料を, 800~1000°C, 5ms で FLA 処理した. 比較として 400~800°C, 1min の RTA 処理も行った. なお, FLA, RTA とともに N₂ 雰囲気中で処理した. 結晶性と強誘電性をそれぞれ GIXRD と P-E 測定により評価した.

【結果と考察】Fig. 1 に, 熱処理前後の HAO 薄膜の XRD パターンを示す. 熱処理後は, 30.5° および 35.8° 付近にピークが現れた. それぞれ直方晶/正方晶および直方晶/単斜晶 HAO に対応し, FLA および RTA により HAO が結晶化したことが分かる. Fig. 1(b)に, バックグラウンドを除去した 30.5°付近の HAO ピークの拡大図を示す. FLA 処理により, RTA 比でピーク強度が約 55%増加した. 2Pr は FLA で 56.3μC/cm², RTA で 25.3μC/cm²であることを踏まえると, 直方晶の形成割合が増えたことによるピーク強度の増大と考えられる. また, 回折角は, FLA では 30.77°

と, RTA の 30.65°よりも高角側にシフトしており, HAO 薄膜には引張応力が残留していることが分かった. 低熱履歴の FLA 処理では, TiN 電極の圧縮応力が緩和されず残っていることが分かっており¹⁾, HAO 薄膜に引張応力が印加されることが高角側へのシフトを誘起し, 直方晶の形成が促進され, 分極特性を向上させたと考えられる.

【参考文献】

- 1) 植野 雄守 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 25p-1BJ-4, 2024.
- 2) M. H. Park et al., in *Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide*, Eds. U. Schroeder et al. (Woodhead Publishing, 2019) pp. 49-74.

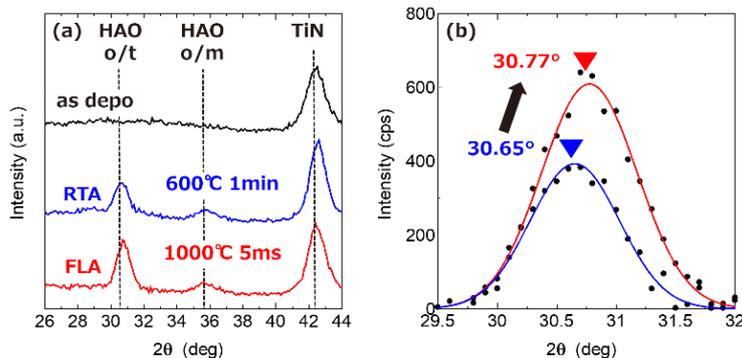


Fig.1 (a) GIXRD patterns of HAO (2%) films annealed by FLA and RTA and (b) HAO peaks around 30.5°.

機械学習ポテンシャルを用いた HfO₂ 結晶のモデリングの検討 Investigation of modeling HfO₂ crystals using machine learning potentials

東大生産研¹, 東大 d.lab²

°(D2)糸矢 祐喜¹, 小林 正治^{1,2}

The Univ. Tokyo, °Yuki Itoya, and Masaharu Kobayashi

E-mail: itoia@nano.iis.u-tokyo.ac.jp

背景と目的: HfO₂系強誘電体(FE-HfO₂)は、CMOSの微細化プロセスとの整合性から高密度かつ低消費電力なメモリを実現する材料として期待されている。これまでに第一原理計算を用いた HfO₂のモデリングにより結晶相の安定性とドーパ元素の関係や配向の関係が示されてきた[1-3]。HfO₂系強誘電体は多結晶での実用化が想定されており、結晶の大きさは10~20 nm程度とされている。そのような大きい系では通常の第一原理計算では計算量が大きく計算が困難である。そこで、計算負荷の高いポテンシャル計算部分を機械学習により作成したエネルギーポテンシャル面(MLPs)に置き換えることで計算負荷を低減する手法が提案されている。本研究では、機械学習ポテンシャル手法として Pickard らが提案した Ephemeral Data Derived Potentials (EDDP)を用いてモデリングを行い、学習パラメータとモデリング精度の関係を評価した[4]。

結果と考察: ポテンシャルモデルの学習に用いるデータ数やカットオフ半径(Rc)などのパラメータを振り、エネルギーの二乗平均平方誤差(RMSE)を調べた。これにより、データ数を増やすと RMSE が減少し、カットオフ半径は 5.5 Å程度で RMSE の減少が緩やかになる結果を得た。次に、得られた EDDP に対して、フォノンバンドを用いて評価を行った。まず、RMSE を減少させたデータ数とカットオフ半径の調整を行い作成した orthorhombic 相(o-相)の HfO₂のフォノンバンドを図 1 に示す。この結果からパラメータの最適化によりフォノンバンドでエネルギーが負となり不安定となる部分が縮小していることが示され、モデリングの妥当性が向上することが確認された。さらに、学習ポテンシャルの数を増やすことによる妥当性の向上を示す結果を得た。得られたモデルによるフォノンバンドの精度の評価のため、度汎関数法(DFT)のフォノンバンドと EDDP のフォノンバンドを比較した(図 2)[5]。この結果から orthorhombic 相の低エネルギー側においては DFT 計算の結果と良く一致していることが示された。しかし、tetragonal 相(t-相)については低エネルギー側においても不一致が見られた。これは作成した MLPs は t-相が安定する状態を学習できていなかったことを示唆している。

まとめ:本研究は機械学習ポテンシャルとして EDDP を用いた HfO₂結晶のモデリングについて、学習パラメータとフォノンバンド計算の妥当性および精度との関係を調べた。その結果データ数、カットオフ半径、学習ポテンシャル数が重要であることを示した。そして、この手法は HfO₂の一部の結晶を再現可能であるが、すべての結晶相を再現する MLPs の作成には学習データや学習手法の改善が必要であることが

示唆された。

謝辞:本研究は東京エレクトロンテクノロジーソリューションズ株式会社におけるインターンシップで行われた。

References: [1] R. Batra et al., J. Phys. Chem. C 121 4139–45 (2017). [2] Y. Zhou, et al., Computational Materials Science, Volume 167, Pages 143-150, ISSN 0927-0256, (2019). [3] M. Kobayashi et al., Nano Convergence 9, 50 (2022). [4] C.J. Pickard, Phys. Rev. B 106, 014102 (2022). [5] Fan, S., Singh, S., Xu, X. et al. npj Quantum Mater. 7, 32 (2022).

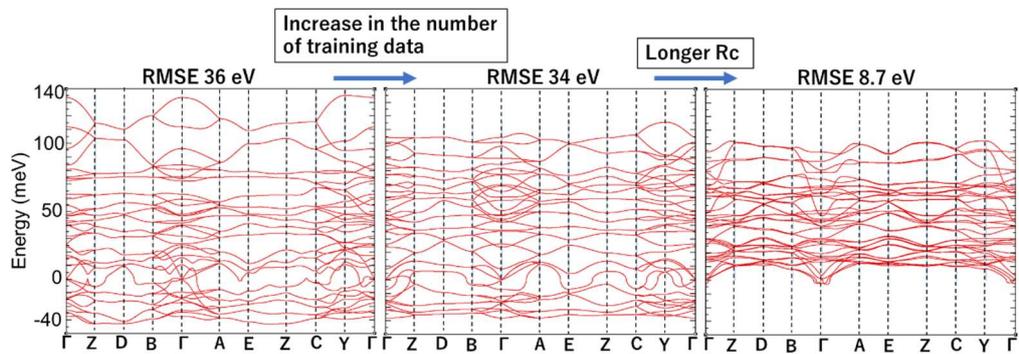


Fig. 1: Phonon dispersion of o-phase HfO₂.

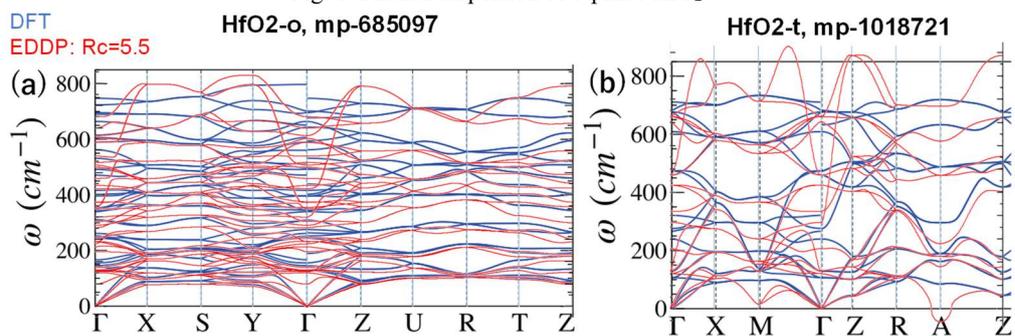


Fig. 2: Phonon dispersion of o-phase HfO₂.

アモルファス HfO₂ における酸素の拡散Diffusion of oxygen in amorphous HfO₂滋賀県大工¹, 阪大産研² ◦(M2)本図 優奈¹, 仲村 龍介¹, 鈴木 健之²Univ. of Shiga Pref.¹, SANKEN Osaka Univ.²,◦Yuna Motozu¹, Ryusuke Nakamura¹, Takeyuki Suzuki²

E-mail: on21ymotozu@ec.usp.ac.jp

【背景と目的】メモリの小型化に伴って 10 nm 以下の薄膜でも強誘電性を維持できる材料が模索されており, HfO₂ 基酸化物は有力な候補の一つである. HfO₂ の強誘電性は直方晶構造をもつ準安定相に由来する. 一般的に, 準安定相はアモルファスの加熱結晶化により得られる. 材料プロセス設計においてアモルファス HfO₂ (a-HfO₂) の結晶化および拡散挙動を明らかにすることが重要である. 本研究では, 基板上に一様な a-HfO₂ 薄膜を作製し, 二次イオン質量分析法 (SIMS) により主成分の酸素の長距離拡散プロファイル測定して, 酸素の拡散係数を決定した.

【実験方法】高周波スパッタリング装置を用いて直径約 100 mm の HfO₂ 焼結体ターゲットをスパッタし, シリコン (Si) 基板に成膜した. アルゴン圧力を 0.7 Pa, 高周波出力を 150 W とした. 液体窒素を用いて, 基板温度を -40 °C 以下に保持しながら, 膜厚 100 nm を堆積し, 一様なアモルファス薄膜を得た. アルミナ管の先端に試料を入れて 7.0×10⁻⁴ Pa 以下に排気し, 酸素 (¹⁶O₂) を封入して, 所定の温度に保持した管状炉に挿入して予備アニールを施した. ¹⁶O₂ を排気して, 質量数 18 の安定同位体酸素 (¹⁸O₂) を封入して拡散アニールした. 酸素の圧力を 1.00 kPa とした. アニールの温度範囲を 300 °C ~ 500 °C, 時間を 1 h ~ 96 h とした. SIMS により拡散試料の ¹⁸O の長距離拡散プロファイル測定した.

【結果と考察】Fig. 1 に拡散試料における深さ方向の二次イオン強度プロファイルの一例を示す. 拡散アニールによって試料中の ¹⁶O が ¹⁸O と交換し, 試料表面から深さ方向に ¹⁸O の強度分布が得られた. ¹⁸O の強度を酸素の総強度で除して, ¹⁸O の濃度 c とした. Fig. 2 に 400 °C 96 h の ¹⁸O の濃度プロファイルを示す. 外界と拡散媒体の流束の一致を考慮した誤差関数型の濃度分布の式[1]を適用すると赤線のようになり, 表面交換係数と拡散係数を決定した. 300 °C ~ 500 °C における酸素の拡散係数は, 3.0 × 10⁻²³ ~ 2.1 × 10⁻¹⁹ m² s⁻¹ と得られた. これらの値は HfO₂ の安定相のひとつである単斜晶における酸素の拡散係数[2]よりも 4 ~ 5 桁小さい. これは, アモルファス相中の拡散が安定相中の拡散よりも遅いという特異性を示している.

[1] J. C. Crank, Mathematics of Diffusion, 2nd ed. Oxford University Press, New York, p36 (1975).

[2] M. P. Mueller, R. A. De Souza, J. Appl. Phys., 112,051908 (2018).

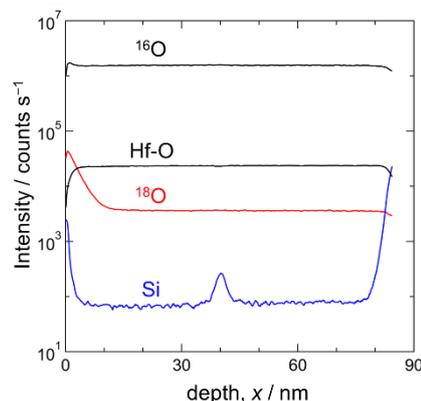


Fig. 1. Depth profiles of secondary-ions intensity in a sample annealed at 300 °C for 48 h.

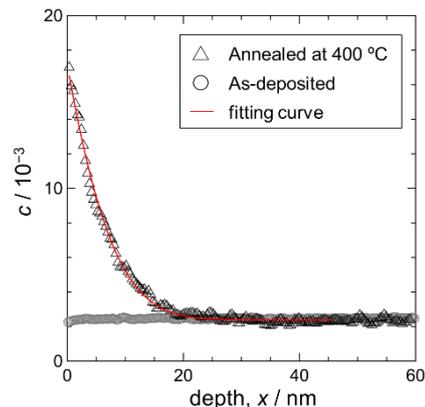


Fig. 2. Concentration profiles of ¹⁸O in a-HfO₂. Open circles and triangles correspond to an as-deposited sample and a sample subjected to diffusion annealing at 400 °C for 96 h, respectively. The solid red line indicates a fitting curve of an error-function type equation to the profile.