文章编号: 1007 - 4252(2022)02 - 0002 - 109　　DOI: 10.20027/j.gncq.2022.0021

# 热处理温度对 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 薄膜结构和性能的影响

许亦琳, 辛天骄, 郑赟喆, 高兆猛, 郑勇辉, 成　岩*
(华东师范大学, 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241)

**摘要:** 新型氧化铪基铁电薄膜由于其优越的极化特性、良好的尺寸微缩性以及与新型 CMOS 工艺的高度兼容性, 成为了近年来的研究热点。采用原子层沉积方法(ALD)制备的 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$(HZO)薄膜, 经过快速热处理(RTP), 在上下电极的应力作用下会产生铁电性。本文研究了不同热处理温度对 HZO 薄膜结构和性能的影响, 内容包括: 沉积态的 HZO 薄膜为非晶态, 经过快速热处理后, 薄膜晶化; 对比快速热处理温度为 500 ℃和 600 ℃的电容结构器件单元性能, 发现 600 ℃退火后 HZO 铁电器件的剩余极化更大, 矫顽电场更大; 对 500 ℃和 600 ℃热处理的器件截面进行结构分析, 发现 500 ℃热处理后会有四方相和正交相出现, 热处理温度 600 ℃时出现单斜相和正交相。

**关键词:** 铪基铁电薄膜; 退火温度; 电滞回线; 正交铁电相
**中图分类号:** O484.4　　**文献标志码:** A

# Effect of thermal processing temperature on structure and properties of $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ thin films

XU Yi-lin, XIN Tian-jiao, ZHENG Yun-zhe, Gao Zhao-meng, ZHENG Yong-hui, CHENG Yan*
(East China Normal University, Key Laboratory of Polar Materials and Devices (MOE), Shanghai 200241, China)

**Abstract:** The $HfO_2$-based ferroelectric thin film has become a research hotspot in recent years because of its excellent polarization characteristics, miniaturization and high compatibility with complementary metal oxide semiconductor (CMOS) technology. $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$(HZO) thin films deposited by atomic layer deposition (ALD) show the ferroelectricity after rapid thermal process (RTP) with the stress of top and bottom electrodes. In this paper, the effects of different rapid thermal processing temperatures on the structure and properties of HZO film were studied. It was found that the deposited HZO film is amorphous, and it crystallized through rapid thermal process. Comparing the ferroelectric test results of capacitor units with rapid thermal process temperature of 500 ℃ and 600 ℃, it is found that the residual polari-

**收稿日期:** 2022-03-31;　　**修订日期:** 2022-04-12
**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(62174054; 92064003; 62104071; 12134003); 上海市青年科技英才扬帆计划资助项目(21YF1410900); 重庆市自然科学基金资助项目(cstc2021jcyj-msxmX0750).
**作者简介:** 许亦琳(2000-), 女, 本科在读, 主要研究方向为电容结构铪基铁电存储器(E-mail: 10182100255@stu.ecnu.edu.cn).
**通信作者:** 成　岩(1983-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为新型半导体存储材料和器件(E-mail: ycheng@ee.ecnu.edu.cn).

zation ($P_r$) and coercive electric field ($E_c$) of HZO capacitor unit are larger when the HZO capacitor units annealed at 600 ℃. Besides, the cross-section structure of the capacitor units with rapid thermal process temperature of 500 ℃ and 600 ℃ were analyzed. Results imply that tetragonal phases and orthonormal phases appear through rapid thermal processing at 500 ℃, while monoclinic phases and orthonormal phases appear after annealing at 600 ℃.

**Key words:** $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (HZO) films; Annealing temperature; Electric hysteresis loop; Orthorhombic ferroelectric phase

## 0 引言

随着人工智能等新型产业的不断发展,人们对存储器性能的要求越来越高,现代存储器亟需向高密度、小型化、低功耗的方向发展。自 2011 年德国科学家 Böscke 等人发现掺杂 $HfO_2$ 薄膜的铁电性[1]以来,学术界和产业界对该材料的研究不断深入。和传统铁电存储器材料如 $SrBi_2Ta_2O_9$(SBT)和 Pb($Zr_xTi_{1-x}$)$O_3$(PZT)相比,铪基铁电材料具有较低的沉积温度和更好的 CMOS 可兼容性[2]。除此之外,Cheema 等人的实验已经证明,铪基铁电薄膜在厚度为 1 nm 时,仍然具有很好的铁电性[3],弥补了传统铁电在尺寸微缩方面的短板[4]。这些优点使铪基铁电材料可以很好地应用在半导体存储器件中,并为器件尺寸微缩提供了可能[5]。

铪基铁电材料具有非常复杂的相结构,包括四方相(T 相)、单斜相(M 相)和正交相(O 相)等,其中只有 O 相(空间群 $Pca2_1$)具有铁电性[6-7]。铁电 O 相的存在条件非常苛刻,Tang 等人的实验证明,只有在特定的压力和温度条件下,$HfO_2$ 材料中的铁电 O 相才可能存在[8]。通过掺杂的方式改性可以更好地稳定铁电相。Park 等人在掺杂 $ZrO_2$ 的 $Hf_{1-x}Zr_xO_2$ 薄膜中发现,其铁电性随着 $x$ 的增加先增大后减小,在 $x=0.43$ 时铁电剩余极化最大[9]。

为了更好地利用铪基铁电材料的优点优化铁电存储器性能,需要深入地了解其相结构的稳定性。铪基铁电相的稳定性受到多个因素的共同作用,如退火温度[10]、薄膜厚度及晶粒尺寸[9,11]、掺杂元素含量[9]、界面[12]、缺陷[13]、电极[14]以及电场[15-16]等,其中退火工艺作为形成铁电 O 相的最后一道工序至关重要。Park 等人用掠入射角 X 射线衍射(Glancing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD)的手段对不同温度退火的 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$(HZO)薄膜进行研究,指出退火温度会影响铪基铁电材料的相结构,HZO 薄膜退火后由非晶态变为晶态 O 相或 T 相[10]。计算结果表明,在升温成核时形成的 T 相晶粒长大后会倾向于自发地变为 M 相,但是由于 T→M 转变的能垒远大于 T→O 转变的能垒,未发生转变的 T 相在降温过程中转变为亚稳 O 相[17]。Lee 等人对比了沉积上电极前后退火的不同工序之间的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)结果以及铁电性能,发现存在上电极退火时得到的 HZO 薄膜中 M 相相对较少,铁电性能更好[18]。

由于铪基铁电材料铁电 O 相占比是决定材料铁电性能的重要因素,因此需要对其影响因素进行深入探究,以期寻找到使其达到最佳性能的条件。作为影响因素之一的退火温度,对铪基铁电材料铁电相的稳定性有较大影响。现有实验大部分聚焦于比较不同温度退火后,铪基铁电薄膜的宏观电学性能存在的差异,或是通过 GIXRD 的结果比较不同温度退火后铪基铁电材料存在的相结构差异。由于 GIXRD 结果在分辨 O-(111)($2\theta=30.1585°$)和 T-(011)($2\theta=30.2254°$)时存在困难,为了获得更确凿的实验证据,进一步探究退火温度对铪基铁电薄膜结构的影响,更好地指导该材料的应用,本文将对不同温度退火后的铪基铁电薄膜微观结构的差异进行比较分析。

本文通过对比不同温度下退火的 HZO 电容器单元截面的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像,结合 GIXRD 和铁电测试的手段,研究了退火温度对 HZO 薄膜相结构和铁电特性的影响。

## 1 实验

### 1.1 TiN/HZO/TiN 铁电电容器的制备

采用掺杂的硅基底,先在上面溅射一层 10 nm 的 TiN 底电极,然后使用原子层沉积(ALD)的方法在 280 ℃底电极上沉积 10 nm 的 HZO 薄膜,最后重

复使用溅射的方法制备 40 nm TiN 顶电极，得到一个三明治结构。

制备电容器单元需对顶电极进行图形化处理，每个小电极面积为 50 μm × 50 μm。先对样品进行超声清洗，涂覆上光刻胶后进行前烘处理。选择所需的光刻掩模版后，进行曝光、显影。此外，还需要进行坚膜（后烘）处理，并在显影检查符合要求后，进入刻蚀的步骤。刻蚀完成后，需去除光刻胶。在电容器制备完成后，对其进行不同温度下的快速热处理得到测试样品。电容器在氮气氛围下升温，在 10 s 内达到指定温度，并在指定温度保温 30 s。流程图及器件单元结构图如图 1 所示。

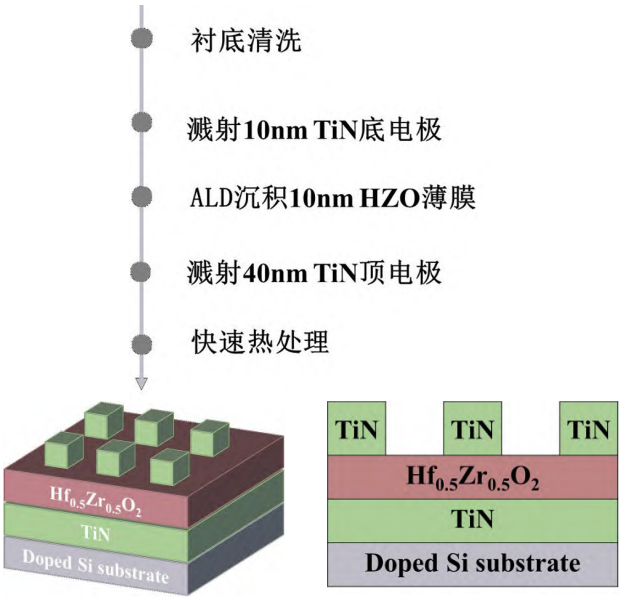


图 1　HZO 电容结构器件制备流程图及器件单元结构示意图

Fig. 1 Flow chart for the preparation of the HZO capacitor and the schematic diagram of device structure

### 1.2　实验方法与手段

HZO 电容器单元截面的 HRTEM 图像采用透射电子显微镜 JEOL-2100F 拍摄得到，截面样品由聚焦离子束系统（型号 Hellios G4 UX）制备得到；HZO 薄膜的 GIXRD 谱图采用 Rigaku D/max 2550V X 射线衍射仪测试得到；铁电性能的分析结果采用 Radiant Technologies Precision LC II Premier II 铁电材料测试仪测试得到。

## 2　结果与讨论

### 2.1　铪基薄膜的晶化状态表征

图 2 为不同温度下快速热处理后，HZO 铁电电容器单元的截面 HRTEM 图像。

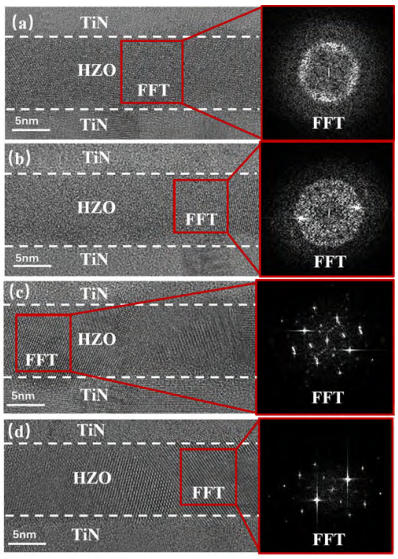


图 2　HZO 电容器单元截面的 HRTEM 图像：（a）沉积态；（b）400 ℃；（c）500 ℃；（d）600 ℃

Fig. 2 The cross-section HRTEM image of HZO capacitor units: (a) as-deposited state; (b) 400 ℃; (c) 500 ℃; (d) 600 ℃

如图 2（a）所示，未退火的 HZO 薄膜中没有晶粒存在，几乎全都处于无定型状态，也没有晶核形成，傅里叶变换图呈现非晶衍射花样；如图 2（b）所示，经过 400 ℃热处理后，傅里叶变换图中开始出现衍射斑点，说明此时 HZO 薄膜出现部分结晶，存在小部分晶核。而从图 2（c）、图 2（d）中可以发现，HZO 薄膜的所有区域都处于结晶的状态，晶体取向没有明显的织构。由此可知，该沉积态非晶 HZO 薄膜的结晶温度在 400 ℃左右；500 ℃以上退火后的样品结晶性良好，均为多晶薄膜。

### 2.2　样品的 GIXRD 表征

图 3 为电容单元经过 500 ℃快速热处理，刻蚀掉顶部电极后 HZO 薄膜的 GIXRD 图。由于本研究中 HZO 薄膜样品的厚度仅为 10 nm，采用常规 XRD 表征方法测试，结果中会包含较多的衬底信号，而获得的薄膜信号极弱，因此采用掠入射 XRD 的测试方法。GIXRD 测试能在增强薄膜信号的同时，尽可能地避免衬底信号干扰。此外，M 相和 T/O 相的 GIXRD 结果在 2θ 为 25°~35°范围时存在较大差别。

因此本文精细扫描该角度范围，以确保得到具有更好信噪比的实验结果。

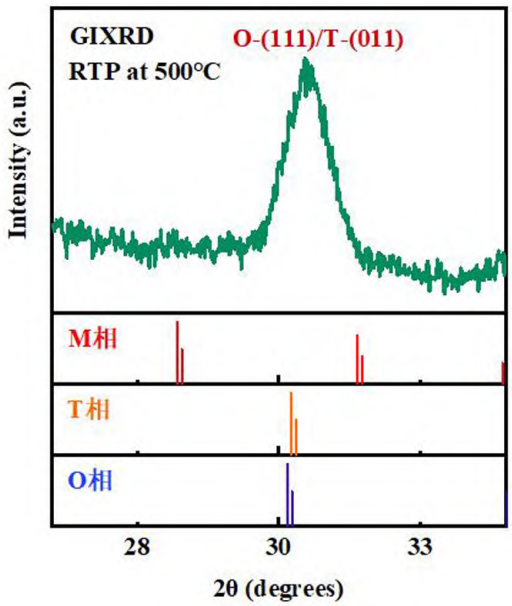


图 3 500 ℃快速热处理后 HZO 薄膜的 GIXRD 图谱

Fig. 3 The GIXRD of HZO films annealed at 500 ℃

由图可以看出，HZO 薄膜在 30.5°附近出现一个明显的衍射峰，表明 HZO 薄膜晶化良好，同时对应表示存在 O 相或者 T 相：O－(111)（$2\theta$ = 30.1585°）和 T－(011)（$2\theta$ = 30.2254°），这两相由于其结构的相似性，难于区分开。从图 3 的曲线中没有发现 M 相的衍射峰出现，这说明，500 ℃热处理后，薄膜中存在的相大部分是 O 相或 T 相，几乎不存在 M 相。Park 等人的 GIXRD 实验结果表明，和 500 ℃热处理后的样品相比，600 ℃热处理后，在 28.5°的位置出现了另一个衍射峰 M－(111)（2θ = 28.186°）[10]，表明 600 ℃热处理会导致 M 相的产生。然而由于 GIXRD 的结果无法明确区分 O 相和 T 相，因此需要通过进一步的实验对具体的晶相进行分析。

## 2.3 不同热处理温度下铁电器件单元的铁电特性

图 4 为经过不同温度快速热处理的 HZO 电容器单元的 $P$–$E$ 曲线，表 1 为两个温度下铁电器件的剩余极化强度和矫顽电场强度对比。由透射电子显微镜（Transmission Electron Microscope，TEM）形貌表征可知样品为多晶薄膜，因此可以忽略晶体取向与极化方向一致性的影响因素，剩余极化强度可以近似认为跟铁电 O 相的含量密切相关。

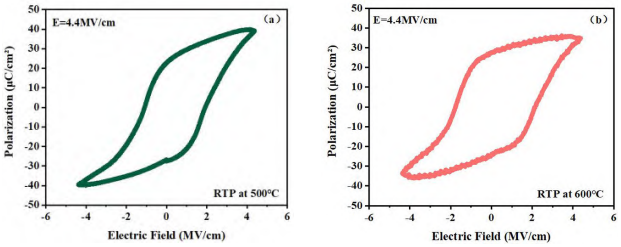


图 4 快速热处理后 HZO 电容器单元的 $P$–$E$ 曲线：(a) 500 ℃；(b) 600 ℃

Fig. 4 The polarization-electric ($P$–$E$) curves of HZO capacitor units annealed at different temperatures: (a) 500 ℃; (b) 600 ℃

表 1 不同温度快速热处理后 HZO 电容器单元的剩余极化和矫顽电场对比

Table1 Comparison of residual polarization ($P_r$) and coercive field ($E_c$) of HZO capacitor cells annealed at 500 ℃ and 600 ℃

| | 500 ℃ RTP | 600 ℃ RTP |
|---|---|---|
| 剩余极化($P_r$) μC/cm² | 23.9/−25.2 | 27.4/−24.1 |
| 矫顽电场($E_c$) MV/cm | 1.39/−0.831 | 1.72/−1.41 |

由图 4 和表 1 中的数据可知，经 500 ℃和600 ℃快速热处理后的器件都具有很好的铁电性，其剩余极化强度 $P_r$ 分别为 23.9/−25.2 μC/cm² 和 27.4/−24.1 μC/cm²。随着快速热处理温度的提升，HZO 电容器的剩余极化强度 $P_r$ 有所增加，说明铁电 O 相在 HZO 薄膜中的含量和比例在温度的影响下略有提高。500 ℃和 600 ℃退火的器件，其矫顽电场 $E_c$ 分别为 1.39/−0.831 MV/cm 和 1.72/−1.41 MV/cm。600 ℃退火的器件矫顽电场大于 500 ℃退火的器件，我们推测是由于 600 ℃退火的样品中形成了 M 相所导致。M 相的介电常数较 O 相和 T 相更小（$\varepsilon_M$ = 17 ~ 20，$\varepsilon_O$ = 28 ~ 30，$\varepsilon_T$ = 35 ~ 40）[19]，会产生更大的分压，因此铁电 O 相需要更高的电压才能完成极化翻转。

## 2.4 热处理温度对 HZO 薄膜结构的影响

为了进一步研究快速热处理温度对 HZO 样品微观结构的影响，将铁电电容器单元加工制备成适

用于 TEM 表征的截面样品，并对其截面形貌进行成像，通过对 HRTEM 图像以及快速傅里叶变换图像（FFT）的标定，对 500 ℃和 600 ℃热处理后的 HZO 多晶薄膜进行相结构分析。不同温度快速热处理后 HZO 薄膜的相结构分析及相应的 FFT 图谱标定如图 5 所示。

在 500 ℃热处理后 HZO 器件单元截面中，取两个紧邻的不同取向晶粒，获得相应的 FFT 图谱，标定结果显示为 T 相和 O 相。在 600 ℃热处理后的 HZO 薄膜中，发现随机的两个相邻晶粒分别为 M 相和 O 相，证实了随着退火温度的提升，会有顺电 M 相的产生。进一步的实验分析可以通过在 TEM 中进行原位热场的结构变化研究，以更清楚地揭示 HZO 薄膜在不同相结构间的演变规律。

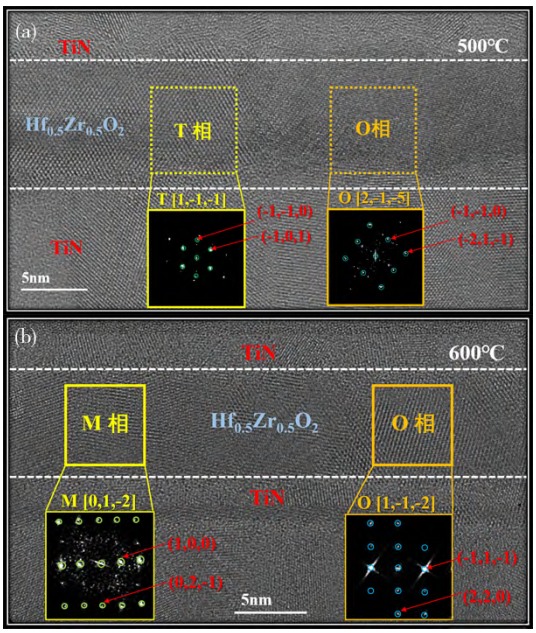


图 5　不同温度快速热处理后 HZO 薄膜的相结构分析：（a）500 ℃；（b）600 ℃

Fig. 5 The phase structure analysis of HZO films annealed at different temperatures: (a) 500 ℃; (b) 600 ℃

## 3　结论

本文采用 ALD 的方法制备了 10 nm HZO 薄膜，并通过溅射、刻蚀等工艺制备了铁电电容器，研究了快速热处理温度对 HZO 薄膜结构和性能的影响。研究发现：

（1）沉积态的 HZO 薄膜为非晶态，随着退火温度的升高，薄膜逐渐发生晶化，并在 500 ℃的热处理温度以上变为多晶薄膜；

（2）随着快速热处理温度从 500 ℃升高至 600 ℃，HZO 电容器单元的剩余极化强度（$P_r$）变大，表明铁电 O 相含量随着退火温度的升高而增多；矫顽电场 $E_c$ 增大，表明 M 相含量也有随着退火温度的升高而增多的趋势；

（3）对 HZO 薄膜的相结构分析证明，在 500 ℃退火的薄膜中出现了 T 相和 O 相，在 600 ℃退火的薄膜中存在 M 相和 O 相。

**参考文献：**

[1] Böscke T S, Müller J, et al. Ferroelectricity in hafnium oxide thin films [J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(10): 102903.

[2] Zhen F, Chen J, Wang J. Ferroelectric $HfO_2$-based materials for next-generation ferroelectric memories [J]. Journal of Advanced Dielectrics, 2016, 06(02): 1630003.

[3] Cheema SS, Kwon D, Shanker N, et al. Enhanced ferroelectricity in ultrathin films grown directly on silicon [J]. Nature, 2020, 580(7804): 478-482.

[4] Ihlefeld J F, Harris D T, Keech R, et al. Scaling effects in perovskite ferroelectrics: fundamental limits and process-structure-property relations [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(8): 2537-2557.

[5] Luo Q, Cheng Y, Yang J, et al. A highly CMOS compatible hafnia-based ferroelectric diode [J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1391.

[6] Sang X, Grimley E D, Schenk T, et al. On the structural origins of ferroelectricity in $HfO_2$ thin films [J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(16): 114113.

[7] Huan T D, Sharma V, Rossetti G A, et al. Pathways towards ferroelectricity in hafnia [J]. Physical Review B, 2014, 90(6): 064111.

[8] Manghnani M H, Yagi T. Properties of earth and planetary materials at high pressure and temperature [M]. American Geophysical Union, 1998.

[9] Park M H, Lee Y H, Kim H J, et al. Surface and grain boundary energy as the key enabler of ferroelectricity in nanoscale hafnia-zirconia: a comparison of model and experiment [J]. Nanoscale, 2017, 9: 9973-9986.

[10] Park M H, Han J K, Yu J K, et al. Evolution of phases and ferroelectric properties of thin $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ films according to the thickness and annealing temperature [J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(24): 102903.

[11] Hoffmann M, Schroeder U, Schenk T, et al. Stabilizing

the ferroelectric phase in doped hafnium oxide [J]. Journal of Applied Physics, 2015, 118(7): 072006.

[12] Materlik R, Kunneth C, Kersch A. The origin of ferroelectricity in $Hf_{1-x}Zr_xO_2$: A computational investigation and a surface energy model [J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117: 134109.

[13] Chouprik A, Negrov D, Tsymbal E Y, et al. Defects in ferroelectric $HfO_2$ [J]. Nanoscale, 2021, 13: 11635-11678.

[14] Park M H, Kim H J, Kim Y J, et al. The effects of crystallographic orientation and strain of thin $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ film on its ferroelectricity [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(7): 1400-1243.

[15] Zheng Y Z, Zhong C R, Zheng Y H, et al. In-situ atomic visualization of structural transformation in $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ferroelectric thin film: from nonpolar tetragonal phase to polar orthorhombic phase [C]. //2021 Symposium on VLSI Technology, 2021: T16-3.

[16] Zheng Y Z, Zheng Y H, Gao Z M, et al. Atomic-scale characterization of defects generation during fatigue in ferroelectric $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ film: vacancy generation and lattice dislocation [C]. //International Electron Devices Meeting, 2021: 33.5.1-33.5.4.

[17] Park M H, Lee Y H, Mikolajick T, et al. Thermodynamic and Kinetic Origins of Ferroelectricity in Fluorite Structure Oxides [J]. Advanced Electronic Materials, 2019, 5(3): 1800522.

[18] Lee Y H, Hyun S D, Kim H J, et al. Nucleation-Limited ferroelectric orthorhombic phase formation in $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ thin films [J]. Advanced Electronic Materials, 2019, 5(2): 1800436.

[19] Lee Y H, Kim H J, Moon T, et al. Preparation and characterization of ferroelectric $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ thin films grown by reactive sputtering [J]. Nanotechnology, 2017, 28(30): 305703.