文章编号:1007 - 4252(2023)02 - 0002 - 073　　DOI:10.20027/j.gncq.2023.0015

铪基薄膜铁电存储器改性研究进展

邬海龙
(福州大学,福州大学物理与信息工程学院,福建 福州 350108)

摘要:铁电存储器以其优良的特性如低功耗、高耐久性和非挥发存储等而成为人们的关注点。由于要处理海量资料,必须要有高密度的内存整合,因此存储介质往往很薄。然而,在膜层减薄的情况下,传统钙钛矿材料的铁电性能将急剧下降,这对高密度集成的应用带来了严重的困难。研究表明,正交相的氧化铪具有铁电性,不但与 CMOS 工艺兼容,而且其铁电性在超薄膜厚下仍然保持优良,为实现大规模生产奠定了基础。但是,它存在唤醒效应、印记效应及可靠性不足等问题。调控相结构和氧空位状态是提高铁电性能的关键。本文将从元素掺杂、应力影响、氧空位调控等多方面介绍铪基薄膜铁电存储器改性的研究。

关键词:铪基铁电存储器;掺杂;机械应力;氧空位
中图分类号:TP333.5　　**文献标志码**:A

Progress in the Modification of Hafnium Thin Film Ferroelectric Memory

WU Hai-long
(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

Abstract: Ferroelectric memory exhibiting excellent performance has attracted many attentions for its low power consumption, high endurance and non-volatile storage capability. Storage of a large amount of data requires high-density integration of memory devices, and the storage medium is getting thinner. However, the ferroelectric properties of conventional perovskite materials degrade if the storage medium is very thin, which is a great challenge to integrate storage device in high-density. Hafnium oxide in an orthorhombic ($Pca2_1$) phase exhibits ferroelectric properties that is well kept even if the thickness of hafnium oxide is 1 nm. Additionally, it is well compatible with CMOS fabrication processing, which facilitates large-scale integration of ferroelectric memory. Reliability, imprint and wake-up effects are problems of a hafnium oxide based ferroelectric memory, which are closely associated with crystal phases and status of oxygen vacancies. Therefore, this article introduces progress in hafnium oxide memory from doping, effects of mechanical stress and the modulation of oxygen vacancies.

Key words: Hafnium based ferroelectric memory; doping; mechanical stress; oxygen vacancy

收稿日期:2023-02-24;　　**修订日期**:2023-03-21

作者简介:作者简介:邬海龙(1992-), 男, 硕士, 硕士在读, 主要研究方向为铪基薄膜铁电存储器 (E-mail:909946638@qq.com).

0 引言

铁电存储技术具有操作电压低、读写速度快、工艺流程简单等优点,在非易失性半导体存储器中得到广泛应用。但随着膜厚减薄,钙钛矿和铋钽酸锶等传统材料的铁电性能会不可避免的衰退。而且,钙钛矿型铁电材料成分复杂难以用于三维集成,因此集成技术停留在 130nm 工艺节点,使得先进工艺制程的适用性大打折扣[1]。2011 年 T. S. Böscke 等人[2]首次发现 10nm 的掺硅氧化铪薄膜具有良好的铁电性。最新研究表明铪基薄膜($Hf_{0.8}Zr_{0.2}O_2$)厚度为 1nm 时仍具有良好的铁电性[3]。由于铪锆氧薄膜的制备工艺与 CMOS 工艺兼容,这为新型存储器的高密度集成提供了可能[4]。但铪基薄膜铁电器件仍存在唤醒效应、印记效应、疲劳效应等问题,为了进一步改善该材料的性能,研究人员从元素掺杂、电极应力、氧空位调控等方面展开一系列探索。

1 元素掺杂

1.1 基于 HfO_2 薄膜掺杂

常压常温下氧化铪是稳定的单斜相。只有非中心对称的正交相才具有铁电性,但是正交相的自由能高于单斜相,因此正交相处于亚稳态。此外,正交相的形成必须要有四方相[5],因此控制相结构并探寻调控器件性能的方法是非常重要的。研究表明,通过元素(如:Si[2]、Y[6,7]、Al[8]、Gd[9]、La[10]等)掺杂不仅影响相结构,还可以调整氧空位的分布,降低铁电的去极化场,提高铁电相的比率,提升铪基薄膜的剩余极化强度以及耐受性。图 1 示出多种掺杂元素均显著影响氧化铪的极化强度,但是产生影响的掺杂浓度范围略有不同[11]。其中 Al 掺杂虽然提高了剩余极化强度且降低了矫顽场,但其依赖于退火温度[12]或者退火时间[13]。此外 La 元素掺杂也有显著的效果,最大剩余极化强度($2P_r$)约为 55 μC/cm^2,但其矫顽场依然较高,不能满足现代电子集成技术的低功耗要求[14]。Zr 与 Hf 属于同一族元素,物理化学性质与 Hf 相似,研究发现 Zr 掺杂氧化铪($Hf_{1-x}Zr_xO_2$)表现出较好的铁电性。具有以下优点:抗疲劳特性好(>10^9次)、矫顽场较低(0.95 MV/cm)、唤醒次数少(~10^2次)[15,16],退火温度低(400℃),调控铁电性能的掺杂浓度范围广(x = 40~63%)等优点[17]。其中,当 Zr:Hf =1:1 时铪基薄膜的铁电性最优。因此,$Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$(HZO)薄膜成为目前铁电存储领域研究的热点之一。

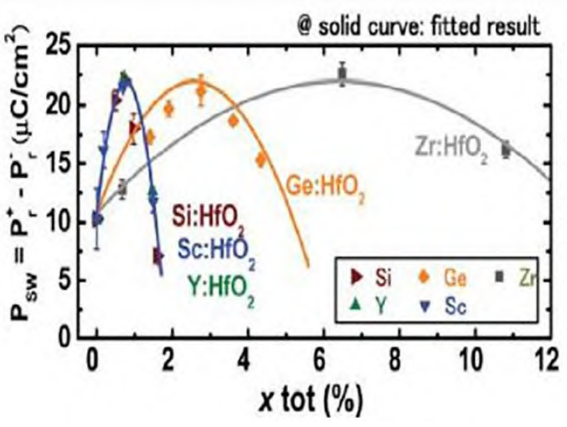


图 1 掺杂浓度与极化强度之间的关系[11]

Figure1 The relationship between the concentration of different doped elements and the intensity of polarization

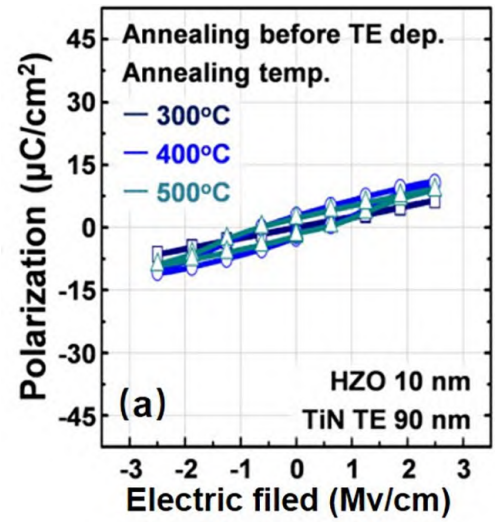
1.2 基于 HZO 薄膜元素掺杂

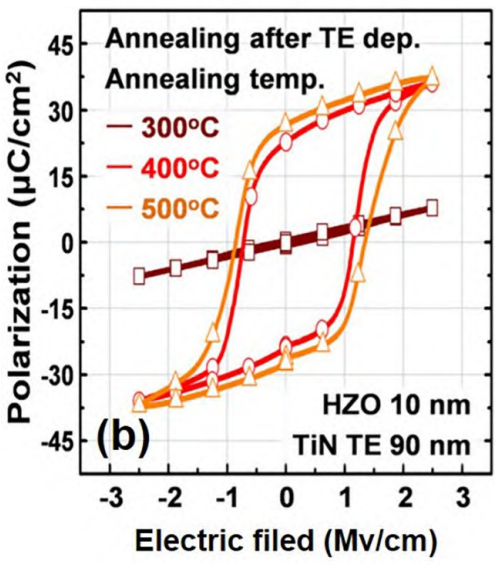
众多掺杂元素均能提升 HfO_2 的铁电性能,但掺 Zr 不仅获得优异的铁电性能,最重要的是具有独一无二的后端加工优势,更容易大规模商产,故此后围绕 HZO 展开研究。如何稳定 HZO 中正交相稳并提高性能仍然是一个关键问题。因此,研究人员也对 HZO 进行掺杂。P. JIANG 等人[18]在 HZO 薄膜中掺入 0.5 % 的 Sr,获得了较大的剩余极化强度(2Pr = 29.26 μC/cm^2)以及较低的矫顽场(1.08 MV/cm),这与单斜相转变为正交相或者四方相有关。随着 Sr 掺杂浓度的增加,薄膜中的晶粒尺寸变大,晶界减小,有效地降低了漏电流。这提高了器件的循环擦写次数(>10^9)和稳定性。已有学者系统地阐述了Ⅲ族元素(La, Y, Al, Gd)掺杂对 HZO 薄膜的影响[19]。四种掺杂元素都使铁电相的总能量低于四方相,使相结构的稳定性性得到了很大的提高;同时,La 掺杂也降低了四方相的能量,因此,La 是提高热稳定性的最佳选择。另一方面,Ⅲ族元素的掺杂可以显著降低 HZO 各相氧空位形成能(降低了大约 2.5~3.5eV)。此外,Ⅲ族元素掺入 HZO 薄膜以后,缺陷中心可能会俘获大量的氧空位,从而实现掺杂对氧空位分布的控制,有效的减缓铁电性能的退化,提升器件耐久性。

2　应力

铁电薄膜退火结晶过程中受到的应力也会影响材料的结晶效果。研究表明,电极的机械应力能够抑制四方相向单斜相的演化,有效地提升正交相的比例,这是铪锆氧薄膜获得铁电性能的又一关键技术。

在众多报道中,TiN 是铁电器件常用的电极。2017 年 S. J. Kim 等人[20]研究了工艺条件及 TiN 电极对 HZO 薄膜铁电性能的影响(如图 2)。研究结果表明,在无 TiN 顶电极退火的情况下,HZO 薄膜几乎没有铁电性能。但是沉积了 TiN 顶电极并在高于居里温度(400℃)退火后器件有显著的铁电性能。此外盖,层电极的厚度也对薄膜的极化强度有影响。HZO 薄膜的极化强度随着电极厚度的增大略有提升,最终趋于饱和。





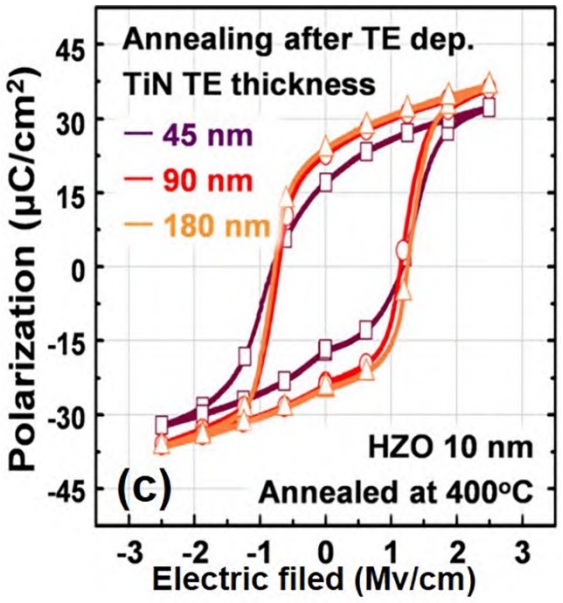


图 2　退火前后有 TiN 顶电极对 HZO 薄膜铁电性能的影响[20]:(a)退火前无 TiN 顶电极。(b)退火前有 TiN 顶电极(c)不同电极厚度对铁电性能的影响。

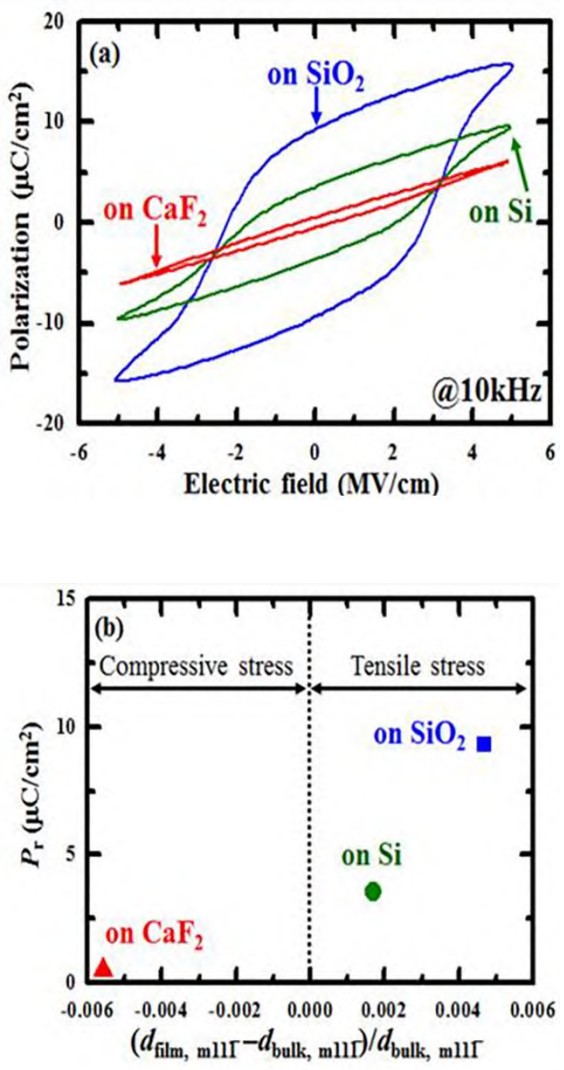
Figure 2 Effect of with and whithout TiN top electrode on ferroelectric properties of HZO films before and after an-neaing: (a) No TiN top electrode before annealing (b) TiN top electrode was present before annealing. (c) Effect of dif-ferent electrode thickness on ferroelectric properties.

U. SCHROEDER 等人进一步采用 XRD 追踪了 TiN/La:HZO/TiN 的结晶过程,分析得出 TiN 电极所形成的拉应力大约为 2 GPa[15]。这在实验上证实了应力对薄膜正交相形成的重要作用。因此,通过选择热膨胀系数不同的电极可以改变对 HZO 薄膜的机械应力,进而调控 HZO 的结晶。但是,HZO 薄膜与 TiN 薄膜的热膨胀系数相差不大(HZO 为 10×10-6 K-1,TiN 为 9.1×10-6 K-1)并不能够在退火结晶过程中提供足够的应力来抑制非铁电相的形成。

为使 HZO 薄膜在退火过程中形成更多且更稳定的铁电相,研究者还尝试了其他电极材料(W、Ru、Pt 等)[21-23]。WANG D 等人[24]采用 W 做电极并制作了 W/HZO/W、W/HZO/TiN、TiN/HZO/TiN 等结构的器件。W 的热膨胀系数仅为 4.5×10^{-6} K^{-1},可以在快速热退火过程中形成比 TiN 电极更大的拉应力作用于 HZO 薄膜。因此,在 5V 的测试电压下 W/HZO/W 结构具有最大剩余极化强度约为

43 μC/cm^2,且其唤醒效应减弱,保持特性及耐受性得到增强。

衬底材料对薄膜性能也有很大影响。T. SHIRAISHI 等人[25]在热膨胀系数分别为 0.47×10^{-6} K^{-1}、4.5×10^{-6} K^{-1}、22×10^{-6} K^{-1}的 SiO_2、Si、CaF_2衬底上沉积了 17 nm 的 HZO 薄膜。从图 3 可以看出 SiO_2衬底上的 HZO 薄膜具有最大的极化强度,而 CaF_2衬底上 HZO 薄膜获得的极化强度最小。拉应力有助于 HZO 薄膜获得铁电性能,而压应力阻碍了铁电性形成。因此,衬底热膨胀系数越低,薄膜的极化强度则越大。此外,热膨胀系数低的衬底也有利于抑制 HZO 因膜厚增加而导致的铁电性能下降。



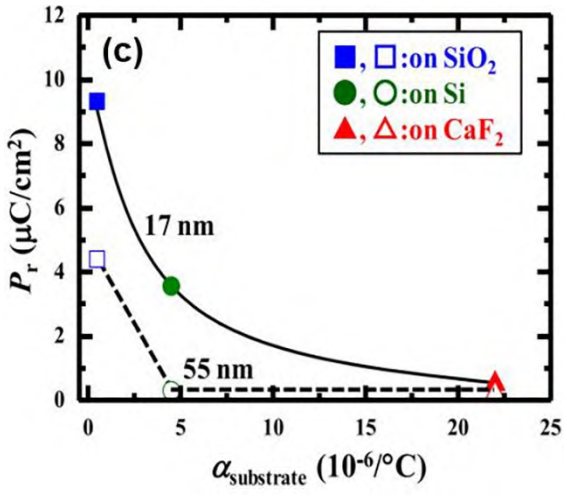


图 3 不同衬底材料对 HZO 薄膜铁电性能的影响[25]:(a)不同衬底材料对剩余极化强度的影响(b)应力大小以及类型对剩余极化强度的影响(c)不同衬底对不同厚度的 HZO 铁电性能的影响。

Figure 3 Effect of substrate materials on ferroelectric properties of HZO films: (a) Effect of different substrate materials on Pr (b) Effect of stress type and magnitude on ferroelectric properties of HZO film. (c) Effect of different substrates on ferroelectric properties of HZO with different thickness.

3 氧空位

在介质内部和层间界面处的氧空位状态也对铁电性能具有重要影响。它不仅稳定 HZO 薄膜中铁电正交相,而且提高了薄膜中电四方相的含量。由于四方相可以进一步演化为正交相,因此调控氧空位有可能增大极化强度。但是,过多的氧空位也将形成漏电流通道,薄膜容易击穿,导致器件失效。故控制氧空位的状态对器件可靠性有着深远意义。针对上述问题,研究人员亦展开了多角度的探索。

研究发现,氧化物盖层电极(IrO_2[26]、Al_2O_3[27]、RuO_2[28]、VO_x($x=2-2.5$)[29]等)对 HZO 薄膜的氧空位含量有影响。2020 年韩国学者[30]制作了四种结构 RuO_2/HZO/RuO_2、RuO_2/HZO/TiN、TiN/HZO/RuO_2、TiN/HZO/TiN)的器件进行对比,RuO_2电极可以为 HZO 薄膜提供氧元素,抑制氧空位的产生,这弱化了唤醒效应,几乎达到免唤醒的效果,器件的耐受性和保持特性得到极大提升。HZO 薄膜制备过程中,除了氧化物电极调控氧空位含量外,还存在氧供给量对薄膜性能的影响。T. Mittmann 等人[31]对 HZO 薄膜晶相与制备时供氧时间之间的关系进行

了分析(示于图 4)。当臭氧供给时间较短时,HZO 薄膜将形成四方相及正交相的混合相,且四方相占主导地位。随着臭氧供给时间的延长,薄膜中的单斜相(非铁电相)所占的比率较高,在退火结晶过程中不会转变成铁电正交相。因此,只有臭氧的供给时间适中时,薄膜中正交相比率最高,器件极化强度最大。

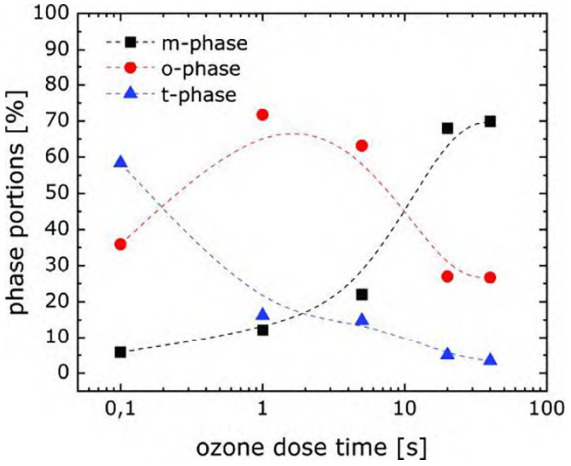


图 4　HZO 薄膜各晶相含量与供氧时间的关系[31]

Figure 4 The relationship between the content of crystal phase and oxygen supply time of HZO thin films HZO

通过界面修饰,调整氧空位状态可以改变器件性能。P. YUAN 等人[32]在 NH_3 修饰的 TiN 底电极上制作了 TiN/HZO/TiN 结构的存储器,并研究 NH_3 对铪锆氧薄膜铁电改性机理。通过高倍透射电子显微镜发现,等离子体处理使 HZO 薄膜中正交相的晶粒在垂直方向上更长更连续铁电畴方向更均匀。这是因为 NH_3 等离子体处理使 TiN 处于富 N 的环境中,从而抑制了高温下 TiN 电极与 HZO 薄膜反应生成 TiO_xN_y。这不仅避免了 HZO 薄膜形成非铁电“死层”,而且退火过程中电极的拉应力可以直接作用于 HZO 薄膜。等离子体处理的器件极化强度提高 30% 左右,矫顽场也比较小,说明这种解释是合理的。高温加速老化测试发现,未经过等离子体处理的器件不仅矫顽场发生了偏移,而且极化强度明显降低,而经等离子体处理的器件则没有明显变化。总之,等离子体修饰能有效地调控氧空位的再分布,改善器件界面状态,增大存储窗口,减弱印记效应。

总之,氧空位状态严重影响铁电相的形成和器件的性能,通过优选电极、控制供氧量和界面修饰等方法,可以有效地调控氧空位状态。适量的氧空位不仅可以降低正交相与单斜相的能量差,稳定正交相,降低氧空位引起的漏电流,提高器件性能和稳定性。

4　总结与展望

铪锆氧薄膜的铁电性源于非中心对称的正交相,其铁电性能的优劣往往取决于正交相的含量与稳定性。通过元素掺杂、电极优选、工艺参数优化及等离子体修饰等工艺手段,可以有效地优化铪锆氧薄膜的铁电性能。这些研究为高密度集成铁电存储的应用提供了有益的探索,同时对相关领域的研究也有一定的推动作用。

参考文献:

[1] Rodriguez J A, Zhou C, Graf T, et al. High temperature data retention of ferroelectric memory on 130nmand 180nm CMOS[C]//2016 IEEE 8th International Memory Workshop (IMW). IEEE, 2016: 1-4.

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

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

[4] Hur J, Luo Y C, Tasneem N, et al. Ferroelectric hafnium zirconium oxide compatible with back-end-of-line process [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2021, 68 (7): 3176-3180.

[5] Schroeder U, Yurchuk E, Müller J, et al. Impact of different dopants on the switching properties of ferroelectric hafnium oxide[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2014, 53(8S1): 08LE02.

[6] Müller J, Schröder U, Böscke T S, et al. Ferroelectricity in yttrium-doped hafnium oxide[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(11): 114113.

[7] Kim S, Hong J. Ferroelectricity in ultrathin yttrium-doped hafnium oxide films prepared by chemical solution deposition based on metal chlorides and alcohol[J]. Ceramics International, 2017, 43: S158-S161.

[8] Mueller S, Mueller J, Singh A, et al. Incipient ferroelectricity in Al-doped HfO_2 thin films[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(11): 2412-2417.

[9] Mueller S, Adelmann C, Singh A, et al. Ferroelectricity in Gd-doped HfO_2 thin films[J]. ECS Journal of Solid State

Science and Technology, 2012, 1(6): N123.

[10] Marrazzo A, Gibertini M. Twist-resilient and robust ferroelectric quantum spin Hall insulators driven by van der Waals interactions[J]. npj 2D Materials and Applications, 2022, 6(1): 30.

[11] PEŠIĈ M, LARCHER L. Chapter 9.3 - Modeling of Field Cycling Behavior of Ferroelectric Hafnia-Based Capacitors [M]//SCHROEDER U, HWANG C S, FUNAKUBO H. Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices. Woodhead Publishing. 2019: 399-411.

[12] Zhou J, Zhou Z, Wang X, et al. Temperature Dependence of Ferroelectricity in Al-Doped HfO_2 Featuring a High Pr of 23.7 $\mu C/cm^2$ [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2020, 67(12): 5633-5638.

[13] Zhou J, Zhou Z, Wang X, et al. Demonstration of ferroelectricity in Al-doped HfO with a low thermal budget of 500°C[J]. IEEE Electron Device Letters, 2020, 41(7): 1130-1133.

[14] Schroeder U, Richter C, Park M H, et al. Lanthanum-doped hafnium oxide: a robust ferroelectric material[J]. Inorganic chemistry, 2018, 57(5): 2752-2765.

[15] Migita S, Ota H, Yamada H, et al. Polarization switching behavior of Hf-Zr-O ferroelectric ultrathin films studied through coercive field characteristics[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2018, 57(4S): 04FB01.

[16] MMikheev V, Chouprik A, Lebedinskii Y, et al. Memristor with a ferroelectric HfO_2 layer: in which case it is a ferroelectric tunnel junction[J]. Nanotechnology, 2020, 31(21): 215205

[17] Lai B, Wang Y, Shao Y, et al. Study on the phase transition dynamics of HfO_2-based ferroelectric films under ultrafast electric pulse[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2021, 33(40): 405402.

[18] Yin L, Gong S, Li X, et al. Improvement of ferroelectricity and endurance in Sr doped $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 914: 165301.

[19] 刘济荣. Ⅲ族元素(La,Y,Al,Gd)掺杂对 HZO 薄膜铁电特性影响的研究[D]. 杭州:浙江大学 2022

[20] Kim S J, Narayan D, Lee J G, et al. Large ferroelectric polarization of TiN/$Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$/TiN capacitors due to stress-induced crystallization at low thermal budget[J]. Applied Physics Letters, 2017, 111(24): 242901.

[21] Lin Y C, McGuire F, Franklin A D. Realizing ferroelectric $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ with elemental capping layers[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 2018, 36(1): 011204.

[22] Lin Y C, McGuire F, Franklin A D. Realizing ferroelectric $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ with elemental capping layers[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 2018, 36(1): 011204.

[23] Hyuk Park M, Joon Kim H, Jin Kim Y, et al. Effect of forming gas annealing on the ferroelectric properties of $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ thin films with and without Pt electrodes[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(11): 112914.

[24] Wang D, Zhang Y, Wang J, et al. Enhanced ferroelectric polarization with less wake-up effect and improved endurance of $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ thin films by implementing W electrode[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 104: 1-7.

[25] Shiraishi T, Katayama K, Yokouchi T, et al. Effect of the film thickness on the crystal structure and ferroelectric properties of (Hf0. 5Zr0. 5) O2 thin films deposited on various substrates[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2017, 70: 239-245.

[26] Mittmann T, Szyjka T, Alex H, et al. Impact of iridium oxide electrodes on the ferroelectric phase of thin $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ films[J]. physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters, 2021, 15(5): 2100012.

[27] Wang J, Wang D, Li Q, et al. Excellent ferroelectric properties of $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ thin films induced by Al_2O_3 dielectric layer[J]. IEEE Electron Device Letters, 2019, 40(12): 1937-1940.

[28] Park M H, Kim H J, Kim Y J, et al. Ferroelectric properties and switching endurance of $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ films on TiN bottom and TiN or RuO_2 top electrodes[J]. physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters, 2014, 8(6): 532-535.

[29] Zhang Y, Fan Z, Wang D, et al. Enhanced Ferroelectric Properties and Insulator-Metal Transition-Induced Shift of Polarization-Voltage Hysteresis Loop in VO_x-Capped $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ Thin Films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(36): 40510-40517.

[30] Goh Y, Cho S H, Park S H K, et al. Oxygen vacancy control as a strategy to achieve highly reliable hafnia ferroelectrics using oxide electrode[J]. Nanoscale, 2020, 12(16): 9024-9031.

[31] Mittmann T, Materano M, Chang S C, et al. Impact of oxygen vacancy content in ferroelectric HZO films on the device performance[C]//2020 IEEE International Electron

Devices Meeting (IEDM). IEEE, 2020: 18.4. 1-18.4. 4.

[32] Yuan P, Wang B, Yang Y, et al. Enhanced Remnant Polarization ($30\mu C/cm^2$) and Retention of Ferroelectric $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ by NH_3 Plasma Treatment[J]. IEEE Electron Device Letters, 2022, 43(7): 1045-1048.