文章编号:1007 - 4252(2024)02 - 0002 - 079　　DOI: 10.20027/j.gncq.2024.0010

Ar 等离子体处理对 $H_{0.5}Z_{0.5}O_2$ 薄膜铁电电容器的影响

蒋　瑞
(福州大学 物理与信息工程学院,福建 福州 350108)

摘要:氧化铪基铁电薄膜近年来广受关注,因为具有优良的铁电性能,并可以与 CMOS 工艺完美兼容。有研究表明,Ar 等离子体处理 HZO 界面可以有效提高铁电性能,但存在剩余极化强度较低(~30 μC/cm^2)的问题。本文通过不同功率(50W,100W,150W,200W)Ar 等离子体处理 TiN/HZO 下界面,研究其对 TiN/HZO/TiN/W 结构器件铁电性能的影响。研究表明,施加 150W 等离子体处理底电极 TiN 时,器件的铁电性能是最优的,它可将器件的两倍剩余极化强度(2Pr)由 ~27 μC/cm^{2}提升至 ~44 μC/cm^2,还将矫顽场由 ~1.7 MV/cm 降低至 ~1.37 MV/cm。进一步分析表明,Ar 等离子体修饰抑制了单斜相的生长,并提高了正交相比率(由 ~66 % 提高至 ~88 %),从而促进了铁电性能的提升。另外,Ar 等离子体修饰后器件的 C-V 曲线呈现“蝴蝶”形状,其相对介电常数提高到 55 左右,大大提高了器件性能。

关键词:等离子体处理;HZO 薄膜;正交相;剩余极化强度
中图分类号:TP333.5　　**文献标志码**:A

Performance investigation of $H_{0.5}Z_{0.5}O_2$ thin film ferroelectric capacitors with Ar plasma treatment

JIANG Rui
(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Hafnium oxide based ferroelectric thin films have excellent ferroelectric properties and perfect compatibility with CMOS processes, which receive widespread attention in recent years. HZO interface with Ar plasma treatment can effectively improve ferroelectric performance, but they have a problem of low polarization intensity (~30 μC/cm^2). In this study, we research the ferroelectric properties of TiN/HZO/TiN/W structured devices which are the TiN/HZO interface treatment by Ar plasma with different powers (50W, 100W, 150W, 200W). When applying 150W plasma to treat the bottom electrode TiN, the ferroelectric performance of the device is optimalas. It can increase the twice remnant polarization (2Pr) from ~27 μC/cm^2 to ~44 μC/cm^2, and also reduce the electric field from ~1.7 MV/cm to ~1.37 MV/cm. Then, we find that Ar plasma treatment not only that inhibits the growth of monoclinic phase, but also increases the proportion of orthogonal phase (from ~66% to ~88%), which can improve the ferroelectric performance. In addition, the C-V curve of the Ar plasma treatment device shows a

收稿日期:2023-12-12;　　**修订日期**:2024-03-12
作者简介:蒋瑞(1999-), 男, 硕士, 硕士在读, 主要研究方向为铪基氧化物铁电存储器 (E-mail:870663787@qq.com).

"butterfly" shape, and its relative dielectric constant increases to around 55, which greatly improves the device performance.

Key words: Plasma treatment; HZO thin film; Orthogonal phase; Residual polarization intensity

0 引言

2011 年 Böscke 等人发现 HfO_2 薄膜具有铁电性且在低于 10 nm 厚度的时候性能依然是良好的[1]，这使其在高密度集成的非易失性半导体存储器中具有良好的应用前景[2-4]。研究表明，通过掺杂可以改善 HfO_2 基薄膜铁电性能，等量 HfO_2 与 ZrO_2 形成的 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$（HZO）表现出非常好的铁电性[5]。HZO 薄膜可呈现正交相（o 相）、单斜相（m 相）、四方相（t 相）、立方相（c 相）和菱方相（r 相）五种结构[6]，而具有非中心对称结构的亚稳态正交相 o 相（$Pbc2_1$）与其铁电性息息相关[7]。但正交相的形成和稳定受掺杂元素[8-10]、热处理温度[11]、电极材料[12]、界面状态等多种因素共同影响。通过等离子体处理界面是比较有效的调控手段，可以抑制界面层生长，降低泄漏电流，提高铁电特性[13]。据报道，采用氮源（NH_3、N_2）等离子体处理可改善器件的唤醒和疲劳效应并稳定其剩余极化强度[14]；Hsain 等人也采用氧源等离子体脉冲制备了 HZO 铁电电容器，不仅提高了器件的开关速度也降低了工作电压，但存在剩余极化强度不高（30 μC/cm²）、矫顽场过大（2.01 MV/cm）的问题[15]。目前，采用 Ar 混合气体的等离子体处理难以精确实现器件性能的最优化，过量处理会氧化底电极表面，过少处理又不能有效提高器件性能[16-18]。而使用 Ar 等离子体修饰 HZO 薄膜，可以稳定薄膜中正交相的固有极化，因此，Ar 等离子体修饰 HZO 薄膜可以有效提高铁电性能，但依旧存在疲劳效应明显的问题[19]。因此，施加 Ar 等离子体修饰 TiN 底电极界面，可能是提高剩余极化强度并降低疲劳效应的有效手段，值得我们探究。

本文采用 Ar 等离子体处理 TiN 底电极并制备了 $TiN/H_{0.5}Z_{0.5}O_2/TiN/W$ 结构的薄膜器件，研究不同功率等离子体处理对 HZO 薄膜铁电性能的影响并分析其原因。研究发现，通过 150 W 功率 Ar 等离子体处理的器件铁电性能最好，其 2Pr 达到 43.88 μC/cm²，比未处理的器件提高了 57%。

1 实验部分

图 1 是制备 HZO 铁电电容器（TiN/HZO/TiN/W）的关键步骤和结构示意图。首先，对 SiO_2/Si（100）基片采用标准清洗工艺进行清洗；随后，在衬底上光刻出宽为 100 μm 的底电极图案，采用磁控溅射生长 40 nm 的 TiN 底电极并使用 50 W、100 W、150 W 和 200 W 的 Ar 等离子体处理 TiN 底电极表面 60 秒；接着，以四（二甲胺）铪（TDMAH）、四（二甲胺）锆（TDMAZ）和去离子水（H2O）分别作为 Hf、Zr 和 O 的前驱体，采用原子层沉积技术（ALD）在 280℃下沉积 ~10 nm 厚的 HZO 铁电层；然后，制备垂直于底电极且宽度为 100 μm 的条状复合上电极（TiN/W），厚度分别为 40 nm 和 12 nm，形成具有图 1（b）结构的交叉阵列。最后，在 550℃ N_2 氛围中快速热退火（RTA）60 秒。

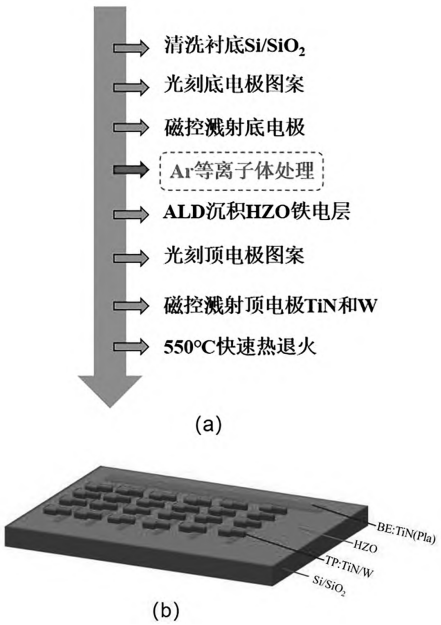

图 1 （a）器件制备流程；（b）器件结构示意图

Fig. 1 (a) Device preparation process; (b) device structural diagram

2 实验结果与讨论

极化强度 P 随着电场 E 的变化曲线被称为电滞回线，是判断是否具有铁电性的重要依据。图 2

(a)是使用不同功率 Ar 等离子体处理的 HZO 薄膜器件循环写擦达 10^4 次后的剩余电滞回线(P-E),可以看出剩余极化强度有明显提高,矫顽场在较大功率处理下也有明显减小。为了进一步评估 Ar 等离子体处理对器件铁电性能的改善,我们分析了不同功率等离子体处理对两倍剩余极化强度(2Pr)和矫顽场(Ec)的影响并将其分别绘制成图 2(b)和图 2(c)。从图中可以看出,未处理器件的 2Pr 是27.94 μC/cm^2,正负 Ec 分别为 1.72 MV/cm 和-1.65 MV/cm;50 W 功率等离子体处理器件的 2Pr 是 41.70 μC/cm^2,但正负 Ec 分别增大为 1.81 MV/cm 和 -1.63 MV/cm;100 W 功率等离子体处理器件的 2Pr 是 40.06 μC/cm^2,正负 Ec 分别增大为 1.94 MV/cm 和-1.77 MV/cm;150 W 功率等离子体处理器件的 2Pr 则提高至 43.88 μC/cm^2,正负 Ec 却分别降低为 1.46 MV/cm 和-1.29 MV/cm;200 W 功率等离子体处理器件的 2Pr 是 37.99 μC/cm^2,正负 Ec 分别降低为 1.47 MV/cm 和-1.35 MV/cm。这些现象说明,当 Ar 等离子体处理功率为 150W 时,器件具有的铁电性能较好,其不仅降低了矫顽场,还显著提升了剩余极化强度(提高 ~57%)。

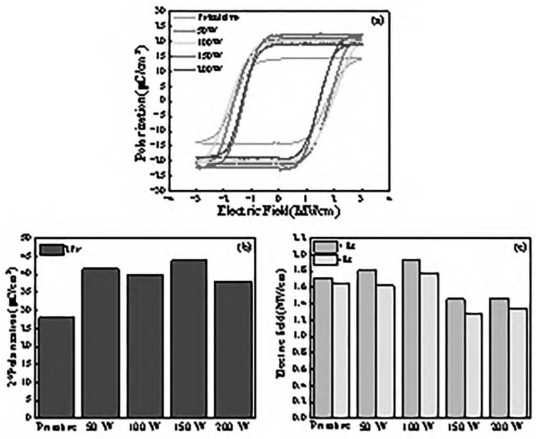

图 2　不同功率 Ar 等离子体处理器件的铁电特性:(a)循环写擦 10^4 次后的剩余电滞回线;(b)不同功率等离子处理与 2Pr 的关系;(c)不同功率等离子处理与 Ec 的关系;

Fig. 2 Ferroelectric polarization of devices treated with Ar plasma of different powers: (a) residual hysteresis loop after 10^4 cycles; (b) relationship between different power and 2Pr; (c) relationship between different power and Ec;

为了研究 Ar 等离子体处理对器件耐久性的影响,我们测量了铁电器件的循环写擦特性。图 3(a)是 2Pr 与循环写擦次数之间的关系。我们可以看到,Ar 等离子体处理后器件的循环曲线呈现整体上移,经 10^4 次循环写擦后剩余极化强度达到最大;在循环写擦 10^5 次后,发现其疲劳效应明显减缓。从图 3(b)可以看到,矫顽场也与循环写擦次数有关系,50W、100 W、150 W 和 200 W 等离子体处理器件的平均矫顽场|Ec|分别达到 1.72 MV/cm、1.84 MV/cm、1.37 MV/cm 和 1.42 MV/cm,而未处理器件的平均矫顽场则高达 1.7 MV/cm,说明 150 W 功率 Ar 等离子体处理器件具有的平均矫顽场最小。

为探究疲劳效应减缓的程度,我们统计了未处理器件和 150 W Ar 等离子体处理器件经 10^7 次写擦后的铁电性能参数,如表 1 所示。150 W 功率 Ar 等离子体处理器件的 2Pr 依然有 41.77 μC/cm^2,正负 Ec 分别为 1.42 MV/cm 和-1.31 MV/cm;而未处理的器件其 2Pr 只有 23.04 μC/cm^2,正负 Ec 为 1.92 MV/cm 和-1.47 MV/cm,与循环写擦达 10^4 次铁电性能达到最好时相比,Ar 等离子体处理器件的 2Pr 和 Ec 基本保持稳定,而未处理器件 2Pr 显著下降,表现出明显的疲劳效应。这进一步说明,150 W 功率 Ar 等离子体处理的器件在多次循环写擦后依然能保持较高的剩余极化强度及较低的矫顽场,具有良好的铁电稳定性。

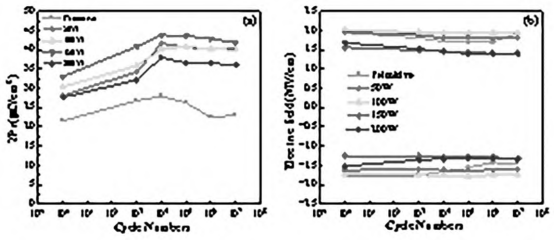

图 3　(a)剩余极化强度及 (b)矫顽场与写擦次数的关系

Fig. 3 Relationship between (a) residual polarization and (b) electric field with number of cycles

表 1　不同循环写擦次数后的 2Pr 和平均|Ec|

Table 1 2Pr and average|Ec| after different number of cycles

铁电性能		未处理	Ar 等离子体处理
Pr(μC/cm^2)	10^4次	27.94	43.88
	10^7次	23.04	41.77
平均|Ec|(MV/cm)	10^4次	1.68	1.37
	10^7次	1.69	1.36

为了进一步分析 Ar 等离子体处理增强器件剩余极化强度的原因,我们进行了 GIXRD 分析。图 4(a)是未处理器件和 150W 功率 Ar 等离子体处理器件的 X 射线衍射谱图。我们可以看到谱线上具有峰值为 30.5°,35°等多个衍射峰,这说明薄膜结晶性能良好。其中,Ar 等离子体处理样品在 30.5°的衍射峰具有更高的峰强,这说明该样品可能具有更多的正交相。由于位于 30.5°的衍射峰可能含有(111)的正交相(~30.4°)、(011)的四方相(~30.8°)、(-111)的单斜相(~28.5°)和(111)的单斜相(~31.6°)[20],为了探究正交相的比例,我们需要对30.5°的衍射峰进行分峰拟合。从图4(b)和(c)的分峰结果可以看出,位于 27°-33°的 XRD 衍射峰由四种不同的衍射峰叠加而成,其中各个相的百分比如表 2 所示。未处理器件的 o 相占例为 66.54%,而 Ar 等离子体处理器件的 o 相占比显著提高(~87.66 %)。图 4(d)是相对介电常数与外加电场之间的关系,可以看到曲线呈现“蝴蝶”形状,功率为 150 W 的器件相对介电常数有两个明显的峰值分别是 54 和 56,明显高于未处理器件的相对介电常数(~41),其对应的外加电场强度更低。由于单斜相的相对介电常数比四方相和正交相更低,说明 Ar 等离子体可以抑制单斜相的形成,促进正交相和四方相的产生。以上说明 150W 功率 Ar 等离子体处理的器件具有的正交相比例更大,与图 2 的器件性能一致。

表 2 Ar 等离子体处理和未处理器件在 27°~33°分峰的晶相百分比

Table 2 Percentage of peaks in 27°~33° of crystal phase of Ar plasma processed and unprocessed devices

界面处理	o 相	m 相	t 相
未处理	66.54 %	6.74 %	26.72 %
Ar 等离子体处理	87.66 %	1.12 %	11.22 %

3 总结

本文采用 Ar 等离子体处理工艺制备了 $H_{0.5}Z_{0.5}O_2$薄膜器件。Ar 等离子体处理不仅增加了器件正交相的比例,提高了剩余极化强度,还获得了较大的相对介电常数,降低了矫顽场。研究表明,施加 150 W 等离子体处理的器件表现出优越的铁电性能,2Pr 提升至 44 μC/cm^{2}左右,同时降低矫顽场至1.37 MV/cm,循环写擦次数可以达到 10^7次,缓解了疲劳效应,为氧化铪基铁电存储器的高密度集成提供了新的思路。

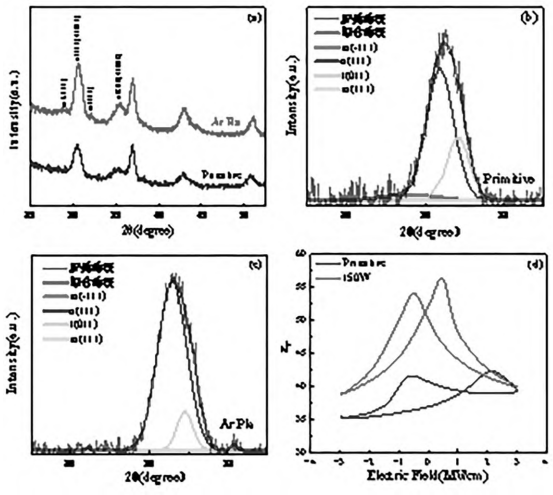

图 4 未处理和 150W 功率 Ar 等离子体处理器件的 GIXRD 图谱及其 27°-33°谱图分峰:(a)两种器件的 GIXRD 衍射图谱;(b)未处理器件的分峰图;(c)150W 功率 Ar 等离子体处理器件的分峰图;(d)相对介电常数 ε_r和电场强度 E 之间的关系

Fig. 4 GIXRD spectra with its 27° -33° spectrum peak division of untreated and 150W Ar plasma treated devices: (a) GIXRD diffraction spectra of two devices; (b) peaks of untreated devices; (c) peaks of 150W Ar plasma treated devices; (d) relationship between relative dielectric constant ε_r and electric field E

参考文献:

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

[2] LO C, CHANG S-C, LIN K-T, et al. Fabrication of Bilayer Stacked Antiferroelectric/ Ferroelectric $Hf_xZr_{1-x}O_2$ FeRAM and FeFET With Improved Leakage Current and Robust Reliability by Modifying Atomic Layer Deposition Temperatures [J]. IEEE Electron Device Letters, 2023, 44(6): 883-6.

[3] HSIEH D-R, LEE C-C, HONG T-C, et al. Reliability of Multiple-Layer Stacked Gate-All-Around Poly-Si Nanosheet Channel Ferroelectric $Hf_xZr_{1-x}O_2$ FETs With NH_3 Plasma Treatment [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2023, 70(7): 3915-20.

[4]GARCIA V, BIBES M. Ferroelectric tunnel junctions for information storage and processing [J]. Nature Communications, 2014, 5(1): 4289.

[5] LI Y, LI J, LIANG R, et al. Switching dynamics of ferroelectric HfO_2-ZrO_2 with various ZrO_2 contents [J]. Applied Physics Letters, 2019, 114(14): 142902.

[6] WANG Y, TAO L, GUZMAN R, et al. A stable rhombohedral phase in ferroelectric $Hf(Zr)_{1+x}O_2$ capacitor with ultralow coercive field [J]. Science, 2023, 381(6657): 558-63.

[7] 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): 162905.

[8]KOZODAEV M G, CHERNIKOVA A G, KOROSTYLEV E V, et al. Mitigating wakeup effect and improving endurance of ferroelectric HfO_2-ZrO_2 thin films by careful La-doping [J]. Journal of Applied Physics, 2019, 125(3): 034101.

[9] 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.

[10]BELAHCEN S, FRANCOIS T, GRENOUILLET L, et al. TiN/Gd:HfO_2/TiN capacitors grown by PEALD showing high endurance ferroelectric switching [J]. Applied Physics Letters, 2020, 117(25): 252903.

[11] LUQIU C, XIAOXU Z, GUANGDI F, et al. Ferroelectricity of pristine $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ films fabricated by atomic layer deposition [J]. Chinese Physics B, 2023, 32(10): 108102.

[12] 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.

[13]YUAN P, WANG B, YANG Y, et al. Enhanced Remnant Polarization (30 $\mu C/cm^2$) and Retention of Ferroelectric $H_{f0.5}Zr_{0.5}O_2$ by NH_3 Plasma Treatment [J]. IEEE Electron Device Letters, 2022, 43(7): 1045-8.

[14] HUANG Z-Y, CHEN H-H, LIAO R-Y, et al. Performance investigation of hafnium-oxide negative capacitance transistor with remote nitrogen plasma treatment [J]. Thin Solid Films, 2022, 755: 139345.

[15]HSAIN H A, LEE Y, LANCASTER S, et al. Role of Oxygen Source on Buried Interfaces in Atomic-Layer-Deposited Ferroelectric Hafnia-Zirconia Thin Films [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(37): 42232-44.

[16]CHANG T-J, JIANG Y-S, YI S-H, et al. Atomic tailoring of low-thermal-budget and nearly wake-up-free ferroelectric $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ nanoscale thin films by atomic layer annealing [J]. Applied Surface Science, 2022, 591: 153110.

[17]MAUERSBERGER T, TROMMER J, SHARMA S, et al. Single-step reactive ion etching process for device integration of hafnium-zirconium-oxide (HZO)/titanium nitride (TiN) stacks [J]. Semiconductor Science and Technology, 2021, 36(9): 095025.

[18] SONG T, SOLANAS R, QIAN M, et al. Large enhancement of ferroelectric polarization in $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ films by low plasma energy pulsed laser deposition [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(3): 1084-9.

[19]HUR J, WANG P, TASNEEM N, et al. Exploring argon plasma effect on ferroelectric $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ thin film atomic layer deposition [J]. Journal of Materials Research, 2021, 36(5): 1206-13.

[20]CHANG T-J, CHEN H-Y, WANG C-I, et al. Wake-up-free ferroelectric $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ thin films characterized by precession electron diffraction [J]. Acta Materialia, 2023, 246: 118707.