

Title	溶液プロセスにより形成したイットリウムドープ酸化 フニウム-ジルコニウムを用いた酸化物チャネル強誘電 体ゲートトランジスタの研究
Author(s)	MOHIT
Citation	
Issue Date	2021-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/17488
Rights	
Description	Supervisor: 徳光 永輔, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	Mohit		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 514 号		
学位授与年月日	令和 3 年 3 月 24 日		
論文題目	Investigation of Oxide-Channel Ferroelectric-Gate Transistor using Yttrium Doped Hafnium-Zirconium Oxide Fabricated by Solution Process		
論文審査委員	主査	徳光 永輔	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		富取 正彦	同 教授
		村田 英幸	同 教授
		赤堀 誠志	同 准教授
		藤村 紀文	大阪府立大学 教授

論文の内容の要旨

1. Research Content

1.1. Background

Discovery of ferroelectricity in HfO_2 has gain great interest to develop future high density ferroelectric random-access memory (FeRAM) devices. Ferroelectricity in HfO_2 is due to the formation of orthorhombic phase. This phase is considered as metastable phase and can be stabilized by doping. The most widely used doping elements are Al, Si, Y and Zr. In particular, Zr doped HfO_2 or Hafnium-Zirconium Oxide (HZO) has gained most significant attention because of high remnant polarization with wide doping range. Atomic layer deposition (ALD) and sputtering are usually used to fabricate HfO_2 . On the other hand, inexpensive devices can be fabricated by CSD method for various applications at low cost. However, there are only a few reports on CSD for ferroelectric HZO films and doping effect in HZO films by CSD has not been investigated.

In this work, ferroelectric yttrium-doped hafnium-zirconium oxide (Y-HZO) has been realized by the chemical solution deposition (CSD) and applied to gate insulator of ferroelectric gate thin film transistor (FGT). Oxide semiconductor or conductor, In_2O_3 or In-Sn-O (ITO) was used as a channel, which was fabricated by CSD, too

1.2. Results and discussion

At first, ferroelectric properties of Y-HZO films fabricated by CSD with various annealing temperature and environment was studied in **chapter 3**. Samples annealed at 600–800 °C in a vacuum, N_2 and O_2 environment showed ferroelectricity, which was confirmed by the polarization–electric field (shown in figure 1) and capacitance–voltage measurements. It was found that the

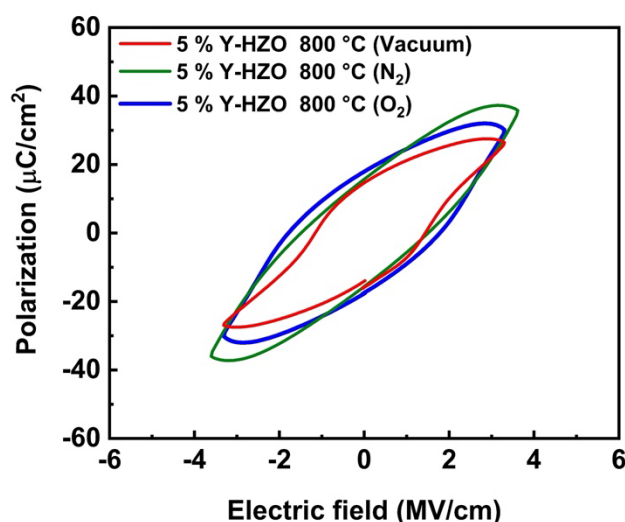


Figure 1: Electrical properties of Y-HZO annealed in various annealing environment

ferroelectric properties were dramatically improved when the samples were annealed in a vacuum at 800 °C and the leakage current was decreased, compared to the Y-HZO films annealed at 800 °C in oxygen and nitrogen.

Next, stability of ferroelectricity in HZO films deposited by sputtering and CSD has been investigated for oxide channel ferroelectric-gate thin film transistor application in **chapter 4**. Since it is known that the ferroelectric orthorhombic phase is metastable in HfO₂-based ferroelectric materials and we need to deposit oxide channel layer on the ferroelectric gate insulator followed by the annealing process, the robustness of the ferroelectricity is important to fabricate FGTs. After confirming the ferroelectricity of both sputtered HZO and CSD yttrium-doped HZO (Y-HZO) films, indium-tin-oxide (ITO) was deposited by sputtering on sputtered HZO or CSD Y-HZO layer to fabricate metal-ferroelectric-semiconductor (MFS) structure. Then, the MFS structures were re-annealed in N₂ environment for 15 min to examine the robustness of ferroelectricity and electrical properties were measured as shown in figure 2 (a) and (b). Interestingly, it was found that the sputtered HZO films became paraelectric which was confirmed by both X-ray diffraction (XRD) pattern and electrical measurements. On the other hand, the CSD Y-HZO films showed ferroelectric nature even after the re-annealing with a negligible monoclinic phase.

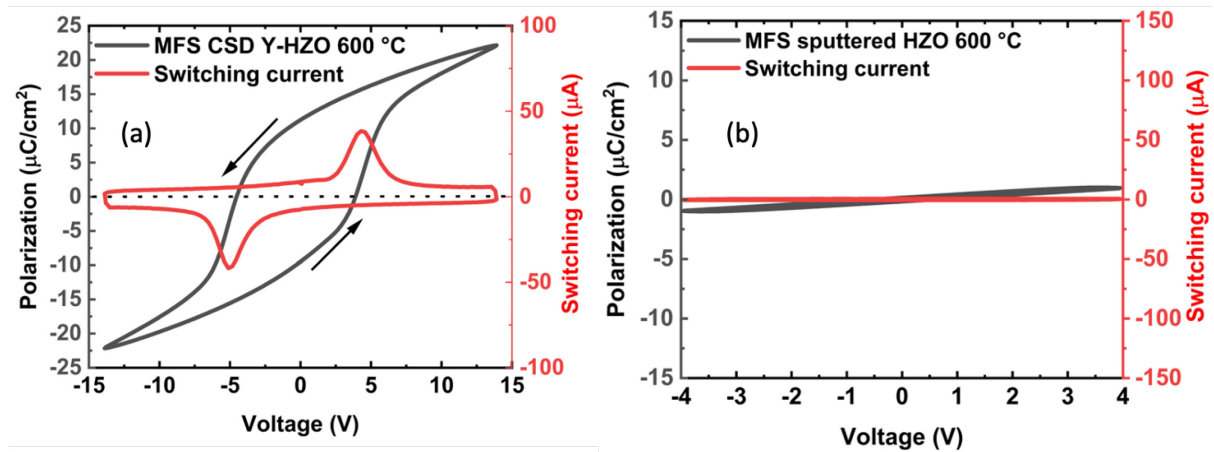


Figure 2: Electrical properties of HZO after re-annealed at 600 °C (a) CSD Y-HZO (b) sputtered HZO.

Next, ferroelectric gate transistor (FGT) with Y-HZO gate insulator and oxide channel with various thickness of In₂O₃ and ITO were fabricated and characterized in **chapter 5**. Figure 3(a) and (b) shows schematic illustration and photograph of FGT, where both Y-HZO and channel layers were fabricated by CSD. First, ferroelectric properties of vacuum and oxygen Y-HZO in the metal-ferroelectric-semiconductor (MFS) structure with 5-22 nm thick In₂O₃ and 6-24 nm thick ITO, have been confirmed by polarization-voltage (P-V) and capacitance-voltage (C-V) characteristics. The C-V curves showed clear butterfly loops showing the depletion of In₂O₃ and ITO layer. Vacuum annealed samples show good ferroelectric properties as compared to oxygen

annealed samples. Secondly, the device performance of FGTs for both vacuum and oxygen annealed samples has been evaluated with various thickness of In_2O_3 and ITO channel layer as shown in figures 3(c) and (d). The fabricated FGTs exhibited typical n-channel transistor operation with a counterclockwise hysteresis loop in their transfer curves due to the ferroelectric nature of the Y-HZO-gate insulator. It was found that FGT shows low sub-threshold voltage swing (SS), high on/off drain current ratio of 10^6 , large on current, and memory window for vacuum annealed sample. In contrast, FGTs with Y-HZO gate insulator annealed in oxygen show degraded device performance due to high leakage current. In this thesis, good electrical properties have been demonstrated for oxide channel FGTs with ferroelectric Y-HZO gate insulator fabricated by CSD with vacuum annealing process, which can be a suitable candidate for future low-cost ferroelectric device and memory applications.

2. Research Purpose

The objective of this study is to develop the chemical solution process for HfO_2 -based ferroelectric films and to apply them to ferroelectric-gate transistors (FGTs). To realize FGTs, oxide semiconductor or conductor, In_2O_3 or In-Sn-O (ITO) was used as a channel and yttrium doped HZO was used as gate insulator material. To best of my knowledge, this is the first report of thin film transistors (TFTs) using solution processed HZO ferroelectric gate insulator with solution processed In_2O_3 or ITO oxide channel.

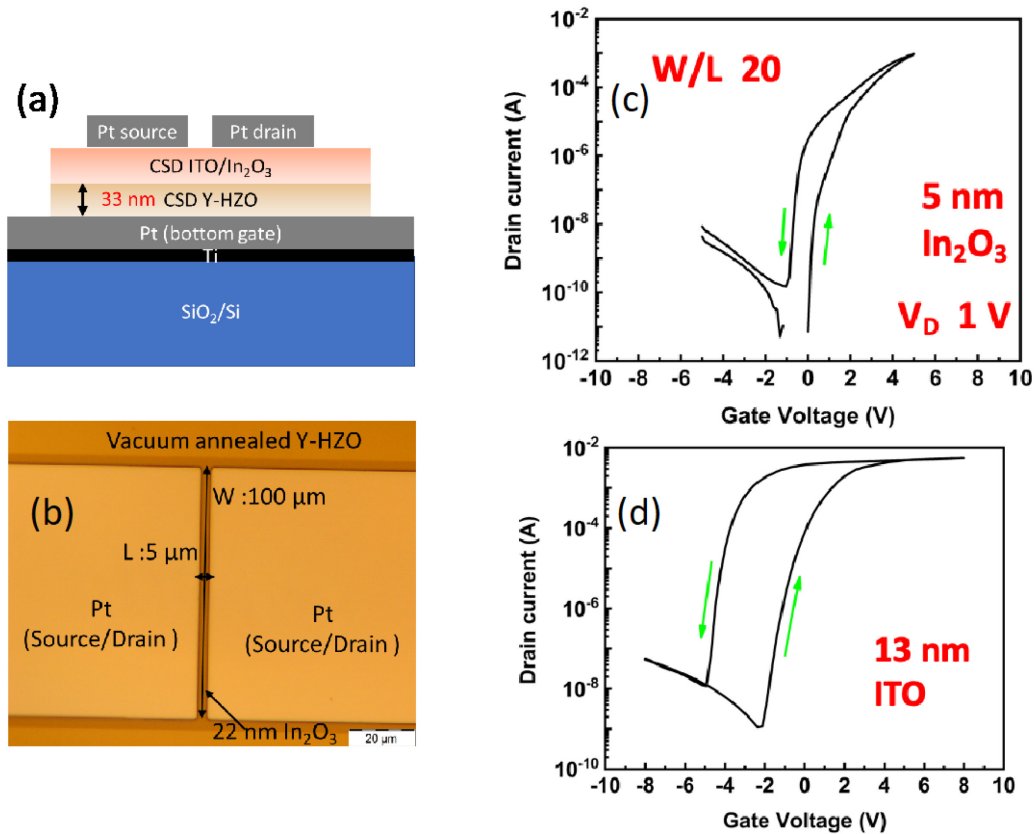


Figure 3: (a) schematic illustration (cross section), (b) photograph of FGT (top view), I_d - V_g characteristics of FGT with (c) 5-nm-thick In_2O_3 channel and (d) 13-nm-thick ITO channel.

Keywords: Ferroelectric Hafnium dioxide, oxide channel, Ferroelectric Gate Transistor, solution process, thin films.

論文審査の結果の要旨

HfO_2 系強誘電体は 2011 年に強誘電性の発現が報告されてから、不揮発性メモリやシリコン金属/酸化物/半導体電界効果型トランジスタ (MOSFET) のゲート絶縁膜としての応用が期待され、研究開発が活性化している。現在まで HfO_2 系強誘電体薄膜は、主として原子層堆積 (ALD) 法やスパッタ法で形成されてきた。これに対し本論文では、低コストで簡便な装置で薄膜形成が可能な溶液プロセスに着目し、 HfO_2 系強誘電体薄膜を溶液プロセスにより形成する技術を確立し、強誘電性を示す準安定相である直方晶の安定化機構を明らかにするとともに、酸化物チャネルを用いた強誘電体ゲートトランジスタへ応用することを目的としている。

本論文では、最初にハフニウムアセチルアセトナート ($\text{Hf}(\text{acac})_4$)、ジルコニウムアセチルアセトナート ($\text{Zr}(\text{acac})_4$) およびイットリウムアセチルアセトナート ($\text{Y}(\text{acac})_3$) をプロピオン酸に溶解して原料溶液を調製し、Pt/TiSiO₂/Si 基板上にスピコートして乾燥後、酸素雰囲気、窒素雰囲気および減圧下で焼成して薄膜を形成して結晶性および電気的特性を評価し、Y を 5%ドープした Hf-Zr-O (Y-HZO) 膜において強誘電性を確認している。特に減圧下で焼成した場合に良好な強誘電性が得られることを初めて見出し、X 線光電子分光 (XPS) 測定から、膜中に酸素欠損を内包することが強誘電性を示す直方晶の安定化に寄与していることを明らかにしている。次に、デバイス応用を念頭に、強誘電相の安定性について、溶液プロセスで形成した Y-HZO 膜とスパッタ法で形成した HZO 膜を比較している。スパッタ法で形成した HZO 膜では初期特性としては良好な強誘電性が得られるものの、In-Sn-O (ITO) 膜をスパッタ法でその上に形成してアニール処理すると、HZO 膜の強誘電性が失われて常誘電性を示すようになり、さらに X 線回折測定から強誘電性を示す直方晶から常誘電性の単斜晶へ遷移することを明らかにしている。これに対し溶液プロセスで形成した Y-HZO 上に ITO を堆積した場合には、ITO 堆積後 600°C でアニール処理を行っても良好な強誘電性が維持されていることを示し、溶液プロセスとスパッタ法で形成した薄膜の強誘電相の安定性に顕著な差があることを見出している。さらにこの相違は膜中に含まれる残留炭素と酸素欠損の影響であると推察している。最後に、ITO および In_2O_3 膜を溶液プロセスにより Y-HZO 膜上に形成して酸化物チャネルの強誘電体ゲート薄膜トランジスタを作製し、トランジスタ動作を確認し、大きなオンオフ比とメモリウインドウをもつ優れた電気的特性を得ることに成功している。

以上本論文は、 HfO_2 系強誘電体薄膜の溶液プロセスにおいて、強誘電性を発現するための要件を学術的に明らかにし、溶液プロセスで作製した Y ドープ HZO 膜の強誘電相の安定性がスパッタ法で形成

した HZO 膜と比較して優れていることを示すとともに、 In_2O_3 および ITO をチャンネルとした強誘電体ゲートトランジスタを作製して良好な電気的特性を得ることに成功したもので、学術上、応用上双方の観点から価値の高いものである。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。