



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00433**

(22) Data de depozit: **21/07/2022**

(41) Data publicării cererii:  
**28/04/2023** BOPI nr. **4/2023**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA MATERIALELOR-INCDFM,  
STR.ATOMIȘTILOR NR.405 A, MĂGURELE,  
IF, RO**

(72) Inventatori:  
• **PALADE CĂTĂLIN, STR. URANUS  
NR. 42E, BL. 6, ET. 1, AP. 4, SAT VÎRTEJU,  
MĂGURELE, IF, RO;**

• **STĂVĂRACHE IONEL,  
STR. FIZICIENILOR, NR.16, BLOC L3, SC.1,  
ET.2, AP.18, MĂGURELE, IF, RO;**  
• **SLAV ADRIAN, STR. VITEJESCU NR. 6,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **LEPĂDATU ANA-MARIA, STR.CÂMPUL  
CU MACI, NR.8A, MĂGURELE, IF, RO;**  
• **STOICA TOMA, STR. SERGENT LĂȚEA  
GHEORGHE, NR.18, SC.B, ET.7, AP.9,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **CIUREA LIDIA MAGDALENA,  
STR. EMIL GÂRLEANU NR. 9, BL. A4, SC.  
3, ET. 1, AP. 70, SECTOR 3, BUCUREȘTI,  
B, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNEI STRUCTURI  
DE MEMORIE NEVOLATILĂ PE BAZĂ DE ZrHfO<sub>2</sub>  
FEROELECTRIC**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei structuri de memorie nevolatilă feroelectrică de tip capacitor, pe bază de ZrHfO<sub>2</sub> nanostructurat, feroelectric. Structura conform invenției se depune prin pulverizare cu magnetron, în atmosferă de Ar de puritate 6N, pe un substrat de (100)Si de tip p având rezistivitate 7...14 Ω cm. Stratul de ZrHfO<sub>2</sub>, cu rol de poartă flotantă, se obține prin co-pulverizarea de Zr și HfO<sub>2</sub> din ținte separate. Structura proaspăt depusă este amorfă, ca urmare aceasta se nanostructurează prin tratament termic rapid, în urma căruia ZrHfO<sub>2</sub> devine nanocristalin cu proprietăți feroelectrice. Pe structura

tratată se depun electrozi de Al prin evaporare termică, în geometrie de tip sandwich, și anume pe suprafața liberă a structurii și pe spatele plachetei de siliciu. Structura de memorie nevolatilă feroelectrică HfO<sub>2</sub>/ZrHfO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/substrat de p-Si, astfel obținută, prezintă o fereastră de memorie de 2,8...3,2 V în caracteristica polarizare-tensiune și un câmp coercitiv de 0,5...0,8 MV/cm pentru o tensiune maximă aplicată de 6...8 V.

Revendicări: 1  
Figuri: 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	a 2022 00433
Data depozit .....	21-07-2022

27

## DESCRIEREA INVENȚIEI:

**PROCEDEU DE OBTINERE A UNEI STRUCTURI DE MEMORIE NEVOLATILĂ  
PE BAZĂ DE ZrHfO<sub>2</sub> FERROELECTRIC**

**Cătălin Palade, Ionel Stăvărache, Adrian Slav, Ana-Maria Lepădatu,  
Toma Stoica, Magdalena Lidia Ciurea**

Invenția se referă la o structură capacitor de memorie nevolatilă (MNV) de tipul HfO<sub>2</sub>/ZrHfO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/p-Si în care stratul de ZrHfO<sub>2</sub> cu rol de poartă flotantă are proprietăți feroelectrice care asigură proprietățile MNV ale structurii capacitor.

Înlocuirea porții flotante formate din nanocristale de Si sau Ge imersate în matrice dielectrică în dispozitive metal – oxid – semiconductor (MOS) cu un strat din aliajul ZrHfO<sub>2</sub> cu proprietăți feroelectrice a reprezentat o etapă importantă de progres în fabricarea dispozitivelor de MNV deoarece parametrii de funcționare și performanță ai structurii sunt puțin influențați de captura parazită a sarcinii electrice care deteriorează proprietățile de memorie, cum este cazul dispozitivelor MNV pe bază de nanocristale. Studiile au ca scop obținerea de noi materiale și structuri cu proprietăți feroelectrice îmbunătățite. În acest scop se investighează corelația dintre proprietățile feroelectrice și structura cristalină, morfologia filmelor, nivelul de dopare și natura dopantului, prezența defectelor, în special a vacanțelor de oxigen și tensiunea internă (stresul) indusă sau existentă în structură. Rolul determinant în obținerea structurilor și filmelor cu proprietăți feroelectrice optime îl joacă tehnologia de fabricare, adică metoda și parametrii de depunere ai filmelor și structurilor, precum și metoda și parametrii de tratament termic.

În ultimii ani, în literatura de specialitate, s-au publicat numeroase articole în care se investighează filme și structuri pe bază de HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, și aliaje ale acestora, datorită proprietăților lor feroelectrice, ca de exemplu: U. Schroeder, M. H. Park, T. Mikolajick and C. S. Hwang, Nat. Rev. Mater. (2022), <https://doi.org/10.1038/s41578-022-00431-2>; H. Chen, L. Tang, H. Luo, X. Yuan, D. Zhang, Mater. Lett. **313**, 131732 (2022); T. Mittmann, M. Michailow, P. D. Lomenzo, J.

Director General INCDFM,  
Dr. Ionuț Marius Enculescu

Gaertner, M. Falkowski, A. Kersch, T. Mikolajick and U. Schroeder, *Nanoscale* **13**, 912 (2021); A. Hsain, Y. Lee, M. Materano, T. Mittmann, A. Payne, T. Mikolajick, U. Schroeder, G. N. Parsons, J. L. Jones, *J. Vac. Sci. Technol. A* **40**, 010803 (2022); Z. Fan, J. Xiao, J. Wang, L. Zhang, J. Deng, Z. Liu, Z. Dong, J. Wang, J. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 232905 (2016); H. Mulaosmanovic, E. T Breyer, S. Dunkel, S. Beyer, T. Mikolajick, S. Slesazeck, *Nanotechnology* **32**, 502002 (2021); J. Bouaziz, P. Rojo Romeo, N. Baboux, B. Vilquin, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 082901 (2021); M. Si, X. Lyu, P. D. Ye, *ACS Appl. Electron. Mater.* **1**, 745 (2019); D. Zhou, Y. Guan, M. M. Vopson, J. Xu, H. Liang, F. Cao, X. Dong, J. Mueller, T. Schenk, U. Schroeder, *Acta Mater.* **99**, 240 (2015).

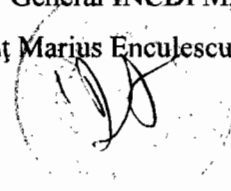
Pentru obținerea filmelor și structurilor de MNV pe bază de  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  și aliaje ale acestora cele mai folosite metode de depunere sunt depunerea de straturi atomice (ALD), aceasta fiind cea mai des utilizată, așa după cum rezultă din articolele publicate în literatură [H. Chen, L. Tang, H. Luo, X. Yuan, D. Zhang, *Mater. Lett.* **313**, 131732 (2022); U. Schroeder, M. H. Park, T. Mikolajick, C. S. Hwang, *Nat. Rev. Mater.* (2022), <https://doi.org/10.1038/s41578-022-00431-2>; A. Hsain, Y. Lee, M. Materano, T. Mittmann, A. Payne, T. Mikolajick, U. Schroeder, G. N. Parsons, J. L. Jones, *J. Vac. Sci. Technol. A* **40**, 010803 (2022); M. Lederer, S. Abdulazhanov, R. Olivo, D. Lehninger, T. Kampfe, K. Seide, L. M. Eng, *MRS Advances* **6**, 525 (2021)] și pulverizarea cu magnetron (PM) [Z. Fan, J. Xiao, J. Wang, L. Zhang, J. Deng, Z. Liu, Z. Dong, J. Wang, J. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 232905 (2016); T. Mittmann, M. Michailow, P. D. Lomenzo, J. Gaertner, M. Falkowski, A. Kersch, T. Mikolajick, U. Schroeder, *Nanoscale* **13**, 912 (2021); T. Szyjka, L. Baumgarten, Terence Mittmann, Yury Matveyev, Christoph Schlueter, T. Mikolajick, U. Schroeder, Martina Mueller, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2**, 3152 (2020)]. Rezultate promițătoare pentru aplicații de dispozitive MNV, s-au obținut pe structuri cu 3 straturi  $\text{HfO}_2/\text{Ge-HfO}_2/\text{HfO}_2$  depuse prin PM [M. Dragoman, A. Dinescu, D. Dragoman, C. Palade, V. S. Teodorescu, M. L. Ciurea, *Nanomaterials* **12**, 279 (2022); C. Palade, A. M. Lepadatu, A. Slav, O. Cojocar, A. Iuga, V. A. Maraloiu, A. Moldovan, M. Dinescu, V. S. Teodorescu, T. Stoica, M. L. Ciurea, *J. Mater. Chem. C* **9**, 12353 (2021); M. Dragoman, A. Dinescu, D. Dragoman, C. Palade, A. Moldovan, M. Dinescu, V. S. Teodorescu, M.

Director General INCDFM,  
Dr. Ionuț Marius Enculescu

L. Ciurea, Nanotechnology **31**, 495207 (2020); C. Palade, A. Slav, A. M. Lepadatu, I. Stavarache, I. Dascalescu, A. V. Maraloiu, C. Negrila, C. Logofatu, T. Stoica, V. S. Teodorescu, M. L. Ciurea, S. Lazanu, Nanotechnology **30**, 445501 (2019); A. M. Lepadatu, C. Palade, A. Slav, A. V. Maraloiu, S. Lazanu, T. Stoica, C. Logofatu, V. S. Teodorescu, M. L. Ciurea, Nanotechnology **28**, 175707 (2017)].

În prezent există relativ puține brevete de invenție publicate în acest domeniu. Cele mai multe din aceste brevete, publicate în special în ultimii ani se referă la realizarea de dispozitive MNV în care se folosesc cel mai des  $\text{HfO}_2$  și  $\text{ZrO}_2$  cu proprietăți feroelectrice sau antiferoelectrice în diverse configurații pentru îmbunătățirea parametrilor de MNV. Astfel, în aplicația de brevet de invenție **US 0122996 A1/2022** se descrie realizarea unei celule de memorie care include o structură de memorie de tip capacitor și un tranzistor cu efect de câmp (FET), acestea având rol de poartă flotantă în celula de memorie și straturi izolatoare (unu sau mai multe) care înglobează contactele sursă-drenă. Celula de memorie se contactează pe un electrod al capacitorului și pe electrodul de poartă al tranzistorului FET. Aplicația de brevet **US 2022/0122999 A1/ 2022** și brevetul **US 10833091 B2/2020** au ca obiectiv realizarea de structuri de tip capacitor, mono- sau multistrat, structuri pe bază de materiale cristaline cu proprietăți feroelectrice sau/și antiferoelectrice, printre care amintim  $\text{HfZrO}_x$ ,  $\text{ZrO}_x$ ,  $\text{HfSiO}_x$ , toate straturile fiind depuse prin metoda ALD. În aplicația de brevet **US 2022/0122999 A1/ 2022** se prezintă o metodă de formare a acestor structuri capacitive polarizabile prin cristalizarea straturilor "precursoare", iar în brevetul **US 10833091 B2/2020**, structura conține atât straturi cu proprietăți feroelectrice cât și straturi antiferoelectrice. Brevetele **US 9053802 B2 /2015** și **US 10600808 B2 /2020** prezintă realizarea unui circuit integrat care conține o celulă de memorie feroelectrică, care la rândul ei conține două straturi de oxid de stocare între care se depune un strat amorf, acestea fiind depuse prin ALD și MOALD (ALD folosind precursori metal-organici). Fiecare din straturile de stocare conține un material feroelectric pe bază de Hf, Zr și HfZr, care este cel puțin parțial în stare feroelectrică. În brevetul **US 10600808 B2 /2020** se prezintă o structură asemănătoare, simplificată față de cea din brevetul **US 9053802 B2 /2015** și mai eficientă (brevetele sunt realizate în același grup, la Dresda). Brevetul **US 11121139**

Director General INCDFM,  
Dr. Ionuț Marius Enculescu



**B2 /2021** conține o metodă de realizare a unui strat dielectric pereche feroelectric/antiferoelectric depus prin ALD pe un electrod (depus pe substrat), care are cel puțin 80% din fața cu orientarea cristalină {111} expusă. Ca materiale fero/antiferoelectrice se folosesc oxizi de Zr și Hf, iar ca electrod se folosește Ir sau Pt, ambele fiind texturate. În alte aplicații de brevet, ca de exemplu US 0189627 A1 /2019, US 0005728 A1 /2021, US 0265367 A1 / 2021 și US 0139937 sunt prezentate celule de memorie care conțin una sau mai multe structuri de memorie, tranzistori cu efect de câmp, sau sunt prezentate chiar circuite integrate, acestea conținând straturi sau structuri componente pe bază de oxizi de Zr și Hf cu proprietăți feroelectrice.

După cunoștința noastră, nu s-au publicat brevete de invenție care să se refere la un procedeu de realizare a unei structuri de memorie nevolatilă pe bază de ZrHfO<sub>2</sub> feroelectric, conform prezentei cereri de brevet.

Structura de MNV pe bază de ZrHfO<sub>2</sub> feroelectric este un capacitor de memorie cu 3 straturi de tipul HfO<sub>2</sub>/ZrHfO<sub>2</sub>/ HfO<sub>2</sub>/p-Si substrat, în care stratul de ZrHfO<sub>2</sub> feroelectric are rol de poartă flotantă. Această structură are avantaje semnificative față de structurile și dispozitivele MNV raportate în literatură sau publicate în brevetele de invenție, după cum urmează:

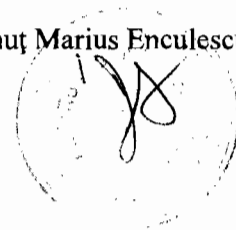
- asigură o fereastră de memorie de 2,8...3,2 V și un câmp electric coercitiv de 0,5...0,8 MV/cm pentru o tensiune maximă aplicată de 6...8 V;

- parametrii de funcționare ai structurii nu sunt influențați de captura parazită a sarcinii electrice care deteriorează proprietățile MNV, cum este cazul dispozitivelor MNV pe bază de nanocristale;

- filmele de HfO<sub>2</sub> și ZrHfO<sub>2</sub> asigură o densitate mică de defecte, evitând efecte parazite care modifică distructiv parametrii de funcționare ai capacitorului de memorie; în prezent HfO<sub>2</sub> este un material standard pentru microelectronică datorită constantei dielectrice foarte mari în raport cu cea a Si și a densității scăzute de defecte pe care o conține;

- procedeul de fabricare a structurii MNV pe bază de ZrHfO<sub>2</sub> feroelectric este unul ieftin: această structură capacitor cu 3 straturi, HfO<sub>2</sub>/ ZrHfO<sub>2</sub>/ HfO<sub>2</sub>/p-Si substrat, se obține prin pulverizare cu magnetron (PM) pe plachetă de Si de tip p cu orientare (100), metodă de depunere

Director General INCDFM,  
Dr. Ionuț Marius Enculescu



care asigură obținerea de filme uniforme la costuri reduse, urmată de tratament termic rapid (RTA) pentru nanostructurarea întregii structuri MNV;

- Structura MNV feroelectrică conform prezentei invenții este o alternativă promițătoare ieftină și integrabilă pe placheta de Si, deoarece  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  și  $\text{ZrHfO}_2$  sunt materiale compatibile cu tehnologia CMOS.

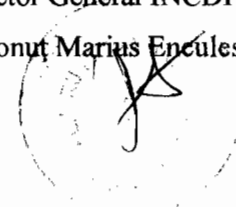
Problema tehnică rezolvată de prezenta invenție constă în fabricarea unei structuri MNV feroelectrice pe bază de  $\text{ZrHfO}_2$ , având fereastra de memorie de 2,8...3,2 V și un câmp electric coercitiv de 0,5...0,8 MV/cm pentru o tensiune maximă aplicată de 6...8 V;

Structura MNV de tip capacitor cu 3 straturi,  $\text{HfO}_2/\text{ZrHfO}_2/\text{HfO}_2/\text{p-Si}$  substrat, conform invenției este fabricată folosind materiale relativ ieftine, procese tehnologice simple și costuri reduse, acestea fiind: depunerea succesivă a filmelor amorfe de  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrHfO}_2$  și apoi din nou  $\text{HfO}_2$  prin PM pe substrat de Si de tip p cu orientare (100), urmată de tratamentul RTA pentru nanostructurare, adică nanocristalizarea filmelor componente ale structurii.

Figura 1, atașată, reprezintă caracteristica polarizare electrică – tensiune, P-V, care prezintă histerezis, măsurată la temperatura camerei, la frecvența de 20 Hz, aplicând o tensiune în intervalul (-8...+8 V.

În continuare prezentăm un exemplu de realizare a invenției. Structura a fost fabricată pe substrat de (100) Si de tip p, cu rezistivitate 7...14  $\Omega\text{cm}$ . Plachetele de Si se curăță în camera albă utilizând rețeta standard RCA și anume spălare în soluție Piranha (soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și  $\text{H}_2\text{O}_2$  în proporție 3:1) la 65 °C, urmată de clătire în apă deionizată și ultrasonare în trei cicluri a 15 min fiecare. Anterior procesului de depunere, suportii de Si au fost degazați timp de 5 min la 200 °C în vid, în camera de încărcare „load lock” a echipamentului PM, iar transferul în camera de depunere a fost efectuat după ce vidul a atins valoarea de  $1...2 \times 10^{-7}$  Torr. În timpul depunerii, platanul pe care se așază suportii/plachetele de Si este rotit cu 10 rpm pentru obținerea de filme cu compoziție și grosime uniforme. Structurile se fabrică folosind metoda PM, în care țintele de  $\text{HfO}_2$  și Zr sunt separate, iar pe aceste ținte se aplică puterile  $P_{\text{HfO}_2} = 40$  W RF și respectiv  $P_{\text{Zr}} = 20$  W DC.

Director General INCDFM,  
Dr. Ionuț Marius Enculescu



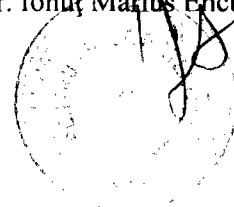
Depunerea prin PM a structurii se realizează în atmosferă de Ar 6N (puritate), la o presiune de lucru de 4 mTorr.

Stratul intermediar de  $ZrHfO_2$  co-depus (din ținte separate de Zr și respectiv de  $HfO_2$ ) are compoziția Zr: $HfO_2$  de 50:50, determinată din ratele de depunere. Grosimile straturilor componente sunt următoarele: ambele straturi de  $HfO_2$  de la baza structurii și respectiv de la suprafața liberă a structurii au grosimea de 4...6 nm, iar stratul intermediar de  $ZrHfO_2$  are grosimea de 16...23 nm. Structura proaspăt depusă este amorfă și ca urmare aceasta se nanostructurează în echipamentul RTA unde se tratează la 620...670 °C, timp de 3...4 min pentru cristalizarea  $ZrHfO_2$  în fază ortorombică, dar și parțial a  $HfO_2$  în fază ortorombică în straturile adiacente stratului de  $ZrHfO_2$  și/sau în fază monoclinică, aproape de suprafața liberă a structurii. Subliniem că faza ortorombică a acestor oxizi este faza responsabilă pentru proprietățile feroelectrice ale structurii.

Pentru măsurarea proprietăților de memorie ale structurii MNV de tip capacitor cu 3 straturi,  $HfO_2/ZrHfO_2/HfO_2/p$ -Si substrat s-au depus electrozi de Al în geometrie sandvici, prin evaporare termică în vid ( $1,9 \times 10^{-5}$  Torr), având aria de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ .

Structura MNV conform invenției are proprietăți de memorie nevolatilă și anume curba de dependență a polarizării electrice în funcție de tensiunea aplicată, P-V, măsurată la temperatura camerei prezintă histerezis având fereastra de memorie de 2,8...3,2 V și un câmp coercitiv de 0,5...0,8 MV/cm pentru o tensiune maximă aplicată de 6...8 V, așa după cum se arată în Figura 1.

Director General INCDFM,  
Dr. Ionuț Marius Enculescu

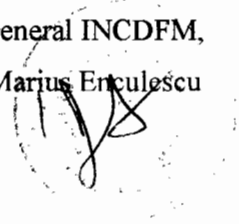


## REVENDICARE

1. Procedeu de obținere a unei structuri capacitor de memorie nevolatilă (MNV) feroelectrică pe bază de  $ZrHfO_2$  feroelectric, depus prin pulverizare cu magnetron pe substrat de Si de tip p cu orientarea (100) și rezistivitate de 7...14  $\Omega$ cm, structura proaspăt depusă este amorfă, și ca urmare această structură se nanostructurează prin tratament termic rapid, în urma căruia  $ZrHfO_2$  devine nanocristalin și are proprietăți feroelectrice, apoi pe structura tratată se depun electrozi de Al cu dimensiuni de 1 x 1 mm, în geometrie sandvici și anume pe suprafața liberă a structurii și pe spatele plăchetei de Si,

**caracterizat prin aceea că** structura MNV este un capacitor cu 3 straturi de tipul,  $HfO_2/ZrHfO_2/HfO_2/p$ -Si substrat, în care stratul de  $ZrHfO_2$  feroelectric cu rol de poartă flotantă, se obține prin tratamentul termic rapid al structurii la 620...670 °C, timp de 3...4 min, are compoziția de Zr:HfO<sub>2</sub> de 50:50, iar grosimile celor 3 straturi componente ale structurii fiind de 4...6 nm pentru fiecare din cele 2 straturi de HfO<sub>2</sub> de la baza structurii și de la suprafața liberă a structurii și de 16...23 nm pentru stratul intermediar de  $ZrHfO_2$  feroelectric, astfel încât structura de memorie nevolatilă feroelectrică realizată conform procedului de obținere are o caracteristică polarizare electrică - tensiune măsurată la o frecvență de 20 Hz, P-V, care prezintă histerezis având fereastra de memorie de 2,8...3,2 V și câmpul coercitiv de 0,5...0,8 MV/cm la tensiune aplicată maximă de 6...8 V.

Director General INCDFM,  
Dr. Ionuț Marius Enculescu





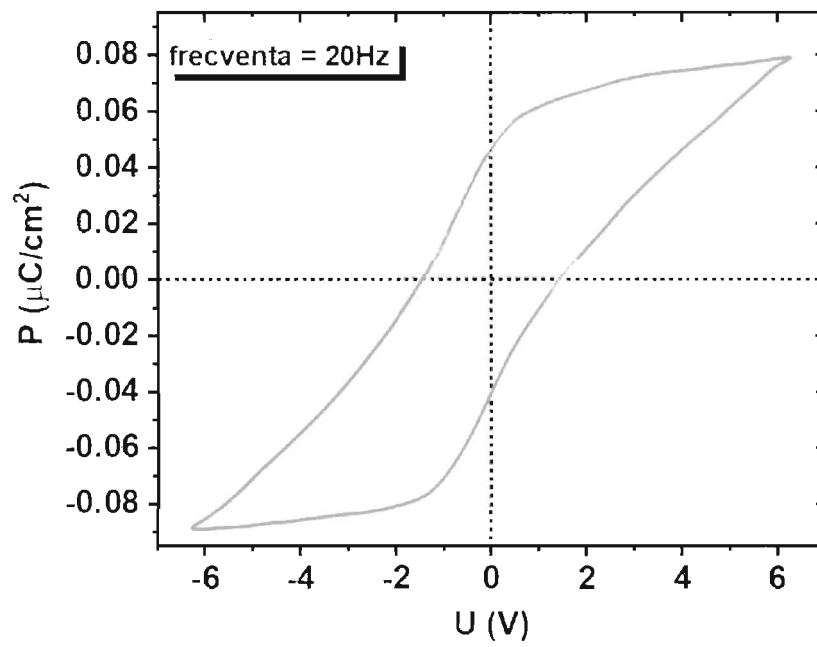


Figura 1.

Director General INCDFM,  
Dr. Ionuț Marius Enculescu

