

ペロブスカイト構造 SrHfO₃ 膜の Si 基板上合成 Synthesis of SrHfO₃ Perovskite Thin Films on Si Substrates

産業技術総合研究所、連携研究体 グリーン・ナノエレクトロニクスセンター

○右田 真司、森田 行則、昌原 明植、太田 裕之

GNC, AIST, °S. Migita, Y. Morita, M. Masahara, and H. Ota

E-mail: s-migita@aist.go.jp

【はじめに】ゲート絶縁膜に強誘電性といった機能を付加することは MOSFET の新しい応用分野を開拓する上で有効な手段である。最近 HfO₂ 結晶膜の準安定な斜方晶結晶において強誘電性が現れるという報告もなされており [1]、HfO₂ 系材料に注目が集まっている。Pb(Zr, Ti)O₃ や SrTiO₃ の結晶構造としても知られているペロブスカイト型結晶には、強誘電体や高誘電体が多数存在する。実際にハフニウムを用いた SrHfO₃ というペロブスカイト型結晶も存在し光学バンドギャップとして 6 eV [2]、比誘電率として 35 [3] が報告されている。MBE やスパッタ、ALD を用いた SrHfO₃ 成膜も検討されている。物性探索を行う上で膜の結晶品質は重要であり、MOS 応用を考えると Si 基板上での極薄膜の結晶生成挙動が重要になる。我々はスパッタで堆積した非晶質 SrHfO₃ 膜の結晶化を試み、Si 界面でのシリケート形成の抑制が重要であることを見出したので報告する。

【実験方法】複数の RF スパッタ源を有するスパッタ装置で、SrO₂ と HfO₂ のターゲットを使用して成膜を行った。RF パワーはいずれも 50 W に設定した。HfO₂ のスパッタレートがおよそ 3 倍大きいので、HfO₂ のシャッターを断続的に開閉して化学組成を調整した。化学組成は XPS を用いて確認した。SrHfO₃ 膜の堆積速度は 0.3 nm/min である。Si 基板はフッ酸洗浄で酸化膜を除去したものと、プラズマ CVD で 3 nm 厚さの SiN 膜を形成したものを使用した。SrHfO₃ 膜を堆積後に RTA 装置で N₂ 中、1000°C 1 min の熱処理を行った。膜の構造は断面 TEM で観察した。膜中の元素分布は SIMS 分析で調べた。結晶構造は面内 X 線回折法で解析した。

【結果と考察】断面 TEM 構造を Fig. 1 に示す。いずれも上層の膜は結晶化しているが、界面層の増加が発生している。SIMS 分析では、熱処理によって Sr が Si 基板中へと拡散していることが分かった (Fig. 2)。これは 600°C で容易に合成される Sr-silicate の生成を示唆している [3]。IP-XRD の観察結果を Fig. 3 に示す。SiN 膜が無い場合には立方晶のホタル石型結晶構造が生成し、一方で SiN 膜を挿入した場合には立方晶のペロブスカイト型結晶が生成している。この違いは Sr の化学組成比と関係していると考えられる。すなわち Sr が容易に拡散してしまうと SrHfO₃ 膜の化学組成が Hf-rich に変化し、Hf が主体となることで HfO₂ が取りやすい結晶系が生成している。一方で SiN 層を挿入した場合には Sr の拡散が抑制されることで化学組成の変化が抑えられ、ペロブスカイト結晶が生成した。結晶化温度よりも低い温度で起きる界面反応を制御することが鍵である。

【まとめ】SrHfO₃ ペロブスカイト結晶の結晶化温度は 600°C よりも高く、一方で Sr-silicate は 600°C で容易に生成する。Si 基板界面に適切なバリア層を設けて、

高温まで化学組成を安定に維持することが重要である。

謝辞: 本研究は、総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通して助成された。

参考文献

- [1] T. S. Boescke *et al.*, Appl. Phys. Lett. **99**, 102903 (2011). [2] M. Sousa *et al.*, J. Appl. Phys. **102**, 104103 (2007). [3] G. Lupina *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93**, 252907, (2008). [4] K. Motojima *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol. **10**, 639 (1973).

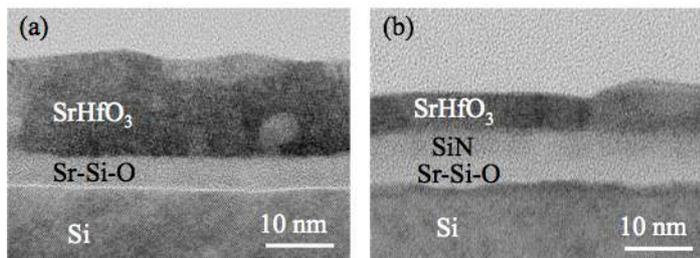


Fig. 1. TEM images of SrHfO₃ films deposited on (a) Si and (b) SiN (3 nm)/Si, and annealed at 1000°C for 1 min in N₂.

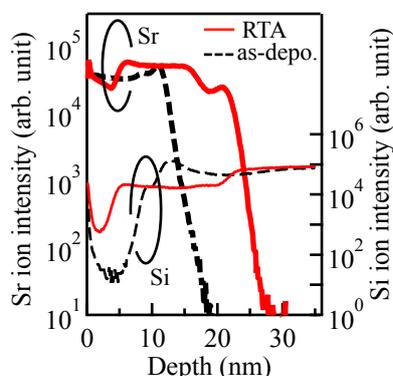


Fig. 2. Depth profile of Sr and Si in SrHfO₃ films deposited on Si, as-deposited and annealed samples.

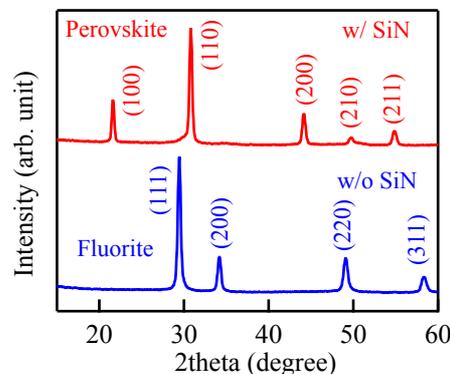


Fig. 3. IP-XRD patterns of SrHfO₃ films deposited on Si (bottom) and on SiN(3 nm)/Si (top).