17p-B5-2

準安定正方晶 ZrO₂構造の安定化機構の解明

Stabilization Mechanisms of Meta-Stable Tetragonal ZrO₂ Crystalline Phase 名大院工 ^O加藤 公彦, 斉藤 貴俊, 坂下 満男, 田岡 紀之, 中塚 理, 財満 鎭明 Grad. School Eng., Nagoya Univ. K. Kato, T. Saito, M. Sakashita, N. Taoka, O. Nakatsuka, S. Zaima E-mail: kkato@alice.xtal.nagoya-u.ac.jp

【はじめに】結晶構造の制御された正方晶(t-)ZrO₂や立法晶 HfO₂は、それぞれ比誘電率が44 および50と非常に高く、higher-k材料として有望である。Zr-OおよびHf-O系の相図によると、 これらの結晶構造は1000°C以上の高温領域において安定な構造である。それにも関わらず、試料 の薄膜化や第三元素の添加[1,2]、キャップ層形成後の熱処理による higher-k 膜の応力制御[3]によ り、これらの結晶構造が200°C~800°Cの広い温度領域において形成可能と報告されている。Ge などの高移動度材料を用いたデバイスでは、400°C以下の低温プロセスが必要と考えられるが、 低温における酸化物の準安定構造形成の物理的な機構は明らかとなっていない。本研究では、 t-ZrO₂構造の面間隔に着目し、準安定 t-ZrO₂構造の安定化機構の解明を行った。

【実験手順】希フッ酸により p-Si(001)基板表面の自然酸化膜を除去した後、原子層堆積(ALD) またはスパッタリングにより Zr 酸化膜を形成した。ALD においては、テトラキスエチルメチル アミノジルコニウム(TEMAZ)および H₂O を、有機金属原料および酸化剤としてそれぞれ用い た。基板温度は 200°C であり、膜厚は 8~130 nm であった。スパッタリングにおいては、金属 Zr および酸化物 Zr をスパッタリングターゲットとして用い、Ar および O₂混合雰囲気において成膜 を行った。基板温度は 200°C もしくは 250°C であり、膜厚は 5~24 nm であった。

【結果および考察】試料のX線回折プロファイルにおけるt-ZrO₂101および単斜晶(m-)ZrO₂111 面反射ピーク強度の評価より、Zr酸化膜の結晶構造は、膜形成手法および膜厚に依存して大きく 変化することがわかった(Fig.1)。ALD法においては、広い膜厚範囲において、ほとんどt-ZrO₂ のみが形成される。膜の比誘電率は35と高い値を得た。一方、スパッタリング法においては、膜 厚の増加に伴いm-ZrO₂に対するt-ZrO₂割合が減少する。t-ZrO₂の表面エネルギーはm-ZrO₂に比 べて小さく[4]、薄膜領域においてt-ZrO₂割合が減少する。t-ZrO₂の表面エネルギーはm-ZrO₂に比 べて小さく[4]、薄膜領域においてt-ZrO₂割合が増大する。次に、厚膜のZr酸化膜におけるt-ZrO₂安定化機構 の解明に向けて、格子面間隔とt-ZrO₂割合の相関を調べた(Fig.2)。t-ZrO₂の割合は、t-ZrO₂101 面間隔の減少と共に単調に増加する。この関係性に、膜形成手法依存性や元素添加の影響は特に 見られない。このとき、単位胞の体積の減少に伴うt-ZrO₂バルクエネルギーの減少が理論計算よ り報告されており[5]、これによりt-ZrO₂の安定化が説明可能である。以上より、単位胞体積が小 さく、原子密度の高いt-ZrO₂の形成が、準安定t-ZrO₂構造の安定化において重要な指針となるこ とが、実験的に明らかとなった。

[2] D. Tsoutsou *et al.*, J. Appl. Phys. **106** (2009) 024107., [3] S. Migita *et al.*, ECS Trans. **19** (2009) 563., [4] R. C. Garvle, J. Phys. Chem. **82** (1978) 218., [5] M. W. Finnis *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 5149.



Fig. 1 Film thickness dependence of intensity ratio of t-ZrO₂ to m-ZrO₂ diffraction peaks.



Fig. 2 Relationship between intensity ratio of t- ZrO_2 to m- ZrO_2 diffraction peaks and lattice spacing of t- ZrO_2 .