28a-G2-8

## H<sub>2</sub>0 分圧による Pr 価数および Pr 酸化膜の結晶構造制御

Control of Pr valence States and Crystalline Structures of Pr-oxides by H<sub>2</sub>O Partial Pressure

<sup>1</sup>名大院工,<sup>2</sup>学振特别研究員 <sup>0</sup>加藤 公彦<sup>1,2</sup>,坂下 満男<sup>1</sup>,竹内 和歌奈<sup>1</sup>,田岡 紀之<sup>1</sup>,中塚 理<sup>1</sup>,財満 鎭明<sup>1</sup> <sup>1</sup>Graduate School of Eng., Nagoya Univ., <sup>2</sup>JSPS Research Fellow

<sup>O</sup>K. Kato<sup>1,2</sup>, M. Sakashita<sup>1</sup>, W. Takeuchi<sup>1</sup>, N. Taoka<sup>1</sup>, O. Nakatsuka<sup>1</sup>, and S. Zaima<sup>1</sup> E-mail: sakasita@alice.xtal.nagoya-u.ac.jp

【はじめに】プラセオジム (Pr) 酸化膜は、f-軌道電子の寄与により低リーク電流が期待され、次 世代の高誘電率 (high-k) 絶縁膜材料として着目されている。また、六方晶の結晶構造および 3 価の Pr (Pr<sup>3+</sup>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 形成により、比誘電率が 30 を上回る高誘電率が期待される。一方、Pr 酸化 物においては、Pr は 4 価が熱力学的に安定であることが理論計算により予測されており[1]、また、 立方晶の Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c-Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の形成も報告されている。そのため、高誘電率六方晶 Pr 酸化膜 (h-Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の実現には、Pr の価数および Pr 酸化膜の結晶構造制御が重要である。本研究では、Pr 酸化膜形成 時の酸化剤 (H<sub>2</sub>O) 分圧が Pr 価数および結晶構造に与える影響を詳細に調べた。

【実験方法】n-Si(001)基板に酸洗浄および希フッ酸処理を施した後、1000°CのDry酸化により膜厚 6 nmのSiO<sub>2</sub> 膜を形成した。続いて、有機金属化学気相堆積法により、基板温度 300°C において膜厚 3~32 nmのPr酸化膜を堆積した。Pr酸化膜堆積時のH<sub>2</sub>O分圧は 3、20 および 240 Pa であった。各試料の化学結合状態を、SPring-8/BL46XUの硬X線光電子分光(HAXPES)法を用いて評価した。結晶構造は断面TEM像および in-plane  $2\theta$  XRD 測定により評価した。また、一部の試料には Al ゲート電極を真空蒸着法により形成し、*C-V* 特性より誘電率を評価した。

【結果および考察】Pr 酸化膜/Si 構造における Pr3d<sub>5/2</sub> 光電子スペクトル(Fig. 1)において、Pr 酸化物ピーク結合エネルギーが H<sub>2</sub>O 分圧の減少により高エネルギー側にシフトすることから、Pr 酸化膜中における Pr<sup>3+</sup>割合の増大が示唆される。試料の断面 TEM 像から、H<sub>2</sub>O 分圧 240 Pa において作製した Pr 酸化膜内には、アモルファス領域および粒径 10 nm 程度の多結晶の存在が見出される(Fig. 2(a))。XRD 評価より、この多結晶は h-Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同定された。この結果は、XPS の結果と矛盾するが、観察されたアモルファス領域に、主に PrO<sub>2</sub>が形成さていると考えると説明可能である。対照的に、H<sub>2</sub>O 分圧 3 Pa の試料においては、結晶粒径 3 nm 以下の微結晶およびアモルファス領域が観測された(Fig.2(b))。XRD 測定の結果から、この微結晶は c-Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> もしくは h-Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と考えられ、この結果は XPS の結果とも一致する。また、これらの試料における Pr 酸化膜の誘電率は、H<sub>2</sub>O 分圧の減少に伴い増加していることが分かる(Fig.3)。以上の結果より、Pr 酸化膜形成時の H<sub>2</sub>O 分圧の制御により、Pr 価数を制御可能であり、結果として、誘電率を増大できることが明らかとなった。一方で、Pr 酸化膜中には、アモルファス構造が存在しており、更に、誘電率を向上させるためには、Pr 酸化膜中の結晶構造制御が重要と考えられる。

[1] L. Petit et al., "Rare Earth Oxide Thin Films, Chapter: Electronic Structure of Rare Earth Oxides" Springer, (2005).

(b) 3 Pa



Fig. 1  $Pr3d_{5/2}$  photoelectron core spectra of Pr-oxide/Si samples formed with various H<sub>2</sub>O partial pressures.





Fig. 2 Cross sectional TEM images of Pr-oxide/SiO<sub>2</sub>/Si samples formed with  $H_2O$  partial pressure of (a) 240 Pa and (b) 3 Pa.



Fig. 3 Permittivity of Pr-oxide layer in Pr-oxide  $SiO_2/Si$  samples as a function of  $H_2O$  partial pressure.