放射光 XRD による強誘電 Hf(Y)O 薄膜結晶構造の温度依存性解析

Analysis of temperature-dependent structure change of ferroelectric Hf(Y)O thin films

by synchrotron radiation X-ray diffraction

⁰高石 理一郎、井野 恒洋、藤井 章輔

株式会社東芝 研究開発センター LSI 基盤技術ラボラトリー

Riichiro Takaishi, Tsunehiro Ino, and Shosuke Fujii

Advanced LSI Technology Laboratory, Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation E-mail: riichiro.takaishi@toshiba.co.jp

【背景】 HfO2は CMOS プロセスと親和性の良い高誘電率材料であることから広く研究がなされ てきた。 近年、 HfO。薄膜に Y などの元素添加によって強誘電性が発現することが報告されている [1]。これまで我々は赤外分光法と第一原理計算を用いることで、強誘電性の発現に斜方晶 Pbc21 相の存在が主要な役割を果たすという知見を得たものの[2]、その発現メカニズムについては未だ 明確になっていない。今回、Y 添加 HfO2(Hf(Y)O)薄膜の斜方晶相発現について調査するため、 高温下での結晶構造変化をX線回折法(XRD)によって追跡した。

【実験】 試料は Si 基板上に TiN / Hf(Y)O / TiN 積層膜をスパッタ法で作製した。上部 TiN 堆積後 に 1000 ℃ の結晶化アニールを行い、さらに高温 XRD 測定下での TiN 変質を予防するために a-Si を堆積した。結晶構造の評価は、高輝度放射光施設 SPring-8 BL16XU ビームラインに設置された 多軸回折計にて実施した。入射 X 線のエネルギーを 16.5 keV (λ = 0.75088 Å)とし、回折計ステー ジ上に設置した加熱装置内に試料を配置し、窒素フロー条件下で高温保持しながら In-Plane XRD 測定を行った。

【結果と考察】 Fig. 1 に室温から 800℃ までの XRD パターン変化を示す。室温では斜方晶が主 要な相であり、単斜晶相はほぼ存在しないと考えられる。また、16.5°付近に現れるはずの(020) ピークが消失しており、比較的強い配向を示している。高温下でも単斜晶は見られない一方、11.8° 付近の(110)ピークや、25.3 付近の(221)ピークなど斜方晶起因のピークが 400℃ と 600℃ の間で消 失し、正方晶へ相転移することが明らかになった。また、800℃から室温に戻した際の回折パタ ーンは a-Si の結晶化を除いて昇温前に一致していた。こうした回折パターンの変化を詳細に解析 するため、回折角をフィッティングにより算出し、各温度での Hf(Y)O 及び TiN の格子定数を抽 出した。800℃の格子定数値に対する各温度での変化率を Fig. 2 に示す。Hf(Y)O の a, c 軸長は TiN の格子定数変化とほぼ同じ比率で変化することが明らかになった。一方、b軸長は600℃から400℃ に下がる段階で増大しており、キュリー点に対応する格子定数変化を伴った相転移と考えられる。 以上の結果から、Hf(Y)O 薄膜の a, c 軸長が TiN との相互作用によって固定化される一方、熱膨張 による格子体積の変化分をb軸長が吸収することで、斜方晶相が発現することが示唆された。

【まとめ】Hf(Y)O 斜方晶相の発現メカニズム調査を目的として高温下での結晶構造解析を行った。 斜方晶相の発現には高温下において TiN との相互作用によって面内方向の軸長変化を制限するこ と、及び熱膨張に伴う格子体積変化を面直方向に制御することが重要であると考えられる。



【参考文献】[1] J. Muller et al., J. Appl. Phys. 110, 114113 (2011). [2] 井野恒洋 他、第76回応用物理学会秋季学術講演会 13a-4C-11.



1.000

800°C 1.001

Fig. 1 XRD patterns of Hf(Y)O film depending on temperature.

