

ラマン分光測定及び XRD による強誘電性 Y ドープ HfO₂ の構造解析

Structural analysis of ferroelectric Y-doped HfO₂ by Raman and XRD methods

齋藤 一孝¹、柴山 茂久^{1,2}、矢嶋 越彬¹、西村 知紀¹、右田 真司³、鳥海 明¹

(1.東大院工、2.学振特別研究員(PD)、3.産総研)

[○]Kazutaka Izukashi¹, Shigehisa Shibayama^{1,2}, Takeaki Yajima¹, Tomonori Nishimura¹, Shinji Migita³ and Akira Toriumi¹ (1. The Univ. of Tokyo, 2. JSPS research fellow PD, 3. AIST)

E-mail: izukashi@adam.t.u-tokyo.ac.jp

[研究背景] 高誘電率絶縁膜として Si-CMOS デバイスで既に実用化されている HfO₂ において、近年強誘電性が発見された^[1]。中心非対称性の観点から、強誘電性をもたらす相は直方晶であると考えられており^[1]、X 線回折 (XRD) などによる解析が進められている。しかし強誘電性が発現する機構については未だ不明な点が多い。本研究では強誘電性 HfO₂ の構造を明らかにするため、局所的な結合状態に着目して、ラマン分光測定評価を行った。その結果、HfO₂ 膜中における強誘電相は、不均一な状態で存在していることが分かったので報告する。

[実験方法] HfO₂ 膜の微弱なラマンスペクトルを得るために、Si 基板上に作成された厚さ 200 nm の SiO₂ の membrane 構造上に、スパッタリング法によって 5%Y 添加の HfO₂ を 300 nm 堆積した。その後、N₂ 雰囲気において 600 °C、30 s の熱処理条件で結晶化させた。本試料に対して XRD およびラマン分光測定評価を行った。HfO₂ は 510nm 付近を中心として 370nm から 700nm の範囲にわたる可視光域における蛍光を発することがわかったため、ラマン分光測定評価では、波長 325 nm の He-Cd レーザーを用いた。

[結果および議論] Y の添加によって単斜晶相への結晶化が抑制され、立方晶、正方晶、および直方晶といった高対称相への結晶化が進んでいることがわかる (Fig. 1)。Fig. 2 は同試料に対するラマン分光スペクトルである。Undoped HfO₂ のラマンスペクトルは、リファレンスの単斜晶相スペクトルに非常によく一致することが分かった。一方、Y をドープした HfO₂ 膜のラマンスペクトルは、497 cm⁻¹ のピークを除いて、undoped HfO₂ のラマンスペクトルとよく一致した。ここで 497 cm⁻¹ の振動モードは第一原理計算から、Hf と、その再近接位置にある、配位数が 3 の酸素との結合であると報告されている^[2]。従って HfO₂ 膜中への Y の添加は、この振動モードのみに影響を与えていると考えられる。以上の結果から、強誘電体 HfO₂ 膜のこの振動モードを変化させることでユニットセル単位での単斜晶の結合状態を維持しつつ、全体としての周期的な結晶構造は持たないある種の非晶質の状態として全体に広く分布しており、ラマン分光測定ではこの単斜晶性の結合を強く検出しているのだと思われる。一方では部分的に高対称相が秩序的に結晶化をしており、XRD ではこの結晶化した高対称相部分だけを感知しているのだと考えられる。このことから膜全体が均一に強誘電性の相に結晶化しているわけではなく、不均一な混合相として存在していると考えられる。

XRD およびラマン分光測定の結果から HfO₂ における強誘電相は均一とはいえない状態であることが分かった。応用を考える際には強誘電性薄膜の均一性は極めて重要な要素であるが、ラマン分光測定を用いることで XRD では検知できなかった不均一な相の存在が明らかになり、評価として非常に有用であると考えられる。

本研究は JST-CREST の支援を受けて行われた。

[1] J. Müller *et al.*, *J. Appl. Phys.* **110**, 114113 (2011). [2] R. Wu *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 125304 (2012).

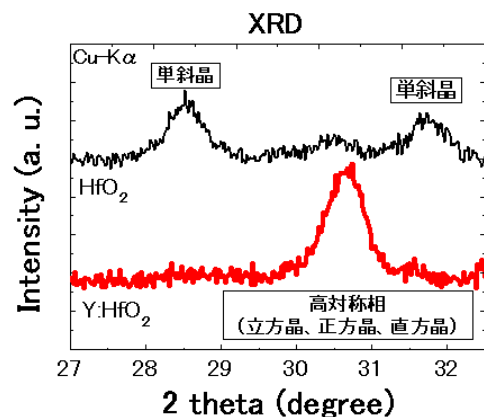


Fig. 1 XRD patterns of undoped HfO₂ and Y-doped HfO₂ films.

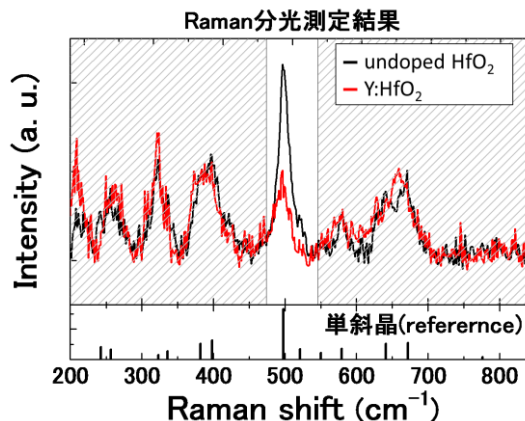


Fig. 2 Raman spectra of undoped HfO₂ and Y-doped HfO₂ films. Raman peak intensity and peak position for monoclinic HfO₂ are shown as a reference.