溶液塗布熱分解法による$Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$薄膜の作製

Characteristics of the $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ Thin Films Grown by a Chemical Solution Deposition Method

大阪工業大学　ナノ材料マイクロデバイス研究センター
○(M2)井上泰一，大田宗司，中村領太，広藤裕一，小山政俊，小池一歩，矢野満明

Nanomaterials Microdevices Research Center, Osaka Institute of Technology
T. Inoue, H. Ota, R. Nakamura, Y. Hirofuji, M. Koyama, K. Koike, M. Yano
E-mail: m1m18304@st.oit.ac.jp

はじめに

HfO_2は高い誘電率(25～40)，高い光透過率(5.6 eV)，高い耐熱性（融点 2,760℃），高い硬度（ビッカース硬度 9.9 GPa）といった特性から，レーザ用光学部品の高耐力コーティング，ジェットエンジンブレードの耐熱コーティング，半導体デバイスの high-k 絶縁膜等に幅広く研究・応用されてきた．最近，orthorhombic 構造のHfO_2薄膜は強誘電体であることが見いだされ，FRAM の強誘電体薄膜へ応用する研究が精力的に行われている．

本稿では，低コスト非真空プロセス成膜法の代表であり，混晶の組成制御性と大面積成膜への拡張性に優れた溶液塗布熱分解法（ゾル・ゲル法）を用いて，$Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$（HZO）薄膜を作製した結果を報告する．

実験と結果

前駆体溶液には，$HfCl_4$と$ZrCl_4$を等モル比で混合した溶液を用いた．両試薬とも，大気中の水蒸気と反応するので窒素を充填したグローブボックス中でエタノール中に溶かし込み，所定量の硝酸と純水を混入して 50℃に保ちながら 3 時間ほど攪拌して，前駆体溶液とした．基板には酸素プラズマ処理で表面を親水化したｃ面サファイアあるいは(100)Si を用いた．

図 1 に，700℃で本焼成した(100)Si 基板上 HZO 膜（厚さ 20 nm）の高分解能 SEM による断面写真と AFM による表面像を示す．いずれの測定でも目立った構造や析出物・剥離やクラックは観察されず，RMS 粗さが 0.3 nm 前後で均一な表面を有する HZO 膜が得られた．

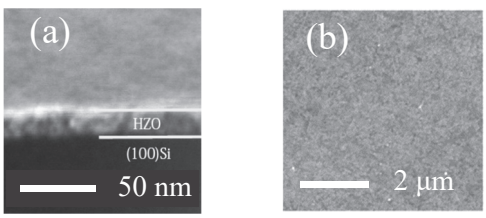

図 1　Si 基板上 HZO の断面 SEM 像（a），表面 AFM 像（b）

SEM-EDX で測定した Hf と Zr の面内分布は均一で，組成の偏りは観察されなかった．XPS で測定した Hf と Zr の表面組成比はほぼ 1：1 で，前駆体溶液の仕込みモル比と等しかった．

サファイア基板上に成膜した HZO 膜の光透過率を，100%$HfCl_4$ 溶液から作製した HfO_2 膜，100%$ZrCl_4$溶液から作製したZrO_2膜と比較したところ，透過率が減少する波長は ZrO_2＞HZO＞HfO_2 の順に長くなっており，HZO 膜のバンドギャップエネルギが ZrO_2（E_g=5.3 eV）と HfO_2（E_g=5.6 eV）の中間に位置することを示していた．また，可視光波長全域で高い透過率を保持しており，バンドギャップ中に準位を形成する高濃度の欠陥や不純物が含まれていないことがわかった．

図 2 に，窒素中または大気中で本焼成を 20 分間施した，Si 基板上 HZO 膜（厚さ 20 nm）の GI-XRD 測定結果を示す．本焼成前は両 HZO 膜ともアモルファス状態であったが，本焼成後は結晶化して回折ピークが観察されるようになった．ただし，窒素中で本焼成した場合（a）には orthorhombic 構造の回折ピークが明瞭に観察されたが，大気中で本焼成した場合（b）は monoclinic 構造の回折ピークが支配的であった．サファイア基板上の HZO 膜についても同様な結果が得られており，準安定構造の orthorhombic 構造の形成が酸素欠陥で促進されることを示唆している．

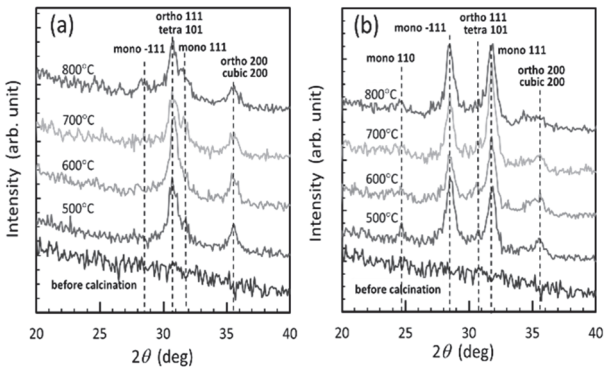

図 2　窒素雰囲気中（a）と大気中（b）で熱処理後の HZO 膜の GI-XRD パターン

© 2019年 応用物理学会