金属 Zr/Hf 構造の熱酸化による ZrHf 酸化物の形成と結晶相制御

ZrHf-oxide formation by Oxidation of Zr/Hf stacks and crystalline phase control

名大院工 長谷川 遼介, 田岡 紀之, 大田 晃生, 牧原 克典, 池田 弥央, 宮崎 誠一
Nagoya Univ. R. Hasegawa, N. Taoka, A. Ohta, K. Makihara, M. Ikeda, and S. Miyazaki
E-mail: hasegawa.ryosuke@j.mbox.nagoya-u.ac.jp

序>近年、強誘電性を有する Hf 系酸化物薄膜に注目が集まっている[1]。強誘電性を示す orthorhombic(*O*)相は、Hf 系酸化物を形成後、熱処理によるマルテンサイト変態の過程で現れる準安定相と考えられている[2]。そのため、TiN 等を Hf 系酸化物のキャップ層として用い、熱処理するプロセスが研究されている[3]。一方で、酸素の拡散を伴う Hf の酸化プロセスでは、どのような結晶相が得られるか、明らかとなっていない。本研究では Hf または Zr/Hf 金属を熱酸化する方法に着目し、酸化温度を変えることによって、ZrHf 酸化物の結晶相制御を試みた。

実験>化学溶液洗浄を行った n 型 Si(100)基板上に、電子ビーム蒸着により Hf を 4nm (Hf/Si)、または Hf と Zr を交互に 1nm ずつ、計 4nm (Zr/Hf/Si) 堆積した。その後、酸素雰囲気中で 10min の熱処理を 400°C~800°Cで行った。

結果及び考察>XPS による分析から、800°Cでの熱酸化により、組成比にして 2%程度の Si の拡散が起こっていることが確認された。また、(Hf+Zr+Si):O はおおよそ 1:2 となっていることから、堆積した金属の酸化が完全に進行しており、Si は Zr/Hf 中に拡散し、シリケート化していると考えられる。Fig. 1(a)および 1(b)に Hf/Si、Zr/Hf/Si 構造から得られた GIXRD パターンをそれぞれ示す。様々な温度で熱処理した場合のパターンを図中に示している。Hf/Si 構造においては、400°C と 600°C では明瞭な回折ピークは確認できないが(アモルファスまたは周期性の弱い結晶構造の酸化物が形成されていると考えられる)、 800°C において monoclinic(*M*)相に起因した顕著な回折ピークと *O*/tetragonal(*T*)相に起因した回折ピークが確認された。一方で、Zr/Hf/Si 構造の場合、*M* 相に起因したわずかなピークが見られるものの、600°C と 800°C において、準安定相の *O*/*T* 相に起因した明瞭かつ単一の回折ピークが確認された。これらのことは、Zr の導入および酸化温度を変えることによって、結晶相が制御可能であることを示している。さらに、同様の手法により作製した MIM キャパシタにおいて、強誘電性に起因すると考えられる電流-電圧特性が見られており、当日は電気的特性についても議論する。

文献>[1] T. S. Böscke *et al.*, Appl. Phys. Lett. **99**, 102938 (2011). [2] T.D. Huan *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 064111 (2014). [3] T. Nishimura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 08PB01 (2016).

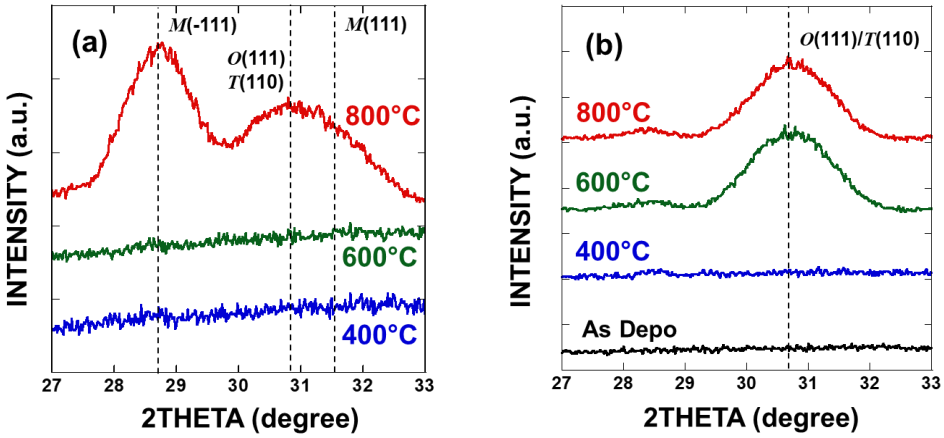

Fig. 1: GIXRD patterns of (a)Hf/Si and (b) Zr/Hf/Si structures with the thermal oxidation at 400°C to 800°C.