

後酸化によって形成した Hf 酸化物の結晶構造に基板面方位が与える影響 Influence of Substrate Orientation on Crystalline Structures of Hf-oxide layers Formed by Post-oxidation of Hf/Si structures

名大院工, °安田航, 田岡 紀之, 大田 晃生, 牧原 克典, 宮崎 誠一

Nagoya Univ, °W. Yasuda, N. Taoka, A. Ohta, K. Makiyara, and S. Miyazaki

E-mail: yasuda.wataru@g.mbox.nagoya-u.ac.jp

序>Hf 系酸化物は薄膜においても強誘電性を示すことが知られており[1]、超低消費電力スイッチング素子や焦電センサー向けの材料として期待されている。HfO₂ は様々な結晶相を有し、tetragonal(*T*)相から monoclinic(*M*)相へのマルテンサイト変態の過程で、強誘電性を示す orthorhombic(*O*)相が準安定相として現れる[2]。これまでに、Zr/Hf/Si 構造を後酸化することによって形成した HfZr 酸化膜が強誘電性を示すこと、酸素雰囲気での熱処理が低温での結晶相変態を促進することを報告した[3]。本研究では、Si(001)と Si(111)基板の酸化速度の違いに注目し、基板面方位が Hf 酸化物の結晶相変態にどのような影響するか詳細に調べた。

実験>化学溶液洗浄を行った n 型 Si(100)と(111)基板上に、電子ビーム蒸着により Hf を 4nm 堆積した。その後、酸素雰囲気中で 10 分間の熱処理を 750°C~900°Cで行った。光電子分光法(XPS)および微小角入射 X 線回折法(GIXRD)を用いて、これらの試料の化学結合状態、組成比、結晶構造を評価した。

結果及び考察>Fig.1 に 900°Cで熱処理した試料から得られた Si2p XPS スペクトルを示す。ここで、光電子脱出角度は 90° である。スペクトルを C1s の結合エネルギーと Hf4f_{7/2}の光電子強度で補正・規格化した。どちらの基板を用いた試料においても、Si-O 結合に起因した明瞭なピークを確認できる。このことは、Si が Hf 酸化膜中へ拡散したことを示している。一方、Si(111)基板では、Si-O 結合に起因したピークが Si(100)の場合と比較して小さいことが分かる。Hf 酸化物中への Si 拡散量は XPS から、組成比として Si(100)および Si(111)の場合、それぞれ~13%および~6%であった。これらの Si 拡散量は、熱処理温度の上昇と共に増加した。Hf 酸化物中の Si 量および熱処理温度が Hf 酸化物の結晶相に大きな影響を与えることから、結晶構造を GIXRD で評価した。Fig.2 に 750°Cと 900°Cで熱処理した試料の GIXRD パターンを示す。*O*相と *T*相に起因した回折ピークの区別が困難であるため、ここでは *O/T*相と *M*相との違いに着目する。どの試料においても、*O/T*相に起因した回折ピークが確認された。*M*相に起因した回折ピークは、900°Cの場合は、Si 拡散量が異なるにも関わらず、ほとんど基板面方位に依存しないことが分かる。一方、750°Cの場合、Si(100)の場合に比べて、Si(111)の場合、*M*相に起因した回折ピークが非常に小さく、*O/T*相の単一ピークが明瞭に観測された。当日はこれらの結晶相と電気的特性の関係についても議論する。

文献>[1] A. Chernikova et al., ACS Appl. Mater. Interf. 8, 7232 (2016). [2] T.D. Huan et al., Phys. Rev. B 90, 064111 (2014). [3] 長谷川他 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会 10a-Z24-9.

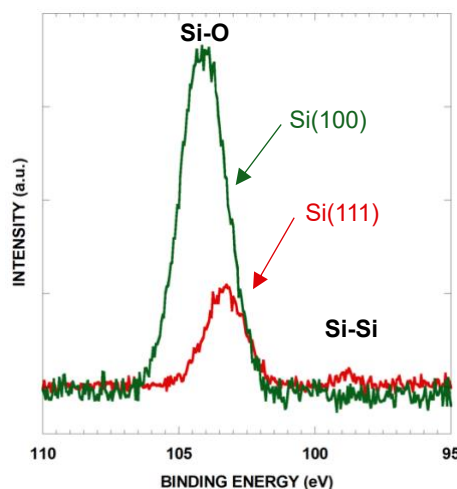


Fig.1 Si2p spectra taken after O₂ annealing of Hf/Si(100) and Hf/Si(111) at 900°C.

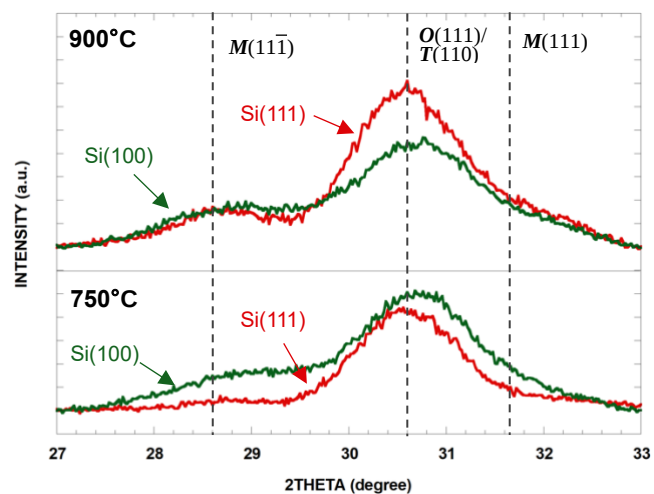


Fig.2 GIXRD patterns taken after O₂ annealing of Hf/Si(100) and Hf/Si(111) at 750°C and 900°C.