

高温堆積における ZrO_2 薄膜結晶相の下地依存性

Substrate dependence of crystalline phase of ZrO_2 thin film for high temperature deposition

¹名大院工, ²名大未来研 °永野 丞太郎¹, 柴山 茂久¹, 坂下 満男¹, 中塚 理^{1,2}

¹Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ., ²IMA-SS, Nagoya Univ.

°Jotaro Nagano¹, Shigehisa Shibayama¹, Mitsuo Sakashita¹, and Osamu Nakatsuka^{1,2}

E-mail: nagano.jotaro@j.mbox.nagoya-u.ac.jp

【研究背景】 ZrO_2 ベース強誘電体メモリの実現および性能向上に向けて、強誘電性 ZrO_2 の残留分極増大と、薄膜化手法の開発が急務である。これまで、強誘電性 ZrO_2 の形成手法には、配向性基板の活用^[1]や、化学溶液堆積法^[2]といった利用場面が限定された手法が多い。我々は、これまで、幅広く利用可能な堆積後熱処理に着目し、ウェット熱処理によって強誘電性を発現^[3]できると報告したが、残留分極値は十分とは言えず、その改善が急務である。極薄領域における強誘電性 orthorhombic (o) 相の支配的形成に向けて、tetragonal (t) $\rightarrow$ orthorhombic (o) $\rightarrow$ monoclinic (m) 相変態を自在に制御する基盤技術の構築が、重要なステップであると考えられる。

そこで本研究では、膜厚 30 nm の ZrO_2 において $t \rightarrow o \rightarrow m$ 相変態を起こせる実績のある高温堆積法^[4]に着目し、更なる薄膜領域における強誘電性 ZrO_2 の形成を目的とする。本講演では、 ZrO_2 を様々な基板上に高温堆積することで新たに見出された結晶相の下地依存性の知見と、これを用いた薄膜領域での強誘電性 ZrO_2 形成の可能性について議論する。

【実験方法】 $\text{Ge}(001)$ または $\text{Si}(001)$ 基板を 1% の希釈 HF で洗浄した後、室温での rf スパッタリング法により、 $\text{TiN}(50 \text{ nm})/\text{Si}$ または $\text{Al}_2\text{O}_3(2 \text{ nm})/\text{Ge}$ 構造を形成した。これらの試料および、 Ge または Si 基板上に、rf スパッタリング法を用いて、膜厚 10 または 20 nm の ZrO_2 層を 300°C にて堆積した。各膜の結晶構造を斜入射 X 線回折 (GIXRD) 2θ 測定により評価した。

【結果および議論】 図 1 に様々な下地上に堆積した膜厚 20 nm の ZrO_2 層に対する GIXRD 2θ 測定の結果を示す。 Ge や TiN 上に形成される ZrO_2 は、 t/o 混合相が支配的であるのに対し、 Si 上では、 m 相が支配的に形成されることが分かった。また、膜厚 2 nm の Al_2O_3 層を Ge 上に形成するだけで、 Si と同等の結晶相を形成できることが明らかとなった。これらの結果は、界面層挿入などの下地の工夫により、上部に堆積される ZrO_2 の結晶相を、薄膜領域でも制御できることを示唆する。

また $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ 上に形成する ZrO_2 層を薄膜化すると、 ZrO_2 中の o/t 混合相の存在比率、 $r_{o/t}$ が増大することが確認された (図 2)。この結果は、高温堆積においても、薄膜化すると ZrO_2 の表面エネルギー効果が顕在化し^[5]、マルテンサイト変態が抑制されることを示唆する。一方で、図 2 より、膜厚 10 nm の ZrO_2 においても、 m 相までの相変態が進んでいることから、結晶相の下地依存性を活用し、堆積温度や膜厚を適切に制御すれば、10 nm 以下の極薄領域においても、 o 相が支配的に形成された強誘電性 ZrO_2 膜の形成が期待できる。

[1] K.W. Huang *et al.*, *Acta Mater.* **205**, 116536 (2021). [2] S. Starschich *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 182905 (2017). [3] S. Shibayama *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SMMA04 (2020). [4] S. Shibayama *et al.*, *J. Appl. Phys.* **124**, 184101 (2018). [5] A. Navrotsky, *J. Mater. Chem.* **15**, 1883 (2005).

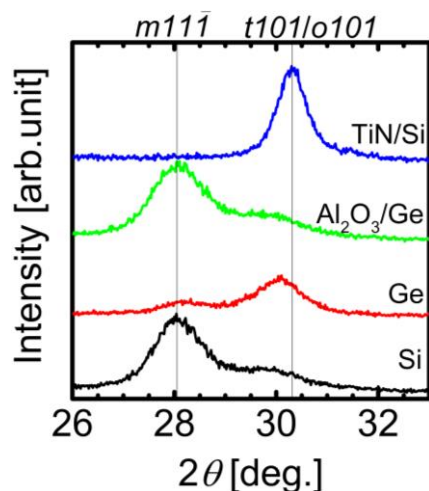


Figure 1 GIXRD 2θ profiles of 20-nm-thick ZrO_2 films on Si, Ge, TiN/Si , and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ substrates.

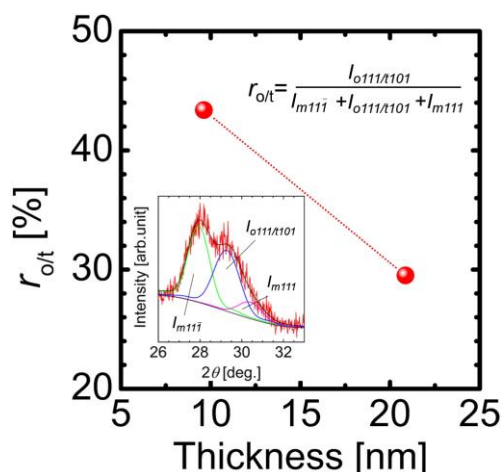


Figure 2 o and t phase ratio, $r_{o/t}$ of ZrO_2 film on Al_2O_3 . The inset shows GIXRD 2θ profile of 10-nm-thick ZrO_2 film with peak deconvolution. $r_{o/t}$ was estimated using the inset equation.