



## 熱酸化ハフニウムの結晶構造評価

大田 晃生, 安田 航, 宮崎 誠一  
名古屋大学, 大学院工学研究科

キーワード：ハフニウム, 微小角入射 X 線回折, 結晶構造, 強誘電性

### 1. 背景および研究目的

HfO<sub>2</sub> 強誘電体は Si プロセスとの親和性が高く、厚さ 10nm 未満の薄膜領域においても強誘電性を示すことが知られており、近年、HfO<sub>2</sub> をゲート絶縁膜に用いた強誘電体トランジスタやモノリシックな集積回路上に作製できる焦電センサーなどの応用が期待されている。HfO<sub>2</sub> の結晶相は、熱処理温度の上昇に伴って tetragonal (T) 相から monoclinic (M) 相へのマルテンサイト変態し、その途中過程で強誘電性を示す orthorhombic (O) 相が準安定相として出現する。O 相をより安定化させる手段の一つとして、HfO<sub>2</sub> 中の Si などの不純物ドーピングが報告されており、800°C の熱処理後では、~2% の Si を添加した HfO<sub>2</sub> は強誘電相の O 相が安定化するのに対して、それ以下では M 相が形成し、それ以上では T 相が支配的になる。そこで、本研究では、Si(100) と Si(111) 基板の酸化速度や酸化に伴う Si 放出量の違いに注目し、基板面方位が Hf 酸化物の結晶相変態にどの様に影響するか調べた。

### 2. 実験内容

n 型 Si(100) および Si(111) 基板 (比抵抗  $\leq 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$ ) を、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と NH<sub>4</sub>OH を用いた化学溶液で洗浄 (80°C) した後、4.5% に希釈した HF 溶液に浸漬することで水素終端表面を形成した。電子線ビーム蒸着により、到達真空度 ( $\sim 10^{-5}$  Pa) で厚さ 4nm の金属 Hf を堆積した。一部の試料は、大気圧酸素雰囲気下にて 900°C で 10 分の熱酸化を行った。作製した試料を BL8S1 に持参し、9.16keV の放射光を用いた微小角入射 X 線回折法 (GIXRD) により結晶構造を評価した。

### 3. 結果および考察

900°C の熱酸化前後における Hf/Si(100) および Hf/Si(111) の回折パターンを Fig. 1 に示す。Hf/Si(100) および Hf/Si(111) のどちらにおいても、熱酸化前ではブロードな形状が観測されており、試料搬送などの大気暴露により Hf の表面酸化が進行し、アモルファスであることが分かる。900°C の熱酸化により、明瞭な回折ピークが観測されることから、HfO<sub>2</sub> の結晶化が進行することが分かる。どちらも、25° 付近の M 相に相当する回折ピークは支配的であり、その強度は Hf/Si(100) に比べて Hf/Si(111) で顕著である。これに加えて、Hf/Si(100) では、Hf/Si(111) に比べ、30~32° 付近の O/T 相に起因する回折ピークが大きく、HfO<sub>2</sub> の下地となる基板面方位により結晶構造が変わることが示された。別途、所属機関内で管理する XPS 装置を用いた化学結合状態分析では、HfO<sub>2</sub> 膜への Si 拡散量の基板面方位の違いが認められており、酸化に伴う Si 拡散と HfO<sub>2</sub> の結晶構造変化の相関を明らかにする予定である。

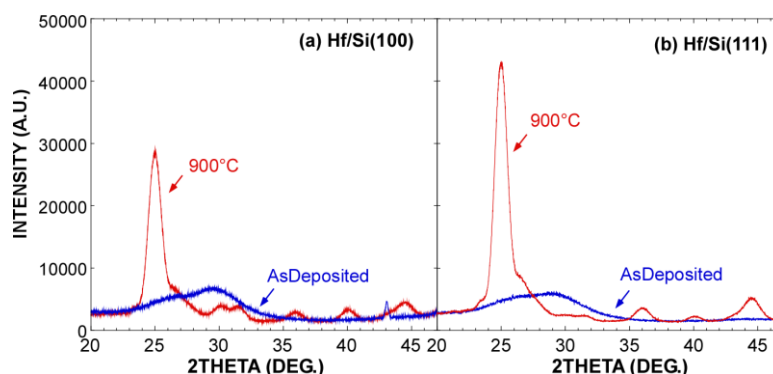


Fig.1 熱処理前後における(a)Hf/Si(100)および(b)Hf/Si(111)の回折パターン