



極薄ハフニウム熱酸化膜の結晶構造評価

大田 晃生¹, 安田 航¹, 佐野 友之輔¹, 牧原 克典¹, 田岡 紀之¹, 宮崎 誠一¹

¹名古屋大学 大学院工学研究科

キーワード：Hf 酸化物，熱酸化，結晶構造，X 線回折

1. 研究背景と目的

Hf 系酸化物は、現行の CMOS プロセスと親和性が高い材料であり、5-30nm 程度の薄膜領域でも強誘電性を示すことや保持電界が大きいことから、強誘電体トランジスタへの応用が期待されている。HfO₂ 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現れることが知られている[1, 2]。本研究では、Hf 酸化物の結晶相と膜厚の関係に着目し、BL8S1 を利用して、金属 Hf 薄膜の熱酸化により形成した Hf 酸化物の結晶構造を微小角入射 X 線回折法（GIXRD）により評価した。

2. 実験方法

n 型 Si(100)（比抵抗 $\leq 0.005\Omega\cdot\text{cm}$ ）を、80°C に加温した H₂O₂ と NH₄OH を混合溶液により洗浄した後、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。原子層制御化学気相堆積（ALD）法により厚さ 2.5nm の SiO₂ を堆積した後、電子線ビーム（EB）蒸着により、到達真空度（ $\sim 10^{-5}$ Pa）で厚さ 1nm および 2nm の金属 Hf を堆積した。その後、大気圧の酸素雰囲気下にて 600°C および 750°C で 10 分の熱酸化を行った。作製した試料を 9.16keV の放射光を用いた GIXRD により結晶構造を評価した。

3. 結果および考察

600°C および 750°C で熱酸化した Hf/SiO₂/Si(100)の回折パターンを、それぞれ Fig. 1(a)および 1(b)に示す。600 °C で熱酸化した場合、厚さ 1nm の Hf では XRD ピークは認められないことから、アモルファスであることが示唆される。Hf の厚さが 2nm の場合、25° 付近の M 相に相当する回折ピークが明瞭に観測されることから、HfO₂ の結晶化したことが分かる。また、750 °C の熱酸化では、Hf の厚さが 1nm と 2nm のどちらにおいても M 相に相当する回折ピークが支配的であり、その強度は厚さ 1nm の Hf 膜に比べ、2nm の試料で顕著に増大する。したがって、厚さ 1nm の熱酸化 Hf 酸化物の結晶化には高温が必要であり、結晶相を制御するには膜厚に応じた熱酸化温度の設定が重要であることが示唆された。

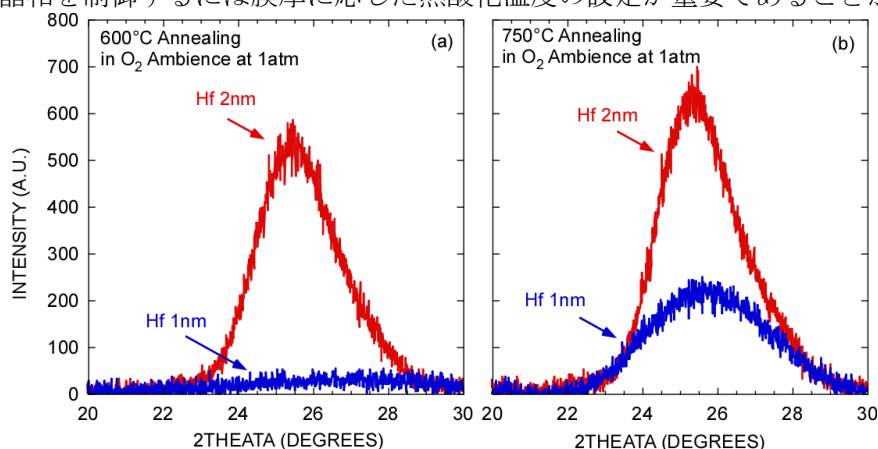


Fig.1 (a)600°C および(b)750°C で熱酸化した Hf/SiO₂/Si(100)の回折パターン

4. 参考文献

1. M. Hoffmann et al., J. Appl. Phys. **118**, 072006 (2015)
2. A. Navrotsky et al., Materials Fundamentals of Gate Dielectrics, Springer, (2005).