

## X線回折法による酸化ハフニウム薄膜の結晶相同定の検討

秋山 賢輔、野島 咲子（化学技術部 新エネルギーグループ）

## 1. はじめに

強誘電体は、自発分極を有し外部から電界を加えることによって自発分極の向きを反転させることが可能な物質である。また外部からの電界印可を除いた後も物質内部の分極が維持されることから、この特性を利用したメモリデバイスやセンサーへの応用が期待されている。近年、その応用開発が活発化する中で、チタン酸鉛 ( $\text{PbTiO}_3$ ) やタンタル酸ストロンチウム・ピスマス ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) 等の鉛や希少金属を含まない元素で構成される材料が求められている。

一方これまで Si メモリデバイスにて、高誘電体材料として用いられてきた酸化ハフニウム ( $\text{HfO}_2$ ) の薄膜が強誘電体特性を示すことが7年前に報告された。この材料は単斜晶が熱的安定相であるが、単結晶上に成長させた薄膜や熱処理での急冷によって斜方晶へと相変態すると強誘電性を示すことが報告されている。

本研究は、エレクトロニクスデバイスやセンサーに用いられる強誘電特性を持つ薄膜材料の応用化・産業化に向けたアプローチを目指して鉛や希少金属を含まない元素で構成された  $\text{HfO}_2$  薄膜について、強誘電特性に影響を及ぼす結晶構造の評価を非破壊検査である X 線を用いた分析法で評価する方法を検討する。

## 2. 実験及び結果

測定には、東京工業大学から提供されたスパッタ法にて作製されたイットリウム安定化ジルコニア (10%- $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加  $\text{ZrO}_2$ ; 以後 YSZ と記述する) 基板 (111) 面方位上の  $\text{HfO}_2$  薄膜 (厚さ 53nm) <sup>2)</sup> を用いた。X 線回折測定には4軸を備えた X 線回折装置 (Panalytical; X'pert MRD) にて  $\text{Cu K}\alpha$  線を用いて評価を行った。

図1に基板垂直面方向への  $\theta-2\theta$  スキャン・プロファイルを示す。基板 YSZ の 111、及び 222 面からの回折ピークの高角側肩部 ( $2\theta: 30.2^\circ$ ) に薄膜に起因した回折ピークが観察された。

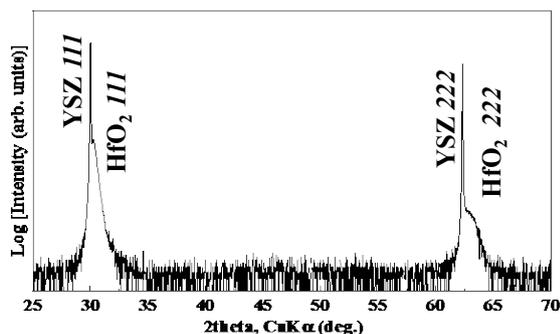


図1. YSZ (111) 基板上的  $\text{HfO}_2$  薄膜の X 線回折  $\theta-2\theta$  スキャンプロファイル。

この  $2\theta$  ピーク位置は、 $\text{HfO}_2$  の斜方晶相の 111 回折 ( $2\theta: 30.2^\circ$ ) と一致しているように見えるものの、エピタキシャル成長薄膜の基板拘束による格子歪を考慮すると単斜晶相の 111 回折 ( $2\theta: 31.3^\circ$ ) の可能性も考えられる。

次に非対称反射面を用いた清水らが報告する  $\theta-2\theta$  vs  $\psi$  マッピング (図2) <sup>3)</sup> での測定を検討した。

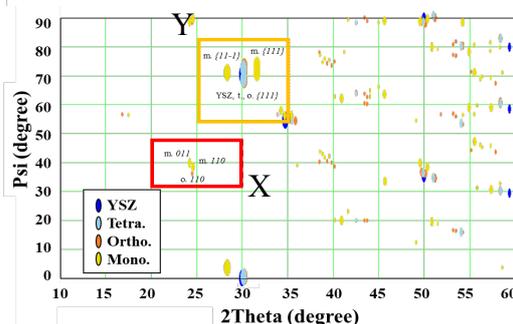


図2. (111) 配向した YSZ, 単斜晶, 及び斜方晶  $\text{HfO}_2$  の非対象反射面のあおり角 ( $\psi$ ) と  $\theta-2\theta$  マッピング・シュミレーション<sup>3)</sup>。

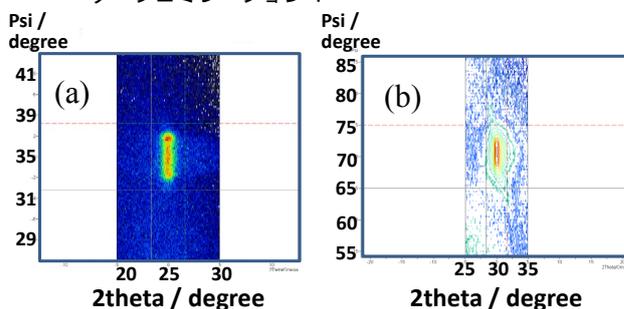


図3. 図2中の(a) X部、及び(b) Y部に対応した(111)配向した  $\text{HfO}_2$  薄膜の非対象反射面のあおり角 ( $\psi$ ) と  $\theta-2\theta$  マッピング評価結果。

図3(a)に示すように、斜方晶の  $\text{HfO}_2$  膜に起因する回折スポットが確認された。さらに図3(b)に示すように YSZ の 111 からの強い回折スポットと重畳する斜方晶  $\text{HfO}_2$  の 111 からの回折スポットが観察され、単斜晶に起因したスポットは見られなかった。この結果より測定試料は斜方晶からなる  $\text{HfO}_2$  薄膜であることが明らかとなった。

## 【参考文献】

1. T.S.Bósccke, J. Mülller, D. Braúhaus, U. Schröder and U. Böttger, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 102903 (2011).
2. T. Mimura, K. Katayama, T. Shimizu, H. Uchida, T. Kiguchi, A. Akama, T. J. Konno, O. Sakata and H. Funakubo, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 052903 (2016).
3. T. Shimizu, K. Katayama, T. Kiguchi, A. Akama, T. J. Konno and H. Funakubo, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 032910 (2015).