

## 審査の結果の要旨

氏名 ニッタヤカセワツ シリ

電子デバイスにおいて、誘電膜中で自発的に発現する分極の大きさの制御は MOS（金属—酸化膜—半導体）電界効果トランジスタのしきい値電圧を調整したり、強誘電体メモリの動作を決定したりする上で重要な技術である。高誘電率ゲート絶縁膜を適用すると、異なる酸化物同士の界面に双極子層が形成されることが知られているが、その分極の大きさを決定する因子は十分に理解されていない。また近年、ナノメートルの膜厚で強誘電性を示す材料として応用展開が期待される  $\text{HfO}_2$  薄膜は、分極反転を繰り返す操作に伴って残留分極が顕著に変動する課題があるが、その機構は明らかになっていない。このような背景のもと、本論文は誘電膜界面に生じる双極子層と、強誘電性  $\text{HfO}_2$  薄膜中の残留分極の2つについて、分極の大きさが温度や電圧印加によって変動する現象を解析するとともに、これらの変動を説明可能なモデルを提案している。

本論文は7章から構成されている。

第1章は序論であり、積層された2種類の誘電膜の界面に形成される双極子層の制御と、強誘電性を有する酸化物薄膜の特性制御のそれぞれが電子デバイスにおいて果たす役割の重要性を述べるとともに、それらの分極の大きさが温度や電圧印加によって変動することがあり、その変動が生じる機構の解明の必要性を説明している。

第2章は研究手法の説明であり、誘電膜の積層構造や強誘電性  $\text{HfO}_2$  薄膜の形成方法について述べているほか、電気特性の評価手法や面内 X 線回折を用いた結晶構造解析手法について詳細に説明している。

第3章は誘電膜界面に形成される双極子層による分極の大きさが温度によって変動する現象を解析し、この現象を説明するモデルを提案している。各種の酸化物を積層させた絶縁層を有する MOS キャパシタについて、フラットバンド電圧の誘電膜厚依存性から界面双極子層の示す分極の大きさを調査したところ、それが測定温度によって大きく変動すること、さらにその温度係数は酸化物材料の組み合わせによって大きく異なることを発見した。この温度係数は界面で双極子層を構成する電荷のスクリーニング効果の温度変化と相関するとの考え

に基づいて、温度係数の大きさを表すモデルを提唱している。

第4章では議論の対象を強誘電性薄膜中の残留分極の制御に転じ、まず  $\text{HfO}_2$  薄膜の強誘電性の起源とともに、強誘電性を発現させるための実験上の要件を述べている。その上で、分極反転を繰り返す操作の初期に残留分極の大きさが顕著に増大する現象（ウェイクアップ）が、 $\text{HfO}_2$  薄膜中の結晶構造変化と密接に相関することを実験的に証明している。フォトリソグラフィ法によって  $\text{HfO}_2$  薄膜の表面に多数の電極を緻密に並べて各セルで分極反転を行う手法によってウェイクアップ前後での  $\text{HfO}_2$  薄膜の結晶構造の直接的な比較を試みたところ、分極反転を繰り返す操作によって強誘電相を含む回折ピーク強度が増大すること、またその増大量とウェイクアップに伴う残留分極の増大量の間に線形的な相関があることを明らかにしている。

第5章は強誘電性  $\text{HfO}_2$  薄膜が内在する構造歪みがウェイクアップの重要な因子であることを明らかにしている。アニール条件や他元素ドーピングの有無を変えて調製したさまざまな  $\text{HfO}_2$  薄膜について、面外測定と面内測定による X 線回折から構造歪みの大きさを推定したところ、構造歪みの大きさに試料間で大きな違いがあり、その大きさがウェイクアップによる残留分極の変動量と強く相関することを見出した。さらに第4章の結果を考え併せ、 $\text{HfO}_2$  中の構造歪みが大きいほど分極反転操作時の相変態が誘起され易くなるために、ウェイクアップによる残留分極の変動量が増大するという知見を得ている。

第6章はウェイクアップに対する電圧印加の役割を考察している。残留分極の変動は、ある周波数で交流電圧の印加を行う分極反転操作だけでなく、一方向の直流電圧を印加し続ける操作によっても観察されること、しかも直流電圧の場合は電圧印加の向きによって残留分極の変動量が著しく異なることを発見した。 $\text{HfO}_2$  薄膜中の構造歪みの大きさは薄膜の厚さ方向に分布を有することを考え併せることで、電圧印加によって正に帯電した  $\text{HfO}_2$  薄膜中で強誘電相がエネルギー的に安定化され、そこに構造歪みが加わるとウェイクアップが促進されるというモデルを提案している。

第7章は本研究の総括と展望を述べている。

以上のように本論文は、電子デバイス中において自発的に存在する分極として誘電膜界面に形成される双極子層と、強誘電体薄膜中の残留分極の2つを取り上げ、それらの分極の大きさが温度や電圧印加によって変動する現象に関して新たな知見を得た上で、それらの現象を説明するモデルを提案しているものであり、誘電体物性とその界面特性の制御技術という観点だけでなく、材料工学の観点からも意義は大きい。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。