

審査の結果の要旨

氏名 徐倫

Si CMOS デバイスの高性能化は、従来は主にサイズの微細化によって進められてきたが、永遠に微細化が可能ということは物理的にありえない。一方で半導体デバイスにはさらなる性能の向上が要求されている。そこで新材料に対する期待はますます高まっており、実際に先端 CMOS に使われているゲート絶縁膜においては、すでに SiO₂ にかわり HfO₂ を基本にした高誘電率膜 (High-k 膜) が使われている。最近、その HfO₂ 膜が強誘電性を示すことが報告され、既に使われている材料を用いて CMOS に新たな機能性を与えることが潜在的に可能という点で世界的に関心が高まっている。しかしながら、HfO₂ がなぜ強誘電性を示すのか、従来の強誘電体に比べて何が違うのか、など基本的な部分で不明の部分が多い。

上記背景のもと、HfO₂ 膜が強誘電性を示す材料物性的な起源、特にドーピングによって顕在化する強誘電性がドーパントとどのような関係を示すかを明らかにしようというのが本研究内容である。主要な結果として、ドーパントに対する感度は各種ドーパントに依存するものの膜厚を揃えておくと最大残留分極量はドーパント種によらないという大変興味深い事実を報告している。これらの結果を中心にして、「Study of dopant-induced ferroelectric phase evolution in thin HfO₂ films」という題目の下、強誘電体 HfO₂ 技術を大きく前進させた論文になっている。本論文は 7 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、強誘電体の熱力学的取り扱い、強誘電体 HfO₂ の報告例と現時点での理解を述べた後に、本論文の目的および位置づけを明確化している。

第 2 章は本研究を進めるにあたっての実験方法について述べている。特に薄膜形成プロセス、解析手法などに関して詳述している。製膜は主にスパッタリング法、解析は主に XRD および交流による分極検出法を用いている。

第 3 章は、物理膜厚を約 30 nm と一定にした上で、イオン半径、イオン電荷、などを変えた各種カチオンを HfO₂ 膜にドーピングした場合についてドーパント種とその濃度を変えて強誘電性を調べた結果を報告している。ドーパント濃度依存性は各種カチオンによって異なるが、その依存性を示す関数系はドーパント種によらずに二次関数的な振る舞いを示すことがわかった。さらにドーパント濃度を規格化することでカチオン濃度依存性がユニバーサルに記述できることを報告している。

続く第 4 章はアニオンドーピングではどうなるかを調べた結果を議論している。これは HfO₂ 系強誘電体では世界で初めての結果である。実際、O 原子を N 原子に置換する時には、酸素空孔を生じさせる一方で共有結合性に基づく結晶構造への歪みも与えるという意味で、

この場合には濃度依存性はきわめてシャープでわずかな量で強誘電性が発現する。ただこの場合にも濃度依存性はやはり二次関数的であり、カチオンドーピングの場合を含めて同一のユニバーサルなカーブで表すことができることを示している。さらに本章では、このユニバーサルな関係を結晶構造との関係に結びつけている。強誘電相と言われる *orthorhombic* 相だけを抽出するのは大変困難であるので、残留分極量と結晶構造全体の中における *monoclinic* 相の割合をパラメータにしてやはりユニバーサルな関係が得られることを示している。これは HfO_2 系強誘電体において初めて得られた結果である。

第 5 章では、 HfO_2 の膜厚依存性に関して議論している。残留分極量は 18 nm 程度までは薄膜化とともに増加していく。ペロブスカイト型強誘電体では一般的に薄膜化とともに残留分極が増加し抗電界も増加していくが、 HfO_2 の場合には特に抗電界の変化は小さいことを議論している。

第 6 章では強誘電体 HfO_2 を用いた FET に関して議論している。通常、Si や Ge などの一般的半導体では SiO_2 などの界面層が形成され、界面層にほとんどすべての電圧がかかってしまい FET としての信頼性は維持されなくなってしまう。本論文では HfO_2 よりも誘電率の高い半導体を用いることで上記の問題を回避して、高い on/off 比を示す FET 特性を実証している。これは強誘電体 FET の一つの方向である。

第 7 章は本論文の結論と将来展望を述べている。

以上を要するに、本研究は強誘電体 HfO_2 に及ぼすドーピング効果をカチオン、アニオンの場合について調べ、強誘電特性とドーパントの間にユニバーサルな関係があることを導きだし、 HfO_2 強誘電体が *tetragonal* 相から *monoclinic* 相への相変態途中で現れる準安定 *orthorhombic* 相と結論している部分に独創的な意義がある。これらはいずれも本研究において世界で初めて示された成果であり、半導体デバイス分野のみならず材料工学の観点からも意義はきわめて大きい。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。