

## 微量 SiO<sub>2</sub> 添加による HfO<sub>2</sub> の結晶構造変化と高誘電率化に関する研究

富田一行

CMOS デバイスの微細化に伴い、トランジスタに用いられるゲート絶縁膜 SiO<sub>2</sub> の厚さは既に数 nm の領域になっている。この領域では無視できない量のゲートリーク電流がトンネル効果により流れるため、新たなゲート絶縁膜として高誘電率(high-k)材料が求められてきた。その中でも Si 上での熱的安定性や高い誘電率、Si に対する比較的大きなバンドオフセット等から HfO<sub>2</sub> は非常に有望な材料とされ、科学的・技術的側面の両面から多くの研究が行われてきた。一方で HfO<sub>2</sub> の次の世代の材料、いわば higher-k と呼べる材料の探索も急務であり、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等が有望な材料として検討され始めている。しかしながら、一般的に誘電率の高い材料はバンドギャップが小さいというトレードオフがあるため、高誘電率材料をゲート絶縁膜として使用することはリーク電流に対する障壁を著しく低下させてしまう危険性もある。

このような理由から、Hf 系絶縁膜を用いることで higher-k 得ることが出来れば、そのメリットは非常に大きいと言える。一方で、HfO<sub>2</sub> の高誘電率化という点では、理論計算による非常に興味深い報告が 2002 年にされている。それによると、同じ HfO<sub>2</sub> であっても立方晶(k~29)や正方晶(k~70)といった高温相では、通常のプロセス温度域で安定な単斜晶(k~16)よりもはるかに大きな誘電率を有する。したがって、高温相を 1000°C 以下で結晶化させることが higher-k HfO<sub>2</sub> 実現の基本方針となる。HfO<sub>2</sub> と良く似た性質を示す ZrO<sub>2</sub> ではバルク結晶において高温相の安定化を目的とした研究が盛んに行われているが、その結果を参考にすると、HfO<sub>2</sub> の高温相の安定化においても価数やイオン半径の異なる陽イオンを添加することが有効であると類推される。実際に本研究室では Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を HfO<sub>2</sub> に添加することで HfO<sub>2</sub> を立方晶に結晶化させ、これに伴い誘電率を増加させることに成功している。しかしながら価数の異なる元素の添加は膜中に欠陥を導入してしまう可能性がある。

そこで本研究では HfO<sub>2</sub> への添加材料として SiO<sub>2</sub> に注目する。SiO<sub>2</sub> 中の Si 原子は HfO<sub>2</sub> 中の Hf 原子と同じ 4 価だが、Hf 原子に比べて共有結合性が強い、配位数が少ないという違いがある。この違いは HfO<sub>2</sub> の局所的な構造を大きく変えると思われ、これによって結晶構造の変化が起きると期待できる。また SiO<sub>2</sub> はバンドギャップが非常に大きい材料なので、リーク電流に対する障壁が大きくなる可能性もある。このことは、SiO<sub>2</sub> 添加で高温相を安定化させられれば、バンドギャップと誘電率のトレードオフを破る可能性を意味している。

以上の背景から、本研究では SiO<sub>2</sub> を HfO<sub>2</sub> に添加することでバンドギャップと誘電率のトレードオフを破る higher-k 材料を得ることを目的として研究を行った。具体的には①SiO<sub>2</sub> 添加による HfO<sub>2</sub> の高温相安定化、②高温相安定化に伴う誘電率増大、③極薄膜における EOT スケーリング、の 3 つの点について検討を行ったところ以下のように新しい結果を得、またその起源について考察した。

### ① SiO<sub>2</sub>を添加することによる HfO<sub>2</sub> 高温相安定化。

HfO<sub>2</sub> は 1000°C 以下の PDA 処理では単斜晶に結晶化することが知られている。これに対し 10%以下という極少量の Si を添加したところ、HfO<sub>2</sub> の結晶構造が正方晶構造に変化した。ただしこの正方晶構造が安定化する領域は他の元素、例えば Y 原子を添加した場合などに比べて非常に狭い組成範囲である。また FT-IR や plan-view TEM 測定の結果、極少量の Si を添加した材料でも SiO<sub>2</sub> の相分離が確認できた。このことから HfO<sub>2</sub> 中への SiO<sub>2</sub> の固溶度は非常に低いことが分かる。

正方晶構造結晶化の要因としてはいくつかの可能性が挙げられるが、本研究では HfO<sub>2</sub> 構造中に (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> が形成されたためだと結論付けた。Pauling の法則によれば Si 原子がそのまま Hf 原子を置換する場合にはイオン半径比が小さくなり 8 配位構造は不安定になるが、(SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> 錯イオンの形成は実効的な陰イオンを小さくするため、その結果 8 配位構造が安定になると考えられる。これは Si 原子の結合性が Hf 原子のそれと大きく異なっていることに由来している。また FT-IR 測定における 850cm<sup>-1</sup> 付近の Hf-O-Si ピークの出現は、この (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> 錯イオンの形成を考えることで説明できる。

### ② 高温相安定化に伴う誘電率増大

MIM 構造を用いた誘電率評価の結果、5%Si を添加した HfO<sub>2</sub> 膜(20nm)は 800°C の PDA 処理によって正方晶構造に結晶化し、27 程度の高い誘電率を示した。非晶質構造では誘電率が 20、単斜晶構造では誘電率が 16 程度であることを考えると、正方晶構造に結晶化した SiO<sub>2</sub> を添加した HfO<sub>2</sub> の誘電率は極めて高いと言える。添加した SiO<sub>2</sub> 自体の誘電率は 3.9 程度と非常に小さいが、誘電率の小さな材料を添加した場合でも全体が高温相を維持することで誘電率が増大することを示した。Clausius-Mossotti の関係式を用いた解析から、この誘電率増大の起源は分極率の増大ではなく、単斜晶構造と比べて分子体積が非常に小さくなったことによる効果だと結論付けられた。分子体積の減少には当然小さい原子を添加することが有効であり、その点で SiO<sub>2</sub> は適した材料であると言える。

また、Si~5%で誘電率の極大を示した理由は、それ以下の Si 組成領域では単斜晶構造の析出が、それ以上の Si 組成領域では SiO<sub>2</sub> の相分離が誘電率の低下を引き起こしているからであることが分かった。より高い誘電率を得るためには組成の最適化だけでなく成膜方法や PDA 処理の工夫が必要である。いずれにせよ、ここでは SiO<sub>2</sub> という非常に誘電率の低い材料を添加することが結晶構造変化を伴って膜全体の誘電率を増大させること、そしてその物理的起源が分子体積の減少であることを明らかにした。

### ③ 極薄膜における高誘電率の維持

Si を添加した HfO<sub>2</sub> の高い誘電率は膜の結晶化によってもたらされている。一方薄膜では結晶化が進みにくいと考えられることから、数 nm という極薄膜ではその高い誘電率が損なわれるのではないかと懸念される。また 2nm という膜厚は HfO<sub>2</sub> の単位格子 4 個程度の厚みであり、そのような極薄領域で絶縁膜の性質が厚膜と同じである保証は無い。しかしながら、本研究の実験から Si を添加した HfO<sub>2</sub> の高い誘電率は物理膜厚 2nm 程度まで維持されることが示された。また、4nm 以下の領域では SiO<sub>2</sub> 添加の有無や PDA 処理温度によらず、リーク電流が物理膜厚のみによって決まっていることが分かった。低温でのリーク電流特性評価を行った結果、4nm 以下の薄膜では直接トンネルがリーク電流の支配的な要因であり、誘電率や結晶構造の違いがリーク電流にはほとんど影響を与えないことが分かった。従って、この領域においては SiO<sub>2</sub> を添加した HfO<sub>2</sub> が pure-HfO<sub>2</sub> と比較して電氣的容量の向上に有効である。ただし、当初期待されたバンド構造の改善まではされなかった。

さらに本研究では直接トンネルリーク電流の解析を行い、トンネル有効質量についての評価も行った。ここでは Au/HfO<sub>2</sub>/Pt の MIM 構造を用いることで界面層から来る電解の決定における曖昧さを実験的に消して評価を行った。その結果、 $(J \times T_{ph}^2) - T_{ph}$  特性のフィッティングからトンネル有効質量として  $m^* = 0.18 \pm 0.02 m_0$  という値を得た。この値は従来の SiO<sub>2</sub> ゲート絶縁膜のトンネル有効質量と比較してかなり小さい値である。

本研究の結果、Si を添加することで HfO<sub>2</sub> は結晶構造変化を起こし、それに伴って誘電率は増大することが分かった。一方でバンド構造等はほとんど変化せず、結果としてリーク電流は pure-HfO<sub>2</sub> とほとんど同じであり、EOT スケーリングに有効であることが示された。これは、バンドギャップの増大には至らなかったものの、SiO<sub>2</sub> を HfO<sub>2</sub> に添加した材料がバンドギャップと誘電率のトレードオフを破る higher-k 材料であることを意味している。「構造制御による誘電物性の制御」という考え方は HfO<sub>2</sub> にとどまらず今後の higher-k 材料探索を行う上で非常に重要な観点であり、そのための手段として SiO<sub>2</sub> のような性質の大きく異なる材料を添加することが極めて有効な手段となることを本研究は示した。