

審査の結果の要旨

氏名 富田一行

シリコンマイクロエレクトロニクスは進展は衰えるところを知らず高性能化は進んでいる。しかし、その中身は旧来の微細化による手法だけではなく新しい材料の導入が必須になりつつある。基本素子である CMOS 用トランジスタのゲート絶縁膜として使われているシリコン酸化膜の薄膜化は微細化の中で中心的な役割を果たしてきたが、すでに量子力学的なトンネル効果によって漏れ電流が流れてしまう程度まで薄膜化しており絶縁性を維持できなくなっている。そこで、シリコン酸化膜に替わる新しい絶縁膜材料の導入が強く求められている。これがいわゆる高誘電率ゲート絶縁膜 (high-k 膜) といわれる材料であり、本論文の主題である。一方で新材料の導入は表面的な性質だけで判断すると、実際の生産技術として適用する際に大きな問題が浮上することは過去に多く経験されており、デバイスとして使う新材料を考える場合には、ますますその材料の基本的性質、物性を理解しておく必要がある。本論文は、典型的な高誘電率遷移金属酸化物である HfO_2 薄膜の性質を実験的に研究にしたものである。特に従来ゲート絶縁膜として使われてきた SiO_2 を HfO_2 に添加した時に起こる誘電率の上昇の発見、さらにその起源及び工学的意義に関して議論した研究報告である。本論文は7章からなる。

第1章は序論であり、high-k膜の必要性、及び基本的性質を述べた後に、本研究の目的と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、薄膜材料の形成手法および評価手法について詳述している。製膜はスパッタリング法を用い、また膜厚の測定技術として斜入射X線反射率評価と分光エリプソメータ評価、さらに 500cm^{-1} 以下の遠赤外FT-IR測定について説明している。

第3章は、実際にhigh-k膜を使用する場合に重要である静電容量的に定義される膜厚を高精度に評価する手法について述べている。絶縁膜の薄膜化にともないリーク電流が本質的に増加し容量測定が難しくなってくる。このため本手法の高精度化は本論文においても極めて重要であり、インピーダンス解析を駆使して極薄絶縁膜MISキャパシタの容量値を決める手法が述べられている。この部分は単なる測定技術に思われ比較的疎かにされてきた部分であるが、定量化には決定的に重要である。

第4章は SiO_2 を添加した HfO_2 薄膜の誘電率に関して詳述している。まず HfO_2 だけの時には単斜晶であった膜が SiO_2 を添加することによって正方晶に相変化することを見いだした

実験結果を示している。この変化は遠赤外FT-IRの吸収スペクトルにもあらわれる。さらに薄膜の誘電率を評価すると、結晶構造の変化に伴って急峻に誘電率が変化（増加）することが初めて発見された。 SiO_2 を数%添加したところで誘電率はピークを持ち、それよりも添加量を増やすと誘電率は減少する。 SiO_2 の誘電率が小さいということに発している高誘電率膜技術であるので、 SiO_2 添加によって誘電率が増加するということは極めて奇妙な現象である。そこで構造変化に伴う誘電率の変化を明らかにするためにClausius-Mossottiの式を用いて解析し、 SiO_2 添加に伴う誘電率の増加が分子分極率の増加によるものではなく、分子体積の減少に由来していることを明らかにしている。

第5章では SiO_2 添加によってなぜ正方晶が安定化されるかを HfO_2 中の $(\text{SiO}_4)^4-$ 錯イオンの存在を仮定することによって説明する新しいモデルを提案している。この錯イオンの存在を実験的に確認することは現状では極めて困難であるが、YSZにおけるような構造変化では説明できないことを考えると新しいモデルが求められており極めて価値が高い。

第6章は先に述べた SiO_2 添加した HfO_2 の高誘電率化が極薄膜領域でも使えるかということを実験的に明らかにしている。物理膜厚がおよそ2nmまで薄膜化されても高誘電率性は維持されている。またこのような薄膜領域ではリーク電流が絶縁膜の直接トンネリングで決定されることも実験的に示し、さらにその結果を理論式と比較することで絶縁膜中のトンネル有効質量も決定している。

第7章は以上の総括である。

以上を要するに、本研究は HfO_2 薄膜が SiO_2 添加によって結晶相を単斜晶から正方晶へ相転移しその結果として誘電率も増加することを示し、さらにその特異な性質が極薄膜領域においても有効であることを初めて明らかにしたものであり、マイクロエレクトロニクス分野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。