

HfO₂ 薄膜はなぜ強誘電体になるのだろうか？

Why HfO₂ thin films exhibit ferroelectric properties?

東大院工¹, 産総研², 鳥海明¹, 右田真司²

Univ. Tokyo, AIST, Akira Toriumi, Shinji Migita

E-mail: toriumi@material.t.u-tokyo.ac.jp

[序]

2011年に強誘電体 HfO₂ の発表がなされて以来, 多くの機関で強誘電性が確認されていることは極めて興味深い. というのも 2003年に Intel が High-k 絶縁膜として HfO₂ を用いることを発表して以来, ほぼすべての半導体研究機関において様々な角度から HfO₂ 薄膜の研究が行われ, そのような事は一切報告されてこなかった. それが 2011年以降はどの機関でも強誘電性が確認され, 多くの理論計算はいかにも既にわかっていたようにその妥当性を示している. 今では ZrO₂ も強誘電性を示しそうであり, 事は HfO₂ の特殊性だけとは言ってられない. 少し状況を整理しておきたい.

[強誘電体 HfO₂]

ZrO₂ への他元素ドーピングによって本来安定状態である monoclinic 相を cubic 相や tetragonal 相への変態を実現することはセラミックスの世界では従来から行われてきた. これはマルテンサイト変態として理解され拡散を伴わない原子変位による構造相転移と位置づけられている. その知識を使って, HfO₂ の誘電率を上げることも試みられてきた. これらは従来のバルク HfO₂ に対する状態図によってほぼ理解できる. ところが強誘電体が出現することは予測されなかった. しかし昨今は多数の元素のドーピングによって強誘電体を確認されている. しかも意図的にドーピングしていない HfO₂ においてもその強誘電性が確認されている. これらの強誘電体としての特徴はドーパントによる違いは何で, 共通性は何なのだろうか. これはこの系の強誘電性をとく鍵の一つになるのではないだろうか.

[ドーパントによる個性と共通性]

多くの研究結果が 特にこの系の発見機関である NaMLab から報告されているが, ここでは我々が行ってきた一連の結果を報告する. スパッタ堆積した HfO₂ 各種ドーパントを co-sputter 法で同じ膜厚, 同じ熱処理温度条件で作製し, その XRD パターンと分極特性を調べた. そこにはアンドープの場合も, N ドープの場合も含まれている. これら多くのサンプルを XRD で決定した monoclinic 相の割合でプロットするとあるユニークな線で書くことができることがわかった. またドーパント濃度依存性という観点から見ると, どの場合も濃度に関してほぼ放物線に近い関係があることもわかってきた.

さらに強誘電体の抗電界 E_c は応用に向けて極めて重要なパラメータである. この E_c の膜厚依存性をしらべると, ペロブスカイト系の場合とは大きく異なり, 膜厚依存性がほとんど現れない. 分極量は膜厚依存性があるにもかかわらず, E_c にはそれが無いということは HfO₂ 薄膜の強誘電性を特徴付ける結果である.

上記の二点は HfO₂ の強誘電性を考える上での大きな特徴であり, 応用を含めて極めて重要と考えており, これらの結果を中心に議論したい.

本研究は JST-CREST(JPMJCR14F2)の支援を受けて行われている.