

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月15日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360025

研究課題名（和文）硬 X 線光電子分光法と第一原理計算を用いた極薄酸化膜の光学的誘電率の研究

研究課題名（英文）Study on dielectric constant of ultrathin SiO<sub>2</sub> by using XPS and first-principles calculation

研究代表者

廣瀬 和之 (HIROSE KAZUYUKI)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・准教授

研究者番号：00280553

研究成果の概要（和文）：光電子分光を利用する解析手法で、Si 基板上に形成した SiO<sub>2</sub> の光学的誘電率は、Si(100)基板上と Si(110)基板上ではほぼ一致するが、Si(111)基板上では大きいことを明らかにした。その原因を第一原理分子軌道計算を用いて考察した結果、SiO<sub>2</sub>/Si(111)界面近傍では、他の界面近傍と比べて Si-O 結合距離がおおよそ 0.8%程度長くなっているためであることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：By using XPS, we revealed that dielectric constant values of ultrathin SiO<sub>2</sub> films formed on Si substrates depend on the orientation of the Si substrates. First principles calculation suggested that the reason is different interface atomic structures formed at the SiO<sub>2</sub>/Si interfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2010年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2011年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	12,500,000	3,750,000	16,250,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：界面、誘電率、光電子分光、シリコン、酸化膜

## 1. 研究開始当初の背景

CMOS集積回路のさらなる高速化のために、これまでの平面型 MOSFET に代わって立体型 MOSFET の研究開発が進められている。この立体型 MOSFET を形成する際にはゲート Si 酸化膜を従来のように基板の Si(100)面上に形成するだけでなく、(110)面や(111)面等の上に形成するプロセスが新たに必要

となる。このようにして形成される SiO<sub>2</sub>/Si(110)界面や SiO<sub>2</sub>/Si(111)界面は、SiO<sub>2</sub>/Si(100)界面と原子構造が大きく異なることを、我々は界面に形成された中間酸化状態の構成比の顕著な違いを示す Si2p 光電子スペクトルの中に見出した。一方、動作周波数が数 GHz を超す MOSFET の設計を行うためには、極薄ゲート Si 酸化膜の誘電

率を低周波だけでなく高周波領域にわたって正しくモデル化する必要があるが、このために光学的誘電率を測定した例はない。我々は光学的誘電率がSiO<sub>2</sub>薄膜と中間酸化状態で大きく異なることばかりでなく、SiO<sub>2</sub>薄膜でも膜厚が1nmに近づくと変化することを明らかにしている。Si面方位によって界面原子構造が大きく異なることを考え合わせると、1nmまでに薄膜化したゲートSi酸化膜の光学的誘電率が、下地Siの面方位の影響を受けることが懸念される。

このように極薄Si酸化膜の光学的誘電率が、下地Si面方位によって変化するかどうかを実験で明らかにすることが急務となっている。

## 2. 研究の目的

本研究では、光学的誘電率を推定するために我々が考案した二つの手法、すなわち光電子分光の解析手法ならびに第一原理計算手法を用いて、様々なSi面方位上に形成した極薄Si酸化膜の光学的誘電率を求めるとともに、その決定要因を明らかにする。

## 3. 研究の方法

### (1) 試料：

まず、従来ゲート酸化膜構造に用いられてきたSiO<sub>2</sub>/Si(100)界面と比較して立体MOSFETゲート構造で用いられるSiO<sub>2</sub>/Si(111)界面とSiO<sub>2</sub>/Si(110)界面を調べるために、1.2nm-SiO<sub>2</sub>/Si(100)試料と1.1nm-SiO<sub>2</sub>/Si(111)試料、1.0nm-SiO<sub>2</sub>/Si(110)試料を熱酸化で作製する。

(2) Al X線源を用いた光電子分光実験による事前評価：

試料のSiO<sub>2</sub>膜厚が設計どおりであることをSi2pスペクトルにおける基板SiピークとSiO<sub>2</sub>ピークの強度比によって確認する。また測定されたピーク強度をもとに、時間

的制約のあるSPring-8での光電子分光実験の詳細な計画(スキャン数・測定時間等)を練る。

(3) SPring-8放射光を用いた光電子分光実験による相対的ケミカルシフトの詳細測定：

硬X線源を用いて、準備した試料のSi1sおよびSi2pの光電子スペクトルを高分解能で測定する。スピン軌道分離と中間酸化状態を考慮に入れた波形分離を行い、ケミカルシフト( $\Delta E_{1s}$ ,  $\Delta E_{2p}$ )を高精度に算出して、相対的ケミカルシフト( $\Delta E_{1s} - \Delta E_{2p}$ )を決定する。

(4) 相対的ケミカルシフトによる光学的誘電率の推定：

決定した相対的ケミカルシフトの値から、研究代表者がすでに明らかにしている( $\Delta E_{1s} - \Delta E_{2p}$ )と $(\epsilon - 1) / (\epsilon + 2)$ との直線関係(K. Hirose et al., Appl. Phys. Lett. 89, 154103 (2006))を用いて、光学的誘電率を推定する。

(5) 第一原理計算による光学的誘電率計算：

SiO<sub>2</sub>のクラスタモデルを構築して、研究代表者が開発した第一原理計算を用いた手法(K. Hirose et al., Appl. Phys. Lett. 93, 193503 (2008))で光学的誘電率の計算を行う。具体的には、光電子励起過程の基底状態と励起状態の電子状態を第一原理分子軌道計算法(DV-X $\alpha$ 法)で計算して、それぞれの状態の価電子電荷量 $n_i$ と $n_f$ をマリケンチャージ解析により求める。そして、価電子電荷の変化量 $\Delta n$ と結合長 $r$ を用いて、励起状態で誘起されるダイポール $\mu$ を $\Delta n \cdot r$ として求める。求めた $\mu$ の値から、すでに明らかにした $\mu$ と $(\epsilon - 1) / (\epsilon + 2)$ との極めて良い直線関係を用いて光学的誘電率を推定する。クラスタモデルを変化させるこ

とで、光学的誘電率の Si-O 結合長依存性、Si-O-Si 結合角依存性、構造依存性、組成依存性等を明らかにして、様々な面方位上に形成された SiO<sub>2</sub> 薄膜の光学的誘電率に影響を与える要因を原子構造に基づいて考察するための知見を蓄積する。

#### 4. 研究成果

(1) SPring-8 放射光を用いた光電子分光で測定した相対的ケミカルシフトによる光学的誘電率の推定：

1.2 nm-SiO<sub>2</sub>/Si(100) 試料, 1.1 nm-SiO<sub>2</sub>/Si(111) 試料, 1.0 nm-SiO<sub>2</sub>/Si(110) 試料の極薄膜 SiO<sub>2</sub> の光学的誘電率を推定した。その結果, SiO<sub>2</sub> 極薄膜の光学的誘電率は Si(100) 基板上で 2.41, Si(111) 基板上で 2.50, Si(110) 基板上で 2.37 となった。すなわち, SiO<sub>2</sub> 極薄膜の光学的誘電率は Si(100) 基板上と Si(110) 基板上でほぼ一致するが, Si(111) 基板上で明らかにわずかに大きいことが分かった。

(2) SPring-8 放射光を用いたオージェ電子分光で測定したオージェパラメータによる光学的誘電率の検討：

誘電率が基板面方位に依存することをさらにはっきりさせるために, SPring-8 放射光を用いてオージェパラメータの測定を行った。3 種類の基板面方位を持つ SiO<sub>2</sub>/Si 試料の Si KLL オージェスペクトルを高分解能で測定して, オージェパラメータ = [Si 1s の束縛エネルギー] + [Si KLL の運動エネルギー] を算出した。決定した Si 基板と Si 酸化膜のオージェパラメータの値は光学的誘電率の大小を表すことを研究代表者等はこれまでに明らかにしている (K. Hirose et al., Phys. Rev. B, 67, 195313 (2003))。測定したオージェパラメータの値をもとにすると, SiO<sub>2</sub> 薄膜の光学的誘電率は基板面

方位に依存することが強く支持された。

(3) 第一原理計算による光学的誘電率計算：

SiO<sub>2</sub> 構造のクラスタモデルを構築して, 研究代表者が開発した第一原理計算を用いた手法で光学的誘電率の計算 (K. Hirose et al. Appl. Phys. Lett. 93, 193503 (2008)) を用い, 光学的誘電率の Si-O 結合長依存性, Si-O-Si 結合角依存性を明らかにした。Si(111) 基板上で光学的誘電率が大きくなる原因を第一原理分子軌道計算を用いて考察した。その結果, SiO<sub>2</sub>/Si(111) 界面近傍では, 他の界面近傍と比べて Si-O 結合距離がおおよそ 0.8% 程度長くなっているためであることが示唆された。

(4) 本結果は, 立体型 MOSFET の開発において, 異なる Si 面方位上に形成された SiO<sub>2</sub> 極薄膜の物性の違いがデバイス特性に影響を与える可能性を考慮しなければならないことを意味しており, 特に信頼性を考える上で貴重な知見である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

① H. Seki, Y. Shibuya, D. Kobayashi, H. Nohira, K. Yasuoka, and K. Hirose: "Estimation of breakdown electric-field strength while reflecting local structures of SiO<sub>2</sub> gate dielectrics using first-principles molecular orbital calculation technique," Japanese Journal of Applied Physics 51 (4), 04DA07-1/-4 (2011). (査読有)

② H. Seki, Y. Shibuya, D. Kobayashi, H. Nohira, K. Yasuoka, and K. Hirose: "Estimation of breakdown electric-field strength while reflecting local structures of SiO<sub>2</sub> gate dielectrics using first-principles molecular orbital calculation technique," Extended Abstracts of the 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2011) 20-21.

(査読有)

③ 関洋, 渋谷寧浩, 野平博司, 小林大輔, 泰岡顕治, 廣瀬和之: “第一原理分子軌道計算を用いた欠陥を持つ SiO<sub>2</sub> の絶縁破壊電界の推定,” 第 17 回ゲートスタック 研究会 - 材料・プロセス・評価の物理 -, 77-80 (2011).

(査読無)

④ 渋谷寧浩, 小林大輔, 野平博司, 廣瀬和之: “第一原理計算を用いた SiO<sub>2</sub> 多形の静的誘電率推定,” 第 17 回ゲートスタック 研究会 - 材料・プロセス・評価の物理 -, 157-160 (2011). (査読無)

⑤ 廣瀬和之, “光電子分光法による Si 系材料ナノ構造の評価,” 応用物理 80, 942-947 (2011). (査読無)

⑥ 廣瀬和之, “光電子分光の基礎 第 4 回 SiO<sub>2</sub>/Si 界面の原子構造の研究への適用例,” 結晶工学ニュース 86, 3-12 (2011). (査読無)

⑦ 廣瀬和之, “光電子分光の基礎 第 3 回 SiO<sub>2</sub>/Si 界面の電子状態の研究への適用例,” 結晶工学ニュース 85, 7-16 (2011). (査読無)

⑧ K. Hirose, “XPS time-dependent measurement of SiO<sub>2</sub>/Si and HfAlO<sub>x</sub>/Si interfaces,” Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 176, 46-51 (2010). (査読有)

⑨ 服部健雄, 廣瀬和之: “Si-SiO<sub>2</sub>系の形成・構造・物性,” 表面科学31, 30-34 (2010). (査読無)

⑩ 五十嵐智, 小林大輔, 野平博司, 廣瀬和之: “第一原理計算を用いた絶縁膜の誘電率推定,” 第15回ゲートスタック研究会 - 材料・プロセス・評価の物理 -, 193-196 (2010). (査読無)

[学会発表] (計20件)

① 廣瀬和之, “ゲート絶縁膜の絶縁破壊電界の推定法 -X 線光電子分光と第一原理計算-,” 第 36 回 CUTE セミナー, 2012 年 2 月 29 日, 津.

② 関洋, 渋谷寧浩, 野平博司, 小林大輔, 泰岡顕治, 廣瀬和之: “第一原理分子軌道計算を用いた欠陥を持つ SiO<sub>2</sub> の絶縁破壊電界の推定,” 第 17 回ゲートスタック 研究会 - 材料・プロセス・評価の物理 -, 2012 年 1 月 20-21 日, 三島.

③ 渋谷寧浩, 小林大輔, 野平博司, 廣瀬和之: “第一原理計算を用いた SiO<sub>2</sub> 多形の静的誘電率推定,” 第 17 回ゲートスタック 研究会 - 材料・プロセス・評価の物理 -, 2012 年 1 月 20-21 日, 三島.

④ H. Seki, Y. Shibuya, D. Kobayashi, H. Nohira, K. Yasuoka, and K. Hirose: “Estimation of breakdown electric-field

strength while reflecting local structures of SiO<sub>2</sub> gate dielectrics using first-principles molecular orbital calculation technique,” 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2011), 28-30 September 2011, Nagoya.

⑤ K. Hirose, “XPS time-dependent measurement on the trap density at ultrathin SiO<sub>2</sub>/Si interfaces: comparison to (100), (110), and (111) Si orientations,” 13th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (13th ICFSI), 3-8 July 2011, Praha.

⑥ 関洋, 渋谷寧浩, 野平博司, 小林大輔, 泰岡顕治, 廣瀬和之: “第一原理分子軌道計算を用いた SiO<sub>2</sub> の局所構造を反映した絶縁破壊電界の推定,” 2011 年秋季 第 72 回応用物理学学会学術講演会, 2011 年 8 月 29 日-9 月 2 日, 山形市.

⑦ 渋谷寧浩, 小林大輔, 野平博司, 廣瀬和之: “第一原理計算を用いた SiO<sub>2</sub> 多形の静的誘電率推定,” 2011 年秋季 第 72 回応用物理学学会学術講演会, 2011 年 8 月 29 日-9 月 2 日, 山形市.

⑧ 石原由梨, 五十嵐智, 小林大輔, 野平博司, 上野和良, 廣瀬和之: “XPS 時間依存測定法による SiO<sub>2</sub>/Si 界面の電荷トラップ密度の面方位依存性の評価,” シリコンテクノロジー研究会, 2011 年 7 月 4 日, 名古屋市.

⑨ 関洋, 渋谷寧浩, 小林大輔, 野平博司, 泰岡顕治, 廣瀬和之: “第一原理分子軌道計算を用いた Si (Al) 化合物の局所絶縁破壊電解の推定,” 2011 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 24-27 日, 厚木市.

⑩ 石原由梨, 五十嵐智, 小林大輔, 野平博司, 上野和良, 廣瀬和之: “XPS 時間依存測定法による SiO<sub>2</sub>/Si 界面の電荷トラップ密度の面方位依存性の評価,” 2011 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 24-27 日, 厚木市.

⑪ 渋谷寧浩, 小林大輔, 野平博司, 廣瀬和之: “第一原理計算を用いた Si 化合物の静的誘電率推定,” 2011 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 24-27 日, 厚木市.

⑫ 関洋, 渋谷寧浩, 野平博司, 小林大輔, 泰岡顕治, 廣瀬和之: “第一原理分子軌道計算を用いた Si (Al) 化合物の局所的な絶縁破壊電界の推定法,” ゲートスタック研究会 - 材料・プロセス・評価の物理 -, 2011 年 1 月 21-23 日, 東京.

⑬ 渋谷寧浩, 小林大輔, 野平博司, 廣瀬和之: “第一原理計算を用いた Si 化合物の静的

誘電率推定,” ゲートスタック研究会－材料・プロセス・評価の物理－, 2011年1月21-23日, 東京.

⑭ 関 洋, 澁谷寧浩, 野平博司, 小林大輔, 泰岡顕治, 廣瀬和之; “第一原理分子軌道計算を用いたSi・Al化合物の絶縁破壊電界の推定,” 2010年秋季 第71回応用物理学会学術講演会, 2010年9月14-17日, 長崎市.

⑮ 澁谷寧浩, 小林大輔, 野平博司, 廣瀬和之: “格子分極起因の誘電率推定法についての考察,” 2010年秋季 第71回応用物理学会学術講演会, 2010年9月14-17日, 長崎市.

⑯ K. Hirose, D. Kobayashi, S. Igarashi, and H. Nohira: “Estimation technique for optical dielectric constant of polymorphous SiO<sub>2</sub> through first-principles molecular orbital calculation,” 12th International Conference on Modern Materials and Technologies, 6-11 June 2010, Montecatini Terme.

⑰ 五十嵐智, 小林大輔, 野平博司, 廣瀬和之: “SiO<sub>2</sub>/Si 界面の誘電率のSi面方位依存性についての考察,” 第57回 応用物理学関係連合講演会, 2010年3月17-20日, 平塚市.

⑱ 五十嵐智, 小林大輔, 野平博司, 廣瀬和之: “第一原理計算を用いたSiO<sub>2</sub>/Si界面の誘電率推定,” ゲートスタック研究会－材料・プロセス・評価の物理－ 第15回研究会, 2010年1月21-23日, 三島市.

⑲ K. Hirose, S. Igarashi, D. Kobayashi, and H. Nohira: “Estimation technique for optical dielectric constant of Si and Al compounds,” 11th International Conference on Electronic Spectroscopy & Structure (ICESS-11), 6-10 October 2009, Nara.

⑳ 五十嵐智, 小林大輔, 野平博司, 廣瀬和之: “第一原理計算を用いたSiO<sub>2</sub>/Si界面の誘電率推定,” 2009年秋季第70回応用物理学会学術講演会, 2009年9月8-11日, 富山市.

[図書] (計1件)

① 廣瀬和之 (共著): (株) エヌ・ティー・エス, “次世代ナノエレクトロニクスにおける絶縁超薄膜技術と膜・界面の物性科学,” 2012年, 300頁 (予定).

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:

番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]  
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣瀬 和之 (HIROSE KAZUYUKI)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・准教授

研究者番号: 00280553

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

野平 博司 (NOHIRA HIROSHI)

東京都市大学・工学部・教授

研究者番号: 30241110

小林 大輔 (KOBAYASHI DAISUKE)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・助教

研究者番号: 90415894