

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18360017

研究課題名 (和文) ナノ界面理論の新展開とそのナノデバイスへの応用

研究課題名 (英文) New development of the theories of nano-interfaces and their application to nano-devices.

研究代表者

白石 賢二 (SHIRAIISHI KENJI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号：20334039

研究成果の概要：

ナノスケール界面に独特の新しい物理概念の構築に成功し、従来の界面科学の常識を覆すことに成功した。具体的には従来の界面物理学で絶対的な極限と考えられていたショットキー極限が本当の極限ではないことを理論的に示し、さらに実験で実証した。また、金属シリサイドが形成の原子レベルの起源、歪んだGe層に生じる正孔の起源等も明らかにした。さらに、こうして得られたナノスケール界面の新概念を未来デバイスに応用することに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 18 年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
平成 19 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
平成 20 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：物性理論

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：第一原理計算、界面、ナノサイエンス、将来デバイス

## 1. 研究開始当初の背景

ナノ微細加工技術の進歩の結果、ナノスケール界面を構成要素とするナノデバイス作製されるようになってきた。ナノデバイスの一部を構成するナノスケールの界面をバルク界面を前提に作られた従来の界面理論で記述することは原理的に不可能である。これは未来デバイスに設計指針がないといっても過言ではない。このような危機的な状況を打破し、21 世紀のデバイスに正しい指針を理論的に与えるには、従来の界面理論の枠を超えた新しいナノスケールの界面理論の構築が急務と

なっていた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、金属/酸化物、金属/分子等のナノ界面一般に適用可能な新しい界面理論の構築を行うことである。さらに、特にナノデバイス界面に用いる材料の選択指針として簡便に利用できるような、より実用的な形式にブレークダウンすることも重要な目的である。

## 3. 研究の方法

ナノスケールの界面の電子構造を第一原

理量子論で計算する。得られた計算結果を詳細に検討することからナノ界面に独自の物理モデルを構築し、その物理モデルに従ってナノ界面特有の新しい界面物理概念の創成を行う。さらに、現実のナノデバイスの動向と鑑みて、ナノデバイスへの展開を行う。

#### 4. 研究成果

本研究を通して、従来の界面物理学の常識を覆す新しい物理概念の獲得に成功した。それは主に以下の2つの概念の構築である。

##### (1) 界面選択的軌道混成とショットキー障壁形成

金属/絶縁体界面を含む異種物質界面の研究の歴史は古くから行われている。特に金属とのオーミックコンタクトの実現や半導体ヘテロ接合のバンドオフセットの制御等、技術的にも重要な問題であったため、科学、技術の両面から盛んに研究が進められてきた。その結果、多くの重要な界面物理の概念が創出されてきた。中でも「金属誘起ギャップ準位 (MIGS)」と「電荷中性点 (charge neutrality level)」の概念は極めて重要な概念である。なぜなら、これらの概念を基に金属/半導体界面の有効仕事関数や半導体ヘテロ接合のバンドオフセット値等に極めて有益な示唆を与えることができるからである。「金属誘起ギャップ準位 (MIGS)」は普遍的な概念であるが、「電荷中性点 (charge neutrality level)」の概念は、「2つのバルクが接している界面」という前提のもとに構築された概念であり、その普遍性には問題がある。

本研究ではまず、従来の「Charge Neutrality Level」の概念が前提としている2つの事実が金属/高誘電率絶縁膜界面で成立しているか否かを第一原理計算で検討した。従来の「Charge Neutrality Level」の概念の前提は以下の2つのである。(1) 金属誘起ギャップ準位の波動関数が絶縁体側に深く染み込む。(2) 金属の状態密度はほぼ一定である。我々は、まず金属/HfO<sub>2</sub>界面の金属誘起ギャップ準位の波動関数の染み込み長を第一原理計算で考察した。その結果、染み込み長はわずか1-2原子層であることが判明した。つまり、従来の「Charge Neutrality Level」の概念導出の第一の仮定は成立していないわけである。さらに、Auバンド構造は非常に特徴的であることが知られている。フェルミレベルの少し下方に非常にバンド幅が狭いdバンドが密に存在するため、Auの占有状態密度は非占有状態に状態密度に比べて遥かに大きい。すなわち、金属

の状態密度がほぼ一定であるという第2の仮定も崩れていることが判明した。このように2つの重要な前提が崩れている以上、従来の「Charge Neutrality Level」の概念は金属/高誘電率絶縁膜界面の解析には適用してはいけないことになる。言い換えると、金属/高誘電率絶縁膜界面をよく近似する新しい界面理論の枠組みを作る必要があることが第一原理量子論による詳細な解析によって明らかになった。

我々は、(1) 金属誘起ギャップ準位の波動関数の染み込み長がわずか1-2原子層であるという事実と、(2) 高誘電率絶縁膜は通常イオン結晶性が強く、伝導帯の波動関数はカチオンの波動関数で、価電子帯の波動関数はアニオンの波動関数でほぼ近似できるという事実、の2つの事実を考慮し、界面ダイポールの値を界面近傍における波動関数の混成からくるダイポールで近似し、界面物理の新しい概念、「Generalized Charge Neutrality Level」( $\phi$ (GCNL))を提案した。その結果、従来の「Charge Neutrality Level」の概念が絶縁体のバンド構造のみで決定されたのに対し、「Generalized Charge Neutrality Level」は金属のバンド構造と界面の構造にも敏感であることがわかる。上記の表式は、金属の占有及び非占有の状態密度  $D_{occ}$  と  $D_{unocc}$ 、及び金属と界面を通して相互作用できる酸素及び金属の軌道の数  $N_o$  と  $N_M$  を含んでいるからである。金属のバンド構造は多くのバルク金属に対しては既知である。従って「Generalized Charge Neutrality Level」を決定するには、界面の構造を知る必要がある。そこで、我々はラフに界面構造を予測するために、ゲート金属と酸素の反応性に注目した。高誘電率絶縁膜(MOx)はイオン結晶であるため、成長表面は基本的には電荷中性面となっていると考えられる。そこにAlのように酸素との反応性の強い金属電極を蒸着すると、金属は主に酸素と結合を形成し、m-O-Mのような界面構造となると考えられる。ところが、酸素との反応性の低いAuのような金属電極の場合は酸素とも金属酸化物中の金属元素(M)とも結合を形成すると考えられ、界面構造はm-O-Mとm-Mボンドを両方有したものになると考えられる。第一原理計算の結果も上述の界面構造を再現した。

上述の界面構造を仮定すると、Alの「Generalized Charge Neutrality Level」は高エネルギー側に位置するのに対し、Auの「Generalized Charge Neutrality Level」は極めて低エネルギー側に位置する。Alの場合には界面の構造は主にAl-O-Mであるため、

界面の電荷移動に寄与する界面混成は Al の非占有状態と 0 起因の価電子帯の間の混成である。この混成は高誘電率絶縁膜側から Al 電極側への電荷移動を促進し、ホールのショットキーバリア高さを増加させる。これに対し、Au の場合には、Au-0-M と Au-M という 2 種類のボンドが混在する界面構造をとっていると考えられる。ここで効いてくるのが Au の状態密度の特徴である。Au の占有状態の状態密度は非占有状態の状態密度に比べて極めて大きい。その結果、Au の非占有状態と 0 起因の価電子帯との混成による界面電荷移動に比べて、Au の占有状態とカチオンの伝導帯との混成による界面移動の方が圧倒的に大きくなる。その結果、Au から高誘電率絶縁膜への電荷移動が起こり、元来低い Au のホールのショットキーバリア高さはさらに低くなるわけである。現実に XPS 実験による界面ダイポールの方向は我々の予想通りであった。Au のショットキーバリアの振る舞いは、従来の「Charge Neutrality Level」では説明不能であるが、これは Au の特異なバンド構造等を考慮できなかったからである。それに対して、我々が新たに構築した「Generalized Charge Neutrality Level」の概念は、金属のバンド構造や界面構造の情報も取り込むことができる。さらに、「Generalized Charge Neutrality Level」の概念は、基本的に殆どの金属/高誘電率絶縁膜界面の有効仕事関数の解析に有効であるとともに、pMOS 及び MOS 用のゲート金属の設計指針も明確に示すことができる。nMOS 用のゲート金属には、界面構造が m-0-M となるような金属が有効であるのに対し、pMOS 用のゲート金属には、酸素との反応性が低いと同時に占有状態の状態密度が非占有状態の状態密度に比べて極めて大きな金属が望ましい。

(2) 界面熱力学が決定するショットキー障壁高さ (新しいショットキー障壁高さ決定機構の提案)

MOS 半導体デバイスのように、金属/絶縁体/半導体のような 3 種類の物質が積層構造を作っており、中間に存在する絶縁体の膜厚がナノスケールになってくると、二つの界面を別個に考えるわけにはいかないことがわかってきた。すなわち、半導体/絶縁体界面で原子反応が起こり、欠陥が生じ、比較的高い位置に欠陥に起因する電子準位が存在すると、その電子準位から金属のフェルミ準位に電子が流れ込み、絶縁体/金属界面のショットキー障壁が固定されることが DFT 計算等を基礎とする考察によって予測された。この

新しい概念は TiN/HfO<sub>2</sub>/Si というナノ界面のショットキーバリア高さの光電子分光測定により、実験的にも実証された。

上記概念は従来の界面物理の常識を覆すものである。ショットキー障壁高さはこれまでは対応する金属/絶縁体界面のダイポールで決定されると考えられていたが、本研究で創成した新しい概念では、全く別のシリコン/絶縁体界面の界面反応の熱力学が注目する金属/絶縁体界面のショットキー障壁高さを決定することになっている。このようにショットキー障壁高さがリモートで制御できることを本研究成果を示している。

(3) ショットキー障壁高さの制御指針の研究

平衡プロセス (高温プロセス) で CMOS 構成が可能なプロセスを模索した。その結果、Si 基板側の界面を制御することは有効な指針となることを示すとともに、酸素を導入して酸素空孔を消滅させる手法について特に考察した。その結果、フェルミレベルピンングが起こっている状況では酸素空孔を消滅させる反応は基板の Si を酸化する反応と熱力学的には等価であることを証明した。この結果は、酸素空孔の消滅と有効絶縁膜厚の増加はトレードオフの関係にあり、酸素空孔だけを消滅させるプロセスウインドーは極めて狭いことを明らかにした。上記考察は、酸素注入による酸素空孔の消去を行うプロセスは、集積化を目指した手法としては望み薄であることを意味している

(4) 金属シリサイド形成の界面物理

近年極小 Si デバイス電極として再びシリサイドが注目されている。周期律表の原子は、(1) Si と反応し安定なバルクの金属シリサイド相を持つもの、(2) 持たないもの、さらに (3) 半導体になるものに分類されるが、その分類起源は未だ明らかではない。

また、シリサイドが Si 基板上に生成される場合には歪などを伴うため、全ての組成のシリサイド相が

安定とは限らない。千葉大の中山グループは、(1) の代表として Ni、Ti を、(2) として Au、Al、(3) として Mg、Fe を選び、密度汎関数法に基づく第一原理計算を行い、シリサイド形成に関する金属種依存性の起源、および Si 基板上での安定なシリサイド相の組成依存性を検討した。

その結果、(1) のグループにおいては、Si の p 軌道から金属原子の d 軌道への電子移動がシリサイド相安定化の起源であることを明らかにした。一方、(2) の Au は d 軌道が既に占有であるため、Al は d 軌道がないため有効な安定化をしない。また、(3) の Mg や Fe は

特別な結晶構造を取ることで半導体になる。一方、Si 基板上では、歪と界面結合の整合度により、一部の組成相は不安定になることも解明した。

#### (6) Ge歪みチャネル層における正孔の起源

Ge チャネル層に一軸性の歪みを印加することで Ge 単原子空孔はアクセプターになる可能性があることを示した。さらに、一軸性歪みの方向依存性を詳細に検討し、[110]方向に一軸性歪みが印加されると Ge 単原子空孔は特にアクセプター準位を形成しやすいことを明らかにした。本結果は実験で見られる Ge 歪チャネル層における正孔の起源に大きな示唆を与えた。

#### 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 57 件)

- [1] K. Uchida, S. Okada, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, "Quantum effects in a double-walled carbon nanotube capacitor", PHYSICAL REVIEW B, 76 (15): Art. No. 155436 OCT 2007. (査読有)
- [2] N. Umezawa, K. Shiraishi, *et al.*, "Suppression of oxygen vacancy formation in Hf-based high-k dielectrics by lanthanum incorporation", APPLIED PHYSICS LETTERS, 91 (13): Art. No. 132904 SEP 2007. (査読有)
- [3] Y. Akasaka, G. Nakamura, K. Shiraishi, N. Umezawa, K. Yamabe, O. Ogawa, M. Lee, T. Amiaka, T. Kasuya, H. Watanabe, T. Chikyow, F. Ootsuka, Y. Nara, and K. Nakamura, "Modified Oxygen Vacancy Induced Fermi Level Pinning Model Extendable to P-Metal Pinning", Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 45, L1289-L1292, (2006). (査読有)

[学会発表] (計 110 件)

- [1] [Invited] T. Nakayama, "Schottky barrier and stability of metal/high-k interfaces; theoretical view", Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Sep.19-21, 2007, Tsukuba, Japan.
- [2] [Invited] K. Shiraishi, Y. Akasaka, G. Nakamura, T. Nakayama, S. Miyazaki, H. Watanabe, A. Ohta, K. Ohmori, T. Chikyow, Y. Nara, K. Yamabe, and K. Yamada, "Theoretical Studies on Metal/High-k Gate Stacks", 211th Meeting of Electrochemical Society, Chicago, USA, (May 7-10, 2007).

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

白石賢二 (Shiraishi Kenji)  
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授  
研究者番号：20334039

##### (2) 研究分担者

中山隆史 (Nakayama Takashi)  
千葉大学・理学部・教授  
研究者番号：70189075

押山淳 (Oshiyama Atsushi)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：80143361

岡田晋 (Okada Susumu)  
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授  
研究者番号：70302388

舘野賢 (Masaru Tateno) (H18.4-H20.3)  
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授  
研究者番号：40291926

ボエロ マウロ (Boero Mauro)  
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授  
研究者番号：40361315

バーバー サバッシュ (Barber Savas)  
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・助手  
研究者番号：90375402