

平成22年4月30日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19560020
 研究課題名（和文） La 酸化物超薄膜／Si 界面の原子レベル誘電特性の解明
 研究課題名（英文） Atomic-scale dielectric properties at the interface
 between Si and La-based oxides
 研究代表者
 中村 淳（Nakamura Jun）
 電気通信大学・電気通信学部・准教授
 研究者番号：50277836

研究成果の概要（和文）：密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を用いて、La 酸化物超薄膜単体および La 酸化物と Si 基板界面における原子レベル誘電特性、電子状態計算を行った。La 酸化物表面においては、表面緩和により誘電率が著しく低下することがわかった。また、界面におけるバンドオフセットは、界面原子配列の詳細に大きく依存することがわかった。

研究成果の概要（英文）：Dielectric and electronic properties of La-based oxide thin-films have been investigated using the first-principles calculations based on the density functional theory. Dielectric constants decrease near the surface of the film, since the ionicity becomes smaller at the surface compared with the bulk. The valence band offset between the Si substrate and La-based oxide film depends on the atomic configuration at the interface to a great extent.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 2008年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 2009年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：表面界面物理学、計算物理学、デバイス工学
 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：ナノ材料、電子デバイス、表面界面物性

1. 研究開始当初の背景

モバイルスーパーコンピュータや、分子サイズの機能性デバイスをもとにした多機能センサーといった、新世紀の情報技術や医療技術の夢にハードウェアの面からチャレンジするためには、ナノスケール極微構造体（以下ナノ構造と略記する）における誘電特性の理解が欠かせない。しかし、従来は連続体近似のもとで評価・理解されてきたマクロ

スコピックな誘電特性が、ナノスコピック領域において個々の原子の個性が見え始めたとき、それがどのような形でナノ構造の物性として顕在化するかについては、今のところよく理解されていない。最近急速に発展している超薄膜作製技術は、例えば電界効果トランジスタにおけるゲート酸化膜の厚さを 1nm 以下の領域まで薄膜化することを可能にしている。こうした超薄膜中、特にその表面・

界面においては、従来の連続体近似による特性解析はすでに破綻をきたし、原子・分子レベルに遡っての構造・電子状態解析が必須となると予想される。

ごく最近我々は、「外場としての静電場を第一原理的ハミルトニアンに組み込んだ電子状態計算プログラム」を開発し、これをナノスケール誘電特性評価に適用できることを示した。この方法は、電場の効果をあらわにハミルトニアンに組み込むことで原子レベルでの局所的な誘電特性を実空間で直接評価することができるという点で、従来の手法とは一線を画しており、しかもバルクのみならず超薄膜、ヘテロ界面等に適用可能である。この方法を用いることにより、従来は連続体近似のもとで評価・理解されていたマクロな誘電特性が、ナノ領域において個々の原子の個性が見え始めたとき、それがどのような形でナノスケール構造体の物性として顕在化するかを、我々独自のアルゴリズムを用いることで、はじめて知ることができるようになる。

2. 研究の目的

本研究は、実験から得られる経験的パラメータを一切用いない密度汎関数理論に基づく第一原理計算手法を用いて、La系 high-k 酸化物超薄膜と Si の界面におけるナノスケール領域の原子スケール誘電特性を評価するものである。具体的には、我々が最近開発した「ハミルトニアンに電場を組み込んだ第一原理計算手法」を用いて、外部電界の印加に伴う電子状態、原子配列の変化を評価することで、La₂O₃ 超薄膜/Si 界面近傍における誘電率の原子スケールプロファイルとバンドオフセットのミクロスコピック描像を系統的に理解することを目的とする。我々の開発した第一原理計算の特長を生かし、界面における構造安定性評価、誘電特性評価を通して界面物性制御のための基礎物理モデルを構築する。また、コンビナトリアル物質科学の観点も生かして、絶縁体/半導体界面の設計指針を提案しながら次世代電界効果トランジスタ創製のための原子スケール物質設計および界面設計を目論む。

3. 研究の方法

最近 high-k 材料として候補の最右翼として登場した La 酸化物 (特に La₂O₃) を対象とし、サブナノメータスケールにまで薄膜化が進められている SiO₂ ゲート酸化膜と比較しながら、誘電率の (1) 膜厚依存性、(2) 表面効果を評価する。これにより、バルク誘電率とナノスケール誘電率の相違について理解するとともに、ゲート酸化膜の誘電率の観点から見た薄膜化の限界を理論的立場から明らかにする。その際、表面状態と表面近

傍の不均一電気分極の関係を明らかにすることが基礎、応用両面からの重要な視点となる。また、本研究で用いるスーパーセル電界印加法では、電界下での原子構造最適化の有無により、電子分極と格子分極の寄与を個別に求めることが可能である。

続いて、より現実的なデバイス応用を見据えて、超薄膜ヘテロ系における「界面効果」を明らかにする。具体的には、誘電率・バンドオフセット共に有利と期待される La 酸化物/Si 系のヘテロ構造を考える。ゲート絶縁膜の機能は主にトンネル障壁の高さと誘電率の大きさによって決定づけられる。絶縁薄膜の視点では、絶縁膜の誘電率の大小が直接的な性能指数となるが、ひとたび界面を設定すると、酸化物/基板界面におけるバンド不連続 (オフセット) ももう一つの重要な性能指数となる。そこで、界面におけるバンドオフセットと誘電率の空間変化を同時に評価することによって、それらの相関の有無を明らかにし、より現実的な high-k 絶縁膜設計を行う。

4. 研究成果

(1) La 系酸化物超薄膜の誘電特性

図 1 は 3 分子層厚の La₂O₃(0001) 超薄膜モデルに対し、局所誘電率、すなわち誘電率の空間分布計算を行った結果である。薄膜中心部付近では、光学的、静的誘電率はそれぞれ、4.6、22.6 であり、実験値 (光学的誘電率が約 4.0、静的誘電率が約 25.0) とほぼ一致する値が得られた。

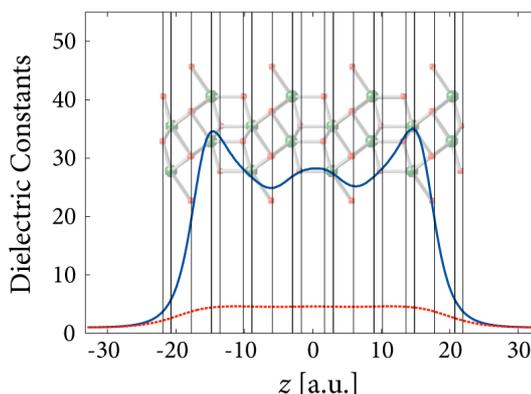


図 1: 3 分子層膜厚の La₂O₃(0001) 超薄膜に対する局所誘電率分布。青線は静的誘電率、赤線は光学的誘電率。また、縦線は原子面位置を表している。

一方、表面近傍における誘電率に注目すると、最表面においては急激に誘電率が減少していることがわかる。そこで表面緩和の影響がどのように誘電率へ影響しているのかを調べるため、Born charge (有効電荷) の膜

内分布を計算した。図2を見ると表面近傍で Born charge が減少しており、反対に中心部では Born charge の値は上昇していることがわかった。すなわち、Born charge 分布は、誘電率分布の振る舞いと対応している。表面近傍で Born charge が低下するのは、La₂O₃ 結晶のイオン性が高いことに起因していると考えられる。実際、La₂O₃(0001)超薄膜の表面近傍は一般的なイオン結晶と同様の振る舞いを示すことがわかった。すなわち、表面陰イオンがバルク側へ緩和され、結果として表面の電荷密度が平滑化され、電子の運動エネルギーが減少するのである。

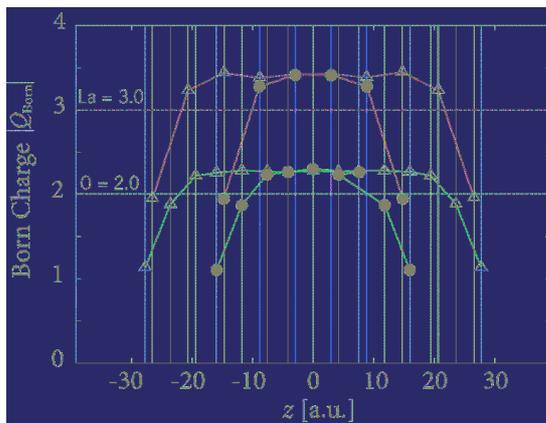


図2：膜厚 3、5 分子層厚の La₂O₃(0001) 超薄膜における Born charge の絶対値分布。丸点が 3ML、三角点が 5ML である。

(2) La 系超薄膜/Si 界面のバンドオフセット

密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、厚さ 8 原子層の Si(001)(2×1)上に厚さ 2 分子層の La₂O₃(01-10)を成長させたモデルを考え(図3)。計算量の軽減のため、三次元周期境界条件を課した Si(001)/La₂O₃(01-10)超格子モデルを考え、その安定な原子配列、界面垂直方向の長さ、エネルギーバンド構造を計算した。計算に使用したサンプル k 点は、2次元既約ブリルアンゾーン内に 7 点、平面波基底のカットオフエネルギーは 25 Hartree とした。

超格子モデルは La₂O₃ をバルクの原子配置を保ったまま Si(001) 表面上に積み重ねたモデルを考える。このモデルは過去の実験結果をもとに、六方晶である La₂O₃ の a 軸と c 軸が界面平行方向になるように配置したものである(Si(001)//La₂O₃(01-10))。界面平行方向の格子定数は Si バルクの値に固定し、界面垂直方向の格子定数および原子配列最適化を行った。構造最適化の結果を図1に示す。初期配置によって、2つの準安定構造が得ら

れた(図3(a)と(b))。格子定数は両構造でほぼ同じ値であり、全エネルギーの差もわずか数 meV オーダーであった。しかし2つのモデルで La 原子の配列の仕方に違いが生じている。これは構造緩和前の初期配置の違いによるものだと考えられる。一方で界面の結合部分の原子配列(Si-O結合の配置)は両モデルでほとんど同じになっている。

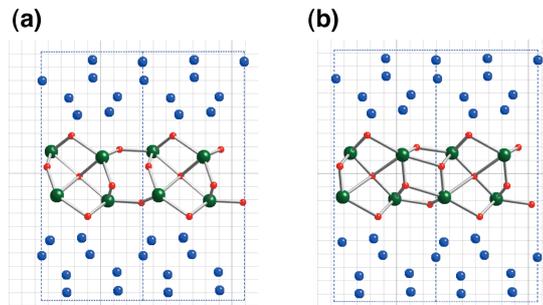


図3：(a)、(b) 2つの安定界面構造。La₂O₃ 薄膜が Si に挟まれた構造になっている。薄膜が図中大中小の丸印はそれぞれ La, Si, O 原子に対応している。

緩和した安定構造に対してバンド計算を行うと、両モデルともほぼ同じバンド分散が得られ、いずれの構造でもフェルミエネルギーを横切る2本のバンドが現れた。これは界面に存在する Si ダイマー部のダングリングバンド間の π 結合に由来するものである。この準位は Si バンドギャップ中の深い位置に存在し、フェルミレベルピンギングを引き起こす可能性がある。すなわち、この界面は、良好なデバイス特性を実現するためには不適切な構造である。ところで、Si 単独モデルを考えた場合には、Si ダイマー部のダングリングバンド間の π 結合と、その反結合軌道である π* 結合に由来するバンドが共に Si のバルクバンドギャップ中に現れることが知られている。しかし、界面モデルにおいてはこの π* 結合に由来するバンドは完全に空になり Si の伝導帯に取り込まれてしまっていた。これは、Si 表面のダングリングバンドの電荷が La₂O₃ 層側へ移動していることを示唆するものである。

次に、この界面のバンドオフセットを見積もるために La₂O₃ 層の単独モデルを考え、そのバンド構造を界面モデルのそれと比較したところ、価電子帯のバンドオフセットは 1eV にも満たないと見積もられた。これは過去に報告されている実験値 (3eV) よりもはるかに小さい。

以上の結果から、この系における界面電子状態について考察する。超格子モデル界面で Si ダイマーの π* バンドが La₂O₃ と相互作用した結果、Si から La₂O₃ の表面状態への電

荷移動が生じて、Siの π^* バンドは空になるとともにLa₂O₃の一電子エネルギーが上昇し、結果的に価電子帯のバンドオフセットが小さくなる。つまり、界面に存在する π バンドは、界面準位を形成するのみならず、バンドオフセットをも小さくしてしまう原因となっていることがわかった。従って、何らかの方法で界面ダングリングボンドを終端させればデバイス作製に有利な界面モデルが構築できることになる。

最後に、界面準位終端の可能性を探るため、水素原子導入の効果を検討した。界面のダングリングボンド近傍に水素原子を配置し、構造最適化計算、エネルギーバンド計算を行った。その結果、理想界面モデルに存在していたバンドギャップ中の界面準位(π バンド)が完全にSiの価電子帯の中に取り込まれ、フェルミピニングを引き起こす可能性のあるバンドがギャップ中から消失することが明らかとなった。得られたバンドギャップ(約1 eV)はバルクSiの電子状態を反映したものである。また、La₂O₃に起因するバンドは価電子帯端から約3eVの深さに現れており、Nohiraらの光電子分光解析の結果(3eV)とほぼ一致する。したがって、実験的に得られているSi/La₂O₃界面においては、界面準位の存在しない良好な界面が形成されていると考えられる。

2種類のSi(001)/La₂O₃(01-10)超格子モデルを考え、安定原子配列と電子状態を、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて調べた。その結果、理想界面モデルは、フェルミレベルピニングを引き起こす可能性のある界面準位がSiのエネルギーギャップ中に存在するとともに、バンドオフセットも小さくデバイス作製には不利なモデルであるとわかった。しかし、界面準位の起源は界面のSiダイマーに由来するものであり、この準位の存在によりSi-La₂O₃間の電荷移動も生じるためにバンドオフセットも小さくなってしまった。この準位を終端させる目的で水素原子を界面に導入したところ、バンドギャップ中の界面準位が消失するとともに価電子帯バンドオフセットも大きくなり、良好な界面電子状態を呈することがわかった。今後は、界面近傍における水素原子の安定性を詳細に調べるとともに、他の元素導入によりさらなる界面の最適化を進めてゆくことが望まれる。

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6件)

1. S.Wakui, J.Nakamura, A.Natori: In-plane

strain effects on dielectric properties of the HfO₂ thin film, J.Vac.Sci.Technol. B 27, 2020 (2009) (査読有)

2. J.Inoue, T.Chiba, A.Natori, J.Nakamura: Negative donors in bulk Si and Si/SiO₂ quantum wells in a magnetic field, Phys.Rev. B 79, 305206 (2009) (査読有)

3. S.Wakui, J.Nakamura, A.Natori: Atomic scale dielectric constant near the SiO₂/Si(001) interface, J.Vac.Sci.Technol. B 26, 1579 (2008) (査読有)

4. S.Wakui, J.Nakamura, A.Natori: Dielectric properties of the interface between Si and SiO₂, Jpn.J.Appl.Phys. 46, 3261 (2007) (査読有)

5. J.Nakamura, S.Wakui, S.Eguchi, R.Yanai, A.Natori: Nano-Scale Profile of the Dielectric Constant Near the Si/oxide Interface: A First-Principles Approach, ECS Trans. 11, 273 (2007) (査読有)

6. J.Nakamura, A.Natori: Dielectric discontinuity at a twin boundary in Si(111), Proc.28th Int.Conf.Semi.Phys. 893, 5 (2007) (査読有)

[学会発表] (計19件)

1. J.Nakamura: Nano-scale profile of the dielectric constant near surfaces and interfaces: A first-principles approach, 2nd International Workshop on Epitaxial growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures (SemiconNano 2009) (2009年8月12日、Anan, Japan) (招待講演)

2. J.Nakamura, S.Wakui, S.Eguchi, R.Yanai, A.Natori: Nano-scale profile of the dielectric constant near the Si/Oxide interface: A first-principles approach, 212th Electrochemical society (ECS-212) (2007年10月9日、Washington D.C., USA) (招待講演)

他17件

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.natori.ee.uec.ac.jp/junj/index-j.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

中村 淳 (NAKAMURA JUN)

電気通信大学・電気通信学部・准教授

研究者番号：50277836

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし