

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760030

研究課題名(和文) 酸化物への不純物添加による物性の制御と材料設計への指針

研究課題名(英文) Property control of oxides from impurity doping toward materials design

研究代表者

梅澤 直人(UMEZAWA NAOTO)

独立行政法人物質・材料研究機構・光触媒材料センター・主任研究員

研究者番号：20455273

研究成果の概要(和文)：半導体デバイスや光触媒などへの応用が注目されている酸化物材料の特性を改善する際に異種材料との接触や不純物添加が有効である事を理論的に明らかにした。特に物質間の酸素の流れを制御することで欠陥密度を低減する手法の提案は材料設計に新たな指針を与える重要な成果であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：This theoretical study revealed that the properties of oxide materials used in semiconductor devices or photocatalysis can be improved by making contacts with other materials or doping with foreign elements. In particular, the proposed method for minimizing defect concentrations by controlling oxygen flows through interfaces between two materials is a noticeable achievement since it gives a new guideline for materials design.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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：不純物、格子欠陥、第一原理計算、酸化物、ゲート絶縁膜、光触媒

## 1. 研究開始当初の背景

トランジスターに使われる  $\text{HfO}_2$  ゲート絶縁膜中への窒素添加が電気特性に与える影響に着目し、一般論の構築が重要であると考えた。

## 2. 研究の目的

酸化物への不純物添加が物性に与える影響の一般論を構築し、酸化物科学にあらたな知

見をもたらすことを目的とした。

## 3. 研究の方法

第一原理計算を用いた理論的手法

## 4. 研究成果

(1) 酸化膜/酸化膜の積載構造に、ドーパント材料を積載することで酸素の拡散を意図的に誘起し、界面構造を改変できることを理論的に予測しました。実際、

HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si スタックに Ta<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub> を積載し、Ta を HfO<sub>2</sub> 中に意図的にドーピングすることで、SiO<sub>2</sub> 層の酸素が HfO<sub>2</sub> に吸収されて膜厚が薄くなることが実験的に確かめられました (図1)。本発明によって、半導体デバイスや酸化物エレクトロニクスに不可欠な、酸化物/半導体界面の構造を容易に制御することが可能となるため、応用上重

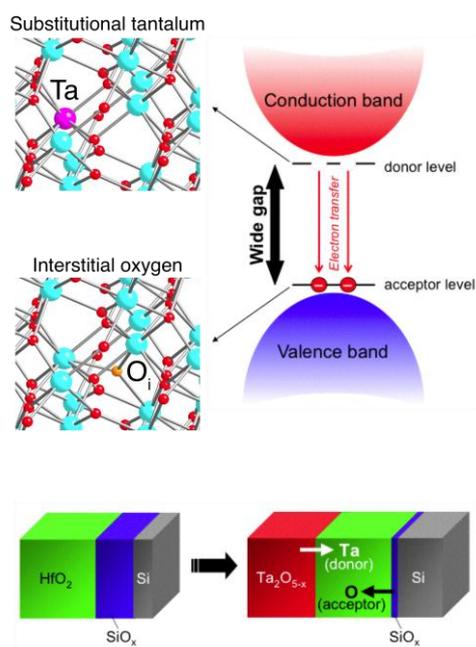


図1 : HfO<sub>2</sub> 中への Ta 添加による界面構造制御

要な成果であると考えます。(特許1)

- (2) 半導体デバイスの誘電膜として使われる HfO<sub>2</sub> は欠陥密度が大きく、信頼性の劣化が深刻な問題となっております。本研究では、多価元素酸化物を HfO<sub>2</sub> に積載することで欠陥密度を低減する方法について検討しました。多価元素酸化物中には化学量論比の異なる2つの相が共存しているために、熱平衡状態においては固有の酸素化学ポテンシャルを定義することができます。この事を利用し、適切な多価元素酸化物を HfO<sub>2</sub> に積載することで、欠陥

密度を最小に留めることができることを理論的に予測しました (図2)。この手法は、あらゆる酸化物に応用が可能であるため、欠陥密度を制御するための新しい手法として期待される。(論文番号6)

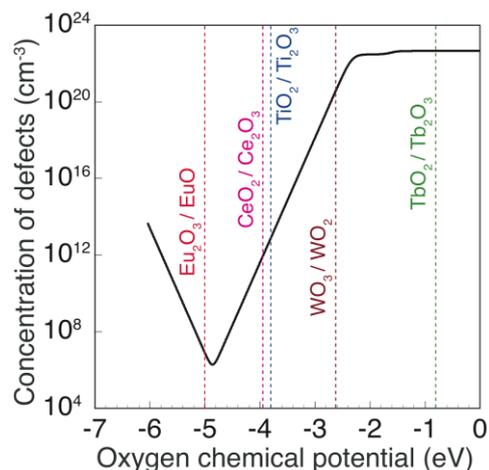


図2 : HfO<sub>2</sub> 中欠陥密度の酸素化学ポテンシャル依存性 (計算結果) と多価元素酸化物積載による欠陥密度低減の可能性。

- (3) 密度汎関数法に基づく第一原理計算では、固体のバンドギャップが過小評価されるために、欠陥のエネルギー準位を見積もる事が難しくなります。そこで、酸化物中の欠陥準位を高精度で見積もる事を可能とする計算手法の開発に取り組みました。電子相関を担う関数で電子系のハミルトニアンを相似変換することによって、新しい相関汎関数を作成しその性能を調べました。本成果を発展させる事で、未知の固体の欠陥特性を計算科学的に予測する事が可能となります。(学会発表1、3)
- (4) 最近発見されたリン酸銀 (Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) の高い光触媒活性の起源を理論的に解き明かした。第一原理計算の結果から、リン酸銀の伝導帯は底の分散が大きく、電子移動に有利な形をしていることが判明した。

また、波動関数の等高面から、この状態が遍歴的に広がっていることが明らかとなった。これは、電子がどの方向に対しても移動しやすいことを意味しており、高い光触媒効率に寄与していると考えられる。他の銀系光触媒と比べて電子の有効質量が小さく等方的であることが、リン酸銀の高い光触媒活性の起源であると結論づけた。またそれが、リンという  $p$  ブロック元素を添加することで銀系酸化物の安定性が向上する事に起因している事をつきとめた。(論文番号4)

- (5) CdS ナノ微粒子間の表面接触を増やすことで可視光吸収が増幅するという実験結果に理論的解釈を与えた。表面接触によって Cd-Cd 結合が形成され、その結合-反結合軌道がバンドギャップ中に現れるために、ギャップが実効的に狭くなり、可視光吸収が増幅するというメカニズムを提案しました。ナノ微粒子間の表面接触をモデル化し、電子状態計算を実行したのは世界初。硫化物でも欠陥をうまく利用する事でその特性を改善できる事を示した。(論文番号1、3)
- (6) Si は  $\text{HfO}_2$  よりも  $\text{La}_2\text{O}_3$  と固溶しやすく、 $\text{HfO}_2/\text{Si}$  界面では  $\text{SiO}_2$  が形成されるが、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Si}$  界面ではシリケートが形成される事が実験的に知られていた。しかしその理由は解明されておらず、トランジスタゲート絶縁膜開発の障害となっていた。そこで本研究では、おのこの酸化物中での Si の安定性を理論的に調べた。 $\text{La}_2\text{O}_3$  中では Si は酸素 4 配位の 4 面体構造を形成して安定化するが、 $\text{HfO}_2$  中では 6 配位となるために不安定化することがわかった。また、 $\text{La}_2\text{O}_3$  中で Si は正に帯電するために酸素を引き込みやすくなることが判明した。(論文番号5)

以上、不純物添加に留まらず、より応用範囲の広い「酸素フローエンジニアリング」という新たな概念を提案したことが最も大きな成果であったと考える。

#### 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) Hua Tong, Naoto Umezawa, Jinhua Ye, and Takahisa Ohno, "Electronic coupling assembly of semiconductor nanocrystals: self-narrowed band gap to promise solar energy utilization" *Energy & Environmental Science* **4**, 1684-1689 (2011). 査読有
- (2) Yingpu Bi, Shuxin Ouyang, Naoto Umezawa, Junyu Cao, and Jinhua Ye, "Facet Effect of Single-Crystalline  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  Sub-microcrystals on Photocatalytic Properties", *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6490-6492 (2011) 査読有
- (3) Hua Tong, Naoto Umezawa, and Jinhua Ye, "Visible light photoactivity from a bonding assembly of titanium oxide nanocrystals", *Chem. Comm.* **47**, 4219-4221 (2011). 査読有
- (4) Naoto Umezawa, Ouyang Shuxin, and Jinhua Ye, "Theoretical study of high photocatalytic performance of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ", *Phys. Rev. B* **83**, 035202 (1-8) (2011). 査読有
- (5) Naoto Umezawa and Kenji Shiraishi, "Origin of high solubility of silicon in  $\text{La}_2\text{O}_3$ : A first-principles study", *Appl. Phys. Lett.* **97**, 202906 (1-3) (2010). 査読有
- (6) Naoto Umezawa, "Effects of capping  $\text{HfO}_2$  with multivalent oxides toward reducing the number of charge defects", *Appl. Phys. Lett.* **96**, 162906 (1-3) (2010). 査読有

[学会発表] (計 4 件)

- (1) Naoto Umezawa, Brian Austin, William A. Lester, Jr. "Building correlation energy functional from transcorrelated approach", Psi-k meeting 2010, September 15, 2010, Berlin.
- (2) Naoto Umezawa "Remote Control of High-k/Si Gate Stack Properties", 2010 Materials Research Society Spring Meeting, 2010年4月7日, San Francisco, California, USA
- (3) Naoto Umezawa, Brian Austin, William A. Lester, Jr., "Self-interaction-free nonlocal correlation energy functional associated with a Jastrow function", American Physical Society, March Meeting 2010, 2010年3月17日, Portland, Oregon, USA.

- (4) Naoto Umezawa, “Quality Control of High-*k* gate Oxides by Doping with Impurities: Guidelines from Theoretical Analysis”, 40<sup>th</sup> IEEE Semiconductor Interface Specialists Conference, 2009年12月3日, Arlington, Virginia, USA

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：界面層削減方法、高誘電率ゲート絶縁膜の形成方法、高誘電率絶縁膜、及び高誘電率ゲート酸化膜を有するトランジスタ

発明者：梅澤直人、知京豊裕、生田目俊秀

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構

種類：特願

番号：2009-273000

出願年月日：2009年12月1日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

梅澤 直人 (UMEZAWA NAOTO)

独立行政法人物質・材料研究機構・光触媒

材料センター・主任研究員

研究者番号：20455203

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし