

高誘電率材料における原子間相互作用に関する理論研究

(京大院工) 杉野真也, 三日月豊, Pawel Szarek, 土井謙太郎, 立花明知*

*akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp

【序】LSIの微細化, 高性能化が進むなかで, 電界効果コンデンサ(MOSFET)のゲート絶縁膜に関しては高誘電率(high- ϵ)材料の研究が盛んに行われている[1]. high- ϵ 材料においてはハフニウム酸化物(HfO_2)が有力な次世代材料として注目を集めているが, そのしきい値電圧の不安定さが問題になっている[2]. 最近の研究によって, poly-Si/ HfO_2 ゲート構造に関して, しきい値電圧がシフトする原因が膜中の酸素欠陥にあることが明らかになってきた[3,4]. Shiraishiらは, p+poly-Si/ HfO_2 ゲート構造について, 界面付近の酸素欠陥によって実効的なゲート仕事関数が減少するメカニズムを解明している[4]. すなわち, HfO_2 ゲート絶縁膜の性能向上のためには膜中の酸素欠陥の数を減らすことが重要だと考えられる. これを解決するためのひとつの方法として, ゲート絶縁膜として HfO_2 にランタン原子(La)を混ぜた HfLaO 膜を用いることが期待されている. Wangらによって, HfLaO 膜を使うことで実効的なゲート仕事関数が増加することが明らかにされており[5], これはすなわち, Laの添加によって HfO_2 膜中の酸素欠陥が減少することを示唆している. しかしながら, 何故 HfLaO 膜中では酸素欠陥が減少するのか, その理由は必ずしも明らかではない. 本研究の目的は, La-O及びHf-Oの結合状態に注目し, 微視的な視点からその原因を解明することにある. 酸素欠陥が生じるためには金属原子と酸素原子との結合が切れる必要があるため, その結合状態を詳細に見ることが重要だと考えられる. 具体的には, La酸化物(La_2O_3)及び HfO_2 を模した計算モデルを作成し, 第一原理計算によって結合エネルギーを算出する. 次に, 局所誘電率という密度量を定義し, 結合エネルギーとの関係を明らかにする. 局所誘電率は電子の電場応答から導出されることから, La-O, Hf-Oの結合状態と密接に関連している. すなわち, 結合エネルギーとも強い相関があると考えられる.

【計算方法】 La_2O_3 , HfO_2 はそれぞれ六方晶および単斜晶を基にしたモデルを用いる. 結合エネルギーの計算にはONIOM法を用いたQM/MM計算を用いる. これは, 系の一部分(QM領域)について量子力学的計算を行い, 残りの部分(MM領域)は経験的パラメータを用いた古典的なポテンシャルとして計算するものである. 今回は, La_2O_3 , HfO_2 ともに, 1つの酸素原子を中心とした半径20Åの領域に含まれる原子を取り出し, その中心のそれぞれ43原子, 58原子をQM領域の原子として扱い, 残りの原子をMM領域に含めて計算を行う. QM領域の計算にはHF法とDFTを用い, さらにDFTについては異なる交換相関汎関数を用いた計算を行い, その結果を比較する. ここで, 結合エネルギー E は以下の式で定義される.

$$E = E_{vacancy}^{with} + \frac{1}{2} \times E[\text{O}_2] - E_{vacancy}^{without} \quad (1)$$

ここで, $E[\text{O}_2]$ は酸素分子のエネルギーを表す. また局所誘電率は, この計算モデルのMM領域の原子を点電荷に置き換えたモデルを用いて計算した.

表 1. La_2O_3 , HfO_2 クラスタモデルにおけるQM/MM計算による結合エネルギー(eV).

	HF	B3LYP	B3PW91	B3P86
La_2O_3	7.19	7.19	6.82	7.05
HfO_2	7.73	5.44	5.34	5.51

【結果と考察】表 1 に結合エネルギーの結果を示す. DFT計算ではどの交換相関汎関数を用いた場合でも, La_2O_3 の方が HfO_2 よりも大きな結合エネルギーを持つことが分かる. これは, La_2O_3 の方が酸素欠陥がでにくいことを示している. また, 図 1(a), (b)はそれぞれ, La_2O_3 , HfO_2 クラスタモデルを, 1個の金属原子を中心に2個の酸素原子を含む平面で切ったときの局所誘電率を表している. 赤色が濃い領域ほど, その領域の電子の外部電場に対する応答が大きく, 誘電率が大きい領域だと捉えることができる. 両図を比較すると, Hf-O間の領域の方が, La-O間の領域よりも誘電率が高いことが定性的に見て取れる. この結果から, La_2O_3 の方が HfO_2 よりも結合エネルギーが大きい理由を説明することができる. すなわち, La原子と比べてHf原子の方が周囲に誘電率の高い領域が広がっていることから, その分電気的な遮蔽効果が大きいと考えられる. 従って, 酸素原子との間のイオン結合性が弱まるので, La-O結合よりもHf-O結合の方が弱くなり, 酸素が抜けやすくなると考察される.

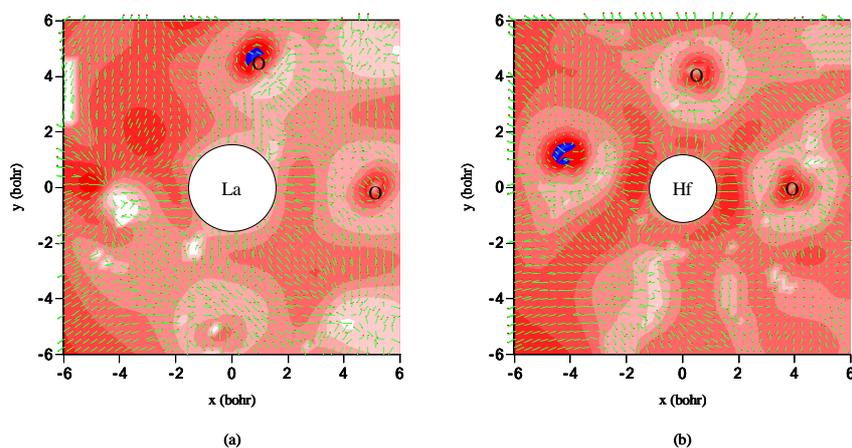


図 1. 局所誘電率(a) La_2O_3 , (b) HfO_2 クラスタモデル.

【参考文献】

- [1] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).
- [2] S. Zafar, A. Callegari, E. Gusev, and M. V. Fischetti, *J. Appl. Phys.* **93**, 9298 (2003).
- [3] C. Hobbs *et al.*, *IEEE Transactions on Electron Devices* **51**, 978 (2004).
- [4] K. Shiraishi, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyow, H. Kitajima, and T. Arikado, *Jan. J. Appl. Phys.* **43**, L1413 (2004).
- [5] X. P. Wang, M. F. Li, A. Chin, C. X. Zhu, J. Shao, W. Lu, X. C. Shen, X. F. Yu, R. Chi, C. Shen, A. C. H. Huan, J. S. Pan, A. Y. Du, P. Lo, D. S. H. Chan, and D. L. Kwong, *Solid State Electronics* **50**, 986 (2006).