1Pp121

ゲート絶縁薄膜材料の電子物性に関する量子化学計算

（京大院工、武蔵工大工*）　○藤谷　究、門脇直樹、岡田敬信、土井謙太郎、
中村康一、立花明知、服部健雄*

【序】

MOSFET のゲート酸化膜材料における絶縁破壊は先端電子デバイスの信頼性に関わるきわめて重要な問題であり、さらなる薄膜化への大きな障害となっている。新世代 MOSFET の開発においては、従来のシリコン酸化物(SiO_2)に代わって高誘電率(High-κ)酸化膜がこの問題を解決するゲート絶縁膜として期待されている。したがって High-κ ゲート薄膜の電子物性、とりわけ誘電特性を予測することは、高性能ゲート絶縁膜を設計・制御する上で不可欠である。本研究ではシリコン(Si)との直接接触において熱的・化学的に安定している材料であるジルコニウム(Zr)やハフニウム(Hf)のシリケート酸化物[1,2]、さらに、最近研究が進められているガドリニウム(Gd)酸化物に着目し、導入したクラスターモデルの非経験的電子状態計算を行い、薄膜の微視的構造や誘電率等の High-κ ゲート薄膜材料における電子物性をシミュレートした。

【計算方法】

代表的な SiO_2 結晶であるα-quartz やα-cristobalite は Si 原子周りの酸素配位数が 4 であることから、SiO_2 結晶を表現するクラスターモデルとして末端 Si を水素で終端した 4 配位分子 $Si(OSiH_3)_4$ (**1**)を導入した。シリケート酸化物($Zr_xSi_{1-x}O_2$, $Hf_xSi_{1-x}O_2$)の薄膜はアモルファス状態であることが知られており、Zr や Hf の組成比が小さい場合($x \sim 0.1$)は Zr または Hf 原子周りの酸素配位数が 4、また組成比が比較的大きい場合($x \sim 0.25$–0.3)は酸素配位数が 6 になると予想できる[1]。よって、シリケート酸化物のクラスターモデルとしてそれらに対応する 4 配位分子(**2**) および 6 配位分子(**3**,**4**)を導入した（図１）。非経験的電子状態計算は Hartree-Fock 法および B3LYP 密度汎関数法により LanL2DZ 基底関数（酸素原子には Dunning の *d* 型分極関数を加味、以下 LanL2DZ*と表記）を用いて行った。

また、ガドリニウム酸化物 Gd_2O_3 の結晶は b-site および d-site と呼ばれる格子から構成されている。本研究では小規模なクラスターモデル（GdO_n, $(GdO)_n$）に加え、b-site および d-site をモデル化した大規模なクラスターモデル(**5**,**6**)を導入し（図２）、Hartree-Fock 法および B3LYP 汎関数等の密度汎関数法による非経験的電子状態計算を行った。Gd 原子には内殻 46 電子または 54 電子の擬ポテンシャルを使用し、酸素原子には STO-6G、6-311G*、cc-pVQZ の各基底関数を用いて計算結果を比較した。

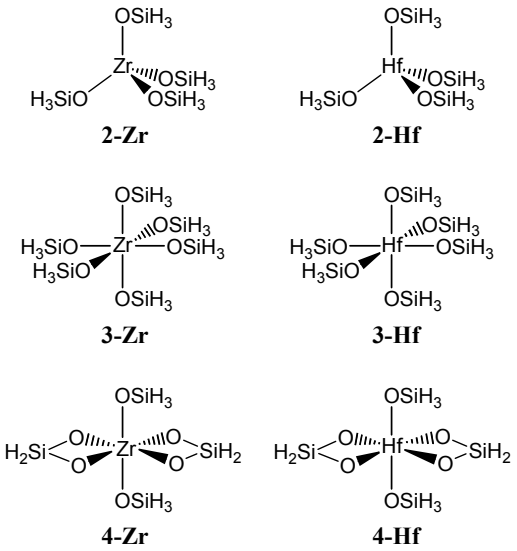
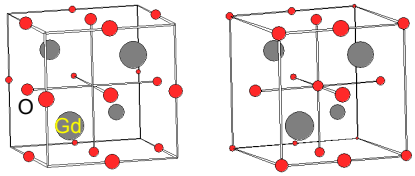


Fig. 1. Four- and six-coordinated cluster models of silicate compounds.

【結果・考察】

SiO_2 クラスターモデル **1** の B3LYP/LanL2DZ*レベルによる最安定構造を図３に示す。分子の対称性は S_4 であり∠Si-O-Si の値は 137.8°となった。この結果は SiO_2 結晶における∠Si-O-Si の値(α-quartz: 144°, α-cristobalite: 147°)とよく一致している。一方、基底関数に酸素原子の分極関数を加えない場合、**1** の∠Si-O-Si の値は 180.0°となり（対称性 T_d)、酸素原子上の分極を考慮することが微視的構造を解析する上でとりわけ重要であることが明らかになった。４配位のシリケートモデル **2-Zr**, **2-Hf** では LanL2DZ*基底を用いても∠Zr-O-Si および∠Hf-O-Si の値は 180.0°となった（対称性 T)。外部電場存在下の電子状態計算により SiO_2 モデルや各シリケートモデルの分極率を算出し、デバイの式・ローレンツ=ローレンツの式等の理論により誘電率を予測するとともに、波動関数から直接導かれる乱雑位相近似(RPA)による複素誘電率[3-5]や摂動論による誘電率導出[6,7]の結果との比較を行った。また、分極率算出にあたっては領域エネルギーを用いる方法[8,9]についても検討した。ゲート絶縁薄膜モデルにおける結合状態の詳細は電子状態計算で得られた波動関数を用いて領域密度汎関数理論[8,10]の応用計算を行い、量子エネルギー密度[10]を解析して明らかにした。Gd_2O_3 クラスターモデル **6** の運動エネルギー密度および張力密度を図４に示す。これらの量子エネルギー密度が微視的な電子ストレスの全く新しい描像を与えることが示された。Gd_2O_3 モデルについてもシリケートモデルと同様の方法で誘電物性の予測を行った。その他、量子エネルギー密度から導出される量子的効果や６配位シリケートモデルにおける擬回転メカニズム等、計算の詳細は当日発表する。



5 **6**

Fig. 2. Cluster models of Gd_2O_3 crystal for b-site (**5**) and d-site (**6**).

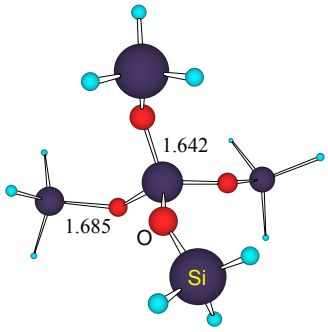


Fig. 3. Optimized geometry of **1** at the B3LYP/LanL2DZ* level. Bond lengths are in angstroms.

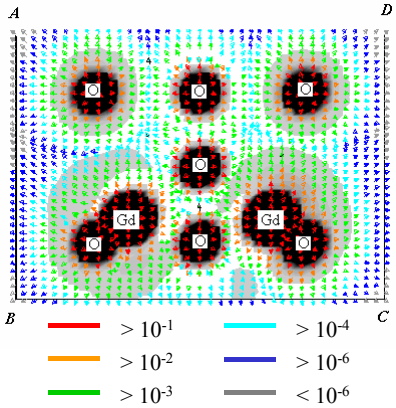


Fig. 4. Kinetic energy density (back ground) and tension density (arrows) on the cross section of **6**. Black and gray areas denote the electronic drop regions.

[1] G. Lucovsky and G. B. Rayner Jr., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2912 (2000).
[2] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **87**, 484 (2000); **89**, 5243 (2001).
[3] B. Adolph, V. I. Gavrilenko, K. Tenelsen, F. Bechstedt, and R. Del Sole, *Phys. Rev. B* **53**, 9797 (1996).
[4] M. Alouani, L. Brey, and N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **37**, 1167 (1988).
[5] R. Ahuja, S. Auluck, O. Eriksson, and B. Johansson, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 9845 (1997).
[6] 藤谷、山田、土井、中村、立花、極薄シリコン酸化膜の形成・評価・信頼性（第８回研究会）(2003), pp.187-192.
[7] 中村、土井、藤谷、立花、分子構造総合討論会 2003.
[8] A. Tachibana, *Theor. Chem. Acc.* **102**, 188 (1999).
[9] 立花、中村、坂田、佐藤、藤生、牧野、京都大学大型計算機センター広報 Vol.34 (2001), pp. 129-132.
[10] A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **115**, 3497 (2001).