

価電子揺動 Ce 酸化物を利用した high- κ 膜中の固定電荷の抑制
Charged defects reduction in high- κ gate dielectrics with multivalent cerium oxide

¹幸田みゆき、²梅澤直人、¹角嶋邦之、¹Parhat Ahmet、
³白石賢二、²知京豊裕、⁴山田啓作、¹服部健雄、¹岩井洋
¹M. Kouda, ²N. Umezawa, ¹K. Kakushima, ¹P. Ahmet,
³K. Shiraishi, ²T. Chikyow, ⁴K. Yamada, ¹T. Hattori, ¹H. Iwai
¹東京工業大学、²物質材料研究機構、³筑波大学、⁴早稲田大学
¹Tokyo Institute of Technology, ²National Institute for Materials Science,
³Univ. of Tsukuba, ⁴Waseda University

Abstract

La₂O₃ is known as a promising high permittivity (high- κ) oxide for the gate insulating film of field-effect transistors (FETs). One common problem of high- κ oxides is its high concentration of charged defects, which causes degradation in electrical properties of FETs. In this study, we report our analysis on the effects of a cerium oxide deposited on La₂O₃. Cerium oxide, in which CeO₂ and Ce₂O₃ co-exist, acts as an oxygen reservoir owing to its multivalent nature. Thus, the oxygen chemical potential is expected to remain constant throughout the oxide film regardless of the ambient condition, suppressing the formation of charged defects. This model was found to be surprisingly valid according to formation energy analyses on charged defects associated with oxygen vacancies and interstitials using first-principles calculations.

はじめに

急速な LSI 素子の微細化が行われている今日、絶縁膜材料として high- κ 材料の研究・実用化が進められてきている[1],[2]。我々は今後、更なる薄膜化を実現できる可能性のある La₂O₃ に着目し[3]、これまで研究を進めてきた。しかし、La₂O₃ のような high- κ 材料は重大な問題を多く抱えている。中でも膜中の固定電荷による、リーク電流の増大、移動度劣化、フェルミレベルシフトなどは早急に解決しなければならない問題である。絶縁膜中の固定電荷の発生は膜中の酸素の拡散に起因している。拡散により、酸素濃度の勾配が生じ酸素欠損（正の固定電荷： V_O^{+2} ）と過剰酸素（負の固定電荷： I_O^{-2} ）が膜中に生じる。そして、このような酸素の拡散は外部の酸素雰囲気強く影響される。しかし、外部酸素圧を固定電荷の生じない最適な状態に保つことは、LSI の設計上非常に困難であるため、別の解決策が必要である。我々は固定電荷を補償する方法として、異なる材料を積層することで膜中の

欠陥形成を抑えることを考えた。

これまで、La₂O₃ 膜の特性改善法として知られているのは膜の窒化である[4]。これは、La₂O₃ 膜成膜時に窒素を導入することにより、界面層の形成を抑え EOT 増大の抑制をはかる試みである。他にも Ge 基板を用いることで、電気特性の改善に効果が見られるといった報告もあるが[5]、いずれも界面特性の改善に着目しており、膜中固定電荷の低減のための試みはあまり報告されていない。

本研究では、膜中の固定電荷を低減する方法として、価数揺動性を有する酸化セリウムを La₂O₃ 膜上に積層することを考案した。酸化セリウムは Ce⁴⁺、Ce³⁺のどちらの価数も取りうる事から、CeO₂ と Ce₂O₃ の混晶系が安定に存在する。そのため、外部の酸素濃度に応じて価数を変化させ、酸素を吸収、放出する効果がある。この効果によって、隣接する La₂O₃ 膜中の酸素化学ポテンシャルが一定の値に保たれ、固定電荷の形成が抑制される。第一原理計算を用いた理論的考察から本モデルの正当性が確かめられた。本手法は、一般の high- κ

膜に応用する事が可能であり、膜質改善にむけた新たな指針になりうる事が期待される。

実際の酸化セリウム膜中の価数の分析

まず、酸化セリウムが複数の価数をとることを確認するため、XPS による測定を行った。

測定した試料は n 型 Si 基板を HF 処理した後、MBE による電子ビーム上着法を用いて、セリウム酸化膜の堆積を行った後、RF スパッタを用いてタングステン上部電極を形成したものをを用いた。ここで成膜、電極形成は超高真空中 (10^{-6} Pa) 一貫で行なった。このように、炭素などの不純物による膜の汚染のほとんどない成膜装置を用いたため、材料の本質的なデータの取得が可能であると考えられる。

測定の結果を図 1 に示す。Ce $3d_{5/2}$ 全体のスペクトル、そしてそれを三価と四価にピーク分離したスペクトル図である。図から見てわかるように両方の価数のピークが存在している。これより、酸化セリウム膜中に Ce $^{4+}$ 、Ce $^{3+}$ の価数状態が同時に存在していることが実験的に証明された。

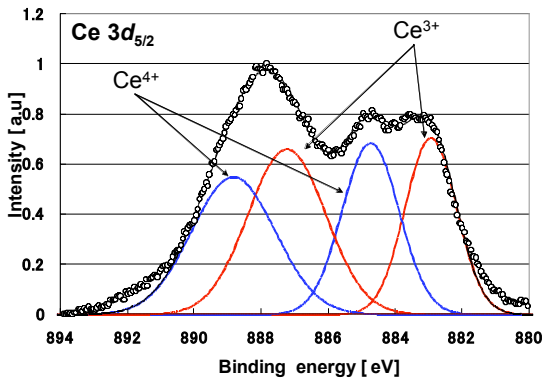


Figure 1 XPS analysis of cerium oxide

計算手法

膜中固定電荷量を明らかにするための計算は、密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算で、局所密度近似法(LDA)の範囲内で実行した。平面波-擬ポテンシャル法電子構造計算プログラムである VASP [6,7]を用いた。La は $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ 、O は $2s^2 2p^4$ を価電子として扱い、カットオフエネルギーは 500 eV とした。La $_2$ O $_3$ の六方晶 (space

group P-3m1) 50 原子のスーパーセルを作成し、その中に欠陥を導入することでモデルを作成した。k 点サンプリングは Monkhorst-Pack 2x2x2 を用いた。

固定電荷の形成エネルギーの計算

膜中固定電荷として二つの荷電欠陥を考慮した。一つは酸素欠損によって生じる正の固定電荷： V_O^{+2} である。この場合、六方晶中 4 配位の酸素サイトの酸素を引き抜くことによりモデルを作成した。もう一つは過剰酸素が膜中に存在することによって生じる負の固定電荷： I_O^{-2} である。この場合、六方晶中の格子間に 1 つ余分の酸素を導入した。これらのモデルを構造緩和し、欠陥の形成エネルギーを見積もった。固定電荷の安定性は以下に示す形成エネルギーの値によって決まる。

$$E_f(X^Q) = E_{tot}(X^Q) - E_{tot}(bulk) - n_o \mu_o + Q(\epsilon_v + \epsilon_f + \Delta V + E_{corr}) \quad (1)$$

ここで、 X は欠陥 I_O または V_O を意味する。 $E_{tot}(X^Q)$ 、 $E_{tot}(bulk)$ はそれぞれ、50 原子の La $_2$ O $_3$ セル中に欠陥を含んだ場合と含まない場合の全エネルギーの値であり、DFT の計算から見積もった。 n_o は完全結晶と比較した場合の酸素原子の過不足 (I_O の場合は 1、 V_O の場合は -1)、 μ_o は酸素の化学ポテンシャルを示している。また、 ϵ_v 、 ϵ_f はそれぞれ、La $_2$ O $_3$ バルクにおける価電子帯の上端の値とフェルミ準位の値であり、この計算においてフェルミ準位は Si と La $_2$ O $_3$ の価電子帯のバンドオフセットの値 (2.6 eV [8]) を用いている。 ΔV は固定電荷を入れたことによる ϵ_v のシフト量の補正項、 E_{corr} は Γ 点と他の k 点における ϵ_v の差に対する補正項であり、いずれも 0.1 eV 以下のオーダーである。よって、式(1)は μ_o のみの関数である。

本研究では酸素の化学ポテンシャルの値に応じて、欠陥の形成エネルギーがどのように変化するかを調べた。 μ_o の最大値は 1 つの酸素分子の全エネルギーの半値 $\mu_o^{\max} = \mu_o^{O_2} = E_{tot}(O_2)/2$ とし、最小値は La $_2$ O $_3$ が還元し La メタルが析出するときの条件： $\mu_o^{\min} = (\mu_{La_2O_3} - 2\mu_{La}^{bulk})/3$ で与えられると仮定した。ここで、 $\mu_{La_2O_3}$ と μ_{La}^{bulk} はそれぞれ、La $_2$ O $_3$ と α -La の

バルクの全エネルギーから求めた。 La_2O_3 の生成エンタルピーは $\Delta\text{H}(\text{La}_2\text{O}_3) = \mu_{\text{La}_2\text{O}_3} - 2\mu_{\text{La}}^{\text{bulk}} - 3\mu_{\text{O}}^{\text{O}_2}$ の式から求まり、La 原子 1 個あたりの計算値は -9.5 eV となる。この値は実験値 (-9.301 eV [9]) と大変よく合うことがわかった。

図 2 に La_2O_3 膜中の各固定電荷の形成エネルギーを μ_{O} の関数として示す。この図において、 μ_{O} は $\mu_{\text{O}}^{\text{O}_2}$ を基準としている。図より μ_{O} の値が低い領域において V_{O}^{+2} が支配的であり、高い領域では I_{O}^{-2} が支配的であることがわかる。固定電荷の濃度は $e^{-E_f(x^Q)/k_B T}$ (k_B はボルツマン定数、 T は温度) に比例するので、この結果は、酸化雰囲気 (μ_{O} 大) では I_{O}^{-2} 、還元雰囲気 (μ_{O} 小) では V_{O}^{+2} がそれぞれ生成されることを示唆している。したがって、 La_2O_3 単層で絶縁膜を形成する場合、製膜、アニール中の外部酸素雰囲気を厳重に管理しなければ、固定電荷の低減を実現することは困難である。

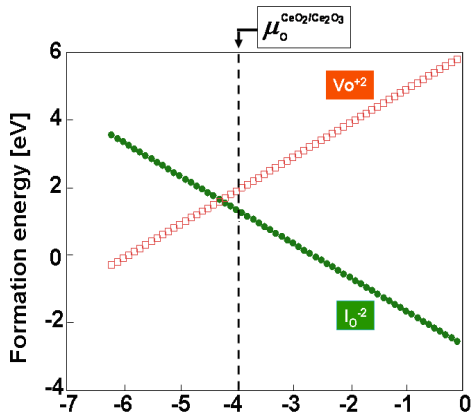


Figure 2 Formation energy of each defect (I_{O}^{-2} and V_{O}^{+2}) as a function of μ_{O} in La_2O_3 . μ_{O} is referenced with $\mu_{\text{O}}^{\text{O}_2}$. The vertical broken line indicates the $\mu_{\text{O}}^{\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3}$ determined by Eq. (3)

これに対し、 La_2O_3 膜に酸化セリウムを積層した場合を考える。この場合 Ce_2O_3 と CeO_2 が共に La_2O_3 上で安定に存在すると仮定する。XPS の実験から、 Ce^{4+} と Ce^{3+} が共存することが確認されているので、熱平衡において Ce_2O_3 相と CeO_2 相が共存する条件

$$\mu_{\text{Ce}_2\text{O}_3} + \mu_{\text{O}} = 2\mu_{\text{CeO}_2} \quad (2)$$

が成り立つと考えられる。酸素の化学ポテンシャルは Ce^{4+} と Ce^{3+} 、すなわち Ce_2O_3 と CeO_2 の存在比によらないので、式(2)から一義的に決まる。従って、この場合の酸素の化学ポテンシャルは式(2)から求められる値に固定されると考えられる。ここで式(2)を $\mu_{\text{Ce}_2\text{O}_3} = \Delta\text{H}(\text{Ce}_2\text{O}_3) + 2\mu_{\text{Ce}} + 3\mu_{\text{O}}^{\text{O}_2}$ 、 $\mu_{\text{CeO}_2} = \Delta\text{H}(\text{CeO}_2) + \mu_{\text{Ce}} + 2\mu_{\text{O}}^{\text{O}_2}$ の関係を用いて生成エンタルピーを使って書き直すと

$$\mu_{\text{O}}^{\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3} = 2\Delta\text{H}(\text{CeO}_2) - \Delta\text{H}(\text{Ce}_2\text{O}_3) + \mu_{\text{O}}^{\text{O}_2} \quad (3)$$

と表せる。ここで計算に用いた Ce_2O_3 と CeO_2 の生成エンタルピーの実験値は、Ce 原子 1 個あたり： $\Delta\text{H}(\text{Ce}_2\text{O}_3) = -9.326 \text{ eV}$ 、 $\Delta\text{H}(\text{CeO}_2) = -11.301 \text{ eV}$ [9] である。図 2 において $\mu_{\text{O}}^{\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3}$ の値を点線で示す。見てわかるようにこの値は $\mu_{\text{O}}^{\text{min}}$ と $\mu_{\text{O}}^{\text{max}}$ のほぼ中間に位置している。酸化セリウムを La_2O_3 上に堆積したときに μ_{O} が $\mu_{\text{O}}^{\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3}$ に固定されると考えると、固定電荷の形成エネルギーは外部の酸素雰囲気に依存しなくなる。つまり酸化セリウムを堆積することで、酸化雰囲気下での I_{O}^{-2} 形成、還元雰囲気下での V_{O}^{+2} の形成を抑制できると期待される。この結果は、酸素分圧に応じて、酸化セリウムの価数に変化し、酸素を吸収、放出することで、 La_2O_3 膜中の欠陥形成が抑えられることを示唆している。つまり、酸化雰囲気下では三価から四価に変わることによって酸素を吸収し、還元雰囲気下では四価から三価になることで酸素を放出する。このため、 La_2O_3 膜中の酸素の化学ポテンシャルが一定に保たれ、膜中固定電荷の量が変化しない。この一連の効果を図 3 に示した。

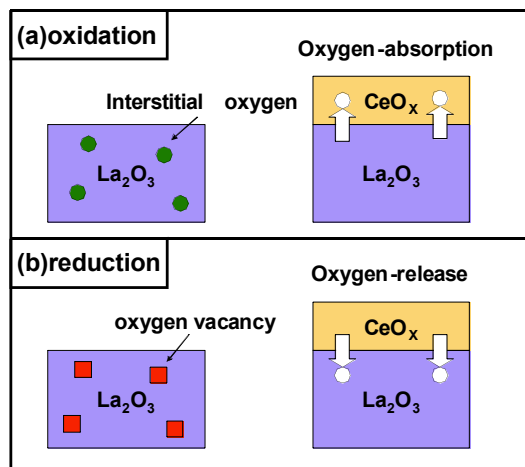


Figure 3 Schematic illustration of defect compensation mechanism with CeO_x in different conditions

結合エネルギーの計算

さらに注目すべきことは、 $\mu_{\text{O}}^{\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3}$ の値が I_{O}^{-2} と V_{O}^{+2} の形成エネルギーの交点に近いことである(図 2 参照)。交点では、 I_{O}^{-2} と V_{O}^{+2} の密度が等しく、膜全体として電的に中性であると考えることができる。それゆえ、酸素の化学ポテンシャルの値が $\mu_{\text{O}}^{\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3}$ に固定されているということは膜が中性に近い状態に保たれることを意味している。しかし、全体として中性であっても局所的に固定電荷が存在していれば、膜質の劣化は生じる。2つの欠陥が結合して消滅するか、単独に存在しうるかを確認するために、結合エネルギーを下記の式から見積もった。

$$E_b = E_f(I_{\text{O}}^{-2}) + E_f(V_{\text{O}}^{+2}) \quad (4)$$

図 2 を参照することで、 $E_b = 3.2\text{eV}$ であることがわかる。この値は、欠陥の結合エネルギーとしては大変大きな値であるため、2つの荷電欠陥は自発的に結合することが予想される。この解析結果から、La₂O₃ 膜上に酸化セリウム膜を堆積することによって、 I_{O}^{-2} と V_{O}^{+2} が結合して消滅し、膜中の固定電荷量を大幅に低減する可能性があることがわかった。ただし、膜全体で電荷中性が満たされている事が必要条件である。酸化セリウム膜を積層していない場合には、 μ_{O} は外部の酸素雰囲気強く影響してしまい、 $\mu_{\text{O}}^{\text{max}}$ や $\mu_{\text{O}}^{\text{min}}$ に近い値を取る可能性がある。この場合、正負の固定電荷の量の差が大きくなり(図 2)、結

合によって消滅したとしても、正負どちらか片方の電荷が大幅に残ってしまうため、膜全体での固定電荷の低減を図ることは困難であると考えられる。また価数揺動性を持った材料を積載しても、 μ_{O} の値が電荷中性の条件を満たせなければ、固定電荷の低減を期待することはできない。

図 2 に示した形成エネルギー E_f は、絶対零度で定義されるものであるが、欠陥密度は $e^{-E_f(X^Q)/k_B T}$ に比例しているため、上記議論は一般の有限温度で成り立つことを注意しておく

まとめ

以上の結果より酸化セリウム膜を積層することは、La₂O₃ 膜中の固定電荷を低減する手法として大変有効な手段であると考えられる。また、この価数揺動性を利用して欠陥形成を制御する方法は、La₂O₃ 膜にのみ限定されるものではなく、一般の high- κ 膜に適用することが可能であるため、膜質改善のための新たな指針を見出す、重要な概念であると考えられる。

参考文献

- [1] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).
- [2] J. Robertson, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 327 (2006).
- [3] H. Watanabe, N. Ikarashi, and R. Ito *Appl. Phys. Lett* **83**, 3546 (2003)
- [4] N. Kawada, M. Ito, Y. Saito, *J. Appl. Phys.* **45**, 9197 (2006).
- [5] J. Song, K. Kakushima, P. Ahmet, K. Tsutsui, N. Sugii, T. Hattori, H. Iwai, *Microelectronic Engineering* **84**, 2336 (2007)
- [6] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, RC558 (1993).
- [7] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [8] J. Robertson, *Rep. Prog. Phys.* Vol. 69, 327 (2006).
- [9] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, and P. J. Spencer, in *Materials Thermochemistry* 6th edition (Pergamon Press, April 1993)