

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月12日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18075

研究課題名(和文) 第一原理量子論によるSiC/SiO₂界面形状と電子物性の相関研究課題名(英文) Ab-initio study on correlation between SiC/SiO₂ interface structures and electronic properties

研究代表者

松下 雄一郎 (Matsushita, Yu-ichiro)

東京工業大学・科学技術創成研究院・特任講師

研究者番号：90762336

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：SiC/SiO₂界面に存在する高密度界面準位の特定に取り組んだ。その結果、界面準位の候補として界面における残留炭素関連欠陥と、SiCの伝導帯下端の特異な電子状態に由来する新奇界面準位であることを第一原理計算により明らかにした。の欠陥に関しては、欠陥構造のエネルギー安定性を計算することによりその候補を絞り込むことに成功した。に関しては、本研究で初めて明らかにしたもので、界面近傍の積層構造に由来する新しいタイプの界面欠陥準位であることを明らかにした。また、得られた結果は近年の実験報告とも定性的に整合することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、SiC-MOSデバイス研究開発が全世界的に競争を増している。その中でも、多くの研究者が強い関心を集めているのが界面準位の特定である。今回の研究成果では、その界面準位の候補を絞り込むことに成功した。これまでの理論のアプローチとは異なるエネルギー論に立脚したアプローチを用いることにより、初めて達成した。本成果は、デバイス開発にとっての極めて重要な知見であり、さらなるデバイス開発に向けての指針を与えるものである。SiC-MOSデバイス開発にとって重大な成果が得ることが出来た。

研究成果の概要(英文)：We have successfully identified the high density of interface states at SiC/SiO₂. We clarified two interface states exist: (i) Carbon-associated defects at interfaces and (ii) A novel intrinsic interface state derived from the conduction-band minimum of SiC. Regarding the (i) defects, we have performed electronic structure calculations for comprehensive carbon-associated defects and successfully found 5 dominant carbon-defect structures on the basis of energetics. Regarding the (ii) defects, we have proposed a novel interface state depending on the surface stacking sequences of the SiC. We have found that our calculation results are in compatible with the available experimental facts and even explain the experimental results.

研究分野：半導体物理

キーワード：炭化ケイ素 第一原理計算 界面欠陥 炭素欠陥 DFT 界面準位 MOSデバイス

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭化ケイ素(SiC)は次世代パワーデバイス半導体として大きな注目を集めている。SiCは、自然酸化膜としてSiO₂を有しており、熱酸化するだけでSiO₂絶縁膜を成膜することが出来るために、SiC-MOSデバイスへと利用することができるという利点がある。しかし、SiC/SiO₂界面に存在する高密度界面準位により、そのデバイス特性は理論値を大きく下回る(例えば、移動度がバルク移動度のせいぜい10%程度しか出ない)ことが知られている。さらなるデバイス特性改善のためには、高密度界面準位の特定が必要不可欠であるが、そして多くの理論的・実験的研究が進められているが、依然として未解明の問題として残っている。特に、本研究とも関わりの強い理論研究からのアプローチに関しては、多くは第一原理計算によるSiCの熱酸化シミュレーションによる研究であったり、研究者のこれまでの経験からいくつかの欠陥に絞り込んだ第一原理計算であった。しかし、これらの計算・シミュレーションでは、酸化速度の人為的な急加速であったり、人為的な欠陥の選択が行われ、網羅的な欠陥の探索にはなっておらず、界面準位の特定には難しい状況であった。

2. 研究の目的

上記のような研究背景の下、本研究課題の目的として、第一原理計算に基づいたSiC/SiO₂界面形状を明らかにし、界面構造と電子状態・機能との相関を解明・予測することとした。具体的には、以下の5つの研究項目を進めることとした。

- ① 第一原理酸化シミュレーションによる酸化膜形成機構とナノスケール界面構造の見直し
- ② 界面欠陥構造の候補絞り込みとその安定性解明
- ③ P界面処理法の有効性の微視的解明
- ④ SiC/SiO₂界面にける単一光子光源点欠陥の波長揺らぎメカニズムの解明
- ⑤ アモルファス物質(SiO₂を念頭に)の構造作成法の確率

3. 研究の方法

電子状態の原子レベルでの理解には、実験値に基づかない、密度汎関数理論(DFT)とカー・パリネロ分子動力学法(CPMD)に基づいた第一原理理論計算が有効である。本研究においても、これら手法を用いたアプローチを進める。また、計算の際には、バンドギャップに関して定量性を持ったHSE (Hyde-Scuseria-Ernzerhof) 近似を用いて、計算精度を確保する。さらに、得られた理論計算はすぐに実験家と議論を行い、実験との整合性確認や、実験へのフィードバックを行う。

4. 研究成果

① 第一原理酸化シミュレーションによる酸化膜形成機構とナノスケール界面構造の見直し
第一原理酸化シミュレーション(CPMD)を行い、酸化膜形成機構の見直しを行った。Si面((0001)面)とC面((000-1)面)の両面の酸化シミュレーションを行った。その結果、Si面とC面とでは、定性的にも異なる酸化経路をたどることを明らかにした。また、界面において炭素クラスが不可避に生成される可能性、炭素クラスが酸化されて一酸化炭素として崩壊する過程のエネルギーバリアが3 eV (Si面)であることを見出した。特に、Si面上でのエネルギーバリアの値3.0eVは実験で見られている酸化バリアとほぼ一致しており、炭素クラスターの崩壊過程がSiCのSi面酸化過程の律速になっている可能性を示すことに成功した。研究成果は論文として報告した。(J. Phys. Chem. C, **121** 3920 (2017), arXiv 1612.00189 (2016))

② 界面欠陥構造の候補絞り込みとその安定性解明

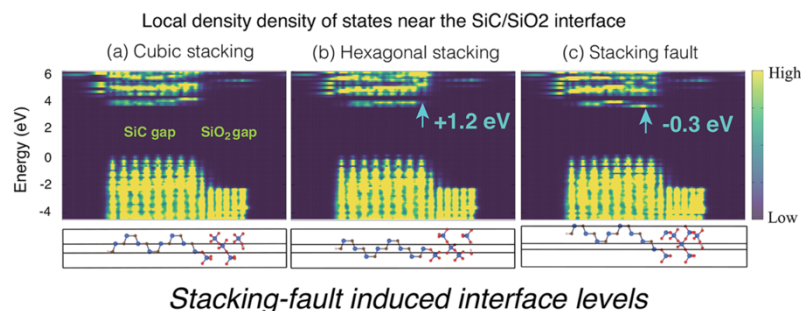
(1). SiC/SiO₂界面近傍の炭素関連欠陥の安定性解明

研究項目①からも明らかになった界面炭素クラスターの安定性を網羅的な計算から明らかにした。炭素関連界面欠陥の安定性を調べるべく界面モデルを、SiCサイド、SiO₂サイド、SiC/SiO₂ジャスト界面、の3つの領域に分け、それぞれの領域において考えうる炭素関連欠陥の形成エネルギーを網羅的に計算した。特に、SiO₂サイドにおける網羅的な炭素関連欠陥の計算を行うために、CPMD計算によるメルトクエンチ法を用い、準安定構造を求めた。この結果、3つの領域の中で、SiC/SiO₂ジャスト界面に多くの炭素関連欠陥が生じることをエネルギー論的に示すことに成功し、その原子構造を得ることが出来た。また、一部の炭素原子がSiCサイド、SiO₂サイドに拡散することが計算から示され、それらに関してもその準安定構造を計算によって求めることに成功した。実際に、これらの異なる3つの領域における分布の様子は実験とも定性的に整合することを確かめた。得られた成果は論文として報告した。(Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 125701 (2018), J. Appl. Phys. **125**, 125701 (2019), arXiv:1901.07730 (2019))

さらに、それら炭素関連欠陥の安定性の環境依存性(熱酸化中の温度と酸素分圧依存性)を調べた。その結果、高温低圧下の酸化が界面残留炭素欠陥を不安定化させ、界面欠陥準位を減らしている有効な酸化条件であることを見出した。このことは、最近行われた実験結果ともよく整合していることを見出した。(arXiv:1901.07730 (2019))

(2). Floating stateが生み出す新しいタイプの界面準位の提案

SiCは数百もの結晶多形が存在することが知られており、それら構造多形間の違いは単なる原子層の積層構造の違いとして統一的に理解することができる。また、興味深いことに、それぞれのバンドギャップが構造多形（積層構造）に依存して40%も変わることが知られている。積層構造の違いがバンドギャップの大きさを大きく変えることが知られている一方、本研究では、界面



Stacking-fault induced interface levels

図 1 局所状態密度(LDOS)と界面積層構造の関係。青い玉は Si 原子、赤い玉は酸素原子、茶色の玉は炭素原子、白い玉は水素原子を表す。

においても同様に SiC の積層構造が生み出す新しいタイプの界面準位が存在しうることを提案した(図 1 参照)。また、界面積層構造が揺らぐことによって、電子キャリアにとっての有効ポテンシャルの揺らぎが生じうることを明らかにした。これは従来の欠陥構造とは異なり、仮に界面に不純物や欠陥などがなくても生じるものである。本研究の発表後、実験において有効ポテンシャルの“揺らぎ”が実際に観測され始めている。本研究の新しいタイプの界面準位がその有力な候補の1つとなっている。研究成果はまとめて、論文として報告した。(Nano Letters 17, 6458 (2017), J. Phys. Soc. Jpn 86 054702 (2017))

(3). バンドアンフォールディング法の開発

バルク中の欠陥の電子状態を解析する上で重要なテクニックの1つになっているのがバンドアンフォールディング法である。本研究においても、バンドアンフォールディング法を用いたバルク中の点欠陥の電子状態解析を行った。その際、従来のバンドアンフォールディング法では2種類の異なる周期性が共存する系(複数周期物質)において、ゴーストバンドが出現することを明らかにした。本研究では、その問題点を初めて報告し、その改善方法を提示した。本手法は、SiC/SiO₂界面のように、異なる2つの物質の界面を扱う研究課題では、必要不可欠な解析手法となる。実際に我々は本手法を SiC/SiO₂ へと適用を行なった。得られた成果はすぐさま論文にまとめ報告を行った。(Phys. Rev. B 95 085420 (2017), J. Phys. Soc. Jpn 86, 124717 (2017), Phys. Rev. B 96, 235442 (2017), Phys. Rev. Mat. 2, 010801(R) (2018))

③ P 界面処理法の有効性の微視的解明

通常、SiC/SiO₂ 界面における高密度界面準位を低減する方法として、NO や POCl₃ 雰囲気下での熱界面処理が用いられている。ところが、POCl₃ 界面処理法の微視的メカニズムの解明はなされていなかった。本研究では、POCl₃ 界面処理法の微視的メカニズム解明に成功した。まず、アモルファス SiO₂ 中に存在する (SIMS 実験により確認されている) P 原子の微視的な構造特定を CPMD を用いたシミュレーションアニーリング法により行なった。その結果、P 原子が SiO₂ のネットワークの中に入り込み、-O₃PO (ダングリング酸素) のような基として存在することがわかった(図 2(a)参照)。さらに、-O₃PO 基は界面における残留炭素を吸い上げる役割を持つてることをエネルギー論から明らかにした(図 2(b)参照)。実際に -O₃PO 基が CO 分子を捕獲し、-O₃PCO₂ になり安定化する。また、その界面炭素を吸い上げる効果が 900°C 以下では働かなくなることを理論計算から明らかにした。その結果は、すぐに SIMS 実験で確認され、確かに理論計算通りの結果であることを報告した。得られた成果は論文にまとめ、報告した。(Appl. Phys. Exp. 11, 121301 (2017), Jpn. J. Appl. Phys. 58, 011001 (2018))

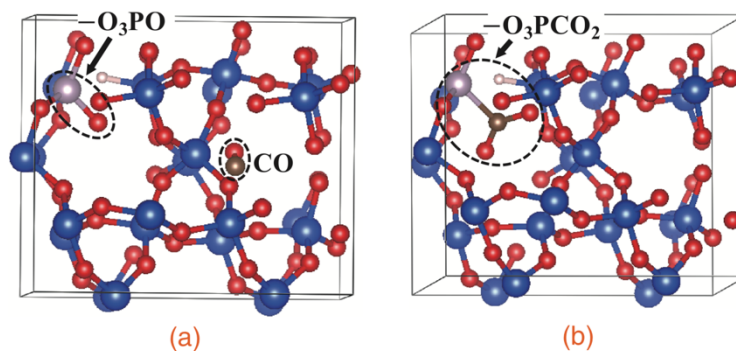


図 2 (a) SiO₂ 中の P 原子の構造(-O₃PO)。(b) P 原子による CO 分子の捕獲。青い玉は Si 原子、赤い玉は酸素原子、茶色の玉は炭素原子、紫色の玉はリン原子、白い玉は水素原子を表す。

④ SiC/SiO₂ 界面にける単一光子光源点欠陥の波長揺らぎメカニズムの解明

最近、SiC/SiO₂ 界面における点欠陥が単一光子光源になっているとの報告があり、量子デバ

イス（量子センサーや量子情報通信）の観点からも注目を集めつつある。しかし、その発光波長が界面の位置に依存してバラつくという問題があった。量子デバイスとして利用するためには、発光波長のバラツキを制御する必要がある。本研究課題では、界面点欠陥の発光波長のバラツキに関してその微視的メカニズムの解明を行なった。その結果、SiC と SiO₂ の界面ではそれらの Si 密度の違いから歪みが蓄積しており、その局所的な歪みの位置依存性が単一光子光源の発光波長の

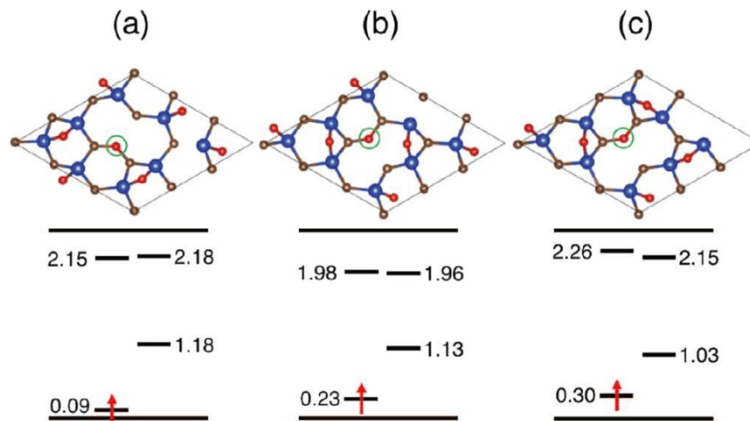


図 3 SiC/SiO₂ 界面における O_{Si} 欠陥の局所的な構造の違いとその電子準位の違い。青い玉は Si 原子、赤い玉は酸素原子、茶色の玉は炭素原子を表す。

違いとして影響することを理論計算から明らかにした。具体的には、実験において 0.3 eV 程度の発光波長のバラツキが報告されていたが、理論計算においても 0.3 eV 程度の発光波長のバラツキを観察することができた（図 3 参照）。結果はすぐに論文としてまとめ、報告した。（Appl. Surf. Sci. **464**, 451 (2018), J. Phys. Comm. **2**, 111003 (2018)）

⑤ アモルファス物質（SiO₂ を念頭に）の構造作成法の確率

(1). 第一原理的アモルファス物質の密度決定法の開発

SiO₂ がアモルファス物質であることを念頭に、第一原理的なアモルファス物質の密度決定法の開発を行った。これまでの第一原理計算では、未知のアモルファス物質の密度を決定することができなかった。我々は、複数個のサンプルを用意し、それらのアンサンブル平均をとることによってアモルファス物質の密度を決定する方法を開発し、それをアモルファスシリコンに対して適用を行なった。その結果、得られた密度と体積弾性率が実験とよく整合することを見出した。本成果は、SiC の熱酸化膜であるアモルファス SiO₂ の構造を決定するために有効な手法となる。成果は論文としてまとめ、報告した。（J. Phys. Soc. Jpn **87**, 024701 (2018)）

(2). アモルファス物質の密度決定法の開発アモルファスシリコン中の欠陥構造

上の(1)で得られたアモルファスシリコンの構造に対して、アモルファスシリコン中の欠陥構造の解析を行った。アモルファスシリコンは現在、太陽電池などに使われており、アモルファスシリコン中の欠陥構造を解析することで、さらなるデバイス性能向上に繋がると考えられる。結果、欠陥構造として 5 配位欠陥が majority であることを見出した。また、通常、実験で用いられている水素アニールによる欠陥のターミネーションの効果について調べた。その結果、水素アニールによって 5 配位欠陥が不活性化されること、またその反応バリアが 1.05 eV であり、実験の水素アニール欠陥処理を十分に説明しうることを明らかにした。水素アニールが 5 配位シリコンを不活性化している役割を定量的に明らかにすることができた。成果は論文にまとめて、報告を行った。（J. Non-Cryst. Sol. **473**, 64 (2017)）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 17 件）

[1] “Mechanisms of initial oxidation of 4H-SiC (0001) and (000-1) surfaces unraveled by first-principles calculations” Yu-ichiro Matsushita, and Atsushi Oshiyama, arXiv 1612.00189/1-28 (2016). (査読：無)

[2] “First-principles calculations that clarify energetics and reactions of oxygen adsorption and carbon desorption on 4H-SiC (11-20) surface” Han Li, Yu-ichiro Matsushita, Mauro Boero, and Atsushi Oshiyama, J. Phys. Chem. C, **121** 3920-3928 (2017). (査読：有)

- [3] “A novel intrinsic interface state controlled by atomic stacking sequence at interfaces of SiC/SiO₂” Yu-ichiro Matsushita and A. Oshiyama, Nano Letters **17**, 6458-6463 (2017). (査読：有)
- [4] “Microscopic Mechanism of Carbon Annihilation upon SiC Oxidation due to Phosphorous Treatment: Density-Functional Calculations Combined with Ion Mass Spectroscopy” Takuma Kobayashi, Yu-ichiro Matsushita, Takafumi Okuda, Tsunenobu Kimoto, and Atsushi Oshiyama, Applied Physics Express **11**, 121301/1-4 (2017). (査読：有)
- [5] “First-principles study of oxygen-related defects on 4H-SiC surface: The effects of surface amorphous structure” Yu-ichiro Matsushita, Yoritaka Furukawa, Yasuto Hijikata, and Takeshi Ohshima, Applied Surface Science **464**, 451-454 (2018). (査読：有)
- [6] “Structural stability and energy levels of carbon-related defects in amorphous SiO₂ and its interface with SiC” Yu-ichiro Matsushita and Atsushi Oshiyama, Japanese Journal of Applied Physics **57**, 125701/1-5 (2018). (査読：有)
- [7] “Structural determination of phosphosilicate glass based on first-principles molecular dynamics calculation” Takuma Kobayashi, Yu-ichiro Matsushita, Tsunenobu Kimoto, and Atsushi Oshiyama, Japanese Journal of Applied Physics **58**, 011001/1-4 (2018). (査読：有)
- [8] “Native point defects and carbon clusters in 4H-SiC: A hybrid functional study” Takuma, Kobayashi, Kou Harada, Yu Kumagai, Fumiyasu Oba, and Yu-ichiro Matsushita, J. Appl. Phys. **125**, 125701 (2019). (査読：有)
- [9] “Structure and energetics of carbon-related defects in SiC(0001)/SiO₂ systems revealed by first-principles calculations: Defects in SiC, SiO₂, and just at their interface” Takuma, Kobayashi and Yu-ichiro Matsushita, arXiv:1901.07730/1-17 (2019). (査読：無)

[学会発表] (招待講演のみ記載) (計 2 件)

- [1] “SiC/SiO₂ 界面における電子状態とそのデバイスへの影響” 松下雄一郎、企業研究会、第 30 期 CAMM フォーラム、東京 2017 年 2 月 (招待講演)
- [2] “Floating Electron states in SiC and its impact on the SiC electronic devices” Yu-ichiro Matsushita 2017 International Workshop on DIELECTRIC THIN FILMS FOR FUTURE ELECTRON DEVICES, Nara (2017). (招待講演)

[図書] (計 1 件)

- [1] “実空間差分法による大規模計算：半導体表面・ナノ構造への応用” 岩田潤一, 松下雄一郎, 澤田啓介, 重田育照, 押山淳, 固体物理、**52**, 7-17 (2017) アグネ技術センター。

[産業財産権]
特になし。

[その他]
ホームページ等
特になし。

6. 研究組織

(1) 研究分担者
特になし。

(2) 研究協力者
特になし。

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。