

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560329
 研究課題名（和文） 炭化ケイ素半導体の酸化膜界面欠陥構造への計算科学的解析に関する研究
 研究課題名（英文） Research on computational analysis of interface defective structure of oxide film of silicon carbide semiconductor
 研究代表者
 宮下 敦巳 (MIYASHITA ATSUMI)
 独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹
 研究者番号：00354944

研究成果の概要：極限環境下で使用される素子として期待されている炭化ケイ素半導体デバイスは、素子特性向上のため界面欠陥構造を解析する事が急務となっている。酸化膜界面の原子・電子構造を解析するため、第一原理分子動力学計算コードを用いた加熱・急冷シミュレーションにて界面構造モデルを生成した所、実素子と同様な良好なアモルファス酸化膜界面構造を生成出来る温度プロファイルを決定する事に成功し、界面における微小原子接続構造を導出した。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 2,500,000 | 750,000 | 3,250,000 |
| 2008年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：計算科学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：炭化ケイ素、第一原理計算、分子動力学、界面構造、欠陥準位

1. 研究開始当初の背景

炭化ケイ素(SiC)半導体は、現在広く利用されている半導体のようにシリコン(Si)を基材に用いるのではなく、SiCを基材に用いたものであり、従来の半導体に対して耐熱性、耐電圧性、耐放射線性の面で非常に優れた特性を持つ。そのため、車のエンジンルーム近くの高温度や原子炉内の放射線場のような劣悪環境での利用に期待が持たれている。さらに他の非シリコン基材半導体とは違い、半導体素子を作製する上で重要な絶縁層を従来のシリコン基材の素子と同じくシリコン酸化物で構成できるため従来の製造プロセスを活用できることが非常に利点となって

いる。しかしながら、現状ではSiCデバイスは開発途上の半導体素子であり、未だ期待された性能を出し切っているとは言いがたい。特に金属酸化物半導体型電界効果トランジスタ(MOS-FET)素子においては、半導体たるSiCとその酸化物たるSiO₂との界面付近に多量の欠陥が存在することが素子特性を劣化させており、界面欠陥を低減させることが素子特性の向上のため急務となっている。

2. 研究の目的

本研究は、地球シミュレータ及び原子力機構保有の並列計算機等の超大型計算機を用いる事で炭化ケイ素半導体素子の酸化膜界

面に含まれる欠陥構造を大規模第一原理計算によってシミュレーションし、得られた界面欠陥構造が素子の電気的特性に与える影響を調べることで、より良好な素子特性を發揮するデバイス開発に資する事を目的とする。

3. 研究の方法

界面欠陥には様々な種類があるため、効率的な界面欠陥の低減のためには、どのような欠陥構造が素子の性能に影響を与えているのか見極め、欠陥構造解消のための方策を見出す必要がある。そのためには欠陥構造とそれによって起こる素子の電気特性の変化との間に関係付けを行なう事が必要不可欠となっている。

本研究は超大型計算機を用いた第一原理シミュレーションによって欠陥構造に対する電子構造等を算出し、素子特性向上の要となる欠陥構造と電気特性の関係付けを行おうとするものである。生成に用いた計算機コードは第一原理分子動力学法のコードとして定評のある Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP)コードである。

(1) 大規模界面モデルを用いた実デバイス界面模擬計算

加熱・急冷に用いる SiO_2/SiC 界面モデルの初期構造には、12層の 4H-SiC(0001)と12層の beta 水晶からなり 3×3 の SiC 構造を持つスラブモデルを基本構造としている。モデルでは 水晶の密度を保ったまま 4H-SiC と 水晶との格子不整合を補正するため、水晶を 87.5%界面に水平方向に圧縮し、6.9%界面に垂直方向に伸張している。 SiO_2 層の表面 Si 原子および SiC 層表面の C 原子は欠陥準位の発生を抑えるため水素で終端してある。第一原理分子動力学法で用いられる周期的境界条件の元では、 SiO_2 表面と SiC 表面が対向するため、相互の面の干渉を防ぐため SiO_2 層の上に 2nm の空隙を設けている。113 原子からなる基本構造の 3×3 のスーパーセルを加熱・急冷計算の初期構造としたため、大規模 SiO_2/SiC 界面モデルの総原子数は 1017 原子である。加熱・冷却時は基板の固定原子部分を除いた 693 原子モデルを用いて、これに対して第一原理分子動力学法による加熱・急冷シミュレーションを行う事で実デバイス模擬界面構造(アモルファス SiO_2/SiC 界面構造)を生成した。シミュレーションの温度条件等は、固定終端条件で 4000K・3ps の加熱、次に 3500K まで冷却後に固定端を解放、さらに 3500K・2ps の継続加熱、最後に界面での可動層拡大の後、室温まで急速冷却としている。(図 1) 冷却過程における降下速度が界面欠陥の生成にどの程度影響するかを調べるため、降下速度は -2000K/ps、

-1000K/ps、-500/ps と変え、生成した界面構造や欠陥の種類・生成頻度等を解析した。

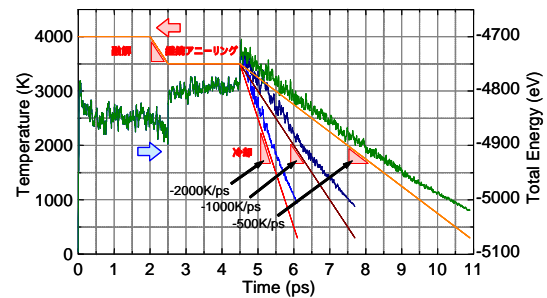


図 1 大規模 SiO_2/SiC 界面構造モデルでの加熱・急冷計算における温度条件と全エネルギーの変化。

(2) 生成された界面構造モデルでの界面接続構造解析

大規模界面モデルの初期構造における界面接続構造は図 2 のようになっている。

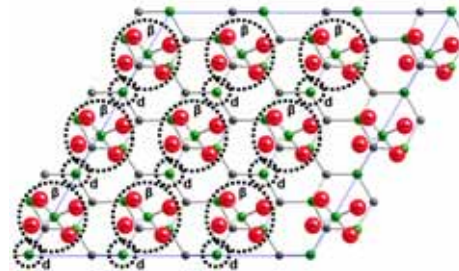


図 2 大規模 SiO_2/SiC 界面モデルの初期状態における界面接続構造

基板結晶に 4H-SiC 構造を、酸化層に 水晶構造を用いたため、界面 Si から出ている結合手の数は 27 本、 SiO_2 層から出ている結合手の数は 18 本である。界面接続構造として 2本の Si 結合手を用いるモデルを 9 個用意し、残りの 9 本の結合手はダングリング・ボンドのまま残した。第一原理分子動力学法を用いた加熱・急冷計算の後、界面での接続構造がどのように変化し、界面状態がどう変化したのか評価した。

4. 研究成果

(1) 大規模界面モデルを用いた実デバイス界面模擬計算

界面構造生成時に伴って発生した欠陥構造について、界面付近と SiO_2 内部とに分けて欠陥構造を分類すると、冷却速度 -2000K/ps の場合、界面には Si ダングリングボンド、Si-Si 結合、5 配位 Si が見られ、 SiO_2 内部には Si ダングリングボンド、0 ダングリングボンド、3 配位 0、5 配位 Si、Si-Si 結合、4 員環が見られた。(図 3) SiC からアモルファス SiO_2 への接合では、対称性の喪失や密度の減少等、大きな構造変化があり、特に界面にお

いて界面 Si にすべて O が結合すると界面での O 密度が高くなり過ぎるなど、界面付近ではストレスが入りやすい構造となる。これらの歪を緩和するために各種欠陥構造が入るのではないかと考えられる。

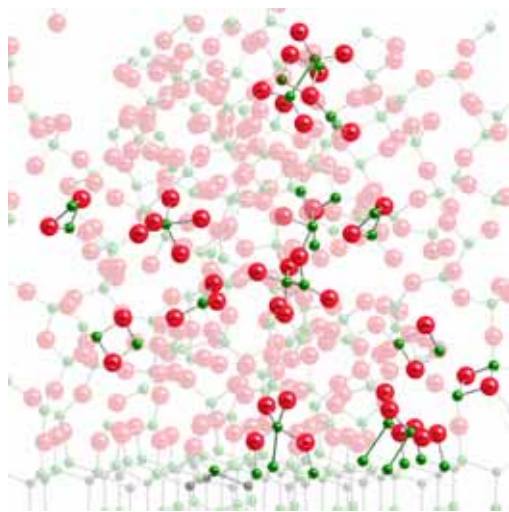


図 3 大規模アモルファス SiO₂/SiC 界面モデルの SiO₂層中に生じた欠陥

SiO₂層がアモルファス構造になっているかどうか確かめるために、加熱・急冷計算後の 4H-SiC 基板上的 SiO₂層の並びを RDF で解析した。RDF は以下の関数で定義される。

$$V_{RDF}(d) = \frac{\sum W_i}{4\pi d^2 \Delta d}$$

通常の RDF は任意の原子の周りにある他の原子の存在確率を原子間の距離の関数として表し、それを全原子に渡って平均して算出されるが、SiO₂層のような化合物では原子の存在確率は原子構造の特徴を表す指標として必ずしも適当ではないため、此处では W_i に原子量を用いることで、RDF が動径方向での密度分布を表すように修正している。修正された関数では、特定の原子から見て周期的境界条件を考慮し動径方向 (d) の増加分 (d) に入っている周辺原子の平均密度をある原子を起点とする系で表す。

図 4 に原子構造状態に関係した加熱・急冷計算中の SiC 基板上的 SiO₂層の RDF を示す。以下は冷却速度 -2000K/ps のモデルの結果である。これらの図では SiO₂層の原子を起点とし平均原子密度のプロファイルを半径に沿って測定したものを示している。図 4(1) に計算前のプロファイルを示す。加熱・急冷前のモデルでの SiO₂層は 水晶のため、短距離秩序性を反映したいくつかのピーク (< 0.35nm) と結晶の周期性に関連した多数のピーク (> 0.35nm) から構成される微細構造が見られる。溶融過程の終わりには長距離におけるピークは結晶構造の乱れに伴って消失した(図 4(2))。第 1 ピークは短距離秩序である結合

長や結合角の熱による揺らぎにより加熱前よりも広がっている。冷却計算の後では、長距離秩序に対応する微細構造は消失したままであるのに対して、短距離秩序に対応するピークの幅は加熱・急冷前の狭い幅を回復した。

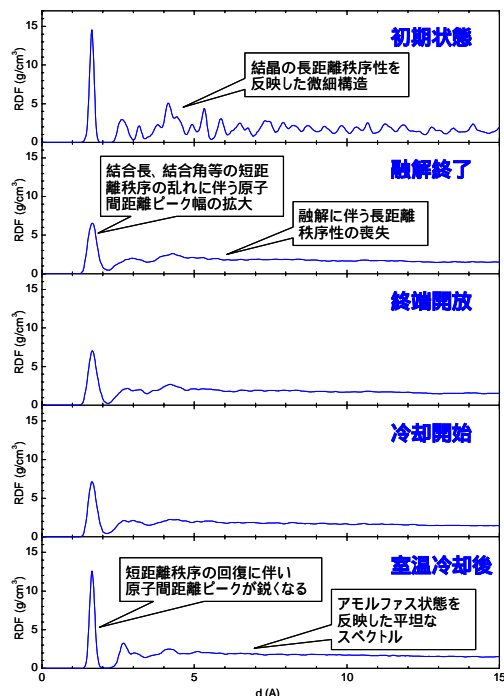


図 4 加熱・急冷期間中での SiO₂層における RDF の変化 (冷却速度=-2000K/ps)

室温冷却後のモデルについて短距離ピークを詳しく解析するため、SiO₂層の特定の元素原子の周りのある元素原子のみを抽出しその動径方向の密度分布プロファイルを見積もった。図 5 に全 RDF と Si 原子の周りの O 原子、O 原子の周りの Si 原子、O 原子の周りの O 原子、Si 原子の周りの Si 原子についての部分 RDF を示す。比較のため同じ図に計算前の構造である 水晶の全 RDF 及び部分 RDF も示す。全 RDF (図 5(1))での第 1 近接ピークは、Si-O 距離の部分 RDF (図 5(2)および(3))での第 1 近接ピークに等しく、その 0.165nm のピークは 水晶の Si-O 結合長と同じであり、SiO₂中の Si-O 結合長に帰する。全 RDF での第 2 近接ピークは、O-O 距離の部分 RDF (図 5(4))での第 1 近接ピークに等しく、SiO₂層には O-O 結合がないため、その 0.268nm のピークは Si 原子に接続している O 原子間の距離に帰する。O-O 距離のピークを 0.156 nm の Si-O 結合長を使って O-Si-O 結合角に換算すると 109° となり、四面体角の 109.47° に非常に近くなる。よって、Si 原子の周りの原子は四面体配位していると示唆される。全 RDF での小さな第 3 近接ピークは、Si-Si 距離の部分 RDF (図 5(5))で 0.305nm にある目立つピークに等しく、O 原子に接続している Si

原子間の距離に帰する。O-Si-O 結合角と同じように Si-Si 距離のピークは 135° の Si-O-Si 結合角を与える。図 5(5)での 0.23nm の小さなピークは、SiO₂ 層中に Si-Si 結合が実際に欠陥として存在する事を示唆する。部分的な RDF から得られた短距離秩序としての結合長と結合角は、アモルファス SiO₂ から得られた値と良く適合している。よって、加熱・急冷シミュレーションを適用することで、4H-SiC(0001) 結晶の Si 面上のアモルファス SiO₂ 層が上手く生成出来ると確認された。

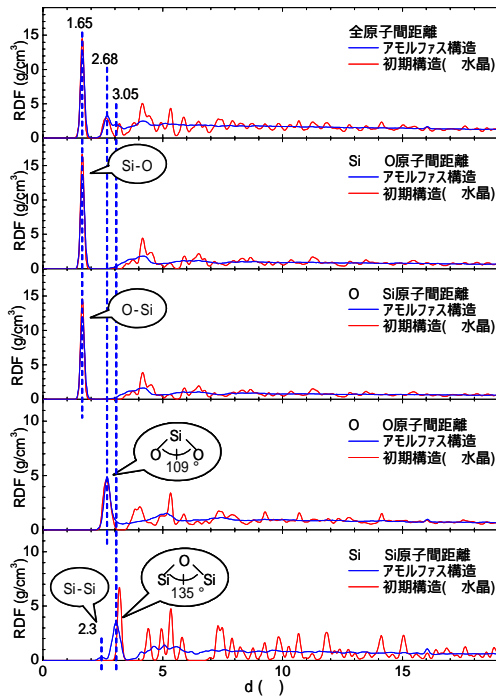


図 5 室温冷却後のアモルファス SiO₂/SiC モデルの SiO₂ 層の構造と結晶構造との部分 RDF を用いた比較

冷却過程における降下速度に付いて、降下速度を -2000K/ps、-1000K/ps、-500/ps と変え、生成した界面構造や欠陥の種類・生成頻度等を解析した。冷却速度の違いによる欠陥構造の変化では、冷却速度が -2000K/ps と -1000/ps では SiO₂ 界面欠陥に関しては大きな変化は認められなかったが、-500K/ps では界面での Si-Si 結合 +5 配位 Si 構造の欠陥が緩和され、通常の Si-O 構造になっている事が観察された。

また酸化膜構造の変化では、SiO₂ 層の動径分布関数を評価した所、Si-O 結合距離については 0.165nm、O-Si-O 結合角は 109° と冷却温度により変化は無かったが、室温に冷却直後の Si-O-Si 結合角においては -2000K/ps、-1000K/ps、-500K/ps のそれぞれで、135°、137°、140° と広がっており、冷却速度が遅いほど、よりシリカガラスでの Si-O-Si の

結合角(145° ± 10°)に近くなった。(図 6)

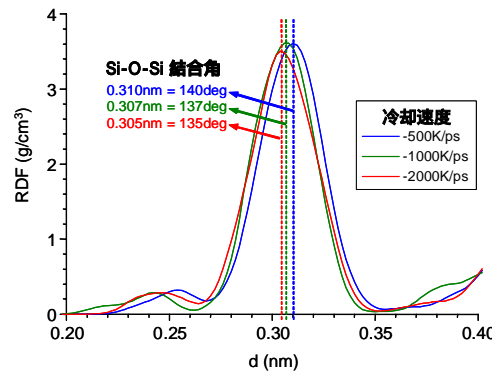


図 6 冷却速度の違いによる Si-O-Si 結合角の変化

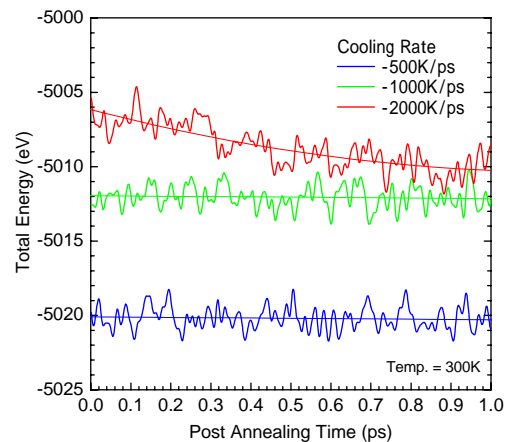


図 7 室温冷却後の界面モデルにおける全エネルギーの変化

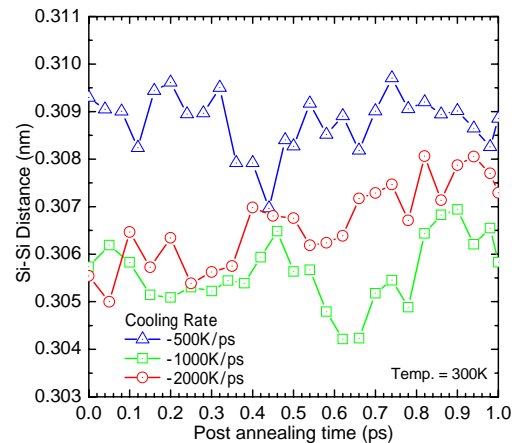


図 8 室温冷却後の界面モデルにおける Si-Si 原子間距離の変化

生成した大規模モデルの構造安定性を検証するため、室温に冷却後の界面構造に対して、温度を室温に保持したまま構造変化を観察した。-2000K/ps で冷却した界面構造は全エネルギー(図 7)、Si-Si 間原子距離(Si-O-Si 結合角)(図 8)、平均密度のすべてで室温放置後も大きな変化があり、冷却速度が速すぎ

るために構造が安定状態に達していない事が確認された。-1000K/ps、-500K/ps で冷却した界面構造は、エネルギー的にはすでに安定状態になっており、Si-Si 間原子距離、平均密度においてもほぼ収束しており、シリカでの測定値におおよそ適合していた。よって、第一原理シミュレーションでの界面構造生成において、冷却速度を少なくとも-1000K/ps 以下にする必要がある事が確かめられた。また、界面構造の室温冷却後の全エネルギーは-2000K/ps の時を基準にして、それぞれ-7.2eV、-13.9eV 低くなっており、冷却速度が遅い方がより安定で実デバイスに近い界面構造が得られる事が分かった。

(2) 生成された界面構造モデルでの界面接続構造解析

加熱・急冷によって室温まで冷却された大規模 SiO₂/SiC 界面構造モデルについて、界面における欠陥に注目して詳細検討した。

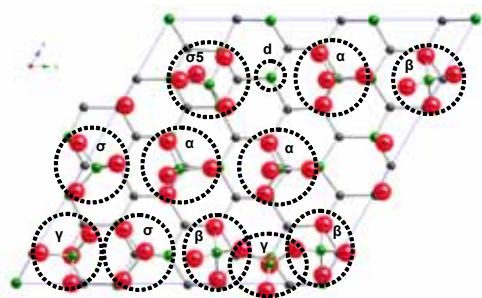


図9 SiC層直上のSiO₂界面構造、α、β、γ、σ、σ5はそれぞれ界面構造の型名を表す。dはSiのダングリングボンド。

界面には数種類の接続構造が確認された。無欠陥構造としては、3つの界面Siをまとめるtype-、2つの界面Siをまとめるtype-、1つのSiのみに付くtype-が出来ていた。欠陥を含む構造としては、Si-Si結合を持つ2種の界面構造体の他、Siダングリングボンドが観察された。従来からSiO₂/SiC界面構造モデルにおいて、いくつかの界面接続構造が提唱されてきたが、そこでは主に無欠陥構造のみを用いて界面を接続する事が試みられてきた。しかし、実際にどのような構造で界面が構成されているのか実験的手法で検証することが難しいため、限られた種類の接続構造を考えてそれらの組み合わせで界面構造を作ってきた。我々は、第一原理法を用いてなるべく人為的要素が入らない手法で界面構造を生成する事に成功しており、此処で得られた接続構造の方が従来法に比べより確からしいものになる事を期待した。我々の構造では、従来想定されていたような無欠陥構造だけでつながっておらず、Si-Si結合、Siダングリングボンド等の欠陥が入っ

ており、無欠陥構造においても従来モデルで想定されていたtype-、type-の他に、従来モデルでは想定されていなかったtype-が出来ると言う違いがあった。(図9)特に、界面にSi-Si構造が入ることで界面でのO濃度の異常な上昇を抑え、SiO₂層中での酸素密度からかけ離れたOの偏析状態になることを防いでいる(図10)と考えられる事から、我々の界面構造モデルの方が、より実界面を模擬するのにふさわしいと考えられる。

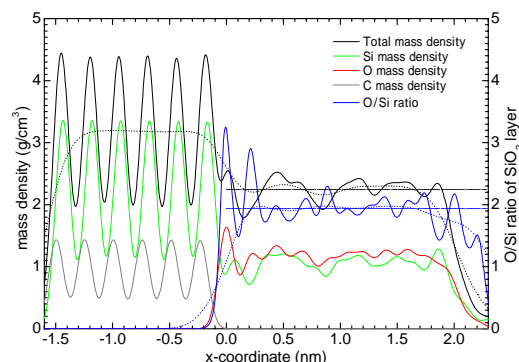


図10 界面の断面方向から見たSiO₂/SiCモデルの全密度分布と原子毎の密度分布およびO/Si比。右側がSiO₂層、左側がSiC層。

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 5件)

- T.Ohnuma, A.Miyashita, M.Iwasawa, M.Yoshikawa, H.Tsuchida, "Dynamical simulation of SiO₂/4H-SiC interface on C-face oxidation process: from first principles", Materials Science Forum 600-603, 591-594 (2009), 査読有
- A.Miyashita, T.Ohnuma, M.Iwasawa, M.Yoshikawa, et al., "First-Principles Molecular Dynamics Simulation of Oxide Layer for SiC Devices", Annual Report of the Earth Simulator Center Apr.2007-Mar.2008, 239-243 (2008), 査読無
- A.Miyashita, T.Ohnuma, M.Iwasawa, H.Tsuchida, M.Yoshikawa, "Generation of amorphous SiO₂/SiC interface structure by the first-principles molecular dynamics simulation", Materials Science Forum 556-557, 521-524 (2007), 査読有
- T.Ohnuma, A.Miyashita, M.Iwasawa, M.Yoshikawa, H.Tsuchida, "Dynamical simulation of SiO₂/4H-SiC(0001) interface oxidation process: from firstprinciples", Materials Science

Forum 556-557, 615-620 (2007), 査読有
A.Miyashita, T.Ohnuma, M.Iwasawa,
M.Yoshikawa, et al., "First-Principles
Molecular Dynamics Simulation of Oxide
Layer for SiC Devices", Annual Report
of the Earth Simulator Center
Apr.2006-Mar.2007, 241-245 (2007), 査
読無

[学会発表](計15件)

宮下敦巳、大沼敏治、岩沢美佐子、土田
秀一、吉川正人、「第一原理分子動力学シ
ミュレーションで生成されたアモルファ
ス SiO₂/SiC 界面原子構造における界面接
続モデル」、2009 年春季第 56 回応用物理
学関係連合講演会 (2009/3/30 筑波)

大沼敏治、宮下敦巳、岩沢美佐子、吉川
正人、土田秀一、「第一分子動力学法によ
る SiO₂/4H-SiC C 面酸化過程シミュレーシ
ョン:温度の効果」、2009 年春季第 56 回
応用物理学関係連合講演会 (2009/3/30 筑
波)

宮下敦巳、大沼敏治、岩沢美佐子、土田
秀一、吉川正人、「第一原理分子動力学法
にて生成された大規模アモルファス
SiO₂/SiC モデルにおける界面構造」、シリ
コンカーバイドおよび関連ワイドギャッ
プ半導体研究会 第 17 回講演会
(2008/12/8 東京)

大沼敏治、宮下敦巳、岩沢美佐子、吉川
正人、土田秀一、「SiO₂/4H-SiC C 面にお
ける酸化過程の動的シミュレーション:
温度の効果」、シリコンカーバイドおよ
び関連ワイドギャップ半導体研究会 第 17
回講演会 (2008/12/8 東京)

A.Miyashita, T.Ohnuma, M.Iwasawa,
H.Tsuchida, M.Yoshikawa, "Amorphous
SiO₂/SiC interface defect structure
generated with first-principle
molecular dynamics simulation", 2008
MRS fall meeting (2008/12/2 Boston)

宮下敦巳、大沼敏治、岩沢美佐子、土田
秀一、吉川正人、「第一原理分子動力学法
による SiO₂/SiC 界面の大規模数値解析」、
第 3 回高崎量子応用研究シンポジウム
(2008/10/9 高崎)

T.Ohnuma, A.Miyashita, M.Iwasawa,
M.Yoshikawa, H.Tsuchida, "Dynamical
simulation of SiO₂/4H-SiC C-face
interface oxidation process at 1500K",
E-MRS 2008 (2008/9/15 Warsaw)

宮下敦巳、大沼敏治、岩沢美佐子、土田
秀一、吉川正人、「アモルファス SiO₂/SiC
界面構造の第一原理計算による生成」、
2008 年春季第 55 回応用物理学関係連合講
演会 (2008/3/28 船橋)

大沼敏治、宮下敦巳、岩沢美佐子、吉川

正人、土田秀一、「SiO₂/4H-SiC(000-1)C
面における酸化過程の第一原理分子動力
学計算」、2008 年春季第 55 回応用物理学
関係連合講演会 (2008/3/28 船橋)

宮下敦巳、大沼敏治、岩沢美佐子、土田
秀一、吉川正人、「シミュレーションによ
るアモルファス SiO₂/SiC 界面の生成 ~
温度条件による界面構造の違い~」、SiC
及び関連ワイドギャップ半導体研究会
第 16 回講演会 (2007/11/29 名古屋)

大沼敏治、宮下敦巳、岩沢美佐子、吉川
正人、土田秀一、「SiO₂/4H-SiC(000-1)C
面における熱酸化過程の第一原理分子動
力学シミュレーション -Si 面との違い-」、
SiC 及び関連ワイドギャップ半導体研究
会 第 16 回講演会 (2007/11/29 名古屋)

T.Ohnuma, A.Miyashita, M.Iwasawa,
M.Yoshikawa, H.Tsuchida, "Dynamical
simulation of SiO₂/4H-SiC interface on
C-face oxidation process: from first
principles", International Conference
on Silicon Carbide and Related
Materials 2007 (2007/10/19 Otsu)

T.Ohnuma, A.Miyashita, M.Iwasawa,
M.Yoshikawa, H.Tsuchida, "First-
principles molecular dynamics study of
the oxidation process in the SiO₂/4H-
SiC(0001) interface", Conference on
Computational Physics 2007 (2007/9/5 -
8 Brussels)

宮下敦巳、大沼敏治、岩沢美佐子、土田
秀一、吉川正人、「第一原理計算による SiC
酸化と界面準位発生の問題 界面構造
生成と欠陥構造」、SiC 及び関連ワイド
ギャップ半導体研究会 第 2 回個別討論会
(2007/7/27 東京)

大沼敏治、宮下敦巳、岩沢美佐子、吉川
正人、土田秀一、「第一原理計算による SiC
酸化と界面準位発生の問題 熱酸化過
程の動的シミュレーション」、SiC 及び
関連ワイドギャップ半導体研究会 第 2 回
個別討論会 (2007/7/27 東京)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮下 敦巳 (MIYASHITA ATSUMI)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量
子ビーム応用研究部門・研究副主幹
研究者番号: 00354944

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者