

令和元年6月18日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03830

研究課題名(和文) SiC酸化膜形成過程に対する自律的位相空間探索による量子・古典ハイブリッド解析

研究課題名(英文) Hybrid quantum-classical simulation of SiC oxidation process by a wide-range search of phase space

研究代表者

大野 隆央 (Ohno, Takahisa)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・NIMS招聘研究員

研究者番号：30344435

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：炭化ケイ素は次世代パワーデバイス材料として期待されるが、酸化絶縁層との界面に生じる高濃度の欠陥準位のために実用化が妨げられており、欠陥準位の制御とその低減が喫緊の課題である。界面構造・界面物性を高精度に解析する先進的な計算手法を開発し、SiC酸化過程に応用して原子レベルでの機構解明を進めた。第一原理MD解析から界面近傍におけるsp²型に結合した炭素クラスターの形成などSiC酸化の素過程を明らかにした。第一原理計算を再現するSi-O-C系の原子間ポテンシャルを作成してSiC酸化の長時間MD解析を実施し、酸化の活性化エネルギーはSi面がC面より大きいなど実験の傾向と良く一致する結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により得られた炭化ケイ素(SiC)の酸化過程、SiC/SiO₂界面構造、欠陥準位などに関する原子レベルでの知見は、SiCパワーデバイス開発における重要な技術課題であるSiC/SiO₂界面近傍の欠陥準位の制御と低減に繋がるものと考えられる。また、量子論と古典論をハイブリッドした解析手法が界面特性の解析に有効であることが示され、今後、様々な界面系への展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：Silicon carbide (SiC) is an attractive semiconductor material for applications in power electronic devices. The atomistic mechanism of the thermal oxidation of SiC is strongly required to fabricate a high-quality SiC/SiO₂ interface. We have performed DFT calculations of SiC oxidation at finite temperature and found out several elementary oxidation processes including the formation of sp²-bonded carbon clusters near the SiC/SiO₂ interface, which generate electrically active states in the SiC energy gap. In order to perform long-term simulations, a Si-O-C interatomic potential of the hybrid charge-transfer type has been developed by using our DFT calculations as the training data. Using this newly developed potential, we have performed large-scale SiC oxidation simulations at various temperatures and shown that the activation energy of the Si-face is much larger than that of the C-face, which is consistent with the experimental results.

研究分野：計算物性科学

キーワード：ナノ材料 計算物理 表面・界面物性

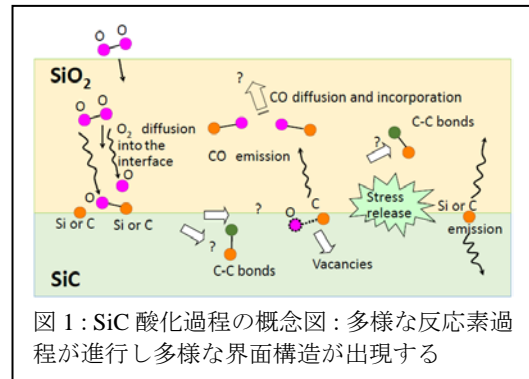
様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

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材料として期待されている。しかし、酸化絶縁層との界面（SiC/SiO₂界面）に生じる高濃度の欠陥準位のために実用化が妨げられており、欠陥準位の制御とその低減が喫緊の課題である。SiC 酸化膜（SiC/SiO₂界面）には、Si 酸化膜（Si/SiO₂界面）に比べ2桁近く高濃度の欠陥準位が存在する。SiC を酸化すると C 原子が CO や CO₂等の形で脱離し、形成される SiC/SiO₂界面には十分に酸化されない C 原子が過剰に残り、この過剰な C 原子が欠陥準位に関与していると考えられている（図1）。

このように、SiC 酸化過程では、多様な反応素過程が進行し、それに伴い多様な界面構造が出現する可能性があるため、限定的な恣意的なモデル構造に囚われることなく、界面構造の位相空間を広範囲に探索することが必要である。

第一原理計算は高精度な解析手法であり、Si 酸化や SiC 酸化等の半導体材料の界面形成過程の解析に幅広く適用されている。しかし、第一原理計算の高い計算負荷のため、恣意的なモデルに対する静的な計算（限定的なモデル構造・反応に関する反応エネルギーや活性化エネルギーの計算等）が多く、本質的に重要な構造・反応を見落としている可能性が高いのが現状である。

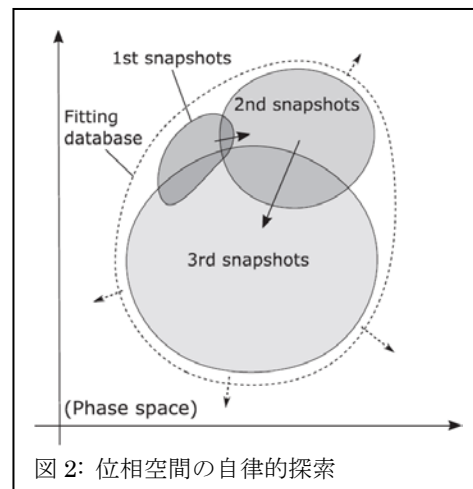


2. 研究の目的

第一原理分子動力学（MD）解析は高い計算精度を有するが、計算負荷が大きく界面構造・反応に関して位相空間の探索に限界がある。一方、古典 MD 解析は計算負荷は小さく位相空間の探索範囲は広いものの計算精度に課題がある。本研究では、界面構造・界面物性を高精度に解析するため、第一原理 MD 手法と古典 MD 手法を連携して、高い計算精度と低い計算負荷で位相空間の広範囲な探索が可能な先進的な計算手法を開発し、SiC 酸化過程に応用し原子レベルでの機構解明を目指す。

3. 研究の方法

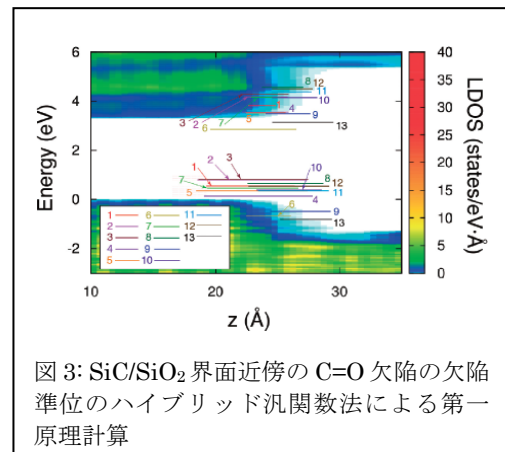
第一原理 MD 解析の高い計算精度と古典 MD 解析の低い計算負荷という双方の優れた利点を両立させ、界面形成過程における界面構造の位相空間を高い計算精度で自律的に広範囲に探索することを可能とする量子・古典ハイブリッド解析手法を開発する（図2）。第一原理計算手法の高速化、第一原理計算結果から高精度な古典力場を抽出する方法、第一原理 MD 解析と古典 MD 解析を連携し広範囲に位相空間を探索する方法等の開発を行い、開発した先進的な解析手法を SiC 酸化過程に適用し、実験と比較しつつ、SiC 酸化膜の界面構造、界面近傍の欠陥準位等の界面特性を解析し、良好なチャネル特性を有する界面構造の作成指針の獲得を図る。また、SiC 熱分解によるグラフェン成長過程にも適用した。



4. 研究成果

(1) 第一原理 MD 解析の高度化

第一原理分子動力学計算プログラム PHASE/O の高度化を実施した。非局所ポテンシャルの実空間処理、並列化の充実などを行い計算速度の向上を進めた。また、バンドギャップや欠陥準位などの高精度計算が可能な厳密交換項を含むハイブリッド汎関数法による第一原理計算の高速化のために、高速フーリエ変換の利用、逆空間ベクトルの縮約などを実施し、SiC/SiO₂界面近傍に位置した C 原子関連欠陥である C=O 欠陥に適用し、欠陥準位の高精度計算を実施した（図3）。



(2) 古典 MD 解析のための力場の算出

古典力場には、これまで開発してきたボンドオーダーにイオン項を組み込んだ電荷移動型ポテンシャルを採用した。電荷移動型ポテンシャルの基本的な考え方は、電荷移動によるイオン結合性の増加と共有結合性の減少を組み合わせることである。本研究では、**Tersoff** ポテンシャルに電荷の影響を加えた可変電荷型ポテンシャルを用いて **Si-O-C** 系の電荷移動型ポテンシャルを開発した。**PHASE/0** による第一原理 MD 解析で得られた多数の **SiC/SiO₂** 界面構造を教師データとしてポテンシャルを作成した結果、従来ポテンシャルに比べて、第一原理計算を精度よく再現するポテンシャルが得られた (図 4)。

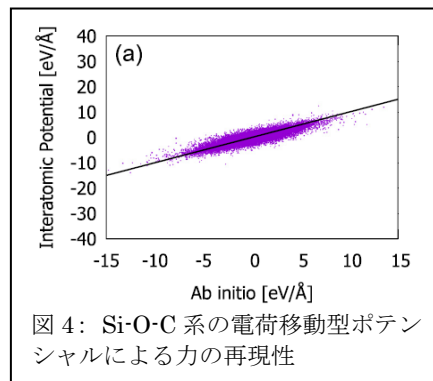


図 4: Si-O-C 系の電荷移動型ポテンシャルによる力の再現性

(3) SiC 酸化過程の第一原理 MD 解析

4H-SiC の Si 面および C 面の上部にアモルファス状の **SiO₂** 層を重ねた構造に対して、界面付近に **O₂** 分子 (全部で約 20 分子) を繰り返し導入し有限温度 (2000K) での第一原理 MD 解析を実施した。その結果、Si 面の界面では酸化が進行しても基板の SiC 層は比較的安定的 (大きく乱れない) であるのに対して、C 面の界面では SiC 層の秩序が乱れやすく平坦性を失う傾向が見られた (図 5)。CO, CO₂ 分子はいずれの種類でも同程度に発生した。酸化が進むと界面付近に残留した C 原子は **sp²** 的に結合した炭素クラスター (平均サイズは、C 原子約 5 個) を形成した。SiC バンドギャップ中に表れる欠陥準位の数はこの炭素クラスターの数に強く相関し、炭素クラスターに由来するものが多いこと示された。界面近傍における炭素クラスターの存在は電子スピン共鳴実験により検証された。

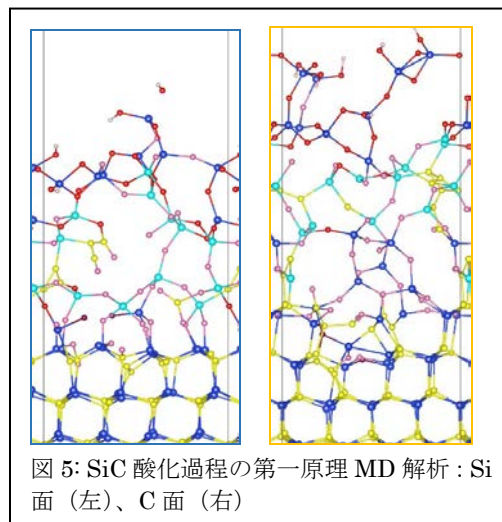


図 5: SiC 酸化過程の第一原理 MD 解析: Si 面 (左)、C 面 (右)

(4) SiC 酸化過程の古典 MD 解析

作成した **Si-O-C** 系の原子間ポテンシャルを用いて、4H-SiC の熱酸化シミュレーションを実施した。その結果、Si 面、C 面、いずれの面でも酸化膜が成長した。Si 面の酸化活性化エネルギーは C 面より約 3 倍大きく、C 面ではより速く酸化膜が成長した (図 6)。界面構造に着目すると、Si 面では界面の Si 原子に O 原子が 1 つ結合した価数(+1)の Si 原子が並ぶ規則的な構造が形成されることに対して、C 面では炭素クラスターの混在する不規則な界面が作成された。C 面では界面の Si 原子が酸化膜側に持ち上げられ、下部の C 原子との結合が切断された構造も多く見られた。これらの結果は第一原理 MD 解析の結果と一致している。このような界面構造の相違が酸化速度に寄与していると考えられる。酸化の進行に伴い C 原子の一部は CO や CO₂ 分子などの形で脱離する様子も見られた。一方、残りの C 原子は界面の進行に取り残されて酸化膜中に残留し炭素クラスターを形成した。

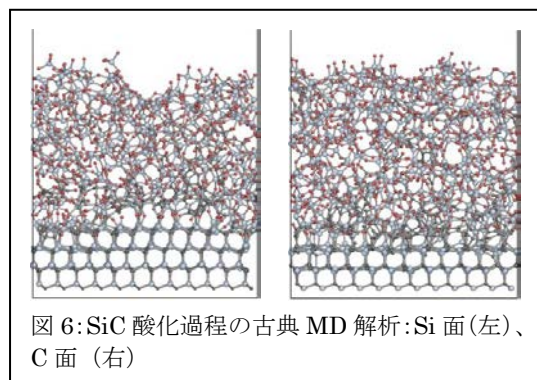


図 6: SiC 酸化過程の古典 MD 解析: Si 面 (左)、C 面 (右)

(5) SiC 熱分解グラフェン成長の第一原理 MD 解析

SiC 表面上での Si 熱脱離によるグラフェン成長機構を調べるため、第一原理 MD 解析を実施した。4H-SiC(0001)テラス面に(11-2n)のファセットを露出させた構造に対して、ファセット表面の Si 原子を脱離させた後に高温 (1500K~2000K) でのアニーリングを実施した結果、初期には C 原子の鎖状構造が多数形成され次第に環状構造に変化する、原子レベルでのグラフェン成長過程が観察された (図 7)。

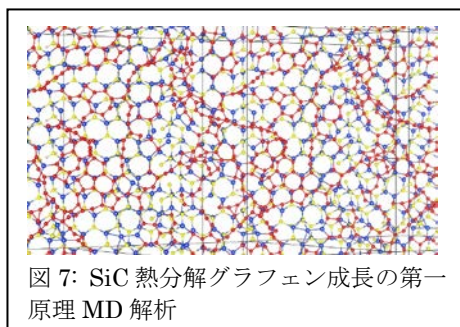


図 7: SiC 熱分解グラフェン成長の第一原理 MD 解析

(6) SiC 熱分解グラフェン成長の古典 MD 解析
 開発した Si-O-C 系の原子間ポテンシャルを用いて、SiC 表面上の Si 熱脱離によるグラフェン成長に関する長時間の古典 MD 解析を実施した。3 ナノ秒では環構造が表面を覆う一方、ラフネスが大きく 5, 6, 7 員環の混在した構造が形成された。さらに 13 ナノ秒間のアニーリングを実施した結果、5, 7 員環が次第に減少して全体的に平坦な構造となり、ファセット面上では 2 層、テラス面上では 1 層からなるグラフェンが形成された (図 8)。

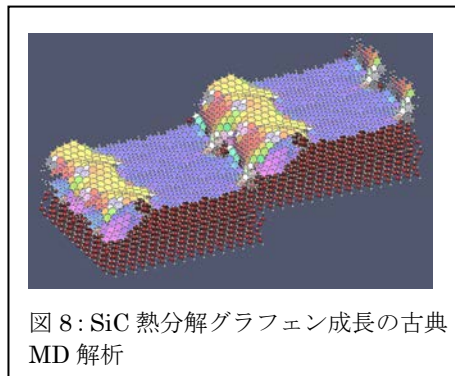


図 8: SiC 熱分解グラフェン成長の古典 MD 解析

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

①Y. Kagoyama, M. Okamoto, T. Yamasaki, N. Tajima, J. Nara, T. Ohno, H. Yano, S. Harada, and T. Umeda

“Anomalous carbon clusters in 4H-SiC/SiO₂ interfaces” 査読有
 J. Applied Physics 125, 065302-1-8 (2019).

DOI:10.1063/1.5066356

②Tomoaki Kaneko, Nobuo Tajima, Takahiro Yamasaki, Jun Nara, Tatsuo Shimizu, Koichi Kato, and Takahisa Ohno

“First Principles Modeling of Defect-Free Abrupt SiC/SiO₂ Interfaces on a- and m-Face 4H-SiC” 査読有

Applied Physics Express 11, 101304-1-4 (2018).

DOI:10.7567/APEX.11.101304

③So Takamoto, Takahiro Yamasaki, Takahisa Ohno, Chioko Kaneta, Asuka Hatano, and Satoshi Izumi

“Elucidation of the Atomic-Scale Mechanism of the Anisotropic Oxidation Rate of 4H-SiC Between the (0001) Si-Face and (000-1) C-Face by Using a New Si-O-C Interatomic Potential” 査読有

J. Applied Physics 123, 185303-1-6 (2018).

DOI:10.1063/1.5028273

④So Takamoto, Takahiro Yamasaki, Jun Nara, Takahisa Ohno, Chioko Kaneta, Asuka Hatano, and Satoshi Izumi

“Atomistic Mechanism of Graphene Growth on a SiC Substrate: Large-Scale Molecular Dynamics Simulations Based on a New Charge-Transfer Bond-Order Type Potential”

査読有

Physical Review B 97, 125411-1-8 (2018).

DOI:10.1103/PhysRevB.97.125411

⑤Nobuo Tajima, Tomoaki Kaneko, Takahiro Yamasaki, Jun Nara, Tatsuo Shimizu, Koichi Kato, and Takahisa Ohno

“First-Principles Study on C=C Defects Near SiC/SiO₂ Interface: Defect Passivation by Double-Bond Saturation” 査読有

Jpn. J. Apply. Phys. 57, 04FR09-1-4 (2018).

DOI:10.7567/JJAP.57.04FR09

⑥Tomoaki Kaneko, Nobuo Tajima, Takahiro Yamasaki, Jun Nara, Tatsuo Shimizu, Koichi Kato, and Takahisa Ohno

“Hybrid Density Functional Analysis on Distribution of Carbon Related Defect Levels at 4H-SiC(0001)/SiO₂ Interface” 査読有

Applied Physics Express 11, 011302-1-4 (2018).

DOI:10.7567/APEX.11.011302

⑦S. Takamoto, T. Kumagai, T. Yamasaki, T. Ohno, C. Kaneta, A. Hatano, and S. Izumi

“Charge-Transfer Interatomic Potential for Investigation of the Thermal-Oxidation Growth Process of Silicon” 査読有

J. Applied Physics 120, 165109-1-10 (2016).

DOI:10.1063/1.4965863

[学会発表] (計 20 件)

①J. Nara, T. Ohno et al.

“First Principles Study on Hydrogen Intercalation into Buffer Layer Grown on SiC(0001) Surface”

AiMES-2018, 2018.

②J. Nara, T. Ohno et al.

“Theoretical study on hydrogen atom behavior under graphene buffer layer grown on SiC substrate”

ECOSS-34, 2018.

③J. Nara, T. Ohno et al.

“Hydrogen Atom Adsorption on Graphene Buffer Layer Grown on SiC(0001) Surface: First-Principles Study”

American Physics Society March Meeting 2018, 2018.

④J. Nara, T. Ohno et al.

“Theoretical Study on H Intercalation into Buffer Layer Grown on SiC(0001)”

International Symposium on Epitaxial Graphene 2017, 2017.

⑤S. Takamoto, T. Ohno et al.

“Nano-Second Order Molecular Dynamics Simulations for Graphene Formation Process on SiC”

International Symposium on Epitaxial Graphene 2017, 2017.

⑥T. Yamasaki, T. Ohno et al.

“Initial Process of Graphene Grown on [11-20] Stepped 4H-SiC(0001) Surface Revealed by First-Principles Molecular Dynamics Simulations”

International Symposium on Epitaxial Graphene 2017, 2017.

⑦N. Tajima, T. Ohno et al.

“A First Principles Study on the C=C Defects near SiC/SiO₂ Interface Defect Passivation by Double Bond Saturation”

SSDM 2017, Extended Abstract of Solid State Device Materials USB, 2017.

⑧J. Nara, T. Ohno et al.

“First principles study on the interaction between hydrogen atoms and the graphene buffer layer grown on the SiC(0001) surface”

33th European Conference on Surface Science, 2017.

⑨T. Yamasaki, T. Ohno et al.

“Carbon Concentration and Carbon Oxides Desorption at Interfaces of 4H-SiC(0001)Si/SiO₂ and (000-1)C/SiO₂ in Oxidation Processes”

11th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, 2016.

⑩S. Takamoto, T. Ohno et al.

“Thermal Oxidation Simulation of Silicon by Charge Transfer Type Molecular Dynamics”

Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength 2016, 2016.

⑪大野隆央 (招待講演)

“第一原理計算による SiC 界面酸化(窒化)反応機構の解明”

応用物理学会先進パワー半導体分科会 第 12 回研究会「SiC MOS 界面の理解」, 2018.

⑫金子智昭、大野隆央 他

“第一原理計算による a-, m-面上の 4H-SiC/SiO₂ 界面モデル構造の構築”

第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018.

⑬大野隆央 (招待講演)

“第一原理計算と古典力学計算による材料表面反応の大規模解析—SiC 表面を中心に—”

日本材料学会マルチスケール材料力学部門・部門講演会, 2017.

⑭山崎隆浩、大野隆央 他

“4H-SiC/SiO₂ 界面 O₂ 酸化の第一原理シミュレーション～炭素クラスターの形成と拡散～”

第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018.

⑮高本聡、大野隆央 他

“分子動力学法によるナノ秒オーダーの SiC 表面上のグラフェン成長シミュレーション—6 員環の形成”

第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017.

⑯山崎隆浩、大野隆央 他

“4H-SiC/SiO₂ 界面における NO 酸窒化による炭素窒素置換反応”

第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017.

⑰山崎隆浩、大野隆央 他

“4H-SiC/SiO₂ 界面 O₂ 酸化の第一原理シミュレーション～界面における炭素関連欠陥の電子状態～”

第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017.

⑱高本聡、大野隆央 他

“電荷移動型分子動力学法による 4H-SiC の熱酸化シミュレーション”

第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017.

⑲山崎隆浩、大野隆央 他

“4H-SiC/SiO₂ 界面 O₂ 酸化の第一原理シミュレーション～SiC(0001)Si 面と(000-1)C 面の違い”

～”

第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016.

⑳今泉俊介、大野隆央 他

“SiC 表面上の Si 熱脱離グラフェン成長機構に関するナノ秒オーダーの長時間分子動力学解析”

第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名： 泉聡志

ローマ字氏名： Izumi Satoshi

所属研究機関名： 東京大学

部局名： 大学院工学系研究科

職名： 教授

研究者番号 (8 桁)： 30322069

※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。