

平成 31 年 5 月 4 日現在

機関番号：25301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04950

研究課題名(和文) 実現する原子配置と材料物性値の計算手法の開発とIV族半導体結晶の高品位化への適用

研究課題名(英文) Development of calculation method for physical properties based on the possible atomic configurations and its application to the IV group semiconductor materials

研究代表者

末岡 浩治 (Sueoka, Koji)

岡山県立大学・情報工学部・教授

研究者番号：30364095

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、実現する原子配置と材料物性値を計算により求める手法を開発し、この計算手法を適用することにより、現代の電子デバイスの主流材料であるSi結晶を中心とするIV族半導体の高品位化に貢献することである。

得られた主要な成果は(1)置換位置と格子間位置の両方を考慮した、独立な原子配置と各配置における等価な配置数を算出するプログラムを作成し、(2)第一原理計算の結果を統計力学的に扱うことによる、実現する原子配置と材料物性値の算出手法を開発し、(3)本手法をSi結晶などIV族半導体の3つの研究課題に適用し、成長中の大口径CZ-Si結晶中の点欠陥濃度分布の予測を可能としたことなどである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により開発した材料物性に関する計算手法はこれまで報告はなく独創性が高い。この手法は汎用性が高く、ダイヤモンド構造を有するIV族半導体の諸問題に適用可能である。とくに、450 mm直径無欠陥Si結晶について提示した育成条件は、わが国のSi結晶メーカーにとって極めて有益なデータとなる。また、パワーデバイス用Si結晶中のライフタイム制御欠陥の構造変化機構の解明や太陽電池用IV族混晶系半導体における置換位置を占める添加元素の割合とバンドギャップの予測についての成果は、IV族半導体を用いた電子デバイスの高性能化につながる主要な成果であり、産業界において結晶の品質改善や製品の開発加速に寄与する。

研究成果の概要(英文)：The purposes of this study are to develop the new calculation method of possible atomic configuration and physical properties and to apply the method for IV group semiconductors which are the main materials of electronics devices.

The main results are (1) the propose of an approach based on statistical thermodynamics and ab initio calculations to predict properties of materials composed of different types of atoms, and (2) that the method was applied to the three topics of Si crystal growth, lifetime control defects of Si IGBT, and IV group solar cell.

研究分野：応用物理学

キーワード：第一原理計算 統計熱力学 IV族半導体 原子配置 材料物性値

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現代の高度情報ネットワーク社会を支える電子デバイスの高性能化は、その基板となる半導体結晶の高品位化により促進される。半導体結晶は他の材料と比較して結晶性が非常に高いため、微量の点欠陥や不純物、これらを含む複合体などがその物性を変化させる。従って、半導体結晶においては、原子レベルかつ ppm オーダーの超高精度な欠陥制御が求められている。さらにこれを実現するために、原子レベルの計算機シミュレーションへの期待がますます高まっている。

### 2. 研究の目的

研究期間内において、(1)置換位置と格子間位置の両方を考慮した、独立な原子配置と各配置における等価な配置数を算出するプログラムの作成、(2)第一原理計算の結果を統計力学的に扱うことによる、実現する原子配置と材料物性値の算出手法の開発、(3)本手法を Si 結晶など IV 族半導体の 3 つの研究課題に適用する。具体的には、熱応力とドーパント、格子間酸素の両方の効果を考慮した成長中の Czochralski(CZ)-Si 結晶における点欠陥濃度分布の予測、太陽電池用 IV 族混晶系半導体における置換位置を占める添加元素の割合とバンドギャップの予測、パワーデバイス用 Si 結晶中のキャリア・ライフタイム制御欠陥の構造変化機構の解明、に取り組む。

### 3. 研究の方法

開発したプログラムのアルゴリズムでは、まず与えた組成において、置換位置とすべての格子間位置を同時に考慮して可能な原子配置をすべて求める。次に、動径分布関数を用いて各構造を比較し、独立な原子配置と各配置における等価な配置数を求める。なお、格子位置に存在する母体元素(例えば Si 原子)以外を元素ごとに別のグループにまとめ、さらに元素ごとのグループ間での配置比較をすべて行うことで、異なる構造でも同じ動径分布関数になる場合を区別する。このプログラムで決定した独立な原子配置のみに限って第一原理計算を行い、さらに等価な配置数も考慮して第一原理計算結果を統計力学的に処理することにより、実現する原子配置と材料物性値の算出手法を開発する。

### 4. 研究成果

#### (1) CZ-Si 結晶成長

第一原理計算の結果をもとに、ドーパント (B, C, Sn, P, Sb), 格子間酸素 ( $O_i$ ), 熱応力 ( $\sigma$ ) が点欠陥の形成エネルギーと形成エントロピーに与える影響について第一原理計算を行い、その結果を用いてドーパント種と濃度,  $O_i$  濃度, 炉構造に依存する Si 結晶成長中の点欠陥濃度分布を予測可能な数値シミュレータを開発した。ここでは, CGSim パッケージによる計算例を紹介する。図 1 に原子空孔  $V$  と格子間  $Si I$  の濃度差  $C_V - C_I$  の B 濃度依存性の計算結果を示す。これより, B 濃度の上昇とともに,  $V$  と  $I$  の中立位置 ( $C_V - C_I = 0$ ) が結晶外周から結晶内部へ移動する様子が視覚的にわかる。この結果は実験結果をよく再現している。本シミュレータは, 点欠陥濃度の精密制御を施した Si 単結晶の製造条件の決定に役立つ。

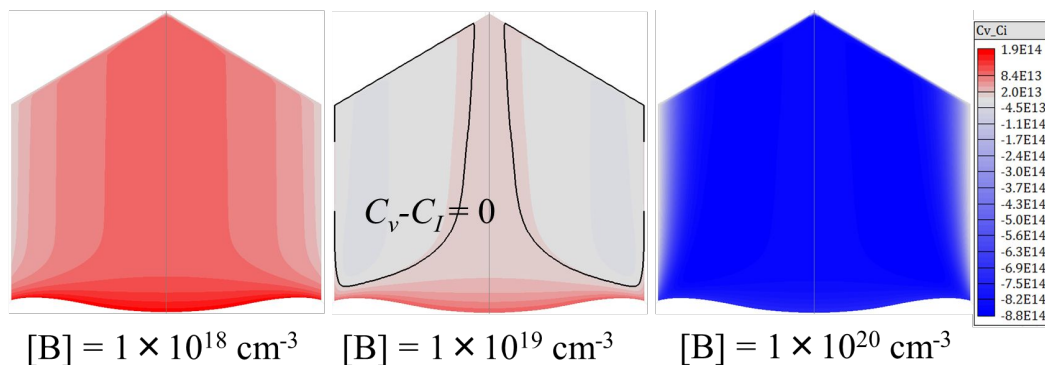


図 1 V と I の濃度差  $C_V - C_I$  の B 濃度依存性

#### (2) 太陽電池用 IV 族半導体

IV 族混晶系は環境に優しい半導体として様々な電子デバイスへの適用が検討されている。本研究では太陽電池への適用を想定し, Si ベースでバンドギャップを 1.4 eV へ広げることを目指した混晶系などについて, 本計算手法を適用した。

C, Ge, Sn をそれぞれドーブした Si 結晶のバンドギャップについて, 可能な原子配置をすべて考慮した本手法による計算結果を図 2 に示す。これより,  $C > \text{Sn} > \text{Ge}$  の順で Si のバンドギャップが低下していることがわかる。また, C と Sn は ベガード則から大きなずれが生じ, とくに C はベガード則と逆傾向となることがわかる。SiC や C のバンドギャップが Si より大きいことから, 直感的には C をドーブすると Si のバンドギャップは増加すると思われるが, 計算結果はそれと逆傾向となった。なお最近の実験により, C を数%ドーブした Si 結晶ではバンドギャップが低下することが報告されている。この実験結果は本計算と矛盾しないものである。

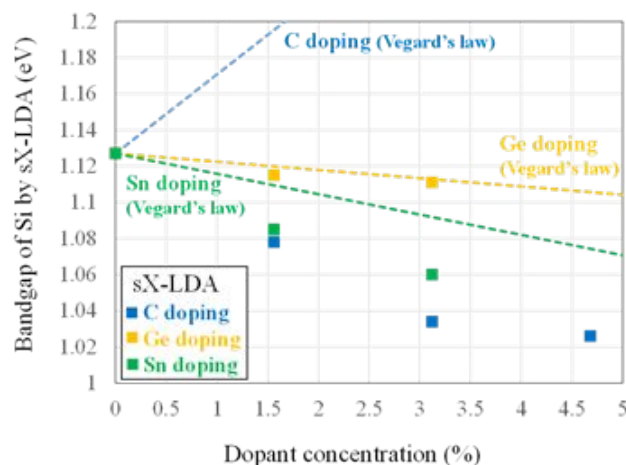


図2 SiバンドギャップのC, Ge, Snドーピング濃度依存性(プロットは本手法による計算結果, 点線はベガード則による計算結果)

### (3) パワーデバイス用 Si

本研究では, IGBT 用 Si 結晶に導入したライフタイム制御欠陥について, その構成要素である V, P と CZ-Si 中の  $C_i$ ,  $O_i$ ,  $C_i-O_i$ ,  $C_i-C_s$  との相互作用に関する第一原理計算を行った. 表 1 に本計算で得られた各反応における結合エネルギー  $E_b$  を整理する. ここで, 結合力の目安として Si 中の Fe-B の  $E_b = 0.68$  eV を指標とした. これより以下の主要な結果を得た.

- ・格子間炭素  $C_i$ , 格子間炭素-格子間酸素  $C_i-O_i$  複合体がライフタイム制御性劣化の主要因と考えられる.
- ・V と  $O_i$ , V と  $C_i-C_s$  は 1.4 ~ 1.5 eV 程度の結合エネルギーがあるが, 反応によって V は消滅しない.

表 1 本計算で得られた各反応における結合エネルギー

Reaction	$E_b$ (Si 64) [eV]
$V + C_i \rightarrow C_s$	5.44
$V + C_i-O_i \rightarrow C_s + O_i$	4.58
$C_s + I \rightarrow C_i$ ( $C_s-I$ )	1.61
$V + V \rightarrow V-V$	1.52
$C_i + O_i \rightarrow C_i-O_i$	1.49
$V + C_i-C_s \rightarrow V-C_iC_s$	1.48
$V + O_i \rightarrow V-O_i$	1.45
$C_i + C_s \rightarrow C_i-C_s$	1.36
$P + V \rightarrow V-P$	1.02
$P + C_i \rightarrow P-C_i$	0.88
$P + C_i-C_s \rightarrow P-C_iC_s$	0.73
$P + C_iO_i \rightarrow P-C_i + O_i$	0.53
$P + O_i \rightarrow P-O_i$	0.27

Fe と B の結合エネルギーの計算値: 0.68 eV

以上をまとめると, 本報告では開発した計算手法について述べたうえで, それを(1) CZ-Si 結晶成長, (2) IV 族太陽電池, (3) Si パワーデバイスへ適用した結果について述べた. いずれの成果も学術論文や招待講演で公表しており, 産業界においても有益な結果となっている. 今後は GaN や SiC などの化合物半導体へ本手法を展開する予定である.

## 5 . 主な発表論文等

### [ 雑誌論文 ] ( 計 19 件 )

Koji Sueoka, Yuji Mukaiyama, Susumu Maeda, Masaya Iizuka, and Vasif Mamedov, Computer Simulation of Concentration Distribution of Intrinsic Point Defect Valid for All Pulling Conditions in Large-Diameter Czochralski Si Crystal Growth, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 8, 2019, P228 ~ P238.

DOI: 10.1149/2.0011904jss

Tsuchiya Daiki, Sueoka Koji, Yamamoto Hidekazu, Density Functional Theory Study on Defect Behavior Related to the Bulk Lifetime of Silicon Crystals for Power Device Application, physica status solidi (a), 2019, 2019, 1800615 ~ 1800615.

10.1002/pssa.201800615

Sudo Haruo, Nakamura Kozo, Maeda Susumu, Okamura Hideyuki, Izunome Koji, Sueoka Koji, Point Defect Reaction in Silicon Wafers by Rapid Thermal Processing at More Than 1300°C Using an Oxidation Ambient, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 8, 2019, P35 ~ P40.

10.1149/2.0121901jss

Onaka-Masada Ayumi, Okuyama Ryosuke, Shigematsu Satoshi, Okuda Hidehiko, Kadono Takeshi, Hirose Ryo, Koga Yoshihiro, Sueoka Koji, Kurita Kazunari, Gettering Sinks for Metallic Impurities Formed by Carbon-Cluster Ion Implantation in Epitaxial Silicon Wafers for CMOS Image Sensor, IEEE Journal of the Electron Devices Society, 6, 2018, 1200 ~ 1206.

10.1109/JEDS.2018.2872976

Onaka-Masada Ayumi, Okuyama Ryosuke, Nakai Toshiro, Shigematsu Satoshi, Okuda Hidehiko, Kobayashi Koji, Hirose Ryo, Kadono Takeshi, Koga Yoshihiro, Shinohara Masanori, Sueoka Koji, Kurita Kazunari, Gettering mechanism in hydrocarbon-molecular-ion-implanted epitaxial silicon wafers revealed by three-dimensional atom imaging, Japanese Journal of Applied Physics, 57, 2018, 091302 ~ 091302.

10.7567/JJAP.57.091302

Ayumi Onaka-Masada, Toshiro Nakai, Ryosuke Okuyama, Hidehiko Okuda, Takeshi Kadono, Ryo Hirose, Yoshihiro Koga, Kazunari Kurita, and Koji Sueoka, Japanese Journal of Applied Physics, 57, 2018, 021304 ~ 021304.

10.7567/JJAP.57.021304

只野快, 末岡浩治, 単結晶 Ge 薄膜の表面極近傍における C, Sn 原子の安定配置に関する第一原理解析, 日本機械学会論文集, 84, 2018, 1-13.

10.1299/transjsme.17-00542

Eiji Kamiyama and Koji Sueoka, Stability of Excess Oxygen Atoms near Oxide Precipitate and Oxygen Solubility in Silicon Crystal, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 7, 2018, P102 ~ P108.

10.1149/2.0101803jss

Jun Inagaki and Koji Sueoka, Systematic Density Functional Theory Investigation of Stability of Dopant Atoms in Ge Ultra-Thin Film Grown on Si Substrate, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 6, 2017, P154 ~ P160.

10.1149/2.0191704jss

Kento Toyosaki and Koji Sueoka, Density Functional Theory Calculations of Atomic Configurations and Bandgaps of C-, Ge-, and Sn-Doped Si Crystals for Solar Cells, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 6, 2017, P326 ~ P331.

10.1149/2.0311705jss

Shunta Yamaoka, Koji Kobayashi, and Koji Sueoka, Density Functional Theory Study of the Stress Impact on Formation Enthalpy of Intrinsic Point Defect around Dopant Atom in Ge Crystal, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 6, 2017, P383 ~ P398.

10.1149/2.0131707jss

Atsuhiko Yamada and Koji Sueoka, Density Functional Theory Study on Formation Energy and Diffusion Path of Metal Atom near Dopant in Si Crystals, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 6, 2017, P125 ~ P131.

10.1149/2.0131704jss

Koji Kobayashi, Shunta Yamaoka, Koji Sueoka, Theoretical Study of Impact of Internal and External Stresses on Thermal Equilibrium Concentrations of Intrinsic Point Defects in Doped Si Crystals, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 6, 2017, P78 ~ P99.

10.1149/2.0261701jss

Hiroki Koyama, Koji Sueoka, Density functional theory study of stable configurations of substitutional and interstitial C and Sn atoms in Si and Ge crystals, Journal of Crystal Growth, 463, 2017, 110 ~ 115.

10.1016/j.jcrysgro.2017.01.054

Kai Tadano, Koji Sueoka, First-principles calculation of atomic configurations of carbon and tin near the surface of a silicon thin film used for solar cells, Materials Science in Semiconductor Processing, 63, 2017, P45 ~ P51.  
10.1016/j.mssp.2017.01.021

Jan Vanhellemont, Eiji Kamiyama, Kozo Nakamura, Piotr Śpiewak, Koji Sueoka, Impacts of thermal stress and doping on intrinsic point defect properties and clustering during single crystal silicon and germanium growth from a melt, Journal of Crystal Growth, 474, 2017, 96 ~ 103.  
10.1016/j.jcrysgro.2016.12.077

K. Kobayashia, S. Yamaoka, K. Sueoka, J. Vanhellemont, Thermal equilibrium concentration of intrinsic point defects in heavily doped silicon crystals - Theoretical study of formation energy and formation entropy in area of influence of dopant atoms-, Journal of Crystal Growth, 474, 2017, 110 ~ 120.  
10.1016/j.jcrysgro.2016.11.098

K. Sueoka, K. Nakamura, J. Vanhellemont, Theoretical study of the impact of stress and interstitial oxygen on the behavior of intrinsic point defects in growing Czochralski Si crystal, Journal of Crystal Growth, 474, 2017, 89 ~ 95.  
10.1016/j.jcrysgro.2016.12.061

S. Yamaoka, K. Kobayashi, K. Sueoka, J. Vanhellemont, Density functional theory study of dopant effect on formation energy of intrinsic point defects in germanium crystals, Journal of Crystal Growth, 474, 2017, 104 ~ 109.  
10.1016/j.jcrysgro.2016.11.072

[学会発表](計 21 件)

Koji Sueoka, Yuji Mukaiyama, Susumu Maeda, Masaya Iizuka, and Vasif Mamedov, Computer Simulation of Concentration Distribution of Intrinsic Point Defect Valid for All Pulling Conditions in Large-Diameter Czochralski Si Crystal Growth, ECS 2018 Fall Meeting (High Purity and High Mobility Semiconductors) (2018) (invited).

Tsuchiya Daiki, Sueoka Koji, Yamamoto Hidekazu, First-principles analysis of defect behavior related to the bulk lifetime of silicon crystals for power device application, E-MRS 2018 Spring Meeting (2018).

Noriyuki Nonoda and Koji Sueoka, First-principles analysis on the stability of interstitial metal atoms near the (001) surface of Si wafer, E-MRS 2018 Spring Meeting (2018).

Hiroaki Fukuda and Koji Sueoka, First-principles analysis on Frenkel pair formation/annihilation in Si crystals, E-MRS 2018 Spring Meeting (2018).

A. Yamada, K. Sueoka, Density Functional Theory Study on Formation Energy and Diffusion Path of Metal Atoms in Si Crystals, The 7th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials (2016).

H. Fukuda, K. Sueoka, First Principles Analysis on Frenkel Pair Formation from Oxygen Clusters in Si, The 7th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials (2016).

K. Kobayashi, S. Yamaoka, K. Sueoka, Unified Model for the Impact of Thermal Stress and Doping on the Formation of Intrinsic Point Defects in Growing Si Crystal, The 7th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials (2016).

土屋大輝, 末岡浩治, 山本秀和, 第一原理計算による Si 結晶中のライフタイム制御欠陥の挙動解析, パワーデバイス用シリコンおよび関連半導体材料に関する研究会 (第 6 回) (2018) (招待講演).

末岡浩治, Si 結晶育成中の点欠陥挙動に与えるドーパントと熱応力の影響, 日本学術振興会第 145 委員会第 159 回研究会 (2018) (招待講演).

末岡浩治, 向山 裕次, 前田 進, 飯塚 将也, バシフ マメドフ, 大口径 CZ-Si 結晶育成における点欠陥挙動の数値シミュレーション第 31 回計算力学講演会 (CMD2018) (2018).

末岡浩治, Si 中のフレンケルペア形成・再結合過程に関する第一原理解析, 2018 年秋季応用物理学学会学術講演会 (2018).

末岡浩治, 向山 裕次, 前田 進, 飯塚 将也, バシフ マメドフ, 大口径 CZ-Si 結晶育成における点欠陥挙動の数値シミュレーション, 2018 年秋季応用物理学学会学術講演会 (2018).

末岡浩治, ゲッターリング技術開発に資する数値シミュレーション, 第 78 回応用物理学学会秋季学術講演会 (2017) (招待講演).

福田大晃, 末岡浩治, Si 単結晶中のフレンケルペア形成に関する第一原理解析, 日本機械学会 第 30 回計算力学講演会 (CMD2017) (2017).

只野快, 末岡浩治, Si 薄膜表面近傍における C と Sn の原子配置および熱平衡濃度に関する第一原理解析, 日本機械学会 第 30 回計算力学講演会 (CMD2017) (2017).

小山広貴, 末岡浩治, 太陽電池用 IV 族混晶系半導体中の原子配置に関する第一原理解析,

- 日本機械学会 第 30 回計算力学講演会(CMD2017) (2017).  
神山栄治, 末岡浩治, Si 単結晶育成時の熱応力の異方性が二次欠陥挙動に与える影響, 日本機械学会 第 30 回計算力学講演会(CMD2017) (2017).  
只野快, 末岡浩治, GeSnC 系薄膜の表面近傍における C と Sn 原子の形成エネルギーと熱平衡濃度の算出, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (2017).  
小山広貴, 末岡浩治, IV 族混晶系半導体中の原子配置に関する第一原理解析, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (2017).  
末岡浩治, Si 基板の開発に資する第一原理計算 ~ 点欠陥の制御と不純物ゲッタリング ~ , 電気化学会 (2017)(招待講演).
- 21 末岡浩治, 高品位 Si, Ge 基板の開発に資する第一原理計算 ~ 大口径結晶成長中の点欠陥制御から基板熱処理中の不純物ゲッタリングまで ~ , 電子情報通信学会 (2016)(招待講演).

〔その他〕

成果公開のホームページ

<http://www-apl.c.oka-pu.ac.jp/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：末岡 浩治

ローマ字氏名：SUEOKA, Koji

所属研究機関名：岡山県立大学

部局名：情報工学部

職名：教授

研究者番号 (8 桁) : 30364095

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：山本 秀和

ローマ字氏名：YAMAMOTO, Hidekazu

研究協力者氏名：中塚 理

ローマ字氏名：NAKATSUKA, Osamu