

## Amorphous-SiO<sub>2</sub> 中の金属原子が示す化学的傾向

### Chemical Trends of Metal Species in Amorphous-SiO<sub>2</sub>

名大院工<sup>1</sup>, 名大未来研<sup>2</sup> ○宮島 岳史<sup>1</sup>, 白川 裕規<sup>1</sup>, 洗平 昌晃<sup>2,1</sup>, 白石 賢二<sup>2,1</sup>

Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.<sup>1</sup>, IMaSS, Nagoya Univ.<sup>2</sup>,

○Takeshi Miyajima<sup>1</sup>, Hiroki Shirakawa<sup>1</sup>, Masaaki Araidai<sup>2,1</sup>, Kenji Shiraishi<sup>2,1</sup>

E-mail: miyajima@fluid.cse.nagoya-u.ac.jp

#### 1. はじめに

金属汚染は MOSFET の製造過程で深刻な問題である。例えば、絶縁膜中に混入した Na や K などの金属は絶縁膜中でイオン化し、ゲート電圧を印加した際に膜中を移動することで、MOSFET の信頼性を劣化させる事が知られている[1,2]。また、金属/絶縁膜界面を持つデバイスでも、通電や加熱環境下で金属原子が絶縁膜中または金属/絶縁膜界面付近へ固溶、拡散することで、金属配線の短絡や絶縁破壊が生じるため、こちらも信頼性を劣化させる[3,4]。一方、近年ではそのような絶縁体中の金属原子の拡散現象を“機能的”に利用するデバイスの研究も行われている。例えば、振動型 MEMS 発電デバイスの固体イオンエレクトロットの作成には SiO<sub>2</sub> 中の K 原子が利用されている[5]。よって、絶縁体中での金属原子の化学傾向の解明と化学傾向が依存する物理量の理解は、上記デバイスの改良や新規デバイス作製の上で非常に重要となる。

そこで本研究では密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、絶縁体(SiO<sub>2</sub>)中における、金属原子の安定性の化学傾向を検討し、その物理的特徴を明らかにする。

#### 2. 計算手法

第一原理分子動力学計算 (MD 計算) 行うことで、金属原子を含むアモルファス SiO<sub>2</sub> を作成した。計算モデルは密度 2.65g/cm<sup>3</sup> の 144 原子 SiO<sub>2</sub> スーパーセルに 1 種類の金属種を挿入したモデルを用いた。計算過程は高温(5000K)下で一定時間 MD 計算を行った後、同様の計算で室温まで段階的に温度を下げ、最後に構造最適化を行った。SiO<sub>2</sub> 中の金属原子の安定性は形成エネルギー  $\Delta E = \mu(\text{total}) - \mu(\text{SiO}_2) - \mu(\text{metal})$  を計算することで議論した。ここで、 $\mu(\text{total})$ 、 $\mu(\text{SiO}_2)$ 、 $\mu(\text{metal})$  はそれぞれ、金属原子を含むアモルファス SiO<sub>2</sub>、アモルファス SiO<sub>2</sub>、単原子金属の化学ポテンシャルである。形成エネルギーは金属がアモルファス SiO<sub>2</sub> 中での安定性を示しており、 $\Delta E$  が小さいほど安定で SiO<sub>2</sub> と強く結合していることを意味する。

金属原子は第 5 周期遷移金属 10 種を用いた。基底状態のエネルギーは密度汎関数法に基づく第一原理計算コードである VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)[6]を用いた。

#### 3. 計算結果と考察

形成エネルギー $\Delta E$ の各金属の計算結果は Fig.1 のようになった。その結果、結合の強さは Zr, Nb, は強く、貴金属の Ru, Rh, Pd, Ag は弱い。Mo, Tc については中間程度の強さである。ここで各金属の d 軌道の電子の占有率に注目すると Zr, Nb, は半分以下であり、貴金属の Ru, Rh, Pd, Ag はほぼ占有されている。これより結合力の違いは金属の d-軌道の電子の占有率に依存すると考えられる。また COHP(Crystal Orbital Hamilton Population) [7] による金属原子周りの化学結合の強さを調べた。金属と Si<sub>2</sub>O 原子との結合の内、金属-酸素の結合が占める割合は Zr, Nb, で約 88%、Mo, Tc, で約 80%、Ru で 56%、Rh で 42%、Pd で 50%、Ag で 68%だった。そのため Ag を除いて原子番号が小さい元素ほど酸素との結合が強い。次に金属と金属周辺の構造の違いについて説明する。原子番号が小さい Zr, Nb, Mo, Tc は金属周辺に酸素原子が多く存在していた。このため金属周辺以外では酸素原子が不足するので Si-Si 結合が見られた。加えて、Tc, Ru, Rh は金属に配位する Si が見られた。一方 Pd, Ag は金属に配位する Si は見られなかった。本公演ではさらに詳しく金属周りの結合の解析について発表する。

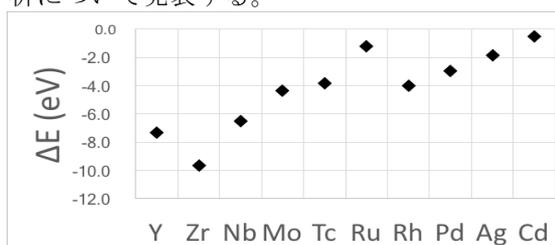


Fig.1 Formation energy of metal species

#### Reference

- [1] S. I. Raider, *et al.*, J. Electrochem. Soc. **120**, 425 (1973).
- [2] S. M. Sze and K. K. Ng, Physics of Semiconductor Devices, 3rd ed. (Wiley-Interscience, 2006).
- [3] S. Yokogawa, *et al.*, Microelec. Reliability, **41**, 1409, (2001).
- [4] 表面科学 Vol. **35**, No. 5, pp. 256-261, (2014). [5] G. Hashiguchi, *et al.*, AIP Advances, **6**, 035004 (2016).
- [6] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558, (1993).
- [7] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, J. Phys. Chem. **1993**, 97, 8617-8624.