

Si(001)/SiO₂ 界面欠陥の化学ポテンシャル依存性Chemical potential dependence of defect species at Si(001)/SiO₂ interface

東芝メモリ株式会社 メモリ技術研究所 °河合 宏樹, 中崎 靖, 金村 貴永, 石原 貴光

Institute of Memory Technology Research & Development, Toshiba Memory Corporation

°Hiroki Kawai, Yasushi Nakasaki, Takahisa Kanemura, Takamitsu Ishihara

E-mail: hiroki2.kawai@toshiba.co.jp

【はじめに】 Si とその酸化膜 SiO₂ の界面における欠陥は、古くから研究の対象となっている。Si ダングリングボンド由来の欠陥(P_bセンター)については実験、理論の両面から研究され、その原子構造が明らかになっている[1]。一方で、不対電子を持たない欠陥種の同定は十分ではない。本研究では、第一原理計算から化学ポテンシャルの関数としての欠陥形成エネルギーを求め、熱酸化条件と欠陥種の関係について考察する。

【計算条件】 Phase/0 を用いた密度汎関数法(PAW 法、GGA-PBE 汎関数)の計算を行った。カットオフエネルギーは 25 Ry (波動関数)、225 Ry (電子密度)とした。界面構造として、Si(001)と α -quartz 構造の SiO₂を積層した(2×2)スーパーセルを用意し、その界面において欠陥構造をモデリングした[2]。

【結果】 図 1 に、計算した 7 種の欠陥構造及び欠陥形成エネルギー E_{form} を示す。ここで、 $E_{\text{form}} = E_{\text{tot}}[\text{defect}] - E_{\text{tot}}[\text{pristine}] - \sum_{i=\text{Si},\text{O}} \Delta n_i \mu_i$ である。 E_{tot} は第一原理計算から得られた系の全エネルギー、 Δn は欠陥と無欠陥界面の原子数の差である。 μ は化学ポテンシャルであり、欠陥形成反応における粒子浴を定義する。今、Si 表面の熱酸化過程で欠陥が形成する状況を考える。

Si/SiO₂ 界面の酸化反応を記述する Deal-Grove モデルによれば、(i) SiO₂ が厚い場合は酸化種の拡散律速であり、界面の酸化種は相対的には瞬時に反応して消失しているとみなせるが、(ii) 酸化の初期過程においては界面反応律速であり、界面に酸化種が残存していると考えられる。それぞれの状況を μ で表すと、(i) Si と SiO₂ が平衡条件で、 $\mu_{\text{Si}} = E_{\text{tot}}[\text{Si}_6(\text{bulk})]/8 \equiv \mu_{\text{Si}}^{\text{max}}$ かつ $\mu_{\text{O}} = (E_{\text{tot}}[\text{SiO}_2] - \mu_{\text{Si}}^{\text{max}})/2 \equiv \mu_{\text{O}}^{\text{min}}$ 、(ii) Si と SiO₂ の平衡よりも O-rich (Si-poor)であるため、 $\mu_{\text{O}} > \mu_{\text{O}}^{\text{min}}$ かつ $\mu_{\text{Si}} < \mu_{\text{Si}}^{\text{max}}$ である。

ここで、熱酸化中に界面の Si 原子は主に SiO₂ 側に吸収される

という影島らのモデル[3]に基づき $\mu_{\text{Si}} = E_{\text{tot}}[\text{SiO}_2(\alpha\text{-quartz})] - 2\mu_{\text{O}}$ の関係を適用すれば、(ii)の場合は一つの化学ポテンシャルの関数で表される。図 1(b)に示した E_{form} の μ 依存性から、(i) $\mu_{\text{Si}} = \mu_{\text{Si}}^{\text{max}}$ (図右端)では格子間酸素 O_iと酸素欠損 V_Oが最安定、(ii) O-rich 条件($\mu_{\text{Si}} < \mu_{\text{Si}}^{\text{max}}$)では O_iが最安定になることが分かる。すなわち Si/SiO₂ 界面は、厚膜 SiO₂ の場合は O_iと V_O、薄膜 SiO₂ の場合は主に O_iを有することが示唆される。発表当日は、本結果と界面構造遷移層の関係について議論する。[1] A. Stirling, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2773 (2000) [2] H. Kawai, et al., *J. Appl. Phys.* **123**, 161425 (2018) [3] H. Kageshima, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L971 (1999)

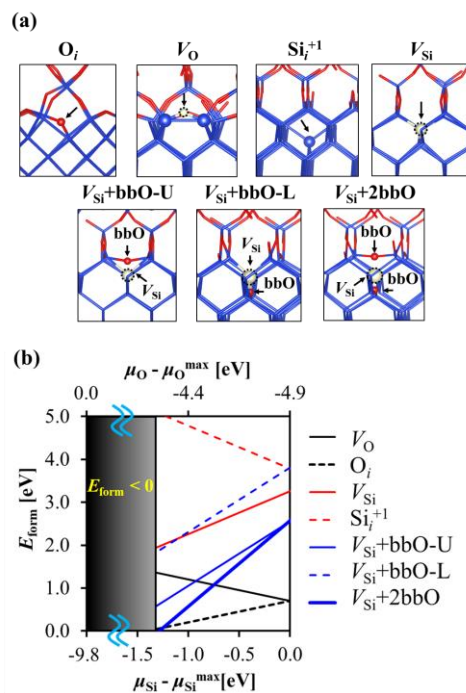


図 1 (a)界面欠陥モデル (青:Si 原子、赤:O 原子) (b)欠陥形成エネルギー