
シリコン熱酸化の界面素過程に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Basic Processes of Si Thermal Oxidation

研究課題番号 14550020

平成 14 年度 ~ 平成 15 年度科学研究費補助金(基盤研究C)

研究成果報告書

平成 16 年 5 月

研究代表者 白石 賢二

(筑波大学物理学系)

はしがき

1959年の半導体集積回路の発明から45年の月日が経過した。この間の半導体産業は著しい発展を遂げた。特にこの10年は、半導体集積回路が私たちのごく身近の製品にまで使用されるようになった時代である。このような技術革新は携帯電話の急速な普及、インターネット社会の到来等、私たち人類の生活様式自体に大きな革命をもたらしてきた。

これまで、半導体産業において中心的な役割を果たしてきた物質はシリコン、そして、その絶縁膜として使用されるシリコン酸化膜である。半導体産業の発展はシリコン、および、シリコン酸化膜の微細加工技術によって支えられてきたと言っても過言ではない。現在のパーソナルコンピュータに搭載されている電界効果型トランジスタ(MOSFET)においてはゲート絶縁膜に用いられるシリコン酸化膜の膜厚は2nmを下回り、まさに原子レベルの領域に達している。このような原子レベルの膜厚のシリコン酸化膜の制御を行うには酸化膜中および、シリコン/酸化膜界面において生じる現象を原子レベルで解明しておくことが不可欠となっている。

このような状況の下、本科学研究費補助金・基盤研究C「シリコン熱酸化の界面素過程に関する理論的研究」が平成14年度に採択され、本研究代表者(筑波大・白石)と研究分担者(NTT・植松)を中心に研究組織を構成し、精力的に研究を行い、原子レベルの素過程がシリコン酸化膜中の不純物拡散等のマクロスコピックな現象にも影響することを見出した。今後のLSIの更なる微細化の過程で、本プロジェクトで得られた知見はキーとなると考えられる。今後も我々はシリコン絶縁膜に関する研究を引き続き研究を行ってゆく所存である。最後に本研究プロジェクトに参画してくれた研究者、学生諸君に感謝の意を表したい。

平成16年5月
筑波大学・物理学系・助教授
白石賢二

研究組織

研究代表者：白石 賢二（筑波大学・物理学系）

研究分担者：植松 真司（NTT物性科学基礎研究所）

交付決定額(配分額)

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成14年度	1、800	0	1、800
平成15年度	1、700	0	1、700
総計	3、500	0	3、500

研究発表

(1) 学会誌等(発表者名、テーマ名、学会誌名、巻号、年月日)

[1] M. Uematsu, H. Kageshima, and K. Shiraishi,

“Interfacial silicon emission in dry oxidation - the effect of H and Cl”,

Jpn. J. Appl. Phys. **1 41**, 2455-2458 (2002).

[2] M. Uematsu, H. Kageshima, and K. Shiraishi,

“Microscopic mechanism of thermal silicon oxide growth”,

Comp. Mater. Sci. **24**: 229-234 (2002).

[3] Y. Ono, K. Yamazaki, M. Nagase, S. Horiguchi, K. Shiraishi, and Y. Takahashi,

“Fabrication of single-electron transistors and circuits using SOIs”,

Solid State Electron. **46**, 1723-1727 (2002).

[4] T. Takahashi, S. Fukatsu, KM. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima, Y.

Takahashi, and K. Shiraishi,

“Self-diffusion of Si in thermally grown SiO₂ under equilibrium conditions”,

J. Appl. Phys., **93**, 3674-3676 (2003).

- [5] M. Otani M, K. Shiraishi, and A. Oshiyama,
“Mechanisms of Boron Diffusion in SiO₂”,
Phys. Rev. Lett., **90**, Art. No. 075901 (2003).
- [6] M. Otani, K. Shiraishi, and A. Oshiyama,
“Theoretical study on stable structures and diffusion mechanisms of B in SiO₂”,
Appl. Surf. Sci., **216**, 490–496 (2003).
- [7] S. Fukatsu, S. Fukatsu, T. Takahashi, K. M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara,
H. Kageshima, Y. Takahashi, K. Shiraishi, and U. Gösele,
“Effect of the Si/SiO₂ interface on self-diffusion of Si in semiconductor-grade SiO₂”,
Appl. Phys. Lett., **83**, 3897–3899 (2003).
- [8] M. Otani, K. Shiraishi, and A. Oshiyama,
“First-principles calculations of boron-related defects in SiO₂”,
Phys. Rev. B, **68**, Art. No.184112, (2003).
- [9] S. Fukatsu, T. Takahashi, K.M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima,
Y. Takahashi, and K. Shiraishi,
“The effect of partial pressure of oxygen on self-diffusion of Si in SiO₂”,
Jap. J. Appl. Phys. Part 2, **42**, L1492–L1494 (2003).
- [10] M. Otani, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, “Charge-state-dependent boron
diffusion in SiO₂”, Physica B, **340**, 949–952, (2003).
- [11] M. Uematsu, H. Kageshima, Y. Takahashi, S. Fukatsu, K. M. Itoh, K. Shiraishi,
and U. Gosele,
“Modeling of Si self-diffusion in SiO₂: Effect of the Si/SiO₂ interface including
time-dependent diffusivity”,
Appl. Phys. Lett., **84**, 876–78 (2004).

(2) 口頭発表(発表者名、テーマ名、学会等名、年月日)

- [1] 大谷実, 白石賢二, 押山淳,
“ SiO₂ 中のB の安定配置と拡散機構の理論的研究 ”,
2002年応用物理学会秋季講演会, (新潟市, 新潟大学), 2002 年9 月.
- [2] H. Kageshima, K. Shiraishi, and M. Uematsu,
“Si emission mechanism for the Si thermal oxidation ”
5th Asian Workshop on the first-principles electronic structure
calculations, (Seoul, Korea), (2002 年10 月) (招待講演).
- [3] M. Otani, K. Shiraishi, and A. Oshiyama,
“ Theoretical Study on Stable Structures and Diffusion Mechanisms of B
in SiO₂ ”,
Fourth International Symposium on Control of Semiconductor
Interfaces, Karuizawa, Japan, (2002 年10 月21-26 日).
- [4] 大谷実, 白石賢二, 押山淳,
“ SiO₂ 中におけるB の拡散機構 ”,
極薄シリコン酸化膜の形成・評価・信頼性第8 回研究会, (静岡県賀茂郡
東伊豆, 熱川ハイツ), 2003 年1 月.
- [5] 影島博之、秋山亨、赤木和人、白石賢二、植松真司、常行真司、
“ Si熱酸化における界面Si放出過程の検討 ”,
極薄シリコン酸化膜の形成・評価・信頼性第8 回研究会, (静岡県賀茂郡
東伊豆, 熱川ハイツ), 2003 年1 月.
- [6] 大谷実, 白石賢二, 押山淳,
“ SiO₂ 中のB 拡散に対する過剰酸素の効果 ”,
2003 年応用物理学春季学術講演会, (横浜市, 神奈川大学), 2003 年3 月.
- [7] 影島博之、秋山亨、赤木和人、白石賢二、植松真司、常行真司、
“ シリコン酸化膜/シリコン界面における界面放出Siの安定性 ”,
2003 年応用物理学春季学術講演会, (横浜市, 神奈川大学), 2003 年3 月.
- [8] Masashi Uematsu, Hiroyuki Kageshima and Kenji Shiraishi,
"Oxidation Simulation of Silicon Nanostructure on Silicon-on-
Insulator Substrates",
203th Meeting of the Electrochemical Society (203th ECS), (Paris,
France), 2003 年5 月
- [9] M. Otani, K. Shiraishi, and A. Oshiyama,
“ Charge-state dependent boron diffusion in SiO₂ ”,

- 22nd International Conference on Defects in Semiconductors, ICDS22, (Aarhus, Germany), 2003年7月28-8月1日.
- [10] 深津茂人, 高橋智紀, 伊藤公平, 植松真司, 藤原聡, 影島博之, 高橋庸夫, 白石賢二, U. Gosele,
“酸化膜中におけるSi 自己拡散の酸化膜/Si 界面からの距離依存性”
2003年応用物理学秋季学術講演会, (福岡市, 福岡大学), 2003年9月.
- [11] 植松真司, 影島博之, 永瀬雅夫, 白石賢二,
“パタン依存酸化(PADOX)における下方酸化と応力の関係”
2003年応用物理学秋季学術講演会, (福岡市, 福岡大学), 2003年9月.
- [12] 影島博之, 秋山亨, 赤木和人, 植松真司, 白石賢二, 常行真司,
“SiO₂/Si(100)界面 傍における余剰Si点欠陥の安定性”,
日本物理学会2003秋季大会, (岡山市, 岡山大学), 2003年9月.
- [13] H. Kageshima, T. Akiyama, K. Akagi, M. Uematsu, K. Shiraishi, and S. Tsuneyuki,
"Stability of excess Si defects near SiO₂/Si(100) interfaces",
7th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-7), (Nara, Japan),
2003年11月.
- [14] M. Otani, K. Shiraishi, and A. Oshiyama,
“Atomistic Mechanism of B Diffusion in Gate Si-Oxides”,
2003 MRS Fall Meeting, (Boston, USA) 2003年12月.
- [15] H. Kageshima, T. Akiyama, K. Akagi, M. Uematsu, K. Shiraishi, and S. Tsuneyuki
“First-principles study of behavior of excess Si atoms around ultra thin Si-Oxide/Si interfaces”
2003 MRS Fall Meeting, (Boston, USA) 2003年12月.
- [16] 深津茂人, 伊藤公平, 植松真司, 藤原聡, 影島博之, 高橋庸夫, 白石賢二, Ulrich Gosele,
“SiO₂ 中でのSi 自己拡散に与えるSi/SiO₂ 界面の影響”,
極薄シリコン酸化膜の形成・評価・信頼性第9回研究会, (静岡県賀茂郡東伊豆, 熱川ハイツ), 2004年1月.
- [17] 影島博之, 植松真司, 秋山 亨, 赤木和人, 常行真司, 白石賢二
“シリコン酸化膜/シリコン界面における界面放出 Si の安定性(II)”
2004年応用物理学春季学術講演会, (八王子市, 東京工科大学),
2003年9月.
- [18] 植松真司, 影島博之, 高橋庸夫, 深津茂人, 伊藤公平, 白石賢二,

Ulrich Goesele

“B ドープ酸化膜中のSi 自己拡散”

2004年応用物理学春季学術講演会, (八王子市, 東京工科大学),
2004年3月.

[19] 深津茂人, 伊藤公平, 植松真司, 影島博之, 高橋庸夫, 白石賢二

“酸化膜中におけるB 拡散の酸化膜/Si 界面からの距離依存性”

2004年応用物理学春季学術講演会, (八王子市, 東京工科大学),
2004年3月.

[20] 植松真司, 影島博之, 高橋庸夫, 深津茂人, 伊藤公平, 白石賢二, U. Goesele,

“酸化膜中のSi 自己拡散 酸化膜/Si 界面の影響と時間依存性”

2004年応用物理学春季学術講演会, (八王子市, 東京工科大学),
2004年3月.

目次

第1章 序論	1
序論	2
第2章 SiO ₂ 中およびSi/SiO ₂ 界面素過程の第一原理計算による考察	5
2-1 はじめに	6
2-2 計算方法	7
2-3 欠陥を含むSiO ₂ 中での安定構造	8
2-4 格子間酸素 + B原子	11
2-4-1 荷電状態における安定構造	11
2-4-2 B原子の拡散機構	15
2-5 Si/SiO ₂ 界面におけるB原子の安定位置	17
2-6 まとめ.....	17
第3章 SiO ₂ 中でのSi自己拡散に与えるSi/SiO ₂ 界面の影響のSIMS実験による 検証とマクロシミュレーションによる解析	21
3-1 はじめに	22
3-2 実験方法と結果	22
3-3 モデル	26
3-4 まとめ	32
第4章 総括	35
総括	36
<hr/>	
付録1 発表論文	37

第 1 章

序論

序論

シリコンの熱酸化過程は現代半導体産業の根幹を支える現象である。ところがその物理的機構の理解は1965年にDealとGroveが擬似拡散方程式に基づく古典的な理論を構築して以来、際立った進歩がないのが現状である。DealとGroveが提唱した理論は、気相中から進入してきた酸素原子が界面においてのみSi原子と反応し、酸化反応が進行するというモデルで、30年余りにわたって支持されてきている。ところが酸化膜厚が30nm程度以下という薄い領域においては、この理論は実験的に観測される酸化膜厚を過小評価してしまうことが知られている（初期増速酸化）。Siデバイスにおけるゲート酸化膜厚が1nmに迫ろうとしている今日では、Deal-Grove理論は現実のプロセス設計には役に立っていないというのが現実である。これはSiの熱酸化現象における原子レベルの機構を全く考慮していないことが大きな要因である。最近本研究代表者（白石）、研究分担者（植松）を中心とするグループにより、第一原理計算とマクロシミュレーションを合わせた手法により、Deal-Grove理論には取り入れられない酸化時の体積膨張に伴って生じるSi原子の放出の効果を考慮することによって初期増速酸化が説明できることを指摘した。ところが、Si/SiO₂界面付近における原子レベルの過程、およびその過程がSiO₂の物理的性質に与える影響については全く解明されていないのが現状である。

本研究プロジェクトではSiO₂中およびSi/SiO₂界面における原子レベルの素過程を第一原理計算、マクロシミュレーション、そしてSIMSによる詳細な実験という3つのアプローチによって明らかにすることを目指し、シリコン/シリコン酸化膜における界面反応がシリコン酸化膜中のシリコン原子の自己拡散、さらに不純物の拡散に与える影響を第一原理計算並びに連立拡散方程式によって検討した。その結果以下の注目すべき結果が得られた。

(1) 第一原理計算でシリコン酸化膜中のボロン不純物の拡散過程を詳細に検討した。その結果、ボロン原子は酸素の存在下ではシリコン基板からシリコン酸化膜

中に拡散し、さらにBO複合体を形成することが示された。BO複合体中のBは+1の荷電状態では周囲の3個の酸素と3配位の状態をとりエネルギー的に極めて安定である。BO複合体はシリコン酸化膜中を頻りにボンドの組み替えを起こしながら拡散する。この過程に対応する拡散バリアはおよそ2.6eV程度で、実験で観測されるシリコン酸化膜中のボロンの拡散バリアと一致することがわかった。本結果はシリコン酸化膜中の拡散に有益な示唆を与える。BO複合体はBがシリコン酸化膜中のSiの置換サイトに存在する場合にはB不純物とSiOの複合体と見ることができる。このことはSiOが生じやすいと考えられる界面付近ではボロンの拡散が促進されることを示唆している。

(2) シリコン/シリコン酸化膜界面における分解反応によるSiOの形成を考慮した連立拡散方程式により、シリコン酸化膜中のシリコン原子の自己拡散を検討した。その結果、SiOの濃度が高いと考えられる界面付近は他の場所に比べてシリコン自己拡散が極めて大きくなることが示された。理論的に予言された本結果は、詳細なSIMS測定によっても確認された。

第2章

SiO₂中およびSi/SiO₂界面の原子レベル素過程の
第一原理計算による考察

2-1. はじめに

近年の LSI の微細化にともない、MOS-FET 等のゲート絶縁膜として用いられるシリコン酸化膜の著しい薄膜化が要求されている。しかし、薄膜化の進行にともない B 原子などの不純物がゲート電極から SiO_2 膜中へ拡散、さらにシリコン基盤へ突き抜けるなどの問題が顕著になっている。実験的には F や H が B の突き抜けを増速すること、また酸化窒化膜が B の突き抜けを減少させることなどが知られている [1-4]。しかし、理論的には窒化膜が B の突き抜けを抑制する機構はもとより、 SiO_2 中の B 原子の拡散機構も明らかになっていなかった。今後、極薄酸化膜の信頼性の向上を図るためには、原子レベルでの拡散機構および B 原子の安定配置の情報等の蓄積が不可欠である。最近我々は、 α -quartz を仮定した SiO_2 完全結晶中の B 原子の安定配置と拡散機構を第一原理電子状態計算を用いて明らかにした [5]。その結果、B 原子は荷電状態に応じて様々な安定・準安定構造をとる事が分かった。また、B 原子は SiO_2 ネットワーク中をボンドの切断・再結合を行いながら拡散し、拡散機構も荷電状態に応じて異なる。得られた活性化エネルギーは実験で得られている値 [4] と良い一致を示した。現実の熱酸化膜はアモルファス構造であるので局所的に化学量論比(ストイキオメトリー)からはずれた、酸素空孔や格子間酸素等の欠陥が存在すると考えられる。実際、シリカガラスでは合成時の酸素流量を減らすと酸素空孔が増加し、酸素流量を増すと過酸化結合した格子間酸素が増加する [6]。本研究の目的は、これら SiO_2 中の欠陥が B 原子の安定配置及び拡散機構に及ぼす影響を解明する事である。そこで、酸素空孔及び格子間酸素の存在する SiO_2 における B 原子の安定配置および拡散機構の探索を第一原理電子状態計算を用いて行った。その結果、B 原子は格子間酸素と強く結合し、0 原子と 3 配位構造をとることが分かった。さらに、B 原子の拡散の活性化エネルギーは欠陥の存在にかかわらず、完全結晶中の拡散と同程度の値であることが明らかになった。

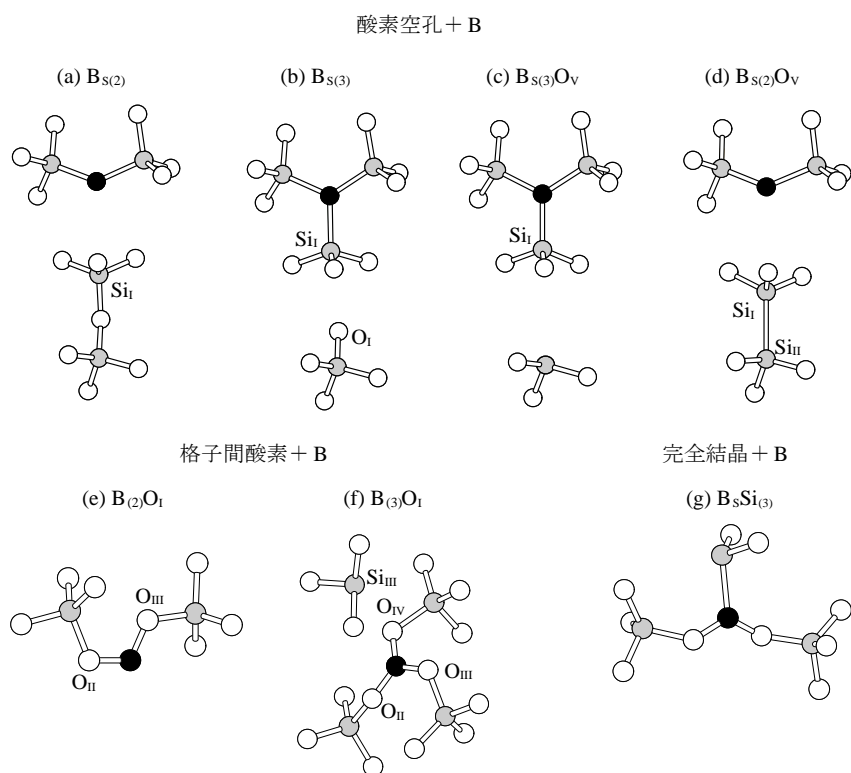


Fig.2-1. 酸素空孔と結合した B 原子の安定配置 (a) $B_{S(2)}$, (b) $B_{S(3)}$, (c) $B_{S(3)O_V}$, (d) $B_{S(2)O_V}$, 格子間酸素と結合した B 原子の安定配置 (e) $B_{(2)O_I}$, (f) $B_{(3)O_I}$, 及び完全結晶中の B 原子の安定配置 (g) $B_S Si_{(3)}$. 白, 黒, 灰色の丸はそれぞれ O, B, Si 原子を表す.

2-2. 計算方法

電子状態の計算および構造の最適化は密度汎関数法にもとづく第一原理電子状態計算[7]を用いて行った. 交換相関ポテンシャルには局所スピン密度近似に一般化スピン密度勾配近似補正を加えた PBE96[8]を用いた. 内殻電子および核からのポテンシャルは, Si 原子に対してはノルム保存型[9], B 及び O 原子に対してはノルム非保存型[10]を用いてシミュレートした. 基底関数には平面波を用いた. 平面波のカットオフエネルギーは 25Ry である. Brillouin 領域内の sampling k 点には 1 点 (Γ 点)を用いた. 現実の酸化膜はアモルファス構造であるが, 本研究では周期境界

条件を課すために大きさ $2 \times 2 \times 2$ の α -quartz を用いたスーパーセル計算を行った。この単位胞に含まれる原子の数は Si 原子 24 個, O 原子 48 個を含む 72 原子である。酸素空孔を含む場合には O 原子 47 個, 格子間酸素を含む場合には O 原子 49 個を用いている。B 原子の拡散経路および拡散障壁を求めるためには, 多次元空間内のエネルギー面を知らなければならない。今回, 我々は制限付き最小化法 (Constraint minimization method) [11] を用いた (N 次元空間における経路探索の問題を $N-1$ 次元空間における制限付きの構造最適化問題に置きかえる方法。ここで, N は単位胞内の原子の自由度である)。欠陥構造 \cdot の生成エネルギーは

$$E_f(\alpha, Q, \mu_e, \mu_\beta) = E_{tot}(\alpha, Q) + Q\mu_e - \sum_{\beta} n_{\beta} \mu_{\beta} \quad (2-1)$$

と定義される。ここで, $E_{tot}(\alpha, Q, \mu_e, \mu_\beta)$ は価数 Q の欠陥 α を含むスーパーセルの全エネルギー, μ_e は電子の化学ポテンシャル, n_{β} は原子種 β ($\beta = \text{Si}, \text{O}, \text{B}$) の原子数, μ_{β} は原子種 β の化学ポテンシャルである。価数 Q としては +1 価 ($Q=1$), 中性 ($Q=0$), -1 価 ($Q=-1$) を考慮した。 $E_{tot}(\alpha, Q, \mu_e, \mu_\beta) = E_{tot}(\alpha, Q+1, \mu_e, \mu_\beta)$ となる μ_e の値を $\mu_{th}(Q/Q+1)$ と定義する。これは熱力学準位と呼ばれる量で, Q 価と ($Q+1$) 価の荷電状態の安定性を決定する量である [13]。 μ_{Si} と μ_{O} の最大値はそれぞれバルク Si ($\mu_{\text{Si}(\text{bulk})}$) および O_2 分子 ($\mu_{\text{O}(\text{mol})}$) の化学ポテンシャルとし, SiO_2 は平衡状態であると仮定して $\mu_{\text{Si}} + 2\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{SiO}_2}$ とする。以上の条件より μ_{Si} の値の範囲は $\mu_{\text{Si}(\text{bulk})} - 2\mu_{\text{O}(\text{mol})} \leq \mu_{\text{Si}} \leq \mu_{\text{Si}(\text{bulk})}$ と決定できる。

2-3. 欠陥を含む SiO_2 中での安定構造

まず, 我々は酸素空孔, 格子間酸素を含む SiO_2 および完全結晶中の B 原子の安定構造を中性状態 ($Q=0$) で探索した。その結果, 欠陥の種類に応じて特徴的な安定構造が見出された。Fig.2-1 に得られた安定構造を示す。酸素空孔と B 原子が結合した時の安定構造は $\text{BS}_{(2)}$ [Fig.2-1(a)] で, B 原子は酸素空孔のサイトに置換し, Si と 2 配位構造をとる。 Si_{I} は Si-O-Si 結合を維持している。準安定構造として

$B_{S(3)}$ [Fig.2-1(b)] が得られた. B 原子は $B_{S(2)}$ と同様に酸素空孔の位置に入るが, Si_I-O_I 結合を切断して B 原子は Si と 3 配位($Si\equiv B$)構造をとる. この構造は $B_{S(2)}$ より 2.11eV 高エネルギーである. これは主に Si-O ボンドが Si-B ボンドよりも結合エネルギーが高いことによる.

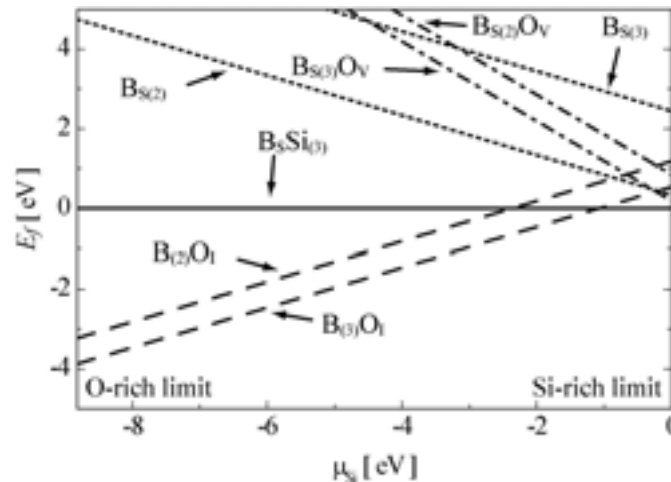


Fig.2-2. 様々な欠陥中での, Si の化学ポテンシャル μ_{Si} の関数としての, B 原子配置のスーパーセルあたりの生成エネルギー E_f . μ_{Si} の原点はバルク Si の化学ポテンシャル $\mu_{Si(\text{bulk})}$ としている. 生成エネルギーの原点は完全結晶中の B 原子の安定構造 $B_S Si(3)$ の生成エネルギーとしている. μ_{Si} が最小の化学ポテンシャルでは $\mu_O = \mu_{O(\text{mol})}$ が成立している.

次に Fig.2-1(b)の O_I のサイトの酸素原子も空孔とした構造における B 原子の安定配置を計算した. 最安定構造は $B_{S(3)}O_V$ [Fig.2-1(c)] で, B 原子は周りの Si と $Si\equiv B$ 構造を形成している. 準安定構造 $B_{S(2)}O_V$ [Fig.2-1(d)] においては, Si_I-B 結合が切れて Si_I と Si_{II} が結合する構造であり, エネルギーは 0.66eV だけ $B_{S(3)}O_V$ より高い. Si_I-Si_{II} 結合のボンド長は 2.48\AA であり, バルク Si 中のボンド長 2.37\AA より長い為に, Si_I-Si_{II} 結合は弱い結合である. 酸素空孔が 1 つの時は $Si\equiv B$ 構造は準安定構造であったが, 2 つの酸素空孔が存在する場合は $Si\equiv B$ 構造が最安定構造となる. これは以下のように理解できる. B 原子は基本的には 3 配位構造を好む. しかし, $B_{S(3)}$ の時は強い Si-O 結合を切断しなければならず, エネルギーの損が大きい. 一方,

$B_{S(2)}O_V$ から $B_{S(3)}O_V$ へは弱い Si_I-Si_{III} 結合を切断すれば良いので、エネルギーの損
が小さい為に、 $B_{S(3)}O_V$ が最安定構造となる。

次に格子間酸素と B 原子の結合を考える。まず、 SiO_2 中での格子間酸素の安定構
造は過酸化結合($\equiv Si-O-O-Si \equiv$)である。この過酸化結合に B 原子が導入されると、B
原子は過酸化結合をしている O-O ボンドを切断し、 $B_{(2)}O_I$ [Fig.2-1(e)]のように
 $-O_{II}-B-O_{III}-$ を作る。この構造は最安定構造 $B_{(3)}O_I$ [Fig.2-1(f)]よりも 0.65eV エネル
ギーが高い。ここからさらに $Si-O_{IV}$ ボンドを切り、 O_{IV} と B-O ボンドを作り $B \equiv O$
構造になる($B_{(3)}O_I$)。これは B 原子が 3 配位構造を好むことと、B-O ボンドが Si-O
ボンドよりも強いことに起因している。 $B_{(3)}O_I$ では Si_{III} 上にダングリングボンドを
残した構造になっているが、これは完全結晶中の B 原子の安定構造 $B_S Si_{(3)}$ [Fig.2-
1 (g)] [5]においても見られた構造である。つまり、Si 上にダングリングボンドを残
しても B 原子は 3 配位構造を作ることが分かる。

さて、中性状態ではいままで示した構造の中でどの欠陥状態と結合した、B 原子
の安定配置が実現されるのであろうか。酸素空孔および格子間酸素の濃度は SiO_2
の酸素濃度に依存する。言い換えれば Si の濃度、つまり Si の化学ポテンシャルに
依存する。そこで、Si の化学ポテンシャルに応じて B 原子の取りうる安定構造を
明らかにするために、Si の化学ポテンシャル μ_{Si} 、つまり SiO_2 のストイキオメトリ
ーを変化させたときのそれぞれの構造に対する生成エネルギーを計算した。Fig.2-2
に得られた結果を示す。図から明らかなように、 $\mu_{Si} \approx 0$ の Si 過剰領域では、B 原子
は O 原子 2 個と Si 原子 1 個と結合して 3 配位構造をとる $B_S Si_{(3)}$ が安定である。そ
れ以外の領域では、B 原子は 3 個の O 原子と結合エネルギーの大きい B-O 結合を
作り、3 配位構造をとる $B_{(3)}O_I$ が安定となる。計算したすべての μ_{Si} の領域で酸素空
孔と B 原子が結合を作る構造は安定にはならないことが分かった。このことは Si-B
結合が弱いことによっている。

以上の事から、 SiO_2 中の B 原子の振る舞いを調べるためには、完全結晶中の B
原子の安定配置および拡散経路のみならず、格子間酸素が存在する条件下において

も調べる必要がある．完全結晶中における B 原子の拡散の活性化エネルギーは 2.2eV 程度[5]であるが，酸素過剰な SiO₂ 中での B 原子も，同程度の活性化エネルギーで拡散することは可能であろうか．B 原子は 3 個の O 原子と結合して B≡O 構造を作り安定化するが，酸素の化学ポテンシャル μ_{O} が酸素分子の化学ポテンシャル $\mu_{\text{O(mol)}}$ と同程度になる領域では B₍₃₎O_I は B_SSi₍₃₎ より 4eV も安定である．+1 価の荷電状態では，格子間酸素と結合した B 原子は完全結晶中の B 原子より 6.5eV も安定になることが分かっている．もし，完全結晶中の B 原子のように B 原子が SiO₂ ネットワークに沿ってボンドの組換えを行いながら拡散するならば，結合エネルギーの大きな B≡O ボンドを切らなければならず，活性化エネルギーは中性で 5eV，+1 価で 8eV 以上と大きな値になる．つまり格子間酸素は B 原子の拡散を止めるのではないかという疑問が湧いてくる．その事を調べるために，B 原子の荷電状態を考慮して安定構造を求め，拡散経路および活性化エネルギーを計算する．

2-4 格子間酸素+B 原子

2-4-1 荷電状態における安定構造

中性状態における格子間酸素と B 原子の安定配置 B₍₃₎O_I は，Si 上にダングリングボンドを残すという点では，完全結晶中の B 原子の安定配置 B_SSi₍₃₎ と同様の特徴を持つことが分かった．次に，+1 価および-1 価の荷電状態における格子間酸素と B 原子の安定配置についても同様の特徴が現れるかどうかを調べる．得られた安定構造を Fig.2-3 に示す．+1 価の荷電状態では完全結晶中の B 原子は B_{Ox}O₍₃₎₍₊₁₎ [Fig.2-3(a)] が安定配置である[5]．B 原子上に電子が 1 個不足していることから，O_I の non-bonding 軌道と空の B 原子の *sp*² 軌道が結合して，B 原子は 3 配位構造をとる．一方，格子間酸素と B 原子が結合した構造 B₍₃₎O_{I(+1)} [Fig.2-3(b)] を見ると，B_{Ox}O₍₃₎₍₊₁₎ と非常に似た構造をしていることが分かる．つまり，この系においても B 原子は O_I の non-bonding 軌道と結合している．+1 価の場合でも B 原子は格子間酸素と結合することにより B≡O 構造を実現している．

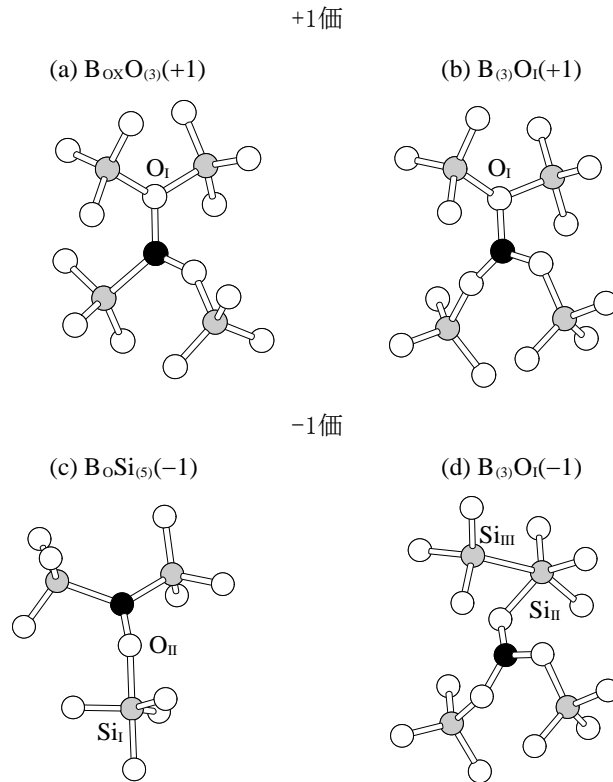


Fig.2-3. (a) +1 価における完全結晶中の B 原子の安定配置 $B_{Ox}O_{(3)}(+1)$ [5], (b) +1 価における格子間酸素と結合した B 原子の安定配置 $B_{(3)}O_I(+1)$. (c) -1 価における完全結晶中の B 原子の安定配置 $B_0Si_{(5)}(-1)$ [5], (d) -1 価における格子間酸素と結合した B 原子の安定配置 $B_{(3)}O_I(-1)$. 白, 黒, 灰色の丸はそれぞれ O, B, Si, 原子を表す.

次に, -1 価の場合を調べる. まず, 完全結晶中の B 原子の安定構造は $B_0Si_{(5)}(-1)$ [Fig.2-3(c)]である[5]. この構造の特徴は余分な電子を収容するために 5 配位になる Si_I 原子の存在である. B 原子は O_{II} 原子を置換して 3 配位構造を作る. 押し出された酸素は余った電子を Si_I から伸びたフローティングボンドと弱く結合して収容する. 格子間酸素と結合した B 原子の安定配置は $B_{(3)}O_I(-1)$ [Fig.2-3(d)]である. Fig.2-1(e)でダングリングボンドが残っていた Si_{III} 上に, さらに余分に電子を収容するために Si_{II} から伸びたフローティングボンドと, Si_{III} が Si-Si 結合を

作り電子を收容する.

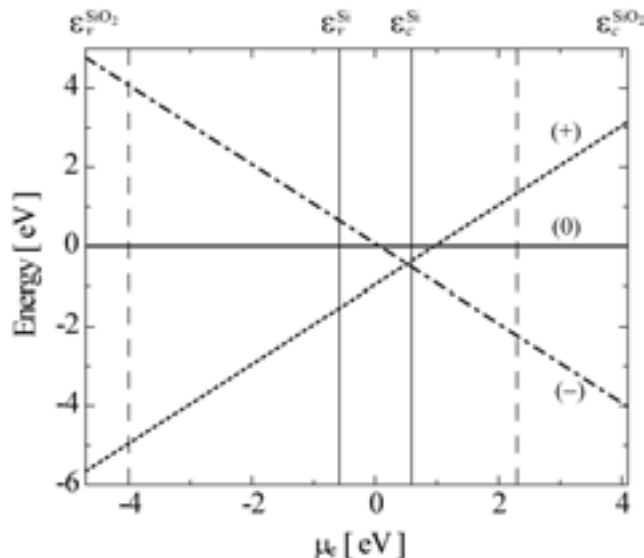


Fig.2-4. SiO_2 禁制帯中の μ_e の関数としての生成エネルギー $E_f(\alpha, Q)$. 各荷電状態において最安定構造のみを示し, 準安定構造は示していない. 点線は+1 価の $\text{B(III)O}_1(+1)$, 実線は中性の B(III)O_1 , 1点鎖線は+1 価の $\text{B(III)O}_1(-1)$ を示す. μ_e の最小値, 最大値はそれぞれ実験で得られているバルク SiO_2 の価電子帯の上端, 伝導帯の下端を表している. 実線で描かれた垂線は, バルク Si の価電子帯の上端, 伝導帯の下端を示し, 破線で描かれた垂線は電子状態計算で得られたバルク SiO_2 の価電子帯の上端, 伝導帯の下端を表している. 化学ポテンシャルの原点はバルク Si のエネルギーギャップの中心である. 詳しくは文献[12]を参照.

以上より, 格子間酸素が存在する SiO_2 中に B 原子が導入されたとき, 荷電状態に依存して B 原子近傍の Si 原子の結合状態は影響を受けることが明らかになった. この構造的な歪みは異なる荷電状態間のエネルギー安定性にどのように影響を及ぼすだろうか. 一般に不純物の荷電状態は電子の化学ポテンシャルに応じて変化する. 酸化膜の場合は Si/SiO_2 界面を作ることから, Si の電子の化学ポテンシャルに依存して, SiO_2 中の不純物の荷電状態が決まる. Fig.2-4 に各安定構造で得られた生成エネルギーを, μ_e の関数としてプロットしたグラフを示す. 直線の傾きが価数を表しており, +1 価($Q=1$), 中性($Q=0$)および-1 価($Q=-1$)である. 各価数において準安定構造も得られているが, Fig.2-4 には最安定構造の生成エネルギーのみを示

してある。まず、完全結晶中の B 原子の各荷電状態に対する生成エネルギーについて述べる[5]。完全結晶中の B 原子は、 SiO_2 のギャップ中すべての領域において中性状態は準安定構造である。つまり、 μ_e の値に応じて構造変化を伴い-1 価から+1 価へ転移する **negative-U** システムである。-1 価から+1 価へは μ_e が Si のミッドギャップ付近の値で転移する。次に格子間酸素が存在する場合の各荷電状態の最安定構造に対する生成エネルギーを見る。Fig.2-4 から明らかなように中性状態では完全結晶中の B 原子と同様に μ_e が SiO_2 のギャップ中すべての領域で準安定構造である。また、 μ_e の値に応じて構造変化を伴い-1 価から+1 価へ転移する **negative-U** システムであることも、完全結晶中の B 原子と同様であるが、Si のギャップ中ではほぼ+1 価が最安定構造である。

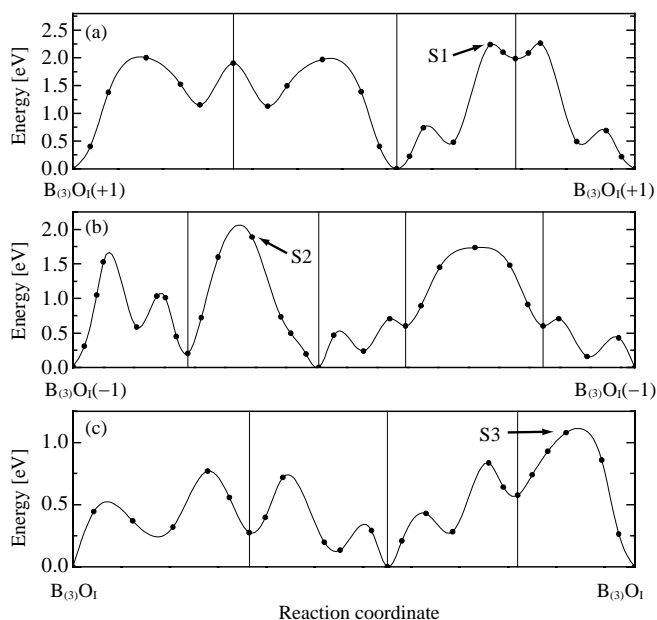


Fig.2-5. 各荷電状態における反応系路の関数としての全エネルギー. (a) +1 価における $\text{B}_{(3)}\text{O}_1(+1)$ から $\text{B}_{(3)}\text{O}_1(+1)$ への反応経路, (b) -1 価における $\text{B}_{(3)}\text{O}_1(-1)$ から $\text{B}_{(3)}\text{O}_1(-1)$ への反応経路, (c) 中性における $\text{B}_{(3)}\text{O}_1$ から $\text{B}_{(3)}\text{O}_1$ への反応経路. S1, S2, S3 はそれぞれ+1 価, -1 価, 中性の鞍点付近の構造を示している(図 6 参照).

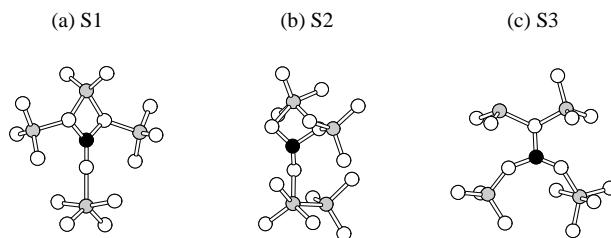


Fig.2-6. 各価電状態における鞍点構造. (a) +1 価の S1 構造, (b) -1 価の S2 構造, (c) 中性における S3 構造. 白, 黒, 灰色の丸はそれぞれ O, B, Si, 原子を表す.

2-4-2 B 原子の拡散機構

我々は各荷電状態における最安定構造を決定することができたので, 次に B 原子の拡散経路と活性化エネルギーを計算する. 各荷電状態における始点となる最安定構造から出発して, 制限付き探索法を用いてエネルギーの低い経路を終点の最安定構造まで探索する. 終点の構造は拡散が持続する最小の単位となるように, 始点の構造を $\pi/3$ 回転させて $2d/3$ 並進させて生成した. ここで, c はスーパーセルの c 軸の長さである. Fig.2-5 に各荷電状態において得られた拡散経路および活性化エネルギーの高さを示す. 前述したように $B\equiv O$ ボンドを切断して拡散が進行すると 5eV 以上のエネルギーが必要であるが, 図を見て明らかのようにすべての価数において活性化エネルギーの値は 5eV よりも低い. 拡散の過程を注意深く見ると, すべての価数において B 原子は 3 本の B-O ボンドをすべて切断して拡散するのではなく, 必ず 3 つの O 原子と結合したまま拡散が進行していることが分かる. つまり, 格子間酸素と B 原子が結合した系では, 格子間酸素と B 原子が B-O 複合体を形成して拡散していくことが分かった. B-O 複合体の O 原子は常に同一の O 原子ではなく, Si 原子を飛び越えるごとにボンドを組替えてあらたな O 原子と B-O 複合体を作る. この時 B 原子は必ず $B\equiv O$ ボンドを形成して拡散していく. つまり, 拡散の途中で Si-B ボンドができないために, 全体として活性化エネルギーは抑えられている. 活性化エネルギーは +1 価では 2.3eV, -1 価では 2.1eV, 中性では 1.1eV である. この値はほぼ完全結晶中の B 原子拡散の活性化エネルギーと同じである [5].

つまり、B 原子は格子間酸素があっても平衡状態では 2.1~2.3eV の活性化エネルギーで SiO₂ 中を拡散する。

最後に Fig.2-5 中の各荷電状態における鞍点構造を Fig.2-6 に示す。+1 価の鞍点構造 S1[Fig.2-6(a)]では、O 原子の non-bonding 軌道と B 原子が結合している様子が分かる。他の経路上においても B 原子は O 原子の non-bonding 軌道と結合し、O 原子とボンドの組換えを行いながら拡散が進行する。-1 価の鞍点構造 S2[Fig.2-6(b)]では余分な電子を収容するために、フローティングボンドが多数形成されていることが分かる。-1 価の場合も同様に、すべての経路上でフローティングボンドに余分な電子を収容し、ボンドの組換えを行いながら拡散する。中性での鞍点構造は S3[Fig.2-6(c)]である。鞍点構造においても Si 上にダングリングボンドが存在している。他の経路上でもやはりダングリングボンドは必ず存在し、B-O 複合体を形成して拡散する。

我々の計算結果は SiO₂ のバンドギャップ中のどのような μ_e に対しても、+1 価または-1 価が安定であり、中性は準安定であることを示している。つまり、我々の計算の範囲では、SiO₂ 中の B 原子の拡散に対する活性化エネルギーは 2.1~2.3eV であると結論できる。この値は実験で得られている値[4]とよく一致している。

上記の B-O 複合体による拡散過程が比較的低い拡散バリアで起こるという結果は注目に値する。通常 B 原子は Si 置換サイトに存在すると考えられている。本計算で得られた拡散経路は Si 置換サイトに存在する B 原子が SiO と複合体を形成したものと考えることができる。このことは SiO の存在により B 原子の拡散が促進されることを意味する。SiO は Si/SiO₂ 界面に多く存在することが報告されている。このことを考慮すると、B 原子の拡散は Si/SiO₂ 界面付近で促進されることが予想される。この結果は次章で議論する Si/SiO₂ 界面付近で Si 原子の自己拡散が増速される実験事実に有力な示唆を与えるものである。

2-5 Si/SiO₂界面におけるB原子の安定位置

我々は Si/SiO₂ 界面における B 原子の安定位置についても理論的に考察した。その結果、理想的な界面においては B 原子は Si 側に存在した方が安定であることを見出した。ところが酸素原子が存在すると B 原子は B-O 複合体を形成して SiO₂ 側に移動することが明らかとなった。実験的に窒素アニール時においても雰囲気中の酸素を完全に除去することが実質上難しいことを考慮すると、我々の計算結果は、B 原子は雰囲気から導入された酸素原子と結合して B-O 複合体となって Si 側から SiO₂ 側に拡散し、さらに複雑なボンドの組み換えを起こしながら SiO₂ 中を拡散してゆくと考えられる。

2-6 まとめ

我々は第一原理電子状態計算を用いて、酸素空孔および格子間酸素を含む SiO₂ 中の B 原子の安定構造と拡散経路および活性化エネルギーを求めた。まず、酸素空孔と B 原子が結合した系はエネルギー的に不安定であることを見出した。さらに、完全結晶中の B 原子および格子間酸素と B 原子の結合した構造は、ともに安定に SiO₂ 中に存在することが明らかになった。格子間酸素を含む SiO₂ 中での B 原子は、すべての価数において B≡O ボンドを作って安定化する。しかし、中性状態では μ_e がすべての SiO₂ エネルギーギャップ中の領域で準安定構造であり、+1 価と -1 価が μ_e の値によって最安定構造になる。B 原子はボンドの切断・再結合によって B-O 複合体を形成して拡散が進行する。その時の活性化エネルギーは 2.1~2.3eV である。

参考文献

- [1] C.Y. Chang, C-Y Lin, J.W. Chou, C.C-H Hsu, H-T Pan, and J. Ko, "Anomalous Reverse Short-Channel Effect in p⁺ Polysilicon Gated P-Channel MOSFET," IEEE Electron Dev. Lett., vol.15, no.11, pp.437-439, Nov. 1994.
- [2] J.R. Pfiester, F.K. Baker, T.C. Mele, H-H Tseng, P.J. Tobin, J.D. Hayden, J.W. Miller,

- C.D. Gunderson, and L.C. Parrillo, "The Effects of Boron Penetration on p+ Polysilicon Gated PMOS Devices," IEEE Trans. Elec. Dev., vol.37, no.8, pp.1842-1851, Aug. 1990.
- [3] J. J. Sung and C. Y. Lu, "A Comprehensive Study on p+ Polysilicon-Gate MOSFET's Instability with Fluorine Incorporation," IEEE Trans. Elec. Dev., vol.37, no.11, pp.2312-2321, Nov. 1990.
- [4] T. Aoyama, H. Tashiro, and K. Suzuki, "Diffusion of Boron, Phosphorus, Arsenic, and Antimony in Thermally Grown Silicon Dioxide," J. Electrochem. Soc., vol.146, no.5, pp.1879-1883, 1999.
- [5] M. Otani, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, "Mechanisms of Diffusion of Boron Impurities in SiO₂," Phys. Rev. Lett. vol.90, no.7, pp. 75901, Feb. 2003.
- [6] H. Nishikawa, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama, "Defects and optical absorption bands induced by surplus oxygen in high-purity synthetic silica," J. Appl. Phys. vol.65, no.12, pp.4672-4678, June 1989.
- [7] Codes used in the present work is based on: J. Yamauchi, M. Tsukada, S. Watanabe, and O. Sugino, "First-principles study on energetics of *c*-BN(001) reconstructed surfaces," Phys. Rev. B 54, vol.54, no.8, pp.5586-5603, Aug. 1996..
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," Phys. Rev. Lett. vol.77, no.18, pp.3865- 3868, Oct. 1996; J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," Phys. Rev. B, vol.54, no.23, pp.16533- 16539, Dec. 1996.
- [9] N. Troullier and J.L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," Phys. Rev. B, vol.43, no.3, pp1993-2006, Jan. 1991.
- [10] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," Phys. Rev. B, vol.41, no.11, pp.7892-7895, April 1990.
- [11] S. Jeong and A. Oshiyama, "Structural Stability and Adatom Diffusion at Steps on Hydrogenated Si(100) Surfaces," Phys. Rev. Lett. vol.81, no.24, pp.5366- 5369, Dec.

1998.

- [12] S. Jeong and A. Oshiyama, "Atomic and Electronic Structures of N-Incorporated Si Oxides," *Phys. Rev. Lett.* vol.86, no.16, pp.3574-3577, April 2001.
- [13] P. E. Blöchl and J. H. Stathis, "Hydrogen Electrochemistry and Stress-Induced Leakage Current in Silica," *Phys. Rev. Lett.* vol.83, no.2 pp.372

第3章

SiO₂中でのSi自己拡散に与えるSi/SiO₂界面の影響の
SIMS実験による検証とマクロシミュレーションによる
解析

3-1 はじめに

微細化に伴い熱酸化SiO₂膜の形成機構の理解は重要度が増しており、SiO₂中でのSi自己拡散についての研究が数多く報告されているが、それぞれの報告された拡散係数の値は研究者によって、数桁も異なっている [1-7]。ごく最近の安定同位体を用いた直接的な測定 [6, 7] においても、一桁程度の差があり、その差の原因についても議論されているところである。本研究ではSi/SiO₂界面がSi自己拡散へ与える影響を調べ、拡散のマーカとなる同位体とSi/SiO₂界面との距離に対するSi自己拡散の依存性により議論されている拡散係数の差が説明できることを示す。また、界面までの距離依存性が起きるメカニズムとしては、Si/SiO₂界面からSi種が発生し、Si自己拡散を促進するというモデルが有力だと考えられ、実際にモデル化し数値シミュレーションを行い、定量的にそのモデルの正当性も確かめた。また、モデルから予測されるSi自己拡散の時間依存性についても実験的に確認し、定量的にも計算と実験から得られたプロファイルは非常に良く一致した。

3-2 実験方法と結果

試料は次のようにして用意した。²⁸Si同位体純度を高めたエピタキシャル層800 nmをchemical vapor deposition (CVD)により成長させたSi基板をIsonics社より購入した。Secondary ion mass spectroscopy (SIMS)により測定した同位体組成比は²⁸Siは99.924%、²⁹Siは0.073%、³⁰Siは0.003%であった。²⁸Si層の表面を1100°Cのドライ酸化によって、膜厚が200、300、650 nmの²⁸SiO₂層を形成した。50 keVで³⁰Siをドーズ量 1×10^{14} 、 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ イオン注入し、熱処理雰囲気中の酸素に対するバリアとして試料の約半分の面積にSiN膜を約30 nm堆積させた。最終的な試料の構造をFig. 3-1に示す。それぞれの領域を5 mm角にへき開し、1150~1250°Cの温度範囲で試料を熱処理した。熱処理の雰囲気はArに1%酸素を混合させたものを用いた。1%の酸素

は熱分解を避けるための最小限の量である。 ^{30}Si のプロファイルは O^{2+} を一次イオン源とし加速エネルギーを5keVの条件でSIMSにより測定した。得られたプロファイルに対して一定の拡散係数を仮定し偏微分方程式ソルバーのZOMBIEを用いて解析した[8]。

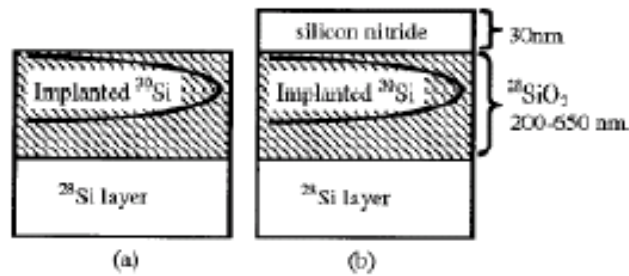


Fig. 3-1: この研究で用いたサンプル構造の模式図。(a) SiNキャップのない構造。
(b) SiNキャップのある構造

Fig. 3-2 は 1250°C 、24hの熱処理前後の ^{30}Si のプロファイルである。SiNキャップのない試料では、 ^{30}Si 拡散プロファイルは $^{28}\text{SiO}_2$ 膜厚に対して殆ど依存していないのに対して、表面をSiNでキャップした試料では、非常に強く依存していることがわかる。SiNキャップ試料では $^{28}\text{SiO}_2$ 膜厚が薄くなるにつれて、拡散プロファイルが広がる。つまり、Si/ $^{28}\text{SiO}_2$ 界面からの距離が近くなるにつれて、Si自己拡散係数が大きくなる。この傾向は、今回行った $1150\text{--}1250^{\circ}\text{C}$ までの温度範囲ではすべての温度で見られた。ZOMBIEによって見積もったSi自己拡散係数の値を温度に対してプロットしたものをFig. 3-3に示す。キャップのない試料に対するSi自己拡散係数はキャップした試料に対する値よりも小さく、 $^{28}\text{SiO}_2$ 膜厚に依存せず、さらに $^{\text{nat}}\text{SiO}_2/^{28}\text{SiO}_2$ (650nm)同位体ヘテロ構造を用いて測定した $0.8 \exp(-5.2 \text{ eV/kT})$ の値[6] と良く一致した。($^{\text{nat}}\text{SiO}_2$ とは同位体組成比が天然の組成比の SiO_2 である。) 文献[5, 7]で

主張されていたSiをイオン注入したことによる余剰SiとSiO₂の損傷がSi自己拡散に与える効果はないことがわかる。また、我々の実験条件が熱平衡状態であることを確認するために、 1×10^{14} 、 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の2つのドーズ量により拡散係数を求めたが、それらはほぼ一致していた。他方SiNキャップした試料に対する $D_{\text{Si}}^{\text{SD}}$ は、前述のように³⁰Si注入領域とSi/SiO₂界面の距離に対して大きく変化し、²⁸SiO₂膜厚が650nmの試料に対する値は、SiN膜キャップがなく、熱平衡状態で測定された $D_{\text{Si}}^{\text{SD}}$ と良く一致した。また、SiNキャップのある²⁸SiO₂膜厚200nmの試料に対する $D_{\text{Si}}^{\text{SD}}$ は、^{nat}SiO₂/²⁸SiO₂(200nm)を用いて測定された値[7]とほぼ一致した。以上より、報告された拡散係数の差は、Si/SiO₂界面からの距離の違いに起因するといえる。

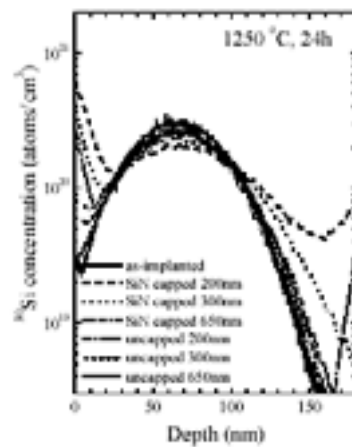


Fig. 3-2. 1250Cで24時間アニールした後の³⁰Siの拡散プロファイル。イオン注入直後のプロファイルをレファレンスとして記してある。

次にSiNキャップされた試料では²⁸SiO₂膜厚が薄くなるとSi自己拡散係数が大きくなるメカニズムについて考察する。まず、Si自己拡散に影響を与える可能性のあるものを挙げると、イオン注入による余剰Si、損傷、SiN膜の応力、界面からのSi種の生成などがある。まず初めの2つについては前述の通り、実験結果から排

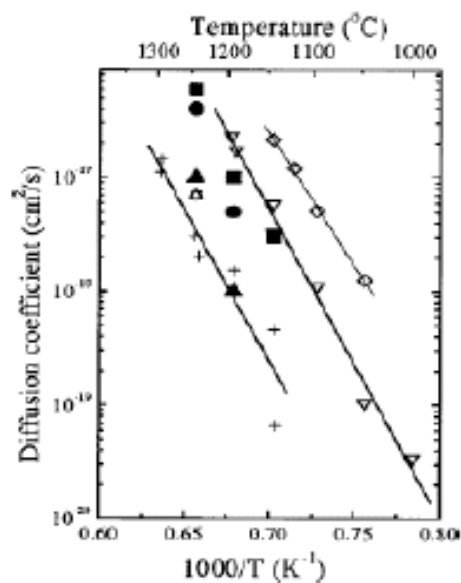


Fig. 3-3. 本研究で得られたシリコンの自己拡散係数 $D_{\text{Si}}^{\text{SD}}$ の温度依存性とこれまでに報告された値との比較。(■), (●), (▲)はそれぞれ、SiNでキャップした200-, 300-, 650 nmの厚さの SiO_2 層に対する結果を示し、(□), (○), (△)はSiNキャップなしに対する200-, 300-, 650 nmの厚さの $^{28}\text{SiO}_2$ 層に対する結果を示す。これまでに報告されている値は、(◇) [170 nmの膜厚の $^{28}\text{SiO}_2$ 層に ^{30}Si をイオン打ち込みしたもの。Ref. 5]、(+)[650 nmの膜厚の $^{28}\text{SiO}_2$ 層を含む同位体ヘテロ構造, ref. 6]、(▽) [200 nmの膜厚の $^{28}\text{SiO}_2$ 層を含む同位体ヘテロ構造, ref. 7]。

除できる。次にSiN膜の応力についてであるが、応力を受けた場合の拡散係数 $D'_{\text{Si}}^{\text{SD}}$ には $D'_{\text{Si}}^{\text{SD}} = D_{\text{Si}}^{\text{SD}} \exp(-PV_d/kT)$ という関係があることが知られている。ここで P は応力であり、 V_d は SiO_2 中での拡散に対する活性化体積であり、 1250°C においては数十 \AA^3 と報告されている[9-11]。 $^{28}\text{SiO}_2$ 膜厚が200nmの試料に対する $D_{\text{Si}}^{\text{SD}}$ は650nmに対する値の6倍にもなるが、このような拡散係数の促進を応力のみによって引き起こすためには、応力は約 10^{10} dyn/cm^2 という非常に高い値が必要となってしまう。

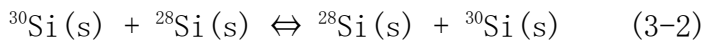
酸化膜の表面に30nmのSiN 膜を堆積しただけで、このような大きな応力が発生するとは考えにくい。したがって、我々はSi 種によるSi 自己拡散の促進というメカニズムをもっとも有力な候補として考えている。そのメカニズムは、高温でSi/SiO₂ 界面におけるSi + SiO₂ → 2SiO という反応によってSiO が生成され、SiO₂ 中を拡散し、Si自己拡散を促進するというものである。

3-3 モデル

まず、上記の²⁸Si + ²⁸SiO₂ → 2²⁸SiO という反応を通して生成された²⁸SiO と³⁰Si は次式のように反応し、拡散する。



ここで、(s) と表記したSiO₂ のSi 格子位置を置換しているSi 原子が、(i)と表記した格子間位置のSiO 分子とのkick-out 反応により拡散する。(3-1)に加えて、Si 格子間原子や空孔を通してのSi 自己拡散により、熱平衡状態の自己拡散も次の式で考慮する。



上記のモデルは²⁸SiO₂ 中の³⁰Si の拡散として次の連立偏微分方程式で表される。

$$\frac{\partial C^{30}\text{Si}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D_{\text{Si}}^{\text{SD}} \frac{\partial C^{30}\text{Si}}{\partial x}) - R \quad (3-3)$$

$$\frac{\partial C^{30}\text{SiO}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D_{\text{SiO}} \frac{\partial C^{30}\text{SiO}}{\partial x}) + R \quad (3-4)$$

$$\frac{\partial C^{28}\text{SiO}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D_{\text{SiO}} \frac{\partial C^{28}\text{SiO}}{\partial x}) - R \quad (3-5)$$

ここでR は (3-1) 式の反応項であり次のように与えられる。

$$R = k_f C_{30Si} C_{28Si0} - k_b C_{30Si0} \quad (3-6)$$

以上より、Si 自己拡散係数は次のようになる。

$$D_{Si}^{SD} = D_{Si}^{SD(th)} + D_{Si0}^{SD} C_{28Si0} / C_{Si0}^0 \quad (3-7)$$

これらの式で C_x は対応する種の濃度、 $D_{Si}^{SD(th)}$ はSi の熱平衡状態の自己拡散係数、 D_{Si0} はSi0 の拡散係数である。 k_f と k_b はそれぞれ式(3-1) の反応速度定数と逆反応の反応速度定数である。式(3-7) において $D_{Si0}^{SD} = D_{Si0} C_{Si0}^0 / N_0$ はSi のSi0 分子としての自己拡散係数であり、ここで N_0 は単位体積当りのSi0 分子数である。また C_{Si0}^0 はSiO₂ 中での格子間Si0 の存在することのできる最大の濃度であり、 $C_{Si0}^0 = 3.6 \times 10^{24} \exp(-1.07 \text{ eV}/kT)$ とあらわすことができる。

これはSi/SiO₂ 界面の格子間偏析係数[12]と熱平衡状態におけるSi 中の格子間原子の濃度[13]との積から見積もった。式 (3-3) では熱平衡状態の自己拡散は拡散項の $D_{Si}^{SD(th)}$ で表され、 C_{30Si} には依存しない。[6, 7] また実験から得られた

$$D_{Si}^{SD(th)} = 0.8 \exp(-5.2 \text{ eV}/kT) \quad [6]$$

の値をシミュレーションでは用いている。

²⁸Si/²⁸SiO₂ 界面での²⁸Si0 (i) に対する境界条件については界面でのSi0 の発生を $C_{28Si0}(x=interface) = C_{Si0}^0$ としている。SiN 膜は障壁として作用するので、表面側の境界条件はフラックスが0 とした。反応(3-1) は反応速度が非常に速いので、局所的に熱平衡とみなせ、反応速度定数は十分大きな値とした。さらにSi とSiO₂ はあるSi0 の固溶限のもとにSi0 と熱平衡状態にあり、それは温度にのみ依存する。したがって、固溶限までSi0 が発生し、さらに高濃度のSi0 はSi、SiO₂ などに変わる。界面反応は界面から遠く離れた1次元の拡散よりも一般的に非常に速いため、Si0 の発生速度は十分大きいと考え、界面でのSi0 濃度は C_{Si0}^0 に保たれるとした。

シミュレーションからSIMSプロファイルにフィッティングすることにより得られる唯一のパラメーターは D_{SiO} である。式(3-3)から(3-6)は偏微分方程式ソルバーのZOMBIE [8]によって数値的に解いた。

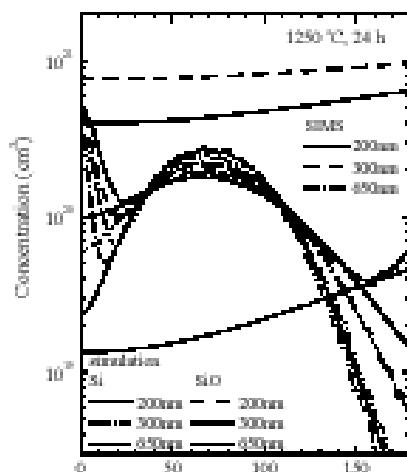


Fig. 3-4. シミュレーションと実験によって得られた ^{30}Si の深さ方向プロファイルと1250°Cで24時間アニールした後のシミュレーションによって得られた $^{28}\text{SiO}_2$ のプロファイル。レファレンスとしてイオン注入直後のプロファイルも同時に示す。

Fig. 3-4 は1250°C、24h の熱処理後の ^{30}Si の拡散プロファイルに対するシミュレーションと実験の結果である。 ^{30}Si プロファイルは、 $^{30}\text{SiO}_2(i)$ の濃度が2桁程度小さいので、 $^{30}\text{Si}(s)$ の値のみを示した。シミュレーション結果は同じパラメーターを用いて全ての $^{28}\text{SiO}_2$ 膜厚に対する ^{30}Si プロファイルと良く一致している。このことは単純なフィッティング、すなわち、一定の拡散係数を仮定したフィッティングとは対照的である。この場合には、1250°C、24h のアニールで $^{28}\text{SiO}_2$ 膜厚が200、300、650nm の試料に対して、拡散係数はそれぞれ 6×10^{-17} 、 4×10^{-17} 、 $1 \times 10^{-17} \text{cm}^2/\text{s}$ となる。また1250°C以外の温度条件でもシミュレーションはその温度におけるパラメーターで全ての $^{28}\text{SiO}_2$ 膜厚に対する ^{30}Si プロファイルと良く一致する。Fig. 3-4 で

は、計算によって得られた ^{28}SiO のプロファイルも示した。式(3-1)から予想されるように、 ^{28}SiO 濃度が高いほど ^{30}Si の拡散は促進される。 ^{30}Si イオン注入領域における ^{28}SiO 濃度は $^{28}\text{SiO}_2$ 膜厚が小さくなるほど増加する。このために、一定の拡散係数を仮定した場合に ^{30}Si の自己拡散係数が、 $^{28}\text{SiO}_2$ 膜厚が小さくなるにつれて大きくなる。 SiO の拡散が遅く、 ^{30}Si イオン注入領域における ^{28}SiO 濃度が SiO の発生する界面からの距離に強く依存するために、この膜厚依存性は起きる。

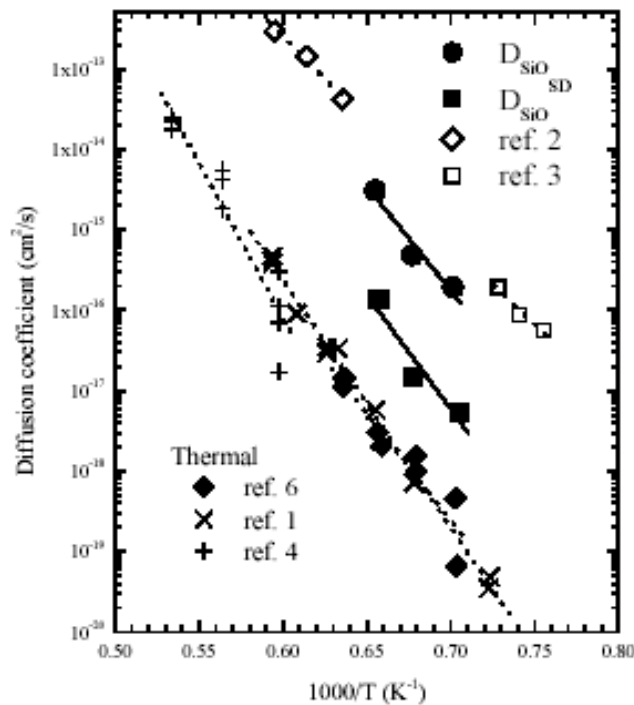


Fig. 3-5. 本研究で得られたSiの拡散係数の温度依存性を過去の文献値と比較してプロットした。(●)、(■)はそれぞれ本研究で得られた D_{SiO} and $D_{\text{SiO}}^{\text{SD}}$ である。(◆)、(×)、(+)はそれぞれ文献[6], [1], [4]によって報告された $D_{\text{Si}}^{\text{SD}}(\text{th})$ の値を示す。文献[6], [1], [4]はそれぞれ熱酸化膜、fused silica、水晶に対して $D_{\text{Si}}^{\text{SD}}(\text{th})$ の値を測定している。(◇)、(□)はそれぞれ文献[2], [3]によって報告されたSiOの拡散係数である。

フィッティングから得られた D_{SiO} の値は、 $D_{SiO}=3.4 \times 10^2 \exp(-5.2 \text{ eV/kT})$ となった。 D_{SiO} の温度依存性を熱平衡状態のSi 自己拡散係数[1, 4, 6]と、以前報告されたSiOの拡散係数[2, 3]と共にFig. 3-5 に示す。本研究で得られた $D_{SiO}^{SD} = 4 \times 10^4 \exp(-6.2 \text{ eV/kT})$ の活性化エネルギーは $D_{SiO}^{SD(th)}$ のものとほぼ一致する。 D_{SiO} の値もこれまで報告されているSiO の値と5 倍程度の範囲内で一致している。我々の結果はSi/SiO₂界面がSi 自己拡散を通してSi プロセスに影響を与えるということを示唆するものである。1100°Cにおいて D_{SiO} の値は $\sim 4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ と見積られ、10秒の熱処理における平均拡散距離は $2(D_{SiO} \times t)^{1/2} \sim 0.4 \text{ nm}$ と計算される。このことはサイズが1nm 程度の場合、界面からのSiO がSiN キャップされたバルク試料中または非酸化雰囲気でのSi プロセスで何らかの現象を引き起こす可能性を示唆する。例えば、1 nm 程度の薄いシリコン酸化膜の下地を形成することが一般的な最近の高誘電率絶縁膜 (High-k 膜) 技術においても (ポリシリコンゲートの活性化アニール等の) 非酸化雰囲気のプロセスでは注意を要することを意味する。

我々はシミュレーションによって、 $^{28}\text{Si}/^{28}\text{SiO}_2$ 界面から発生し ^{30}Si イオン注入領域に到達する ^{28}SiO の濃度が ^{30}Si の自己拡散を決定付けていることを示した。さらにシミュレーションから、 ^{30}Si イオン注入領域における ^{28}SiO 濃度が、飽和濃度になるまでは時間とともに高くなることを見出した。300nm の試料に対して1250°Cでは6h と24h 計算結果をFig. 3-6 に示す。一定と仮定した場合の自己拡散係数は6h に対しては $1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、24h に対しては $4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ となり、長時間の方が4 倍も大きな値になった。SiO 拡散が遅く、より多くの ^{28}SiO 分子が時間と共に界面から到達するために時間依存性は起こり、一定の拡散係数を仮定した場合、熱処理時間が長くなるにつれて、得られる拡散係数は大きな値となる。この理論的予測を確認するために熱処理時間依存の実験を行った。膜厚300nm の試料に対する実験結果をFig. 3-6 に示した。計算と実験のプロファイルはほぼ一致しており、我々のモデルの正当性をさらに高めるものである。さらに、この計算結果は両方の時間に対して同じパラメーターを用いて得られたということ述べておきたい。拡散係数の時

間依存性は膜厚200nm の試料に対して、1200°C、72h と168h の条件においても確認している。2 つの熱処理時間のプロファイルに対して同じパラメーターを用いて、実験結果と良く一致した。SiO₂ 中でのSi 自己拡散に関する以前の報告ではSi/SiO₂ 界面の効果は考慮されておらず、また拡散係数も一定の値を仮定して得られたものである。しかし、本研究で示した通り、自己拡散係数には熱処理時間依存性とSiO₂ 膜厚依存性があり、式(3-7)を変形した $D_{Si}^{SD} = D_{Si}^{SD(th)} + D_{SiO}^{SD} C_{SiO}(x, t)/C_{SiO}^0$ と表現するのが適切である。このことは一定の拡散係数を仮定したフィッティングでは物理的に適していないことを意味している。したがって、本研究はSiO₂ 中での時間に依存した自己拡散について初めての理論的、実験的証拠となる。

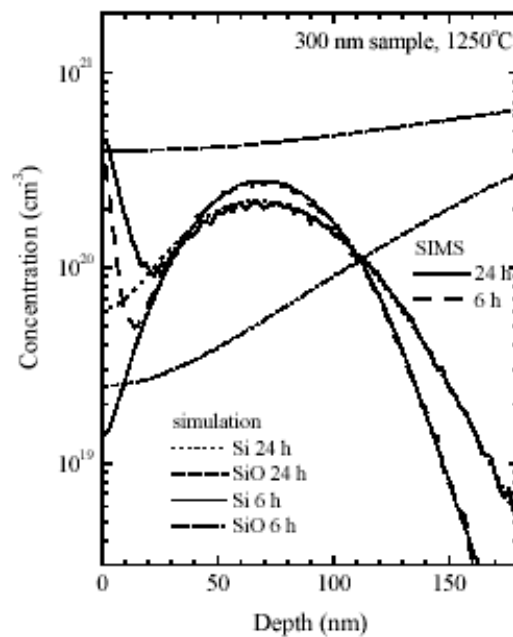


Fig. 3-6. 実験とシミュレーションによって得られた300nmの厚さの試料をそれぞれ1250°Cで6時間、24時間アニールしたときの³⁰Siの深さ方向プロファイルとシミュレーションによって得られた²⁸SiOの深さ方向プロファイル。アニール6 時間のときの自己拡散係数が $1 \times 10^{-17} \text{cm}^2/\text{s}$ であるのに対し、24 時間のときのも $4 \times 10^{-17} \text{cm}^2/\text{s}$ となり、自己拡散係数に時間依存性があることがわかる。

3-4 まとめ

SiO₂ 中のSi 自己拡散に与えるSi/SiO₂ 界面の影響について、実験とシミュレーションの両面から調べた。その結果、一定の拡散係数を仮定した場合には、界面からの距離が近いほど拡散係数は大きくなることがわかった。そのメカニズムとして、Si/SiO₂界面で生成したSiOがSiO₂中を拡散しSiの自己拡散を促進するため、発生源である界面が近いほどSiO濃度が高くなり促進の度合いが大きくなると考えた。これをモデル化することにより、定量的にSi自己拡散の促進を再現することができた。さらに、モデルからSi自己拡散の時間依存性のあることを予測し、実験でその時間依存性は確認され、SIMS 測定結果は計算から求めたプロファイルと良く一致した。本研究は初めてのSiO₂中での時間に依存した自己拡散の理論的、実験的証拠である。

参考文献

- [1] G. Brebec, R. Seguin, C. Sella, J. Bevenot, and J. C. Martin, *Acta Metall.*, **28**, 327 (1980).
- [2] G. K. Celler and L. E. Trimble, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1427 (1989).
- [3] D. Tsoukalas, C. Tsamis, and J. Stoemenos, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3167 (1993).
- [4] O. Jaoul, F. Bejjina, F. Elie, and F. Abel, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2038 (1995).
- [5] D. Tsoukalas, C. Tsamis, and P. Normand, *J. Appl. Phys.* **89**, 7809 (2001).
- [6] T. Takahashi, S. Fukatsu, K. M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima, Y. Takahashi, and K. Shiraishi, *J. Appl. Phys.* **93**, 3674 (2003).
- [7] D. Mathiot, J. P. Schunck, M. Perego, M. Fanciulli, P. Normand, C. Tsamis, and D. Tsoukalas, *J. Appl. Phys.* **94**, 2136 (2003).
- [8] W. Jüngling, P. Pichler, S. Selberherr, E. Guerrero, and H. W. Pötzl, *IEEE*

- Trans. Electron Devices **32**, 156 (1985).
- [9] S. Fukatsu, T. Takahashi, K. M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima, Y. Takahashi, K. Shiraishi, and U. Gösele, Appl. Phys. Lett. **83**, 3897 (2003).
- [10] D.-B. Kao, J. P. McVittle, W. D. Nix, and K. C. Saraswat, IEEE Trans. Electron Devices **35**, 25 (1988).
- [11] C. S. Rafferty, Ph.D. thesis, Stanford University, 1990.
- [12] A. M. Agarwal and S. T. Dunham, J. Appl. Phys. **78**, 5313 (1995).
- [13] H. Bracht, N. A. Stolwijk, and H. Mehrer, Phys. Rev. B **52**, 16542 (1995).

第4章

総括

総括

本研究プロジェクトでは SiO_2 中および Si/SiO_2 界面における原子レベルの素過程を第一原理計算、マクロシミュレーション、そしてSIMSによる詳細な実験という3つのアプローチによって明らかにすることを目指した。

本研究プロジェクトによって得られた結果は極めて示唆的である。すなわちシリコン/シリコン酸化膜界面は極めて安定で良好な界面と考えられていたのであるが、実は界面は酸化と分解を繰り返して存在し、界面からSi拡散種が放出され、 SiO_2 中のSi原子の自己拡散に大きな影響を与えていることが明らかとなった。さらに第一原理計算による不純物拡散の計算結果を合わせると、 Si/SiO_2 界面はその存在自体で不純物拡散をはじめとする絶縁膜中の物理現象に影響を及ぼすということが本研究によって見出された。

付録1 発表論文リスト

- [1] M. Uematsu, H. Kageshima, and K. Shiraishi,
“Interfacial silicon emission in dry oxidation - the effect of H and Cl”,
Jpn. J. Appl. Phys. **1** **41**, 2455-2458 (2002).
- [2] M. Uematsu, H. Kageshima, and K. Shiraishi,
“Microscopic mechanism of thermal silicon oxide growth”,
Comp. Mater. Sci. **24**: 229-234 (2002).
- [3] Y. Ono, K. Yamazaki, M. Nagase, S. Horiguchi, K. Shiraishi, and Y. Takahashi,
“Fabrication of single-electron transistors and circuits using SOIs”,
Solid State Electron. **46**, 1723-1727 (2002).
- [4] T. Takahashi, S. Fukatsu, K.M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima, Y. Takahashi, and K. Shiraishi,
“Self-diffusion of Si in thermally grown SiO₂ under equilibrium conditions”,
J. Appl. Phys., **93**, 3674-3676 (2003).
- [5] M. Otani M, K. Shiraishi, and A. Oshiyama,
“Mechanisms of Boron Diffusion in SiO₂”,
Phys. Rev. Lett., **90**, Art. No. 075901 (2003).
- [6] M. Otani, K. Shiraishi, and A. Oshiyama,
“Theoretical study on stable structures and diffusion mechanisms of B in SiO₂”,
Appl. Surf. Sci., **216**, 490–496 (2003).
- [7] S. Fukatsu, S. Fukatsu, T. Takahashi, K. M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara,
H. Kageshima, Y. Takahashi, K. Shiraishi, and U. Gösele,
“Effect of the Si/SiO₂ interface on self-diffusion of Si in semiconductor-grade SiO₂”,
Appl. Phys. Lett., **83**, 3897–3899 (2003).
- [8] M. Otani, K. Shiraishi, and A. Oshiyama,
“First-principles calculations of boron-related defects in SiO₂”,
Phys. Rev. B, **68**, Art. No.184112, (2003).
- [9] S. Fukatsu, T. Takahashi, K.M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima,

- Y. Takahashi, and K. Shiraishi,
“The effect of partial pressure of oxygen on self-diffusion of Si in SiO₂”,
Jap. J. Appl. Phys. Part 2, **42**, L1492–L1494 (2003).
- [10] M. Otani, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, “Charge-state-dependent boron diffusion in SiO₂”, Physica B, **340**, 949–952, (2003).
- [11] M. Uematsu, H. Kageshima, Y. Takahashi, S. Fukatsu, K. M. Itoh, K. Shiraishi, and U. Gosele,
“Modeling of Si self-diffusion in SiO₂: Effect of the Si/SiO₂ interface including time-dependent diffusivity”,
Appl. Phys. Lett., **84**, 876–78 (2004).

付録 2 国際会議招待講演リスト

- [1] M. Uematsu, H. Kageshima, and K. Shiraishi,
“Unified Theory of Thermal Silicon Oxide Growth”
9th International Symposium on Silicon Material Science and Technology, 100th
Meeting of the Electro-Chemical Society, Philadelphia, USA, (2002/5/16).
- [2] H. Kageshima, K. Shiraishi, and M. Uematsu,
“Si emission mechanism for the Si thermal oxidation”
5th Asian Workshop on the first-principles electronic structure calculations, Seoul,
Korea, (2002/10/21).
- [3] K. Shiraishi,
“Atomic processes at and near silicon/silicon dioxide interfaces”
27th International Conference on the Physics of Semiconductors, Flagstaff, Arizona,
USA, (2004/07/30). (予定)

付録3 発表論文