



Title	第一原理計算による半導体・絶縁体界面の研究
Author(s)	齊藤, 正一郎
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27568
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	さいとうしょういちろう 齊藤正一郎
博士の専攻分野の名称	博 士（工学）
学 位 記 番 号	第 2 6 1 6 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 25 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科精密科学・応用物理学専攻
学 位 論 文 名	第一原理計算による半導体・絶縁体界面の研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 森川 良忠 (副査) 教 授 渡部 平司 教 授 森田 瑞穂 准教授 後藤 英和 教 授 安武 潔 教 授 桑原 裕司 教 授 山内 和人 教 授 遠藤 勝義

論 文 内 容 の 要 旨

近年のコンピュータの性能の向上は著しく、家庭向けのコンピュータは、数年前のスーパーコンピュータ並みの性能をもつほどである。このように急速に発展してきたコンピュータの性能は、電子デバイスの心臓部である MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor) のダウンサイジングと集積化により支えられている。MOSFET のダウンサイジングにおいて、キャリアが移動する半導体・絶縁体界面の原子レベルでの欠陥密度の高さによって、電子デバイスの性能および動作の安定性が決定される。近年の MOSFET のチャネル長はナノメートルオーダーにまでダウンサイジングされてきており、これまでより正確な欠陥の制御が求められることは必至である。

電子デバイスの性能を上げるには、電子の量子力学的な振る舞いを考慮する必要があり、実験的手法のみで半導体・絶縁体界面のキャリアの移動を制御するのは困難であると考えられる。そこで、計算機を用いた理論研究によって、実験結果の解釈を与える研究分野が古くから注目されている。こういった理論研究のうち、「第一原理 (first-principles) 計算」は物質科学研究に携わる者であれば、一度は耳にしたことのある言葉となりつつある。今日までに提案されてきた様々な第一原理計算手法の中でも、1964 年に Kohn らによって提案された密度汎関数理論は、計算量の少なさと計算精度の高さからよく利用されている。近年では、実験結果の解釈にとどまらず、第一原理計算によって予測された材料特性を利用して電子デバイスの実用化が行われるなど、実験科学と相補的な役割を担いつつある。

現在までに様々な密度汎関数理論に基づく第一原理計算手法が提唱されてきているが、本研究では、実空間差分法による第一原理計算手法を用いる。実空間差分法の長所は、空間メッシュ上の電子の波動関数の値を直接計算するため、原子軌道展開法のように基底関数の非直交性による精度の劣化がない。また、平面波展開法のように周期関数で電子の波動関数を展開しないため、境界条件を任意にとることが可能である。一方で、実空間差分法による第一原理計算手法は、空間メッシュと原子核との相対的な位置関係によって系の全エネルギーが非物理的な振動をするという問題をもっていた。しかし、1999 年に小野・広瀬らが開発した Timesaving Double-Grid 法により、計算量の増大を招くことなく、この非物理的な振動を抑えることが可能になり、実空間差分法による第一原理計算手法が実用的なものとなった。

しかし、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、半導体や絶縁体の電子状態を計算するとバンドギャ

ップを過小評価するという問題がある。これは、密度汎関数理論における交換・相関相互作用に局所密度近似や一般化勾配近似を用いて近似することが原因であることがわかっている。しかし、バンドギャップを正確に計算できる交換・相関相互作用の近似式は未だ見つかっていないのが現状である。半導体・絶縁体界面の電子状態を調べる上で、バンドギャップの過小評価は致命的であり、より正確に交換・相関相互作用を計算できる手法を開発することは急務である。現在までにバンドギャップを高精度に評価する交換・相関相互作用の近似手法として、ハイブリッド汎関数法、GW近似、OEP (Optimized Effective Potential) 法などが提案されてきている。本研究では、より高精度に半導体や絶縁体の電子状態を計算するために、これらの中で最も計算量の少ないハイブリッド汎関数法を実空間差分法による第一原理計算プログラムへ組み込んだ。

本研究の後半では、開発された第一原理計算プログラムを用いて、二つの半導体・絶縁体界面の研究を取り扱った。一つめは、Ge/GeO₂界面の原子構造や電子状態の研究である。2020年までにはMOSFETのダウンスizingによる性能の向上は厳しくなると言われている。そこで、高速電子デバイス向けのMOSFETの性能を向上させるために、半導体をSiよりも移動度の高い材料に替えることが提案されている。特に、Geは正孔・電子移動度ともにSiよりも2〜3倍高く、飛躍的に動作速度を向上させることが可能であると考えられている。また、GeはSiに比べてバンドギャップが小さいため、電子デバイスの省電力化にも貢献すると期待されている。本研究では、まずGe/GeO₂界面およびSi/SiO₂界面の酸化過程における原子放出の確率を比較し、Ge/GeO₂界面の方が低欠陥密度であることを証明した。また、実験で得られる界面欠陥密度と比較することにより、本研究結果の妥当性を評価した。次に、Ge/GeO₂界面におけるダングリングボンド欠陥と水素およびフッ素との相互作用を計算し、Ge/GeO₂界面では水素よりもフッ素の方がダングリングボンド欠陥の終端化原子種として適切であることを示した。最後に、GeO₂膜中のGeの配位数に着目し、さらに欠陥密度の低いGe/GeO₂界面の作成指針を第一原理計算によって提案した。

二つめの半導体・絶縁体界面の研究では、パワーMOSFETとして期待されているSiC/SiO₂界面を取り扱った。SiCは、Siよりもバンドギャップが約3倍大きく、絶縁破壊電界強度が高いので、デバイスの大きさをより小さくすることが可能である。また、SiCは熱伝導度も高いため、高温動作が可能であり、冷却装置の小型化にも貢献する。SiCを用いたパワーMOSFETの問題点の一つは、低いチャネル移動度である。これまでに報告されている最も高いチャネル移動度でも、4H-SiCのバルク中でのキャリア移動度の10分の1程度である。低いチャネル移動度の原因は、酸化中に導入されるSiC/SiO₂界面における多種の欠陥であると考えられている。SiCはSiと異なり、C原子を含むため、酸化中のC原子の挙動が研究されている。高解像度透過型電子顕微鏡によるSiC/SiO₂界面の観察では、界面に過剰のC原子が存在すると言われている。一方で、X線光電子分光法を用いてSiC/SiO₂界面の結合状態を調べると、界面はほとんどSi-O結合に支配されており、過剰のC原子は存在しないと報告されている。本研究では、はじめにSiC/SiO₂界面モデルを数種類作成し、各モデルにおけるSiCとSiO₂の格子定数不整合比を比較することによって、第一原理計算で実用的に扱えるSiC/SiO₂界面モデルを探索した。次に、SiC基板の酸化中にC原子はCO分子として放出されることを裏付けた後、SiC表面およびSiC/SiO₂界面からのCO分子放出は酸化中に起こりやすいことを示し、X線光電子分光法の観測から得られるSiC/SiO₂界面には過剰のC原子が存在しないという知見が正しいことを実証した。

論文審査の結果の要旨

本論文では、大きく分けて、プログラム開発とアプリケーションの部分がある。まずプログラム開発の部分では、密度汎関数理論における交換項の近似の精度を向上させる手法の実装を行っている。通常の密度汎関数理論に基づく第一原理計算では、交換・相関相互作用に、局所密度近似(LDA)や一般化勾配近似(GGA)を用いて近似するが、これらの近似を用いると、半導体や絶縁体の励起状態が正しくシミュレーションできないという問題がある。そこで、本論文では、ハートリー・フォック方程式に表れる厳密な交換相互作用を実空間差分法によって計算するプログラムを開発した。さらに、組み込んだプログラムを用いて、簡単なIV族やIII-V族半導体のバルクにおけるブリルアンゾーン中の対称性の高い k 点から別の k 点への遷移エネルギーの比較を行い、LDAやGGAよりも実験値によく一致していることを示した。計算機科学の観点からは、並列計算機が台頭してくる中で、第一原理計算プログラムの並列化効率を高める必要がある。実空間差分法に基づく第一原理計算は、平面波展開法に基づく第一原理計算に比べて、実空間での

並列化が比較的平易であり、大規模なシミュレーションを行うことが可能である。本論文では、実空間差分法を用いて厳密な交換相互作用を計算し、高精度に大規模な材料の電子状態をシミュレーションすることを可能としている。

アプリケーションの部分では、エレクトロニクス分野で重要と考えられている二つの半導体・絶縁体界面の研究を取り扱っている。一つめは、ゲルマニウム(Ge)とその酸化物(GeO₂)界面である。Geはシリコン(Si)に比べてバルク中のキャリア移動度が2〜3倍高く、Siを凌駕する高速電子デバイスの実現が可能であると考えられている。しかし、Ge/GeO₂界面には多量の欠陥が存在するため、電子デバイスのキャリア移動度は、バルク中のキャリア移動度よりも小さい。本論文では、Ge/GeO₂界面は、Si/SiO₂界面よりも本質的に界面欠陥準位密度が低いことを第一原理計算のみを用いて世界で初めて予測した。その後、実験的手法を用いてGe/GeO₂界面はSi/SiO₂界面よりも界面欠陥準位密度が低いことが確認された。また、本論文では、Ge/GeO₂界面では、O-Ge-O結合が界面歪を緩和するように柔軟に変化するため、低欠陥であることを解明している。

次に、Ge/GeO₂界面におけるダングリングボンド欠陥と水素(H)およびフッ素(F)との相互作用をシミュレーションしている。本計算結果から、Ge-H結合は非常に弱いため、H原子を用いてダングリングボンド欠陥を終端化することは難しい。実験的にもGe/GeO₂界面に水素アニールを施しても、界面欠陥準位密度が低くならないことから、本計算結果が妥当であると考えられる。一方で、Ge-F結合は非常に強く、Geのバンドギャップ中にもF原子の準位が見られないことから、Ge/GeO₂界面のダングリングボンド欠陥を終端化するには、H原子よりもF原子の方が適切であることがわかり、実験科学にフィードバックすることに成功している。

最後に、Ge(001)基板直上のGeO₂構造はGe原子に対して六配位の方が安定であることを第一原理計算により証明している。本計算で提案した六配位GeO₂構造は、元の四配位GeO₂構造に比べて、格子定数不整合比が小さく、エネルギー的にも安定である。また、六配位GeO₂構造と四配位GeO₂構造の混晶界面を計算することによって、六配位GeO₂構造はGe/GeO₂界面の広い範囲で存在する可能性を示唆している。したがって、六配位GeO₂構造をGe(001)基板上に作成することによって、さらに欠陥密度の低いGe/GeO₂界面が作成できることを第一原理計算により提案している。

二つめの半導体・絶縁体界面の研究では、次世代のパワーデバイスとして期待されているSiC/SiO₂界面を取り扱っている。SiCは、Siよりもバンドギャップが約3倍大きく、絶縁破壊電界強度が約10倍高いので、パワーデバイスへの応用が期待されている。また、SiCは、熱伝導度も高いため、高温動作が可能であり、冷却装置の小型化にも貢献すると考えられている。SiCを用いたパワーデバイス実現の問題点の一つは、低いチャネル移動度である。これまでに報告されている最も高いチャネル移動度でも、4H-SiCのバルク中でのキャリア移動度の10分の1程度である。低いチャネル移動度の原因は、酸化中に導入されるSiC/SiO₂界面における多種の欠陥であると考えられている。SiCはSiと異なり、C原子を含むため、酸化中のC原子の挙動が研究されてきている。高解像度透過型電子顕微鏡によるSiC/SiO₂界面の観察では、界面に過剰のC原子が存在すると報告されている。一方で、X線光電子分光法を用いてSiC/SiO₂界面の結合状態を調べると、界面はほとんどSi-O結合に支配されており、過剰のC原子は存在しないと報告されている。本研究では、はじめにSiC/SiO₂界面モデルを四種類作成し、各モデルにおけるSiCとSiO₂の格子定数不整合比を比較することによって、第一原理計算で実用的に扱えるSiC(0001)/ β -tridymite SiO₂(001)界面を提案している。次に、実際の4H-SiC(0001)表面モデルおよび4H-SiC(0001)/ β -tridymite SiO₂(001)界面モデルを用いて、酸化中のCO分子放出の確率を調べ、いずれの場合でも酸化中にCO分子放出が起こりやすいことを示している。一方で、酸化中にCO分子として界面からC原子が放出されない場合は、C原子がSiO₂膜中に残存する可能性がある。そこで、SiO₂膜中からのCO分子放出のエネルギー利得を計算し、CO分子放出は起こりにくいという結論に至った。二次イオン質量分析法によってSiO₂膜中のC原子の密度を調べると、SiO₂膜中にC原子はほとんど存在しないということが実験的にわかっているため、本計算結果と合わせると、SiO₂膜中にC原子が残存する可能性は極めて低い。したがって、C原子は酸化中にSiC/SiO₂界面から放出されるため、界面には過剰のC原子が存在しないというX線光電子分光法を用いた実験結果を支持していると結論付けている。

以上のように、本論文は第一原理電子状態計算手法の改良を行うとともに、半導体デバイスで重要な半導体・絶縁体界面について実験的手法のみでは分析しにくい界面構造や電子状態を明らかにし、より望ましい界面を作成するための指針を与えており、計算機科学および物質科学に大きく貢献している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。