The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | Cu4 Complex in Silicon and Its Impurity Reactions with Hydrogen |
| Author(s) | 藤村, 卓功 |
| Citation | 大阪大学, 2018, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/69336 |
| rights | |
| Note | やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

様式３

# 論　文　内　容　の　要　旨

| 氏　名．（　藤村　卓功　） | |
|---|---|
| 論文題名 | $Cu_4$ Complex in Silicon and Its Impurity Reactions with Hydrogen<br>（シリコン中の$Cu_4$複合体およびその複合体と水素との不純物反応） |

論文内容の要旨

シリコン中の銅欠陥は多くの場合半導体製造において有害な作用をなす。しかし、銅原子４個で形成される$Cu_4$欠陥には1.014eVの鋭いフォトルミネッセンス発光を行なうものがあり$Cu_{PL}$欠陥と呼ばれ、発光素子としての可能性が検討されている。応用上$Cu_{PL}$欠陥の作成過程では水素との不純物反応が重要となる。実験では$Cu_4$を水素化すると、置換位置$Cu_{(s)}$と水素との反応生成物$Cu_{(s)}H$, $Cu_{(s)}H_2$が観測され、$Cu_4$が水素によって容易に分解することが示されている。本研究では第一原理計算よりシリコン中の$Cu_4$複合体の安定な構造を従来のモデルには捕らわれずに探索し、その結果、より安定な構造を発見し、それに基づき$Cu_4$複合体と水素との不純物反応を明らかにした。従来はこの欠陥の構造は銅原子が置換位置に１個、格子間位置に３個で構成される$Cu_{(s)}Cu_{3(i)}$と考えられてきたが、最安定構造は４個の格子間位置Cuが正四面体$Cu_{4(i)}V_{Si}$である。$Cu_{4(i)}V_{Si}$の形成エネルギーやドナー準位は実験値と整合するものであった。

水素によって$Cu_4$が分解したときの最終生成物は$Cu_{(s)}H_3$であることを明らかにした。構造探索でしばしば現れた複合体$Cu_{(H)}H$を考慮し反応過程を考察すると、中間生成物として$Cu_{(s)}H$, $Cu_{(s)}H_2$が出現し、実験の観測と一致する。この研究により、複雑な$Cu_4$の生成機構、複雑な欠陥反応の機構がより統一的に理解されるようになった。本研究は半導体中の不純物制御に貢献するものである。

様式 7

# 論文審査の結果の要旨及び担当者

| 氏　名　（ 藤村　卓功 ） | | |
|---|---|---|
| 論文審査担当者 | （職） | 氏　名 |
| | 主 査　教授 | 小口多美夫 |
| | 副 査　教授 | 黒木和彦 |
| | 副 査　教授 | 越野幹人 |
| | 副 査　准教授 | 松多建策 |
| | 副 査　准教授 | 白井光雲 |

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、シリコン中の $Cu_4$ 複合体およびその複合体と水素との不純物反応に関する理論研究である。シリコン中の銅欠陥は多くの場合半導体製造において有害な作用をなす。しかし、銅原子４個で形成される $Cu_4$ 欠陥には 1.014eV の非常に鋭いフォトルミネッセンス発光を行なうものがあり $Cu_{PL}$ 欠陥と呼ばれ、発光素子としての可能性が検討されている。一方、応用上は $Cu_{PL}$ 欠陥の作成を再現性良く制御できなくてはいけないが、デバイスプロセスではエッチング液として水素が多く含まれ、$Cu_{PL}$ 欠陥と反応を起すことが問題となっている。しかしその反応の微視的機構は分かっていない。本研究では第一原理計算よりシリコン中の $Cu_4$ 複合体の新しい安定な構造を発見、および $Cu_4$ 複合体と水素との不純物反応を明らかにしたものである。

従来、この欠陥の構造は銅原子が置換位置に１個、格子間位置に３個、対称性が $C_{3v}$ である $Cu_{(s)}Cu_{3(i)}$ と考えられてきた。しかし本研究では、従来よりも格段に広い範囲の構造探索を行うことで、よりエネルギーの低い構造を発見した。それは中心が格子空孔で格子間位置に４個、対称性が $T_d$ の $Cu_{4(i)}V_{Si}$ というものであった。$Cu_{4(i)}V_{Si}$ の形成エネルギーやドナー準位は実験値と整合するものであり、本研究の結果をより裏付けるものである。この発見は $Cu_{PL}$ 欠陥に対する従来の認識を一変するものであり、従来の $Cu_{(s)}Cu_{3(i)}$ 構造に基づく様々な微視的現象の解釈を再検討しなければならないことを示す。そのインパクトの大きさという意味で、半導体中の不純物物理に貢献すること大である。

もう一つの本研究の貢献は $Cu_4$ と水素との反応機構の解明である。$Cu_4$ 欠陥は非常に安定で、$Cu_{PL}$ 欠陥の発光は非常に長いためデバイス応用に有望である。この安定性も H により簡単に損なわれることが報告されている。$Cu_4$ 欠陥の崩壊の結果、置換位置 $Cu_{(s)}$ と水素との欠陥 $Cu_{(s)}H$, $Cu_{(s)}H_2$ が観測される。$Cu_4$ 欠陥の崩壊の微視的機構は分かっておらず、それを理論的に初めて行ったものである。格子位置の $Cu_{(s)}$ は格子間位置の $Cu_{(i)}$ よりも水素との結合エネルギーが大きく、実験の $Cu_4$ 欠陥の崩壊を説明する。反応の中間生成物として実験で観測される $Cu_{(s)}H_m$ 複合物も再現し、途中実験で観測されるギャップ状態も再現し、本研究における反応過程のモデルをより支持するものとなっている。

このように本研究は、単にできた物質の性質を解明するだけでなく、そのプロセスの解明も行っており、物質開発を進める実験家にとって非常に有益な情報を提供するものであり、価値の高い研究となっている。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。