

等圧下におけるシリコン中の点欠陥の輸送現象

柿本, 浩一
九州大学機能物質科学研究所

梅原, 猛
大阪ガス株式会社

尾添, 紘之
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/7913>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 13 (2), pp.87-91, 1999-12-24. 九州大学機能物質科学研
究所

バージョン :

権利関係 :

等圧下におけるシリコン中の点欠陥の輸送現象

柿本浩一・梅原猛*・尾添紘之

Transport Mechanism of Point Defects in Silicon Crystals estimated by Molecular Dynamics

Koichi KAKIMOTO, Takeshi UMEHARA* and Hiroyuki OZOE

Molecular dynamics simulation of vacancy and self-interstitial atoms in silicon crystals was carried out to investigate diffusion mechanism and coefficients of vacancy and self-interstitial atoms. Pressure dependence of diffusion coefficients of the point defects is not significant, although temperature dependence is remarkably large. Large deformation of lattice was observed in an interstitial case, while small lattice distortion was obtained in a vacancy case.

1. 緒言

高度情報化社会のさらなる発展には高速処理大容量記憶機能を持ったシリコンデバイスが必須である。特に、中央演算処理装置(MPU)の超高速化やメモリーの大容量化に対する要求がさらに高くなることは明らかである。これらを実現するためには、高品質の大口径単結晶の製造が必須である。シリコン単結晶の口径が増加するに従い、結晶中の温度分布も大きくなる。この大きな温度分布に起因して、結晶中に応力が誘起されることが従来数値計算等から明らかになっている⁽¹⁾。また、DRAM (Dynamic Random Access Memories)等のデバイスで必須の酸化膜近傍では、微細構造が存在するために、非常に大きな応力が発生していることが一般に知られている。このような大きな圧力は、空孔や格子間原子等の点欠陥の拡散係数に大きな影響を与え、結果として酸化膜形成時の生成速度に影響を与えることが推測されてきた。さらには、最近、電子デバイスを作成する上で大問題となっている直径約 1000 Å の空孔集合体であるボイドの形成⁽²⁾に、空孔や格子間原子等の点欠陥の分布が重要な役割を果たしていることが指摘されている。このような事実からみてもこれらの形成過程を明らかにすることは重要で

ある。しかし、現在までに定量的に検討された例はない。

従来、点欠陥の拡散係数の測定にはいろいろな方法が提案されており⁽³⁻¹⁷⁾、欠陥濃度の温度依存性やサーマルドナーの空間分布等から拡散係数を推定しているが、報告者によって数桁以上のバラツキが生じているのが現状である⁽³⁻¹⁷⁾。

これらのデータは、結晶中に応力が無い場合での値である。しかし、緒言で述べたように実際には結晶直径の大口径化や FET (Field Effect Transistors) のゲートやドレイン近傍の微細構造であるバズビークの形成に伴い、高い圧力が発生しており、高圧下における点欠陥の移動現象を定量的に明らかにすることは重要である。

本研究では、圧力下の点欠陥の拡散現象を明らかにするコード開発を行い、拡散係数の温度と圧力依存性を求めることを目的とした。

2. 計算方法

計算対象であるシリコンの系を一定圧力と一定温度に設定するために、以下のようなアルゴリズムを採用した。まず、温度一定条件に対しては運動エネルギーを設定温度にスケールリングする方法を用いた。

一定圧力を達成するためには、Andersen の方法を採用した。ここで、Andersen の方法を簡単に説明する。まず、系の体積 V を変数としてもつ拡張力学系の

受理日 1999年11月29日

*大阪ガス(株)

Lagrange 関数を式 (1) のように定義する。拡張系であるために、右辺第 1 項と 2 項が示す原子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーに加えて、第 3 項と第 4 項の仮想ピストンの運動エネルギーとポテンシャルエネルギーをそれぞれ加えることにより、外界からの圧力 (P_{ex}) とこの系が釣り合い平衡となることを表現できる。

$$L_2 = \frac{m}{2} \sum_i \dot{L}_i^2 - \Phi(L_s) + \frac{1}{2} M \dot{V}^2 - P_{ex} V \quad (1)$$

ここで、 m, L, s, Φ, M はそれぞれ、原子の運動エネルギー、システムの一辺の長さ、 L で規格化した原子の位置、原子のポテンシャル、ピストンの質量である。また、 \cdot は微分を示す。

$$P_{ex} V = \frac{2}{3} \langle K \rangle + \frac{1}{3} \langle \sum_i r_i \cdot F_i \rangle \quad (2)$$

式 (1) を変形することにより、式 (2) で示す運動方程式が得られる。ここで、 P_{ex}, K, r_i, F_i はそれぞれ外部圧力、運動エネルギー、原子の相対位置、そして力である。右辺第 2 項はビリアル数と呼ばれ、一定圧力の分子動力学計算を行う場合は重要な物理量である。実際の計算では、2 体力項と 3 体力項のビリアルをそれぞれ求め、積算することによりこのシステムのビリアル数を求めた。

求められた各原子位置と体積と速度を、同時に予測子修正法を用いて逐次更新していくことにより一定圧力の分子動力学計算が可能となった。ここで用いた予測子修正法は、5 次の Gear 法⁽¹⁸⁾ である。また、計算時間の短縮のために Book keeping 法を採用して原子位置の計算の高速化を行っている。ポテンシャルは Stillinger-Weber ポテンシャルを採用している⁽¹⁹⁾。

3. 計算結果

3.1 点欠陥の初期配置

点欠陥である空孔や格子間原子の移動現象を解明するには、格子欠陥の位置をあらかじめ設定しておく必要がある。原子の初期配置は、Fig. 1 に示すようにダイヤモンド格子であるシリコンの完全結晶中に空孔や格子間原子を導入した配置を採用し、これをもとに計算を開始した。図中に示している座標は、単位格子長で規格化した値が示してある。

今回の計算では点欠陥の拡散係数を求めるために、式 (3) に示すようなアインシュタインの公式を用いた。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\bar{R}_i(t) - \bar{R}_i(0)|^2 \right\rangle \quad (3)$$

統計的に信頼性のある拡散係数を得るためには、式 (3) からわかるように時間ステップ数を可能な限り多くとる必要がある。分子動力学の計算では一般に原子の数の 3 乗とタイムステップの積が計算時間に比例すると言われている。したがって、本研究では有限の計算時間の中でより多くのタイムステップを取るために原子の数を少なくした。具体的には、完全結晶、空孔、格子間原子の場合は、それぞれ 64、63、65 個とした。

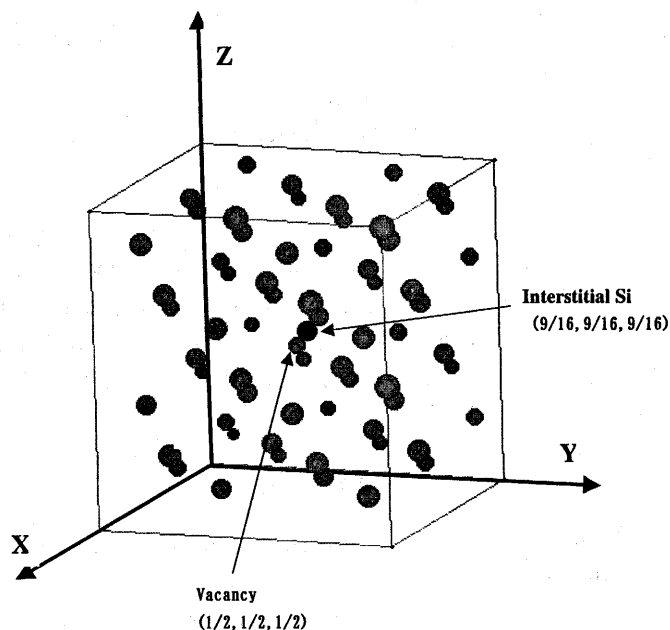


Fig. 1 Initial positions of a vacancy and an interstitial atom in silicon crystal. The initial positions of the defects are indicated by reduced units.

3.4 点欠陥の移動現象

点欠陥の移動現象を定量的に表現するために拡散係数を求める。拡散係数を求めるためには式 (3) 中の平均 2 乗変位を求めることが重要であり、この値が計算のタイムステップに対して一定になる必要がある。Fig. 2 は、原子の平均 2 乗変位の時間変化を示した。温度と圧力はそれぞれ摂氏 1400 度と 100 気圧と設定した。シリコンの融点は摂氏 1412 度であるために、ここで示しているデータは融点近傍の値である。

図中には空孔、格子間原子、完全結晶のデータをそれぞれ示しているが、 3×10^{-10} sec の時間では、空孔と格子間原子の平均 2 乗変位の時間依存性は小さく、時間に対してほぼ一定の値になっており、統計的に信頼できるデータが得られていることがわかる。一方、完全結晶の場合は、時間とともに平均 2 乗変位の値は減少している

ために、ここで示した時間領域では統計的に信頼できるデータを得ることは不可能であることがわかる。実際、完全結晶中の原子の拡散係数は、ここで得られている値よりも約10桁小さいことが実験的にわかっており、本計算では正確な値を得ることができないことは明らかである。このような観点から、本報告では空孔と格子間原子の拡散のみを議論することとする。

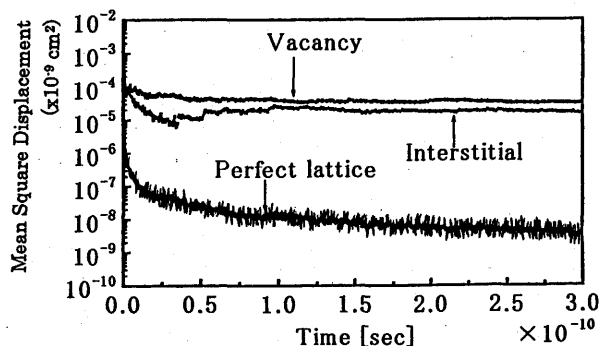


Fig. 2 Mean-square displacements of silicon atoms as a function of time for cases of vacancy, interstitial and perfect crystal.

3.3 点欠陥の拡散メカニズム

空孔や格子間原子の拡散の形態は従来からいろいろ議論されてきているが、実際に結晶に圧力を印加した状態で原子を移動して、拡散の形態を議論した例は無い。本報告では、実際に原子位置を緩和させた後に、原子を移動させて空孔や格子間原子の拡散の形態を検討した。

Fig. 3 には格子間原子を挿入した時の計算結果を示す。格子間原子が完全結晶に挿入されると、Fig. 3 中の矢印で示した原子で示すように、格子間原子が格子サイトの1個の原子を押しだし、結果として原子対を形成する。他の原子は完全結晶の原子を示す。この原子対が格子間原子の拡散の基本ユニットとなることが、本研究の数値計算から明らかになっている。

格子間原子の拡散過程は、Fig. 4 の説明図に示すようにまずオレンジ色の原子により拡散対、すなわち Dumbbell pair が生成される。次にオレンジ色の原子の一方が格子位置を占拠し、他方のオレンジ色の原子が赤い2つの原子を格子間に追い出す。このときに注目すべき現象は、拡散する原子対がオレンジ色の原子から赤色の原子に置き換わっていることである。すなわち、格子間原子の拡散過程では、拡散している原子が入れ替わりながら拡散しており、いわゆる Interstitialcy 機構で拡散していることが明らかとなった。

さらに、この拡散は圧力を 0 kbar から 50 kbar に変化さ

せても、ほとんど同じ機構で拡散していることが明らかとなっている。

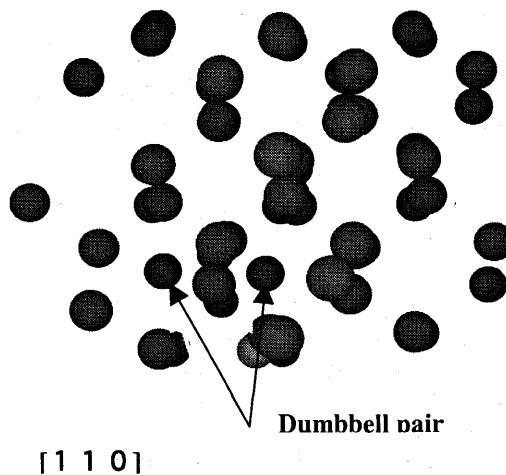


Fig. 3 Atomic arrangement of an interstitial atom in silicon crystal.

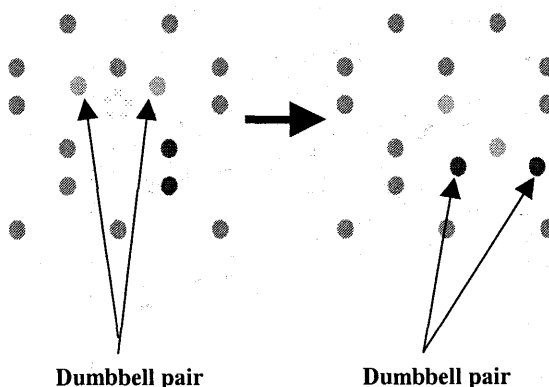


Fig. 4 Schematic of diffusion of an interstitial atom.

一方、空孔の拡散過程は格子間原子に対して比較的簡単である。空孔の場合は最近接原子が空孔を置換し、空孔は、置換原子の移動方向とは逆方向に移動し拡散することが本数値計算結果から明らかとなっている。

3.2 点欠陥の拡散係数

本計算で得られた格子間原子の拡散係数の温度依存性を Fig. 5 に示す。横軸は温度の逆数であり縦軸は拡散係数の対数で表示しているために、アレニウス型の表記となっている。Fig. 5 には従来の報告値⁽³⁻¹⁷⁾も参考のために示した。この図からわかるように、格子間原子の拡散係数の値は今まで多数の研究結果が報告されているが、その報告値は最大で8桁も異なっていることがわかる。本研究で得られた結果は○で示した値であり、融点近傍で $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であることがわかる。

Fig. 6は、空孔の拡散係数のアレニウスプロットである。格子間原子の場合と同様に、空孔の拡散係数も報告値に大きなばらつきが見られる。本研究で得られた結果は○で示した値であり、融点近傍で 4×10^{-5} cm²/secであり、比較的大きな値であることがわかる。

このように大きな格子間原子と空孔の拡散係数は、最近話題となっている正八面体空洞の生成機構を議論するときに用いられる格子間原子と空孔の拡散係数とほぼ一致していることが解りつつある。このことから、実際の拡散係数は 10^{-5} から 10^{-4} cm²/sec程度の比較的大きな値であることが予想される。

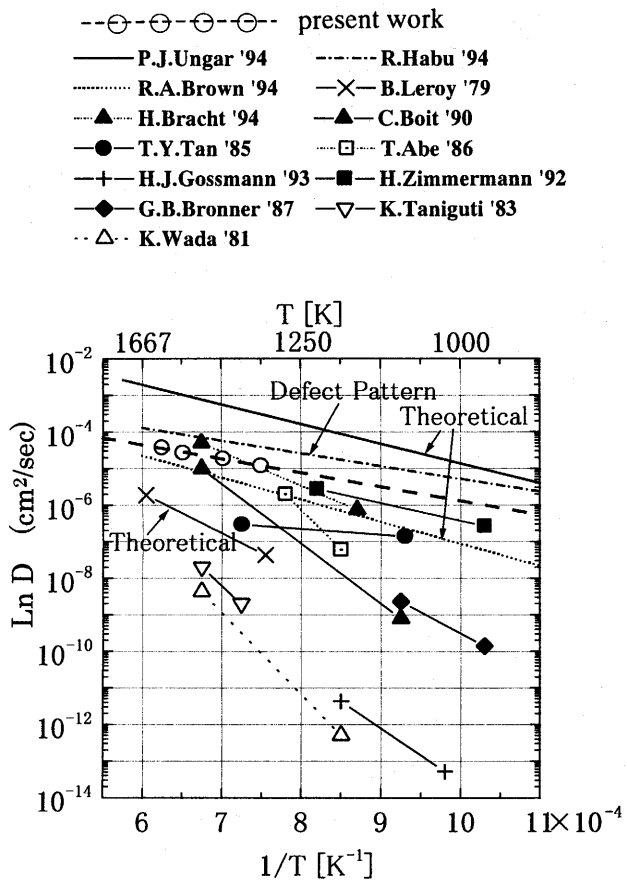


Fig. 5 Arrhenius plot of diffusion constants of an interstitial atom.

本研究ではこれらの拡散係数の圧力依存性についても考察を行った。計算対象となる結晶に静水圧力で 0 kbar から 50 kbar まで圧力を印加したが、拡散係数は印加圧力に対してはほとんど変化せず、圧力依存性が小さいことが明らかとなった。

この結果は、従来電子デバイスのバースピーク付近で局所に大きな圧力がかかっている領域での異常酸化の現象は、圧力による拡散係数の変化が主な原因では無く、圧力により格子間原子や空孔の平衡濃度が変化したため

に生じていると考えられる。

4. まとめ

本研究では分子動力学法を用いて、シリコン結晶中の格子間原子と空孔の拡散のメカニズムと拡散係数の温度依存性、さらには圧力依存性について検討を行った。その結果、点欠陥の拡散過程は圧力に対しては変化が小さいことが解った。さらに、格子間原子の拡散過程では原子対が拡散の単位となることが解った。

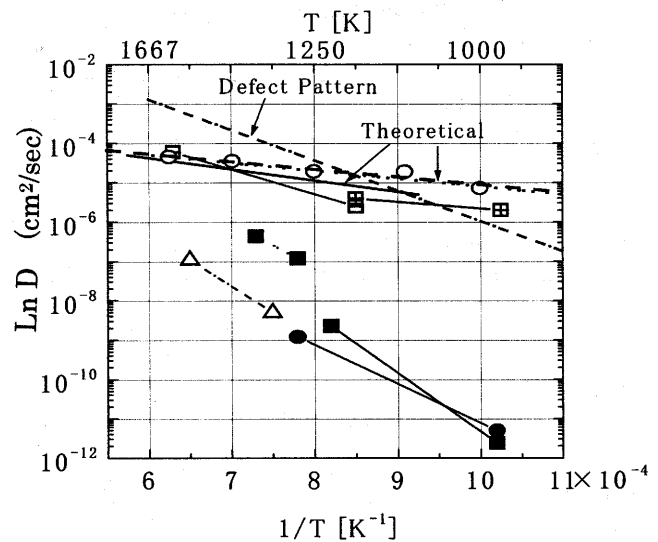
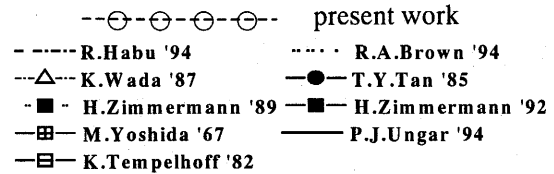


Fig. 6 Arrhenius plot of diffusion constants of a vacancy.

参考文献

- (1) T. Tsukada, M. Hozawa and N. Imaishi, J. Chem. Eng. Japan, **21** (1988), 184.
- (2) M. Itsumi and F. Kiyosumi, Appl. Phys. Lett., **40** (1982), 496.
- (3) R. A. Brown, D. Maroudas and T. Sinno, J. Crystal Growth, **137** (1994), 12.
- (4) P.J. Ungar, T. Halicioglu and W. A. Tiller: Phys. Rev. **B50** (1994), 7344.
- (5) H. Bracht, N.A. Stolwijk and H. Mehrer: Semicond. Silicon, ECS, Pennington N. J., p.593 (1994).
- (6) T. Y. Tan and U. Goesele, Appl. Phys. **A37** (1985), 1.
- (7) H. J. Gossmann, C. R. Rafferty and H. S. Luftmann, Appl. Phys. Lett., **63** (1993), 639.
- (8) G. B. Bronner, J. Crystal Growth, **53** (1981), 273.
- (9) K. Wada and N. Inoue, Defects and Properties of Semiconductors, Defect Engineering, KTK Scientific, p.169.

(1985)

(10) R. Habu, A. Tomiura and H. Harada, *Semicond. Silicon*, ECS, Pennington N. J., p.635 (1994).

(11) B. Leroy, *J. Appl. Phys.*, **50** (1979), 7996.

(12) C. Boit, *J. Crystal Growth*, **53** (1981), 563.

(13) T. Abe, K. Kikuchi, S. Shirai and S. Muraoka, *Semiconductor Silicon 1981*, ed. H. R. Huff, R. K. Kriegler and Y. Takeishi (Electrochem. Soc., Pennington, 1981) p.54

(14) H. Zimmermann and H. Ryssel, *Appl. Phys.* **A55** (1992), 121.

(15) K. Taniguti, D. A. Antoniadis and Y. Matsushita, *Appl. Phys. Lett.*, **42** (1983), 961.

(16) M. Yoshida and K. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **6** (1967), 573.

(17) K. Tempelhoff, *Appl. Phys. Lett.*, **42** (1988), 961.

(18) C. W. Gear, "Numerical initial value problems in ordinary differential equations", Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1971.

(19) F. H. Stillinger and T. A. Weber, *Phys. Rev.*, **B31** (1985), 5262.

謝辞 本研究の一部は機能物質科学研究所所長リーダーシップ経費の援助により行われたものである。