

博士学位論文

CMOS イメージセンサ内部の
金属不純物の挙動に関する理論的研究

令和4年3月

永倉大樹

岡山県立大学大学院 情報系工学研究科

目次

第1章 序論

1.1	CMOS イメージセンサの製造プロセスとゲッタリング技術.....	1
1.1.1	CMOS イメージセンサの製造方法と動作原理.....	1
1.1.2	CMOS イメージセンサにおける金属不純物の影響.....	5
1.1.3	ゲッタリング技術の概説.....	6
1.2	金属不純物の挙動とゲッタリングに関する3つの課題.....	7
1.2.1	デバイス領域内における金属不純物の挙動.....	7
1.2.2	Si ウェーハ表面における金属不純物の挙動.....	8
1.2.3	酸素析出物界面における金属不純物の挙動.....	11
1.3	本論文の目的および構成.....	12

第2章 計算手法

2.1	第一原理計算法の概要.....	15
2.2	交換相関エネルギー.....	17
2.3	K 点サンプリング.....	18
2.4	カットオフエネルギー.....	20
2.5	擬ポテンシャル法.....	21
2.6	その他の計算条件.....	22

第3章 CMOS イメージセンサのデバイス領域内における金属不純物の挙動に関する研究

3.1	緒言.....	23
3.2	計算方法と計算セル.....	24
3.3	第一原理計算法による解析.....	26
3.3.1	B と P, B と As, P と As がそれぞれ共存する場合の ドーパントの安定配置.....	26

3.3.2	D_1 - D_2 複合体近傍における金属原子の安定性.....	28
3.3.2.1	D_1 - D_2 複合体と Fe の結合エネルギー.....	28
3.3.2.2	D_1 - D_2 複合体と金属原子の結合エネルギー.....	33
3.3.3	D_1 - D_2 複合体近傍での金属の拡散障壁.....	38
3.3.4	CMOS イメージセンサ設計に対する提言.....	39
3.4	結言.....	41

第4章 CMOS イメージセンサ表面における金属不純物の挙動に関する研究

4.1	緒言.....	42
4.2	計算方法と計算セル.....	43
4.2.1	Si 最表面における Cu 原子の形成エネルギーの算出.....	43
4.2.2	Fe, Cu および Ni 原子の形成エネルギーの深さ方向依存性.....	45
4.3	第一原理計算法による解析.....	47
4.3.1	Si 最表面における Cu の形成エネルギーの面方位依存性.....	47
4.3.2	Si 最表面における Cu の熱平衡濃度比の算出.....	51
4.3.3	Cu の形成エネルギーの深さ位依存性.....	52
4.3.4	Fe, Ni の形成エネルギーの深さ位依存性.....	57
4.3.5	CMOS イメージセンサの製造プロセスへの提言.....	60
4.4	結言.....	60

第5章 酸素析出物の構造とそのゲッタリング特性に関する研究

5.1	緒言.....	62
5.2	計算方法と計算セル.....	63
5.2.1	O 原子と Si/SiO ₂ 界面との結合エネルギー算出.....	65
5.2.2	Si/SiO ₂ 界面近傍における原子空孔の形成エネルギー算出.....	65

5.2.3	CuおよびNi原子とSi/SiO ₂ 界面との結合エネルギー算出.....	66
5.3	第一原理計算法による解析.....	67
5.3.1	Si/SiO ₂ 界面におけるO原子の安定性.....	67
5.3.1.1	2個目および3個目のO原子の安定性.....	67
5.3.1.2	4個目のO原子の安定性.....	69
5.3.1.3	5個目のO原子の安定性.....	72
5.3.1.4	6個目のO原子の安定性.....	73
5.3.1.5	7~9個目のO原子の安定性.....	75
5.3.1.6	10個目以降のO原子の安定性.....	77
5.3.1.7	酸素析出物の界面近傍におけるO原子の安定性.....	80
5.3.2	Si/SiO ₂ 界面におけるVの安定性.....	81
5.3.3	Si/SiO ₂ 界面におけるCuおよびNi原子の安定性.....	83
5.4	結言.....	88
第6章	総括.....	90
	参考文献.....	95
	研究業績.....	101
	謝辞.....	103

主要記号

E_b	結合エネルギー
E_f	形成エネルギー
$E_{tot}^{(*)}$	構造最適化後の計算セルの全エネルギー
I	格子間 Si
V	原子空孔
M	金属

第1章 序論

本論文では、CMOS イメージセンサの画質向上を目的として、CMOS イメージセンサを構成するデバイス内部と Si ウェーハ表面近傍，さらに Si ウェーハ内部に形成される酸素析出物の界面近傍における金属不純物の挙動について研究した。第 1 章では，序論として，本研究の背景について説明したうえで，本論文の研究内容と構成を述べる。

1.1 CMOS イメージセンサの製造プロセスとゲッターリング技術

1.1.1 CMOS イメージセンサの製造方法と動作原理

半導体は“産業のコメ”と呼ばれており，身の周りにあふれている。身近な家電製品やスマートフォンから，工業用機械に至るまで半導体製品は幅広く使用されており，我々の生活に欠かせないものとなっている。半導体製品はその機能から，ロジック，メモリー，パワー，撮像素子などに分類されており[1]，その市場は図 1-1 に示すように，年々拡大している[2]。

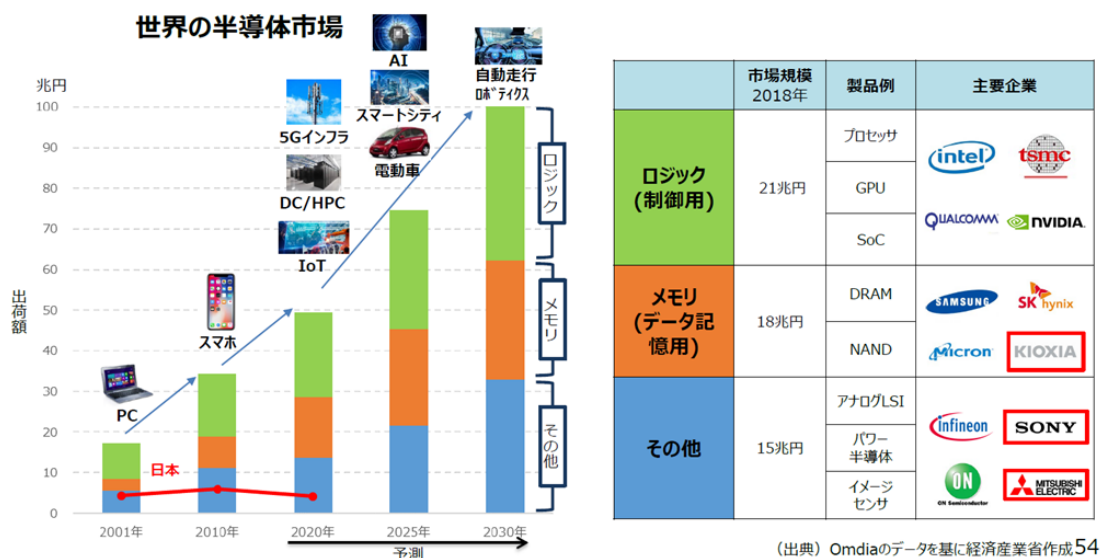
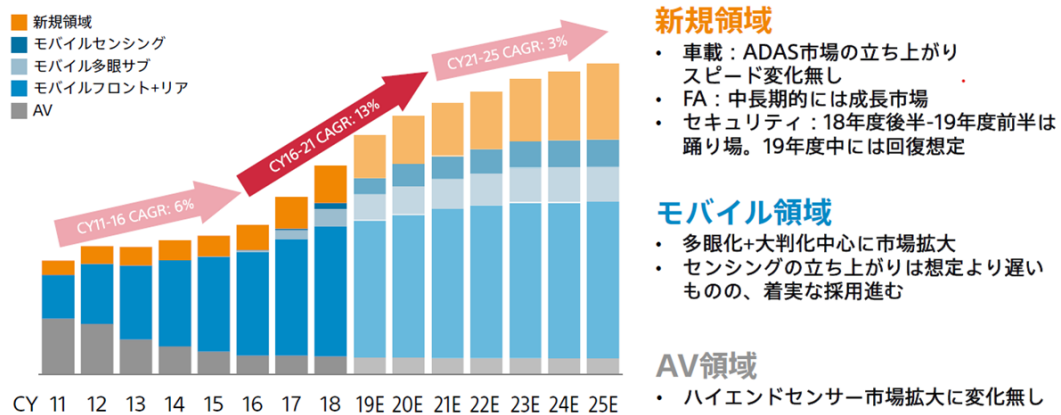


図 1-1 半導体市場の変遷と今後の予測(経済産業省ホームページより)[2]

半導体製品の1つである CMOS イメージセンサは撮像素子に分類され、他の半導体製品と同様にその市場を拡大している。CMOS イメージセンサの発売当初はデジタルスチルカメラ等の、いわゆる Audio Visual (AV)向けが主流であったが、スマートフォン向けのカメラの高性能化に伴いその市場は縮小してきている。一方で、スマートフォン向けのカメラはインカメラの導入や、メインカメラの多眼化によって市場を拡大してきている。また、自動車への搭載[3]や、工場自動化(Factory Automation : FA)への参入[4]も進んできている。このように、CMOS イメージセンサは今後も拡大が望める市場である[5]。

WWイメージセンサー出荷金額推移イメージ

半導体分野



※ソニー調べ

Sony Corporation

図 1-2 イメージセンサーの出荷金額の推移イメージ(出典：ソニー)[5]

ここで、CMOS イメージセンサの画素構成について述べる。図 1-3 に示すように、CMOS イメージセンサの画素は複数の MOSFET と Photo Diode (PD)から構成されている[6]。図において、n 型領域を水色で、p 型領域を桃色で示している。CMOS イメージ

センサの代表的な製造メーカーであるソニーセミコンダクタマニュファクチャリング株式会社では、ノイズを低減させるため、PDにはHole-Accumulation Diode (HAD)という構造を採用している[7]。一般的なMOSFETのドーパント濃度のプロファイルは、リソグラフィ技術によるSiウェーハ表面内の位置のコントロール、およびイオン注入技術の加速エネルギーとそれに続く熱処理による深さ方向のコントロールによって形成されている[8]。ここで、CMOSイメージセンサにおいて長波長の光の光電変換はPDの深い領域で行われる[9]ため、深さ数 μm におよぶ領域までn型領域を形成しておく必要がある。このn型領域はメガイオンインプラントを用いて形成される[10]が、それ以外の領域は一般的なMOSFETと同様のプロセスを用いて形成される。つまり、一般的な半導体デバイスにおける課題は、CMOSイメージセンサにおいても同様に課題となる。

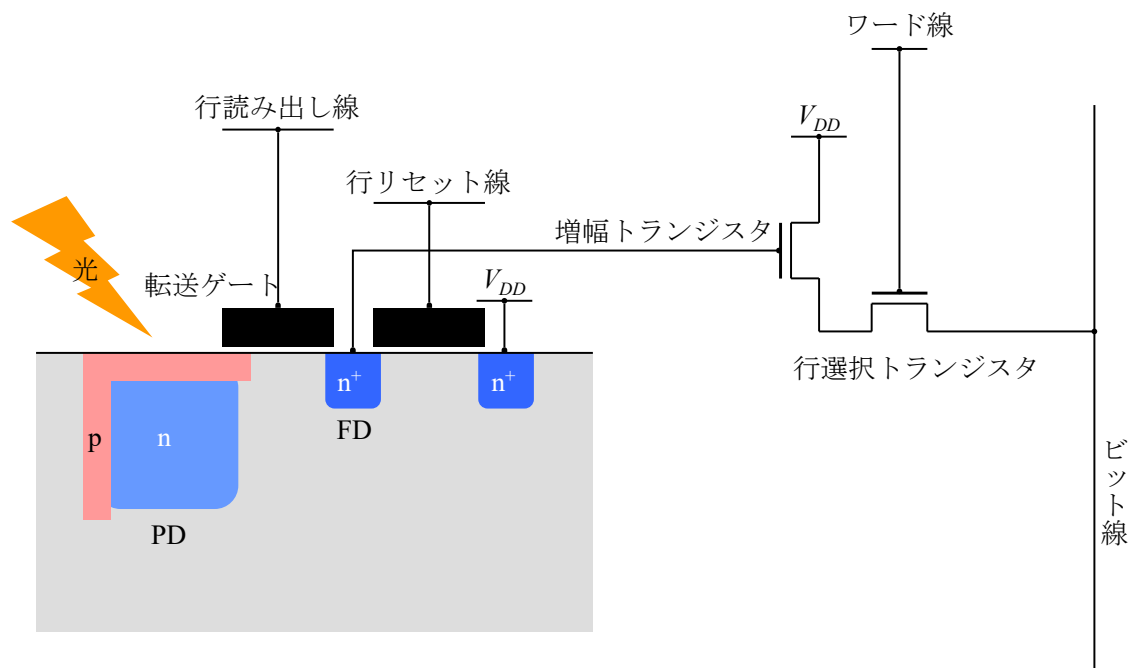


図 1-3 CMOS イメージセンサの画素構造

次に、CMOS イメージセンサの動作原理を述べる[6]。まず、撮像面に照射された光は PD 内において、その光量に応じた電荷に光電変換される。光電変換によって生じた電荷は、転送ゲートを介して接続された Floating Diffusion (FD)内に一旦蓄積される。この FD は増幅トランジスタのゲート電極に接続されているため、電荷は電圧に変換される。その後、行選択トランジスタによって選択された画素の信号はビット線を伝搬し、その先に接続されたアナログ - デジタル変換回路によって、デジタル値に変換される。つまり、CMOS イメージセンサにおいて撮像された画像は、各画素に照射された光量に応じたデジタル値の集合として形成されている。ここで、PD 内部において光電変換によらずに生成された電子、つまりノイズなどによって生じた電子も同時にデジタル信号に変換される。その結果、最終的な画像にもノイズとして検出されることになる。このノイズについては、1.1.2 項において詳細に述べる。

最後に、近年の CMOS イメージセンサのトレンドを述べる。すでに述べたように、CMOS イメージセンサは PD に入射した光を電子に光電変換するデバイスである。そのため、撮像面で受光した光を効率よく PD に入射させることが、高感度化の鍵である。1989 年に、撮像面で受光した光を PD に集光させるための、オンチップマイクロレンズを搭載したセンサが発売された[11]。次に、1992 年に、配線層と層間絶縁膜を薄膜化することで、オンチップマイクロレンズと PD の距離を小さくする、いわゆる低背化が実用化された[12]。さらに、究極の低背化として、オンチップマイクロレンズと PD の間に配線層を配置しない、裏面照射型 CMOS イメージセンサが 2006 年に登場し[13]、2012 年には信号処理回路を別チップとして積層した構造が発表された[14]。最近では、集光性のみではなく量子効率にも焦点が当てられ、2017 年には Pyramid Surface for Diffraction (PSD) という複雑な表面構造を持つイメージセンサが発表されている[15]。この PSD 構造では、最表面に(100)面および(111)面が露出しており、この表面の凹凸を利用して入射した光を散乱させることで、量子効率が改善されている。このように、CMOS イメージセンサの画素構造も MOSFET と同様に複雑化して現在に至っている。

1.1.2 CMOS イメージセンサにおける金属不純物の影響

半導体中への意図しない金属不純物の混入は、デバイスへ悪影響を及ぼすことが知られている。たとえば、ゲート酸化膜に取り込まれた金属不純物は、酸化膜耐圧の劣化をもたらすことが知られている[16]。また、pn 接合中に取り込まれた金属不純物は、バンドギャップ中に深いエネルギー準位を形成してキャリアの生成・再結合中心として働き、電流 - 電圧特性を劣化させる[17]。

ここで、CMOS イメージセンサにおける金属不純物の影響について述べる。すでに述べたように、CMOS イメージセンサは光を電気信号に変換するデバイスである。PD 内部への金属不純物の混入は、深いエネルギー準位からの電子の生成により、暗時でも電気信号として変換される。これは白傷もしくは暗電流という欠陥として顕在化し、歩留を低下させる大きな問題となる[18-21]。図 1-4 に画質劣化の例を示す[18]。イメージセンサはプロセスモニタ素子とよばれるほど、他のデバイスでは問題にならない微量の金属汚染に対して敏感なデバイスである [22]。そのため、金属不純物をデバイス領域から取り除くゲッタリングは、CMOS イメージセンサの画質向上のために必要不可欠な技術となっている。

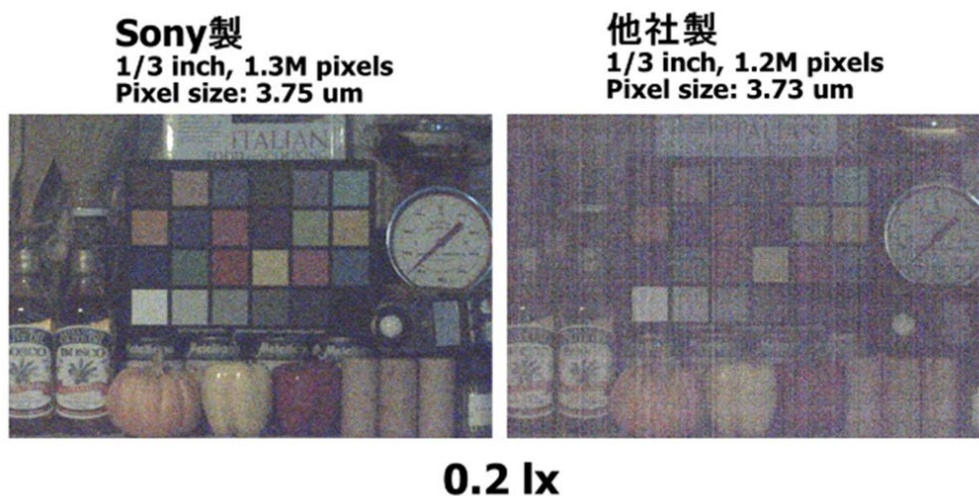


図 1-4 ノイズによる画質劣化の事例[18]

1.1.3 ゲッターリング技術の概説

ゲッターリング技術は Si ウェーハの裏面にひずみ場や化学的作用を与えてゲッターリングサイトを形成する External Gettering (EG)法と、ウェーハ内部の点欠陥や酸素析出物をゲッターリングサイトとして使用する Internal Gettering(IG)法に分類される。ここでは、現在主流となっている IG 法について概説する。

エピタキシャルウェーハは、表層の高品位性から最先端 LSI に広く用いられている。このエピタキシャルウェーハにおいて、Si 基板を高濃度の p 型基板にすることで、Fe に対するゲッターリング効果を付与できることが 1981 年に発見された[23]。この方法では p 型基板中に含まれる高濃度の B をゲッターリングサイトとして用い、B と Fe との結合エネルギー(E_b)が大きいことを利用して Fe をゲッターリングしている。この手法においては、デバイス領域の直下にゲッターリングサイトを形成することが可能である。

1994 年にソニー株式会社は、Si 基板表面からモノマー C イオンを注入し、その上にエピタキシャル成長を行う方法を公開した[24,25]。また、2015 年に株式会社 SUMCO は、クラスター C イオンを注入する方法を発表した[26]。IG 法に分類されるこれらの方法では、イオン注入法により導入した C 原子が結晶欠陥を誘発することに注目し、この結晶欠陥をゲッターリングサイトとしてデバイス領域の直下に形成している。また、Si 原子と C 原子の原子半径の違いにより生じる歪みもゲッターリングサイトとなっている。

さて、上述した方法ではエピタキシャル成長を必要とするため、製造コストの増加が避けられない。そこで、Si 結晶引き上げ中に石英るつぼから取り込まれる格子間酸素を酸素析出物として析出させ、それをゲッターリングサイトとして用いる方法もある。この方法はエピタキシャル成長を必要としないため、製造コストの面で有利である。酸素析出物によるゲッターリングが実証されたのは 1977 年のことである[27]。酸素析出物によるゲッターリング特性に関する詳細な説明は 1.2.3 項で述べるが、ゲッターリング能力は析出物の密度とサイズで決定されることが知られている。また、酸素析出は Si ウェーハの熱処理条件に依存することが知られており、ゲッターリングに有効な析出状態を実現す

るための多くの研究が行われている[28-33].

1.2 金属不純物の挙動とゲッターリングに関する3つの課題

1.2.1 デバイス領域内における金属不純物の挙動

1.1.3 項で述べたように、B は Fe 原子をゲッターリングできることが知られている。そのため、半導体製造プロセスにおいて B はゲッターリングサイトとして活用されるとともに、B と各種金属原子との E_b を実験的に求める研究も行われてきた。Hiesmair らは Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) を用いた実験によって、B と Fe との E_b を測定した[34]。また、Lemke らは DLTS を用いて B と Co との E_b を測定した[35]。Istratov らは中性子放射化分析(Neutron Activation Analysis: NAA)を用いた実験によって、B と Ni との E_b を測定した[36]。

密度汎関数理論(Density functional theory: DFT)に基づいた第一原理計算は、Si 結晶中の金属原子の挙動を理解するための有効なツールである。これまで B やその他のドーパントと金属との相互作用に関する第一原理計算が行われてきた。松川は、第一原理計算を用いて B と Fe, Co, Ni, Cu との E_b を算出し、その値が実験値と比較的よく一致することを示した[37]。末岡らは、B, P, As, Sb などのドーパントと 3d 遷移金属との E_b を計算した[38]。山田らは、B 近傍における金属原子の拡散障壁を算出し、B 近傍では拡散障壁が増加することを明らかにした[39]。ここで、B と Fe, Co, Ni, Cu との E_b は表 1-1 のように整理できる。

表 1-1 B と金属原子との E_b

	E_b [eV]	
Fe-B	0.48-0.68(Calc. [37-39])	0.73(Exp. [34])
Co-B	0.64-0.65(Calc. [37,38])	0.61(Exp. [35])
Ni-B	0.36-0.44(Calc. [37-39])	0.52(Exp. [36])
Cu-B	0.57-0.61(Calc. [37,38])	

ところで、B は半導体の特性を制御するためのアクセプタという重要な機能も担っており、半導体デバイス中にも存在する。この B は、主にイオン注入法を用いて半導体デバイス内に導入されるが、たとえば p チャネル MOSFET のソース、ドレインの領域では 10^{20} cm^{-3} 台の濃度になる。この領域においても、Cr, Fe, Ni, Cu がゲッタリングされることが実験によって示されている[40]。さらに、図 1-3 に示すように、CMOS イメージセンサの画素領域には p 型領域と n 型領域が接している部分が存在する。この境界において、イオン注入後の熱処理による拡散や、リソグラフィ工程における合わせずれなどにより、p 型ドーパントの B と n 型ドーパントの P や As が混在する領域が存在する。また、MOSFET におけるソース、ドレインの領域などのように、B と P または B と As がイオン注入される領域が存在する。すなわち、デバイスにおいては、単独のドーパントが存在する領域のみならず複数のドーパントが存在する領域も存在する。従って、金属原子はそれが存在する領域に依存して異なる形成エネルギーを有することになるが、CMOS イメージセンサ内において金属原子が安定に存在する領域について十分な知見が得られていない。この点が 1 つ目の課題となっている。

1.2.2 Si ウェーハ表面における金属不純物の挙動

表面における原子の配列は、バルクの断面である理想表面の配列とは異なる。なぜなら、バルクにおける原子は配位数に対応する数の原子に囲まれているが、表面では配位数が変わり、原子は表面エネルギーが最小となる位置に移動するためである。Si 結晶はダイヤモンド構造であるため、 sp^3 混成軌道を作る。表面においては、 sp^3 混成軌道の結合が切られ、バンドギャップ中にエネルギー準位が作られる。この未結合手をダングリングボンドと呼ぶ。ダングリングボンドはエネルギーが高いため、その面密度を減らすように Si 表面は再構成構造をとる。図 1-5 に Si (100) 表面の構造を示す[41]。Si (100) 表面ではダングリングボンドが対向しているため、互いに結合して再構成することで、ダングリングボンドの面密度を減らす。この形成された 2 つの Si 結合をダイマーと呼ぶ。

各 Si 原子は 2 つのダングリングボンドを有するので、そのうちの 1 つのダングリングボンドはそのまま残っている。

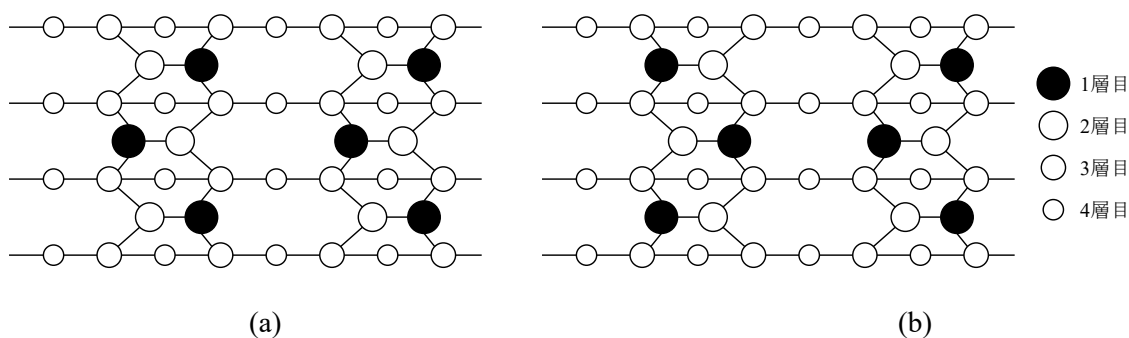


図 1-5 Si (100)表面の非対称ダイマー構造, (a) P (2×2), (b) c (4×4) [41]

このように、Si(100)表面はダングリングボンドが残り、エネルギーが高い状態となっている。そのため、Fe, Cu, Ni などの拡散が速い金属原子は、バルクから外方拡散して Si ウェーハ表面において安定となることが知られている[42]。たとえば、Ni 原子は 600°C 以下の熱処理を行うと、Si 表面に Ni シリサイドとして析出する[43]。野々田らは第一原理計算を用いて、Fe, Cu, Ni 原子が p(2×2)ダイマー構造を持つ Si(100)表面において安定であることを示した[44]。

ここで、Si(110)表面、および Si(111)表面の安定構造について述べる。Si(110)表面に関して、山本は走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)を用いて Si(110)清浄表面の観察を行い、16×2 周期を持つ構造を確認した[45]。これに基づき、Stekolnikov らは第一原理計算を用いた解析により精密な原子構造モデルを提案した[46]。図 1-6(a)にその構造を示すが、黄色で示す Pair Pentagon (PP)および吸着原子が存在している。次に Si(111)表面に関して、Binnig は STM を用いた解析により、7×7 構造の単位胞あたり 12 個の突起と、単位胞の角の大きな凹みを観測した[47]。これに基づき、高柳

は透過電子線回折(Transmission Electron Diffraction: TED)の結果から DAS (2 量体(Dimer)-吸着原子(Adatom)-積層欠陥(Stacking fault)) モデルを提案した[48]. 図 1-6(b)にその構造を示す. このように, Si(110)表面や Si(111)表面は, (100)表面よりも複雑な構造になっている.

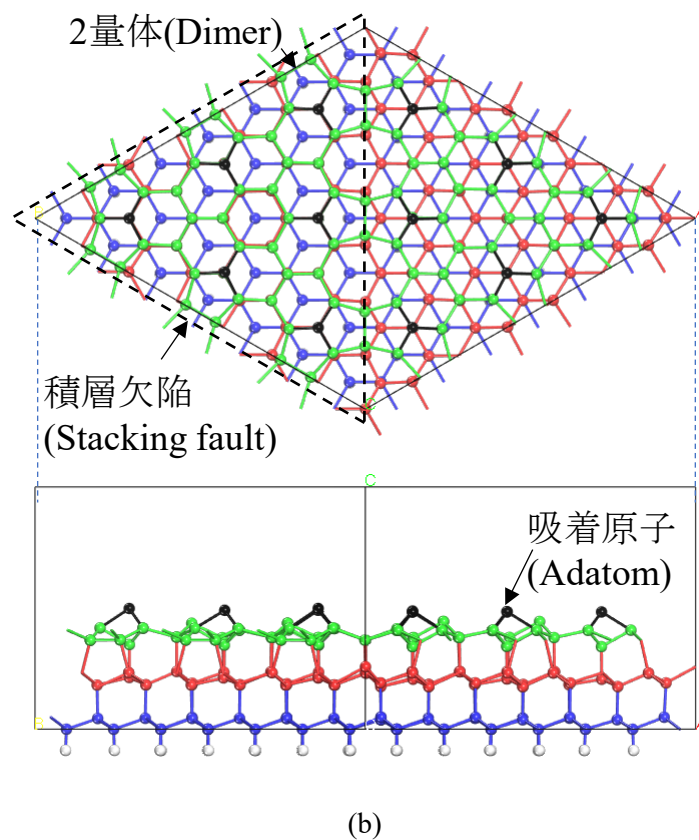
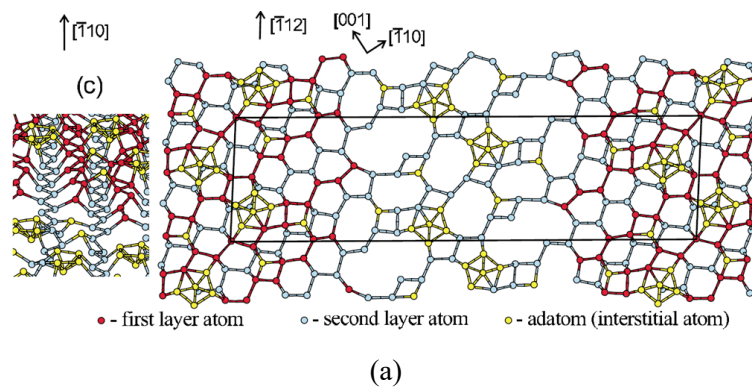


図 1-6 (a) Si(110) - (16×2) 構造[46], (b) Si(111) - (7×7) 構造

さて、1.1.1 項で述べた PSD 構造は(100)面、および(111)面が最表面として採用された構造である。また、画素分離のために採用されている Deep Trench Isolation (DTI) [49]や、一般の半導体デバイスにおいても採用されている Shallow Trench Isolation (STI)なども様々な面方位が露出する構造である。さらに、構造の複雑化だけではなく、電子やホール移動度の観点からも、(100)表面以外の面方位を持つ基板の採用実績もある[50]。このような技術背景において、Si ウェーハ表面近傍における金属原子の安定性について、とくに安定性の面方位依存性については先行研究が見当たらない。このため、複雑な表面構造を有する CMOS イメージセンサを視野に入れた場合、この点が 2 つ目の課題となっている。

1.2.3 酸素析出物界面における金属不純物の挙動

Czochralski (CZ) 法で育成した Si 結晶中の酸素析出物は、金属原子に対して効果的なゲッタリングサイトとなることが知られている。そのため酸素析出物に関する精力的な研究が行われてきた。析出物の形態は、主に熱処理温度に依存する。1050°C未満では Si {100}面に沿った板状の酸素析出物が形成されるが、1050°C以上では Si {111}面と Si {100}面に囲まれた多面体の酸素析出物が形成される[51,52]。末岡らは Ni のゲッタリングに対する酸素析出物の密度とサイズの閾値を実験的に示した[43,53]。Hoelzl らは Cu と Ni のゲッタリング効率と酸素析出物の総表面積の関係を示し、IG に必要な酸素析出物の総表面積の見積もりを行った[54]。

酸素析出物の界面構造に関する研究として、SiO₂膜と Si (100)界面の組成も詳細に調べられている[55,56]。この界面には組成が SiO_x ($x < 2$)となる遷移層が存在し、 x の値は界面から Si 側に遠ざかると減少することが Electron Energy Loss Spectrometry (EELS)を用いた評価により示された[55]。さらに Cu 原子がこの遷移層にゲッタリングされることが確認された[56]。板状の酸素析出物の界面にも同様の遷移層が存在することから、Kissinger らは、酸素析出物の界面に存在する遷移層に Cu がゲッタリングされていると

結論付けた[57].

難波らは酸素析出物によるゲッタリングメカニズムを解明するために、第一原理計算を用いて、酸素析出物界面におけるゲッタリング能力を評価した[58]. 彼らは析出物を SiO_2 (α -quartz)としてモデル化したが、 SiO_2 と Si 結晶の界面構造を適切にモデル化することができておらず、ゲッタリング能力の正しい評価には至らなかった. すなわち、析出物界面におけるゲッタリングメカニズムは解明されていない. この点が3つ目の課題となっている.

1.3 本論文の目的および構成

CMOS イメージセンサは今後も幅広く利用されることが確実視されており、その画質向上は喫緊の課題となっている. 画質劣化の主な要因は、意図しない金属原子の混入であると考えられており、混入した金属原子を効果的にゲッタリングすることが画質向上の鍵となっている. とくに 1.2.1~1.2.3 項で述べた3つの課題を解決することは、このために大変重要である. ここで、解決すべき3つの課題を以下にまとめる.

- (1) CMOS イメージセンサ内において金属原子が安定に存在する領域について十分な知見が得られていない.
- (2) Si ウェーハ表面近傍における金属原子の安定性について、とくに安定性の面方位依存性については先行研究が見当たらない.
- (3) 酸素析出物界面におけるゲッタリングメカニズムは解明されていない.

また、それぞれの課題が、CMOS イメージセンサのどの領域における課題であるかを図 1-7 に模式的に示す.

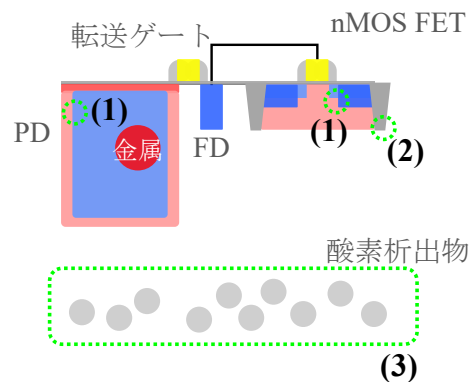


図 1-7 CMOS イメージセンサの各領域における課題

そこで、本研究では第一原理計算を用いて、3つの課題(1)デバイス領域における金属原子の安定性、(2)Si ウェーハ表面近傍における金属原子の安定性、(3)酸素析出物の界面構造と界面近傍における金属原子の安定性について研究を行った。以下、各章の内容を整理する。

第2章では、本研究で解析に使用した第一原理計算法について概説する。

第3章では、1つ目の課題である(1)デバイス領域における金属原子の安定性、に注目した研究の結果を述べる。具体的には、ドーパントが複数種存在する領域においてドーパント同士の安定配置、およびドーパント複合体近傍における金属原子の安定性について、第一原理解析の結果を述べる。さらにそれらの結果を基に CMOS イメージセンサの画質を向上する方法を提案する。

第4章では、2つ目の課題である(2)Si ウェーハ表面近傍における金属原子の安定性、に注目した研究の結果を述べる。具体的には、様々な面方位を持つ Si ウェーハ近傍における金属原子の安定性、および極薄酸化膜を形成した Si ウェーハの表面近傍におけ

る金属原子の安定性について、第一原理計算の結果を述べる。さらにそれらの結果を基に CMOS イメージセンサの画質を向上する方法を提案する。

第 5 章では、3 つ目の課題である(3)酸素析出物の界面構造と界面近傍における金属原子の安定性、に注目した研究の結果を述べる。具体的には、酸素析出物界面近傍における酸素原子、原子空孔、および金属原子の安定性について、第一原理計算の結果を述べる。さらにそれらの結果を基に、酸素析出物の構造、およびゲッターリング能力に関して考察する。

第 6 章では、本論文の研究成果を総括する。

第2章 計算手法

第一原理計算法とは、材料を相互作用する膨大な数の電子と原子核で構成された系とみなし、実験パラメーターを用いることなく、Schrödinger 方程式を解くことにより、材料についての様々な物性に関する知見を得る手法である。この計算法の特長として、実験による検証が困難または不可能な事象の理解ができ、研究開発の迅速化・低コスト化が望めることなどが挙げられる。本章では、本研究に用いた第一原理計算法の概要と計算条件について述べる。

2.1 第一原理計算法の概要

第一原理計算法は、量子力学の Schrödinger 方程式に則って、物質の中の電子の状態を計算する方法である[59]。Schrödinger 方程式では、多数の原子からなる系に含まれる多数の原子核と電子に働くクーロン力を計算する。ここで、原子核を構成する陽子や中性子は電子の 1,800 倍以上の質量を持っている。従って、原子核は電子に対してほぼ静止しているとみなすことができる。この近似を Born-Oppenheimer 近似または断熱近似と呼ぶ[60]。この近似により原子核の運動を無視することができ、その結果として、電子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーを考えればよいことになる。

Born-Oppenheimer 近似により、Schrödinger 方程式は少し簡単な形式になる。波動関数は全電子の位置の関数になっており、各電子が 3 次元の座標を持っている。すなわち、 N 個の電子が含まれる系では、波動関数は $3N$ 次元となる。1 cm³程度の大きさを持つ物質では、 N の値は $10^{22} \sim 10^{24}$ 程度になる。そのため、Schrödinger 方程式を解析的に解くことはほぼ不可能である。この問題を解決したのが DFT である。DFT は Hohenberg と Kohn による 2 つの数学的定理と、Kohn と Sham が導入した一連の方程式に基礎を置いている。Hohenberg-Kohn の定理では、以下の 2 つの定理が証明されている[61]。

- ・ポテンシャルは電子密度と一対一対応する。
- ・電子密度で表現されたハミルトニアン演算子に変分原理が成立する。

第一の定理から、Schrödinger 方程式を解く際には、 $3N$ 次元の波動関数ではなく 3 次元の関数、すなわち電子密度に注目すればよいことになる。また、第二の定理から、もし真の汎関数がわかっているならば、エネルギーが最小になるように電子密度を変化させればよいことになる。つまり、エネルギーが最小となる電子密度を探索すれば、それが基底状態の電子密度となる。この定理を基に提案された Kohn-Sham 方程式は式(2.1)で表すことができる[62].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r). \quad (2.1)$$

ここで、 $V(r)$, $V_H(r)$, $V_{XC}(r)$ はポテンシャル、 $\psi_i(r)$ は 1 電子波動関数、 ε_i はエネルギー固有値である。3つのポテンシャルにおいて、 $V(r)$ は 1 個の電子と全ての原子核との間の相互作用を表すものである。 $V_H(r)$ は Hartree ポテンシャルと呼ばれるものであり、式(2.2)で定義される。

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r'. \quad (2.2)$$

これは、1 個の電子と系の電子全体から作られた全電子密度との相互作用を表すものである。 $V_{XC}(r)$ は式(2.3)で定義される交換相関エネルギーであるが、その詳細は 2.2 節において説明する。

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(r)}{\delta n(r)}. \quad (2.3)$$

本研究では、ケンブリッジ大学の Payne 教授らによって開発され、市販されている第一原理計算ソフト Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) [63-65], Ver.2019 を用

いて計算した. CASTEP では, 作成された計算セルに対して, 図 2-1 に示す手順で Kohn-Sham 方程式を自己無撞着(Self-Consistent Field : SCF)に解いている. 図 2-1 内の③~⑧を SCF ループと呼ぶ.

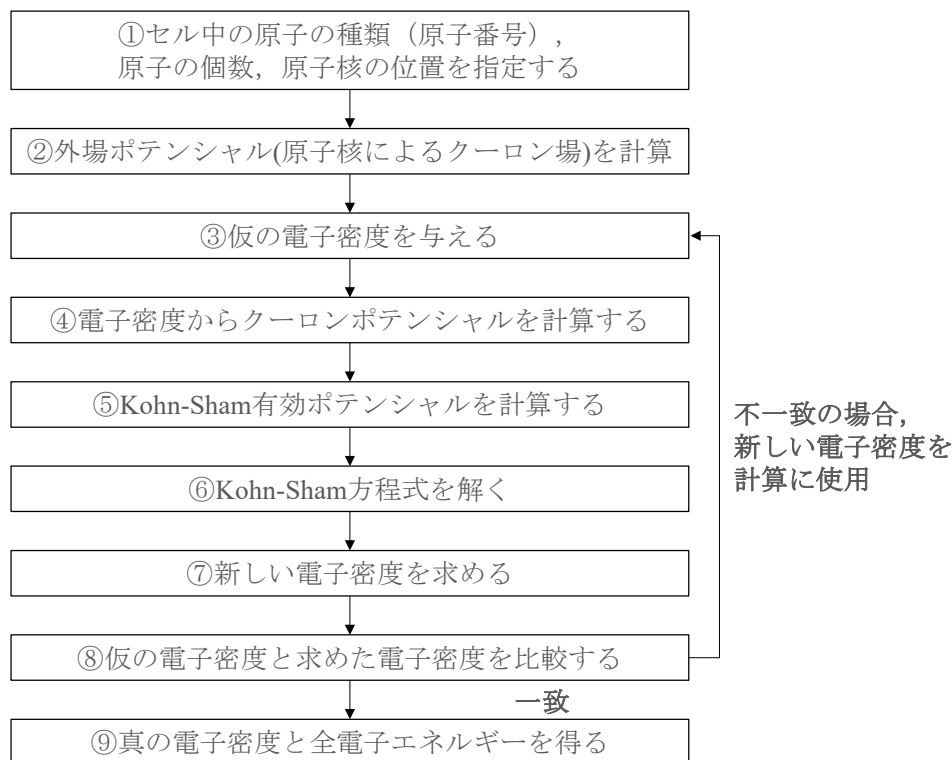


図 2-1 Kohn-Sham 方程式の解法

2.2 交換相関エネルギー

本節では, 式(2.3)の交換相関エネルギー $V_{xc}(\mathbf{r})$ について述べる. 交換相関エネルギーは, Hohenberg-Kohn の定理によって存在自体が保証されている関数ではあるが, その真の形は知られていない. そのため, 通常は近似を用いて表される. 最も簡単な近似として, Local Density Approximation (LDA)がある. LDA は交換相関汎関数を, 局所的な電子密度のみを用いた関数で近似している. しかしながら, 遷移金属などの原子では, 電子

の運動が特定の軌道に制限されることで局在性が強まり、電子同士のクーロン相互作用が無視できなくなるため、このような平均場近似が成り立たなくなる。LDA に続く最もよく知られた近似汎関数は、局所的な電子密度の値と局所的な電子密度の変化率、すなわち勾配を用いるもので、**Generalized Gradient Approximation (GGA)**と呼ばれる。

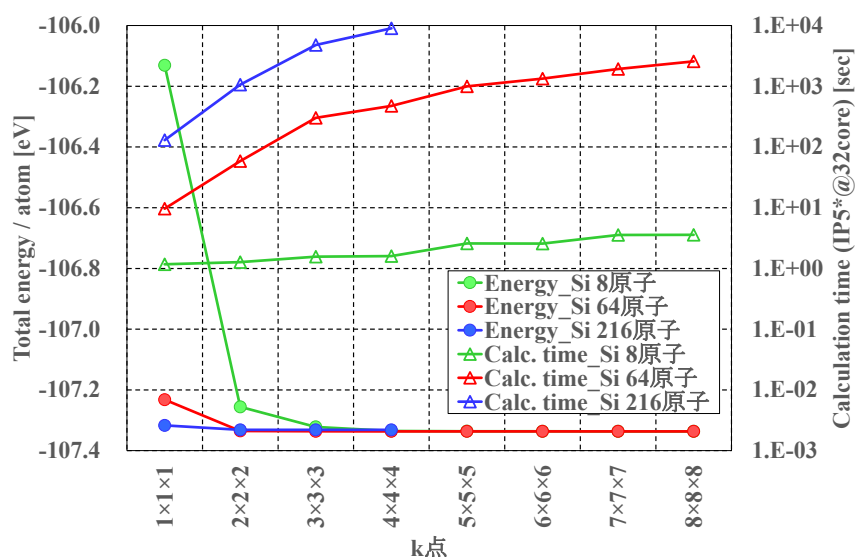
GGA 汎関数に電子密度の勾配を取り入れるには様々な方法がある。CASTEP には GGA 汎関数として Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[66], Revised PBE (RPBE)[67], PW91[68], WC[69], PBESOL[70], BLYP[71]が実装されており、使用する汎関数によって計算結果は異なる。第3章と第5章で取り扱うテーマについては、比較対象となる先行研究[39,72]で用いられている PBE を使用して計算した。また、表面系に関しては PBE より RPBE の方が高精度であることが知られており、比較対象となる先行研究[44]においても RPBE が採用されている。そのため、第4章で取り扱うテーマについては RPBE を使用して計算した。

2.3 k 点サンプリング

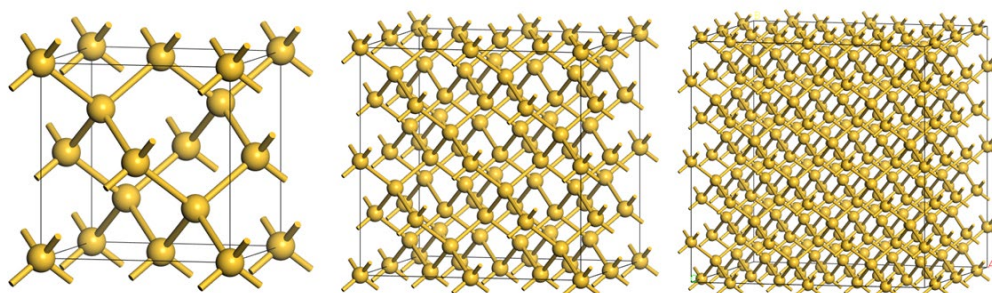
k 点は Brillouin Zone (BZ) 内において区分された各点のことであり、この k 点において積分が実行される[73]。電子密度計算には BZ 内の積分が必要であるが、CASTEP では k 点サンプリングに従って離散化し、重みづけした和が取られる。系の対称性を考慮した k 点サンプリングが、計算時間短縮の観点から望ましいことが知られている。系の対称性を使って、効率よく BZ 内の積分を行えるような k 点の取り方を特殊 k 点サンプリング法と呼ぶ。本研究では、特殊 k 点サンプリング法の 1 つである Monkhorst と Pack によって提案された Monkhorst-Pack グリッドを使用した[74]。

計算を始めるにあたり、まず k 点の検討を行った。図 2-2(a)に、Si における k 点サンプリングと原子 1 個あたりのエネルギーおよび計算時間の関係を示す。計算に用いた Si 8 原子、Si 64 原子、Si 216 原子からなる立方体セルを図 2-2(b)に示す。一般的に k 点を多くするほど計算精度が向上することが知られており、図 2-2(a)からも k 点数とともに

全エネルギーがほぼ一定値に収束していることが分かる (塗りつぶしたプロット). しかしながら, k 点数とともに計算時間は増加する (開いたプロット). そのため, 効率よく計算を行うためには, 適切な k 点の設定が必要になる. 図 2-2(a)から Si 64 原子立方体セルの場合, k 点が $2 \times 2 \times 2$ 以上で充分であることがわかる(塗りつぶした赤色のプロット). 第 3 章の計算で用いる計算セルは Si 64 原子立方体セルであるため, k 点サンプリングは Monkhorst-Pack グリッドの $2 \times 2 \times 2$ で実行した.



(a)



(b)

図 2-2 (a) k 点サンプリングと原子 1 個あたりのエネルギーおよび計算時間の関係, (b) 計算に用いた Si 8 原子(左), Si 64 原子(中央), Si 216 原子(右)立方体セル

また、ある方向に実空間で N 倍した系の計算精度が、元の系と同等であるためには、同じ方向に対する k 点サンプリング数を $1/N$ 倍すればよいことが知られている[75]。図 2-2(a)からも、一辺の長さが長くなるとより少ない k 点数で同じ値に収束していることがわかる（塗りつぶしたプロット，緑色→赤色→青色）。そのため、第 4 章と第 5 章で扱うテーマについては、計算セルのそれぞれの辺の長さに合わせた k 点サンプリングを行っている。 k 点の具体的な値については各章において説明する。

2.4 カットオフエネルギー

CASTEP では、各波動関数について結晶格子の周期性を考慮した平面波基底を用いる。平面波展開の際に、どの波数まで展開に用いるかを定めるエネルギーをカットオフエネルギーという。高いカットオフエネルギーを用いると計算精度は高くなるが、同時に平面波の数が指数関数的に増えるため、計算時間が劇的に増加してしまう。従って、 k 点と同様に、計算の精度と効率を決定する重要なパラメーターとなっている。そこで、計算に使用するカットオフエネルギーについても検討を行った。図 2-3 に、Si におけるカットオフエネルギーと原子 1 個あたりのエネルギーおよび計算時間の関係を示す。検討には、図 2-2(b)の中央に示した、Si 64 原子からなる立方体セルを使用した。カットオフエネルギーを 330 eV 以上に上げることで、エネルギーがほぼ一定の値に収束することが確認できた。そこで、比較対象となる先行研究[39,44]の計算条件も考慮して、第 3 章と第 4 章における計算では、カットオフエネルギーを 340 eV とした。また、第 5 章における計算では、カットオフエネルギーを先行研究[72]と同じ 380 eV とした。

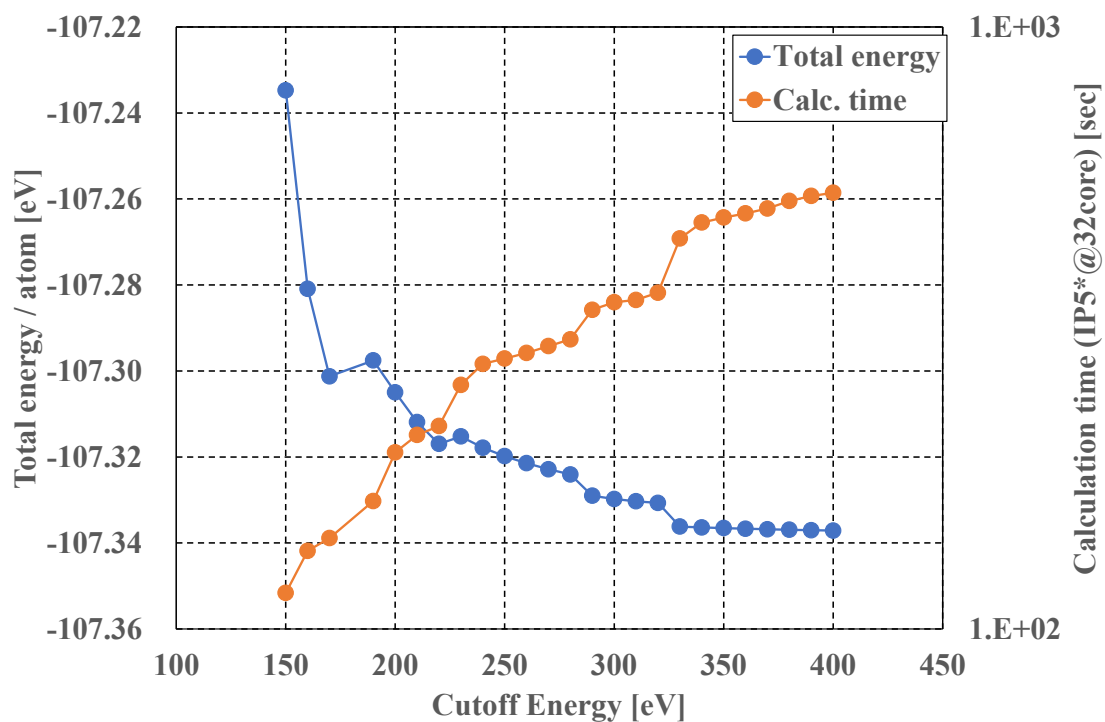


図 2-3 カットオフエネルギーと原子 1 個あたりのエネルギーおよび計算時間の関係

2.5 擬ポテンシャル法

原子には内殻電子と価電子が存在する。たとえば、Si 原子の場合、原子 1 個あたり内殻電子が 10 個（K 殻：2 個，L 殻：8 個）と、価電子が 4 個（M 殻：4 個）存在する。他の原子との結合配置を考えた場合、価電子は様々な状態を取るが、内殻電子はほぼ一定の状態にある。そこで、価電子の状態だけが変化すると近似して、原子核と内殻電子を一つのポテンシャルとして扱うことで、取り扱う電子数を大幅に削減することができる。このような方法を、全ての電子を扱う全電子法に対して、擬ポテンシャル法と呼ぶ [73].

擬ポテンシャル法には様々な方法が提案されている。1970 年代までは、経験的擬ポテンシャルが使われていたが、1979 年に Hamann らによってノルム保存型擬ポテンシ

ャルが提案された[76]. しかしながら, アルカリ金属や遷移金属の場合, 価電子が空間的に局在してしまう課題や, 計算に多くの平面波基底を必要とするため, 計算時間が増大してしまう課題があった. これらの課題を改善するために, 1990年に Vanderbilt によって, はるかに少ない平面波基底で電子状態計算を可能とするウルトラソフト擬ポテンシャルが提案された[77]. 本研究では, このウルトラソフト擬ポテンシャルを採用した.

2.6 その他の計算条件

本研究では 3 次元周期境界条件を適用した. この条件では, 計算セルが 3 次元 (上下, 左右, 前後) に無限に繰り返すとみなしている. 計算セルの詳細な説明は各章において述べる.

これまで述べた各条件の下で原子配置の最適化 (構造最適化) を行い, 計算セルの全エネルギーを算出することで, 金属の安定性を評価した. 電子系のエネルギー最小化には Density Mixing 法[78]を, 原子配置の最適化には Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)構造最適化[79]を用いた. 収束条件として, 全エネルギーの変化を 5.0×10^{-6} eV/atom 以下, 原子に働く力を 0.01 eV/Å 以下, 原子の変位を 5.0×10^{-4} Å 以下とした.

最後に, これまで述べた計算条件を表 2-1 にまとめる.

表 2-1 本研究における計算条件と収束条件

		第3章	第4章	第5章
計算条件	Functional	GGA-PBE	GGA-RPBE	GGA-PBE
	k-point set	$2 \times 2 \times 2$	4章に記載	5章に記載
	Cutoff Energy	340 eV	340 eV	380 eV
	Pseudopotentials	Ultrasoft	←	←
電子状態計算	SCF tolerance	5×10^{-7} eV/atom	←	←
収束条件	構造最適化	Energy change	5×10^{-6} eV/atom	←
	Atomic force	0.01 eV/Å	←	←
	Atomic displacement	5×10^{-4} Å	←	←

第3章 CMOS イメージセンサのデバイス領域内における金属不純物の挙動に関する研究

3.1 緒言

第1章で述べたように、CMOS イメージセンサに混入した金属不純物は、デバイスの性能劣化や不良をもたらす。そのため、金属不純物のゲッタリングに関する多くの研究が行われてきた[34-39]。先行研究により、B などのドーパントはゲッタリングサイトとなることが知られており、Fe や Cu などの金属不純物をゲッタリングできることが実験により示されている[35]。また、第一原理計算により、B, P, As, Sb などのドーパントと 3d 遷移金属との結合エネルギーや、ドーパント近傍における金属原子の拡散障壁が評価されている[38,39]。

ところで、CMOS イメージセンサを構成する大部分の領域では、複数種のドーパントが混在している。このようにドーパントの種類や分布が領域によって異なるため、CMOS イメージセンサの各領域における金属原子の安定性については不明な点が多い。

このような技術背景から、本研究では第一原理計算法を用いて(1)~(3)に関する計算を行った。

- (1) B と P, B と As, P と As がそれぞれ共存する場合のドーパントの安定配置
- (2) B-P 複合体近傍, B-As 複合体近傍における金属原子の安定性
- (3) B-P 複合体近傍, B-As 複合体近傍における金属原子の拡散障壁

本計算の目的は(i), (ii)の2つである。

- (i) CMOS イメージセンサ構造における、金属原子の安定領域を明確にする。
- (ii) CMOS イメージセンサにおけるゲッタリングの指標を明確にする。

3.2 計算方法と計算セル

図 3-1(a)に計算に使用した, Si 64 原子からなる立方体セルを示す. この計算セルには 3 次元周期境界条件を課している. k 点サンプリングは Monkhorst-Pack グリッド[74]の $2 \times 2 \times 2$ で実行し, 平面波のカットオフエネルギーは 340 eV に設定した. 計算セルは電気的中性として扱ったが, セル内のドーパント原子と金属原子による電子の直接的なやり取りは自動的に考慮されている. ドーパントとして 3 種類 (B, P, As) を扱い, 金属元素として 10 種類 (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) を扱った.

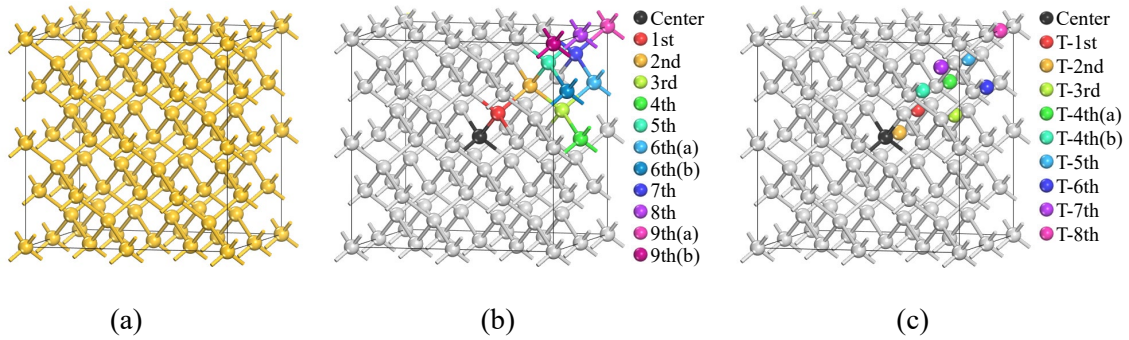


図 3-1 (a)計算に使用した Si 64 原子立方体セル, (b) Si 64 原子立方体セルにおける置換位置の近接関係, (c) Si 64 原子立方体セルにおける T-site の近接関係

まず, 2 種類のドーパントの結合エネルギー(E_b)を算出した. 異なる 2 元素のドーパント (D_1 , D_2) を含む計算セルでは, 図 3-1(b)に示すように中心に置いた D_1 から 1~9 番目の置換位置と, D_1 から等距離にある 2 組の置換位置 (6th(a)と 6th(b), 9th(a)と 9th(b)) が D_2 の配置となる. D_2 を D_1 周囲の置換位置に配置した時, D_1 と D_2 との E_b は式(3.1)で計算できる.

$$E_b = [E_{tot}(Si_{63}D_1) + E_{tot}(Si_{63}D_2)] - [E_{tot}(Si_{62}D_1D_2) + E_{tot}(Si_{64})]. \quad (3.1)$$

ここで、たとえば $E_{tot}(Si_{63}D_1)$ は、 D_1 を含む構造最適化を施した Si 64 原子立方体セルの全エネルギーを示す。

次に、1 個のドーパント(D_1)と 1 個の金属(M)原子との E_b について考える。最近の LSI 製造プロセスにおいて、汚染濃度レベルは 10^{10} cm^{-3} 以下に制御されている。これはドーパント濃度よりも桁桁低いレベルである。従って、各 M 原子は別々のドーパントと相互作用すると考えられる。本計算で扱う金属元素の大部分は、図 3-1(c)に示す Tetrahedral (T)-site が安定であることが知られている。 D_1 を含む計算セルにおいて T-site を考えると、 D_1 から 1~8 番目の T-site と、 D_1 から等距離にある 1 組のサイト (4th(a)と 4th(b))がある。 D_1 とその周囲の T-site における M 原子との E_b は、式(3.2)で計算できる。

$$E_b = [E_{tot}(Si_{63}D_1) + E_{tot}(Si_{64}M)] - [E_{tot}(Si_{63}D_1M) + E_{tot}(Si_{64})]. \quad (3.2)$$

ここで、たとえば、 $E_{tot}(Si_{63}D_1M)$ は D_1 と M 原子を 1 個ずつ含む Si 64 原子立方体セルの全エネルギーを示す。

さらに、2 個のドーパント(D_1, D_2)が 1 個の複合体(D_1-D_2)を形成した場合を考え、 D_1-D_2 複合体と M 原子との E_b を計算した。なお、 D_1-D_2 複合体と M 原子の配置については次節で述べる。 D_1-D_2 複合体とその周囲の T-site における M 原子との E_b は、式(3.3)で計算できる。

$$E_b = [E_{tot}(Si_{62}D_1-D_2) + E_{tot}(Si_{64}M)] - [E_{tot}(Si_{62}D_1-D_2M) + E_{tot}(Si_{64})]. \quad (3.3)$$

ここで、たとえば、 $E_{tot}(Si_{62}D_1-D_2M)$ は D_1-D_2 複合体と M 原子を含む Si 64 原子立方体セルの全エネルギーを示す。

最後に、 D_1-D_2 複合体近傍における M 原子の拡散経路を LST-QST 法[80]で評価した。

3.3 第一原理計算法による解析

3.3.1 B と P, B と As, P と As がそれぞれ共存する場合のドーパントの安定配置

計算により得られた B と P, B と As, P と As との各々の E_b を図 3-2 に示す。まず, B と As の組み合わせについて, 互いの第 1 近接が最安定であることがわかる。次に, B と P については, 互いの第 2 近接が最安定であることがわかる。最後に, P と As については, 互いの第 8 近接が最安定であることがわかる。

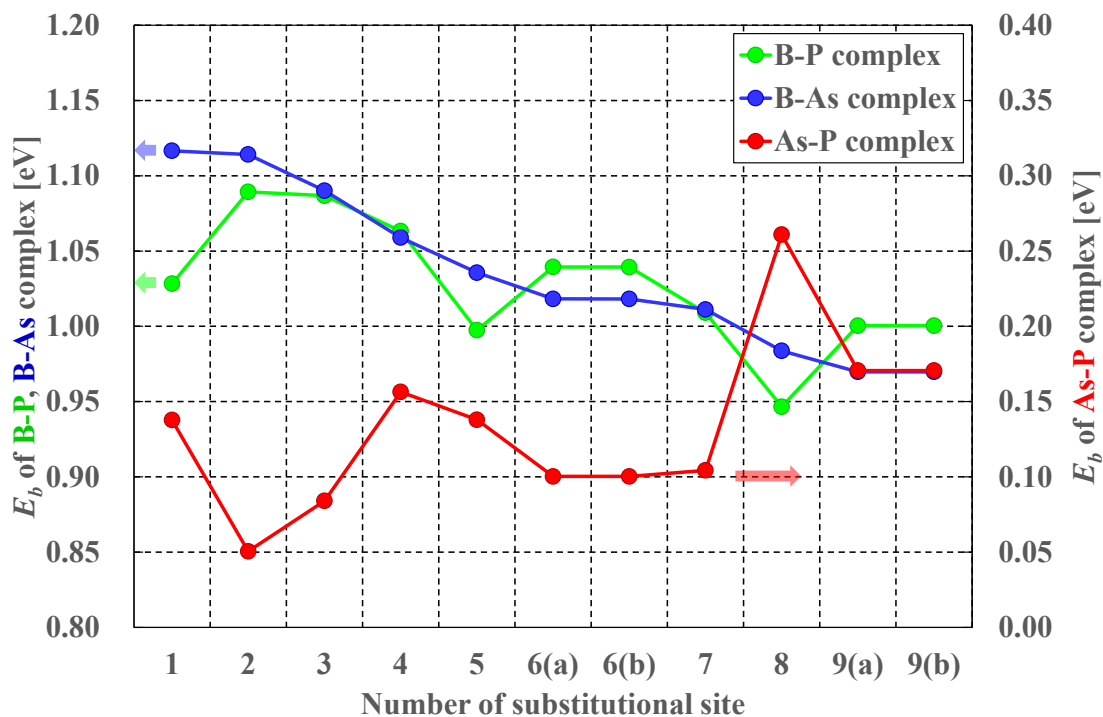


図 3-2 B と P, B と As, P と As との E_b の計算結果

得られた結果について, 各ドーパントの電気的な相互作用と原子サイズに基づいて議論する。III 族アクセプタの B は Si 中で負に帯電し, V 族ドナーの P と As は Si 中で正

に帯電する。表 3-1 に Si 64 原子立方体セルの中心の Si 原子を各ドーパントに置換した時の、計算セルのストレスと圧力の変化の計算結果を示す。まず、B と As の組み合わせでは、電気的な引力が作用する。また、表 3-1 からわかるように、Si が B に置換されると引張応力が生じるが、Si が As に置換されても生じる圧縮応力はわずかである。従って、電気的引力の観点から、B と As は最も近い第 1 近接において最安定になったと考えられる。次に、B と P の組み合わせでは、電気的な引力が作用する。また、表 3-1 からわかるように、Si が B および P に置換されると、いずれも引張応力が生じる。従って、電気的には引力が働くが、同種応力が重畳するため、第 1 近接よりも若干離れた第 2 近接が最安定になったと考えられる。最後に、P と As の組み合わせでは、電気的な斥力が作用する。また、表 3-1 からわかるように、Si が P に置換されると引張応力が生じるが、Si が As に置換されても生じる圧縮応力はわずかである。従って、電気的斥力の観点から、P と As はできるだけ離れようとするが、原子配置の異方性の関係で第 9 近接よりも若干近い第 8 近接で最安定になったと考えられる。なお、 $E_b > 0$ の理由として、P による引張応力と As によるわずかな圧縮応力の相殺が考えられる。さらに計算セルを拡張した場合、P と As の電気的斥力が影響しない位置が最安定になると予想する。

表 3-1 Si 原子をドーパントで置換した時の、計算セルのストレスと圧力の変化

	Stress変化量 (GPa)			圧力変化量 (GPa)
	X方向	Y方向	Z方向	
B	1.268	1.269	1.267	-1.268
P	0.367	0.367	0.367	-0.367
As	-0.005	-0.005	-0.005	0.005

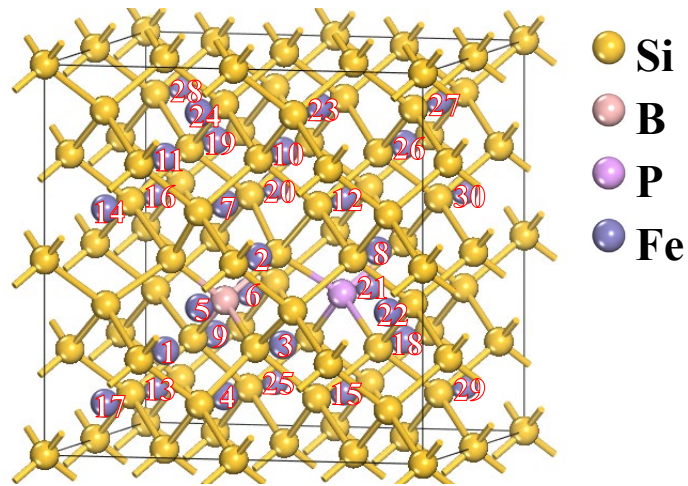
以上の結果から、次節で扱う D_1 - D_2 複合体として互いの第 2 近接に存在する B-P 複合体と、互いの第 1 近接あるいは互いの第 2 近接に存在する B-As 複合体を考えることにした。

3.3.2 D_1 - D_2 複合体近傍における金属原子の安定性

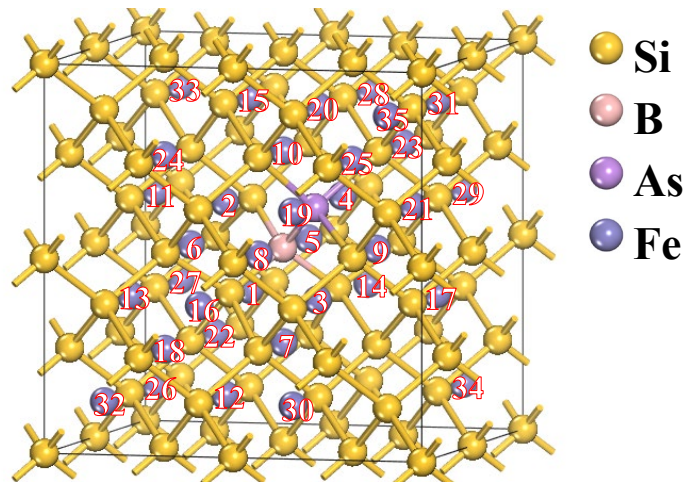
3.3.2.1 D_1 - D_2 複合体と Fe の結合エネルギー

Si 64 原子立方体セル中の T-site は、結晶の対称性を考慮すると、B-P 複合体について 30 箇所 (図 3-3(a)), 互いの第 1 近接に存在する B-As 複合体 (以後、第 1 近接 B-As 複合体と呼ぶ) について 35 箇所(図 3-3(b)), 互いの第 2 近接に存在する B-As 複合体 (以後、第 2 近接 B-As 複合体と呼ぶ) について 36 箇所 (図 3-3(c)) が存在する。これらの T-site に Fe が存在する場合について、 D_1 - D_2 複合体と Fe との E_b を計算した。なお、Fe の各配置について、B から近い順にラベリングを行っている。

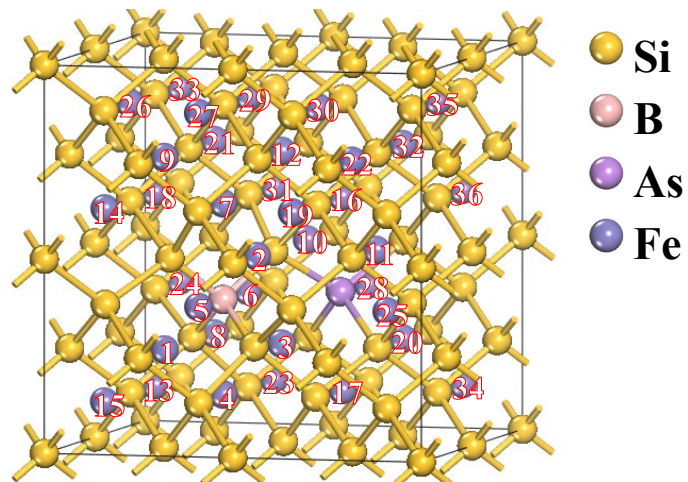
計算により得られた E_b を図 3-4(a)~(c)に示す。図中の赤線は Fe-B の E_b の計算値である 0.68 eV[39]を示している。まず図 3-4(a)に示す B-P 複合体の結果において、最も E_b が高い Fe の位置は B の第 1 近接位置となっている。この位置は、P の第 5 近接位置でもある。次に、図 3-4(b)に示す第 1 近接 B-As 複合体の結果において、最も E_b が高い Fe の位置は B の第 1 近接位置となっている。この位置は As の第 4 近接位置でもある。最後に図 3-4(c)に示す第 2 近接 B-As 複合体の結果において、最も E_b が高い Fe の位置は B の第 1 近接位置となっている。この位置は As の第 5 近接位置でもある。これらの結果から、いずれの D_1 - D_2 複合体についても、B の第 1 近接位置でかつ P または As から最も遠い位置で Fe との E_b が高くなることがわかる。ただし、いずれの複合体についても、Fe との E_b は B 単体と Fe との E_b に及ばない。



(a)

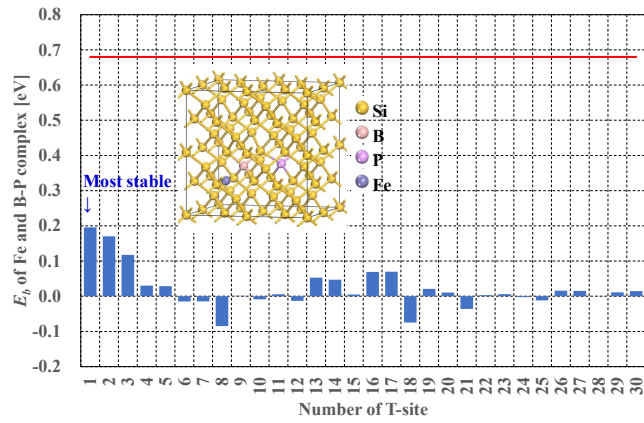


(b)

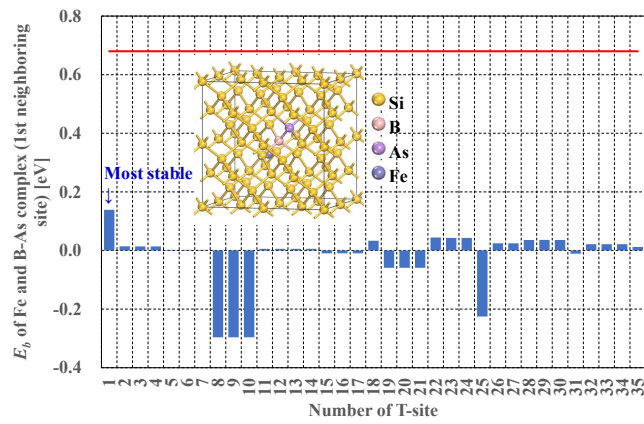


(c)

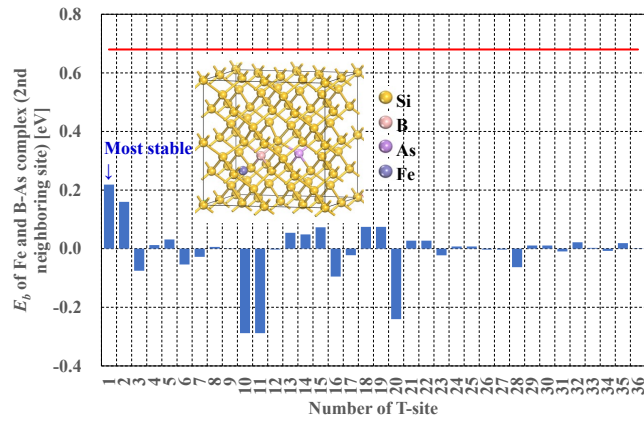
図 3-3 (a) B-P 複合体近傍の Fe 原子の初期配置, (b)第 1 近接 B-As 複合体近傍の Fe 原子の初期配置, (c)第 2 近接 B-As 複合体近傍の Fe 原子の初期配置



(a)



(b)



(c)

図 3-4 (a) B-P 複合体近傍と Fe 原子との E_b , (b)第 1 近接 B-As 複合体と Fe 原子との E_b , (c)第 2 近接 B-As 複合体と Fe 原子との E_b

次に、各複合体における最安定サイト（B の第 1 近接で、かつ、P または As から最も遠い位置）での Fe との E_b を比較すると、B 単体 > B-P 複合体 \simeq 第 2 近接 B-As 複合体 > 第 1 近接 B-As 複合体の順番になっている。この結果について、Mulliken population analysis[81]によって評価した各原子の帯電状態に基づいて議論する。図 3-5 に各原子が持つ電荷量を示す。まず、P または As が Fe と同じ計算セル内に存在することにより（図 3-5(b), (c), (d)）、Fe の正の電荷量が +0.63e から +0.52e ~ +0.54e に低下していることがわかる。つまり、P または As が近傍に存在することで、Fe は正に帯電しにくくなり、その結果、B との E_b が低下したと考えられる。次に、B の第 1 近接位置に As が配置されることで（図 3-5(d)）、B の負の帯電量が -0.81e ~ -0.83e から -0.74e に低下していることがわかる。すなわち、B の負の電荷量と Fe の正の帯電量の差が B 単体 > B-P 複合体 \simeq 第 2 近接 B-As 複合体 > 第 1 近接 B-As 複合体の順番で変化していることになり、この結果から Fe との E_b の大小関係が説明できる。

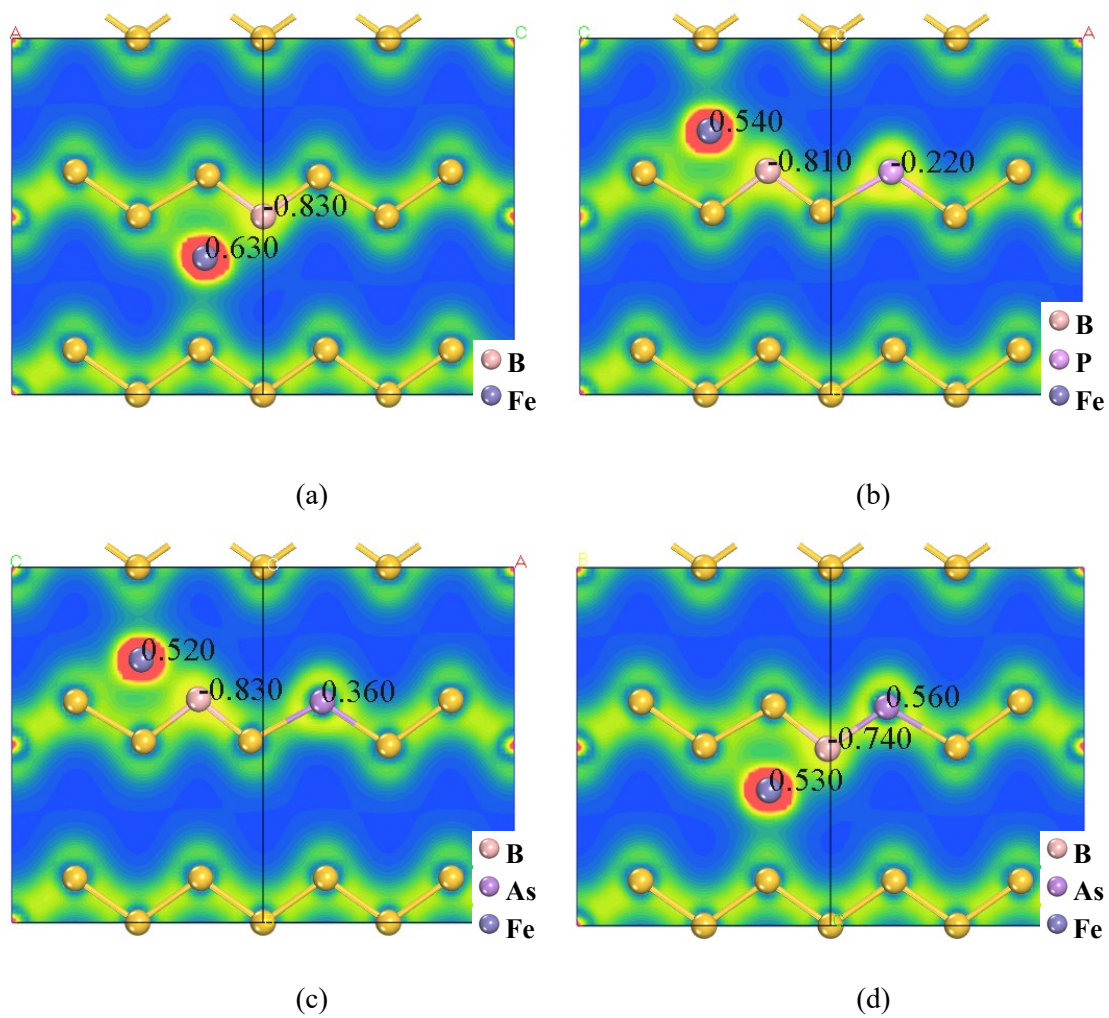


図 3-5 各ドーパントと Fe 原子が持つ電荷量 (a) B 単体, (b) B-P 複合体, (c)第 2 近接 B-As 複合体, (d)第 1 近接 B-As 複合体

3.3.2.2 D_1 - D_2 複合体と金属原子の結合エネルギー

3.3.2.1 目で述べた Fe との E_b の計算結果を考慮し, 残りの 9 種類の M である Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn について, 各ドーパントの第 1 近接を中心に図 3-6 に示す位置で E_b を計算した. なお, Ni については Hexagonal (H)-site で安定となることが先行研究[82]で知られているため, 図 3-7 に示す H-site における E_b を計算した. ここでドーパントから見た M 原子の近接関係を表 3-2 に示す.

計算により得られた E_b を図 3-8 に示す. これより, 計算した全ての M 原子と D_1 - D_2 複合体との E_b が最大となる位置は Fe の場合と同じであり, B の第 1 近接, かつ P または As から最も遠い位置であることがわかる. また, この E_b は B 単体と各 M 原子との E_b に及ばないという点についても, Fe の場合と同様である. 従って, D_1 - D_2 複合体は, 計算した 10 種類の M に対してゲッターリングサイトにならないと結論できた.

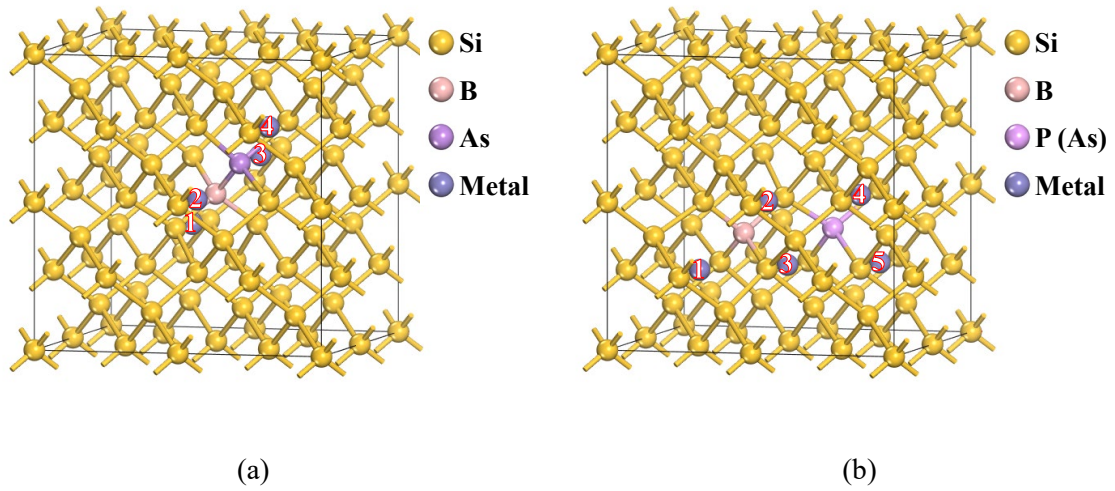


図 3-6 (a)第 1 近接 B-As 複合体近傍の M 原子の初期配置, (b)第 2 近接 B-As 複合体および B-P 複合体近傍の M 原子の初期配置

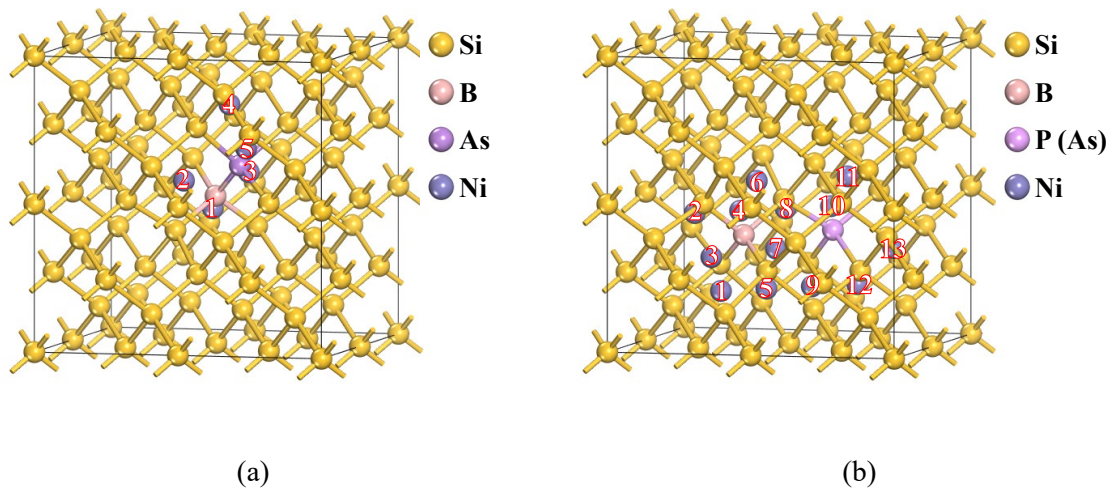
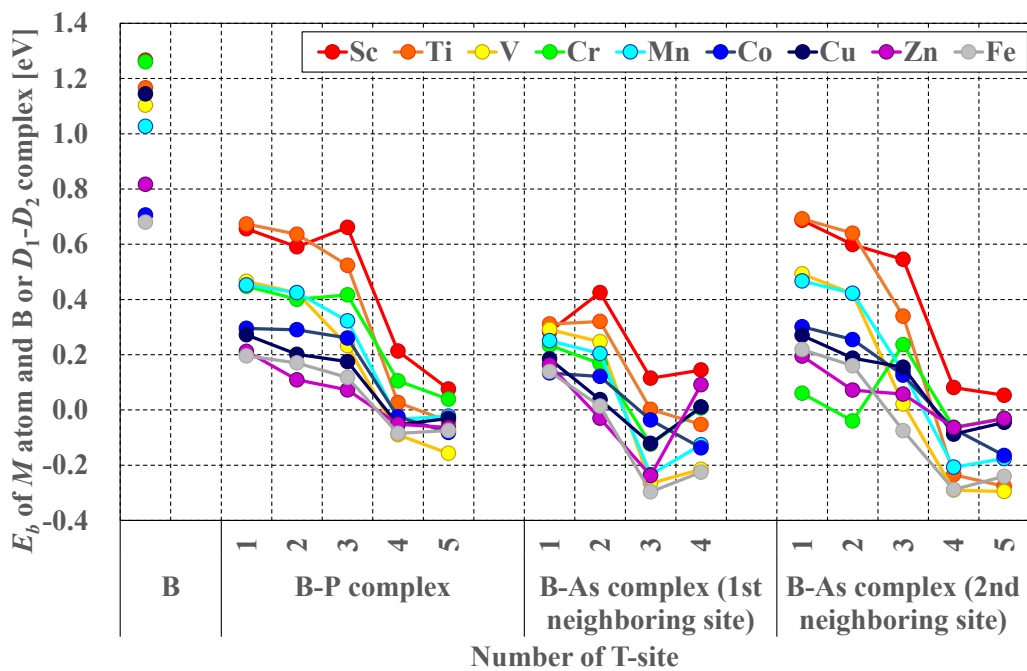


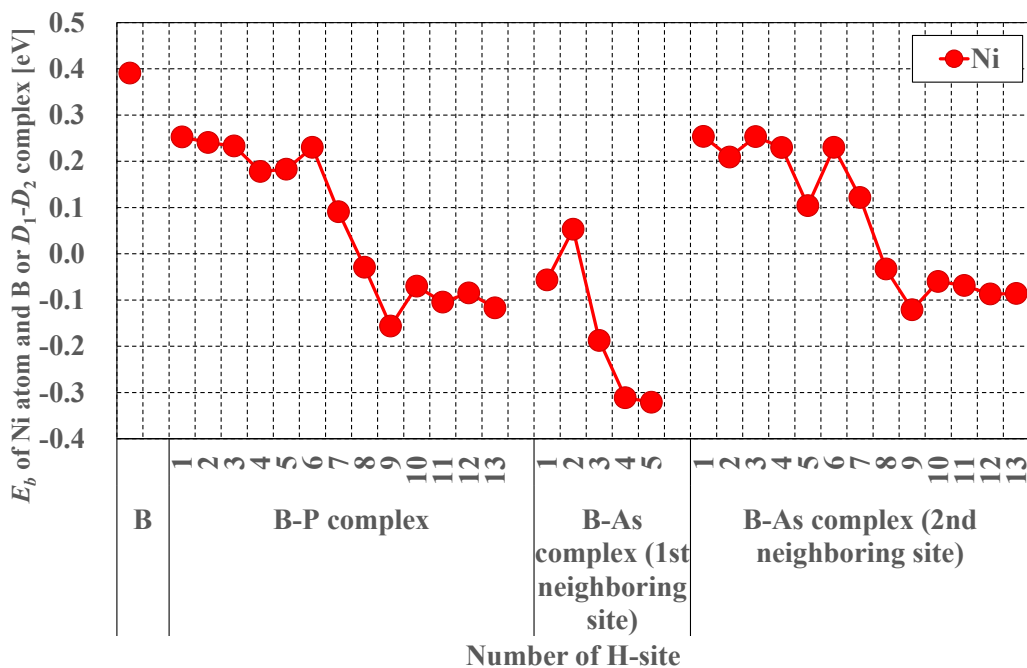
図 3-7 (a)第 1 近接 B-As 複合体近傍の Ni 原子の初期配置, (b)第 2 近接 B-As 複合体および B-P 複合体近傍の Ni 原子の初期配置

表 3-2 M原子の各サイトにおけるドーパントとの近接関係

金属種	ドーパント複合体	サイト 番号	Bからみた 近接位置	PまたはAsから みた近接位置
Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn	B-As complex (1st neighboring site)	1	1st	4th
		2	1st	2nd
		3	2nd	1st
		4	4th	1st
	B-As complex (2nd neighboring site), B-P complex	1	1st	5th
		2	1st	3rd
		3	1st	1st
		4	3rd	1st
Ni	B-As complex (1st neighboring site)	5	5th	1st
		1	1st	4th
		2	1st	2nd
		3	1st	1st
		4	2nd	1st
	B-As complex (2nd neighboring site), B-P complex	1	1st	7th
		2	1st	6th
		3	1st	5th
		4	1st	4th
		5	1st	3rd
		6	1st	2nd
		7	1st	1st
		8	2nd	1st
9	3rd	1st		
10	4th	1st		
11	5th	1st		
12	6th	1st		
13	7th	1st		



(a)



(b)

図 3-8 (a) Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn 原子と各 D_1-D_2 複合体との E_b , (b) Ni 原子と各 D_1-D_2 複合体との E_b

次に、T-site で安定となる 9 種類の M (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn) について、 E_b の違いを議論する。図 3-9 に B と M 原子との E_b と、各 D_1 - D_2 複合体近傍の最安定配置における M 原子との E_b の差分(ΔE_b)を示す。Cr および Cu については他の金属 (Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co および Zn) よりも ΔE_b が大きくなる、つまり、Cr および Cu は D_1 - D_2 複合体近傍では E_b が大きく低下することがわかる。

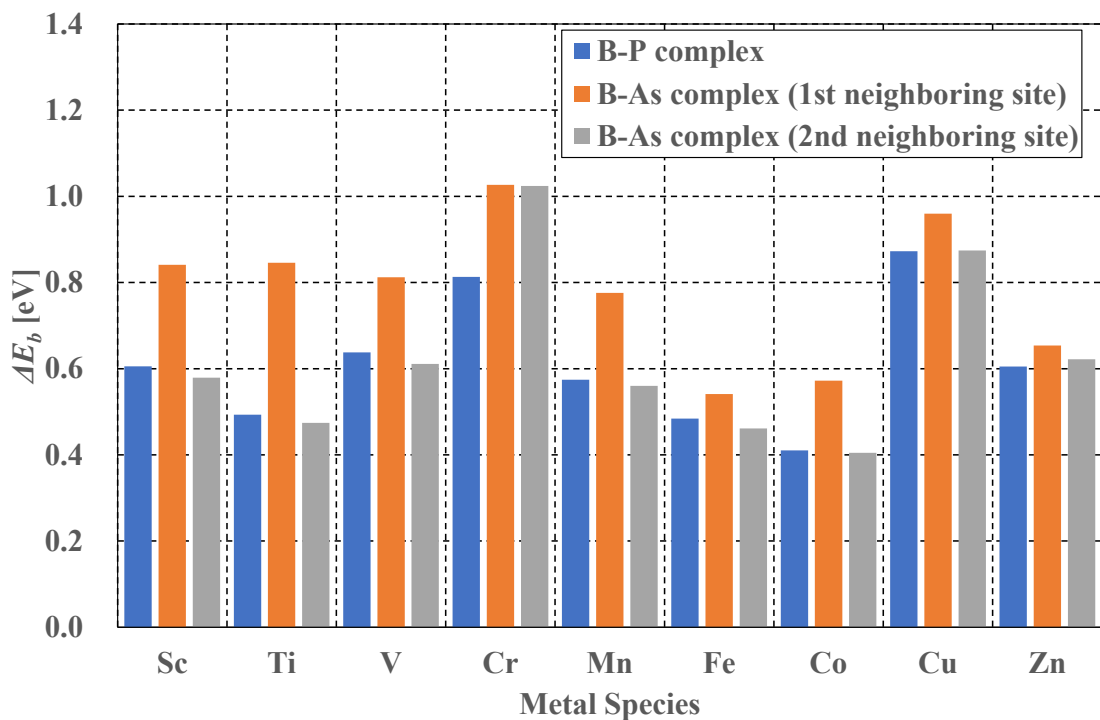


図 3-9 B と M 原子との E_b と、各 D_1 - D_2 複合体近傍の最安定配置における M 原子の E_b の差分(ΔE_b)

Cu と Cr の ΔE_b が他の金属元素よりも大きい結果は、各金属元素の電子配置[83]の違いに起因する可能性がある。表 3-3 に各金属元素の電子配置を示すが、Sc, Ti, V, Mn,

Fe, Co, Zn については 4s 軌道に 2 個の電子を有するのに対し, Cr と Cu については 4s 軌道に 1 個の電子しか有しない. 現時点ではこれ以上の考察はできておらず, 理由の説明は今後の課題としたい.

表 3-3 元素の電子配置[83]

		K		L			M			N		
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	
21	スカンジウム Sc	2	2	6	2	6	1	2				
22	チタン Ti	2	2	6	2	6	2	2				
23	バナジウム V	2	2	6	2	6	3	2				
24	クロム Cr	2	2	6	2	6	5	1				
25	マンガン Mn	2	2	6	2	6	5	2				
26	鉄 Fe	2	2	6	2	6	6	2				
27	コバルト Co	2	2	6	2	6	7	2				
29	銅 Cu	2	2	6	2	6	10	1				
30	亜鉛 Zn	2	2	6	2	6	10	2				

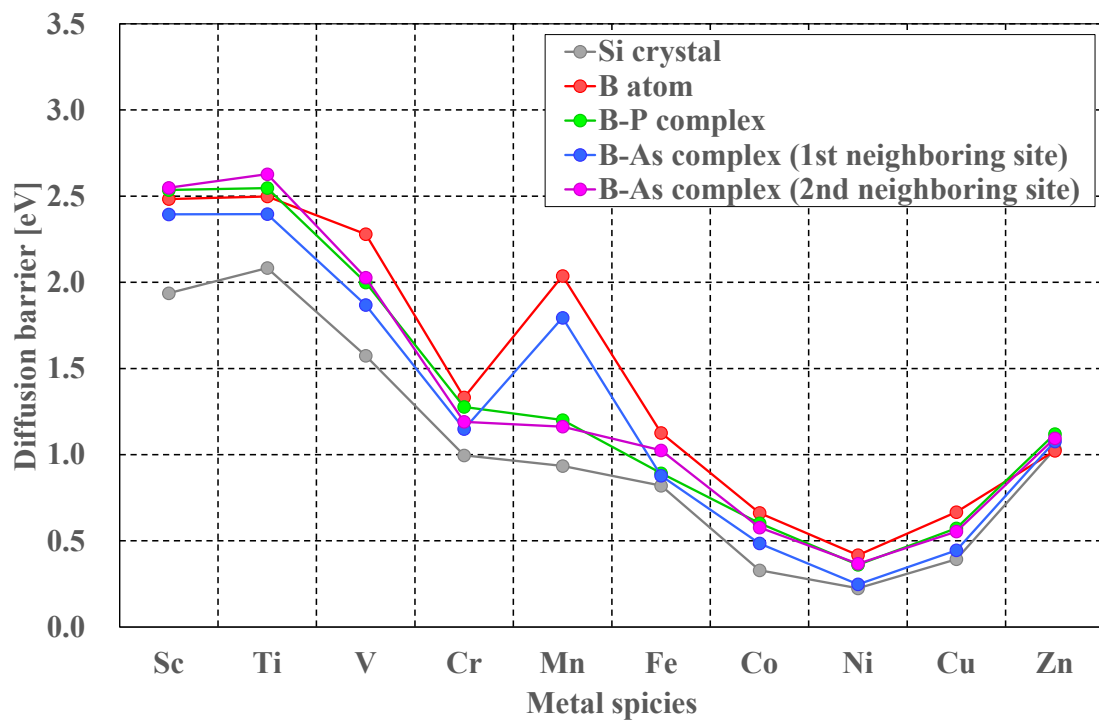
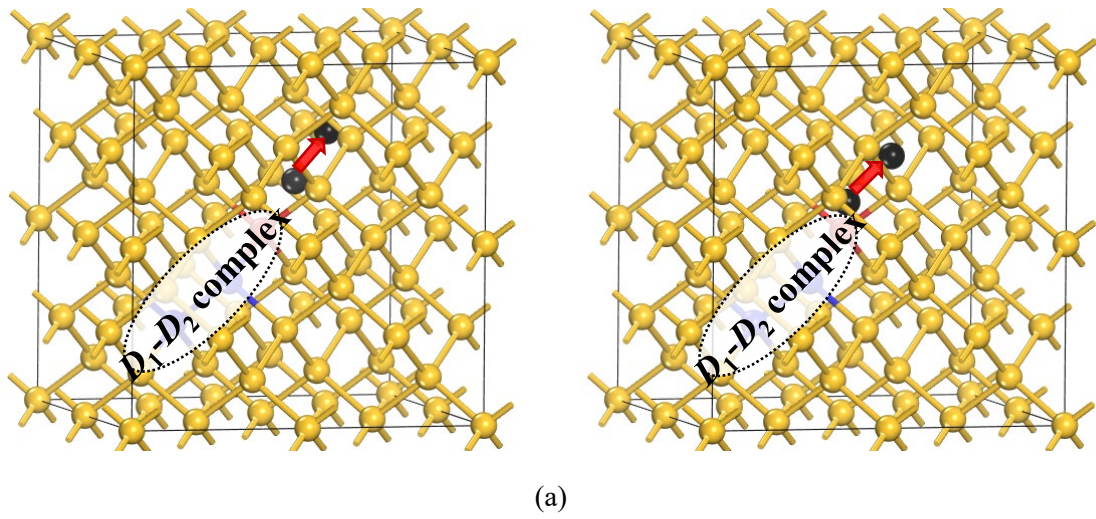
3.3.3 D_1 - D_2 複合体近傍での金属の拡散障壁

図 3-4 に示す D_1 - D_2 複合体と Fe との E_b の計算結果では, P または As の第 1 近接でかつ B から最も遠い位置において E_b の値が負になっている. すなわち, その位置では Fe は不安定であるため, 最安定配置から P または As 側への Fe の拡散は困難であると考えられる. そこで, D_1 - D_2 複合体近傍における拡散障壁の算出において, 最安定である B の第 1 近接かつ P または As から最も遠い位置から, 図 3-10(a)に示す P または As と逆方向への M 原子の拡散を考えた. 計算では, セルの中心に B または D_1 - D_2 複合体を配置し, その近傍での M 原子の拡散障壁を求めた. 得られた拡散障壁を図 3-10(b)に示す. 図には, 参考として Si 結晶中の拡散障壁も示している. この図からわかるように,

いずれの D_1 - D_2 複合体近傍においても、拡散障壁は B 単体近傍における拡散障壁より低い結果が得られた。これは 3.3.2.1 目で述べたように、B の帯電量は B 単体の場合よりも D_1 - D_2 複合体中では低下し、その結果として M 原子との間に働く電氣的引力が低下したためと考えられる。この結果は、M 原子がデバイス領域内の D_1 - D_2 複合体近傍に存在する時は、B 近傍に存在する時よりも、デバイス外部でのゲッターリングが容易であることを示唆している。なお、ドーパントの近傍では、Si 結晶中よりも拡散障壁が高くなっている。

3.3.4 CMOS イメージセンサ設計に対する提言

本項では、前項までの研究成果に基づいて、金属汚染に対して非常に敏感な CMOS イメージセンサのデバイス設計に対する提言を行う。第一原理計算法を用いた本計算において、 D_1 - D_2 複合体が形成されたとき、その複合体と M 原子との E_b は B との E_b よりも低下することがわかった。すなわち、ドーパントが混在して D_1 - D_2 複合体が形成されると、その複合体は M 原子を取り込まないと推測できる。したがって、デバイス領域への M 原子の混入を想定した場合、金属による影響が極めて高い領域、たとえば PD の内部などに、B が単独で存在する領域を配置しないように CMOS イメージセンサのデバイス設計を行えばよい。また、 D_1 - D_2 複合体近傍における M の拡散障壁は、B 近傍における拡散障壁より低くなることもわかった。これより、 D_1 - D_2 複合体近傍に M 原子が存在したとしても、この M 原子は B 近傍に存在するときよりも容易に取り除くことが可能となる。従って、デバイス領域から外部へのゲッターリングにおいて、B と M 原子との E_b よりも大きな E_b を持つゲッターリングサイトを形成することが望ましい。すなわち、たとえば Fe のゲッターリングが重要となる場合は、Fe-B の E_b の計算値である 0.68 eV[39] よりも大きな E_b を持つゲッターリングサイトを形成すればよいことになる。



(b)

図 3-10 (a)T-site→T-site(左), H-site→H-site(右)拡散における移動経路, (b)各 D_1 - D_2 複合体近傍における M 原子の拡散障壁

3.4 結言

CMOS イメージセンサにおける金属不純物の混入は、デバイスの性能劣化や不良をもたらす。そのため、デバイス内部における金属の挙動を理解することは、CMOS イメージセンサの画質向上において非常に重要である。CMOS イメージセンサを構成する大部分の領域において、複数種のドーパントが混在している。そこで、本計算では、 D_1 - D_2 複合体近傍での M 原子の挙動を理解することを目的とした。

第一原理計算法を用いて、ドーパントが複数種存在するときの最安定配置、および、 D_1 - D_2 複合体と金属の相互作用について解析を行った。得られた主要な結果は以下のとおりである。

- (1) B と As が共存する場合、互いの第 1 近接が最安定となる。また、B と P が共存する場合、互いの第 2 近接が最安定となる。
- (2) ドーパントが D_1 - D_2 複合体を形成したとき、 D_1 - D_2 複合体と M 原子との E_b は、B と M 原子との E_b よりも低下する。
- (3) D_1 - D_2 複合体近傍での M 原子の拡散障壁は、B 近傍での拡散障壁よりも低下する。

これらの結果に基づき、金属汚染に対して非常に敏感である CMOS イメージセンサのデバイス設計について、以下の 2 つの提言(i), (ii)を行った。

- (i) デバイス領域への M 原子の混入を想定した場合、金属による影響が極めて高い領域、たとえば PD の内部などに、B が単独で存在する領域を配置しないように、CMOS イメージセンサのデバイス設計を行うことが有効である。
- (ii) デバイス領域から外部へのゲッターリングにおいて、 M 原子と B との E_b よりも大きな E_b を持つゲッターリングサイトの形成が有効である。

第4章 CMOS イメージセンサ表面における金属不純物の挙動に関する研究

4.1 緒言

物質の最表面では原子配列が変わるため、最表面からある範囲の表面近傍は、物質内部（バルク）とは異なる物性を示す[84]。そのため、Si ウェーハ表面近傍における金属の挙動についても多くの研究が行われてきた。Si (100)表面を持つ Si ウェーハを用いた実験では、金属が Si ウェーハ表面に析出することが示されている[43]。また、第一原理計算により、Si (100)表面近傍における Fe, Ni, Cu の安定性が評価されている[44]。

ところで、半導体デバイスの構造は複雑化してきており、Si(100)面以外の結晶面も最表面として採用されるようになってきた。CMOS イメージセンサにおいても、Si (111)面を最表面として採用した構造が発表されている[15]。そのため、代表的な面方位における表面近傍での金属原子の安定性について、その理解が非常に重要となっている。

このような技術背景から、本研究では第一原理計算法を用いて(1)~(3)に関する計算を行った。

- (1) (100), (110), (111)表面を有する Si ウェーハの最表面における Cu 原子の安定性
- (2) (100), (110), (111)表面を有する Si ウェーハの表面近傍における金属原子の安定性
- (3) 極薄酸化膜を形成した(100), (110), (111)表面を有する Si ウェーハの表面近傍における金属原子の安定性

本計算の目的は(i), (ii)の2つである。

- (i) Si ウェーハ表面近傍の金属原子の安定性に与える面方位依存性を明確にする。
- (ii) Si ウェーハ表面上の極薄酸化膜が金属原子の安定性に与える影響を明確にする。

4.2 計算方法と計算セル

4.2.1 Si 最表面における Cu 原子の形成エネルギーの算出

Si (110)表面と Si (111)表面を扱う本計算では、先行研究[44]で行われた、図 4-1(a)に示す Si (100)表面の計算と同じ計算条件を課した。まず、Si (110)最表面と Si (111)最表面における Cu の最安定配置を調査した。図 4-1(b)の左図に示す Si 154 原子で構成された Si (110) - (8×2) 表面セル [85]と、図 4-1(c)の左図に示す Si 298 原子で構成された Si (111) - (7×7) 表面セルを用いた。ここで、Si (110)表面に関する計算は、計算コストの観点から、第 1 章で述べた Si (110) - (16×2) 構造ではなく、Si (110) - (8×2) 表面セルを採用していることに留意されたい。Si (100)表面については、Si 64 原子で構成される p (2×2)ダイマー構造を持つ Si (100)表面セルを用いた先行研究[44]の計算結果を使用した。Si (100)表面セルは x, y 方向に対して Si 64 原子立方体セルの半分の長さを持ち、z 方向に対して Si 64 原子立方体セルの 2 倍の長さを持つため、k 点のサンプリングは、Monkhorst-Pack グリッド[74]の 4×4×1 で実行した。また、Si (110)表面と Si (111)表面セルは x, y 方向に対して Si 64 原子立方体セルの 2 倍以上の長さを持ち、z 方向に対しては Si 64 原子立方体セルと同じ長さを持つため、k 点のサンプリングは、1×1×2 で実行した。平面波のカットオフエネルギーは 340 eV に設定した。隣接するイメージセルからの影響を避けるため、セル底面の Si 原子は座標を固定して水素終端を行い、Si 表面上には厚さ 10 Å の真空スラブを設けた。計算セルは電気的中性として扱ったが、セル内の Si, O 原子と金属(M)原子による電子の直接的なやり取りは自動的に考慮される。

予備計算により、この計算には莫大なコストがかかることが判明した。そこで本計算では Cu 原子のみを扱い、最安定配置を探索した。Cu 原子を図 4-1(b)の右図と図 4-1(c)の右図に示す最表面の位置に配置し、形成エネルギー(E_f)を計算した。Cu 原子の E_f は式(4.1a)と式(4.1b)で計算できる。

$$E_f = E_{tot}(Si_{(110)154}CuH_{28}) - \left[E_{tot}(Si_{(110)154}H_{28}) + \frac{1}{n}E_{tot}(Cu_n) \right], \quad (4.1a)$$

$$E_f = E_{tot}(Si_{(111)298}CuH_{49}) - \left[E_{tot}(Si_{(111)298}H_{49}) + \frac{1}{n}E_{tot}(Cu_n) \right]. \quad (4.1b)$$

ここで、たとえば、 $E_{tot}(Si_{(110)154}CuH_{28})$ は Cu 原子を 1 個含む Si (110)表面セルの全エネルギーを示す。なお、Si (100)表面については、先行研究[44]で得られた E_f の値を使用した。

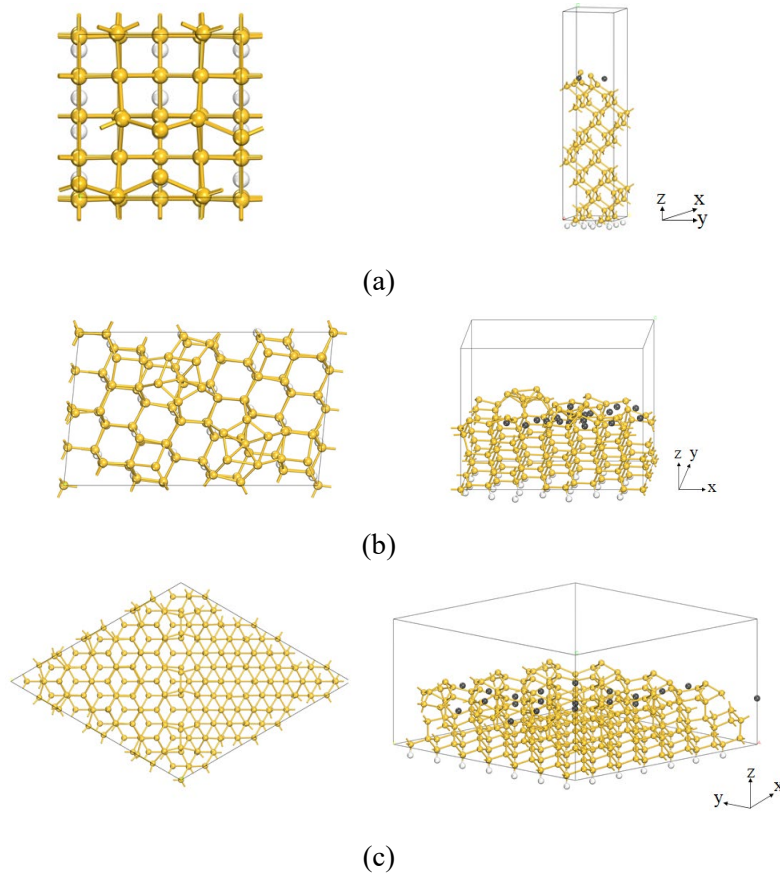


図 4-1 (a) Si (100)表面の計算セルを表面上方向から見た図(左), および Cu 原子の初期配置(右), (b) Si (110) - (8×2)再構成表面の計算セルを表面上方向から見た図(左), および Cu 原子の初期配置(右), (c) Si (111) - (7×7)再構成表面の計算セルを表面上方向から見た図(左), および Cu 原子の初期配置(右)

4.2.2 Fe, Cu および Ni 原子の形成エネルギーの深さ方向依存性

4.3 節において詳しく述べるが, Si (110)表面においては, Cu 原子は 2 個のダンダリングボンド間の格子間位置が最安定となる. この結果を考慮して, 図 4-2(a)の左図に示す 2 個のダンダリングボンド間の最安定位置を含む, 厚い Si (110)表面セルを作成した. この計算セルは Si 64 原子から構成されており, Pair Pentagon(PP)および吸着原子は含まれていない. Si (111)表面の場合, Cu 原子は積層欠陥の領域で最安定になる. 図 4-2(a)の右図に示す, Si 65 原子からなる厚い Si (111)表面セルを作成した. 極薄酸化膜の影響を評価するため, 図 4-2(b)に示す酸化された Si (110)および Si (111)表面セルを作成した. 酸化膜の厚さは約 3~4 Å である. Si (110)と Si (111)表面における O 原子 (赤球) の個数はそれぞれ 8 個と 16 個である. Si (100)表面については, p(2×2)ダイマー構造および極薄酸化膜を形成した Si (100)表面セルで得られた先行研究[44]の結果を使用した. 図 4-2(a)および図 4-2(b)の黒球で示す格子間位置に Fe, Cu, Ni 原子を配置した. k 点のサンプリングは, Monkhorst-Pack グリッド[74]の 4×4×1 で実行し, M 原子の E_f を算出した. M 原子の E_f は式(4.2a)~式(4.2d)で計算できる.

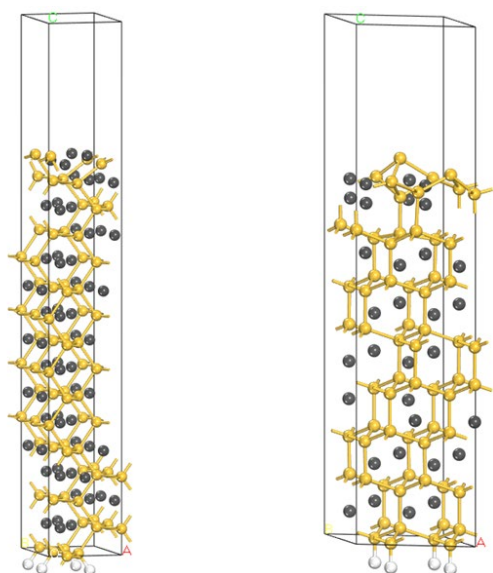
$$E_f = E_{tot}(Si_{(110)64}MH_4) - \left[E_{tot}(Si_{(110)64}H_4) + \frac{1}{n}E_{tot}(M_n) \right], \quad (4.2a)$$

$$E_f = E_{tot}(Si_{(110)64}O_8MH_4) - \left[E_{tot}(Si_{(110)64}O_8H_4) + \frac{1}{n}E_{tot}(M_n) \right], \quad (4.2b)$$

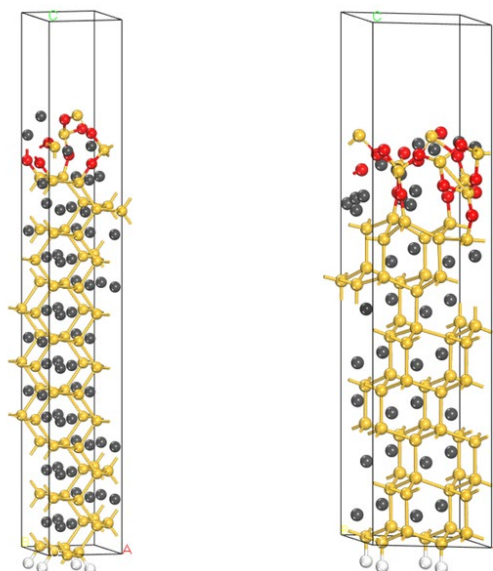
$$E_f = E_{tot}(Si_{(111)65}MH_4) - \left[E_{tot}(Si_{(111)65}H_4) + \frac{1}{n}E_{tot}(M_n) \right], \quad (4.2c)$$

$$E_f = E_{tot}(Si_{(111)65}O_{16}MH_4) - \left[E_{tot}(Si_{(111)65}O_{16}H_4) + \frac{1}{n}E_{tot}(M_n) \right]. \quad (4.2d)$$

ここで、たとえば、 $E_{tot}(Si_{(110)64}MH_4)$ は M 原子を 1 個含む Si (110)表面セルの全エネルギーを示す。



(a)



(b)

図 4-2 (a) Si (110)表面における M 原子の初期配置(左)および Si (111)表面における M 原子の初期配置(右), (b)極薄酸化膜を形成した Si (110)表面における M 原子の初期配置(左)および極薄酸化膜を形成した Si (111)表面における M 原子の初期配置(右)

4.3 第一原理計算法による解析

4.3.1 Si 最表面における Cu の形成エネルギーの面方位依存性

Si バルク中の E_f を基準としたときの, Si 最表面における Cu の E_f の変化 ΔE_f を図 4-3 に示す. 横軸はそれぞれの面方位における各位置の Cu の ΔE_f について, 昇順で付与した番号である. これより, Cu 原子は Si (110) 表面 > Si (111) 表面 > Si (100) 表面の順に安定になることがわかる.

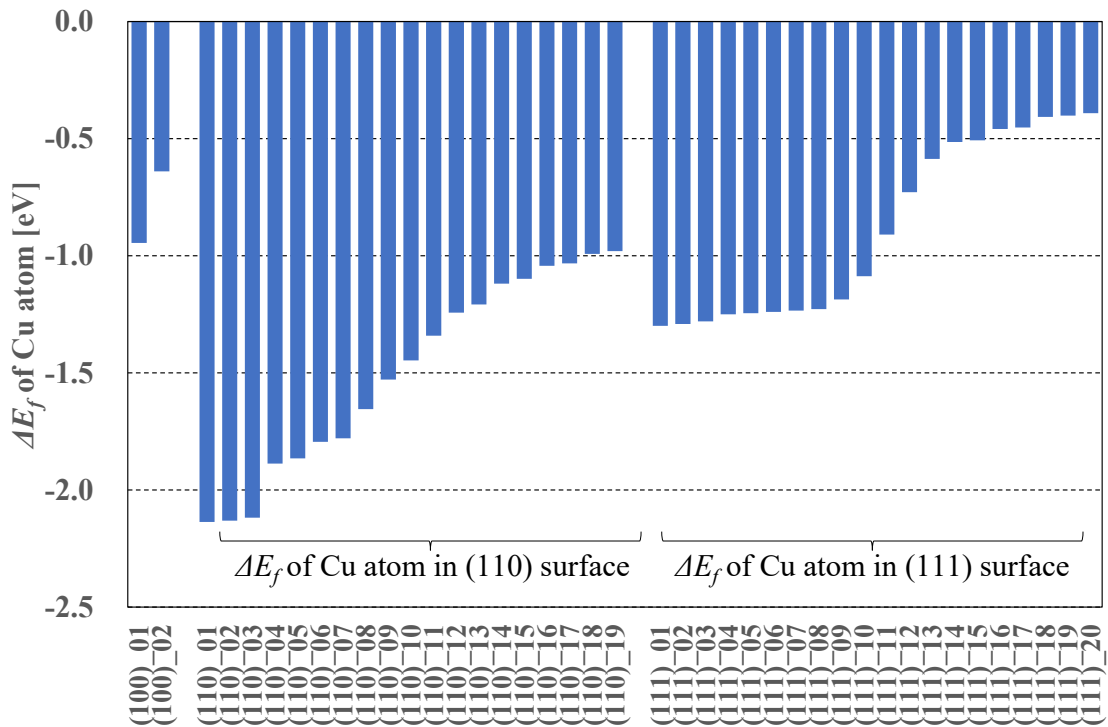
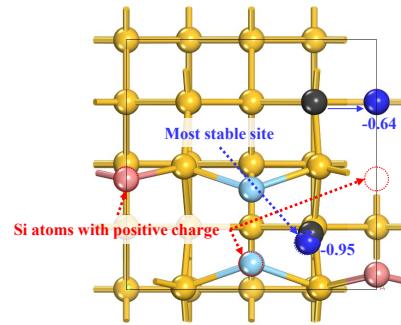
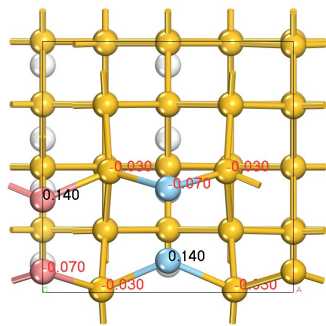


図 4-3 Si (100), Si (110) および Si (111) 表面における Si バルク中を基準としたときの Cu 原子の E_f の変化量

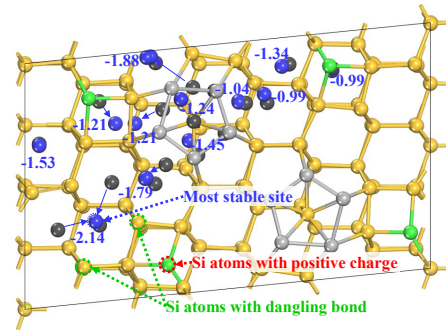
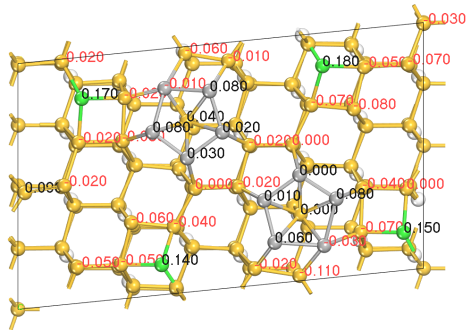
ここで, それぞれの面方位における M 原子の安定性について, Mulliken population analysis[81]によって評価した各原子の帯電状態に基づいて議論する. 図 4-4(a)~(c)の左

図はそれぞれの面方位における最表面の Si 原子の電荷量を示す。図 4-4(a)~(c)の右図は構造最適化前後の Cu 原子の配置と ΔE_f を示す。Si (100)表面においては、図 4-4(a)の左図に示すように、2 つのダイマー（桃色球と水色球のペア）が形成されており[86]、それぞれのダイマーの 1 個の Si 原子が正に帯電している。Cu 原子は 2 個の正に帯電した Si 原子の間に位置しており、Cu 原子と正に帯電した Si 原子との距離は約 2~3 Å である。なお、Cu 原子は正に帯電(+0.44 e)しているため、Cu 原子と 2 個の正に帯電した Si 原子との間には反発力が働いている。Si (110)表面においては、図 4-4(b)の左図に示すように、吸着原子（緑色球）と PP（灰色球）は正に帯電しており、それ以外のほとんどの Si 原子が負に帯電している。Cu 原子と正に帯電した Si 原子との距離は約 4.6 Å である（図 4-4(b)の右図）。さらに Cu 原子は、ダングリングボンドが形成された 2 個の Si 原子の間に位置している。ダングリングボンドが形成された Si 原子は負に帯電しており、正に帯電した Cu 原子との間に電氣的引力が働いている。また、正に帯電した PP および吸着原子の近傍では Cu 原子は不安定である。Si (111)表面においては、図 4-4(c)の左図に示すように、吸着原子（緑色球）は正に帯電しており、吸着原子の間にある 6 個の Si 原子だけが負に帯電している。Cu 原子と正に帯電した Si 原子との距離は約 2.4 Å である（図 4-4(c)の右図）。

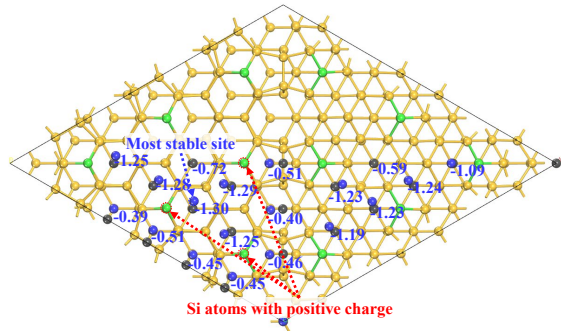
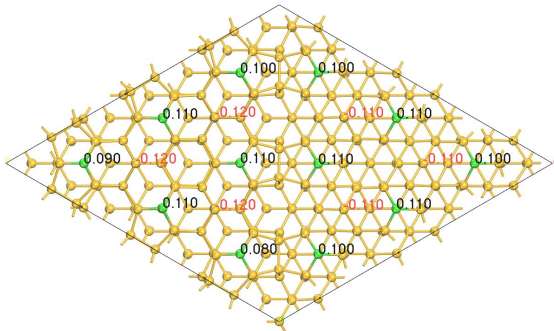
Si 表面における Cu 原子の安定性は、Si 原子の帯電状態に依存しており、正に帯電した Cu 原子と正に帯電した Si 原子の間には電氣的斥力が働く。結果として、正に帯電した Si 原子が最も遠くなる Si (110)表面で Cu 原子は安定となり、Cu 原子の近傍に 2 個の正に帯電した Si 原子が存在する(100)表面で Cu 原子は不安定となる。



(a)



(b)



(c)

図 4-4 (a)ダイマーを含む Si (100)表面, (b)吸着原子と PP を含む Si (110)表面, (c)吸着原子を含む Si (111)表面における, 最表面の Si 原子の電荷量 (黒 : 正に帯電, 赤 : 負に帯電) (左), および構造最適化前後の Cu の配置 (黒色球 : 構造最適化前, 青色球 : 構造最適化後) と ΔE_f (青字)(右)

最後に Si (111)表面における Cu 原子の安定性について議論する. 図 4-5 に Si (111)最表面における Cu 原子の ΔE_f を示す. 図 4-5 の左図に示すように, Si(111)表面は(1)原子空孔を含む領域, (2)ダイマーを含む領域, (3)積層欠陥と吸着原子を含む領域, (4)吸着原子のみを含む領域の 4 領域に分けられる. 図 4-5 の右図に示すように, Cu 原子は(3)積層欠陥と吸着原子を含む領域において最も安定となる. この結果を考慮して 4.3.3 項と 4.3.4 項で述べる E_f の Si 表面からの深さ方向依存性に関する評価には, 吸着原子と積層欠陥を含む計算セルを用いた.

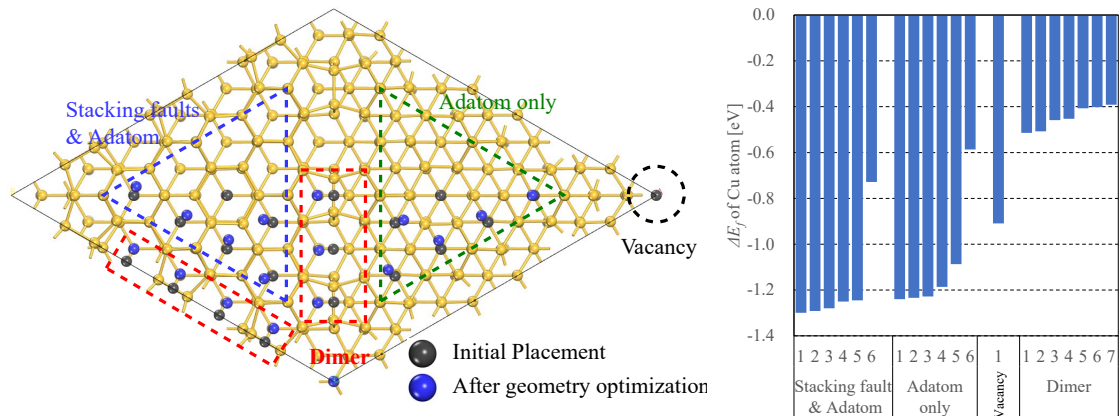


図 4-5 Si (111) - (7×7)再構成表面における構造最適化前後の Cu の配置(左), および Si (111)最表面における Cu 原子の ΔE_f (右)

4.3.2 Si 最表面における Cu の熱平衡濃度比の算出

熱統計力学と DFT に基づく箱庭法[87]を用いて、Si 最表面と Si バルクとの間の熱平衡濃度比を式(4.3)で算出した。

$$\frac{C_{surf}^*}{C_{bulk}^*} = \frac{\sum_{site} w^{site} \exp\left[-\frac{E_f^{site}}{kT}\right]}{s \cdot \exp\left[-\frac{E_f^{bulk}}{kT}\right]} \quad (4.3)$$

ここで、 C_{surf}^* と C_{bulk}^* は、それぞれ Si 最表面の熱平衡濃度と Si バルク中の熱平衡濃度である。また、 w^{site} は 図 4-3 に示す各位置の配位数である。s は各表面セルの最表層の Cu 原子のサイト数であり、Si (100)面、Si (110)面、Si (111)面に対して、それぞれ 4, 34, 34 である。

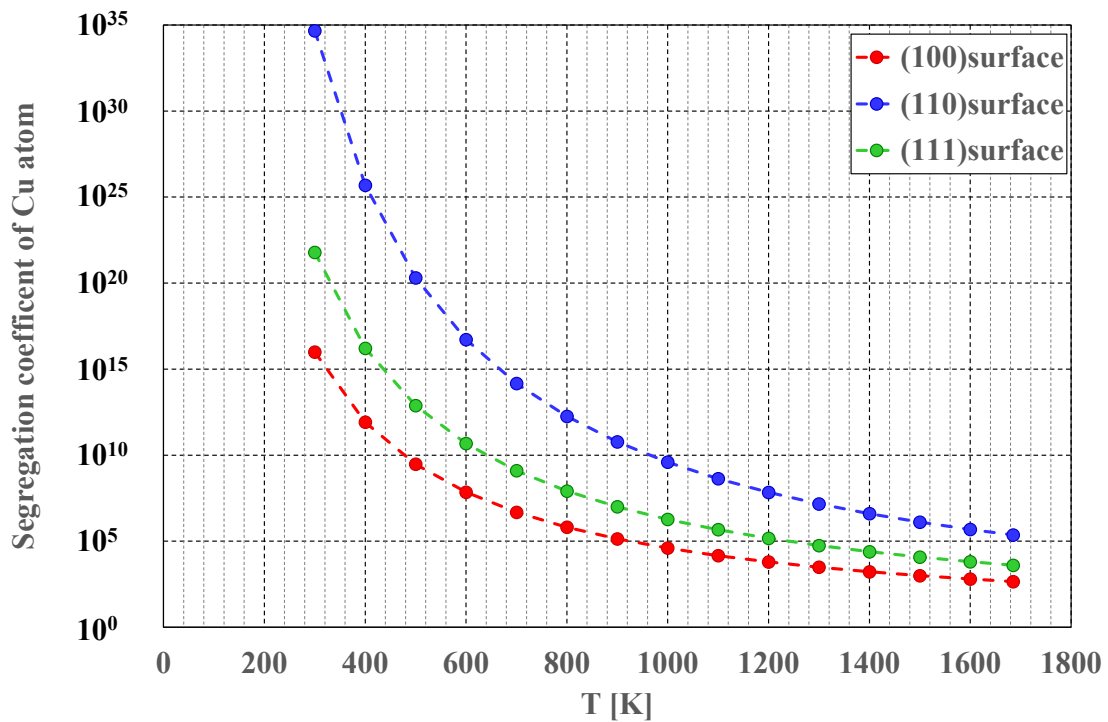
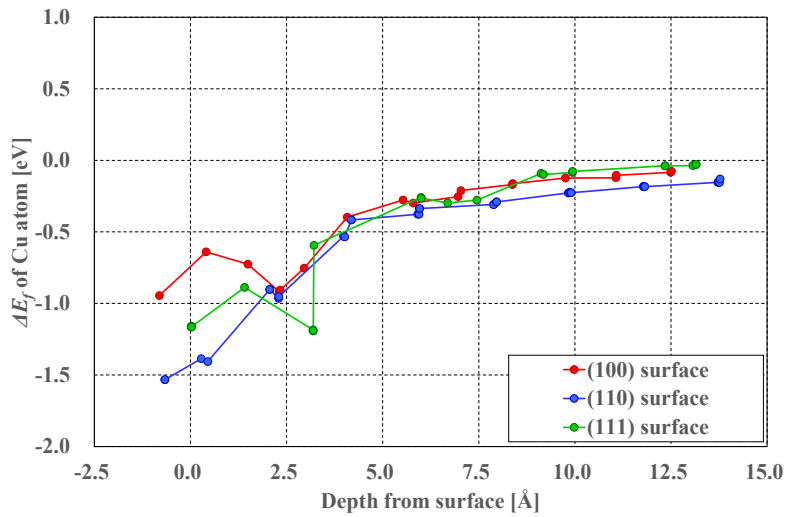


図 4-6 Si 最表面と Si バルクにおける Cu 原子の熱平衡濃度比

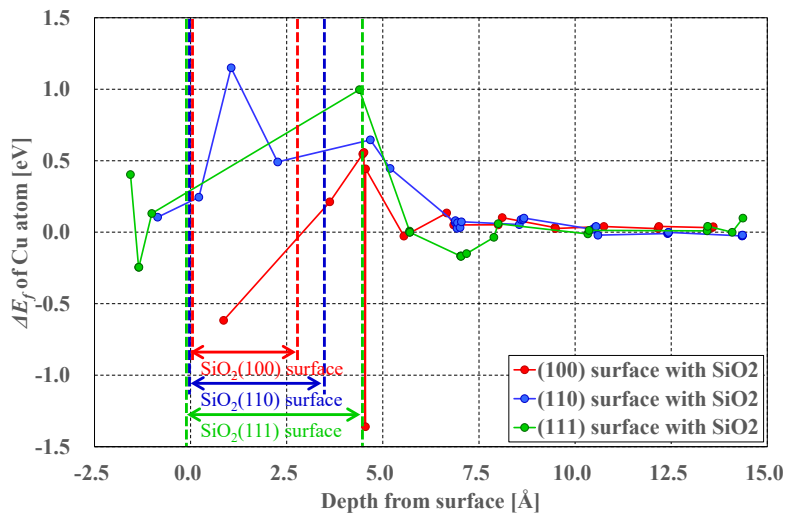
Si 最表面と Si バルクにおける Cu 原子の熱平衡濃度比を図 4-6 に示す。低温での Si (110)表面における偏析係数は、Si (100)表面におけるそれよりもはるかに高いことがわかる。この結果から、たとえば薬液で酸化膜を除去するなどの、Si 表面（特に Si (110)表面および Si (111)表面）を、室温などの低温で処理するプロセスにおいては、金属汚染レベルの管理が非常に重要であることが示唆される。さらに、Si (110)表面や Si (111)表面を使用する場合は、Si (100)表面の場合よりも強力なゲッタリングサイトが必要であると言える。

4.3.3 Cu の形成エネルギーの深さ方向依存性

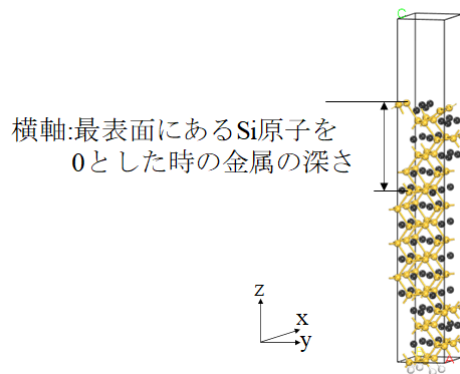
図 4-7(a), (b)に、Si バルク中の E_f を基準としたときの、Si 表面近傍における Cu の E_f の変化 ΔE_f の深さ方向依存性を示す。ここで、図 4-7(c)に示すように、最表面の Si 原子の z 座標を 0 としたときの構造最適化後の Cu 原子の z 座標を深さとしている。図 4-7(a), (b)において、深さの値が負となっている点は、Cu 原子が最表面の Si 原子よりも上に位置していることを意味している。酸化膜有無での Si (100)表面のデータは、先行研究[44]において得られたものである。図 4-7(a)より、最表面における Cu の ΔE_f は面方位によらず負の値となっており、その絶対値は Si (110)表面 > Si (111)表面 > Si (100)表面の順に大きくなることがわかる。つまり、Cu の安定性は Si (110)表面 > Si (111)表面 > Si (100)表面の順になる。また、深さ方向における Cu 原子の安定性は Si (110)表面 > Si (100)表面 > Si (111)表面の順になっており、Si (110)表面においては深さ 15 Å を超えても E_f は低下している。一方、図 4-7(b)に示すとおり、極薄酸化膜を形成した計算セルに関して、Cu 原子は面方位によらず酸化膜中で不安定となる。すなわち、Cu 原子は酸化された Si ウェーハの内部に取り込まれないと考えられる。



(a)



(b)



(c)

図 4-7 (a)酸化膜が無い Si 表面近傍, (b)酸化膜を形成した Si 表面近傍における Cu 原子の ΔE_f の深さ方向依存性, (c) Si 表面近傍における Cu 原子の深さの定義

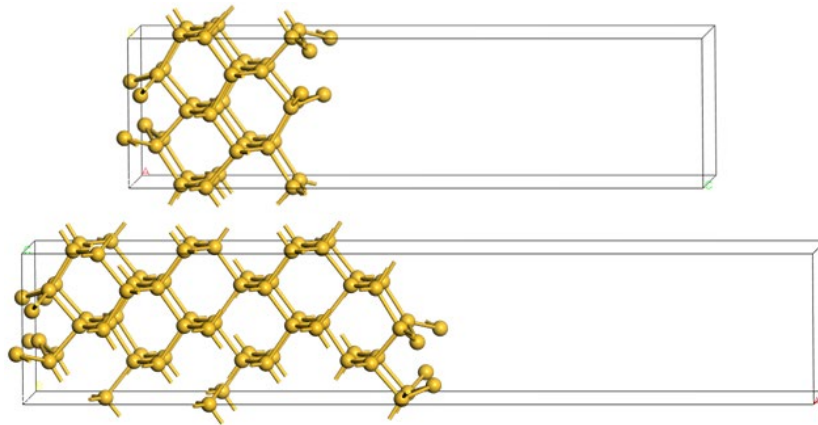
ここで、図 4-7(a)で得られた結果について、(1)Cu 原子の安定性の深さ方向依存性、(2)面方位依存性の 2 点を議論する。まず、Cu 原子の安定性の深さ方向依存性に関して、Si の表面エネルギーに基づいて議論する。図 4-8(a)に示す Si 薄膜セルを用いて、Si の表面エネルギーを算出した。Si 薄膜セルは左右両端を表面としており、隣接したイメージセルからの影響を避けるため、厚さ 20 Å の真空スラブを設けた。この計算の目的は、Si 薄膜セルの膜厚を変えることで、2 つの表面間の相互作用の範囲を評価することである。表面エネルギーは式(4.4)で計算できる[88]。

$$\gamma_s = \frac{(E_{surf} - E_{bulk})}{2A}. \quad (4.4)$$

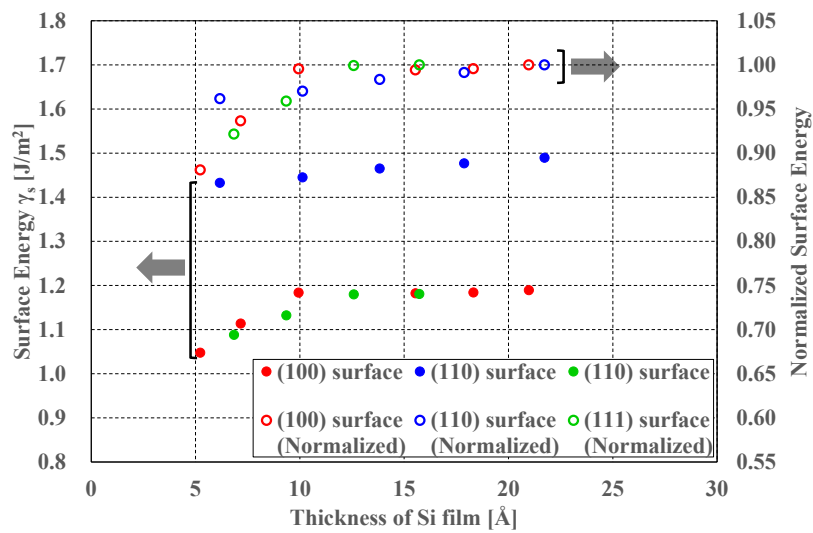
ここで、 E_{surf} と E_{bulk} はそれぞれ Si 薄膜セルのエネルギーと Si バルクのエネルギーである。また、 A は表面積である。図 4-8(b)に表面エネルギーと Si 薄膜セルの膜厚の関係を示す。最も膜厚が厚い時のエネルギーを用いて正規化した表面エネルギーも併せて示す。これより、膜厚が薄くなると、Si 薄膜セルの両面の相互作用によって、表面エネルギーが低下することが分かる。表面の影響範囲は面方位に依存しており、Si(110)表面 > Si(100)表面 > Si(111)表面の順になる。この結果から、Cu 原子の深さ方向に対する安定性の面方位依存性が定性的に説明できる。

次に、Cu 原子の安定性の面方位依存性について、Mulliken population analysis[81]によって評価した各原子の帯電状態に基づいて議論する。Cu 原子の最安定配置とそれぞれの原子の電荷量を図 4-9 に示す。図 4-7(a)から、Si(100)表面においては、Cu 原子は約 2.5 Å の深さで最安定となることがわかる。このとき、Cu 原子は六員環の中心で安定となり、Cu 原子周辺の Si 原子は負に帯電している (図 4-9 の左図)。これらの負に帯電した Si 原子と Cu 原子の間に電気的引力が働くと考えられる。一方、最表面において Cu 原子は 2 個の正に帯電した Si 原子の間に位置するため、互いに電気的斥力が働くと考

えられる。従って、Cu 原子が Si(100)最表面よりも約 2.5 Å の深さの位置に存在する方が安定になる理由は、電氣的相互作用に起因していると考えられる。図 4-7(a)から、Si(110)表面においては、Cu 原子は最表面において最安定となる。最表面のほとんどの Si 原子が負に帯電しており、Cu 原子との間に電氣的な引力が働いている (図 4-9 中央)。したがって、Cu 原子は Si(110)最表面において最安定となる。図 4-7(a)から、Si(111)表面においては、Cu 原子は約 3 Å の深さで最安定となる。最表面の緑色球で示す吸着原子は正に帯電しているが、逆に、Cu 原子を囲む全ての Si 原子が負に帯電している (図 4-9 の右図)。Cu 原子が Si(111)最表面より約 3 Å の深さで安定になる理由として、このような電氣的相互作用が考えられる。



(a)



(b)

図 4-8 (a)表面エネルギーの算出に用いた Si 薄膜セル, (b)表面エネルギー (塗りつぶしたプロット) および正規化した表面エネルギー (開いたプロット)

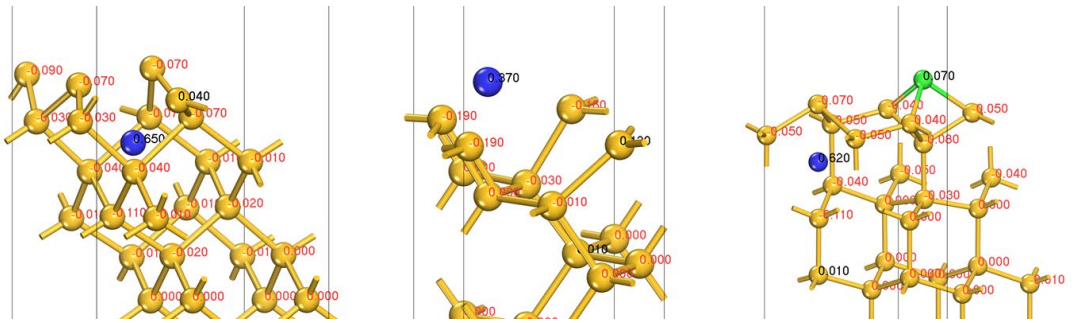
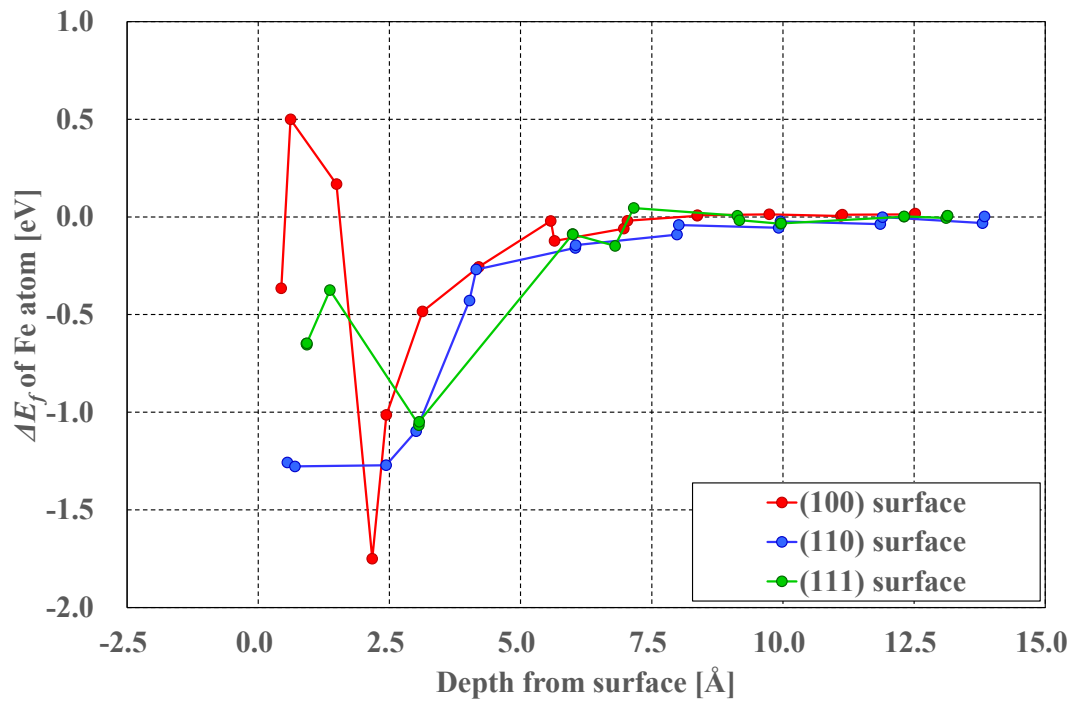


図 4-9 Si (100)表面(左), Si (110)表面(中央)および Si (111)表面(右)における Cu 原子の最安定配置 (青球), およびそれぞれの原子の電荷量(黒 : 正に帯電, 赤 : 負に帯電)

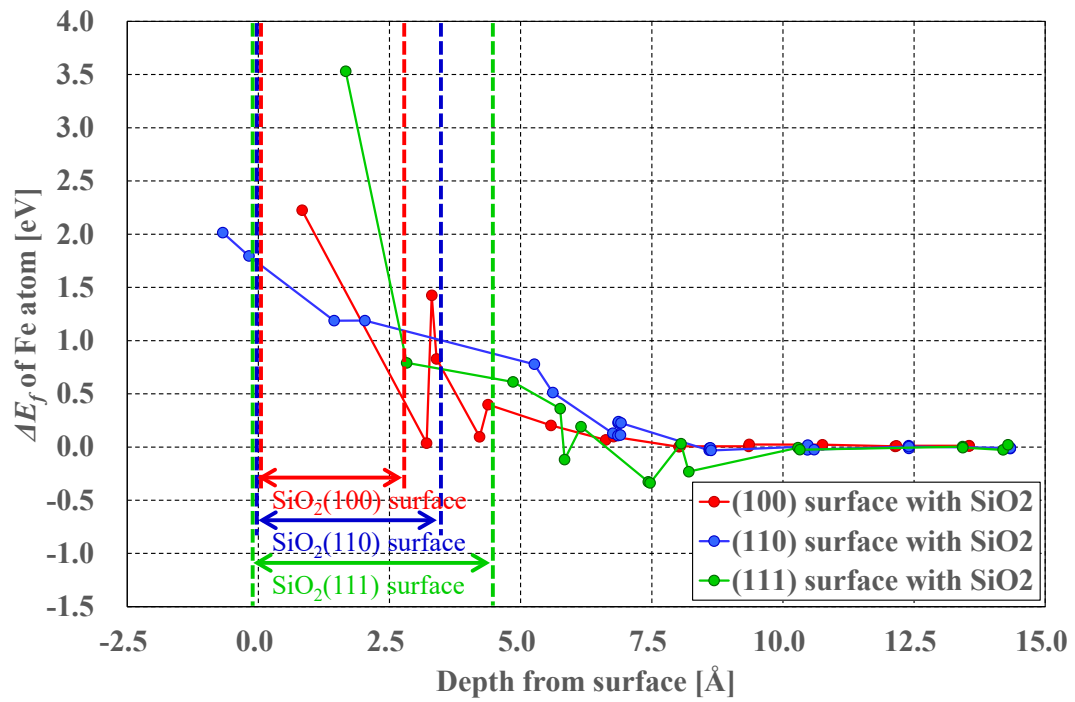
4.3.4 Fe, Ni の形成エネルギーの深さ方向依存性

図 4-10, 11 に, Si バルク中の E_f を基準としたときの, Si 表面近傍における Fe, Ni の E_f の変化 ΔE_f の深さ方向依存性を示す. Fe と Ni 原子の安定性は Si (110)表面 > Si (111)表面 > Si (100)表面の順である. Si (100)表面において, Fe と Ni 原子の最安定位置は深さ約 2.5 Å にある. Si (110)表面において, Fe と Ni 原子の最安定位置は最表面にある. Si (111)表面において, Fe と Ni 原子の最安定位置は深さ約 3 Å にある. また, Fe と Ni 原子は酸化膜中で不安定である. これらの結果は, 4.3.3 項で述べた Cu 原子の安定性と同様である.

図 4-10, 11 に示す Fe, Ni の結果を図 4-7 に示す Cu 原子の結果と比較すると, 各 M 元素の安定性は面方位によらず $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Ni}$ の順番になる. また, Fe と Ni 原子が表面から影響を受ける深さ方向の範囲は, Cu 原子のそれよりもわずかに小さい. これらの結果について現時点で説明ができておらず, 今後の課題としたい.

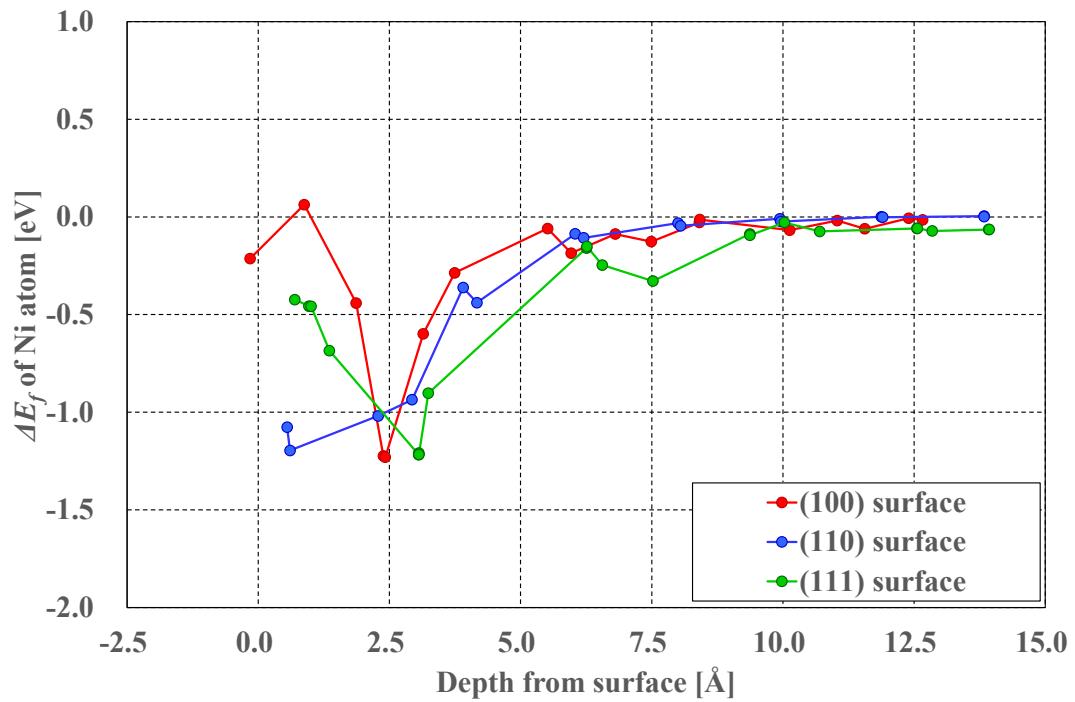


(a)

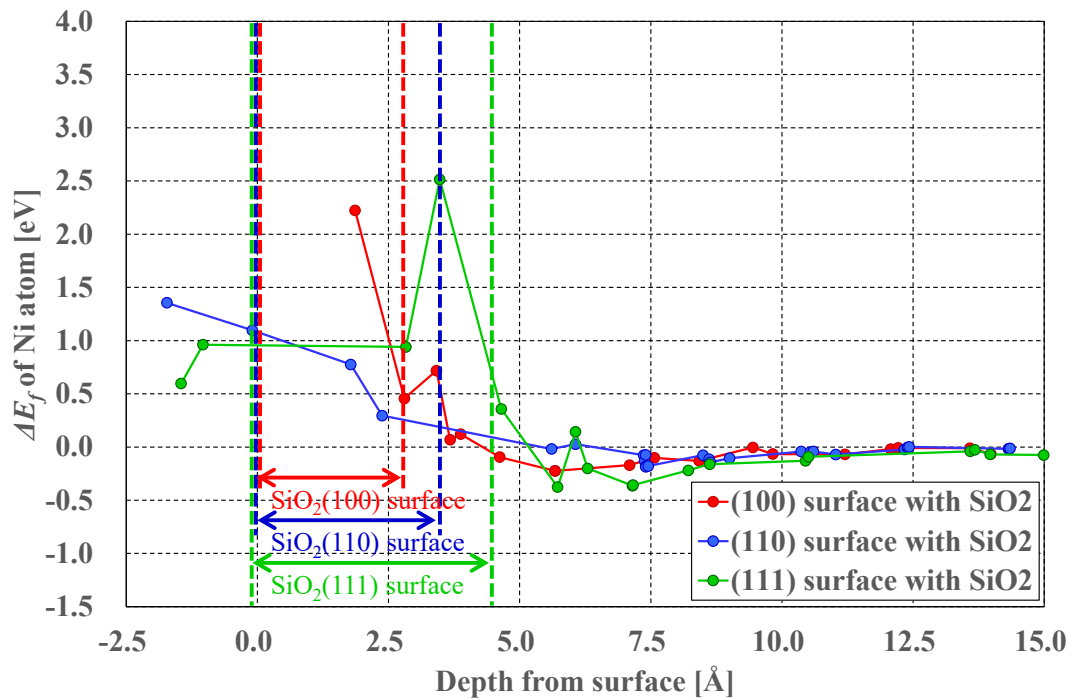


(b)

図 4-10 (a)酸化膜が無い Si 表面近傍, (b)酸化膜を形成した Si 表面近傍における Fe 原子の ΔE_f の深さ方向依存性



(a)



(b)

図 4-11 (a)酸化膜が無い Si 表面近傍, (b)酸化膜を形成した Si 表面近傍における Ni 原子の ΔE_f の深さ方向依存性

4.3.5 CMOS イメージセンサの製造プロセスへの提言

本項では、前項までの研究成果に基づいて、金属汚染に対して非常に敏感な CMOS イメージセンサの製造プロセスに対する提言を行う。第一原理計算法を用いた本計算により、Fe, Ni および Cu 原子は Si (110)表面 > Si (111)表面 > Si (100)表面の順に安定になることがわかった。すなわち、Si (100)表面のみを用いた従来のデバイスと比較して、Si (110)表面や Si (111)表面を含む複雑な構造で形成される近年の CMOS イメージセンサでは、 M 原子のゲッターリングがより困難になる。また、Si (110)表面および Si (111)表面における M 原子の E_f の低下は、Si バルク中における B 原子との E_b [39] よりも大きい。以上の結果から、Si (110)表面や Si (111)表面が CMOS イメージセンサの構造に含まれている場合、B よりも効果的なゲッターリングサイトを形成すべきと提言する。

表面の面方位によらず、 M 原子は酸化膜中では不安定であることもわかった。すなわち、 M 原子は表面が酸化された Si ウェーハ内部へ取り込まれないと考えられる。このことから、Si (110)表面や Si (111)表面の酸化膜を除去するために使用する薬液などの金属汚染を厳重に管理すること、および、Si ウェーハの表面が露出された時には即座に酸化を行うことを提言する。

4.4 結言

近年の高性能デバイスでは、Si (110)表面や Si (111)表面を含む複雑な表面構造が Shallow Trench Isolation (STI)などによって形成される。CMOS イメージセンサにおいても、その特性を向上させるために Si (111)面を最表面とする複雑な構造が発表されている。これらの技術動向を考慮し、Si (110)表面および Si (111)表面近傍における M 原子の安定性を評価することは、学術的にも産業的にも価値があると考えた。そこで、本計算では Si 表面近傍における Fe, Cu, Ni 原子の安定性の面方位依存性を明らかにすることを目的とした。

第一原理計算法を用いて、代表的な面方位の Si 表面と M 原子の相互作用について解

析を行った。得られた主要な結果は以下のとおりである。

- (1) Fe, Cu, Ni 原子は Si (110)表面 > Si (111)表面 > Si (100)表面の順に安定となる。
- (2) 面方位によらず Si 表面近傍では Cu > Fe > Ni の順に安定となる。
- (3) Fe, Cu, Ni 原子は, Si 表面に形成された酸化膜中では不安定となる。

これらの結果に基づき, 金属汚染に対して非常に敏感である CMOS イメージセンサの製造プロセスについて, 以下の3つの提言(i), (ii), (iii)を行った。

- (i) Si (110)表面や Si (111)表面が CMOS イメージセンサの構造に含まれている場合, B よりも効果的なゲッタリングサイトを形成すべきである。
- (ii) Si (110)表面や Si (111)表面の酸化膜を除去するために使用する薬液などについて, 金属汚染を厳重に管理すべきである。
- (iii) Si ウェーハの表面が露出された時には, 即座に酸化を行うべきである。

第5章 酸素析出物の構造とそのゲッターリング特性に関する研究

5.1 緒言

CZ-Si 結晶中の酸素析出物(Oxide precipitate: OP)は、金属不純物に対して効果的なゲッターリングサイトとなることが知られている。そのため、酸素析出物に関する多くの研究が行われてきた。特に Cu, Ni に関しては、強制汚染実験を用いた多くの研究が行われており、析出物のゲッターリング能力が評価されてきた。また、析出物の密度、サイズとゲッターリング能力の関係性から、ゲッターリング能力が析出物の総表面積に依存することが確認されている[53,54]。

ところで、近年、酸素析出物の界面構造に関係する研究として、SiO₂膜と Si (001)基板の界面近傍における組成に注目した研究も行われている。Electron Energy Loss Spectrometry(EELS)を用いた研究では、SiO₂膜/Si (001)基板界面に組成が SiO_x (x<2)の遷移層が存在することが示されている[55]。さらに、この遷移層に Cu 原子がゲッターリングされることも確認されている[56]。板状析出物の界面にも同様の遷移層が存在するため、Kissinger らは析出物界面の遷移層に Cu がゲッターリングされていると結論した[57]。しかしながら、析出物界面におけるゲッターリングメカニズムに関して、原子レベルでの理解は不十分である。

このような研究背景から、本研究では第一原理計算法を用いて(1)~(3)に関する計算を行った。

- (1) 析出物界面近傍における O 原子の安定性
- (2) 析出物界面近傍における原子空孔の安定性
- (3) 析出物界面と金属原子の相互作用

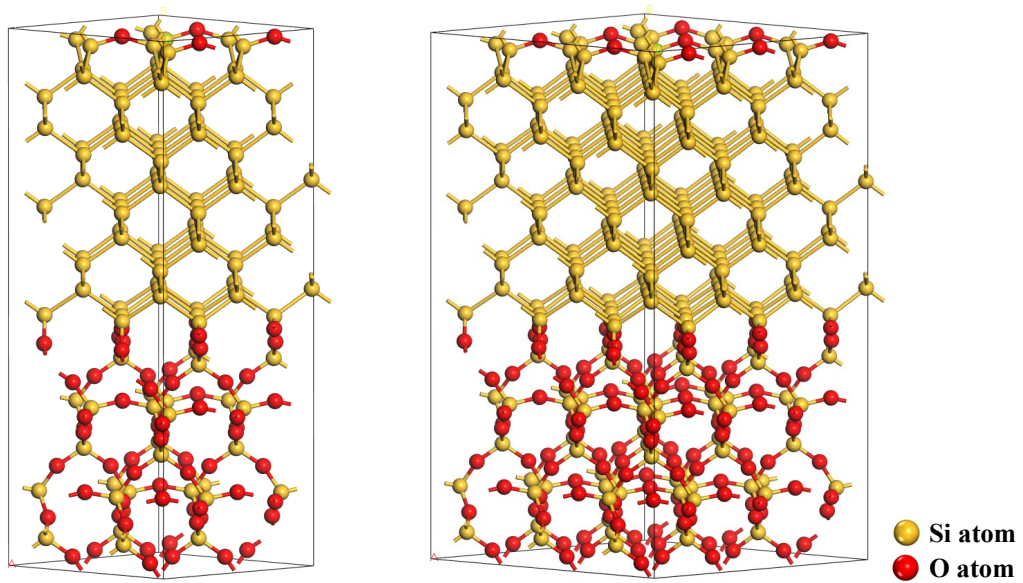
本計算の目的は(i), (ii)の2つである。

- (i) 析出物界面の構造を明確にする。
- (ii) 析出物のゲッターリング能力を明確にする。

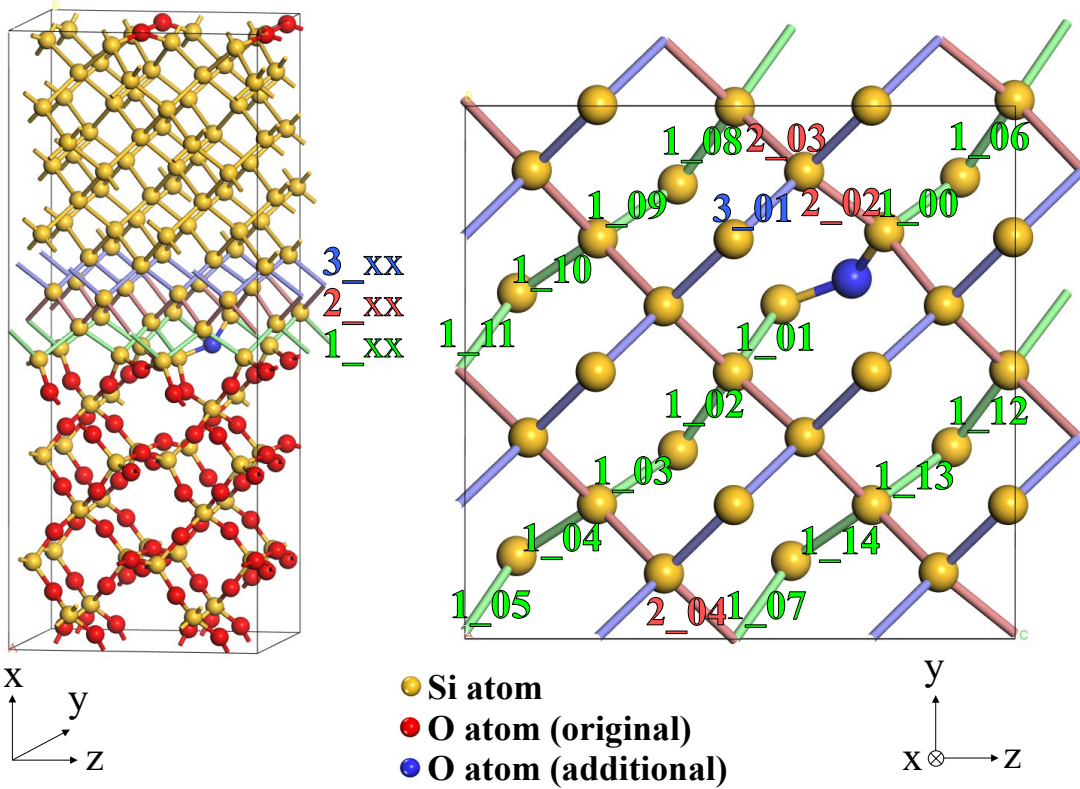
5.2 計算方法と計算セル

山崎らは、Si (100)表面と SiO₂(cristobalite, α -quartz, tridymite)層の界面の安定性について第一原理分子動力学法を用いて調査し、SiO₂層が厚いときには α -quartz と Si の界面が最安定であると結論した[89]. 神山らは、この計算結果を考慮して、 α -quartz と Si を接合した計算セルを使用した研究を行った[90]. しかしながら、酸素析出物の界面構造は複雑であり、計算精度の観点ではセルの界面面積が小さすぎる問題点があった[91]. そこで、信頼できる物理的描像を得るために、本計算では図 5-1(a)に示す Si 116 原子と O 72 原子からなるセルと、Si 261 原子と O 162 原子からなるセルを使用した. ここで、それぞれの計算セルを 1×2×2 セルおよび 1×3×3 セルと呼ぶ. 1×2×2 セルは先行研究[72]で使用されたものと同じである. これらの計算セルは、通常析出に伴う歪みを無視するために、x 方向に格子緩和して計算に用いた. 析出に伴う歪みの影響は後に検討する. また、比較のため、慣用単位胞を 2×2×2 倍した Si 64 原子立方体セルを用いて、Si バルク中での O 原子の安定性を評価した.

k 点のサンプリングは、Si 64 原子立方体セルについては、Monkhorst-Pack グリッド[74]の 2×2×2 で実行した. 1×2×2 セルは、x 方向に対して Si 64 原子立方体セルの 2 倍の長さを持ち、y, z 方向に対して Si 64 原子立方体セルと同じ長さを持つため、k 点のサンプリングは、1×2×2 で実行した. 1×3×3 セルは、x 方向に対して Si 64 原子立方体セルの 2 倍の長さを持ち、y, z 方向に対して Si 64 原子立方体セルの 1.5 倍の長さを持つ. しかしながら、Si 216 原子立方体セルの計算を、1×1×1 の k 点サンプリングで実行すると、十分に収束しないという事前検討の結果 (図 2-2(a)) から、1×3×3 セルについても、k 点のサンプリングは、1×2×2 で実行した. 平面波のカットオフエネルギーは 380 eV に設定した.



(a)



(b)

図 5-1 (a) $1 \times 2 \times 2$ セル(左)と $1 \times 3 \times 3$ セル(右)の構造, (b) 1 個目の O 原子を追加した $1 \times 2 \times 2$ セル(左)と 2 個目以降の O 原子の候補となる BC-site (右). 1_{xx} , 2_{xx} , 3_{xx} はそれぞれ析出物界面から 1 層目, 2 層目, 3 層目であることを示す.

5.2.1 O原子と Si/SiO₂界面との結合エネルギー算出

酸素析出物界面における O 原子の最安定位置は、先行研究[72]により明らかにされている。ここで O 原子密度は Si 原子密度より 4~5 桁低いため、O 原子は 1 個ずつ析出物界面に到達すると仮定した。1 個目の O 原子（図 5-1(b)の青球）周辺における 2 個目とそれ以降の O 原子の最安定位置を探索するため、O 原子を図 5-1(b)に示す Si-Si 結合中心の Bond Center(BC)-site に 1 個ずつ配置した。O 原子と析出物界面との結合エネルギー(E_b)は式(5.1a)と式(5.1b)で計算できる。

$$E_b = [E_{tot}(Si_{116}O_{72}O_{n-1}) + E_{tot}(Si_{64}O)] - [E_{tot}(Si_{116}O_{72}O_n) + E_{tot}(Si_{64})], \quad (5.1a)$$

$$E_b = [E_{tot}(Si_{261}O_{162}O_{n-1}) + E_{tot}(Si_{64}O)] - [E_{tot}(Si_{261}O_{162}O_n) + E_{tot}(Si_{64})]. \quad (5.1b)$$

ここで、たとえば、 $E_{tot}(Si_{116}O_{72}O_n)$ は n 個目の O 原子を追加した時の $1 \times 2 \times 2$ セルの全エネルギーを示す。

5.2.2 Si/SiO₂界面近傍における原子空孔の形成エネルギー算出

5.3 節において詳しく述べるが、酸素析出物界面に O 原子を 4 個追加した時、特定の Si 原子が著しく変位した。この Si 原子は容易に格子間 Si 原子 (I)として放出され、原子空孔 (V)が形成されると考えられる。そこで、この Si 原子の格子点における V の安定性を評価するため、 $1 \times 2 \times 2$ セルを用いて V の形成エネルギー(E_f)を算出した。Si ウェーハの表面酸化の場合、放出された Si 原子の大部分が SiO₂層に取り込まれ、供給された O 原子と反応して SiO₂を形成する[92]。Si バルク中の析出物の場合、 I は析出物成長に伴う歪みを緩和するため Si バルク中に放出される。Si 結晶中での I の拡散速度は大きいことが知られているため[93]、ここでは、 I はウェーハ表面まで拡散すると仮定して E_f を算出した。O 原子を追加する各段階での V の E_f は式(5.2)で計算できる。

$$E_f = E_{tot}(Si_{115}O_{72}O_nV) - \left[E_{tot}(Si_{116}O_{72}O_n) - \frac{1}{64} E_{tot}(Si_{64}) \right]. \quad (5.2)$$

ここで、 $E_{tot}(Si_{115}O_{72}O_nV)$ は n 個目の O 原子を追加した計算セルから、特定の Si 原子を取り除いた時の全エネルギーを示す。

5.2.3 Cu および Ni 原子と Si/SiO₂界面との結合エネルギー算出

酸素析出物界面のゲッターリング能力を評価するため、 $1 \times 2 \times 2$ セルを用いて金属(M)原子と析出物界面との E_b を算出した。計算セルは電気的中性として扱ったが、セル内の Si, O 原子と M 原子による電子の直接的なやり取りは自動的に考慮される。本研究においては、析出物によるゲッターリングが実証されている Cu と Ni[43,53,54,56]を扱った。 M 原子と析出物界面との E_b は式(5.3a)と式(5.3b)で計算できる。

$$E_b = [E_{tot}(Si_{116}O_{72}O_n) + E_{tot}(Si_{64}M)] - [E_{tot}(Si_{116}O_{72}O_nM) + E_{tot}(Si_{64})], \quad (5.3a)$$

$$E_b = [E_{tot}(Si_{115}O_{72}O_nV) + E_{tot}(Si_{64}M)] - [E_{tot}(Si_{115}O_{72}O_nVM) + E_{tot}(Si_{64})]. \quad (5.3b)$$

ここで、たとえば、 $E_{tot}(Si_{115}O_{72}O_nVM)$ は n 個目の O 原子が追加され、特定の Si 原子を取り除いたセルに M 原子が 1 個含まれるときの全エネルギーを示す。

5.3 第一原理計算法による解析

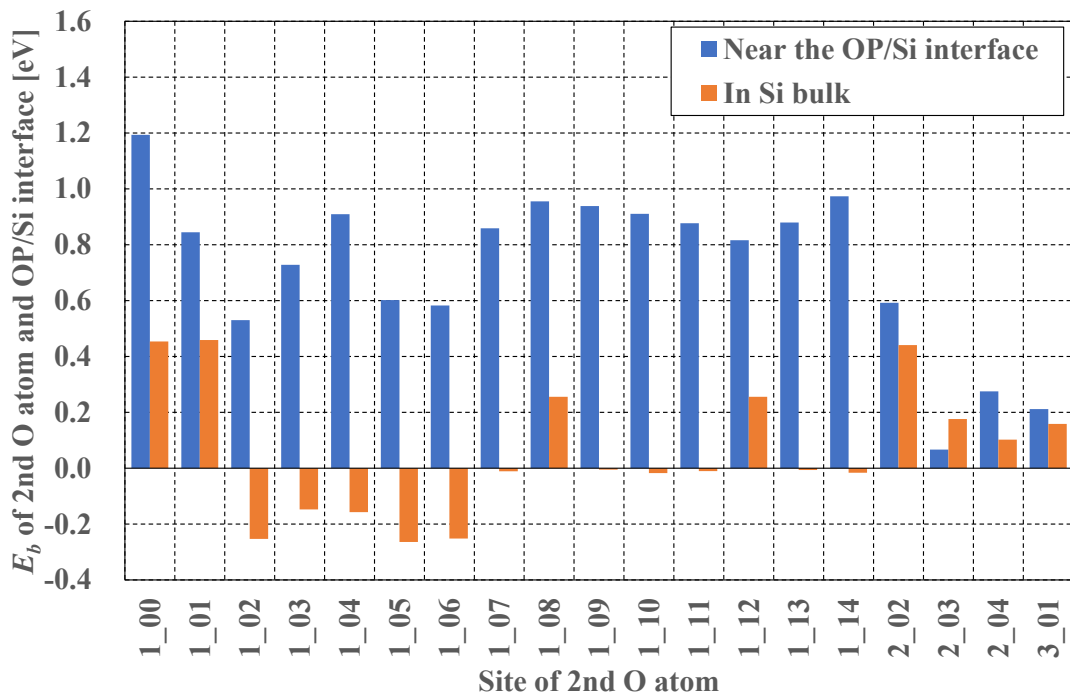
5.3.1 Si/SiO₂界面における O 原子の安定性

5.3.1.1 2 個目および 3 個目の O 原子の安定性

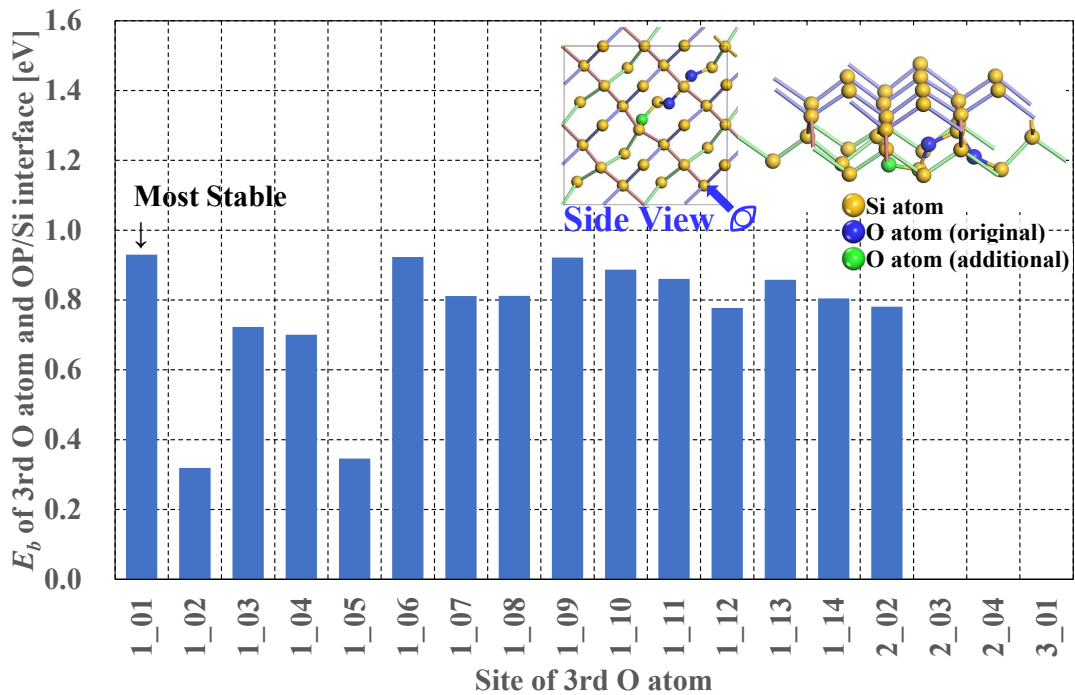
図 5-2(a)に、2 個目の O 原子と酸素析出物界面との E_b を示す。横軸は図 5-1(b)で示した 1 個目の O 原子の周辺の BC-site の番号を示している。Si バルク中の O 原子の E_b は、Si 64 原子立方体セルを用いて算出した。2 個目の O 原子の最安定位置は、1 個目の O 原子に隣接した 1_00 である。析出物界面における 2 個目の O 原子の E_b は、Si バルク中における E_b より著しく大きい。これは 2 個目の O 原子と析出物中の O 原子がダイマー (2 量体) を形成するためと考えられる[72]。析出物近傍であっても、2_03, 2_04, 3_01 における E_b は著しく低い。この理由は、これらの位置が 1 個目の O 原子および析出物内の O 原子のいずれにも隣接していないためと考えられる。

次に、図 5-2(b)に、3 個目の O 原子と析出物界面との E_b を示す。3 個目の O 原子の最安定位置は 2 個目の O 原子に隣接した 1_01 である。その最安定配置を図 5-2(b)の右上に示す。ここで、1_01 と 1_06 における E_b はほぼ同等の値であるが、これはどちらのサイトもすでに存在する 2 個の O 原子に隣接する BC-site であることに起因する。その差は 0.007eV 程度ではあるが、わずかに高い E_b を持つ 1_01 を 3 個目の O 原子の最安定配置として、次目にて 4 個目の O 原子の安定性の評価を行った。

以上の結果から、析出物界面における O 原子の安定性には、Si バルク中と同様に、O 原子同士の化学的な反応が影響を与えていることがわかる。



(a)



(b)

図 5-2 (a) Si バルク中と比較した 2 個目の O 原子と析出物界面との E_b , (b) 3 個目の O 原子と析出物界面との E_b

5.3.1.2 4 個目の O 原子の安定性

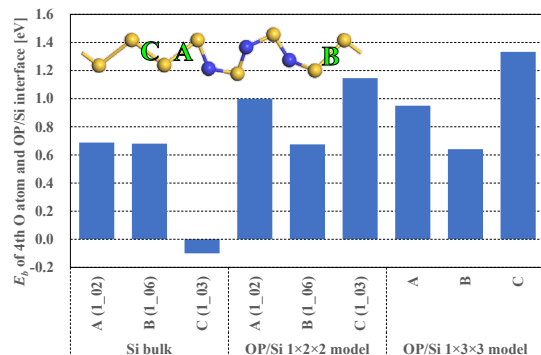
4 個目の O 原子と酸素析出物界面との E_b を図 5-3(a) に示す。ここで 3 個の青球で示す O 原子は、5.3.1.1 目で確認された 3 個目の O 原子を追加した時の最安定配置を取っている。4 個目の O 原子を位置 A, B, C に配置して E_b を計算した。Si バルク中において、4 個目の O 原子はすでに存在する 3 個の O 原子に隣接した位置 A, B で最安定となる [94]。一方、析出物界面における 4 個目の O 原子は、他の O 原子に占有されない位置 A を残し、かつ、位置 C が最安定となる。なお、セルサイズの妥当性を確認するために行った $1 \times 3 \times 3$ セルを用いた同様の計算においても、図 5-3(a) に示すように同じ傾向が確認された。このことから、 $1 \times 2 \times 2$ セルは析出物の界面構造を扱う上で十分なサイズであると判断できた。そこで、以後はこの計算セルを用いることにした。

次に、図 5-3(a) の結果を計算セルのストレスに基づいて議論する。図 5-3(b) に O 原子を追加した各段階におけるストレス（開いたプロット）と 4 個目の O 原子を追加したことによるストレスの変化（塗りつぶしたプロット）を示す。横軸は追加した O 原子の数を示しており、位置 4 (A), 4 (B), 4 (C) は図 5-3(a) 中の位置 A, B, C とそれぞれ対応している。ストレスと圧力は O 原子の追加によって増加する。しかしながら、析出物界面においては、位置 A において O 原子に占有されない BC-site を形成することで界面と垂直な方向 (x 方向) のストレスは増加し、界面と水平な方向 (y, z 方向) のストレスは減少する。これらのストレス変化によってセル全体の圧力が減少し、エネルギー的に安定になったと考えられる。この解析によって、O 原子同士の化学的な反応だけではなく、すでに存在している O 原子によるストレスも O 原子の安定性に影響を与えていることがわかった。すなわち、O 原子はストレスが蓄積される位置で不安定となり、ストレスを開放できる位置で安定となる。図 5-3(c) に 4 個目の O 原子を追加した時の安定配置を示す。緑球は追加した O 原子を示し、紫球は O 原子を追加する前の Si 原子を示している。また、白球はダングリングボンドを認識するために、ダングリングボンドを終端した H 原子を示す。Si 原子は O 原子を追加することで、矢印の方向に大きく変位し

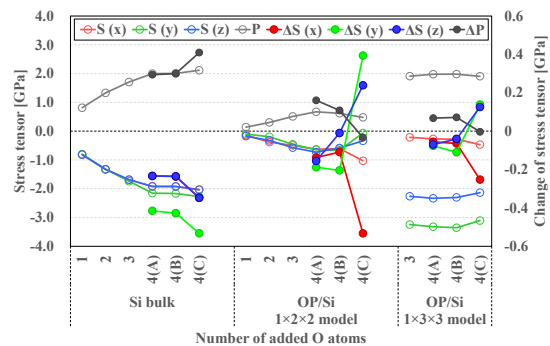
ていることがわかる。ストレスはこのように開放されている。

Si バルク中においては、凝集した O 原子は連続して配列し Thermal Donor (TD)を形成することがよく知られている[95]。しかしながら、析出物界面においては、連続した O 原子の間に他の O 原子によって占有されない BC-site を形成した方が安定となる。このことから、Si バルク中の先行研究[72]とは対照的に、析出物界面において長い TD は形成されないと考えられる。

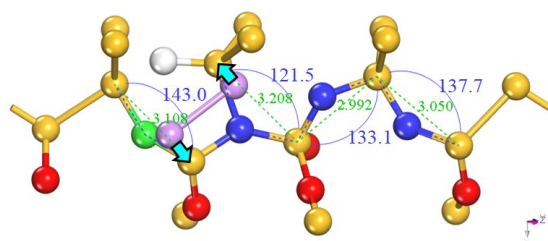
これまで述べたように、O 原子の安定性にストレスが影響するが、それ以外の要因として Si-Si 結合長が O 原子の安定性に与える影響についても考察した。ここでは、 $1\times 2\times 2$ セルにおける他の BC-site に存在する O 原子の安定性について、Si-Si 結合長に基づいて議論する。図 5-3(d)に、4 個目の O 原子と析出物界面との E_b と、O 原子を追加する前の各 Si-Si 結合長の関係を示す。位置 A と B はすでに存在する O 原子に隣接する位置であり、位置 C は析出物界面における最安定の位置である。そのため、位置 A、位置 B、位置 C (緑色のプロット) では、Si-Si 結合長が短いにも関わらず E_b は高くなる。この 3 つの位置 A、B、C を除くと O 原子の安定性は Si-Si 結合長に依存しており、Si-Si 結合長が長いほど O 原子は安定となる。



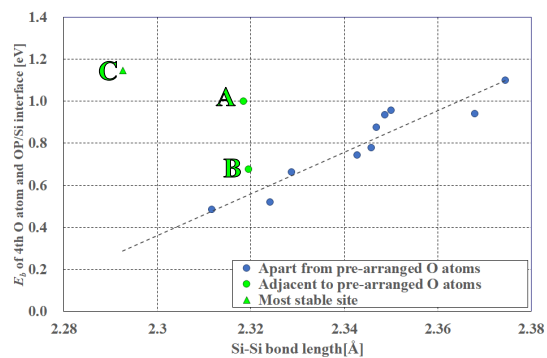
(a)



(b)



(c)



(d)

図 5-3 (a) 4 個目の O 原子と析出物界面との E_b , (b) 計算セルの圧力(P)と各方向のストレス(S), (c) 4 個目の O 原子を追加した時の安定配置, (d) O 原子追加前の Si-Si 結合長と, 4 個目の O 原子と析出物界面との E_b の関係

5.3.1.3 5 個目の O 原子の安定性

図 5-4 に、5 個目の O 原子と析出物界面との E_b を示す。5 個目の O 原子の最安定位置は 4 個目の O 原子に隣接した 1_04 である。その最安定配置を図 5-4 の右上に示す。

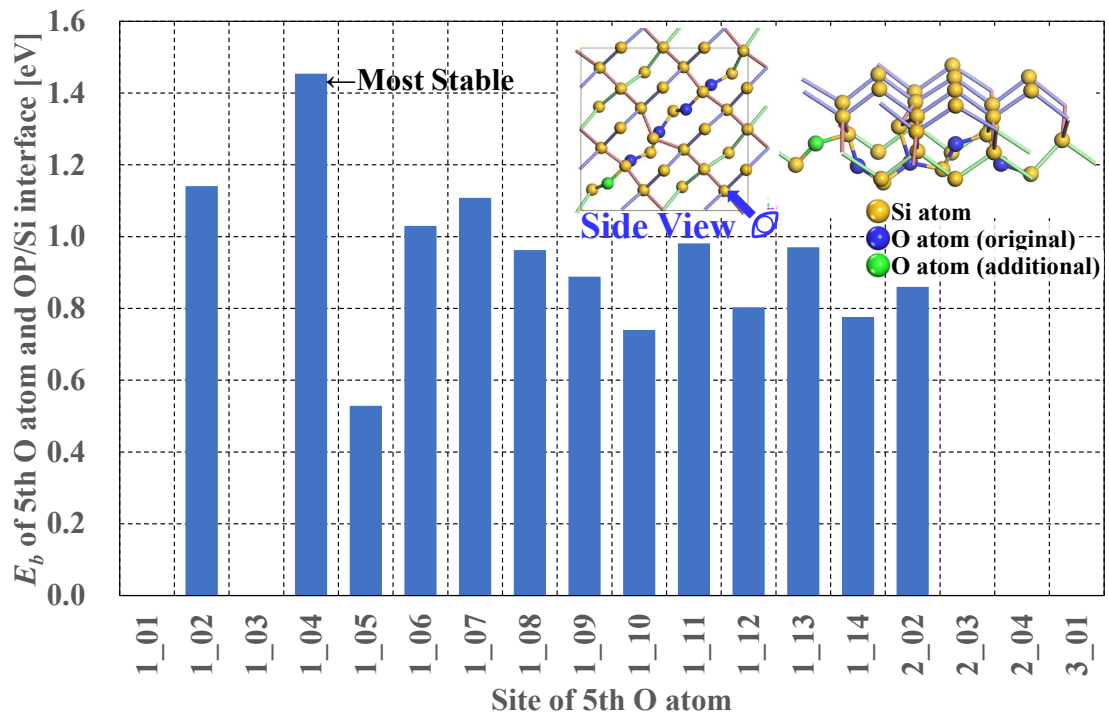
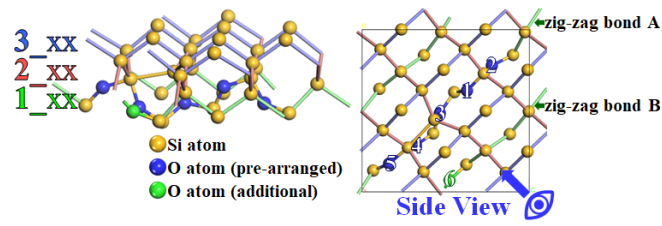


図 5-4 5 個目の O 原子と析出物界面との E_b

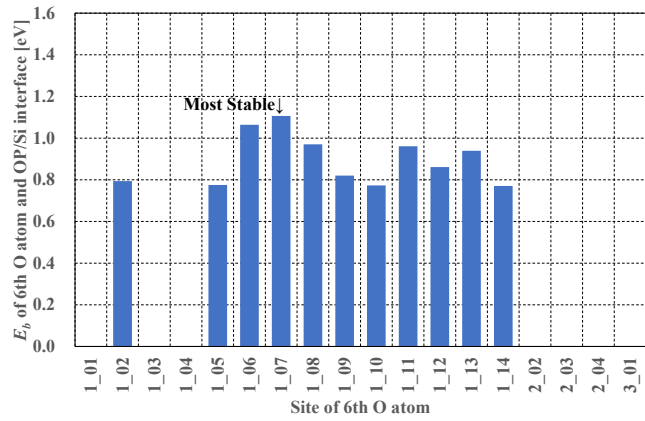
5.3.1.4 6 個目の O 原子の安定性

6 個目の O 原子を追加した時の最安定な位置を図 5-5(a)に示す。図中の白で示す数字は、O 原子を追加した順番を示す。図 5-5(b)に 6 個目の O 原子と酸素析出物界面との E_b を示す。横軸は図 5-1(b)で示す BC-site の番号を示している。図 5-5(a)に示すように、最安定位置はすでに存在する 5 個の O 原子が含まれる zig-zag ボンド上ではなく、異なる zig-zag ボンド上にある。

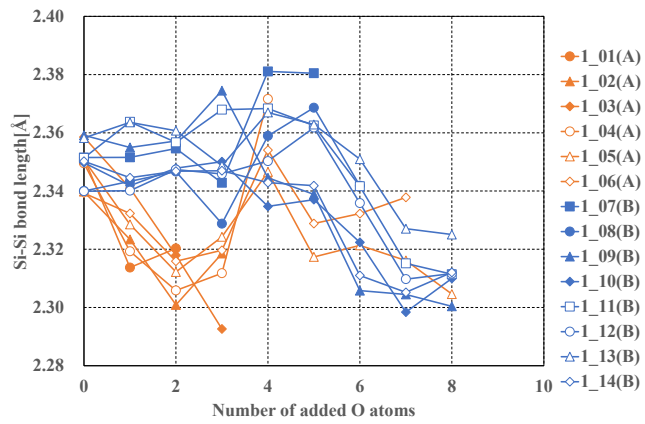
図 5-5(a)と図 5-5(b)で得られた結果について、Si-Si 結合長に基づいて議論する。図 5-5(c)に O 原子を追加する各段階における Si-Si 結合長を示す。ここで、1 個目から 5 個目までの O 原子を追加した zig-zag ボンドを'zig-zag ボンド A'と呼び、zig-zag ボンド A に隣接した zig-zag ボンドを'zig-zag ボンド B'と呼ぶ。3 個目の O 原子を追加するまで zig-zag ボンド A 中の Si-Si 結合長（オレンジ色のプロット）は短くなっていくが、zig-zag ボンド B 中の Si-Si 結合長（青色のプロット）は変化しない。すでに述べたように、4 個目の O 原子を追加した時、析出物界面に水平な方向のストレスが緩和されるため、zig-zag ボンド A 中の Si-Si 結合長は伸びる。しかしながら、5 個目の O 原子を追加することによって、zig-zag ボンド A 中の Si-Si 結合長は再び短くなる。そのため、6 個目の O 原子の最安定位置は 5 個の O 原子を含む zig-zag ボンド A から zig-zag ボンド B に移動したと考えられる。6 個目の O 原子を追加した後は、zig-zag ボンド B 中の Si-Si 結合長も zig-zag ボンド A 中の Si-Si 結合長と同様に短くなる。すなわち、O 原子の追加は、同じ zig-zag ボンド中の Si-Si 結合長を短くする。



(a)



(b)



(c)

図 5-5 (a) 6 個目の O 原子を追加した時の最安定配置, (b) 6 個目の O 原子と析出物界面との E_b , (c) O 原子の追加による Si-Si 結合長の変化

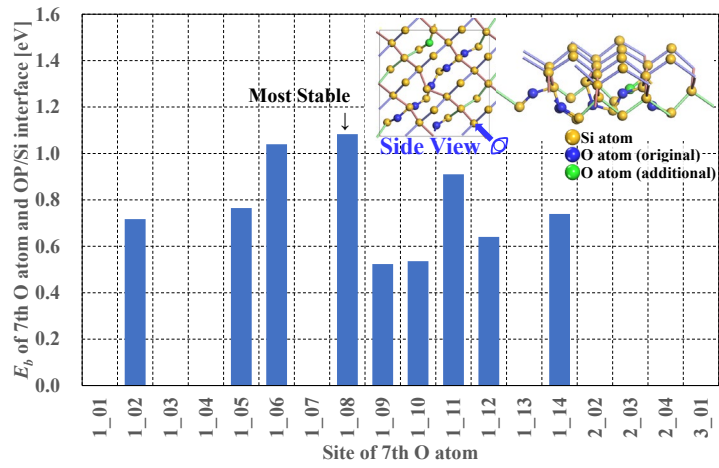
5.3.1.5 7～9 個目の O 原子の安定性

まず，図 5-6(a)に，7 個目の O 原子と析出物界面との E_b を示す．7 個目の O 原子の最安定位置は 6 個目に追加した O 原子に隣接した 1_08 である．その最安定配置を図 5-6(a)の右上に示す．

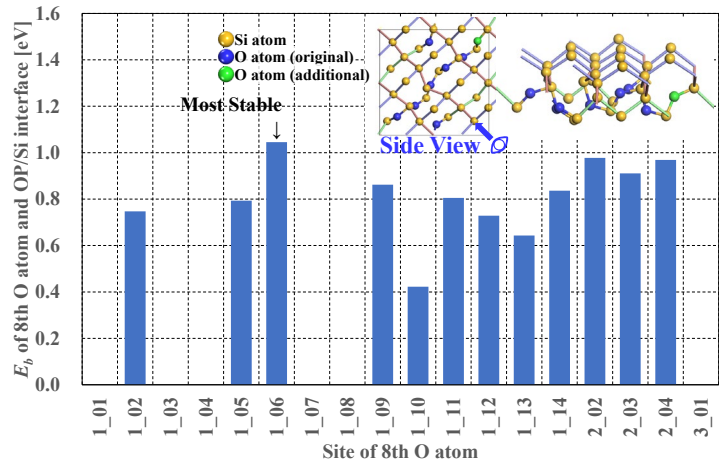
次に，図 5-6(b)に，8 個目の O 原子と析出物界面との E_b を示す．8 個目の O 原子の最安定位置は 2 個目に追加した O 原子に隣接した 1_06 である．その最安定配置を図 5-6(b)の右上に示す．

最後に，図 5-6(c)に，9 個目の O 原子と析出物界面との E_b を示す．9 個目の O 原子の最安定位置は 5 個目と 8 個目に追加した O 原子に隣接した 1_05 である．その最安定配置を図 5-6(c)の右上に示す．

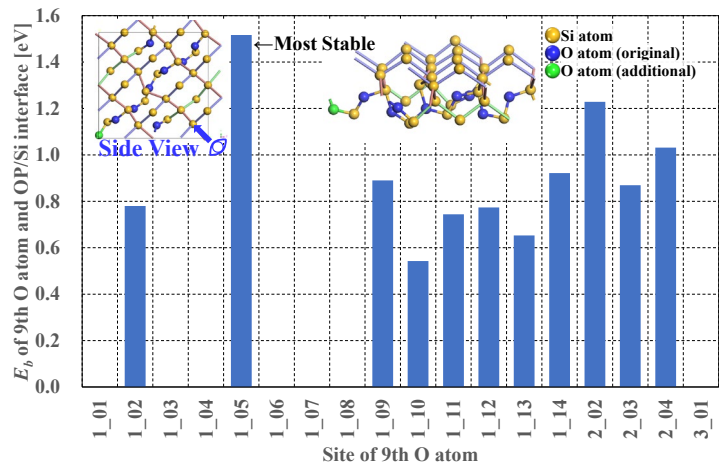
このように 7～9 個目の O 原子は，すでに追加した O 原子に隣接する BC-site で，かつ，析出物界面から 1 層目で，最安定となることがわかる．



(a)



(b)



(c)

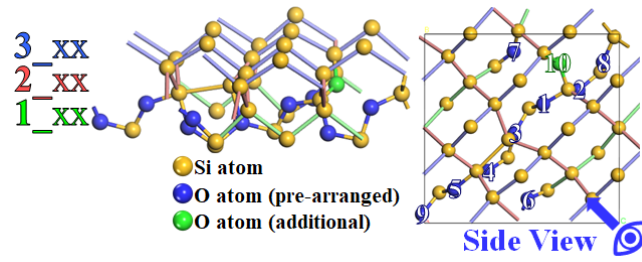
図 5-6 (a) 7 個目, (b) 8 個目, (c) 9 個目の O 原子と析出物界面との E_b

5.3.1.6 10 個目以降の O 原子の安定性

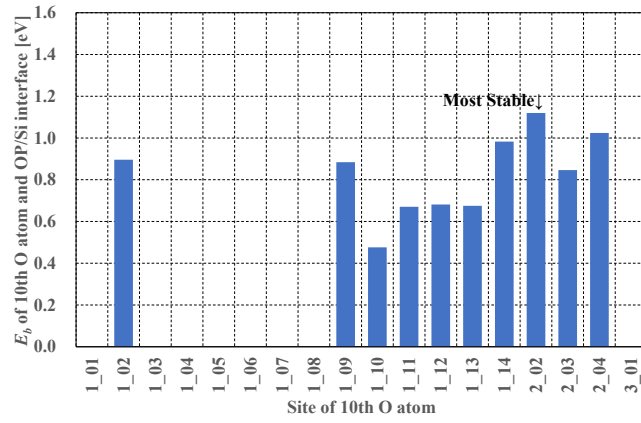
10 個目の O 原子を追加した時の最安定配置を図 5-7(a)に示す. 図 5-7(a)中の白で示す数字は O 原子を追加した順番を示す. 図 5-7(b)に 10 個目の O 原子と酸素析出物界面との E_b を示す. 横軸は図 5-1(b)で示す BC-site の番号を示している. 析出物界面から 1 層目において, O 原子で占有されていない BC-site サイトがあるにも関わらず, 10 個目の O 原子は 2 層目で最安定となっている.

図 5-7(a)と図 5-7(b)で得られた結果について, 原子配置に基づいて説明する. 図 5-7(c)に 9 個の O 原子を追加した時の最安定配置を示す. 赤で示す Si-Si ボンドに隣接した, 析出物界面から 1 層目である図 5-7(c)中の 1, 2, 4, 5, 6, 7 は, 全て O 原子で占有されている. そのため, 析出物界面から 2 層目の赤で示す Si-Si ボンドは 1 層目と同等とみなすことができる. その結果, O 原子は 2 層目で安定になると考えられる. これまでの議論に従うと, 1 層目の Si-Si 結合長が短くなることも, O 原子が 2 層目で安定になった一因と考えられる.

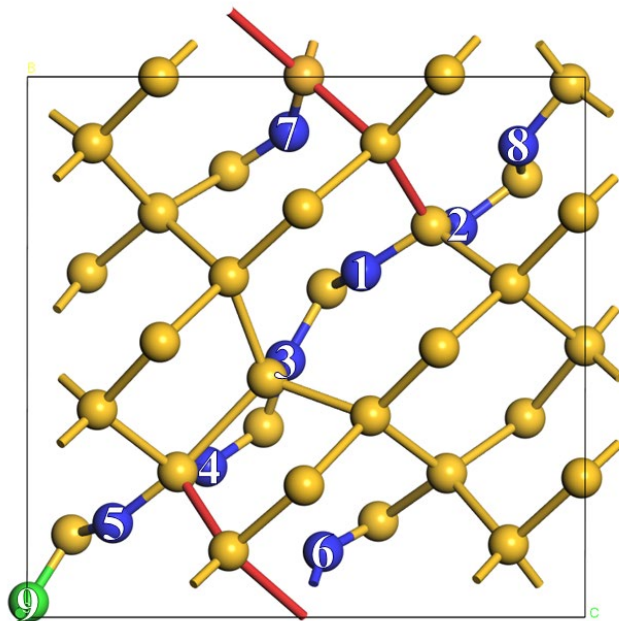
また, 図 5-8 に示すように, 11 個目以降の O 原子は 2 層目および 3 層目で安定になる. これらの結果は, 析出物界面から 1 層目に O 原子で占有されない Si-Si ボンドを残しながら, O 原子は 2 層目で安定になることを示している.



(a)

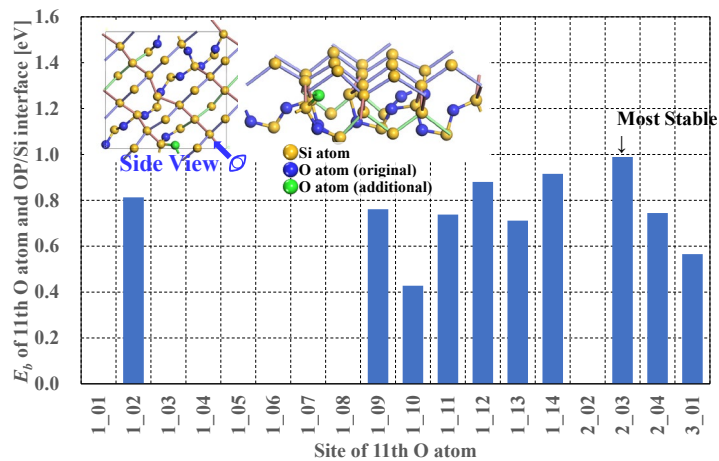


(b)

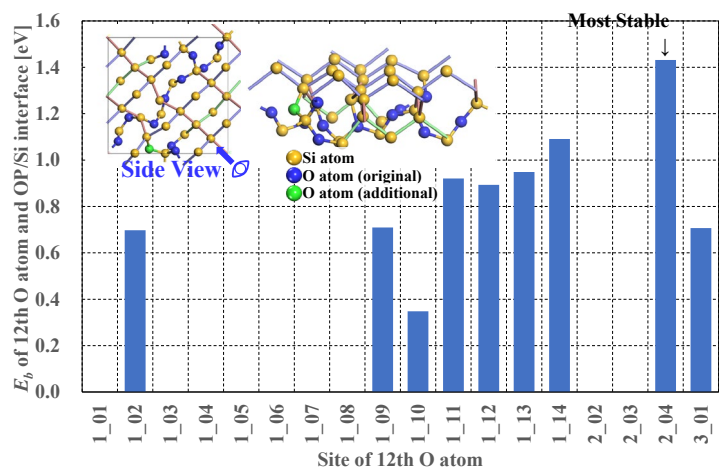


(c)

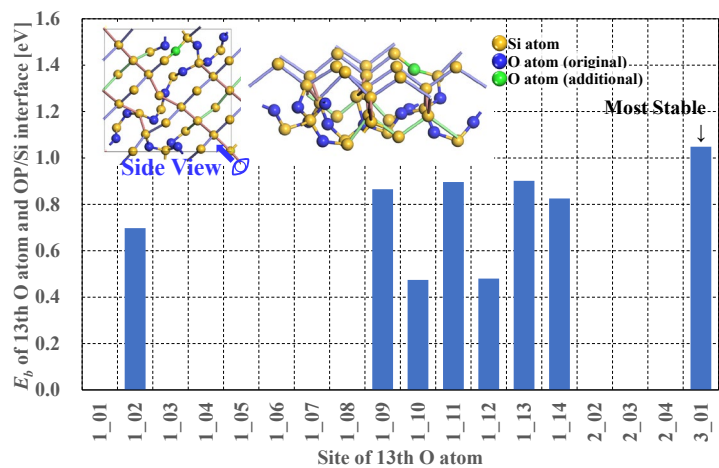
図 5-7 (a) 10 個目の O 原子を追加した時の最安定配置, (b) 10 個目の O 原子と析出物界面との E_b , (c) 9 個目の O 原子を追加した時の最安定配置



(a)



(b)



(c)

図 5-8 (a) 11 個目, (b) 12 個目, (c) 13 個目の O 原子と析出物界面との E_b

5.3.1.7 酸素析出物の界面近傍における O 原子の安定性

Si バルク中において、O 原子はすでに存在している O 原子に隣接する位置が安定であり、ダイマーや TD を形成する。また、本研究によって、O 原子の安定性は Si-Si 結合長の変化に影響を受けることがわかった。この影響によって、酸素析出物界面から 1 層目の Si-Si ボンドのすべてが O 原子で占有される前に、O 原子は 2 層目で安定になることが見いだされた。

ここで、析出物界面における遷移層の形成について、これまで得られた結果に基づいて議論する。Si バルク中の O 原子はデバイスプロセス中の熱処理によって、優先的に析出物界面に凝集する。凝集した O 原子は界面近傍の Si-Si 結合長を短くするため、O 原子は 1 層目よりも 2 層目で安定となる。先行研究[57]によって同定された遷移層(SiO_x ($x < 2$))は、このようなメカニズムで形成された可能性がある。

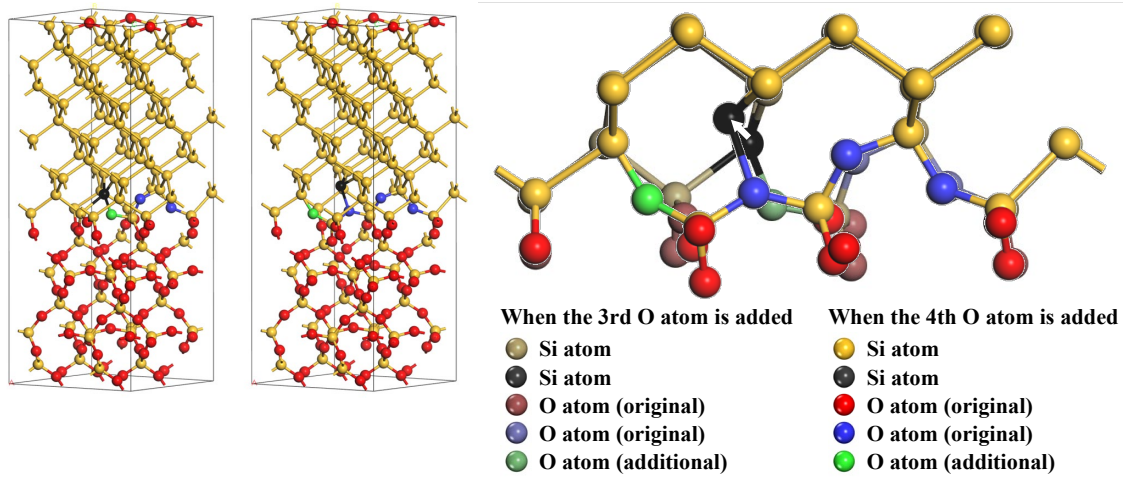
10 個目の O 原子と析出物界面との E_b は、1 層目よりも 2 層目のほうが高くなる。そのため、1 層目のすべての Si-Si ボンドが O 原子で占有される前に、O 原子は 2 層目で安定となる。10 個目の O 原子の 2 層目の E_b は、1 層目の E_b よりも $\Delta E_b = 0.14$ eV 大きい。また、1 層目に対する 2 層目の O 原子の存在比率は $\exp\left(\frac{\Delta E_b}{kT}\right)$ に比例する、すなわち、低温ではこの存在比率は上昇する。そのため、たとえば熱処理の温度を 1100 °C から 1050 °C に低下させることで、1 層目に対する 2 層目の O 原子の平衡濃度比は 1.81 から 1.85 に増加する。すなわち、実験で観測[55]されているように、遷移層は低温では厚くなる。

もう一つの重要な発見は、図 5-3(c)に示すように、4 個目の O 原子を追加した時、ダングリングボンドが形成されることである。このダングリングボンドと M 原子の相互作用について、5.3.3 項で詳しく述べる。

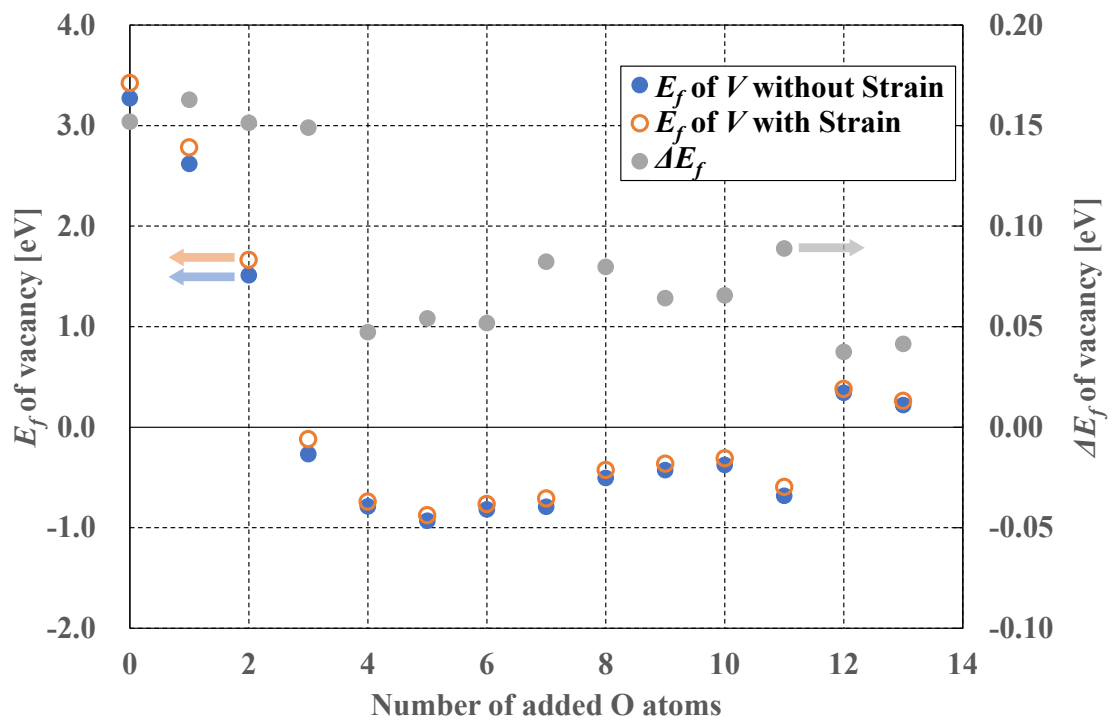
5.3.2 Si/SiO₂界面における V の安定性

これまでの計算で得られた, 3 個目と 4 個目の O 原子を追加した時の原子配置を図 5-9(a)の左図に示す. さらに, この 2 つの構造を重ね合わせたものを図 5-9(a)の右図に示す. 4 個目の O 原子を追加した時, 黒球で示す Si 原子が顕著に変位していることがわかる. この Si 原子が I として放出され, それと同時に V を形成する時の E_f を, 式(5.2)を用いて算出した. 図 5-9(b)に V の E_f (塗りつぶした青色のプロット) と, 追加した O 原子数の関係を示す. O 原子が増加するとともに, V の E_f は減少することがわかる. さらに, 酸素析出物界面における V の E_f は, Si バルク中の E_f (3.4~4.0 eV) [94]よりも顕著に低下している. すなわち, 析出物界面近傍において Si 原子は V を残して I として容易に放出され, この I は Si ウェーハ表面まで短時間で拡散する.

ところで, 析出物界面における歪み量は, 界面に平行な方向に約 0.4%, 界面に垂直な方向に約-0.3%であることが実験により測定されている[96]. 同じ歪み量を計算セルに付加して行った計算により得られた E_f (開いたオレンジ色のプロット) も図 5-9(b)に示す. このように歪みを考慮することで, E_f はわずかに増加することがわかる. これは界面に平行な歪みの緩和が Si 原子の変位を低下させ, その結果, V の E_f を増加させたためと考えられる. つまり, 歪みが発生することで析出物界面からの I 放出は困難になる. しかしながら, その影響は O 原子の増加による影響と比べると小さい. この析出物近傍で形成される V は効果的なゲッターリングサイトになるが, このことについて 5.3.3 項で詳しく述べる.



(a)



(b)

図 5-9 (a)3 個目と 4 個目の O 原子を追加した時の最安定配置(左)と 2 つを重ね合わせた配置(右), (b)O 原子の追加による V の E_f の変化

5.3.3 Si/SiO₂界面における Cu および Ni 原子の安定性

3 個目, 4 個目, 5 個目の O 原子を追加した時の最安定構造を図 5-10(a)に示す. 白球はダングリングボンドを認識するために, 終端に用いた H 原子を示す. 3 個目の O 原子を追加した時にはダングリングボンドは生成されていないが, 4 個目の O 原子を追加するとダングリングボンドが生成されていることがわかる. さらに, 5 個目の O 原子を追加すると, このダングリングボンドは消滅する. 3 個目, 4 個目, 5 個目の O 原子が追加され, 特定の格子点の Si 原子が I として放出されて V を形成した時の最安定構造を図 5-10(b)に示す. これより, V の形成に伴ってダングリングボンドが生成されていることがわかる.

ダングリングボンドの近傍における Cu と Ni 原子の安定性を調査するため, 式(5-3a)と式(5-3b)を用いて, M 原子と析出物界面との E_b を計算した. 比較として, 図 5-10(c)に示すように, 析出物内部の M 原子と SiO₂ との E_b , 追加した O 原子が 0 個, 1 個および 2 個の時の M 原子と析出物界面との E_b も計算した. 得られた E_b を図 5-11 に示す. まず, I の放出がなく, V が形成されていない場合について議論する. Ni と Cu の両者において, SiO₂ 内部における M 原子と SiO₂ との E_b は負となっている. すなわち, Ni と Cu は SiO₂ 中でゲッターリングされないと言える. また, 完全な Si 結晶と SiO₂ を接合した (追加 O 原子がない) 理想的な界面構造, および追加した O 原子が 1~3 個の時の界面構造において, Ni あるいは Cu と析出物界面との E_b は極めて低い結果となっている. すなわち, 理想的もしくはダングリングボンドが形成されていない析出物界面において, Ni と Cu はゲッターリングされない. しかしながら, O 原子を 4 個追加して, ダングリングボンドが形成された場合, Ni 原子と析出物界面との E_b は 1.0 eV を超えている. この E_b は B と Ni との E_b (約 0.39 eV [97]) を大きく上回っている. また, Cu 原子と析出物界面との E_b は低い値である. 最後に, O 原子を 5 個追加し, かつ, I の放出がない場合 (ダングリングボンドが消滅した場合), Ni と Cu とともに析出物界面との E_b は著しく低下する.

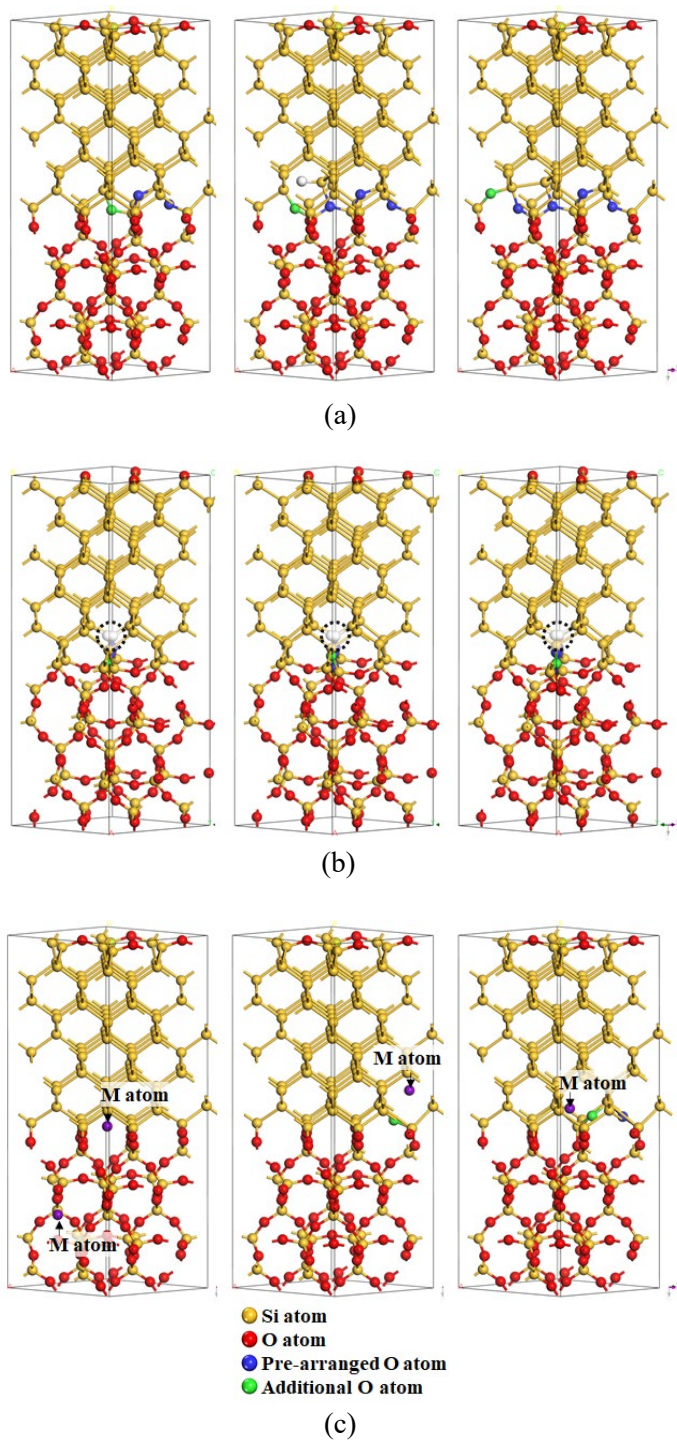


図 5-10 (a)追加した O 原子が 3 個(左), 4 個(中央), 5 個(右)の時の最安定構造, (b)追加した O 原子が 3 個(左), 4 個(中央), 5 個(右)で, *I* を放出した時の最安定構造, (c)追加した O 原子が 0 個(左), 1 個(中央), 2 個(右)の析出物界面における *M* 原子の初期配置

次に、 I が放出され、 V が形成された場合について議論する。 I の放出がない場合とは対照的に、 I が放出される（ V が形成される）と、Cuと析出物界面との E_b は1.0 eVを超えている。この E_b は先行研究[98]での推定値である1.39 eVと比較的近い値であり、BとCuとの E_b （約0.98 eV [97]）よりも高い値である。一方、Ni原子の場合、 E_b は V の形成有無には依存しない。ここで、Fe-Bの E_b (0.68 eV [39])を効果的なゲッターリングの目安とすると、Ni原子は析出物界面にダングリングボンドが形成されるとゲッターリングされると考えられる。一方、Cu原子は I が放出されるとともに、 V が形成されればゲッターリングされると考えられる。

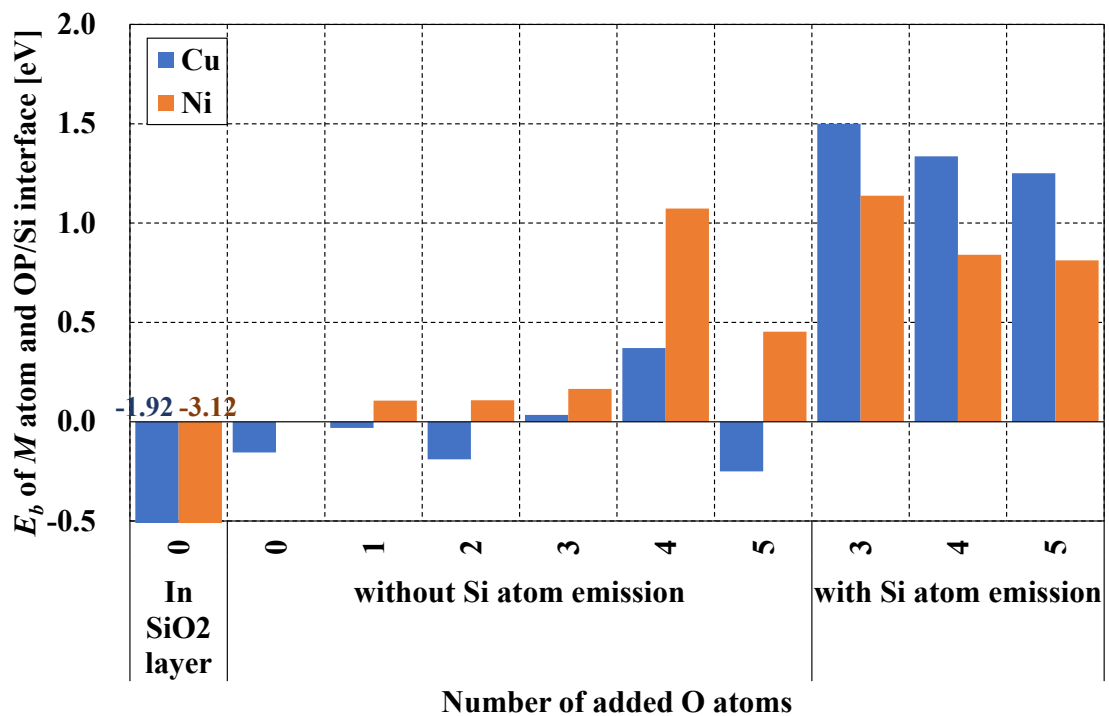
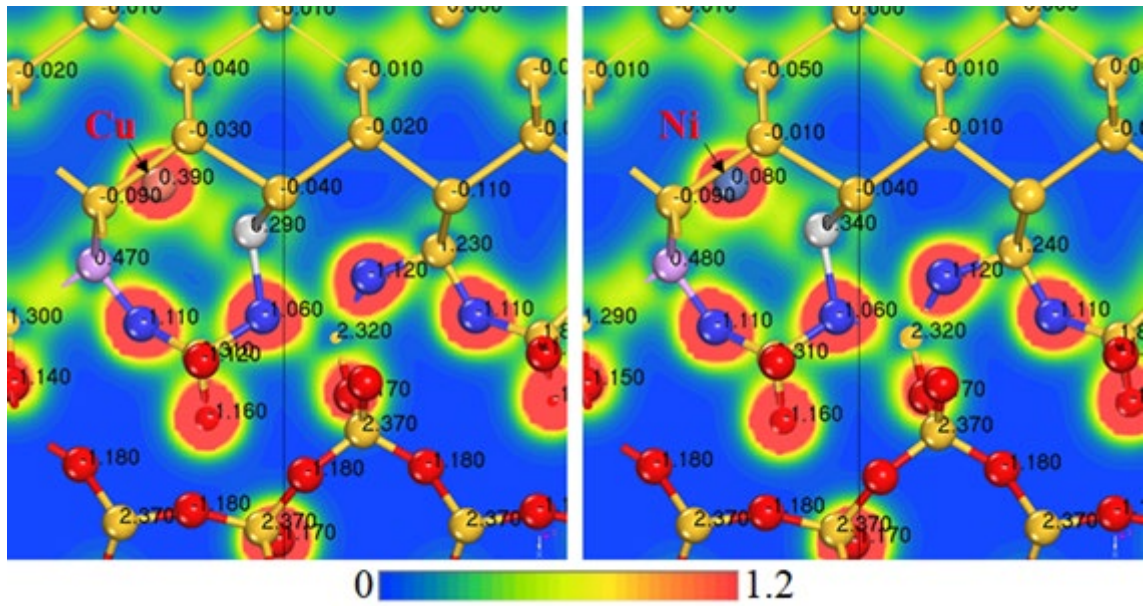


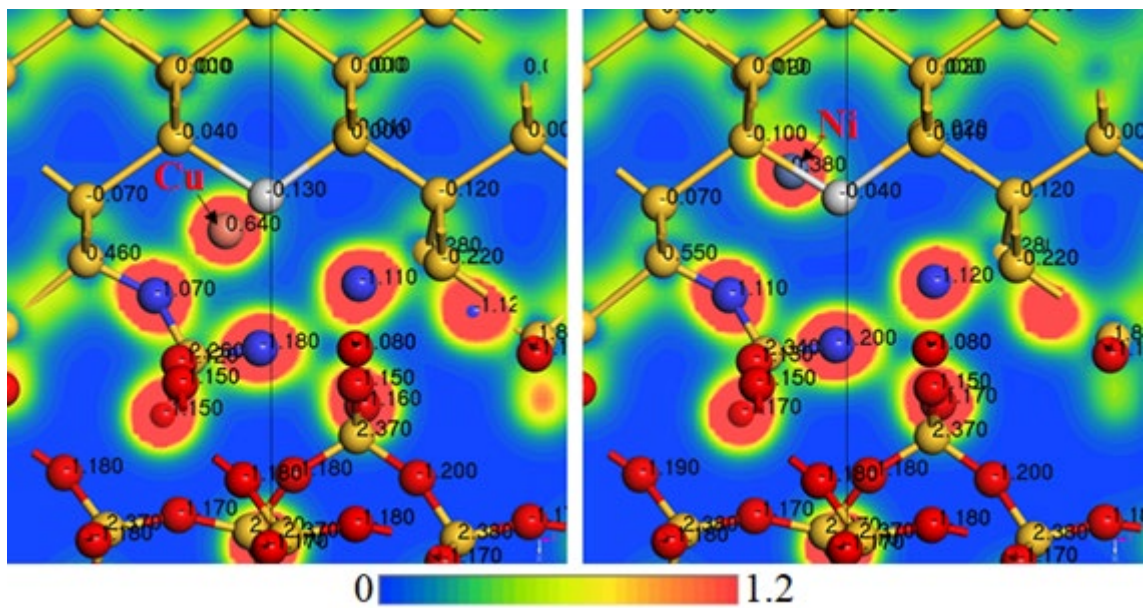
図 5-11 M原子と析出物界面との E_b

Ni と Cu 原子における計算結果の差異について、電子密度分布と Mulliken population analysis [81]によって評価した各原子の帯電状態に基づいて議論する。4 個の O 原子を追加し、かつ、 I の放出が無い時の電子密度分布と各原子の電荷量を図 5-12(a)に示す。ダングリングボンドを構成する Si 原子（灰色球）と Ni 原子（図 5-12(a)の右図）、および Cu 原子（図 5-12(a)の左図）の間の電子密度が高いことがわかる。すなわち、Ni、および Cu と Si 原子間に共有結合が形成されている。しかしながら、Cu 原子とダングリングボンドを構成する Si 原子、および紫色で示した Si 原子はいずれも正に帯電している。そのため、Cu 原子とこれらの 2 つの Si 原子との間の電氣的斥力が低い E_b の値をもたらしたと考えられる。一方で、Ni 原子は Si 結晶中では電氣的に中性で存在するため [54]、Si 原子との E_b が高くなったと考えられる。

4 個の O 原子を追加し、かつ、 V を形成した時の電子密度分布と各原子の電荷量を図 5-12(b)に示す。Cu 原子の場合（図 5-12(b)の左図）、O 原子と Cu 原子の間に共有結合が形成されている。Cu 原子は正に帯電し、O 原子は負に帯電しているため、Cu 原子と O 原子の間には電氣的引力が働く。一方、Ni 原子の場合（図 5-12(b)の右図）、Ni 原子と O 原子の間の電子密度は低い、Ni 原子とダングリングボンドが形成された Si 原子（灰色球）との間に共有結合が形成されている。このことが、Ni 原子と析出物界面との E_b が V の形成有無に依存しない理由と考えられる。



(a)



(b)

図 5-12 (a) 4 個目の O 原子を追加し, Cu (左), Ni(右)が配置された時の電子密度分布と各原子の電荷量, (b)4 個目の O 原子を追加し, かつ, V を形成して Cu (左), Ni(右)が配置された時の電子密度分布と各原子の電荷量

以上の議論から、Cu 原子と Ni 原子は異なるメカニズムで析出物にゲッターリングされていると結論できる。すなわち、Ni 原子はダングリングボンドを構成する Si 原子と強く結合する。これに対して、Cu 原子は析出物の界面近傍の O 原子と強く結合する。この Cu 原子についての結果は、Si バルク中において Cu 原子は O 原子と結合しない計算結果と対照的である[99].

末岡[100]は、Ni のゲッターリング効率と酸素析出の関係を実験的に示した。その結果に基づくと、 10^9 cm^{-3} の密度で 100 nm の一定サイズを持つ酸素析出物は、Ni をゲッターリングすることが可能である。本計算で採用した無歪みの $1 \times 2 \times 2$ セルにおける界面の面積である $1.16 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ あたり 1 個の V が形成すると仮定すると、この酸素析出物の総表面における V の密度は約 $1.35 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ と見積もられる。この V の密度は、現実の半導体プロセスにおける汚染や、強制汚染実験[100]で取り扱われた 10^{12} cm^{-3} 台の汚染をゲッターリングするには十分な密度であるといえる。

5.4 結言

酸素析出物は金属不純物をゲッターリングすることが知られている。近年の研究によって、析出物界面には組成が SiO_x ($x < 2$) の遷移層が存在すること[55]、さらにその遷移層に Cu がゲッターリングされていること[56]が示されている。本計算では、複雑な析出物の界面構造を可能な限り精密にモデル化し、これまで不明であったゲッターリングメカニズムを解明することを目的とした。

具体的には、第一原理計算法を用いて析出物界面をモデル化し、O 原子と V の安定性、および、析出物界面と M 原子の相互作用について解析を行った。得られた主要な結果は以下の通りである。

- (1) 析出物界面において、O 原子は界面から 1 層目の 1 つの zig-zag ボンド上である程度の長さ整列する。その後、1 層目の別の zig-zag ボンド上の BC-site を占有する。
- (2) 析出物界面から 1 層目を O 原子がある程度被覆すると、未占有のサイトを残して

O 原子は 2 層目で安定となる。この結果は、実験で観察された組成 $\text{SiO}_x (x < 2)$ の遷移層の存在[57]を支持する。

(3) 析出物界面におけるいくつかの O 原子の配列は、 V の E_f を大幅に減少するため、容易に I を放出し、 V を形成することが出来る。

(4) 析出物界面で形成された V は Cu に対して効果的なゲッターリングサイトとなるのに対し、界面で形成されたダングリングボンドは Ni に対して効果的なゲッターリングサイトとなる。 E_b はいずれも 1 eV を超えている。

本研究で得られた結果は、ゲッターリングメカニズムの理解と、CMOS イメージセンサを含む高性能半導体デバイスの改善に貢献できると期待する。

第6章 総括

現在、半導体製品は世の中で幅広く使用されており、我々の生活に欠かせないものとなっている。半導体製品はその機能から、様々な製品に分類されており、いずれの製品も市場規模は年々拡大している。半導体製品の1つである CMOS イメージセンサも、スマートフォンの多眼化や、自動車産業、工場自動化への参入によって、その市場を拡大している。

さて、半導体製品中への意図しない金属不純物の混入は、ゲート酸化膜の耐圧劣化や、pn接合でのリーク電流の増加を招き、デバイス特性を劣化させることが知られている。とくに CMOS イメージセンサにおける金属不純物の混入は、深いエネルギー準位から電子の生成を引き起こし、これは暗時でも電気信号として変換される。その結果、この電気信号は白傷もしくは暗電流という欠陥として顕在化し、歩留を低下させる大きな問題となる。すなわち、CMOS イメージセンサは金属汚染に対して敏感なデバイスである。そのため、金属不純物をデバイス領域から取り除くゲッタリングは、CMOS イメージセンサの画質向上のために必要不可欠な技術となっている。

金属不純物のゲッタリング効率を向上するにあたり、これまで次の3つの課題があった。(i) CMOS イメージセンサのデバイス領域内において、金属(M)原子が安定に存在する領域に関する知見が得られていない。(ii) Si ウェーハ表面近傍における M 原子の安定性について、とくに安定性の面方位依存性については先行研究が見当たらない。(iii) ゲッタリングサイトとなる酸素析出物の界面におけるゲッタリングメカニズムが解明されていない。

以上の技術背景の元で、本研究では、(1)デバイス領域における M 原子の安定性、(2)Si ウェーハ表面近傍における M 原子の安定性、(3)酸素析出物の界面構造と界面近傍における M 原子の安定性について、第一原理計算を用いて解析することで、CMOS イメージセンサの画質を向上させるための研究を行った。得られた主要な結果は以下のとおりである。

第2章では、本研究で解析に使用したDFTに基づく第一原理計算法について概説した。さらに、CMOSイメージセンサのデバイス内や、デバイス近傍の領域における金属の挙動について、高精度かつ高効率な計算を実現するための技術について述べた。

第3章では、CMOSイメージセンサのデバイス領域に着目し、ドーパントが複数種存在する時の安定配置、ドーパント複合体近傍における金属不純物の結合エネルギー(E_b)、およびドーパント複合体近傍における金属不純物の拡散障壁に関する第一原理解析の結果を述べた。ドーパントが複数種存在するようなデバイス領域において、BとPまたはBとAsはそれぞれ複合体を形成することを示した。また、ドーパントが複合体を形成した時、金属との E_b は、B単体と金属との E_b には及ばない結果を得た。さらに、ドーパント複合体近傍における金属不純物の拡散障壁は、B単体近傍における金属不純物の拡散障壁より低いことから、ドーパント複合体近傍から金属不純物を容易に取り除くことが可能であることを見出した。最後に、CMOSイメージセンサの画質を向上させるための、デバイス設計に関する、以下の2つの方法(3-i)、(3-ii)を提案した。

(3-i) デバイス領域へのM原子の混入を想定した場合、金属による影響が極めて高い領域、たとえばPDの内部などに、Bが単独で存在する領域を配置しないように、CMOSイメージセンサのデバイス設計を行うことが有効である。

(3-ii) デバイス領域から外部へのゲッターリングにおいて、M原子とBとの E_b よりも大きな E_b を持つゲッターリングサイトの形成が有効である。

第4章では、ウェーハ表面近傍における金属不純物の安定性に着目し、様々な面方位を持つSiウェーハの表面近傍における金属不純物の形成エネルギー(E_f)、およびSi表面に形成された酸化膜が金属不純物に与える影響について、第一原理解析の結果を述べた。金属不純物はSi(110)表面 > Si(111)表面 > Si(100)表面の順に安定となり、Si(110)表面やSi(111)表面を含む複雑な構造で形成される近年のCMOSイメージセンサでは、

M 原子のゲッタリングがより困難になることを示した。また、金属不純物は Si 表面に形成された酸化膜中では不安定となることから、 M 原子は表面が酸化された Si ウェーハの内部へ取り込まれないことを示唆した。最後に、CMOS イメージセンサの画質を向上させるための、製造プロセスに関する、以下 3 つの方法(4-i), (4-ii), (4-iii)を提案した。

(4-i) Si (110)表面や Si (111)表面が CMOS イメージセンサの構造に含まれている場合、B よりも効果的なゲッタリングサイトを形成すべきである。

(4-ii) Si (110)表面や Si (111)表面の酸化膜を除去するために使用する薬液などについて、金属汚染を厳重に管理すべきである。

(4-iii) Si ウェーハの表面が露出された時には、即座に酸化を行うべきである。

第 5 章では、酸素析出物界面における金属不純物のゲッタリングに着目し、析出物界面近傍における O 原子の E_b 、析出物近傍における原子空孔(V)の E_f 、析出物界面と金属不純物との E_b について第一原理解析の結果を述べた。析出物界面における O 原子の挙動は Si バルク中とは異なることを示したが、これは先行研究[55]を支持する結果であった。また、析出物界面では、Si バルク中と比べて、 V が形成されやすいことを見出した。さらに、析出物界面で形成された V は Cu に対して効果的なゲッタリングサイトとなるのに対し、界面で形成されたダングリングボンドは Ni に対して効果的なゲッタリングサイトとなることを示した。この結果は、Cu と Ni のゲッタリングメカニズムが異なることを示唆した。

これらの主要な結果を踏まえ、Cu 原子のデバイス内部、Si ウェーハ表面近傍、および析出物界面における安定性について総括的な議論をする。図 6-1 に第 3 章で扱った Cu とドーパント、第 4 章で扱った Cu とウェーハ表面、および、第 5 章で扱った Cu と析出物界面との E_b を示す。汎関数は PBE, RPBE の両方を用いている。これより、Cu との E_b は、高いものから Si (110)表面 > 析出物界面 > Si (111)表面 > B > Si (100)表面 >

D_1 - D_2 複合体 > SiO_2 中の順になっていることがわかる。すなわち、 Si (110)表面を酸化せずに使用する場合、酸素析出物によるゲッタリングは不十分となる。また、 SiO_2 中での E_b は負となっているため、 Cu は SiO_2 中には取り込まれないと考えられる。そのため、CMOS イメージセンサの構造が複雑化し、 Si (110)面が露出する場合は、即座に表面を酸化させることが望ましい。

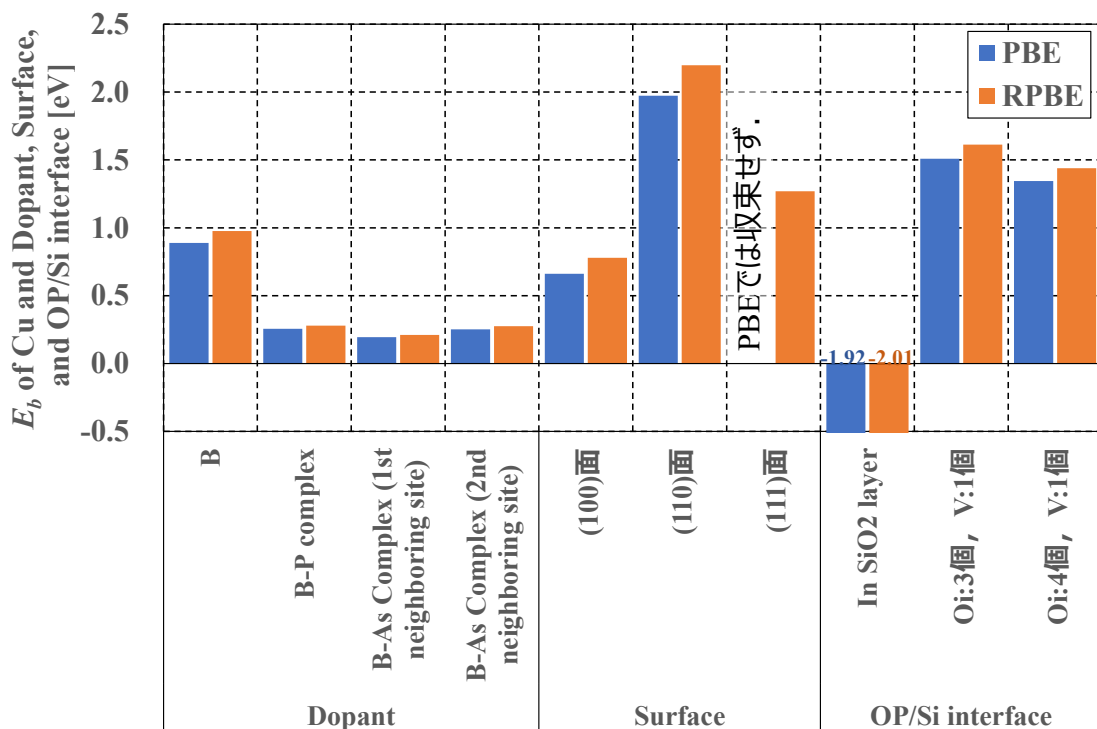


図 6-1 Cu 原子とドーパント，ウェーハ表面，および析出物界面との E_b

このように、本研究の第3章～第5章の結果を総括することにより、CMOS イメージセンサのデバイス領域、ウェーハ表面、およびゲッタリングサイトとなる酸素析出物界面における金属不純物の安定性を明確にすることができた。これらの成果は、酸素析出

物によるゲッタリングを含め、デバイス領域を清浄に維持する技術開発において役立つとともに、CMOS イメージセンサの画質向上に資するものとなる。

最後に今後の課題を述べる。まず、第4章では代表的な面方位である Si (100)表面、Si (110)表面、Si (111)表面に対して、金属不純物の安定性に関する研究成果を述べた。しかしながら、実際のデバイス構造では、さらに異なる面方位がデバイス最表面になる可能性がある。たとえば、STIなどはウェーハ表面に対して垂直ではなく、ある角度を持ってエッチングされるため、最表面は複雑な面方位である。従って、より低指数の面方位における金属不純物の安定性に関する第一原理解析が必要である。

また、第5章で研究した析出物界面の構造については、Si/SiO₂界面から3層目まで、厚さにして約1 nm までの範囲で、O 原子の安定性について解析を行った。しかしながら、実際に観測されている遷移層の厚さは数 nm である。そのため、析出物界面からより離れた領域での O 原子の安定性解析が必要である。

本研究において得られた成果が、CMOS イメージセンサを含む半導体製品のさらなる進化の一助となれば幸いである。

参考文献

- [1] 電子情報技術産業協会 IC ガイドブック編集委員会, IC ガイドブック 09-10 年版, 日経 BP コンサルティング (2009).
- [2] <https://www.meti.go.jp/press/2021/06/20210604008/20210603008-4.pdf>
- [3] <https://www.sony.com/ja/SonyInfo/News/Press/201410/14-106/>
- [4] <https://www.sony.com/ja/SonyInfo/News/Press/201903/19-023/>
- [5] https://www.sony.com/ja/SonyInfo/IR/library/presen/irday/pdf/2019/Semicon_J.pdf
- [6] 米本 和也, CCD/CMOS イメージ・センサの基礎と応用, CQ 出版社 (2003).
- [7] K. Yonemoto, H. Sumi, R. Suzuki, and T. Ueno, *IEEE J. Solid-State Circuits*, **35**, 2038, (2000).
- [8] 大見 忠弘, 新しい半導体製造プロセスと材料, シーエムシー出版 (2000).
- [9] E. G. Stevens, B. C. Burkey, D. N. Nichols, Y. S. Yee, D. L. Losee, T. H. Lee, T. J. Tredwell, and R. P. Khosla, *IEEE Trans. Electron Devices*, **38**, 981 (1991).
- [10] 日経マイクロデバイス, 1991 年 12 月号
- [11] Shigeyuki Ochi et al, Charge-Coupled Device Technology (Japanese technology reviews, v. 30), Gordon and Breach, (1997).
- [12] 廣田 功ら, テレビジョン学会技術報告/16 巻 (1992) 18 号
- [13] S. Iwabuchi, Y. Maruyama, Y. Ohgishi, M. Muramatsu, N. Karasawa, and T. Hirayama, *ISSCC Dig. Tech. Papers*, pp. 302-303, (2006).
- [14] <https://www.sony.com/ja/SonyInfo/News/Press/201208/12-107/>
- [15] I. Oshiyama, S. Yokogawa, H. Ikeda, Y. Ebiko, T. Hirano, S. Saito, T. Oinoue, Y. Hagimoto, and H. Iwamoto, *Electron Devices Meeting (IEDM)*, **2017**, 16.4.1 (2017).
- [16] K. Honda, T. Nakanishi, A. Ohsawa, N. Toyokura, Metal impurities at the SiO₂-Si interface, IOP Publishing Ltd, (1987).

- [17] A. Goetzberger, and W. Shockley, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1821 (1960).
- [18] www.spe.cs.kumamoto-u.ac.jp
- [19] F. Russo, G. Mocciaa, G. Nardonea, R. Alfonsettia, G. Polsinellia, A. D'Angelo, A. Patacchiolaa, M. Liverania, P. Pianezzaa, T. Lippaa, M. Carlinia, M. L. Polignanob, I. Micab, E. Cazzinib, M. Ceresolib, and D. Codegonib, *Solid-State Electronics*, **91**, 91 (2014).
- [20] F. Domengie, J. L. Regolini, D. Bauza, and P. Morin, “*Proc. of the 2010 Reliability Physics Symposium*”, p. 259 (IEEE, 2010).
- [21] W. C. McColgin, J. P. Lavine, J. Kyan, D. N. Nichols, and C. V. Stancampiano, *Electron Devices Meeting (IEDM)*, **92**, 113 (1992).
- [22] 津屋 英樹, 超 LSI プロセス制御工学, 丸善 (1995).
- [23] K. Graff, and H. Pieper, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 669, (1981).
- [24] ソニー株式会社：半導体基板、個体撮像素子及びこれらの製造方法, 特開平 06-338507
- [25] ソニー株式会社：個体撮像素子の製造方法、及び半導体基板の製造方法, 特許 4613886, 2010-10-29
- [26] 栗田一成, 応用物理 **84**, 628(2015)
- [27] T. Y. Tan, E. E. Gardner and W. K. Tice, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 175 (1977).
- [28] H. Sudo, *Dr. Thesis of Okayama Prefectural University* (2020).
- [29] R. Falster, M. Pagani, D. Gambaro, M. Cornara, M. Olmo, G. Ferrero, P. Pichler, and M. Jacob, *Solid State Phenom.*, **57–58**, 129 (1997).
- [30] M. Pagani, R. J. Falster, G. R. Fisher, G. C. Ferrero, and M. Olmo, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1572 (1997).
- [31] R. Falster, V. V. Voronkov, F. Quast, *Phys. Status Solidi b*, **222**, 219 (2000).
- [32] M. Akatsuka, M. Okui, N. Morimoto, K. Sueoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 3055 (2001).

- [33] K. Araki, S. Maeda, T. Senda, H. Sudo, H. Saito, and K. Izunome, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2**, P66, (2013).
- [34] H. Hieslmair, A. A. Istratov, C. Flink, S. A. McHugo, and E. R. Weber, *Physica B*, **273–274**, 441 (1999).
- [35] H. Lemke, and K. Irmscher, *ECS Trans.*, **3**, 299 (2006).
- [36] A. A. Istratov, P. Zhang, R. J. McDonald, A. R. Smith, M. Seacrist, J. Moreland, J. Shen, R. Wahlich, and E. R. Weber. *J. Appl. Phys.*, **97**, 023505 (2005).
- [37] K. Matsukawa, *Dr. Thesis of Osaka University* (2006).
- [38] K. Sueoka, K. Kamimura, and S. Shiba, *Advances in Materials Science and Engineering*, **2009**, 309209 (2009).
- [39] A. Yamada and K. Sueoka, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **6**, P125 (2017).
- [40] K. Saga, “Gettering behavior of transition metals in low energy, high dose ion implanted silicon,” in *Solid State Phenomena*, Vol. 187, pp.283, Trans Tech Publications, Switzerland (2012).
- [41] 塚田 捷, 表面における理論 I , 丸善 (1995).
- [42] E. R. Weber, *Appl. Phys. A*, **30**, 1 (1983).
- [43] K. Sueoka, S. Sadamitsu, Y. Koike, T. Kihara, and H. Katahama, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3074 (2000).
- [44] N. Nonoda and K. Sueoka, *ECS J. Solid State Sci. and Tech.*, **8**, P573 (2019).
- [45] Y. Yamamoto, *Phys. Rev. B*, **50**, 8534 (1994).
- [46] A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 136104, (2004).
- [47] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 120, (1983).
- [48] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi, *Surface Sci.*, **164**, 367 (1985).
- [49] S. Yokogawa, I. Oshiyama, H. Ikeda, Y. Ebiko, T. Hirano, S. Saito, T. Oinoue, Y.

- Hagimoto, and H. Iwamoto, *Sci. Rep.*, **7**, 3832 (2017).
- [50] M. Yang, V.W.C. Chan, K.K. Chan, L. Shi, D.M. Fried, J.H. Stathis, A.I. Chou, E. Gusev, J.A. Ott, L.E. Burns, M.V. Fischetti, M. Jeong, *IEEE Trans. Electron Devices*, **53**, 965 (2006).
- [51] K. Sueoka, N. Ikeda, T. Yamamoto and S. Kobayashi, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3588 (1994).
- [52] K. Sueoka, N. Ikeda, T. Yamamoto and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L1507 (1994).
- [53] K. Sueoka, M. Akatsuka, M. Yonemura, S. Sadamitsu, E. Asayama, T. Ono, Y. Koike, and H. Katahama, *Solid State Phenom.*, **69–70**, 63 (1999).
- [54] R. Hoelzl, M. Blietz, L. Fabry, and R. Schmolke, *Semiconductor Silicon 2002, The Electrochem. Soc.*, **608** (2002).
- [55] G. Kissinger, M. A. Schubert, D. Kot, and T. Grabolla, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **6**, N54 (2017).
- [56] G. Kissinger, D. Kot, M. Klingsporn, M. A. Schubert, A. Sattler, and T. Müller, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **4**, N124 (2015).
- [57] G. Kissinger, D. Kot, A. Huber, R. Kretschmer, T. Müller, and A. Sattler, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **9**, 064002 (2020).
- [58] T. Nanba and K. Sueoka, “First principle analysis on diffusion mechanism of contamination atoms in SiO₂ crystal,” in *The forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2010*, pp. 313, 14–17 Nov. 2010, Okayama Univ., Okayama, JAPAN.
- [59] <http://www.ecs.shimane-u.ac.jp/~kageshima/saito/first-principles.html>
- [60] M. Born, and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **84**, 457 (1927).
- [61] P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [62] W. Kohn, and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).

- [63] The CASTEP code is available from Dassault Systems Biovia Inc.
- [64] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045 (1992).
- [65] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **14**, 2717 (2002).
- [66] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [67] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Norskov, *Phys. Rev. B*, **59**, 7413 (1999).
- [68] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **46**, 6671 (1992).
- [69] Z. Wu, and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B*, **73**, 235116 (2006).
- [70] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 136406 (2008).
- [71] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).
- [72] E. Kamiyama and K. Sueoka, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **9**, 054003 (2020).
- [73] 山内 淳, 表面科学, **28**, 135 (2007).
- [74] H. Monkhorst and J. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).
- [75] ショール スケッテル, 密度汎関数理論入門, 吉岡書店 (2014).
- [76] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1494 (1979).
- [77] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892 (1990).
- [78] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996).
- [79] T. Fischer and J. Almlof, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9768 (1992).
- [80] T. Halgren and W. Lipscomb, *Chem. Phys. Lett.*, **49**, 225 (1977).
- [81] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833 (1955).
- [82] T. Yamato, K. Sueoka, and T. Maeta, *Solid State Phenom.*, **205–206**, 417 (2013).
- [83] 志村 史夫, 固体電子論入門, 丸善 (1998).

- [84] 塚田 捷, 表面化学入門, 丸善 (1994).
- [85] T. Nagasawa, S. Shiba, and K. Sueoka, *Phys. Status Solidi C*, **8**, 717 (2011).
- [86] Z. Zhu, N. Shima, and M. Tsukada *Phys. Rev. B*, **40**, 11868 (1989).
- [87] E. Kamiyama, R. Matsutani, R. Suwa, J. Vanhellefont, and K. Sueoka, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **43**, 209 (2016).
- [88] T. Ikehara and T. Tsuchiya, *Microsyst. Nanoeng.*, **2**, 16027 (2016).
- [89] T. Yamazaki, C. Kaneta, T. Uchiyama, T. Uda, and K. Terakura, *Phys. Rev.*, **B63**, 115314 (2001).
- [90] E. Kamiyama and K. Sueoka, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **9**, 024013 (2020).
- [91] E. Kamiyama and K. Sueoka, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **7**, P102 (2018).
- [92] H. Kageshima, K. Shiraishi, M. Uematsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L971 (1999).
- [93] T. Y. Tan, U. Gösele, *Appl. Phys. A*, **37**, 1 (1985).
- [94] K. Sueoka, and J. Vanhellefont, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **9**, 494 (2006).
- [95] Y. J. Lee, J. von Boehm, M. Pesola, Risto M. Nieminen, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2094 (2003).
- [96] M. Yonemura, K. Sueoka, and K. Kamei, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 3440 (1999).
- [97] S. Shirasawa, K. Sueoka, T. Yamaguchi, and K. Maekawa, *ECS J. Solid State Sci. and Technol.*, **4**, P351 (2015).
- [98] E. Kamiyama, K. Sueoka, and J. Vanhellefont, *ECS J. Solid State Sci. and Tech.*, **4**, P232 (2015); *ibid* **5**, X1 (2016).
- [99] S. Shirasawa, K. Sueoka, T. Yamaguchi, and K. Maekawa, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **44**, 13 (2016).
- [100] K. Sueoka, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, G731 (2005).

研究業績

1) 原著論文

- [1] **H. Nagakura**, K. Sueoka, and N. Nonoda, “Density Functional Theory Study on Dependence of Stability of Fe, Cu, and Ni Atoms on Surface Orientation of Si Crystal”, ECS J. Solid State Sci. Technol., 10, 094002 (2021).
- [2] **H. Nagakura**, K. Sueoka, and E. Kamiyama, “Density functional theory study on anisotropic arrangement of interstitial oxygen atoms at (001) interface of oxide precipitates in Si crystal”, ECS J. Solid State Sci. Technol., 10, 123003 (2021).

2) 国内・国際会議発表

- [1] **永倉大樹**, 末岡浩治, 「Si 結晶中のドーパント複合体と重金属の相互作用に関する第一原理解析」, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 12p-M111-1, (2019), 東京工業大学, (東京・日本).
- [2] **永倉大樹**, 末岡浩治, 「Si 結晶中のドーパント複合体近傍における重金属の挙動に関する第一原理解析」, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-C212-6, (2019), 北海道大学, (北海道・日本).
- [3] **H. Nagakura**, K. Sueoka, and N. Nonoda “Density functional theory study on dependence of metal atom stability on surface orientation of Si crystal” , The 19th Conference Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology, (2021), Mondsee, Austria. (採択されたが開催されず.)
- [4] **永倉大樹**, 末岡浩治, 神山栄治, 「Si/SiO₂ 界面における酸素の挙動に関する第一原理解析」, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 10p-N203-2, (2021), 名城大学(オンライン), (愛知・日本).

- [5] 永倉大樹, 末岡浩治, 神山栄治, 「Si/SiO₂界面における Cu, Ni の挙動に関する第一原理解析」, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 10p-N203-3, (2021), 名城大学(オンライン), (愛知・日本).

3) その他の論文

- [1] T. Ushiro, T. Yokoi, Y. Noda, E. Kamiyama, M. Ohbitsu, H. Nagakura, K. Sueoka, and K. Matsunaga, “Preferential Growth Mode of Large-Sized Vacancy Clusters in Silicon: A Neural-Network Potential and First-Principles Study”, J. Phys. Chem. C, 125, 48, 26829 (2021).

謝辞

本研究を進めるにあたり、常に暖かいご支援と懇切なご指導を賜りました岡山県立大学情報工学部 末岡浩治教授に心より感謝申し上げます。

また、本論文をまとめるにあたり、有益なご助言、討論を賜りました岡山県立大学情報工学部 伊藤信之教授、福田忠生准教授に心より感謝申し上げます。

本研究は、岡山県立大学情報工学部情報通信工学科応用物理学研究室において行われたものであります。研究に協力いただいた本研究室の野田祐輔准教授、研究室メンバーに心より感謝申し上げます。とくに、第4章の研究を進めるにあたり、本研究室の卒業生である、ソニーセミコンダクタマニュファクチャリング株式会社の野々田典敬氏に研究データを提供して頂きました。また、第5章の研究を進めるにあたり、グローバルウェーブ・ジャパン株式会社 兼 岡山県立大学研究員の神山栄治様に基本となる計算セルの提供と、有益なご助言、討論を賜りました。心より感謝申し上げます。

博士後期課程進学のお機をを与えて頂いた、ソニーセミコンダクタマニュファクチャリング株式会社 慶児幸秀技監、IS・車載セクター 松野知之セクター長、IS 製品部門 榎本容幸部門長、IS デバイス開発3部 萩田忠弘部長に深く感謝致します。

最後に、私が博士後期課程に進学することに対して、理解と献身的な協力を頂きました母親および家族一同に感謝致します。