

博士学位論文

第一原理計算による Si および Ge 結晶中の
点欠陥と複合体欠陥に関する研究

平成 27 年 3 月

前 田 貴 弘

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 半導体 Si ウェーハの製造方法と酸素析出物	1
1.2 イオン注入により Si 中に形成される微小欠陥と技術課題	5
1.3 半導体デバイスの技術ロードマップ	10
1.4 Si と Ge 中の不純物に関する研究と技術課題	14
1.5 原子・電子レベルの計算機シミュレーション	17
1.6 本論文の目的と構成	20

第 2 章 計算手法

2.1 第一原理計算法の概要	22
2.2 平面波の重ね合わせ（波動関数の平面波展開）	24
2.3 擬ポテンシャル法	27
2.4 交換相関エネルギー	29
2.5 k 点サンプリング	30
2.6 その他の設定と計算条件	31

第 3 章 イオン注入により生成される Si 中の微小欠陥

3.1 緒言	33
3.2 微小欠陥の構造とゲッタリング機構	34
3.2.1 計算モデル	34
3.2.2 C イオン注入による微小欠陥の最安定構造	37
3.2.3 V_mO_n 複合体の安定性	38
3.2.4 V_mO_n 複合体のゲッタリング能力	40
3.3 As イオン注入により形成される微小欠陥とデバイス劣化機構 ..	43
3.3.1 As・V・C からなる複合体の安定性	43
3.3.2 CVA _s 複合体と酸素（O）からなる複合体	47

3.3.3	AsV, CVAs, CVAsO _n 複合体の欠陥準位	51
3.3.4	酸素雰囲気中熱処理による空孔型欠陥の減少と C _i O _i 形成機構	53
3.4	結言	57

第 4 章 Si と Ge 中の不純物原子の安定性および拡散機構

4.1	緒言	58
4.2	Si と Ge 中の不純物原子の安定位置と形成エネルギー	58
4.2.1	計算と実験の報告	58
4.2.2	計算方法	59
4.2.3	計算結果	62
4.3	Si と Ge 中の不純物原子の拡散	71
4.3.1	不純物原子の拡散機構	71
4.3.2	計算と実験報告	73
4.3.3	格子間拡散機構	73
4.3.4	格子間-置換拡散機構	80
4.4	結言	86

第 5 章 Ge/Si 構造中の原子空孔と不純物原子の安定性

5.1	緒言	87
5.2	Si と Ge 結晶中の原子空孔の安定性	89
5.2.1	計算方法と計算モデル	89
5.2.2	計算結果	90
5.3	Ge/Si 界面近傍の V の安定性	94
5.3.1	計算方法と計算モデル	94
5.3.2	計算結果	94
5.4.1	計算方法と計算モデル	100
5.4.2	計算結果	105
5.5	結言	111

第 6 章 総括	113
参考文献	117
研究業績	127
謝辞	128

第 1 章 序論

1.1 半導体 Si ウェーハの製造方法と酸素析出物

現在、半導体デバイス用基板の主流はシリコン(Si)ウェーハであり、この大部分は Czochralski (CZ) 法で育成された Si 単結晶から製造されている。CZ 法による Si 単結晶育成では、図 1-1 に示すように、アルゴンなどの不活性ガスでエアパージされた装置の石英ルツボ内で多結晶 Si を熔融した後、Si 融液の表面温度を Si の融点程度に維持した状態で種結晶を Si 融液表面に接触させ、Si 単結晶をゆっくりと引き上げる[1]。結晶育成中に石英ルツボは Si 融液中に少しずつ溶解し、石英ルツボの主成分である酸素(O)が Si 融液に溶け込む。O の大部分は SiO ガスとして炉外へ排出されるが、その一部は Si 単結晶中に取り込まれる。その結果、Si ウェーハ中には約 1×10^{18} atoms/cm³ の濃度の O 原子が存在する。なお、Si 単結晶の原子密度は約 5×10^{22} atoms/cm³ であるため、Si ウェーハ中の O 原子の割合は約 0.002 %となる。図 1-2 に示すように、Si 単結晶中の O 原子の熱平衡濃度は 1300 °C において 1×10^{18} atoms/cm³ 程度であるため、Si ウェーハ中の O 原子は常に過飽和状態にある[2-3]。従って、過飽和な O 原子は Si 単結晶の冷却過程および Si ウェーハの熱処理中に、図 1-3 に示すような Si 酸化物（以後、酸素析出物と呼ぶ）として結晶内部に析出する。

Si ウェーハの表面近傍、すなわちデバイス形成領域にこの酸素析出物が存在すると、デバイスの電気特性に悪影響を与える[4-6]。図 1-4 に、土明らによる接合リーク電流の測定結果を示す[5]。これより、デバイスの pn 接合部に酸素析出物が存在すると接合リーク電流が増加することがわかる。さらに土明らはリーク電流の発生機構として、図 1-5 に示すように、酸素析出物の界面準位を経由した電子の励起や、数個の O 原子が凝集してできる浅いドナー準位を経由した電子の励起を提案している。また、酸素析出物によるゲート酸化膜寿命の劣化に関して、破壊電荷量の累積故障分布を図 1-6 に示す[6]。この測定結果から、中嶋らはゲート酸化膜寿命分布の劣化はゲート酸化膜中に取り込まれ

た酸素析出物が原因であると結論している。

酸素析出物はこのような問題を引き起こすため、ウェーハ製造における酸素析出挙動ならびにその制御に関して 1980 年代から膨大な研究がなされてきた。その結果、酸素析出機構はほぼ解明され、酸素析出挙動を制御できるようになっている。従って、現在はデバイス製造歩留まりを大きく低下させるような酸素析出物起因の問題はほとんど発生していない。

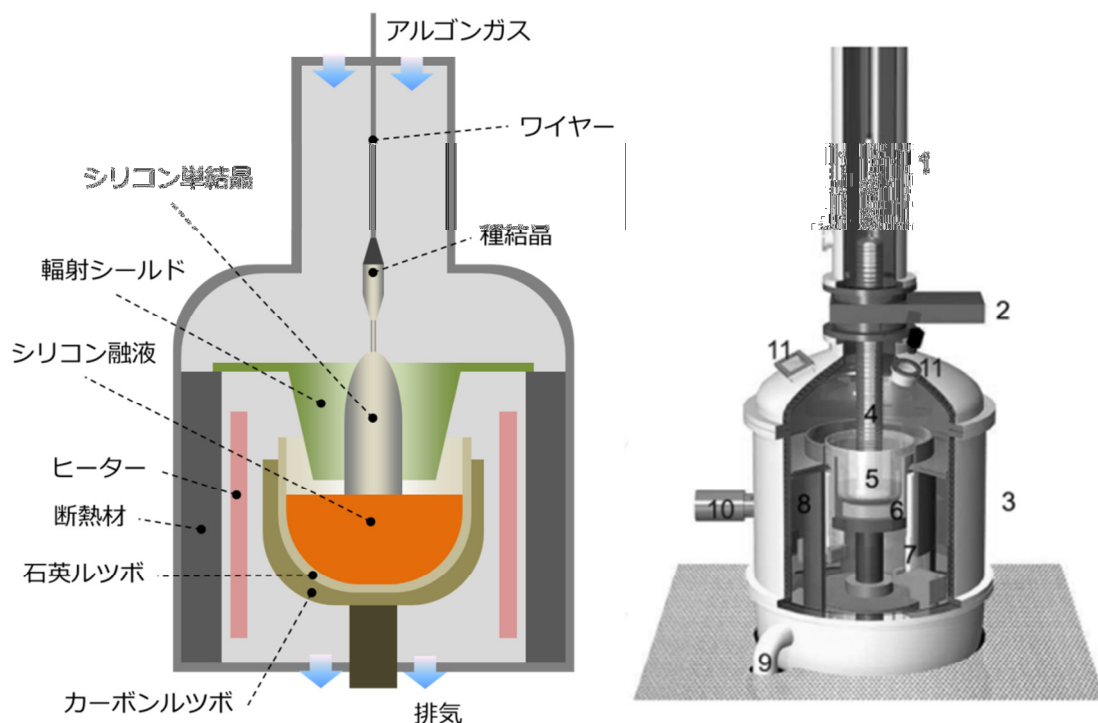


図 1-1 CZ 法による Si 単結晶育成装置の模式図[1]

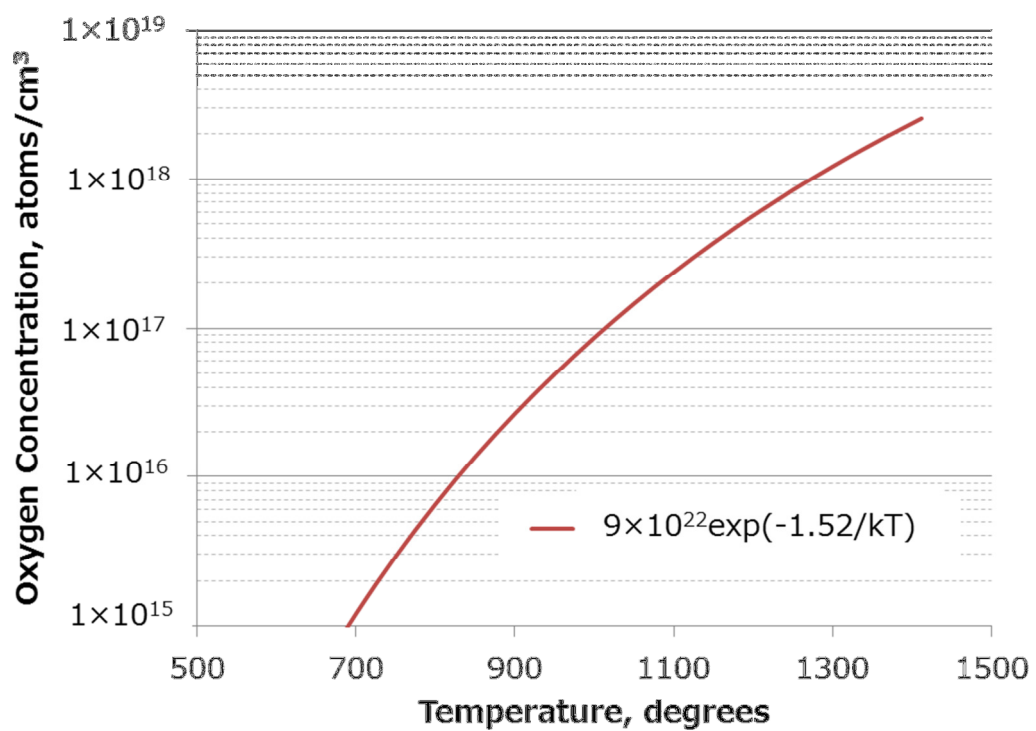


図 1-2 Si 中の酸素の熱平衡濃度 [3]

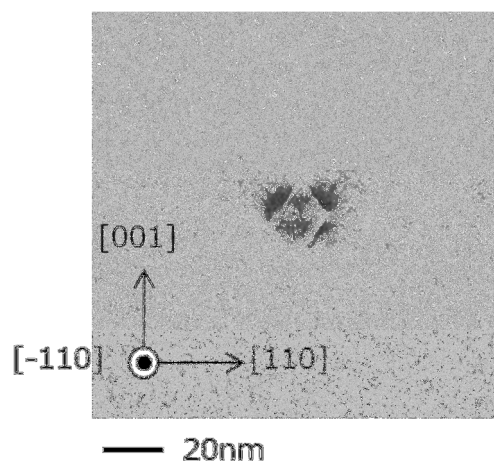


図 1-3 酸素析出物の透過型電子顕微鏡写真

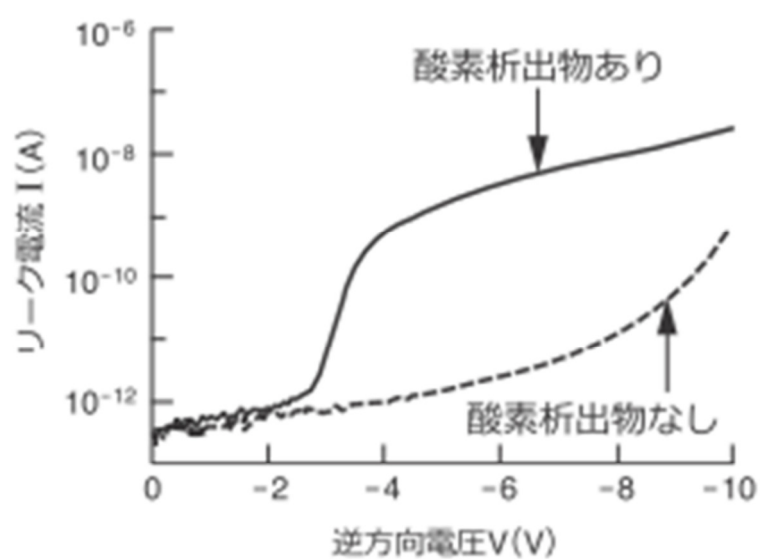


図 1-4 酸素析出物起因の接合リーク電流[5]

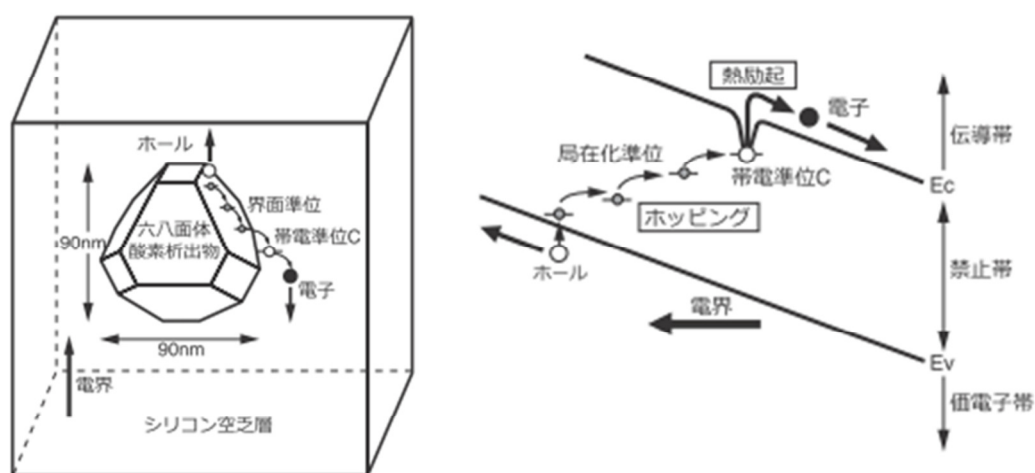


図 1-5 接合リーク電流の発生機構[5]

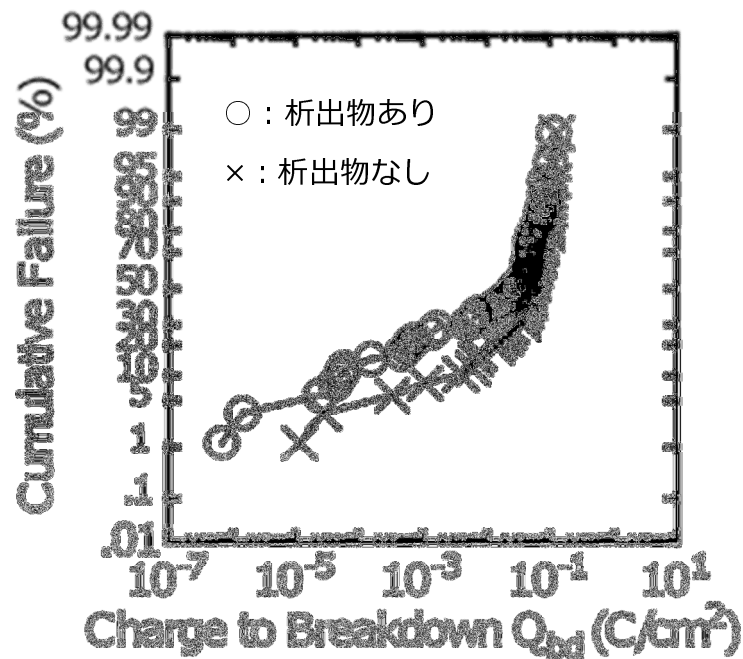


図 1-6 破壊電荷量の累積故障分布[6]

1.2 イオン注入により Si 中に形成される微小欠陥と技術課題

図 1-7 に示すようにキャリアの再結合寿命は汚染金属（鉄，銅，ニッケルなど）により低下する．酸素析出物は，この汚染金属を捕獲して不活性化することが知られている[7]．この汚染金属の捕獲現象をゲッターリングと呼ぶ．図 1-8 と図 1-9 に示すように，酸素析出物をデバイス製造領域より深部に意図的に形成することで，汚染金属に対するゲッターリング能力を付加したウェーハも製造されている[8-10]．このゲッターリング技術は，デバイスの歩留まりや信頼性向上を左右する極めて重要な技術となっている．

ここで金属汚染源に関して述べる．表 1-1 に示すように，Si 融液中に対する Si 結晶中の金属元素の平衡偏析係数は 1×10^{-4} 程度以下であるため[11]，CZ 法による結晶製造プロセスにおいて Si 単結晶は高純度化され，製品出荷時の Si ウェーハの表面汚染金属濃度は 1×10^{10} atoms/cm² 以下になっている．デバイス製造プロセスにおける金属汚染の可能性が高い工程はイオン注入や熱処理である．これらの装置で

はその構成部材に微量の金属が含まれており、それらが汚染源となる。これらの汚染金属に対する酸素析出物のゲッタリング能力は Falster ら[12]や末岡ら[13-14]により報告されており、図 1-10 のように酸素析出物のサイズと密度、すなわち析出物の総表面積とともにゲッタリング能力が上昇することが示されている。

さて、炭素（C）のイオン注入により Si ウェーハ表層部に微小欠陥を形成すると、イメージセンサにおいて金属汚染起因（深い欠陥準位）の高輝度の画像欠陥（白キズ）が減少することが最近報告された[15]。この結果は、微小欠陥により汚染金属がゲッタリングされたためと説明されている[16]。この微小欠陥の構造は C イオン注入により導入される原子空孔（V）や Si ウェーハ中に元々存在する O による複合体と推測されているが、その大きさは酸素析出物と比較してはるかに小さく、透過型電子顕微鏡を用いてもその実体は不明である。

また、ヒ素（As）のイオン注入時に形成される微小欠陥も低輝度の白キズの原因になることが柴田らにより報告された[17]。白キズ量とイオン注入の照射時間の関係を図 1-11 に示す。また、この微小欠陥は図 1-12 に示すように陽電子消滅法で検出できることから、V を含んでいると考えられている。図 1-12 の左図に示すように、この As イオン注入によって形成された微小欠陥は、結晶回復熱処理（RTA）を行っても残留している。また、酸素雰囲気中熱処理を付加することによりこの微小欠陥は減少し、C と O からなる複合体が形成されることも明らかになっている。しかし、この微小欠陥の構造やデバイス特性の劣化原因は解明されていない。

このように、これまで注目されていなかった微小欠陥がデバイスの品質に影響を与えることから、イオン注入に伴い形成される微小欠陥の構造やそれによるゲッタリング機構、デバイス特性劣化機構などを解明することが強く望まれている。

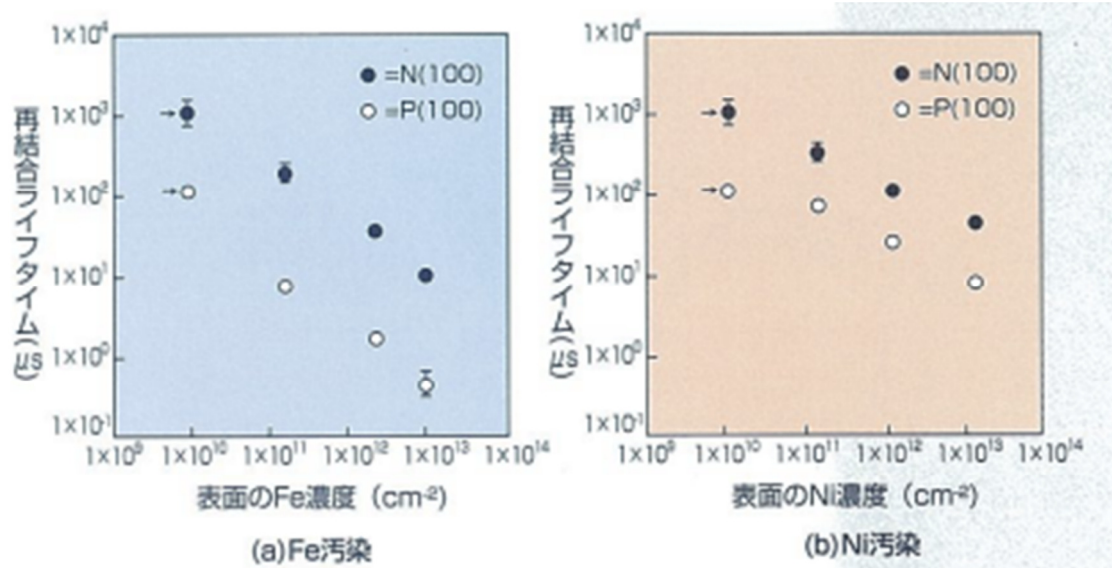


図 1-7 再結合寿命の汚染濃度依存性[7]

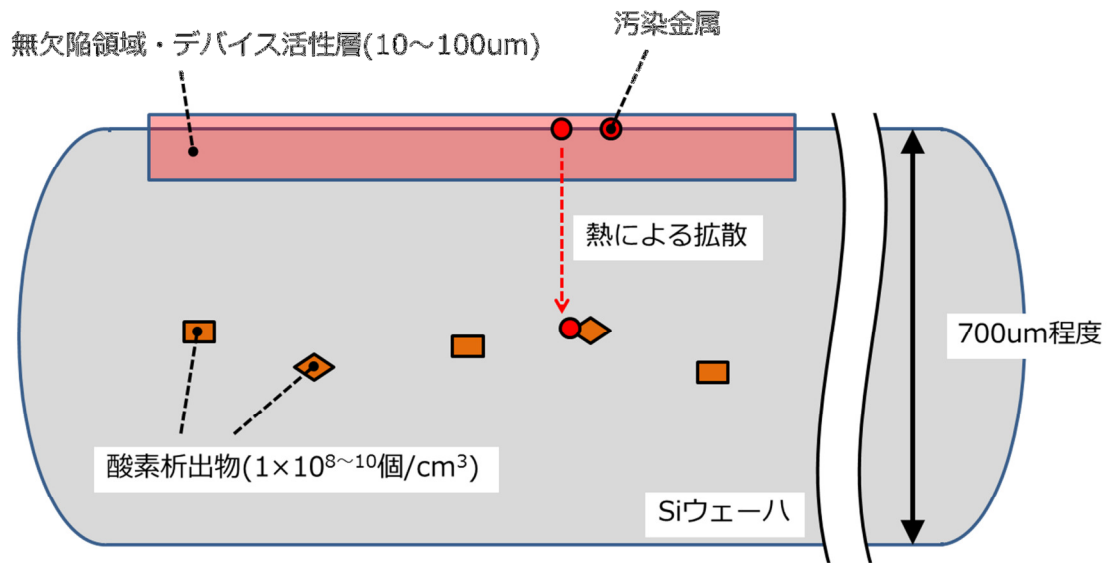


図 1-8 ゲッタリングの概念図 (Si ウェーハの断面図)

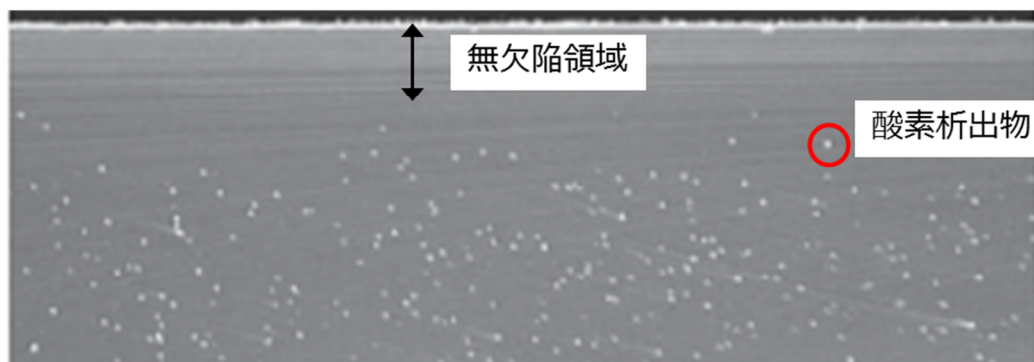


図 1-9 欠陥選択エッチング後の Si ウェーハの断面写真[10]

表 1-1 Si 中の金属の平衡偏析係数[11]

元素	平衡偏析係数	最大固溶度 atoms/cm ³
Al	2×10^{-3}	5×10^{20}
Ti	2×10^{-6}	-
Cr	1.1×10^{-5}	-
Mn	4.5×10^{-5}	3×10^{16}
Fe	8×10^{-6}	3×10^{16}
Co	8×10^{-6}	2.3×10^{16}
Ni	3×10^{-5}	8×10^{17}
Cu	4×10^{-4}	1.5×10^{18}
Zn	$\sim 1 \times 10^{-5}$	6×10^{16}
Ag	$\sim 1 \times 10^{-6}$	2.0×10^{17}
Au	2.5×10^{-5}	1.2×10^{17}

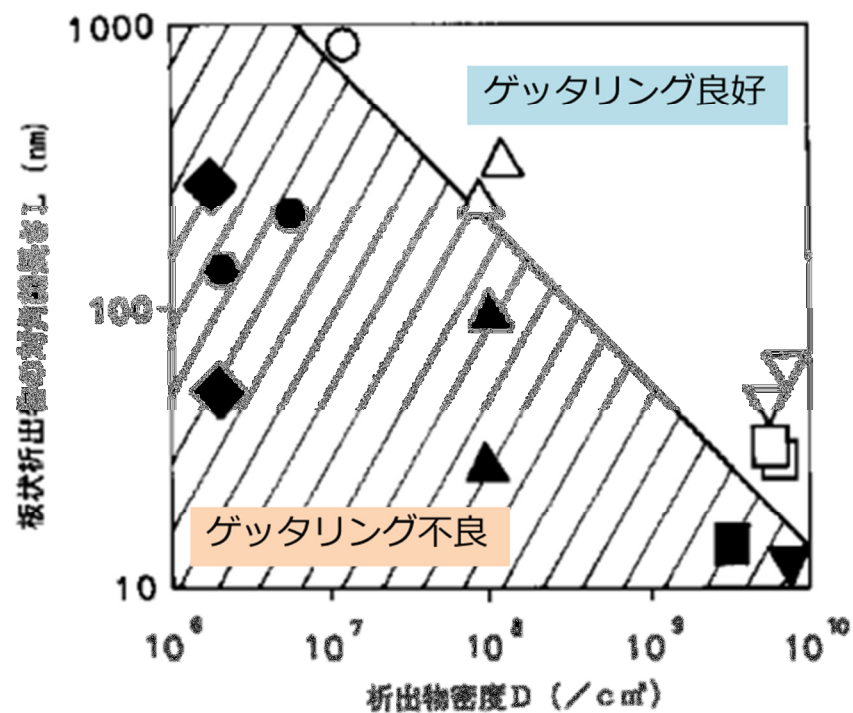


図 1-10 酸素析出物のサイズ・密度とゲッタリング能力[14]

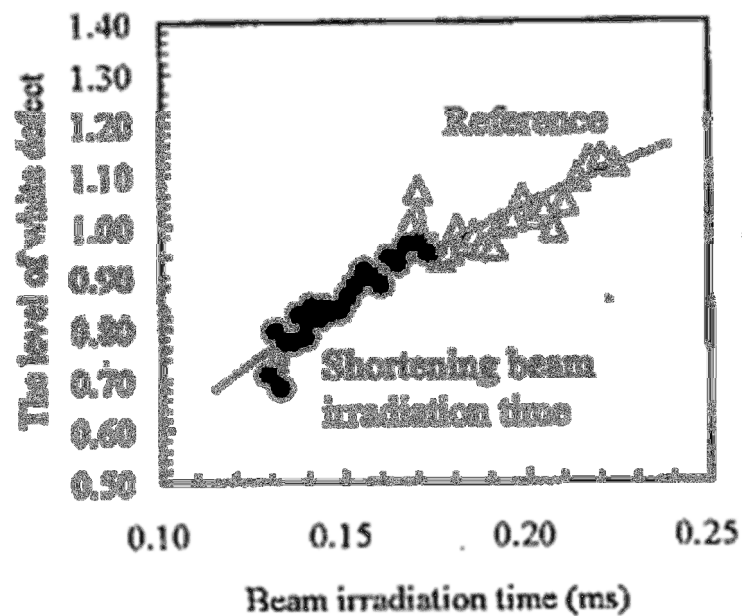
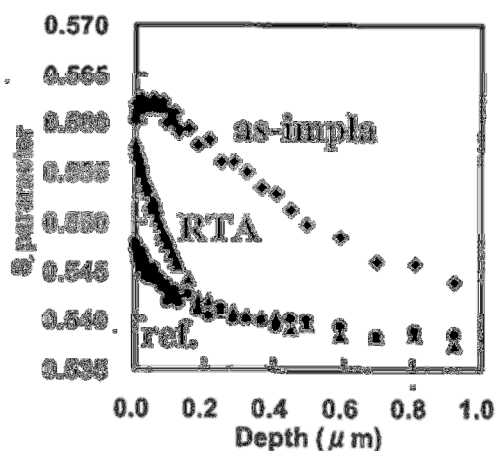
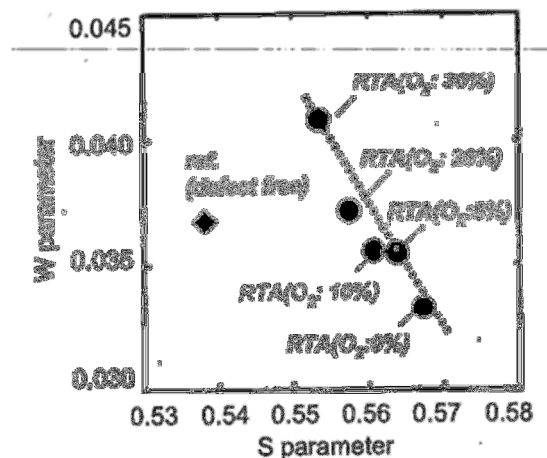


図 1-11 イオン注入照射時間と白キズ量の関係[17]



(a)イオン注入プロセス



(b)熱処理雰囲気依存性

図 1-12 陽電子消滅法測定結果[17]

1.3 半導体デバイスの技術ロードマップ

次に、半導体デバイスの技術動向に注目する．半導体デバイスの技術ロードマップである 2013 年度の ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) [18]によると、今後の数年間は今まで通りデバイスの微細化が進むとされている．しかし、加工線幅 20 nm のプロセス以降は微細化がきわめて困難となり、かつ微細化によるコストダウンが期待できなくなる．そのため、これまでの平面的なデバイス構造を大きく見直し、3 次元技術を駆使したデバイス、すなわち図 1-13 のような Fin 型の 3 次元構造のトランジスタ[19]や、図 1-14 のようにチップを 3 次元的に接続した構造[20]に移行すると予想されている．実際に、CPU の製造では Intel が Fin 型のトランジスタの量産に成功しており、フラッシュメモリの製造では Samsung が薄膜状の記憶素子を積層したメモリの生産を開始し、東芝がプロセスの立ち上げを進めている．

このような微細化と並行して、材料によるデバイス性能向上も進められてきた．具体的には、チャネル部における歪み Si 技術や絶縁膜における High-k/Metal-gate 技術などが既に実用化されている．さらに

最近は、デバイス性能を飛躍的に向上させる技術として、表 1-2[21]に示すようなキャリア移動度が大きいゲルマニウム（Ge）や化合物半導体を使用したデバイスの基礎研究が多数報告されている。実際の製造を鑑みると、既に確立された Si デバイス製造プロセスのプラットフォームを可能な限り活用できることが望ましい。そこで、Si と同じ IV 族半導体である Ge を Si ウェーハ上で用いる「Ge/Si デバイス」が最も実現性が高いと考えられており[22-24]、Si ウェーハ上に Ge 薄膜をエピタキシャル成長させた Ge/Si 構造の基礎研究が進められている。Ge/Si 構造の製造には図 1-15 に示す Ge のエピタキシャル成長と水素アニールを繰り返す MHAH（Multiple Hydrogen Anneal for Hetero-epitaxy）法[22]などが提案されており、良好な CV 特性が得られている。

ここで、Ge 半導体と Si 半導体の歴史を振り返る。図 1-16 に示す点接触型トランジスタが 1947 年に発明された時には、高純度の Ge 単結晶が使用されていた[25]。その後、Shockley らにより接合型トランジスタが発明され、さらに 1954 年にテキサス・インスツルメンツ社の結晶成長の専門家である Teal が CZ 法による高純度の Si 単結晶製造技術を確立したことで Si のトランジスタが開発された。なお、同じ年に東京通信工業（現ソニー）が日本で最初の量産に成功している。その後、Si の材料コストの低さ、Si 酸化膜の安定性など Ge に対する Si の優位性が明らかとなり、Si が半導体業界の圧倒的主流となった。そして、40 年以上が経ち、再び Ge が注目されている。

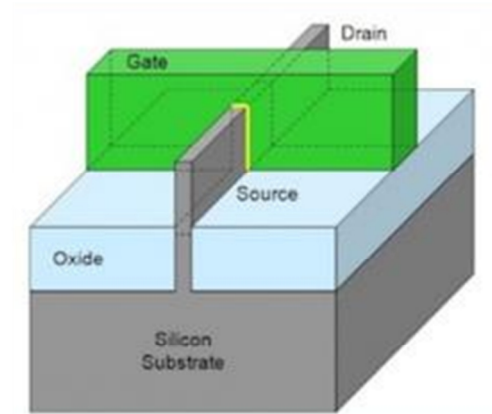
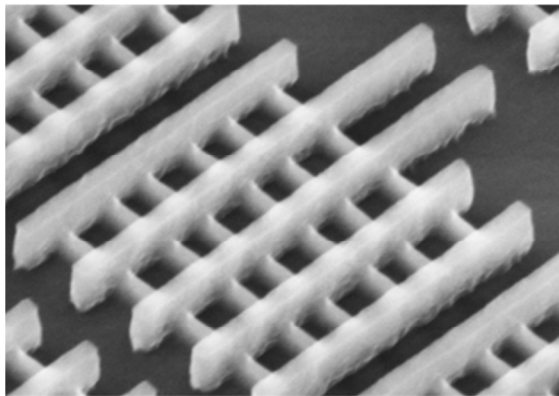


図 1-13 22nm プロセスの Fin 型トランジスタ[19]

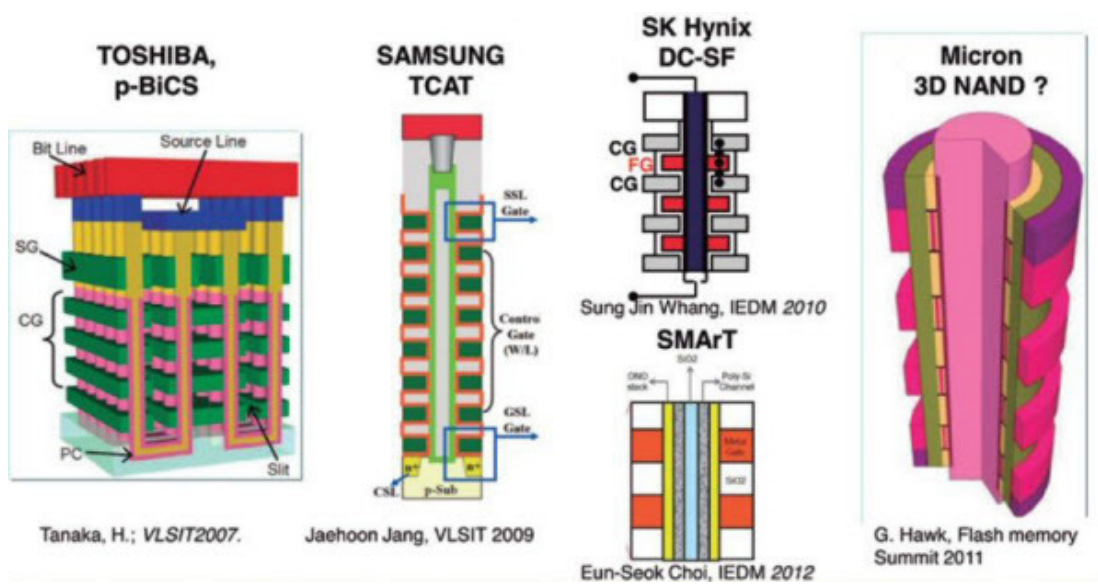


図 1-14 半導体メーカー各社が開発する 3 次元 NAND の構造[20]

表 1-2 各種半導体の電子・正孔の移動度[21]

半導体	電子の移動度 cm^2/Vs	正孔の移動度 cm^2/Vs
C	2200	1800
Si	1400	450
Ge	3900	1900
GaP	250	150
GaAs	8500	400
GaSb	3000	1000
InP	5400	200
InAs	40000	500
InSb	77000	850

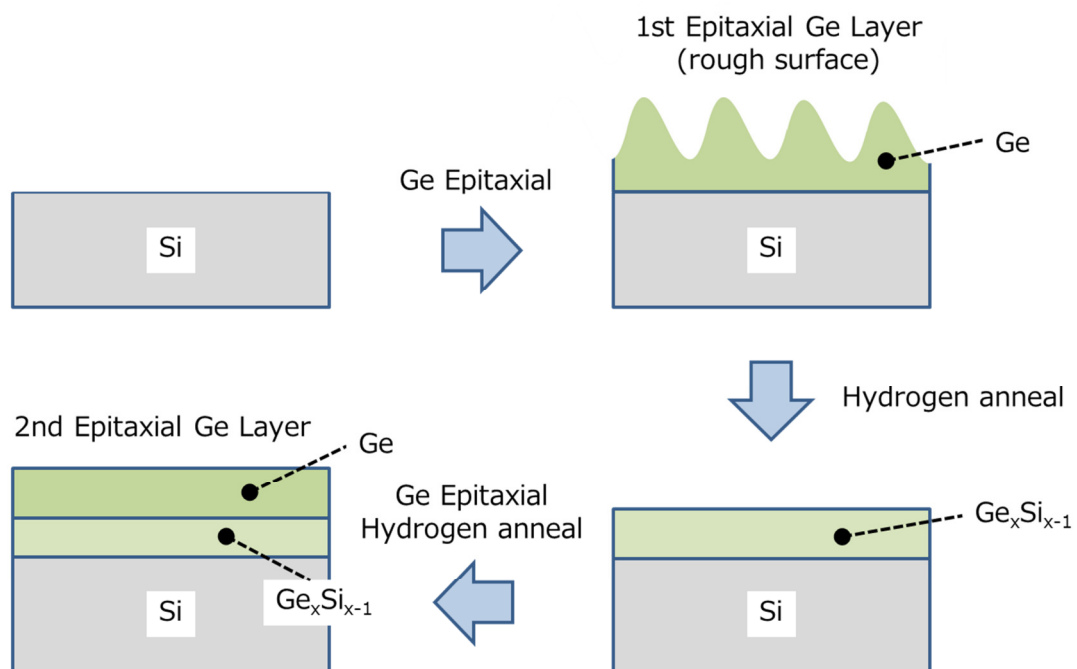


図 1-15 Ge/Si ヘテロエピタキシャル成長[22]



図 1-16 最初のトランジスタ（複製）[25]

1.4 Si と Ge 中の不純物に関する研究と技術課題

Journal of Applied Physics (JAP) に掲載された論文のタイトルに "Silicon" もしくは "Germanium" が含まれる論文数の推移を図 1-17 に示す。近年になって Ge を対象とした論文が増えているが、これは前節で述べたように、キャリア移動度が高い Ge の有用性が注目され始めたからである。しかし、それでも Si と比較して Ge の研究報告ははるかに少ない。そのため Ge については様々な物性に不明な点が多く、Ge/Si デバイスを実現するためには基礎と応用研究の充実が不可欠となっている。

前述したように、集積回路 (IC, LSI) が量産されて以来、デバイス製造プロセスでの金属汚染は重要な課題である。特に最近のデバイス製造はプロセス数が非常に多く、従来に比べて金属汚染の機会が増加している。また、表 1-3 に示すように絶縁膜や電極にも新材料が検討され[26]、Si ウェーハ中に様々な不純物を取り込まれるようになってきている。そのため、これら不純物原子の Si ウェーハ内での挙動、すなわち安定性や拡散機構の理解が非常に重要になってきている。

半導体素子の構造とその製造条件の最適化は、通常、TCAD (Technology Computer Aided Design) 技術を駆使してデバイス形状や不純物分布を計算し、デバイス特性を予測することで行われる。TCAD では製造プロセスにおける物理化学現象と半導体デバイス動作をモデル化してシミュレーションするため、不純物原子の拡散モデルなどが必要である。しかしながら、Ge はもちろん Si 中でも不純物原子の挙動に関する理解は不十分である。そのため通常は実測結果を再現できるようにチューニングして使用するが、新規のプロセスを計算対象にすると、実験結果を再現できない場合が多い[27]。それゆえ、これらの不純物制御技術の基礎として、不純物の安定性や拡散機構の理解は極めて重要である。

図 1-18 に Si と Ge 結晶中の不純物原子の安定位置に関する実験報告がある元素を青色で示す。第 IV 周期の遷移金属は重要な汚染金属であるため数件の実験報告があるが、絶縁膜・電極やチャネル部の新材料として注目されている第 V 周期元素に関しては、現時点で実験報告が見つからなかった。なお、不純物原子の安定位置に関する精度の高い実験は非常に難しい。このような実験には、イオンビームチャネリングやメスバウアー効果を適用する方法などがある。しかし、イオンチャネリングでは、非常に高い不純物濃度を含む試料を準備する必要がある。また、メスバウアー効果は Fe のみに有効であるが、その他の元素に適用するのは難しい。そのため、安定位置が決定されている元素は非常に少ない。さらに原子の拡散を実験で直接確認することはほぼ不可能であるため、不純物元素の拡散機構についてはよくわかっていない。従って、Si デバイスの高性能化と Ge を用いたデバイスの実現のためには、Si と Ge 結晶における不純物の安定位置と拡散機構に関する総括的なデータベースの構築が強く望まれる。なお、図 1-18 に橙色で示す III ~ V 族の元素は置換位置が最安定であるものが多い。

近年、良好な電気特性を有する Ge/Si デバイスを実現する上で、急峻で清浄な界面を得ることが重要であることが分かってきた[22, 28]。

例えば Ge/Si 構造を形成すると Ge 原子が界面を通して Si 側に拡散する現象が報告されており[28-30], 点欠陥が関与していると考えられるが, そのメカニズムはよくわかっていない. また, Ge/Si 構造の形成プロセスにおいても, 金属汚染の可能性がある. Ge/Si 構造中において汚染金属原子が偏析しやすい場所を予測することができれば, 金属汚染の影響を回避する方法を提案できる. このような観点から, Ge/Si デバイスを実現する上で, 点欠陥と汚染金属原子の安定性を把握することが重要課題となっている.

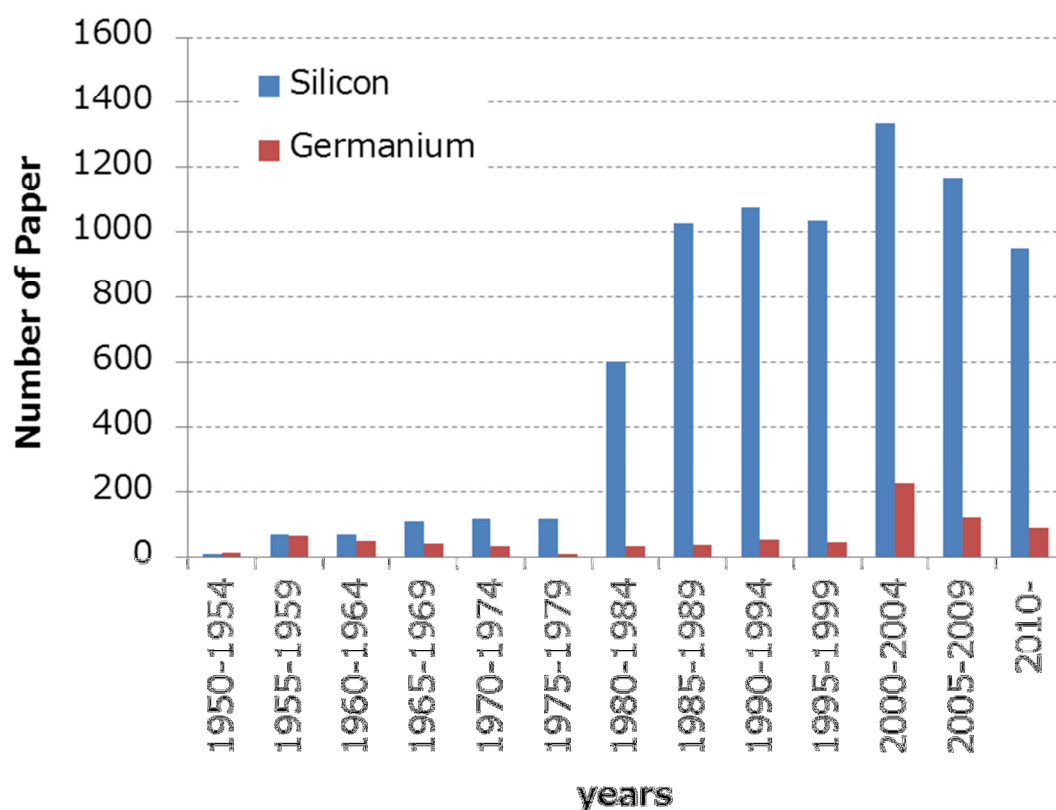


図 1-17 Si と Ge に関する JAP の論文数の推移

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

(a) Si 結晶中

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

(b) Ge 結晶中

図 1-18 安定位置に関して実験報告のある不純物元素

表 1-3 新規導入が検討されている材料[26]

Module	Materials
Dielectric film	Hf, Zr, Al, Ti, La
SALICIDE	Co, Ni, Pd, Pt
Electrode	W, Ru, Ta, Pt, Ir, Ti
Capacitor	Pb, Zr, Ti, Sr
Interconnect	Cu, Ti, Ta

1.5 原子・電子レベルの計算機シミュレーション

まず，理論と実験に関して述べる[31]．理論研究では基本法則を求める，あるいは，基本法則を基に物理現象を解明・説明することを目

的としている。理論研究の長所は“ある量の間に成り立つ関係式を導き出せる”点であり、重要な要素のみを抽出してモデル化できる。一方、理論研究の短所は“基本法則が理想的な系で考えられているために、モデルの妥当性が問題になる”点であり、モデルの過不足や方程式の複雑性が挙げられる。つまり、Paul Adrien Maurice Dirac の言葉にもあるように、基本法則は分かっているのだが、これらの法則を適用すると複雑すぎて解けない方程式に行き着いてしまう。例えば第一原理計算の基となるシュレーディンガー方程式の場合は、多体問題であるために解析的には解けない。現実的な時間内で解を得るために部分的に近似するのが一般的であるが、近似手法により結果が異なる点に注意が必要である。

理論研究に対し、実験研究では現実の物質や現象を調べることを目的としている。理論研究により導き出したモデルの確認という側面もある。実験研究のメリットは“実体観察できる”点であり、実際の物を扱う。反対に実験研究のデメリットは“実験データに対して理論的裏付けが必要である”点と“実験上の制約がある”点である。すなわち、実験によって得られるものは通常「ある制約された実験環境」における数値的な結果であるために、その結果から物理パラメータの間にどのような関係・意味があるのかを理論的に考察する必要がある。しかし、実験データは様々な要因をすべて含む結果であるために、モデルの立案が難しい場合が多く、理論的裏付けは容易ではない。例えば、CZ 法による Si 単結晶製造では炉内が非常に高温であるために計測できるデータが限られており、何が起きているのか分からない場合が多い。

この理論と実験を橋渡しする役割として、計算機シミュレーションがある。計算機シミュレーションでは理論を基に結果に支障がない範囲で近似を行い、可能な限り実験の環境を再現した上で解析を行う。すなわち、計算機シミュレーションには理論や実験を補強・補足するという目的があり、それが“計算機実験”とも言われる所以である。計算機シミュレーションの方法は種々あるが、特に物質を原子、分子など

の粒子からなる系と見なし，多数の粒子を含む系についてシミュレーション計算を行う手法を「分子シミュレーション」と呼ぶ[32]．分子シミュレーションには，さらに原子が原子核と電子から構成されることを考慮しない古典的手法と，それらを考慮する量子力学的手法に分類される．古典的手法には分子力学法（Molecular Mechanics Method），モンテカルロ法（Monte Carlo Method）や分子動力学法（Molecular Dynamics Method）などが含まれる．広範囲の温度や圧力に関して構造や物性などを調べるためには分子動力学法が適している．

一方，電子が直接関わる性質を調べるためには，量子力学的手法の適用が必須である．量子力学的手法，特に第一原理計算といわれる手法においては，パラメータフィッティングのような非理論的な要素を一切含まず，理論（量子力学）を基礎として材料物性などを予測する．第一原理計算は化学と物理の分野でそれぞれ発展し，化学の分野では主に分子軌道法が発展した．分子軌道法では原子や分子の電子構造を非経験的に求める手法として，原子軌道に対応して分子全体に広がる一電子空間軌道関数である分子軌道によって分子を構成する個々の電子の状態を求める[33]．これに対し，物理の分野では Si 単結晶のような周期性固体の電子状態や物性を研究する目的で，密度汎関数法を基礎とした第一原理計算法が発展した[34]．第一原理計算には，実験による検証が困難あるいは不可能な事象に対して電子論的，原子論的な考察が可能であるという長所がある．すなわち，研究対象の事象について電子論的，原子論的メカニズムを解明できる．また，材料内部の構造・電子状態や，極短時間の内に起こる化学反応などの現象に関する情報を得ることができる．

前節で述べたように，Si や Ge 中の不純物原子の安定位置や拡散機構について実験のみで結論を得ることは容易ではない．しかし，第一原理計算を研究手法として用いれば，実験データを補強して不純物原子の安定位置や拡散機構を系統的に理解できる可能性がある．

従来より，第一原理計算は扱える原子数に限りがあるために実用的

ではないという指摘もあったが、コンピュータの進歩や理論の洗練化により、現在はその有用性が広く認められている。図 1-19 に示すように JAP に掲載された論文のタイトルに第一原理計算を意味する“First Principles”もしくは“ab initio”が含まれる論文数の推移は、2006 年以降に急速に増加している。

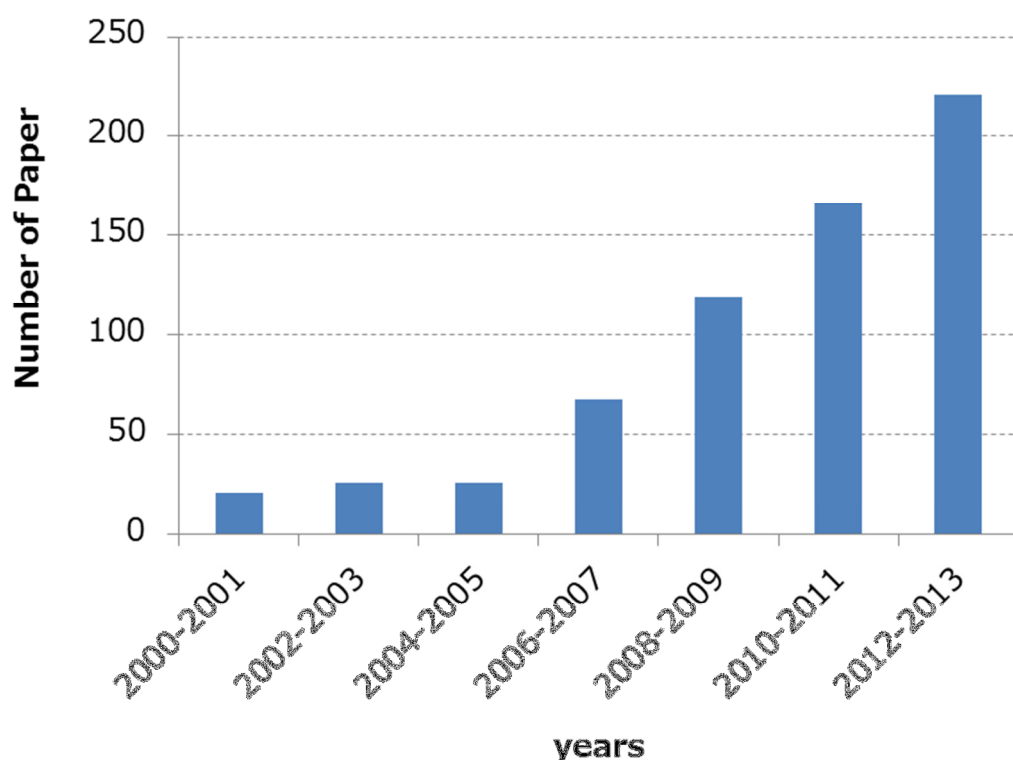


図 1-19 第一原理計算を使用した論文数の推移

1.6 本論文の目的と構成

既存の Si デバイスに対する現在の課題として、イオン注入に伴う微小欠陥が挙げられる。この微小欠陥は Si ウェーハやデバイスの性能に影響を与えることから、微小欠陥の構造やそれによるゲッタリング機構、デバイス劣化機構などを解明することが強く望まれている。

また、次世代の半導体デバイスである Ge/Si デバイスに対する課題として、Ge 材料の知見の不足が挙げられる。Si と Ge の違いを明確にする目的で、Si と Ge 結晶における不純物の安定性と拡散機構について、

総括的なデータベースの構築が強く望まれている。さらに、Ge/Si デバイスを実用する上で急峻かつ清浄な界面を得ることが重要であり、このような観点から、点欠陥と汚染金属原子の安定性を把握することが重要課題となっている。

以上の技術背景の元で、本研究では第一原理計算を用い（１）イオン注入により Si 中に導入された微小欠陥の構造、微小欠陥によるゲッタリング機構とデバイス劣化機構、（２）Si と Ge 結晶中の不純物の安定位置と拡散機構、（３）Ge/Si 構造の急峻性劣化に対する点欠陥の影響、および Ge/Si 構造中の汚染金属の偏析位置について解明することを目的とした。以下に各章の概要を簡単に述べる。

第 2 章では、本研究で解析に使用した密度汎関数法を基礎とした第一原理計算法について概説する。

第 3 章では、イオン注入により Si 中に導入された微小欠陥の構造、微小欠陥によるゲッタリング機構、および微小欠陥によるデバイス劣化機構に関する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イメージセンサの白キズを低減する方法を提案する。

第 4 章では、Si と Ge 単結晶中の不純物原子の安定位置および拡散機構に関する第一原理解析の結果を述べる。さらにその結果から、周期律表の大部分を網羅する系統的なデータベースを作成した結果を述べる。

第 5 章では、Ge/Si 構造中での点欠陥と汚染金属原子の安定位置に関する第一原理解析の結果を述べる。さらにその結果から、Ge/Si 構造において界面の急峻性が失われる機構を明らかにする。また、汚染金属が偏析しやすい場所を予測することにより、金属汚染の影響を回避する方法を提案する。

第 6 章では、本研究を総括し、今後の課題を述べる。

第 2 章 計算手法

2.1 第一原理計算法の概要

本章では第一原理計算法の全体像と，その中で固体材料に対して最もよく用いられる密度汎関数法についてまずは述べる．次に，本研究が Si や Ge 単結晶を対象としていることを考慮して，採用した近似法について説明する．最後に精度の高い計算結果を得ることを目的とした，計算設定条件について述べる．

第 1 章でも述べた通り，第一原理とは実験データや経験パラメータを一切用いず理論計算をする方法の総称である．多くの場合，第一原理計算というとシュレーディンガー方程式を解く電子状態計算を指す[35]．シュレーディンガー方程式では，多数の原子からなる系の中に多数ある原子核と電子のそれぞれのクーロン力を計算する．ただし通常は，原子核が電子の 1000 倍以上重いために，電子に対して原子核はほぼ静止していると考ええる．この近似をボルン・オッペンハイマー近似あるいは断熱近似と呼ぶ[36,37]．ボルン・オッペンハイマー近似を適用することで，原子核の運動による影響を無視でき，電子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーのみを考えればよいことになる．すなわち，第一原理計算により求まるエネルギーとは“電子のエネルギー”ということになる．この近似は，固体における振動モードの計算など多くの物性値についてよい結果を与えている．

ボルン・オッペンハイマー近似によりシュレーディンガー方程式は簡単な形式になる．しかし，波動関数は全電子の位置の関数になっているため高次元（電子数を N とすると $3N$ 次元）であり，シュレーディンガー方程式を解析的に解くのはほぼ不可能である．この問題を解決したのが密度汎関数法である．密度汎関数法のコンセプトは「高次元の波動関数ではなく，“3 次元の電子密度”から外場ポテンシャルを求めることでエネルギー計算を高速化すること」である．現在の密度汎関数法は 1964 年に Hohenberg と Kohn により発表されたホーエンベルグ・コーンの定理[38]に基づく．この定理では，「外場ポテンシャル

が基底状態の電子密度で決まる（外場ポテンシャル，波動関数，電子密度がそれぞれ 1 対 1 対応している）こと」と「電子密度の汎関数が存在し，その汎関数は基底状態の電子密度で最小値となり基底状態のエネルギーを与えること」が証明されている．つまり，3 次元の電子密度の関数を少しずつ変化させてエネルギーが最小になる電子密度を探索すれば，基底状態の電子密度を求めることができる．これは $3N$ 次元の波動関数の計算に比べると，圧倒的に計算量が少ない．さらに翌年の 1965 年に，Kohn と Sham はコーン・シャム法と共にこの汎関数の表式を提案した[39]．この提案によるコーン・シャム方程式は次式で表される．

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{ext}(r) + \int \frac{2n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.1)$$

ここで，左辺第 1 項は相関のない電子の運動エネルギー，第 2 項は電子と原子核の相互作用エネルギー，第 3 項は相関のない電子間の古典的クーロンエネルギー，第 4 項は交換相関エネルギー， $\phi_i(r)$ は 1 電子波動関数， ε_i はエネルギー固有値である．コーン・シャム法では図 2-1 に示すように，仮定した電子密度と求まった電子密度が一致するまで反復計算（SCF 法：Self-Consistent Field Method）を行う．SCF 法により電子密度が一致した時に，系の全エネルギーは最小となる．ただし，この全エネルギーは電子軌道エネルギーの総和だけではなく，電子間のクーロンエネルギーや量子力学的な交換相関エネルギーを含んでいる．この交換相関エネルギーは電子の交換エネルギーと相関エネルギーを合計したものである．これらのエネルギーの電子密度依存性を表す厳密な交換相関汎関数は，現在でも見つかっていない．そのため，2.4 節で述べるような手法で交換相関エネルギーを近似している．

本研究では，ケンブリッジ大学の Payne 教授らにより開発され，市販されている第一原理計算ソフト CASTEP（CAMbridge Serial Total

Energy Package [40-42], ver 5.5) を用いて計算を行った。次節以降において、本研究で用いたコーン・シャム方程式を数値的に解く手法を概説する。

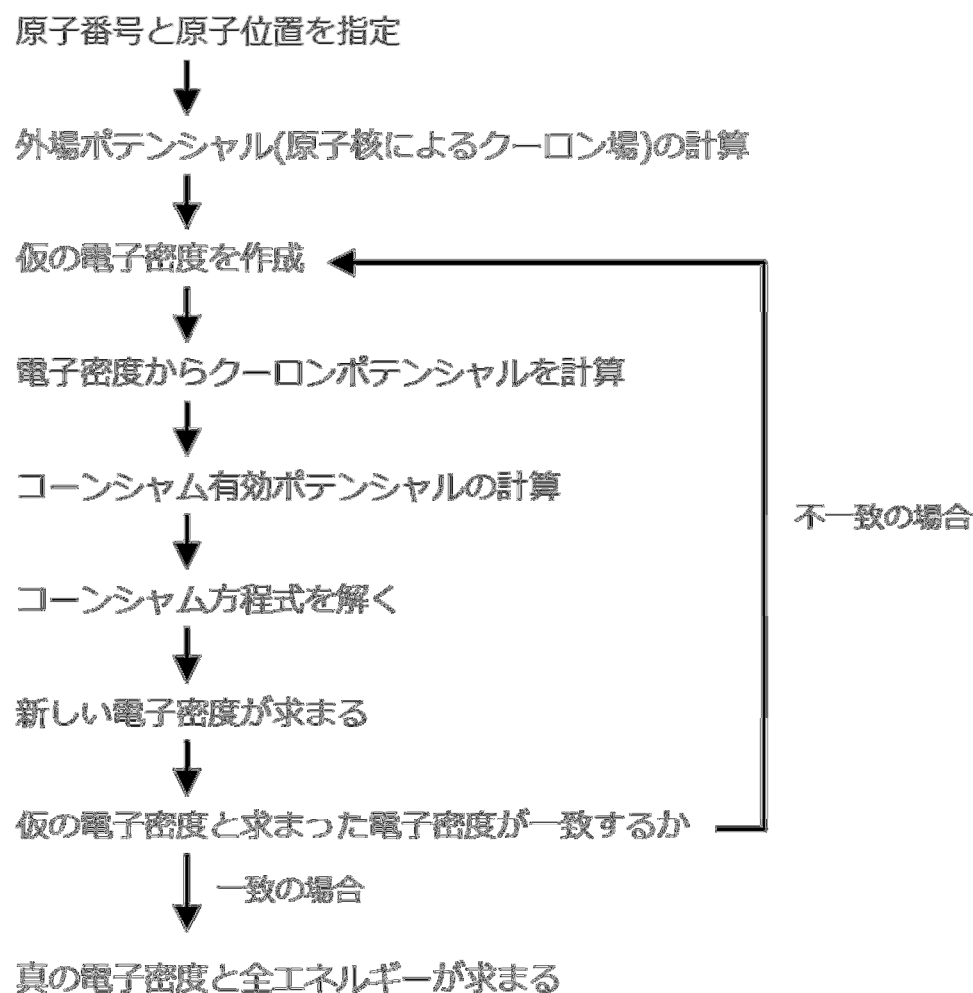


図 2-1 密度汎関数法における SCF ループ

2.2 平面波の重ね合わせ（波動関数の平面波展開）

Si のような単結晶では、ある周期で格子がほぼ無限に連続している。すなわち結晶の並進対称性が成立している。この場合にはブロッホの定理が適用でき、波動関数は平面波的な関数と結晶の周期ポテンシャルによって変動する関数（格子定数の周期関数）の積で表される。そこで、波動関数を任意の平面波の重ね合わせ（波動関数の平面波展開）

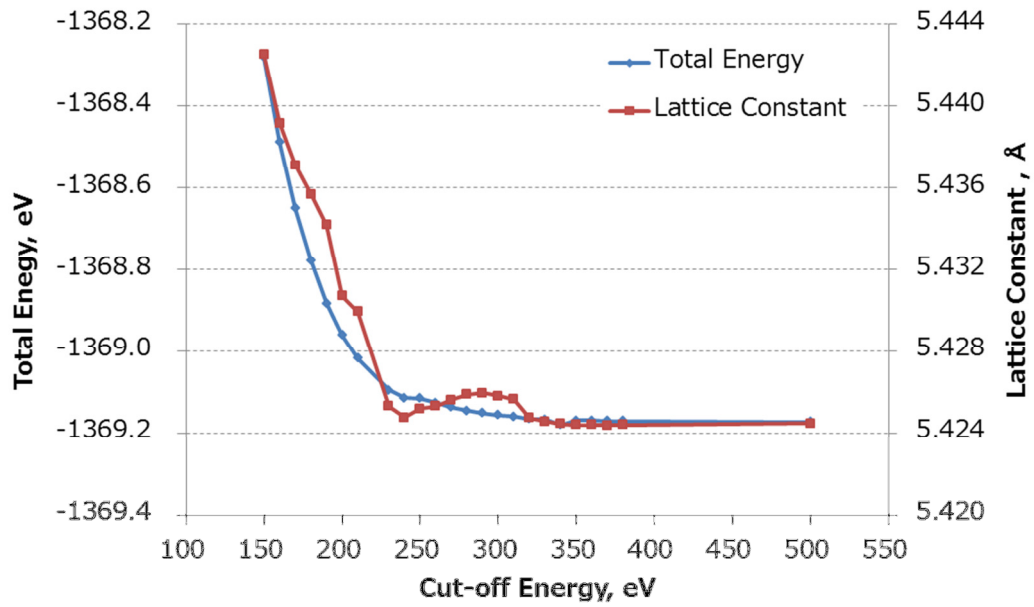
として表現し、コーン・シャム方程式に代入して解く。この方程式は、展開した平面波の数と同じ数からなる連立方程式となっている。それ故、解の数と固有値の数も展開した平面波の数と同一である。

波動関数を平面波の重ね合わせで表現するので、複雑な形の波動関数を表現するためには短波長すなわち高エネルギーの平面波が必要になる。すなわちごく短波長の平面波を用いれば、計算精度は非常に高くなる。しかし、波長を短くすると平面波の数が指数関数的に増えるため、計算時間やメモリ使用量が劇的に増加してしまう。

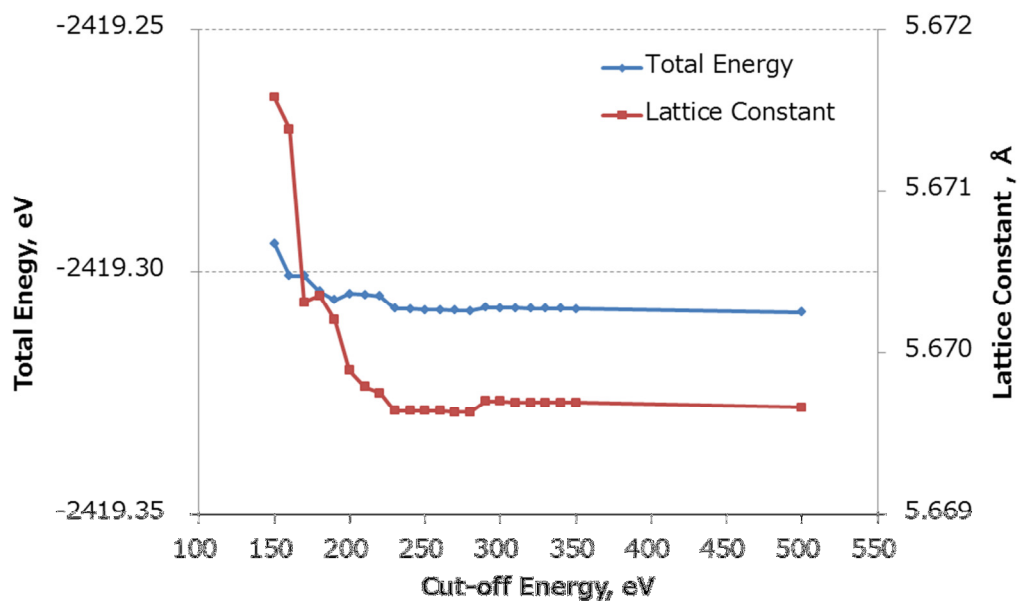
平面波の精度の設定に波長や波数を使ってもよいが、慣習上、平面波の運動エネルギーを使う。このパラメータはカットオフエネルギーとよばれる[43]。例えば、Siの慣用単位格子（原子8個）において300 eVのカットオフエネルギーを採用すると、数百個の平面波が取り込まれる。その結果、数百個の波動関数とエネルギー固有値が決まる。全エネルギーを求めるためには、その中でエネルギーの低い方から16番目までの波動関数とエネルギー固有値を用いる。すなわち平面波基底では多くの平面波が必要になるが、単位胞の計算で単結晶全体を計算したことになるため、固体結晶の計算において主流となっている。

さて、具体的なカットオフエネルギーの設定であるが、計算時間ができるだけ短く、かつ計算精度が高いカットオフエネルギー値が望ましい。そのためには、全エネルギーや格子定数が一定になる時の、最低のカットオフエネルギーを採用する。本研究では、まず慣用単位格子のSiとGeについて、全エネルギーと格子定数のカットオフエネルギー依存性に関する予備検討を行った。その結果、図2-2に示すように全エネルギーに関してSiは260 eV以上、Geは150 eV以上でカットオフエネルギーが500 eVの時との差が0.05 eV以下となった。格子定数に関してSiは230 eV以上、Geは150 eV以上でカットオフエネルギーが500 eVの時との差が0.005 Å以下となった。これらの予備検討により、全エネルギーが0.05 eV以下、格子定数が0.005 Å以下の計算精度を保証するためには、SiとGeともにカットオフエネルギ

ーに 260 eV を採用すれば良いことが分かる．また，他の予備検討により，軽元素ではもう少し大きなカットオフエネルギー値が必要なことも判明した．そこで，本研究ではカットオフエネルギー値として Si, Ge 結晶ともに 310eV を採用した．



(a) Si 単結晶の場合



(b) Ge 単結晶の場合

図 2-2 カットオフエネルギーと計算精度

2.3 擬ポテンシャル法

原子を構成する電子は，原子核近傍に局在して他の原子との結合にほとんど寄与しない内殻電子と，空間的に広がり他の原子との結合に寄与する価電子に分類できる．すなわち，内殻電子は原子核の近傍に留まり状態があまり変化しない．一方，主に最外殻軌道にある価電子は，他原子との結合配置によって状態が大きく変化する．波動関数は，原子核の近傍では内殻電子の波動関数との直交性に起因して激しく変化している．つまり，価電子の波動関数は比較的少ない数の平面波で表現できるのに対して，内殻電子の波動関数を表現するには多数の平面波が必要になる．

この問題に対しては，擬ポテンシャル法[44]が有効である．擬ポテンシャル法では，原子核と内殻電子全体のポテンシャルを原子核からある半径以上では価電子の波動関数が正しい値となるようなポテンシャルで置き換える．すなわち，事前にすべての元素の全電子に対して第一原理計算を行い，内殻電子と原子核によって価電子に及ぼすポテンシャルのデータを用意しておく．この仮想的なポテンシャルを用いて電子状態計算をしても，原子間に分布する価電子の波動関数は正しく再現されているので，物質の安定構造などを正しく再現することが可能である．本研究では，この擬ポテンシャル法を用いて価電子のみのコーン・シャム方程式を解いている．例えば，擬ポテンシャル法を適用することで，Si 原子 64 個の計算で扱う電子数を 896 個から 256 個に大幅に減らすことができ，かつカットオフエネルギーも小さくすることができるため，計算量を大幅に低減できる．

現在，擬ポテンシャル法には多数の方法が提案されている．1970 年代までは経験的パラメータを使用した擬ポテンシャル法が主流であったが，1979 年に Hamman らは第一原理計算により求めたノルム保存型擬ポテンシャル[45]を提案した．しかし，第 2 周期元素や遷移金属・希土類金属元素の価電子は局在性が強く，少ない平面波での展開が困難である．これを改善するため，ウルトラソフト擬ポテンシャル法[44]

が開発されている。

図 2-3 に全電子法（非擬ポテンシャル）、ノルム保存型擬ポテンシャル、ウルトラソフト擬ポテンシャルによる酸素の波動関数を示す。図中の R_c 以下の部分が電子の局在性の高い部分で、全電子法と比べてノルム保存型ではあまり局在性の改善はみられないが、ウルトラソフト擬ポテンシャルは非常に滑らかになっている。Si や Ge のような局在性の小さい元素はウルトラソフト擬ポテンシャルによる改善はほとんどないが、本研究では不純物原子として様々な元素を扱うため、Wu らが提案する交換相関エネルギーの表式[46]により得られたウルトラソフト擬ポテンシャルを採用した。

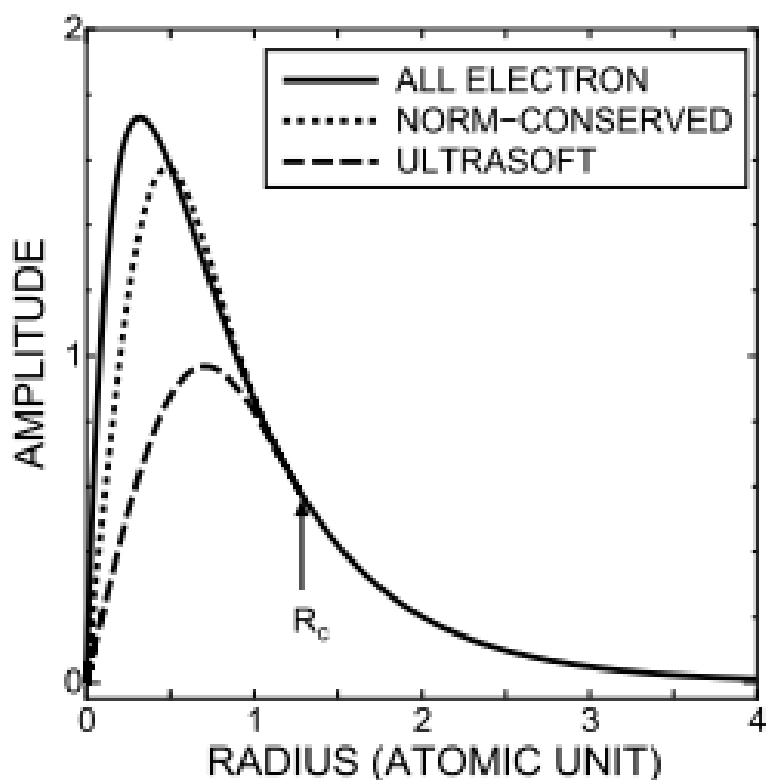


図 2-3 酸素の波動関数[43]

2.4 交換相関エネルギー

2.1 節で述べたように交換相関エネルギーの厳密な表記は解明されていないので，通常は交換相関エネルギーの表記に近似を用いる．最も簡単な近似として，局所密度近似（Local Density Approximation：LDA）がある．LDA ではある位置の交換相関エネルギーを，その位置の電子密度に等しい密度の一様電子ガスに対して求められた交換相関エネルギーで与える．実験結果をよく再現する物性値もあるが，粗い近似であるために格子定数の計算精度などは不十分である．そこで，電子密度の空間勾配を使って LDA を補正した一般化密度勾配近似（Generalized Gradient Approximation：GGA）が提案されている．この方法は，特に電子が局在した系の計算に対して改善が見られる．GGA の中でも表式は多数あり，比較の実績のある PW91[47]，PRBE[48]，PBE[49]や最近提案された WC[46]などを CASTEP では使用できる．各表式での Si の格子定数の計算結果を図 2-4 に示す．これより，WC が実験結果に最も近いことがわかる．そこで，本研究では交換相関エネルギーの表記として WC を用いた．

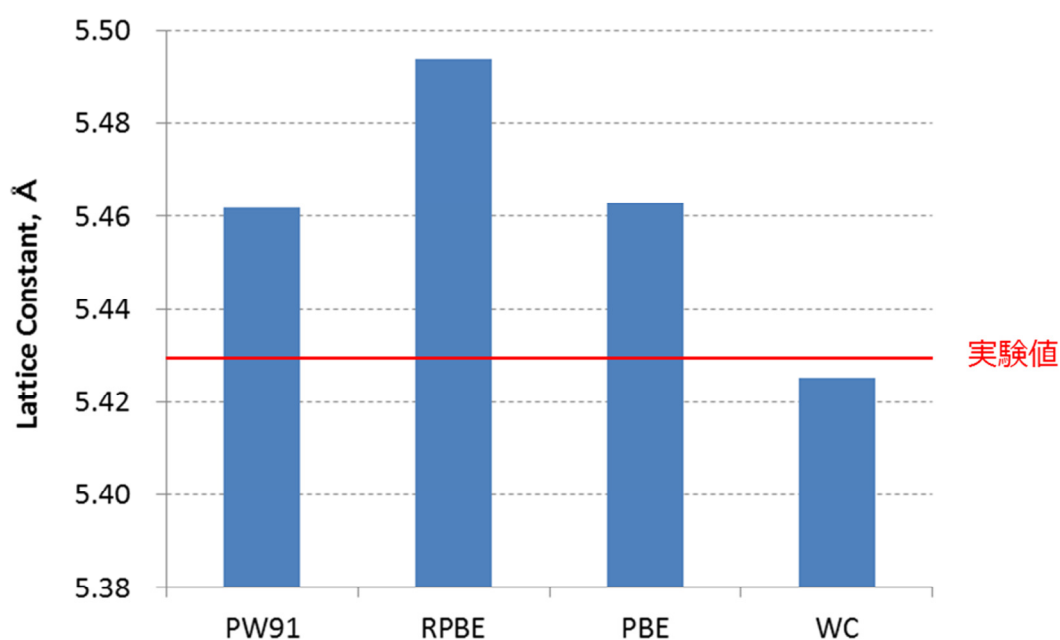


図 2-4 Si の格子定数の計算結果

2.5 k 点サンプリング

k 点サンプリングとはブリルアンゾーン (BZ) 内で積分に使う k 点のセットのことである。電子密度を計算するには BZ 内の積分が必要であるが、計算上は k 点サンプリングに従って離散化し、重みづけした和を取る。計算時間を短縮するためには、系の対象性を考慮した k 点サンプリングが望ましい。このように対称性を考慮した効率の良い k 点の取り方はスペシャルポイントと呼ばれる。本研究では広く使用されている Monkhorst と Pack のスペシャルポイント[50]を用いた。

Si の表面に酸素が吸着したモデルにおける k 点サンプリングと全エネルギーの関係を図 2-5 に示す。k 点サンプリングが 16×32 の場合を基準とした場合の、全エネルギー (Total Energy) と、酸素の配置の異なる 2 種類のモデルのエネルギー差 (Energy Difference) を示している。このモデルにおいて 0.1 eV 程度の差異を議論するためには、全エネルギーに関して k 点サンプリングを 4×8 以上、エネルギー差に関して 2×4 以上に設定する必要がある。一般的にエネルギー差を議論する場合には、計算誤差がキャンセルされるので、比較的少ない k 点で良好な結果を得ることが可能である。本計算では 64 原子の計算モデルを採用したが、同様のチェックを行った結果、 $2 \times 2 \times 2$ の 8 個の k 点サンプリングにより高精度の計算が可能と判断した。

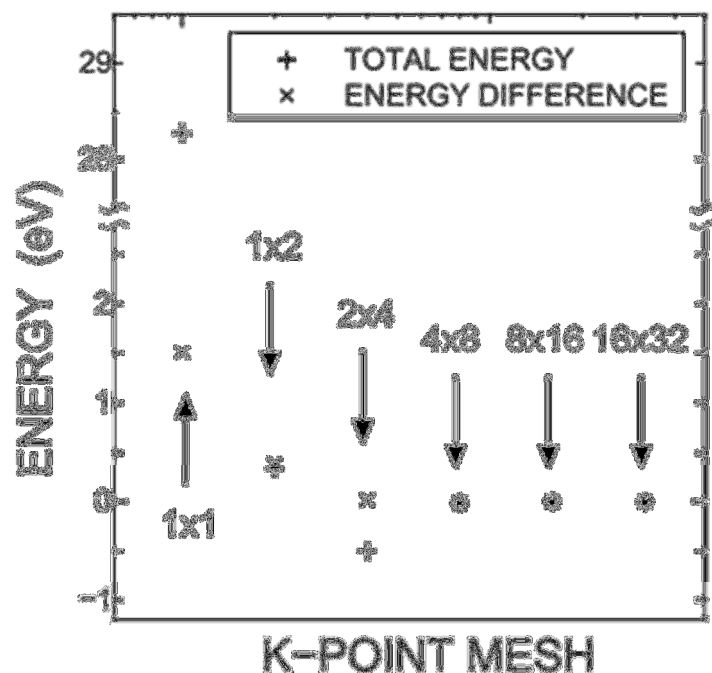


図 2-5 k 点サンプリングと全エネルギー[43]

2.6 その他の設定と計算条件

本計算では 3 次元周期境界条件とスーパーセル法を適用した. 3 次元周期境界条件は 2.2 節で述べた平面波展開の前提でもあり, 上下左右前後の各方向に同じ計算モデルが無限に繰り返すことを仮定する. スーパーセル法は計算手法の一つであり, 計算モデル(セル)として単位格子などの最小セルでなく, より大きな計算モデル(スーパーセル)を用いる方法である. Si と Ge 結晶中の不純物や欠陥を扱うような本研究においては, 大きな局所歪みが形成されるため, その影響が隣のイメージセルに及ばない程度に大きなモデルを用いる必要がある. そこで本研究では図 2.6 に示すような慣用単位胞の $2 \times 2 \times 2$ 倍である 64 個の原子からなるモデルを用いた. なお, 第 5 章で扱う Ge/Si モデルについては後に述べる.

最後に計算の収束条件を表 2-1 にまとめる. 電子系のエネルギー最小化には Density Mixing 法[51]を, 原子配置の最適化(格子緩和)に

は BFGS 構造最適化法[52]を用いた。

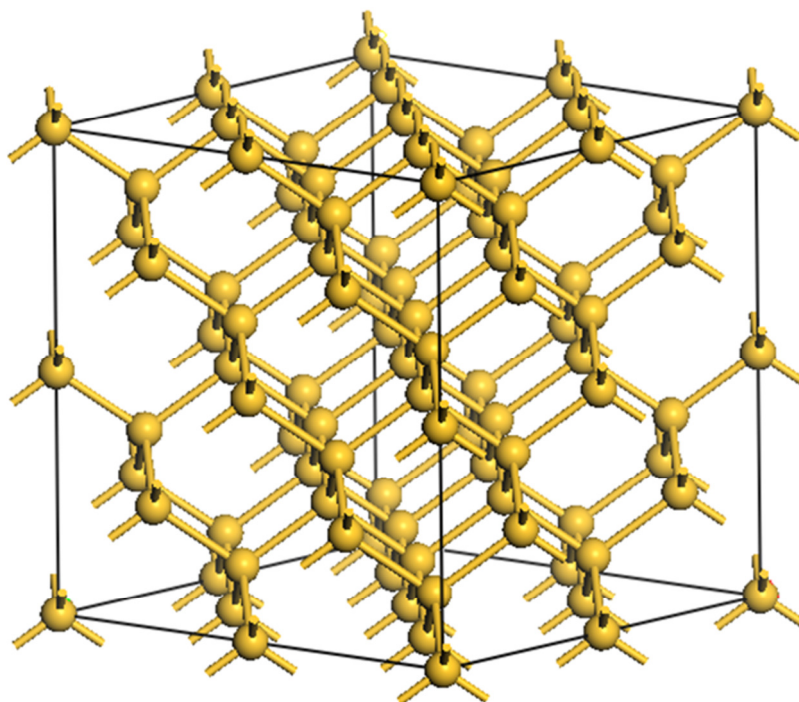


図 2-6 Si 原子 64 個からなるモデル

表 2-1 収束条件

収束判定パラメータ		収束条件
電子状態計算	全エネルギー変化量	5×10^{-7} eV/atom
	全エネルギー変化量	5×10^{-6} eV/atom
格子緩和	原子核に働く力	0.01 eV/Å
	原子核の変位	5×10^{-4} Å
	セル内の応力	0.02 GPa

第 3 章 イオン注入により生成される Si 中の微小欠陥

3.1 緒言

第 1 章で述べたように，イメージセンサの画像欠陥（白キズ）の原因は（1）金属汚染と（2）イオン注入による微小欠陥の 2 種類である．このうち金属汚染は深い準位に相当する高輝度の白キズとなり，微小欠陥は浅い準位に相当する低輝度の白キズとなる．

Russo ら[15]は，炭素（C）イオン注入によりデバイス製造領域の直下に微小欠陥を形成することで Si ウェーハにゲッタリング効果を持たせると，イメージセンサの金属汚染起因による白キズを減少できることを報告した．CZ-Si ウェーハは 1×10^{18} atoms/cm³ 程度の酸素（O）を含むため，C のイオン注入により原子空孔（V）が Si ウェーハ中に多量に生成された場合，C，V，O が関与した微小欠陥が生成されると予想される．このように C イオン注入で導入した微小欠陥がデバイス特性を向上させることが実験的に示されているが，微小欠陥の構造や，微小欠陥によるゲッタリング機構の解明には至っていない．そこで 3.2 節では，C イオン注入に伴い形成される微小欠陥の構造とゲッタリング機構を第一原理計算により解析した．

また，柴田ら[17]は As イオン注入時に形成される結晶欠陥が結晶回復熱処理後も微小欠陥として残留し，イメージセンサの白キズの原因となることを報告した．さらに柴田らは，陽電子消滅法により微小欠陥が V を含むことや，酸素雰囲気中熱処理を付加することにより微小欠陥量が減少して C と O からなる複合体が増加することを示した．ここでの C は元々 CZ-Si ウェーハに 1×10^{15} atoms/cm³ 程度の濃度で含まれている不純物である．このように As イオン注入で導入した微小欠陥も白キズとなるが，この微小欠陥の構造やデバイス特性の劣化機構は解明されていない．また，酸素雰囲気中熱処理による構造変化についてもその機構は不明である．そこで 3.3 節では，以下に述べる Chroneos ら[53]の研究を参考に，As イオン注入により形成される微小欠陥の構造とデバイス劣化機構を第一原理計算により解析した．

Chroneos ら[53]はイオン注入に伴う欠陥形成を説明するために、 $\text{As} \cdot \text{V} \cdot \text{C}$ が関与する複合体の結合エネルギー (E_b) を報告している。その結果を表 3-1 に示す。左表より、As と V の E_b は非常に大きく、結合しやすいことが分かる。これに対し、C と As や V との E_b は小さい。さらに同時に $\text{As} \cdot \text{V} \cdot \text{C}$ の 3 つが関与する複合体について原子配置の並びも考慮すると、C と As の間に V がある C-V-As の構造が最安定であることが分かる。表 3-1 の右表では、As と V と C の中の 2 種類からなる括弧で示す複合体が先に形成され、続いてもう 1 種類が結合する場合を考えている。これより安定な (VAs) 複合体の V 側に C が結合するとさらに 0.35 eV 低下して、より安定な C-(VAs) 複合体が形成できることがわかる。

表 3-1 $\text{As} \cdot \text{V} \cdot \text{C}$ 複合体の結合エネルギー E_b [53]

Complex	E_b, eV	Complex	E_b, eV
C-V	0.36	C-(AsV)	-0.31
As-V	1.34	(CAs)-V	1.27
As-C	-0.24	(CV)-As	1.33
C-V-As	1.69	C-(VAs)	0.35
C-As-V	1.03	(VC)-As	0.04
V-C-As	0.40	V-(CAs)	0.64

3.2 微小欠陥の構造とゲッターリング機構

3.2.1 計算モデル

Si 単結晶は慣用単位格子内に 8 個の原子を持つダイヤモンド構造を有している。本計算では、慣用単位格子を $2 \times 2 \times 2$ 倍して作成した (100), (010), (001) 面で囲まれた Si 原子 64 個の超格子を使用した。図 3-1 に本研究で利用した Si 原子 64 個の計算モデルを示す。セルサイズは 1 辺が 10.854 \AA で、セルの各辺はそれぞれ, [100], [010], [001] 方向に沿っている。図 3-1 において、赤色の原子が計算セルの中心で

ある．また第 2 章で述べた通り，3 次元周期境界条件を課している．

さて，このモデルに不純物を 1 個導入するとその密度は約 1.56 % となり，これは現実の不純物よりはるかに高濃度となる．そこで，図 3-1 に灰色で示す壁面上の Si 原子およびモデルの格子長を固定することで，3 次元周期境界条件で隣接するイメージセルとの相互作用（歪み）を無視できるようにした．これにより不純物の近傍にフォーカスした状態，つまり図 3-2 に示すような大きな Si 結晶中に不純物（青色原子）が存在する環境を再現した．

本研究では微小欠陥の形成エネルギーを算出することで，微小欠陥の安定性を評価した．また微小欠陥と金属（M）の結合エネルギーを算出することで，微小欠陥のゲッタリング能力を評価した．計算対象の金属元素は代表的な汚染金属であるアルミニウム（Al），鉄（Fe），ニッケル（Ni），銅（Cu）とした．図 3-3 に Si 結晶中における代表的な不純物の位置を示す．本計算ではこれらの不純物位置を考慮した．

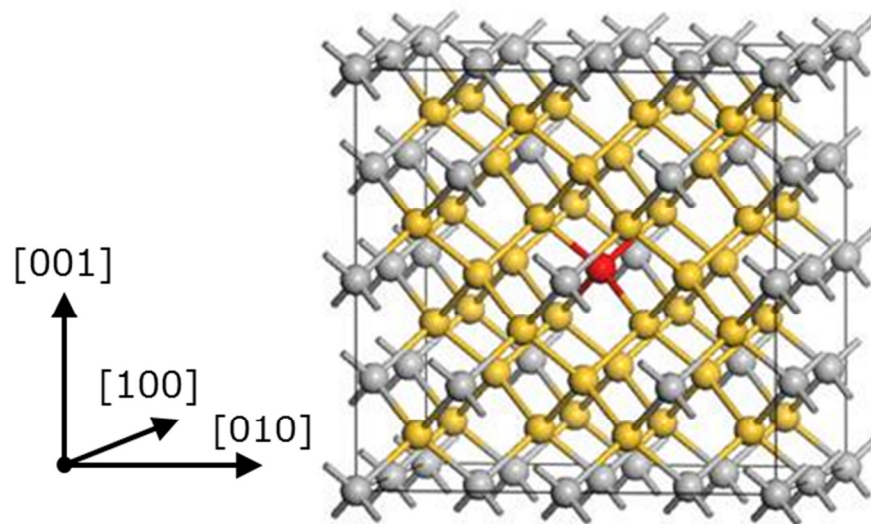


図 3-1 Si 原子 64 個からなる計算モデル

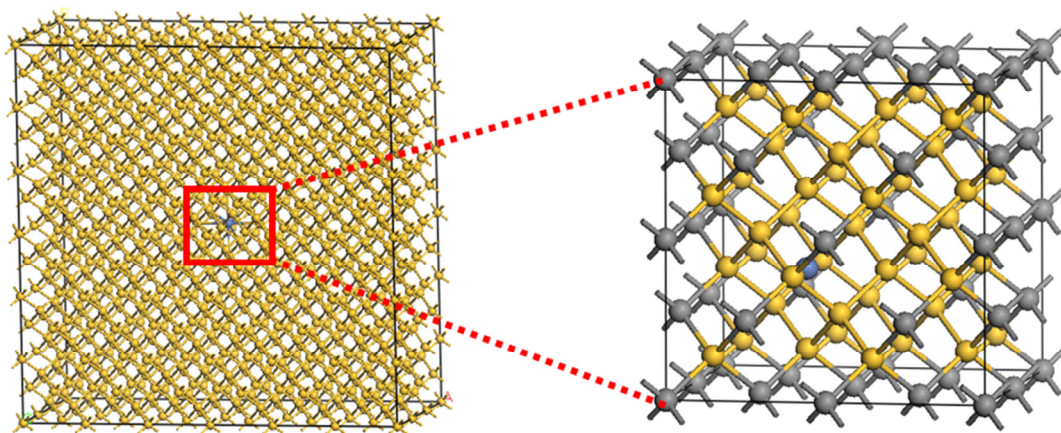


図 3-2 計算のイメージ

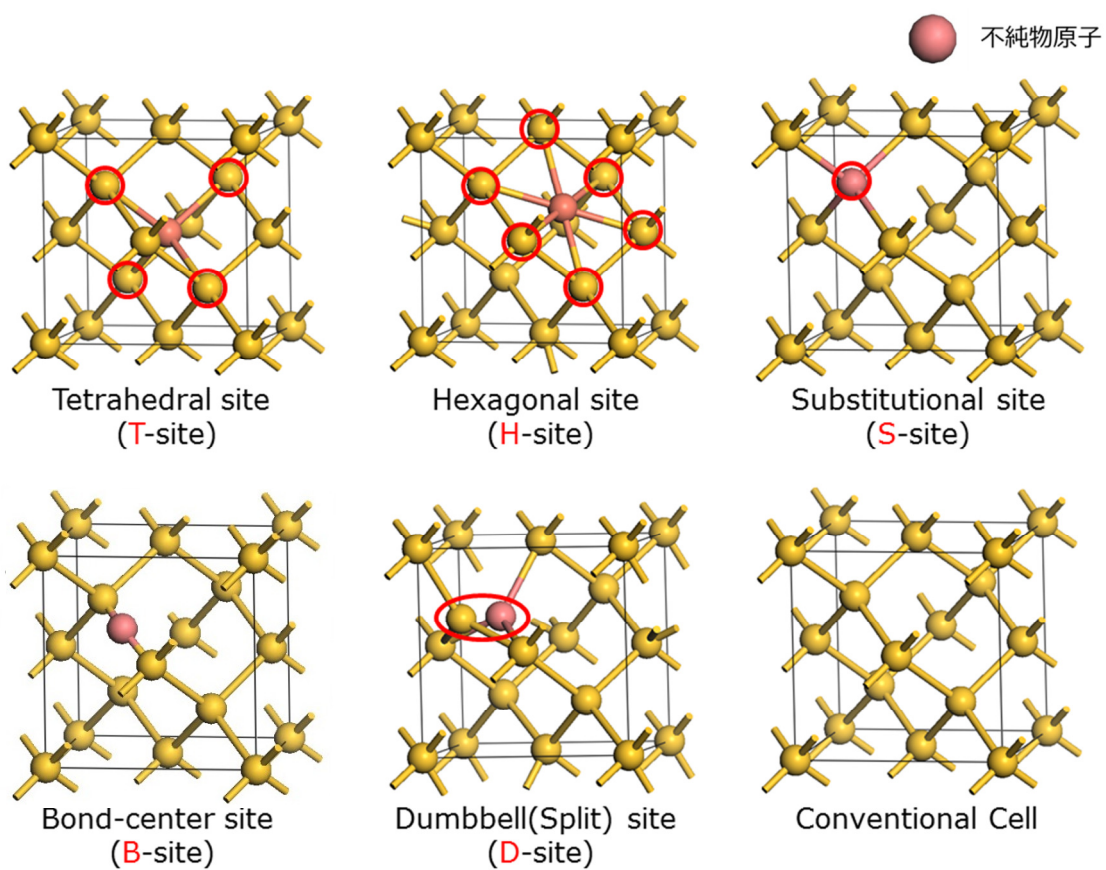


図 3-3 ダイヤモンド構造の Si 結晶中の代表的な不純物位置

3.2.2 C イオン注入による微小欠陥の最安定構造

まず, C と V および C と O の結合エネルギーを計算した. その結果, 前者は 0.36 eV と小さく, 後者は -0.62 eV と負であることがわかった. そこで C イオン注入によりこれらの C を含んだ複合体は形成しにくいと考え, 微小欠陥として V_mO_n ($m=1\sim 2$, $n=1\sim 2$) 複合体に焦点を絞って解析した.

V_mO_n 複合体の構造を求めるために, 原子の配置を変えた数種類の V_mO_n モデルを構造最適化し安定構造を得た. そして, 求めた数種類の安定構造の中から, 全エネルギーが最低の構造を最安定構造とした. 図 3-4 から図 3-7 に VO 複合体, VO_2 複合体, V_2O 複合体, V_2O_2 複合体の安定構造をそれぞれ示す. 全エネルギーを比較した結果, VO 複合体は“構造 (d)” , VO_2 複合体は“構造 (a)” , V_2O 複合体は“構造 (b)” , V_2O_2 複合体は“構造 (b)” が最安定構造であることがわかった. いずれの構造においても, V により形成された未結合手 (ダングリングボンド) を終端するように O 原子が配置している.

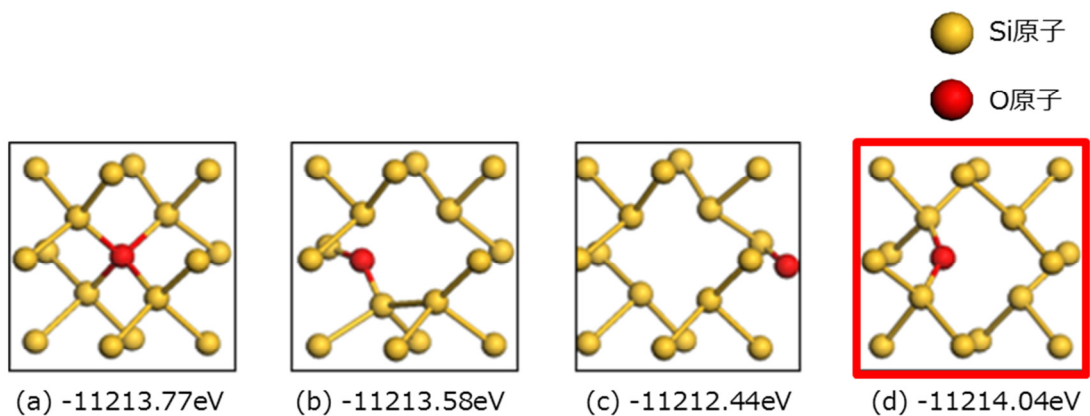


図 3-4 VO 複合体の安定構造

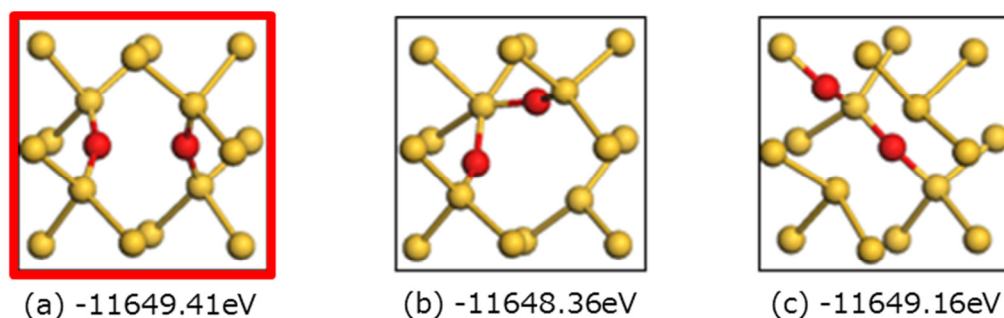


図 3-5 VO_2 複合体の安定構造

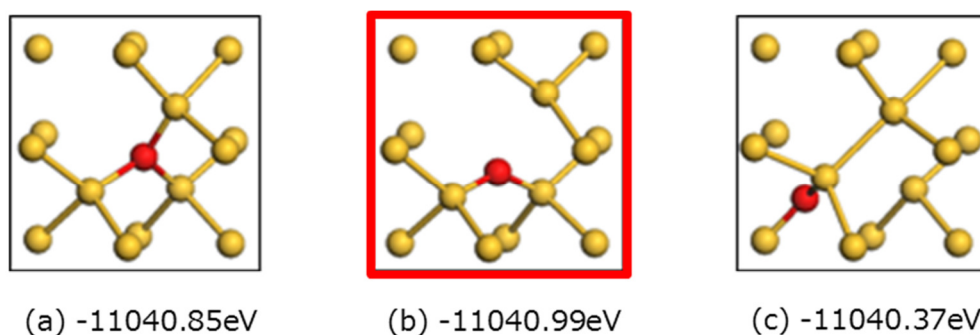


図 3-6 V_2O 複合体の安定構造

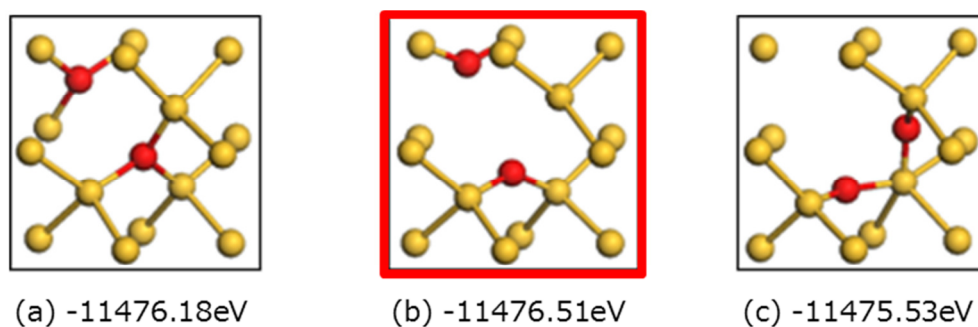


図 3-7 V_2O_2 複合体の安定構造

3.2.3 V_mO_n 複合体の安定性

V_mO_n 複合体の安定性を評価するために、 V_mO_n 複合体の形成過程における E_b を算出した。図 3-8 に VO 複合体を例として示すように、 E_b は始状態（複合体形成前）と終状態（複合体形成後）の全エネルギーの差である。 $E_b > 0$ の場合には安定な複合体が形成され、 $E_b < 0$ の場合

には複合体は形成しないと判断できる．VO 複合体の場合は，V と O の E_b を次式により求めた．

$$E_b = \{E_{total}(V) + E_{total}(O)\} - \{E_{total}(VO) + E_{total}(Si)\} \quad (3.1)$$

ここで， $E_{total}(V)$ は V を 1 個含む Si モデル， $E_{total}(O)$ は O を 1 個含む Si モデル， $E_{total}(VO)$ は VO 複合体を含む Si モデル， $E_{total}(Si)$ は無欠陥の Si モデルの全エネルギーである．従って， $E_{total}(V) + E_{total}(O)$ は VO 複合体形成前の全エネルギーであり， $E_{total}(VO) + E_{total}(Si)$ は VO 複合体形成後の全エネルギーとなる．

V_mO_n 複合体について，形成過程における E_b を表 3-2 に示す．まず V と O の E_b は 1.46eV であり，V のダングリングボンドを O が終端することで非常に安定になる．すなわち，VO 複合体は容易に形成されることがわかる．同様に VO_2 ， V_2O ， V_2O_2 複合体も E_b が大きく，容易に形成され则认为られる．これらの複合体は V のダングリングボンドを O が終端していることから，この結果は V と O が適当な個数で存在すれば， V_mO_n として成長することを示唆している．

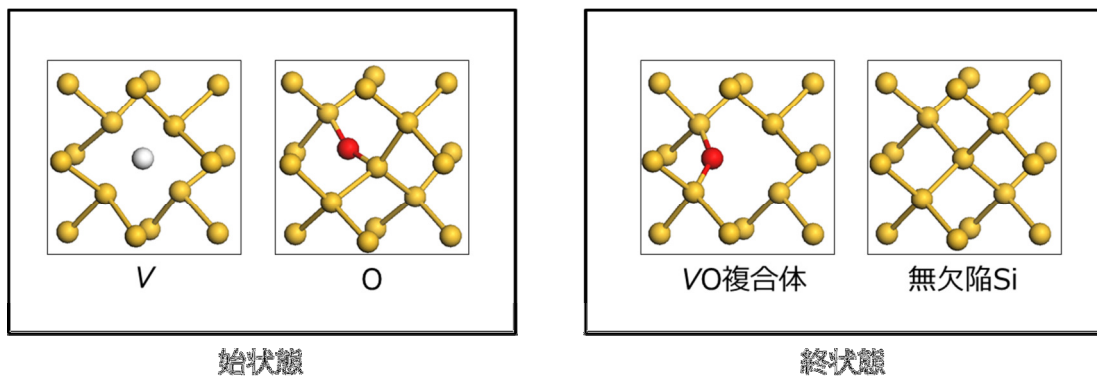


図 3-8 結合エネルギー算出法のイメージ

表 3-2 V_mO_n 複合体形成過程における結合エネルギー

Complex	Process	E_b , eV
VO	V+O	1.46
VO ₂	VO+O	1.56
	O ₂ +V	2.48
	V+O+O	3.02
V ₂ O	VO+V	1.50
	V ₂ +O	1.71
	V+V+O	2.96
V ₂ O ₂	VO ₂ +V	1.64
	V ₂ O+O	1.71
	V+V+O+O	4.67

3.2.4 V_mO_n 複合体のゲッタリング能力

V_mO_n 複合体のゲッタリング能力の評価には V_mO_n 複合体と M の E_b を用いた。本節では、まず金属単原子 (M) の最安定位置と、 V_mO_n と M からなる複合体の最安定構造を求めた。M の位置として格子間位置と置換位置を考慮するが、置換位置では Si 原子が 1 個減るために、前節のように全エネルギーだけでは比較できない。そこで、Si 中の M の形成エネルギー (E_f) を比較することで安定位置を求める。Si 中に M が存在する場合の E_f は次式で求めた。

$$E_f = E_{total}(\text{Min Si}_{64-n}) - (64-n)\mu_{\text{Si}} - \mu_{\text{M}} \quad (3.2)$$

ここで、 $E_{total}(\text{Min Si}_{64-n})$ は M を含む計算モデルの全エネルギー、 μ_{M} は M のセルフエネルギー、 μ_{Si} は Si のセルフエネルギーである。また、M が置換型 (S サイト) の場合は $n=1$ 、格子間型 (T, H) の場合は $n=0$ である。セルフエネルギーは純粋なバルク単結晶の全エネルギーの 1 原

子分に等しく, Fe は bcc 構造, Al, Ni, Cu は fcc 構造の全エネルギーを用いた.

M の S, T, H サイトにおける E_f の計算結果を表 3-3 に示す. この結果から, Al は S サイト, Fe と Cu は T サイト, Ni は H サイトの E_f が最小であり, これらが最安定位置であることが分かる. すなわち, Al は置換型不純物であり, その他は格子間型不純物である.

次に, Al は置換型, Fe, Ni, Cu は格子間型で V_mO_n 複合体と結合すると仮定して, V_mO_n と M からなる複合体の安定構造を探索した. 図 3-9 に本計算により得られた各種複合体の最安定構造を示す. これより, Fe, Ni, Cu の位置は大差なく, ダングリングボンド付近において安定であることが分かる. また, Al は Si よりも価電子が 1 個少ないことから, 価電子が余分にあるダングリングボンドや O に隣接する位置で安定となっている.

以上の最安定構造について, 複合体と M の E_b を計算し, ゲッタリング能力を評価した. 計算結果を図 3-10 に示す. この図において, E_b が大きい場合に複合体は M と結合しやすい, つまり M に対するゲッタリング能力が高いことを示している. この結果から, V_mO_n 複合体はいずれの M に対しても正の結合エネルギーを有していることがわかる.

以上の結果から, C イオン注入により V_mO_n 複合体は容易に形成され, この複合体がゲッタリング効果をもたらしたと結論できる. なお, V_2O のゲッタリング能力が最も高く, VO_2 と V_2O_2 は若干低い. ゲッタリング後の原子配置を注意して観察すると, 格子間型である Fe, Ni, Cu は V_2O 欠陥の V に入って結合することで安定になっていることから, ゲッタリングには原子サイズ程度の空隙の存在が重要であることがわかる.

表 3-3 Si 中の M の E_f

Metal	E_f eV		
	S site	T site	H site
Al	1.14	2.52	3.42
Fe	1.53	1.33	1.76
Ni	1.09	0.50	0.47
Cu	1.95	1.37	1.56

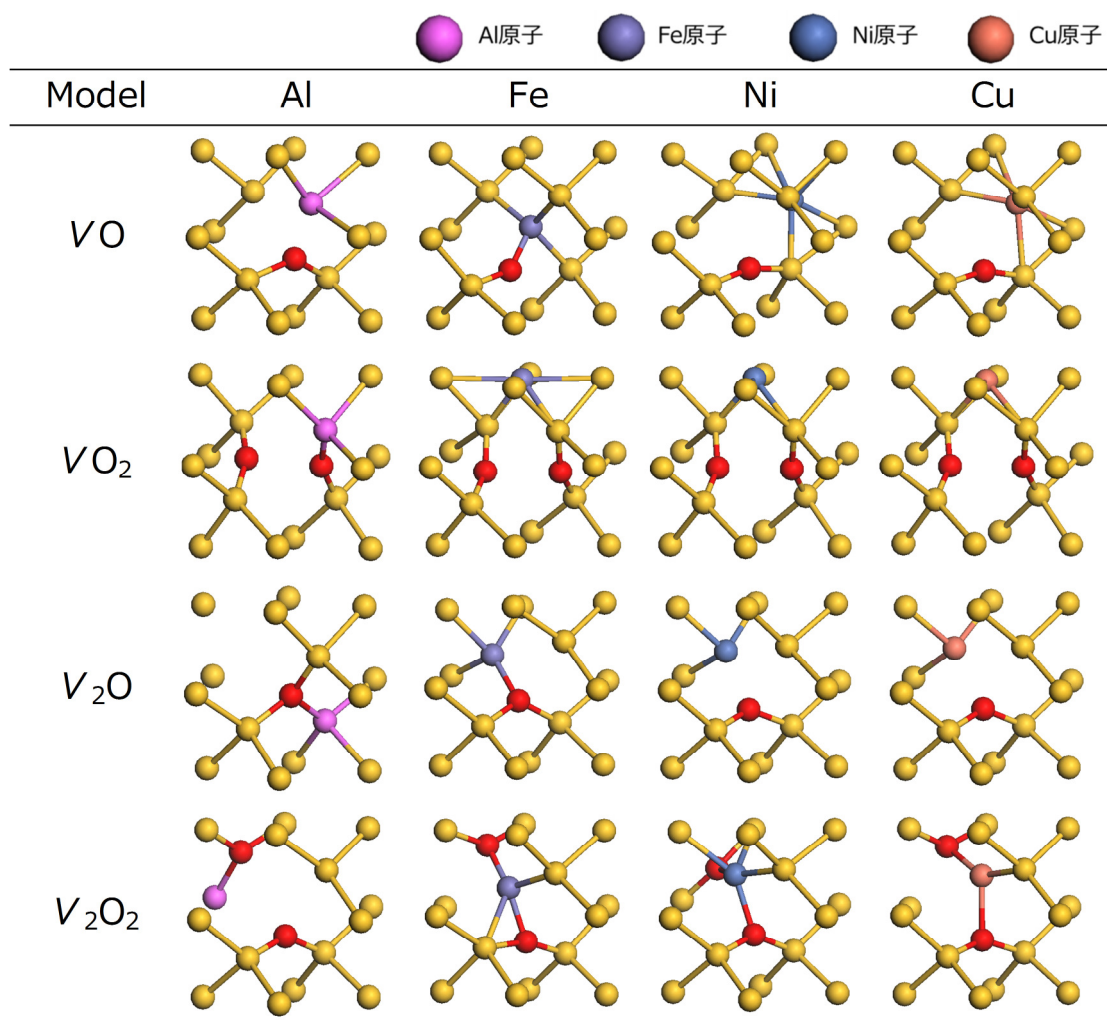


図 3-9 V_mO_n と M からなる複合体の最安定構造

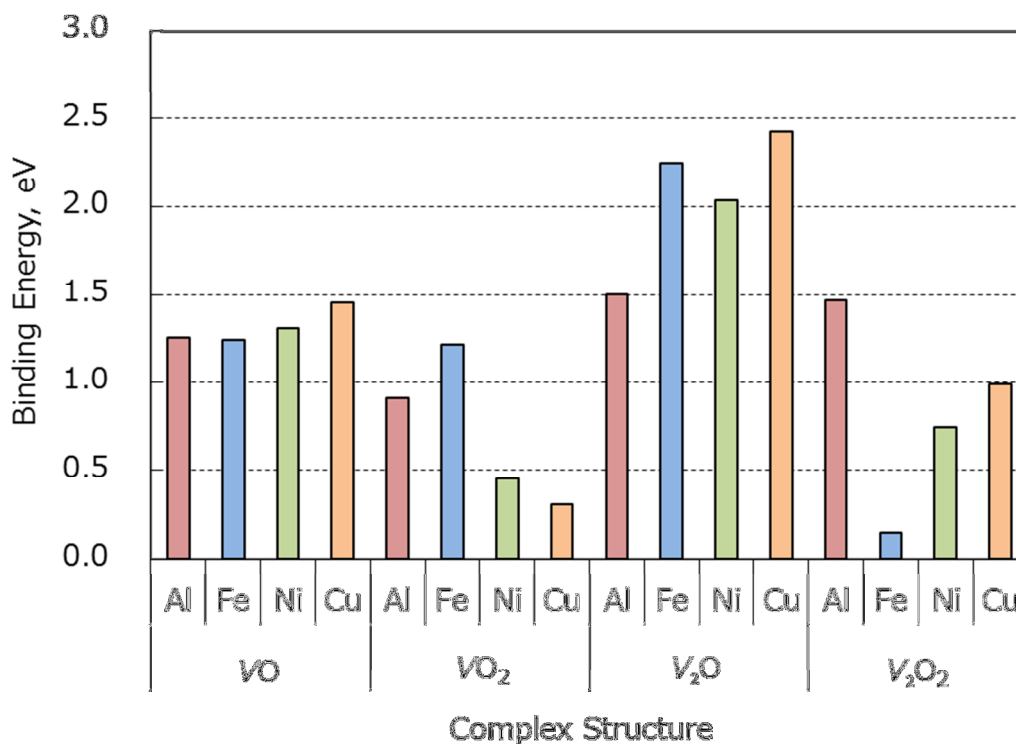


図 3-10 V_mO_n と M の結合エネルギー

3.3 As イオン注入により形成される微小欠陥とデバイス劣化機構

3.3.1 As・V・C からなる複合体の安定性

本節では As イオン注入により形成される微小欠陥として, As・V・C からなる複合体を考察した. As をイオン注入すると, それに伴って生成した V や Si ウェーハ中に元々存在した C と相互作用する. そこで, まず As・V・C のうちの 2 種類のペアについて E_b を計算した. その結果を表 3-4 に示す. AsV のみが非常に安定であり, これは Chroneos らと同じ結果である.

次に, As, V, C の特性を把握するために, 価電子密度分布と, Mulliken 密度解析の結果に基づく有効電荷の計算結果を図 3-11 に示す. この結果, 以下のことが分かった. (a) Si 中の C は高い電気陰性度を有し, 周囲から電子を引き寄せて負に帯電している. また, 結合部の電子密

度も高いことから, Si と C は共有結合性とイオン結合性を有している.

(b) Si 中の V の形成により, 周囲の 4 個の Si が互いに近づいて弱く結合している. (c) Si 中の As は価電子が周辺に広く分布して, 弱く正に帯電している. また, 結合部で電子密度が高いことから, Si と As は共有結合性のみを有している.

次に, 図 3-12 に C-As, V-As, C-V 周辺の価電子密度分布と原子の有効電荷を示す. この結果, 以下のことが分かった. (a) C-As 間は電子密度が低く, 結合は見られない. (b) V-As では As の電子が広範囲に分布しており, 全体的に安定になっている. (c) C-V は C が Si と同じ 4 価の元素であり, V のダングリングボンドに影響しない. 従って, この電子状態解析も AsV 複合体が安定であることを示している.

さらに原子配置の並びも考慮した AsV と C の E_b の計算結果を表 3-5 に示す. Chroneos らの計算結果と同様に, As 側ではなく V 側に C が存在するほうが安定であることが分かる. As-V-C 複合体の構造を図 3-13 に示す.

図 3-14 に C, As, V からなる複合体の形成過程のエネルギー変化を示す. この図において縦軸のエネルギーは, 複合体形成前のエネルギーを基準としている. 例えば, C-(AsV) の場合は 1 段階目の反応で As と V が結合し括弧内の AsV が形成することで 1.17eV の利得があり, 2 段階目の反応で C と AsV が結合し CAsV が形成されることで 0.36eV の損失があることを示している. また, 本計算も原子の配置を考慮しており, 記号の並びが原子の配置を示している. これより, 2 段階ともエネルギー利得のある CVAs 複合体が形成しやすいことがわかる.

表 3-4 複合体の結合エネルギー

Complex	E_b, eV
CV	0.07
AsV	1.17
AsC	-0.34

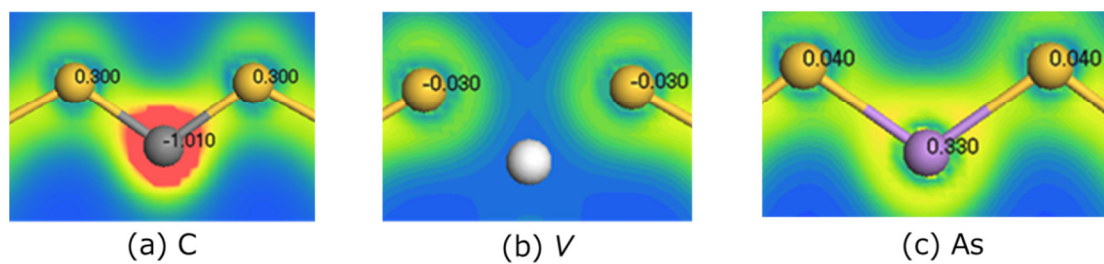


図 3-11 価電子密度分布と原子の有効電荷

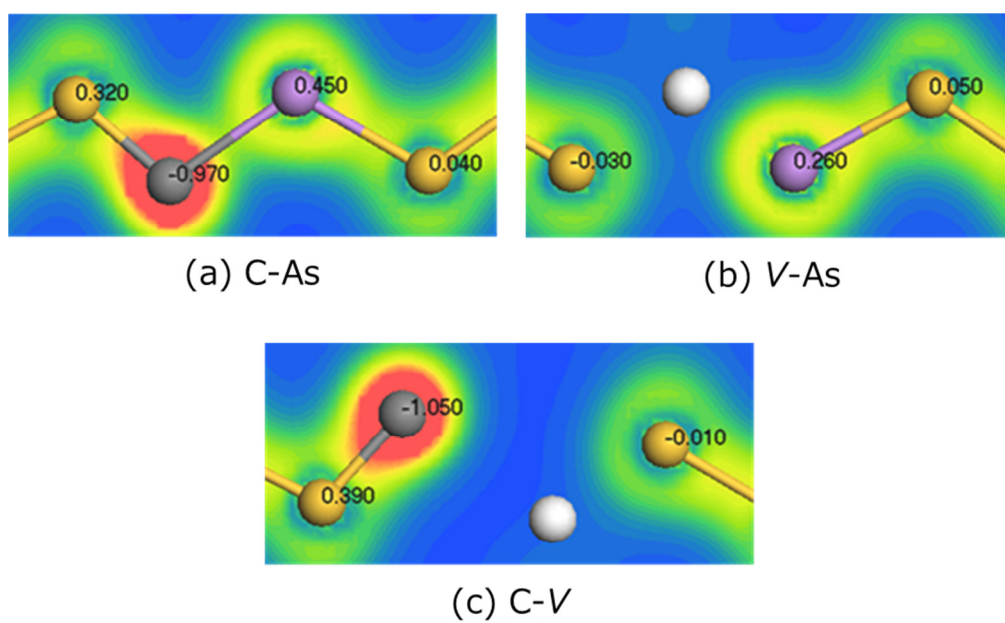


図 3-12 価電子密度分布と原子の有効電荷

表 3-5 AsV と C の結合エネルギー

Complex	E_b, eV
C-AsV	-0.36
AsV-V	0.13

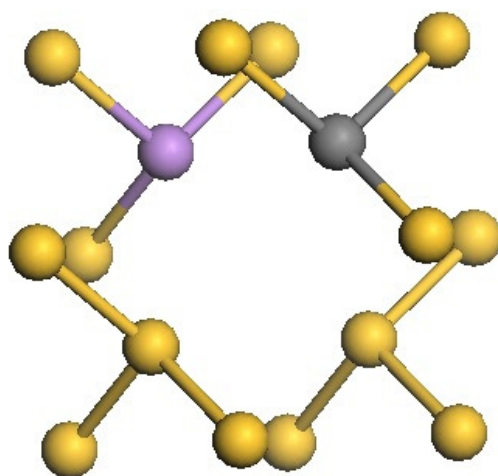


図 3-13 As-V-C 複合体構造

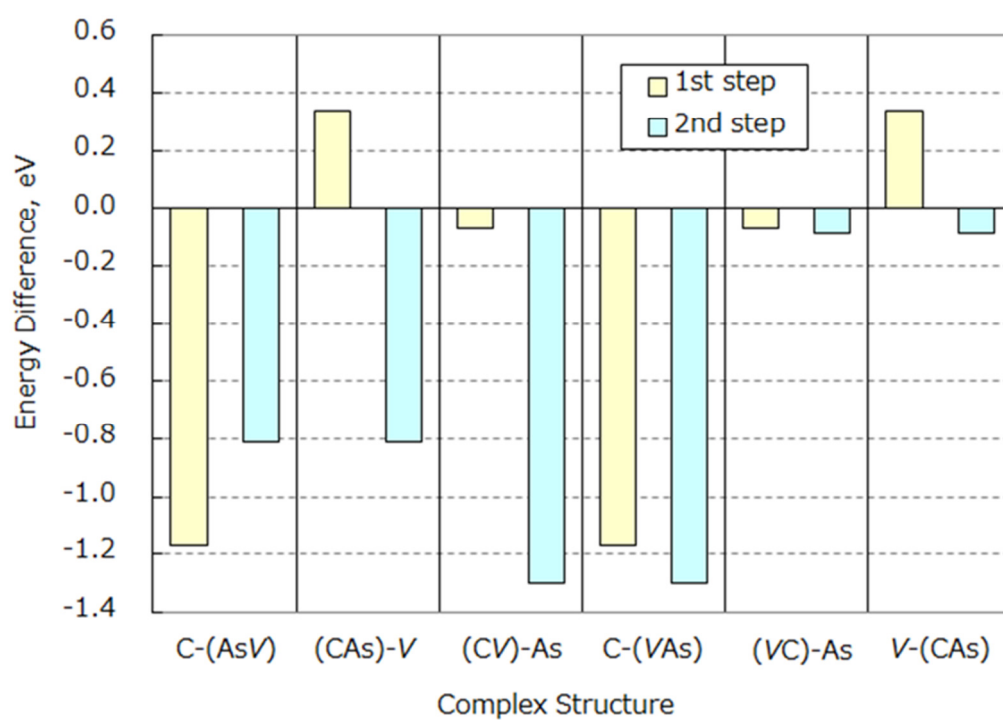


図 3-14 複合体形成過程のエネルギー変化

3.3.2 CVAs 複合体と酸素 (O) からなる複合体

酸素 (O) は CZ-Si ウェーハ中に 1×10^{18} atoms/cm³ 程度の濃度で存在するため, 結晶回復熱処理により CVAs 複合体と相互作用する可能性が高い. そこで本節では, 前節で安定に存在すると結論した CVAs と O の反応を考察した. 3.2 節と同様に, CVAs と O からなる複合体の最安定構造を求めた後に CVAs と O の E_b を求めることで, CVAs と O の結合しやすさを評価した.

図 3-15 に O 原子が 1 個結合した場合の, 7 つのモデルの計算結果を示す. その結果, “構造 (b)” が最安定であり, この構造では As や C とは逆の位置の Si のダングリングボンド間に O 原子が結合している. 図 3-16 に O 原子周辺の電子密度分布と原子の有効電荷を示す. これより Si-O 間の電子密度が高いことから Si と O は共有結合性を有している. また O が負に, Si が正に帯電していることからイオン結合も生じており, Si-O 間で強い結合が形成されている.

図 3-17 に CVAs 複合体に O 原子が 2 個結合した場合の計算結果を示す. “構造 (e)” が最安定であり, この構造では As や C とは逆方向の位置で, 1 個目の O 原子に隣接する Si-Si 結合間に 2 個目の O 原子が結合している. 図 3-18 に O-Si-O 面の電子密度分布と原子の有効電荷を示す. Si-O 間の共有結合性とイオン結合性に加え, O-O 間でも弱い共有結合性が見られる.

図 3-19 に CVAs 複合体に O 原子が 3 個結合した場合の計算結果を示す. “構造 (c)” が最安定であり, この構造では 2 個目の O 原子の反対側で As-Si 間に O が結合している. 図 3-20 に Si-O-As 面の電子密度分布と原子の有効電荷を示す. Si-O 間と O-As 間で共有結合性とイオン結合性が見られる.

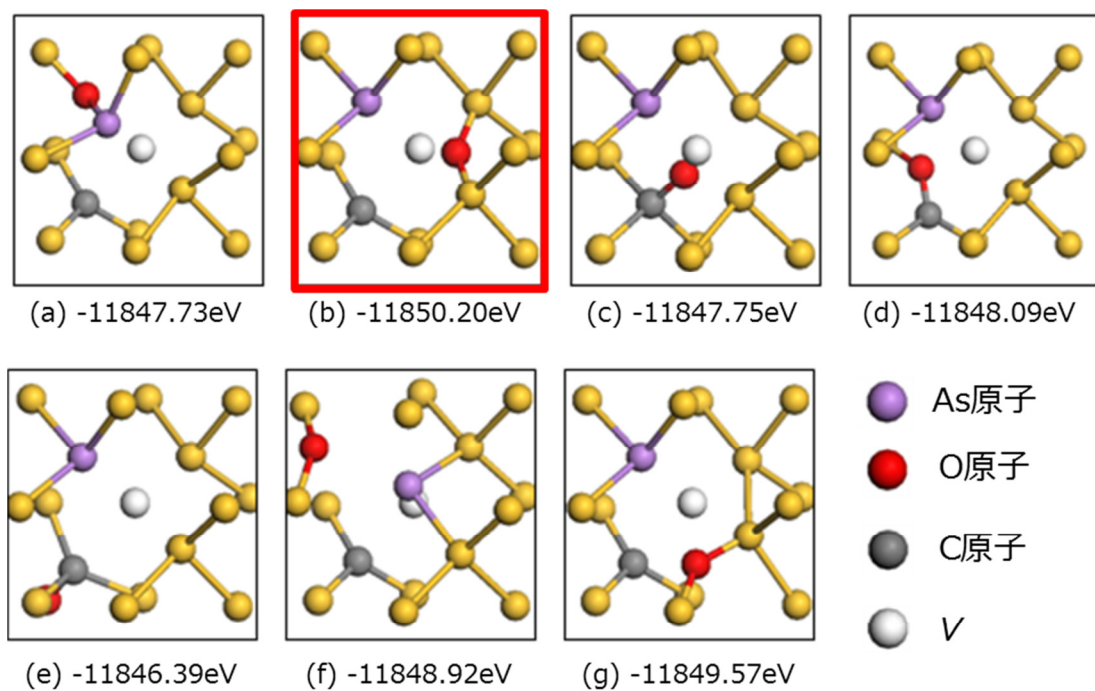


図 3-15 CVAsO 複合体の安定構造

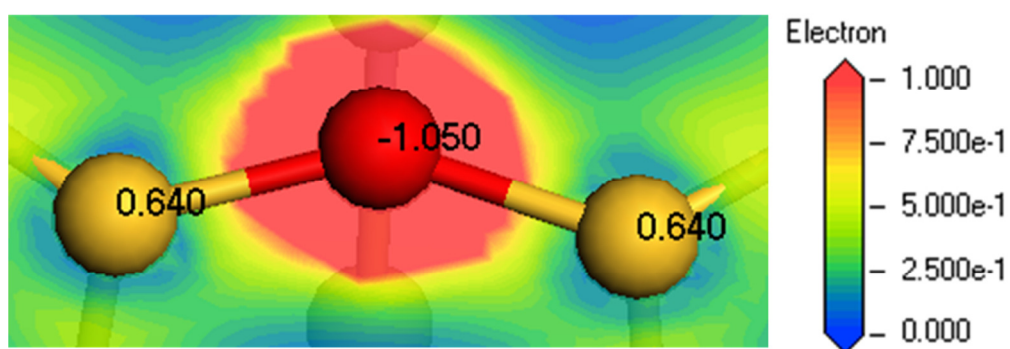


図 3-16 CVAsO 複合体の価電子密度分布と原子の有効電荷

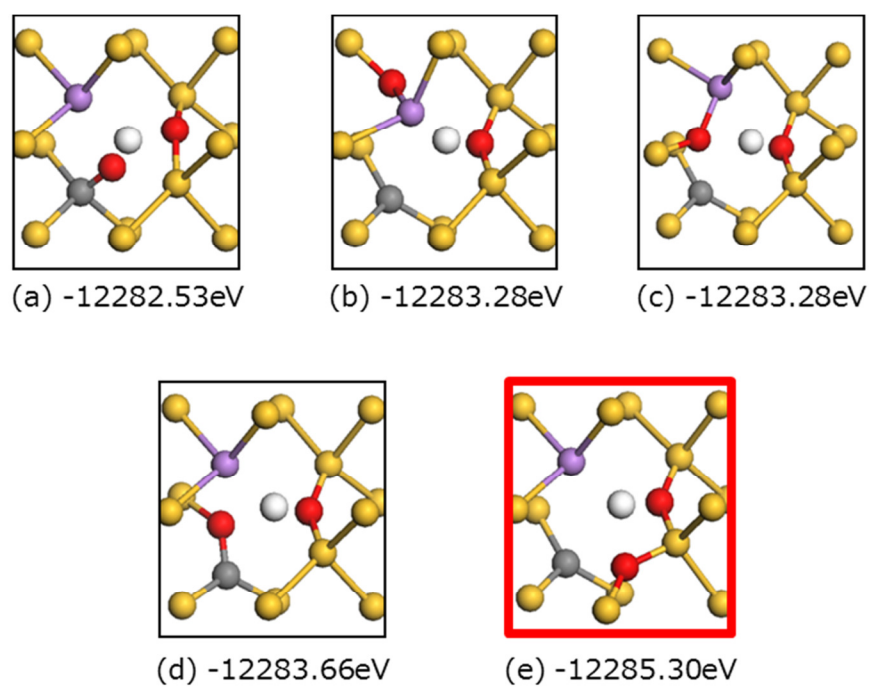


図 3-17 CVAsO₂ 複合体の安定構造

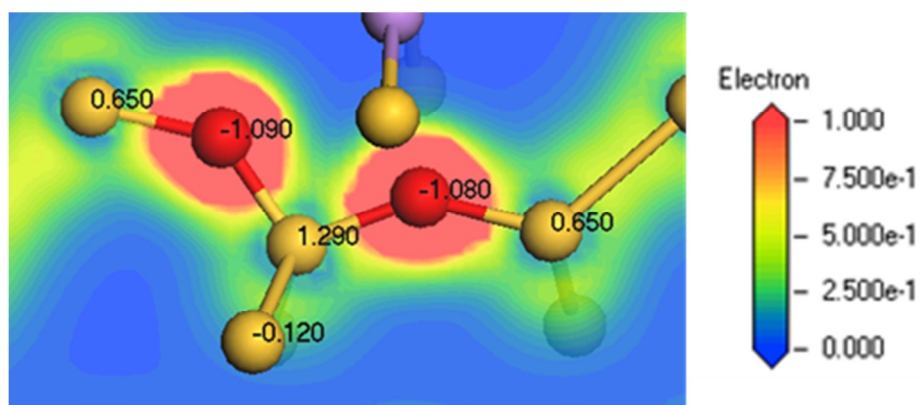


図 3-18 CVAsO₂ 複合体の電子密度分布と原子の有効電荷

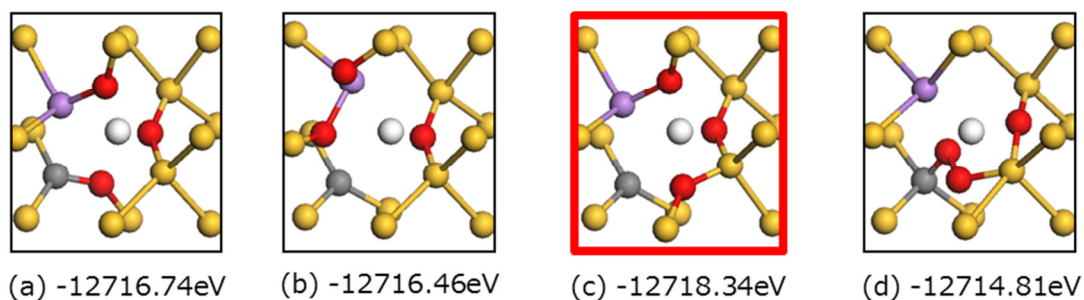


図 3-19 CVAsO₃ 複合体の安定構造

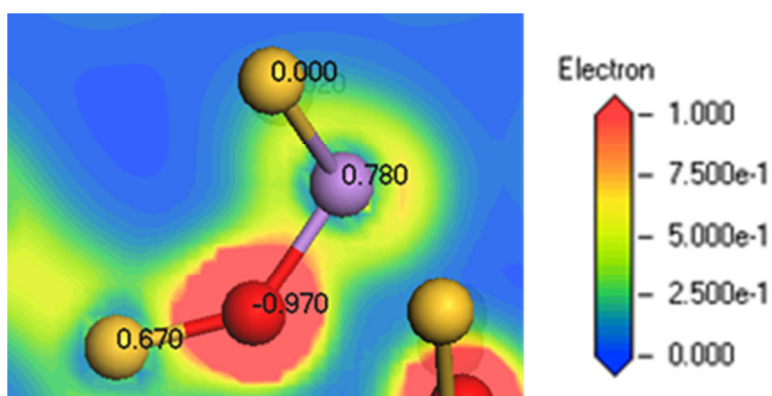


図 3-20 CVAsO₂ 複合体の電子密度分布と原子の有効電荷

次に CVAs 複合体と O の結合エネルギー E_b を表 3-6 に示す．これより，O 原子は 2 個目まで E_b が大きい，3 個目で負の値となっている．すなわち，CVAs 複合体は O 原子と結合するが，この過程は O 原子 2 個で停止する．

表 3-6 CVAs 複合体と O の結合エネルギー

Complex	E_b, eV
AsVC+O	1.8
AsVCO+O	1.2
AsVCO ₂ +O	-0.7

3.3.3 AsV, CVAs, CVAsO_n 複合体の欠陥準位

前節までに求めた安定な複合体がデバイス中で電氣的な欠陥となり得るかを調査するために、欠陥準位の有無に注目してエネルギーバンド構造を計算した。As, C, V1 個をそれぞれ含む Si 結晶のバンド構造を図 3-21 に、AsV, CV, AsC をそれぞれ含む Si 結晶のバンド構造を図 3-22 に示す。これより、V が存在する場合に、Si のバンドギャップ中央付近に欠陥準位を形成することがわかる。

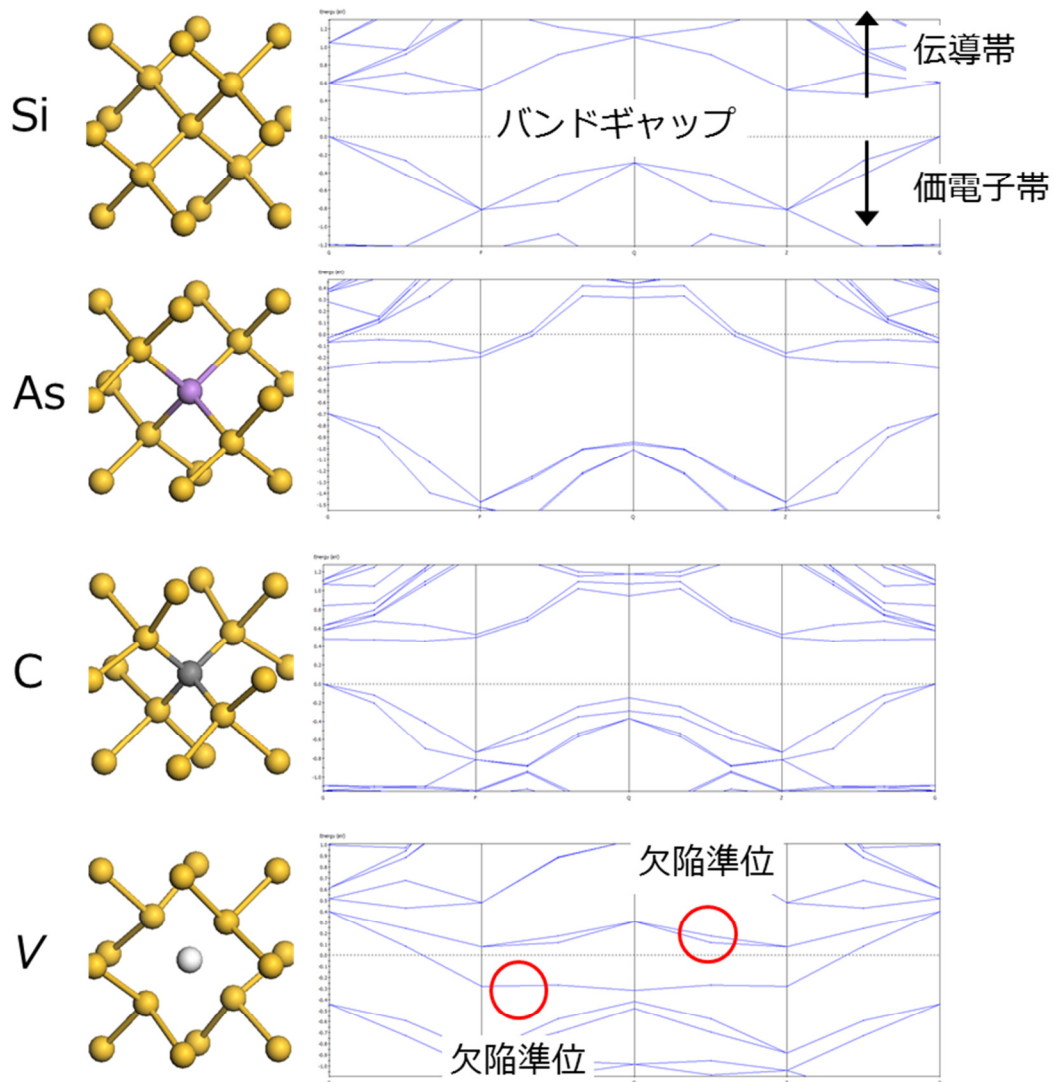


図 3-21 無欠陥 Si, As, C, V のバンド構造

CVAs と CVAsO_n 複合体のバンド構造を図 3-23 に示す．CVAs は V 起因の準位を 2 つ形成しているが，O がダングリングボンドを終端した CVAsO_n では伝導帯側の準位が 1 つ消滅している．ただし，価電子帯側に残った準位は，O が増えても消滅しなかった．

ここまでの計算結果から，空孔型欠陥である AsV, CVAs, CVAsO_n 複合体が形成すると，バンドギャップ中に欠陥準位が形成されることがわかった．このような欠陥準位は，キャリアの再結合中心となる．すなわち，AsV, CVAs, CVAsO_n 複合体が白キズの実体であると言える．

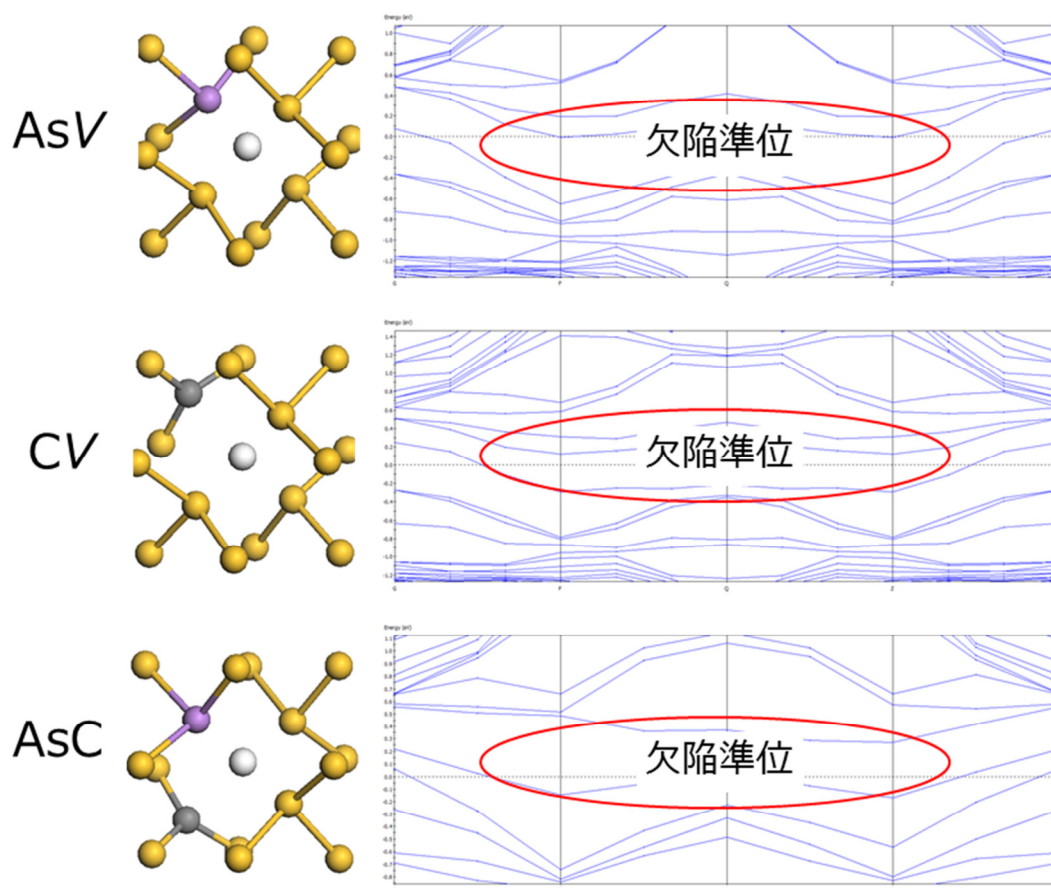


図 3-22 AsV, CV, AsC のバンド構造

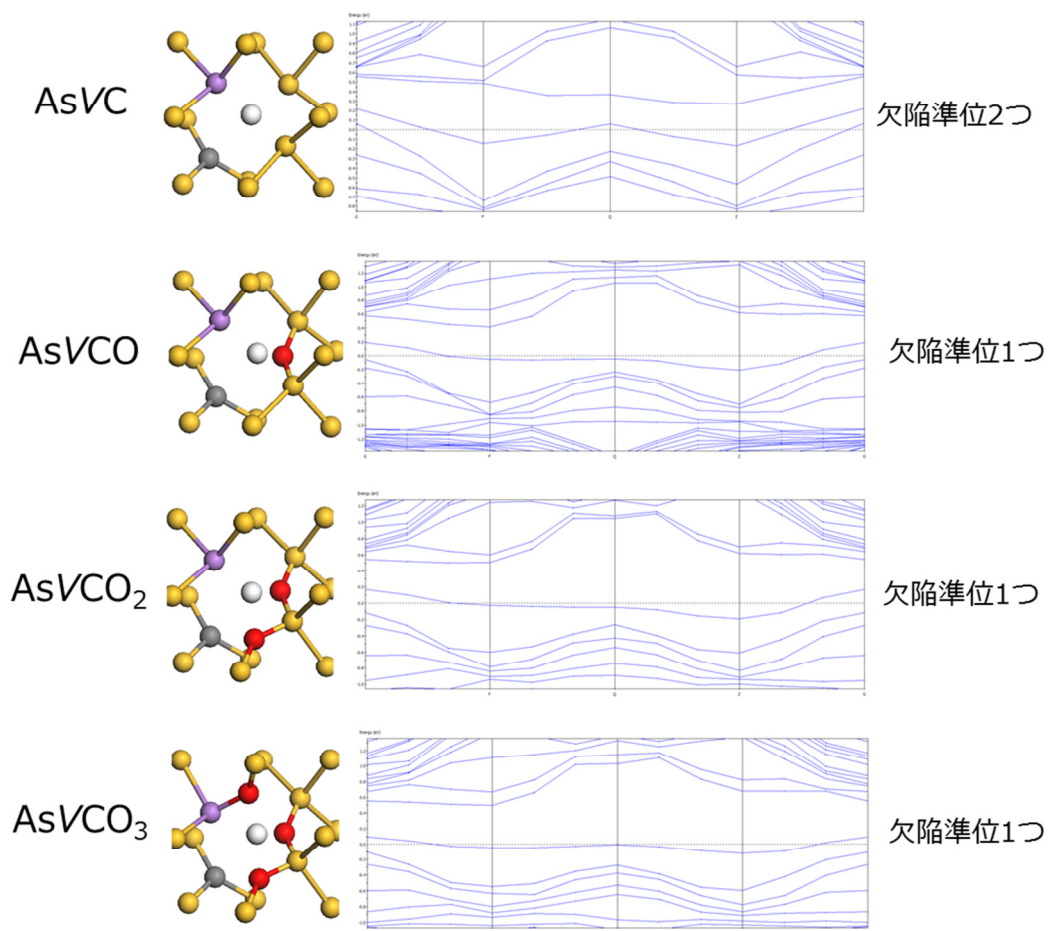


図 3-23 CVAso_nのバンド構造

3.3.4 酸素雰囲気中熱処理による空孔型欠陥の減少と C_iO_i 形成機構

Si ウェーハを酸素雰囲気中で熱処理した場合、表面が酸化され、同時に格子間 Si 原子 (*I*) が多量に Si ウェーハ内に導入される[54]。そこで前節までに決定した白キズ欠陥である AsV, CVAs, CVAso_n について、*I* との相互作用により構造変化する可能性を検討した。

AsV, CVAs, CVAso_n 複合体と *I* の結合時のエネルギー変化を表 3-7 にまとめる。これより AsV+*I* により単体の As ができる反応では、5.55eV のエネルギー利得がある。従って、この反応により AsV はほぼ消滅すると推測される。同様に CVAs, CVAso_n 複合体も *I* と反応し消滅すると推測される。つまり、酸素雰囲気中熱処理で生成された *I* により空孔型欠陥が減少したと結論できる。

また、CVAsO 複合体から C_iO_i 欠陥への構造変化として、図 3-24 に示す過程を見出した。この過程では、まず図 3-24 (a) に示すように、CVAsO と I が結合する。これにより全エネルギーが 3.60 eV 低下することから、CVAsO 複合体は容易に分解する。次に分解によって生成した置換 C は I と相互作用して格子間 C (C_i) となり (図 3-24 (b))、最後に C_i が O と結合することで C_iO_i 欠陥になる (図 3-24 (c))。この過程において、エネルギーはそれぞれ 1.23 eV, 1.48 eV ずつ低下する。つまり、CVAs, CVAsO_n 複合体が I と反応し消滅した結果、置換 C と I との反応により C_iO_i 欠陥が形成される。また、元々単独で存在する C も、酸素雰囲気中熱処理において同様に C_iO_i 欠陥になると推測される。従って、酸素雰囲気中熱処理により C_iO_i 欠陥が形成されるという柴田らの実験結果は、CVAs と CVAsO_n 複合体や既存の C が I と相互作用した結果であると推測される。

ここで、 C_iO_i 欠陥の構造、電子密度分布と原子の有効電荷、バンド構造、C の状態密度分布の計算結果を図 3-25 に示す。これより C_i -O_i 間にはクーロン斥力が働き、Si-C, C-O 間は共有結合とイオン結合が形成されている。また、C 起因の欠陥準位が形成されている。従って C_iO_i 欠陥も白キズ欠陥の原因になると考えられる。

以上を総括すると、イメージセンサの白キズの原因は空孔型欠陥である AsV, CVAs, CVAsO_n 複合体と結論できる。また、酸素雰囲気中熱処理により C_iO_i 欠陥が形成され、この欠陥も白キズの原因になると考えられる。

本研究結果をもとに、イメージセンサの白キズをより低減する方法として以下を提案する。

1. 酸素雰囲気中熱処理後に、500℃程度の低温熱処理を実施

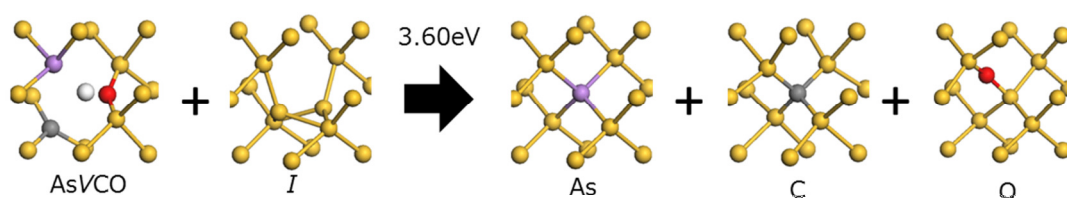
これにより電氣的に問題となる空孔型欠陥を消滅でき、かつ C_iO_i 欠陥を消滅できる[55]。

2. C 濃度を低減させた CZ-Si ウェーハの開発

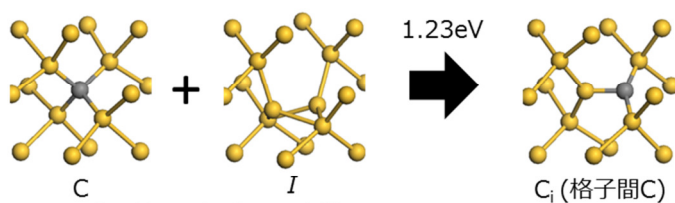
これにより CVAs, CVAsO_n 複合体や C_iO_i 欠陥の濃度を低減できる。

表 3-7 空孔型欠陥と格子間 Si (*I*) の結合時のエネルギー変化

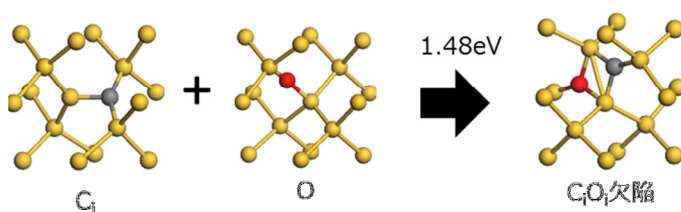
Process	Energy Gain, eV
$\text{AsV} + I \rightarrow \text{As}$	5.55
$\text{CVAs} + I \rightarrow \text{C} + \text{As}$	5.41
$\text{CVAsO} + I \rightarrow \text{C} + \text{As} + \text{O}$	3.60
$\text{CVAsO}_2 + I \rightarrow \text{C} + \text{As} + \text{O} + \text{O}$	2.32



(a). 反応の第1過程 (複合体の解離)



(b). 反応の第2過程 (C_iの形成)



(c). 反応の第3過程 (C_iO_i欠陥の形成)

● Si原子
● As原子
● O原子
● C原子
● V

図 3-24 空孔型欠陥 AsVCO から C_iO_i 欠陥への変化プロセス

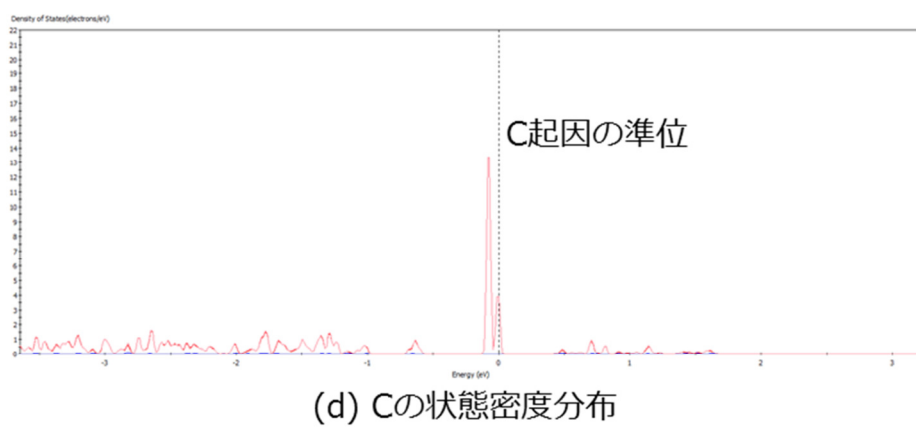
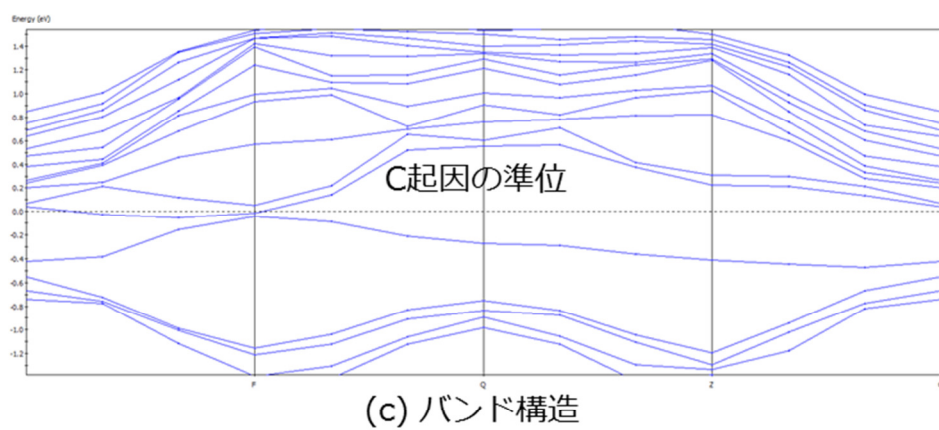
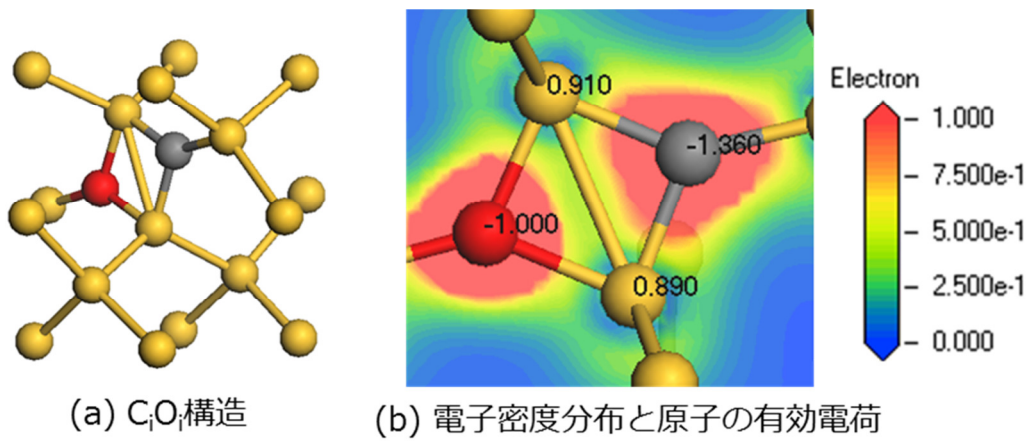


図 3-25 C_4O_4 構造の計算結果

3.4 結言

イメージセンサの画像欠陥（白キズ）の原因は（1）金属汚染と（2）As イオン注入による微小欠陥の 2 種類である．このうち金属汚染は深い準位に相当する高輝度の白キズとなり，微小欠陥は浅い準位に相当する低輝度の白キズとなる．

本章前半では，C イオン注入に伴い形成される微小欠陥がゲッタリング効果を有する実験結果に注目し，微小欠陥の構造とゲッタリング機構を第一原理計算により解析した．その結果，以下を明らかにした．

1. C イオン注入により形成される微小欠陥は V_mO_n 複合体である．
2. V_mO_n 複合体は主要な汚染金属である Al, Fe, Ni, Cu と高い結合エネルギーを持つ．

さらに本章後半では，As イオン注入で導入した微小欠陥が白キズの原因であることに注目し，この微小欠陥の構造やデバイス特性の劣化機構について第一原理計算法により解析した．その結果，以下を明らかにした．

1. イメージセンサの白キズ欠陥の実体は AsV , $CVAs$, $CVAsO_n$ 複合体である．また，酸素雰囲気中熱処理でこれらの複合体は消滅し， SiO_i 欠陥を生成する．
2. これらの欠陥は不純物準位を形成する．これがキャリアの再結合中心となることが，白キズとなるメカニズムである．

最後に，イメージセンサの白キズをより低減する方法として，（1）酸素雰囲気中熱処理後に，500℃程度の低温熱処理の実施，（2）C 濃度をさらに低減させた CZ-Si ウェーハの開発を提案した．

第 4 章 Si と Ge 中の不純物原子の安定性および拡散機構

4.1 緒言

第 1 章で述べたように，半導体デバイスの技術動向において，微細化や 3 次元技術と並行して材料によるデバイス性能向上も検討されている．とくに最近，デバイス性能を飛躍的に向上させる材料技術として，キャリア移動度が高い Ge や化合物半導体を使用したデバイスの基礎研究が多数報告されている．実用上は，既に確立された Si デバイス製造プロセスのプラットフォームをできるだけ活用できることが望ましく，Si と同じ IV 族半導体である Ge を Si ウェーハ上で用いる「Ge/Si 系デバイス」が最も実現性が高いと考えられている．しかし，Ge に関する研究は Si と比較して圧倒的に少ないのが現状であり，Ge を実用するためには Si と同様に不純物の安定性や拡散機構の理解と制御が必須となる．また，これらを理解して制御するためには原子レベルの評価が必要であり，実験のみで結論を得るのは難しい．

Si と Ge 結晶中の不純物に関して知見を得るためには，ミクロな現象の考察が可能である第一原理計算による解析が有益である．そこで 4.2 節では安定位置と形成エネルギーに関する第一原理計算を，4.3 節では拡散機構に関する第一原理計算を行った．

4.2 Si と Ge 中の不純物原子の安定位置と形成エネルギー

4.2.1 計算と実験の報告

本節では，まず，Si と Ge 中の不純物原子の安定位置に関して，これまでの計算の報告を整理する．Continenza ら[56]は第一原理計算により，Ge 中の遷移金属(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)の安定位置を解析した．彼らが考慮した不純物原子の位置は置換位置と格子間 T サイトである．形成エネルギーを比較した結果，これらの遷移金属は置換位置が最安定であると結論した．Zhang ら[57]は第一原理計算により，Si と Ge 中の遷移金属(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)の安定位置を解析した．彼らが考慮した不純物原子の位置は置換位置と格子間 T, H サイトであり，

Si 中の V, Cr, Mn, Fe, Co は T サイト, Ni は H サイトが安定であると結論した。また, Continenza らの結果と同様に, Ge 中の遷移金属は置換位置が最安定であると結論した。

次に, 実験により同定された Si と Ge 中の不純物原子の安定位置に関して, これまでの実験の報告を整理する。Si と Ge について, 同定された不純物原子の位置と用いられた評価手法を表 4-1 と 4-2 にそれぞれ示す。表中の“Inter.”は格子間位置を, “Sub.”は置換位置をそれぞれ表す。全体的な傾向として, Si 中の不純物は格子間位置, Ge 中の不純物は置換位置で観察されている。なお, 第 4 周期の遷移金属は重要な汚染金属のため多くの実験報告があるが, 最近になってデバイスに用いられ始めている第 5 と第 6 周期元素のデータは, ほとんど見つからなかった。

4.2.2 計算方法

本章では Rb, Po, At, 希ガス元素を除く第 2～6 周期元素を計算対象とした。ただし, ランタノイド元素は La のみを計算した。ダイヤモンド構造中の不純物原子の安定位置として, 第 3 章の図 3-3 に示したようにいくつかの格子間位置と置換位置が存在する。そこで不純物原子の形成エネルギー (E_f) を式(4.1)と(4.2)で計算した。 E_f が最小となる位置が不純物原子の最安定位置となる。

$$E_f^{\text{Ge}} = E_{\text{total}}(\text{Impurity in Ge}_{64-n}) - (64-n)\mu_{\text{Ge}} - \mu_{\text{Impurity}} \quad (4.1)$$

$$E_f^{\text{Si}} = E_{\text{total}}(\text{Impurity in Si}_{64-n}) - (64-n)\mu_{\text{Si}} - \mu_{\text{Impurity}} \quad (4.2)$$

ここで, $E_{\text{total}}(\text{Impurity in Ge}_{64-n})$ と $E_{\text{total}}(\text{Impurity in Si}_{64-n})$ は不純物原子を含む Ge と Si 結晶の計算モデルの全エネルギー, μ_{Ge} と μ_{Si} は Ge と Si のセルフエネルギー, μ_{Impurity} は不純物のセルフエネルギーである。また, 不純物原子が置換型(S サイト)の場合は $n=1$, 格子間型(T, H, B サイト)の場合は $n=0$ である。セルフエネルギーは純粋なバルク単結晶の全

エネルギーの 1 原子分に等しい。各元素について、セルフエネルギーの算出に用いた結晶構造を表 4-3 にまとめる。

表 4-1 実験により同定された Si 単結晶中の不純物の位置

Element	Lattice Site	Evaluation Method	Ref.
Li	T-site	Emission channeling	[65]
Ti	Inter.	Deep level transient spectroscopy	[88]
V	Inter.	Electron Spin Resonance	[88]
V	Inter.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Cr	Inter.	Electron Spin Resonance	[66]
Cr	Inter./Sub.	Electron Spin Resonance	[88]
Cr	Inter.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Mn	Inter.	Deep level transient spectroscopy	[67]
Mn	Inter.	Tracer	[68]
Mn	Inter.	Electron Spin Resonance	[88]
Mn	Inter.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Fe	T-site	Emission channeling	[69]
Fe	near T-site	Emission channeling	[70]
Fe	Inter.	Emission channeling	[88]
Fe	Inter.	Mossbauer spectroscopy	[71]
Fe	Inter.	Mossbauer spectroscopy	[72]
Fe	Inter.	Mossbauer spectroscopy	[73]
Fe	Inter.	Electron Spin Resonance	[88]
Fe	Inter.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Co	Inter.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Ni	near T-site	Emission channeling	[74]
Ni	Sub.	Electron Spin Resonance	[88]
Ni	Inter.	Electron Spin Resonance	[88]
Ni	Inter.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Cu	Inter.	Emission channeling	[88]
Ag	near S-site	Emission channeling	[75]
In	Inter./Sub.	Ion channeling	[76]
Sn	Sub.	Ion channeling	[76]
Sb	Sub.	Ion channeling	[76]
Tl	Inter./Sub.	Ion channeling	[76]
Bi	Sub.	Ion channeling	[76]

表 4-2 実験により同定された Ge 単結晶中の不純物の位置

Element	Lattice Position	Evaluation Method	Ref.
Li	T-site	Emission channeling	[77]
Ti	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[84]
Ti	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[78]
Cr	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[84]
Cr	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[79]
Mn	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Mn	Sub.	Extended X-ray absorption Fine structure	[79]
Fe	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[80]
Fe	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[84]
Fe	Sub.	Emission channeling	[81]
Fe	Inter.	Mossbauer spectroscopy	[82]
Fe	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Fe	Sub.	Mossbauer spectroscopy	[73]
Co	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[80]
Co	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[84]
Co	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Ni	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Ni	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Cu	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Cu	Sub.	Emission channeling	[81]
Cu	Sub.	Emission channeling	[83]
Cu	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Cu	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[84]
Zn	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Ga	Sub.	Extended X-ray absorption Fine structure	[85]
As	Sub.	Emission channeling	[86]
Ag	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Ag	Sub.	Emission channeling	[81]
Ag	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Cd	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[88]
In	Sub.	Emission channeling	[87]
In	Sub.	Ion channeling	[76]
Sn	Sub.	Emission channeling	[88]
Sb	Sub.	Ion channeling	[76]
Te	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Au	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Au	Sub.	Deep level transient spectroscopy	[88]
Tl	Inter./Sub.	Ion channeling	[76]
Pb	Sub.	Ion channeling	[76]
Bi	Sub.	Ion channeling	[76]

表 4-3 計算に用いた各元素の結晶構造

Element	Structure	Element	Structure	Element	Structure	Element	Structure
Li	bcc	K	bcc	Rb	-	Cs	bcc
Be	hcp	Ca	fcc	Sr	fcc	Ba	bcc
B	tetragonal	Sc	hcp	Y	hcp	La	hexagonal
C	diamond	Ti	hcp	Zr	hcp	Hf	hcp
N	N2	V	bcc	Nb	bcc	Ta	bcc
O	O2	Cr	bcc	Mo	bcc	W	bcc
F	F2	Mn	fcc	Tc	hcp	Re	hcp
Ne	-	Fe	bcc	Ru	hcp	Os	hcp
		Co	hcp	Rh	fcc	Ir	fcc
		Ni	fcc	Pd	fcc	Pt	fcc
Na	bcc	Cu	fcc	Ag	fcc	Au	fcc
Mg	hcp	Zn	hcp	Cd	hcp	Hg	trigonal
Al	fcc	Ga	orthor.	In	tetragonal	Tl	hcp
Si	diamond	Ge	diamond	Sn	diamond	Pb	fcc
P	P4	As	trigonal	Sb	trigonal	Bi	trigonal
S	orthor.	Se	hexagonal	Te	hexagonal	Po	-
Cl	Cl2	Br	Br2	I	I2	At	-
Ar	-	Kr	-	Xe	-	Rn	-

4.2.3 計算結果

Si 中の不純物原子の E_f の計算結果を図 4-1 に示す．第 4 周期の Ti ～Zn に関しては，図中に実験値[89]も示す．まず，3～7 族元素(Sc, Ti, V, Cr, Mn など)は格子間位置が最安定であった．また，13～17 族元素(Ga, Ge, As, Se, Br など)は置換位置が最安定であった．なお，遷移金属(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)の安定位置は Zhang ら[57]の結果と同じであり，大部分の元素について表 4-1 に示した実験結果と一致した．さらに，Fe と Co は S, T, H サイトにおける E_f はほぼ等しく，どの位置でも存在しうると考えられる．実験でも，昇温中[69]や熱処理後[71,72]に Fe は置換位置 (S サイト) でも観察されている．

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn について E_f の実験値と比較すると，計算値は過小評価となっている．これは μ_{Impurity} の計算精度やバンドギャップ中の不純物準位の計算精度による全エネルギー値の計算

誤差に起因していると推測される．たとえば，一部の元素で E_f が負値になっているのもこれらの影響である．しかしながら，最安定位置である T サイトの E_f と実験値の E_f は類似の傾向，すなわち V の E_f が最大で，原子番号の増加とともに減少し，Zn の E_f は再度増加を示している．また，抵抗率制御のためのドーパントである B, P, Ga, As などは，格子間位置と比べて置換位置での E_f が非常に小さく，置換位置で安定である．一般的にドーパントは置換位置を占有することが分かっており，実験結果と一致する．このように，計算値は系統的に過小評価となっているものの，定性的な説明をする上では信頼できるデータとなっている．

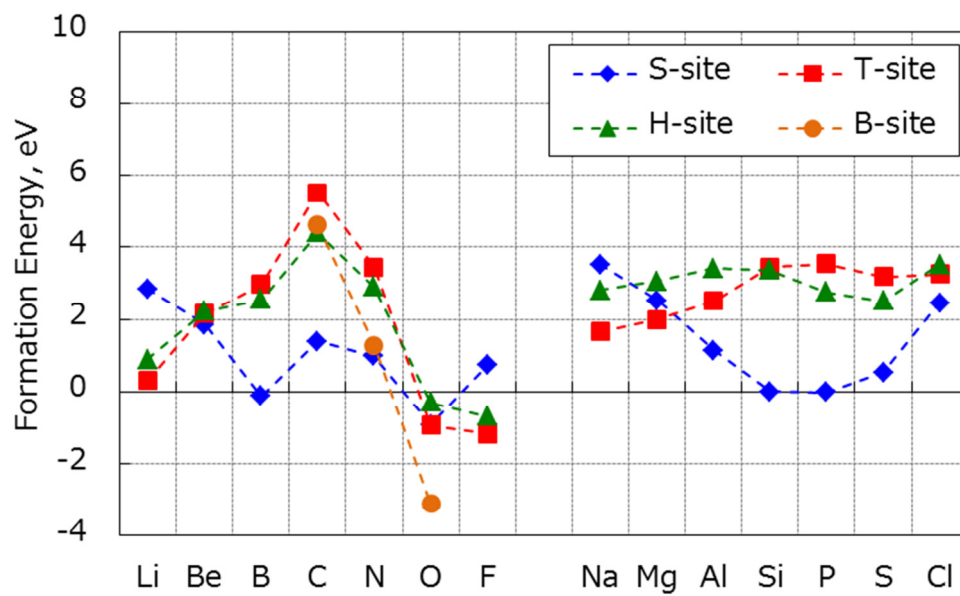
Ge 中の不純物原子の E_f の計算結果を図 4-2 に示す．これより，Li, O, F, Na, Ca, Sc, Sr を除く全ての元素は置換位置が最安定であることがわかる．この結果は，Si 中の不純物元素の結果と大きく異なる．Ge 中の遷移金属(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)の安定位置は Continenza ら[56]や Zhang ら[57]の結果と同じであり，大部分の元素について表 4-2 に示した実験結果と一致した．

次に Si 中と Ge 中の E_f について，原子番号(価電子数)依存性を考察した．その結果，以下の傾向が確認された．

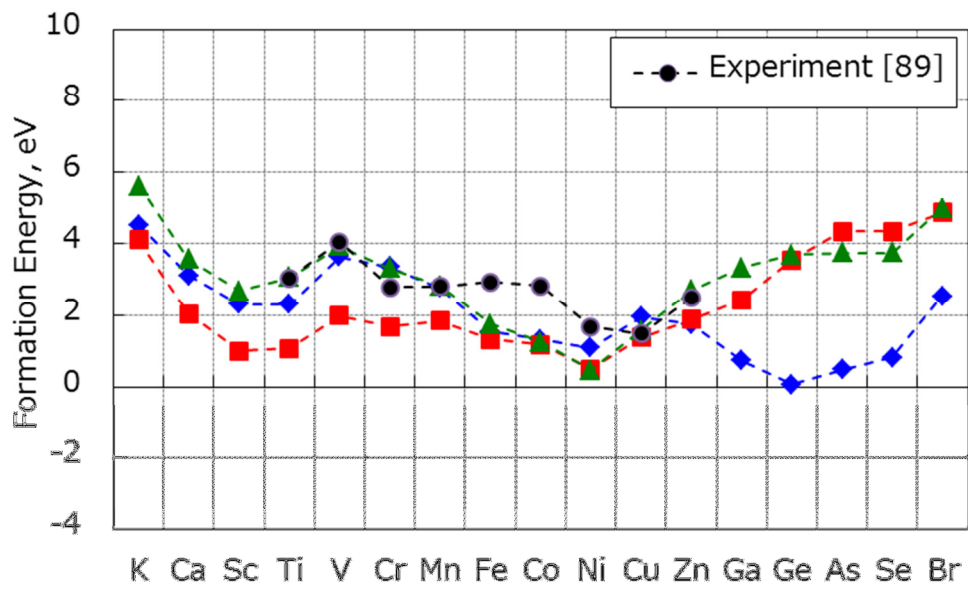
(1)第 4～6 周期元素の E_f の原子番号依存性は類似している．つまり，第 4～6 周期元素は 3～4 族，9～10 族元素で E_f が小さくなり，12 族以上の元素では格子間位置と置換位置の E_f の原子番号依存性が異なる．さらに，同族の元素でも原子番号の大きい元素ほど E_f は大きく，置換位置の E_f が最も低くなる．

(2)典型元素(1～2 族と 12～17 族)の E_f は 2 族，12 族元素で最小となる．一方，遷移元素(3～11 族)の E_f は 5～6 族元素で最大となる．これらの違いは s, p 軌道と d, f 軌道の相互作用が異なるためと推測される．

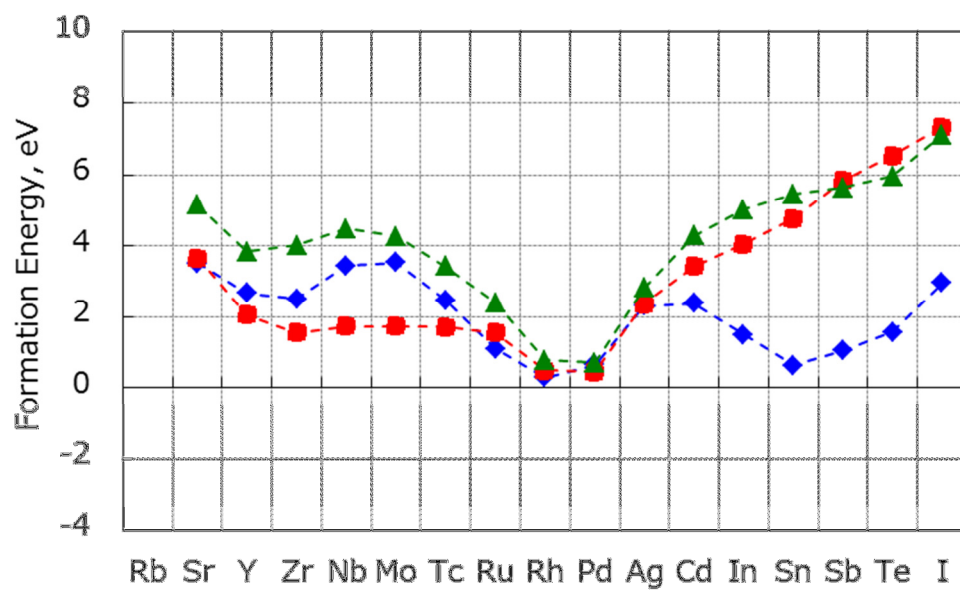
(3)12～17 族元素は置換位置の E_f の原子番号依存性が格子間位置の E_f と異なる．さらに 13～15 族元素の置換位置の E_f は非常に小さい．



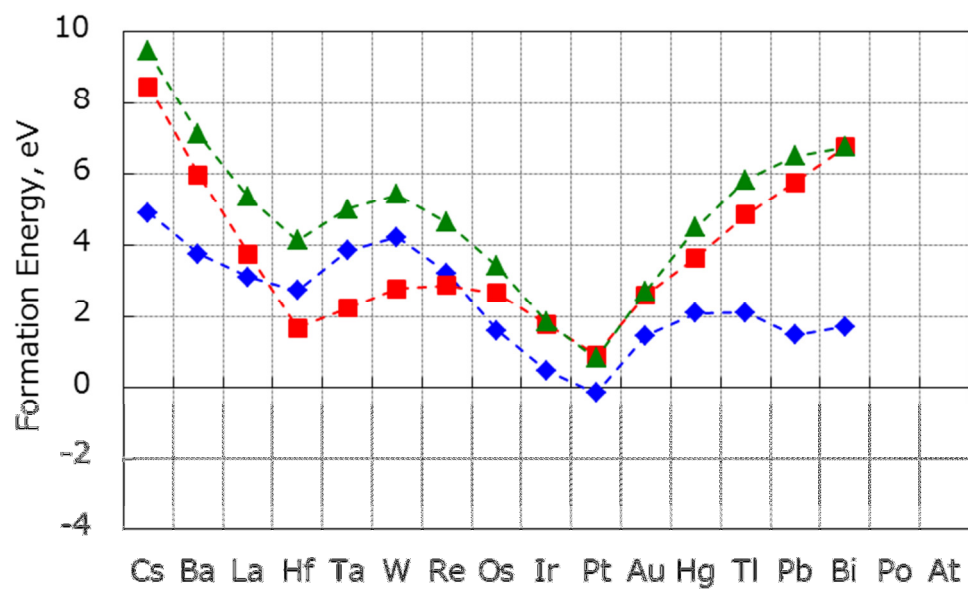
(a) 第 2-3 周期元素



(b) 第 4 周期元素

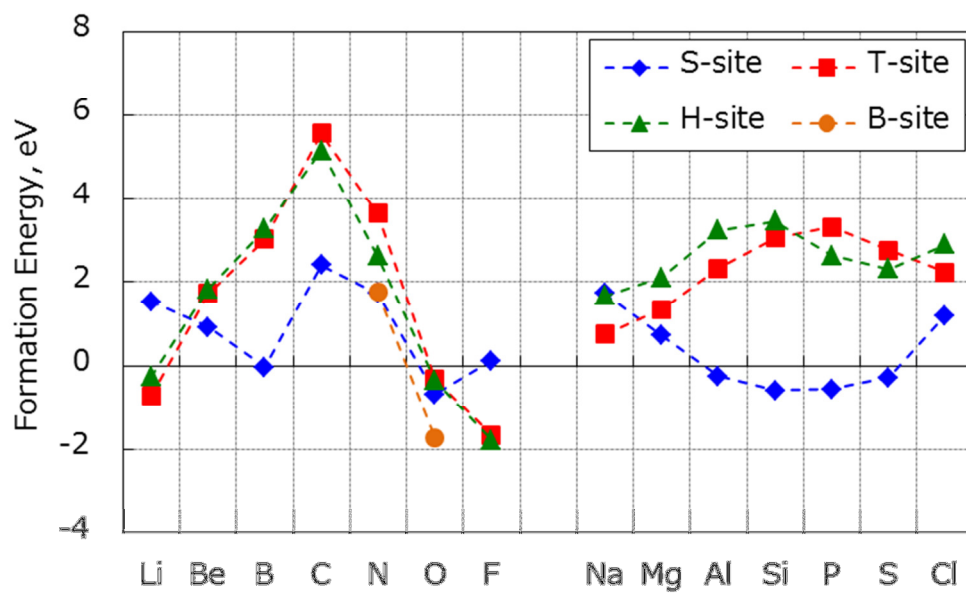


(c) 第 5 周期元素

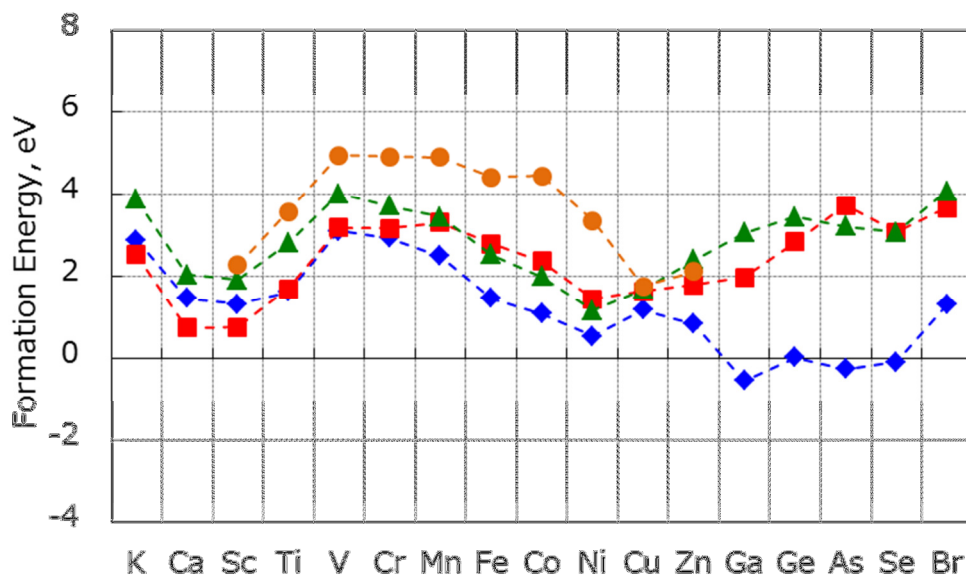


(d) 第 6 周期元素

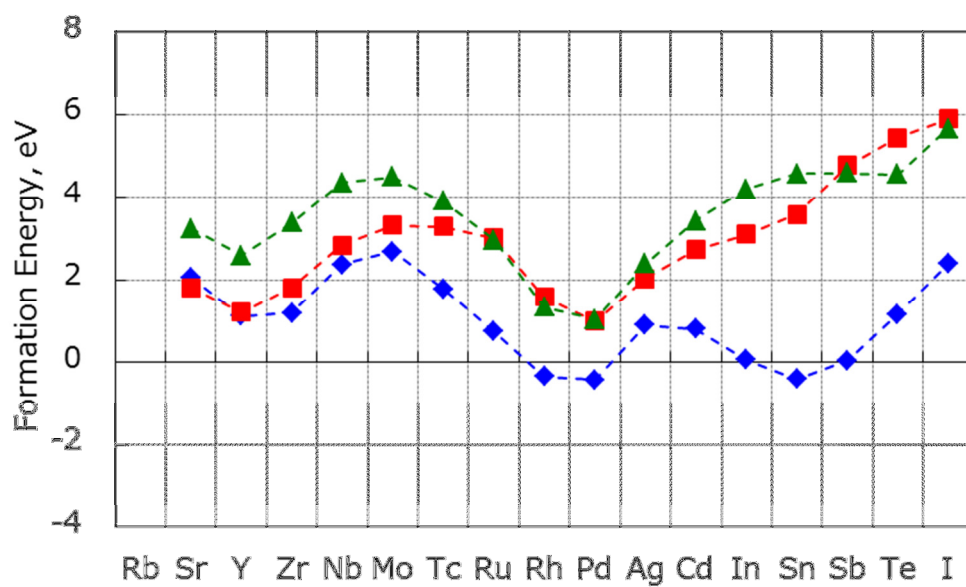
図 4-1 Si 単結晶中の M の E_f



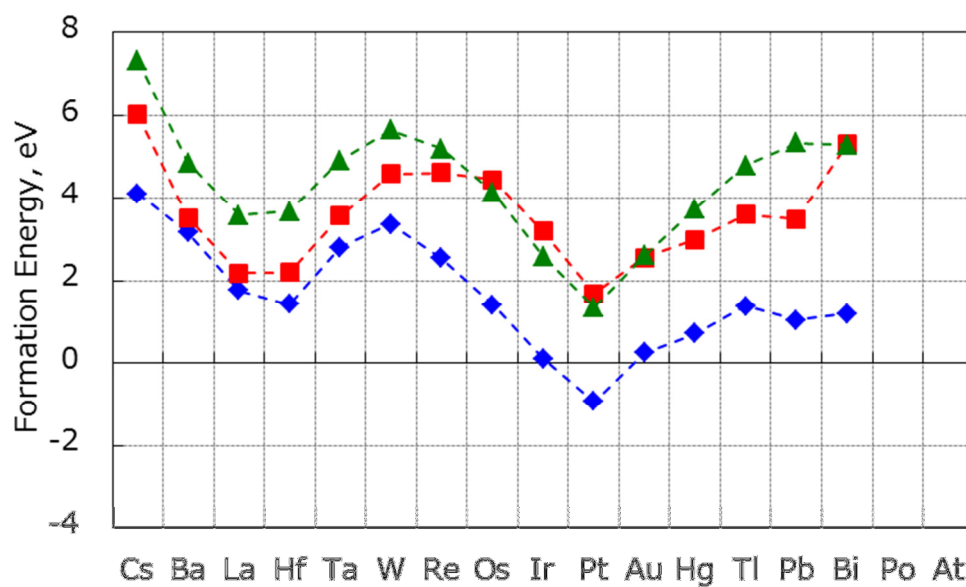
(a) 第 2-3 周期元素



(b) 第 4 周期元素



(c) 第 5 周期元素



(d) 第 6 周期元素

図 4-2 Ge 単結晶中の M の E_f

H																					He
Li	Be																				Ne
Na	Mg																				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br					Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I					Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At					Rn

S-site	T-site
H-site	B-site

(a) Si 単結晶中

H																					He
Li	Be																				Ne
Na	Mg																				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br					Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I					Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At					Rn

(b) Ge 単結晶中

図 4-3 M の安定位置

以上の傾向は Si と Ge 中で同様である。ただし、軌道の広がりの違いにより、Si 中では格子間位置が、Ge 中では置換位置が最安定な不純物が多い。

図 4-3 に Si と Ge 中の不純物の最安定位置を整理する。これより、周期律表の左側の元素は格子間位置が、周期律表の右側の元素は置換位置が安定であることが分かる。また、表 4-1 と表 4-2 に示した実験結果と一致している元素を図 4-3 中に黒丸で示す。実験結果が報告されているほとんどの元素で計算結果と実験結果は一致している。

次に、最も安定な格子間位置と置換位置の E_f の差を 0.5eV 刻みで 5 段階に分類した結果を図 4-4 に示す。これより、Si 中では遷移元素の周期律表の右側の元素が、Ge 中では遷移元素の周期律表の左側の元素が格子間位置と置換位置の E_f の差が小さく、13~17 族元素は置換位置が非常に安定であることなどがわかる。

以上、Si 中と Ge 中における不純物の安定位置に関して、周期律表の大部分を網羅する系統的なデータベースを構築した。

4.3 Si と Ge 中の不純物原子の拡散

4.3.1 不純物原子の拡散機構

固体中の不純物原子は、熱処理により拡散する。不純物原子はエネルギー変化の最も少ない経路をたどって、別の安定配置に到達する。このような原子素過程の解明には、第一原理計算などの計算手法が貢献してきた[90]。図 4-5 に、一般的に考えられている不純物原子の拡散機構を示す[91-93]。黒丸は母材原子(Si や Ge)、白丸は不純物原子(M)、点線の丸は原子空孔(V)である。それぞれの拡散機構は、以下のように説明されている。

(a) 格子間拡散機構

単独の M が格子の間隙を長距離拡散する。

(b) 直接交換拡散機構

置換位置の M が隣接する母材原子と入れ替わり拡散する。

(c) リング交換拡散機構

直接交換機構を 3 個以上の原子に拡張したものである。

(d) 空孔アシスト型拡散機構

M が隣接する V へ移動することにより拡散するもので、V は M と反対方向に移動する。M から遠ざかった V は、違う経路を通り、再び戻って来ることで拡散が進む。

(e) 自己格子間原子アシスト型拡散機構

自己格子間原子(I) が置換位置の M と置き換わり格子間位置に移動し、近接の母材原子と置き換わりながら拡散する。拡散距離は短い。

(f) 解離機構

格子間位置と置換位置の両方を占有できる M で起こる。置換位置の M が格子間位置の M と V に解離する。その後 M と V は拡散し、再結合することで置換位置に戻る。

(g) キックアウト機構

I によって置換位置の M が押し出され、格子間を長距離拡散する。

Si や Ge 結晶中の M の拡散機構について，様々な議論がある．直接交換機構やリング交換機構では，点欠陥は不要である．しかし，完全結晶中でこのような原子拡散が起こるためには，周囲の原子が連動する必要がある，そのような確率は極めて低いと考えられている．他の 5 つの機構はいずれも点欠陥を必要とし，かつ，拡散する原子と点欠陥が相互作用する必要がある．これらのどの拡散機構でも，エネルギー的に安定な位置が同じ周期で存在し，M はそれらの位置を次々と移動すると考えられる．そこで本研究では，拡散パスのそれぞれの位置でのポテンシャルエネルギーを計算して比較することで，拡散障壁エネルギー E_d を推定した．

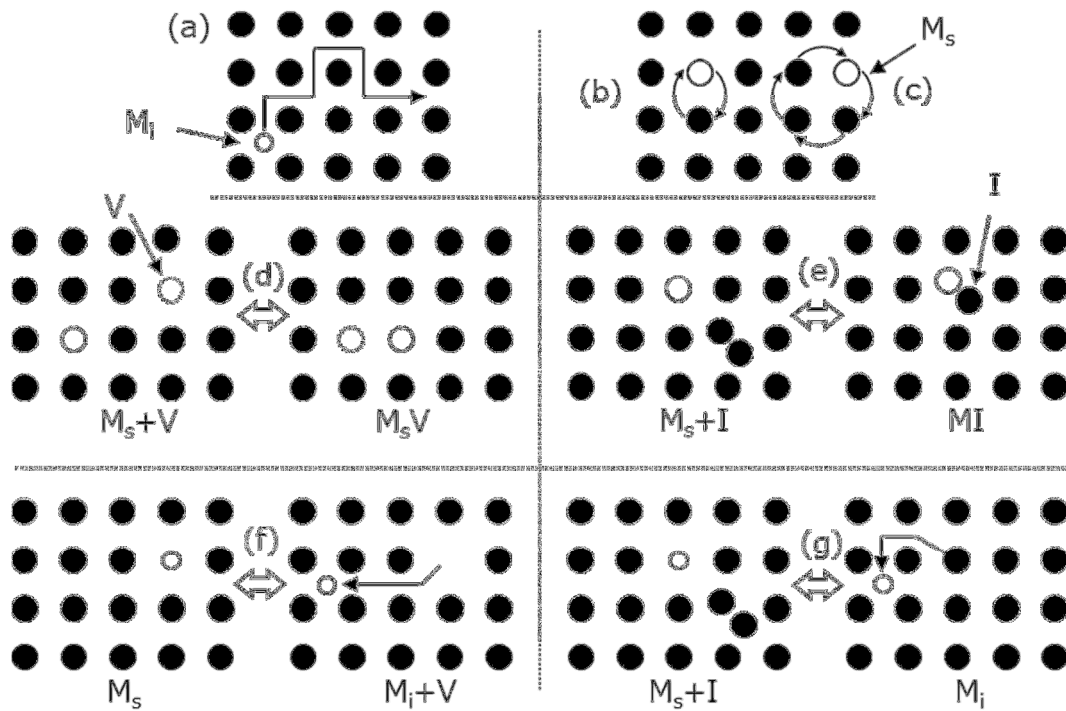


図 4-5 M の拡散機構

4.3.2 計算と実験報告

Si と Ge 中の M の拡散に関して、実験の先行文献を表 4-4 に整理する。これより、ドーパントや第 4 周期遷移金属について報告があるが、第 5-6 周期元素の報告例は非常に少ないことがわかる。

Kamon ら[94], Matsukawa ら[95]は Si 中の遷移金属 (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) に関して格子間拡散機構を想定した拡散障壁 E_d の計算値を報告した。これらの報告では、計算値は実験値とよく一致したと結論されている。一方で、Ge 中の M についての報告はいずれも拡散障壁 E_d の実験値であり、計算結果は報告されていない。従って、Ge 中の M の拡散機構はほとんどわかっていないと言える。

4.3.3 格子間拡散機構

前節で述べたように、Si 結晶中の遷移金属は格子間拡散機構を有する。そこで本節では、最も簡単な拡散機構である格子間拡散機構について解析を行った。

Si や Ge 結晶などのダイヤモンド構造中の格子間拡散機構では、図 4-6 に示すように T サイトと H サイトを交互に通って拡散する。この拡散機構における E_d を、M が T サイトに存在する場合と H サイトに存在する場合の全エネルギーの差に等しいと仮定して、次式で評価した。

$$E_d = |E_{tot}(\text{H site}) - E_{tot}(\text{T site})| \quad (4.3)$$

ここで、 $E_{tot}(\text{H site})$ は M が H サイトにある場合の全エネルギーであり、 $E_{tot}(\text{T site})$ は M が T サイトにある場合の全エネルギーである。

表 4-4 Si, Ge 単結晶中の M の拡散実験に関する文献番号一覧

原子番号	元素	Si	Ge	原子番号	元素	Si	Ge
3	Li	109	109	19	K	109	-
4	Be	102	-	20	Ca	-	-
5	B	109	109	21	Sc	-	-
6	C	103	-	22	Ti	61,89,97	-
7	N	102	-	23	V	61	-
8	O	102	-	24	Cr	89	108
9	F	-	-	25	Mn	89	96
10	Ne	-	-	26	Fe	89	108,109
11	Na	109	109	27	Co	89,106	107,108
12	Mg	-	-	28	Ni	89,100,104	109
13	Al	109	-	29	Cu	89,101	109,110
14	Si	97,109	-	30	Zn	89	99
15	P	109	109	31	Ga	109	109
16	S	102	-	32	Ge	102	109
17	Cl	-	-	33	As	109	109
18	Ar	-	-	34	Se	102	-
				35	Br	-	-
				36	Kr	-	-

原子番号	元素	Si	Ge	原子番号	元素	Si	Ge
37	Rb	-	-	55	Cs	-	-
38	Sr	-	-	56	Ba	-	-
39	Y	-	-	57	La	-	-
40	Zr	-	-	72	Hf	-	-
41	Nb	-	-	73	Ta	-	-
42	Mo	-	-	74	W	89	-
43	Tc	-	-	75	Re	-	-
44	Ru	-	-	76	Os	-	-
45	Rh	-	-	77	Ir	102	-
46	Pd	89	-	78	Pt	89	-
47	Ag	89,109	98,109	79	Au	89	98,109
48	Cd	-	-	80	Hg	-	-
49	In	109	109	81	Tl	109	109
50	Sn	-	105	82	Pb	97,109	-
51	Sb	109	109	83	Bi	-	109
52	Te	102	-	84	Po	-	-
53	I	-	-	85	At	-	-
54	Xe	-	-	86	Rn	-	-

Si と Ge 結晶中の M について, E_d の計算結果を図 4-7 と 4-8 にそれぞれ示す. まず Si 中において, Ti~Cu の E_d の計算値は実験値とよい一致であることがわかる. 前節で述べたように, Si 中の Ti~Cu は格子間位置が最安定であることから, これらの M は格子間拡散機構で説明できる. また, 実験結果はほとんどないが, 前節で格子間位置が最安定と結論された M は格子間拡散機構を有すると推察される. なお, Si 中で置換位置が最安定と結論された元素や Ge 中の M について, 格子間拡散機構を仮定した本計算値は実験値と大きく解離している. 従って, これらの元素は格子間拡散機構と異なる機構で拡散していると推察される.

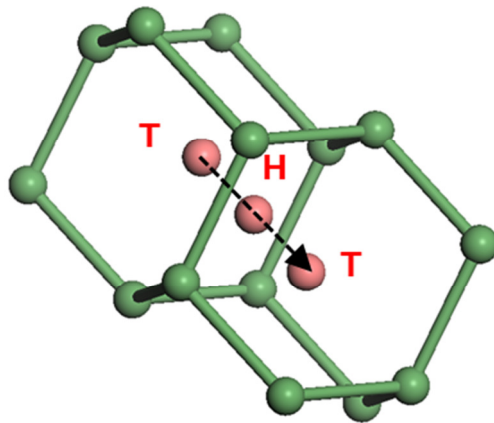
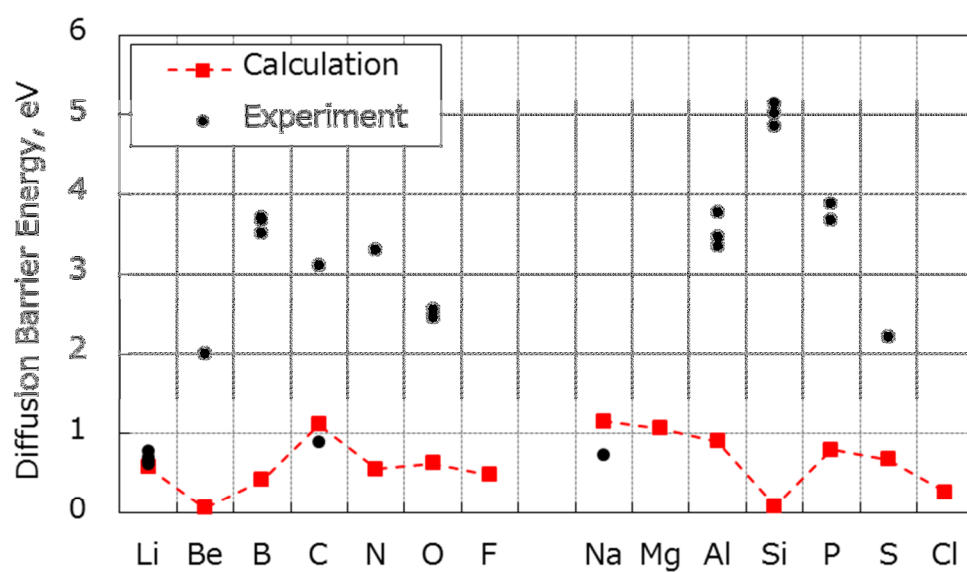
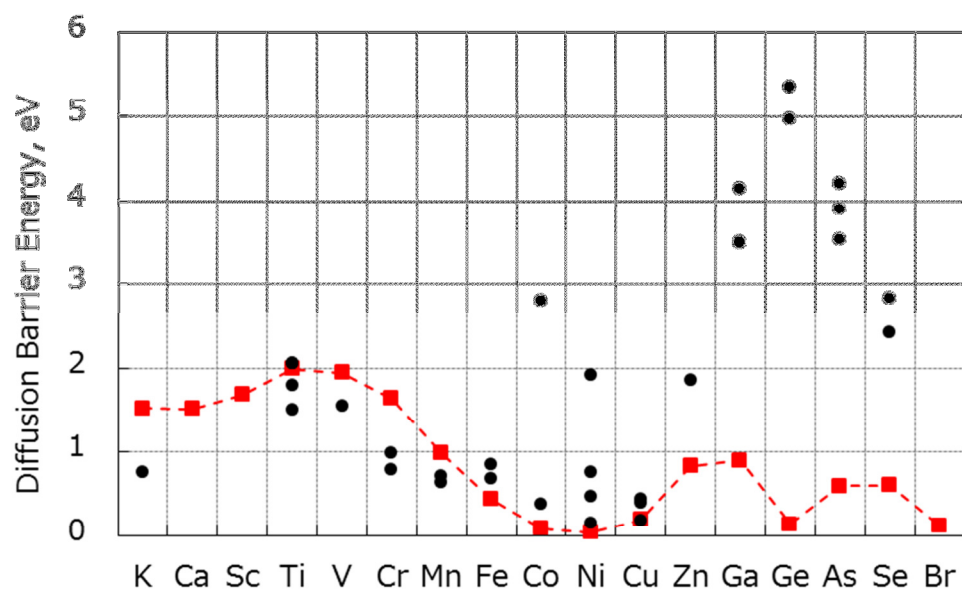


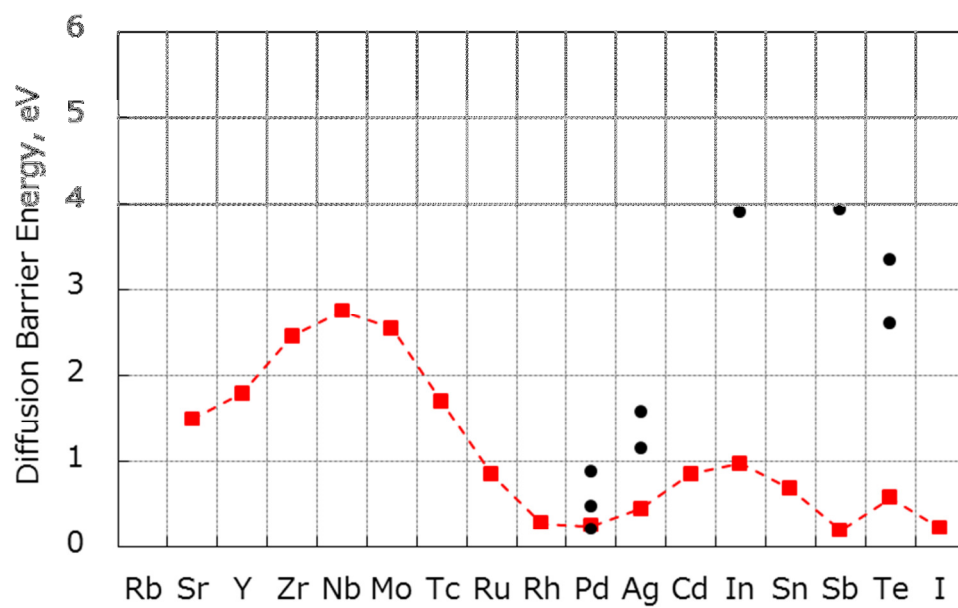
図 4-6 格子間拡散機構の拡散経路



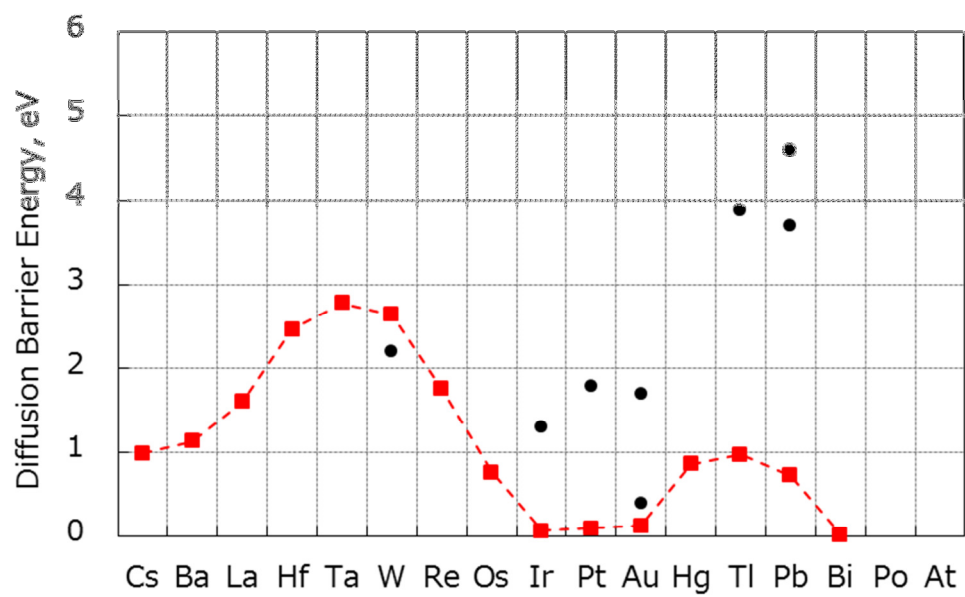
(a) 第 2-3 周期元素



(b) 第 4 周期元素

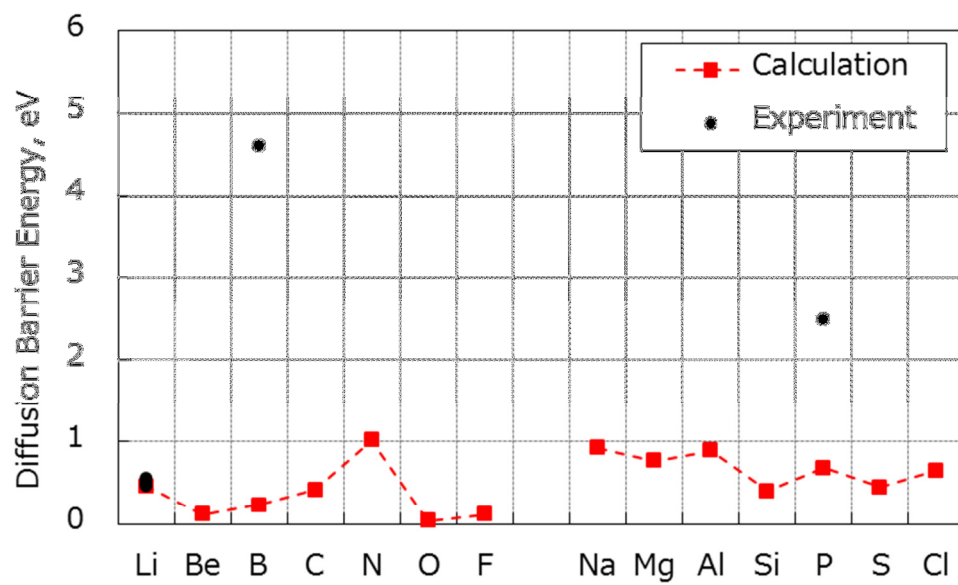


(c) 第 5 周期元素

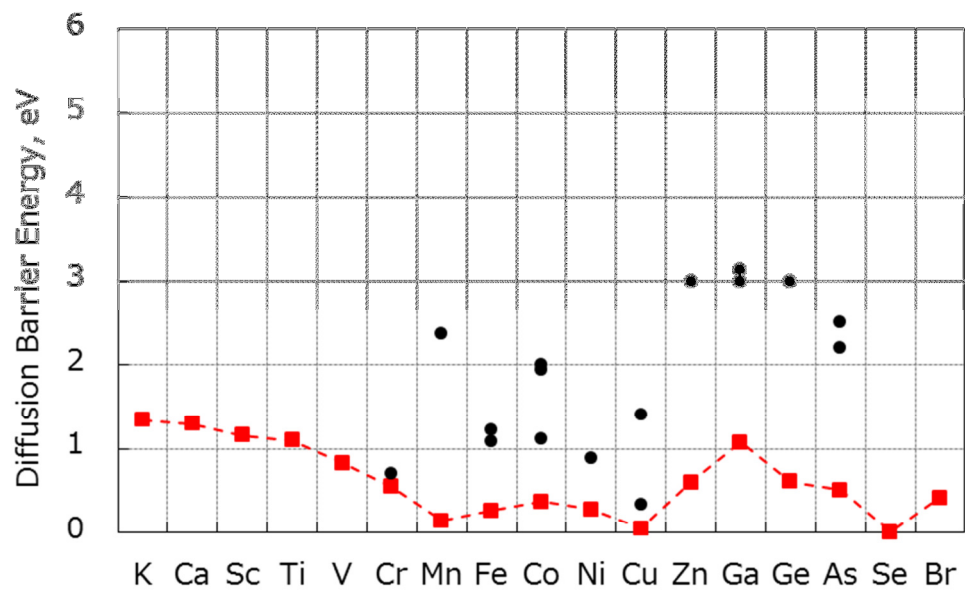


(d) 第 6 周期元素

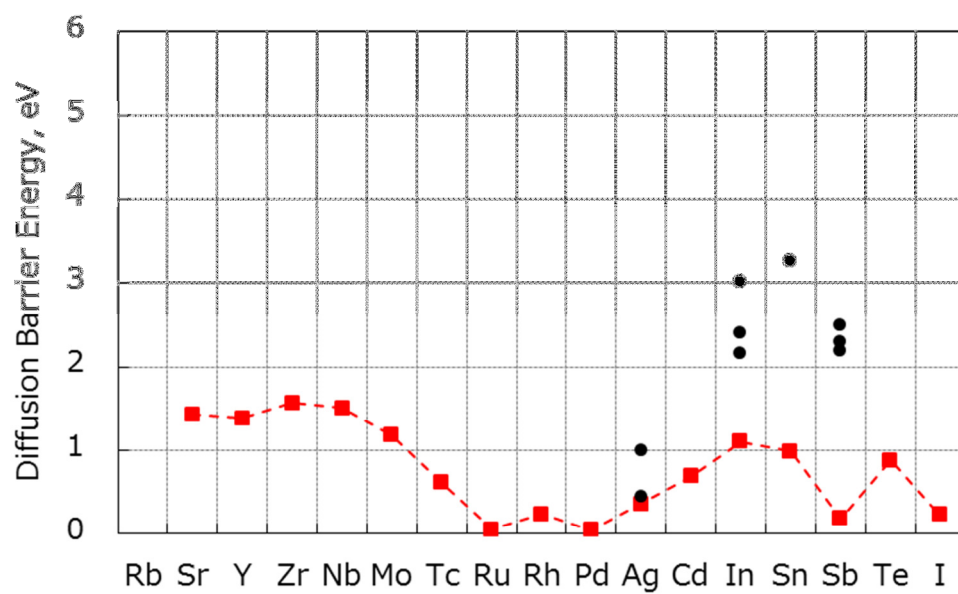
図 4-7 Si 単結晶中の M の格子間拡散における E_d



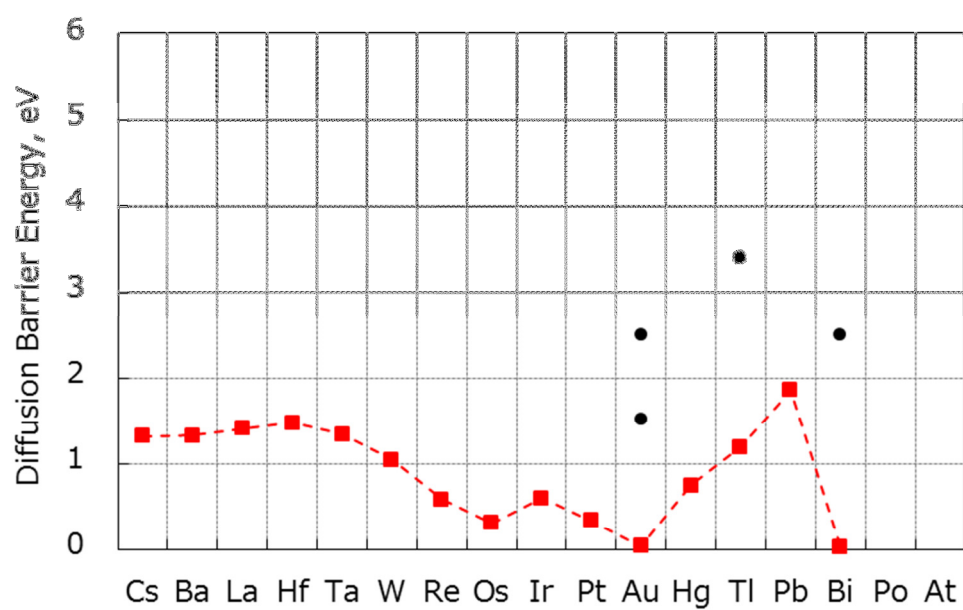
(a) 第 2-3 周期元素



(b) 第 4 周期元素



(c) 第 5 周期元素



(d) 第 6 周期元素

図 4-8 Ge 単結晶中の M の格子間拡散における E_d

4.3.4 格子間-置換拡散機構

格子間拡散機構とは異なる拡散機構を有する M について，本節では格子間-置換拡散機構による解析を試みた．この拡散機構のメカニズムは以下の通りである．

- (1) M の大部分は置換位置に存在し，残りが格子間位置に存在する．
- (2) 格子間位置に存在する M が格子間を拡散し，ある程度拡散した所で V と結合して置換位置に入る．
- (3) その結果，格子間位置と置換位置を取る M の濃度バランスが崩れる．そこで，濃度バランスを戻すために，他の置換位置の M が格子間位置に移動する．この時に V が形成される．
- (4) (1) から (3) が繰り返されることで，不純物原子の拡散が進行する．

この機構において，拡散係数を決める主要因は格子間位置の M の濃度，置換位置の M の濃度，格子間拡散の拡散係数である．これらを用いると，有効拡散係数 D_{eff} は次式で表される[111, 112]．

$$D_{eff} = \frac{C_i^{eq}}{C_s^{eq} + C_i^{eq}} D_i \quad (4.4)$$

ここで， C_s^{eq}, C_i^{eq} はそれぞれ熱平衡状態での置換位置の M の濃度，格子間位置の M の濃度である．また D_i は格子間拡散における拡散係数である． C_s^{eq}, C_i^{eq} は，次式で表される．

$$C_s^{eq} = C_s^{(0)} \exp\left(\frac{-E_s^f}{kT}\right) \quad (4.5a)$$

$$C_i^{eq} = C_i^{(0)} \exp\left(\frac{-E_i^f}{kT}\right) \quad (4.5b)$$

ここで, $C_s^{(0)}, C_i^{(0)}$ は置換位置と格子間位置の M の熱平衡濃度の頻度因子, E_s^f, E_i^f は置換位置と格子間位置の M の形成エネルギー, k はボルツマン定数, T は絶対温度である. 今考えている M は置換位置が優勢である, つまり, $C_s^{\text{eq}} \gg C_i^{\text{eq}}$ であるので, 式(4.4)を変形して式(4.5)を代入すると

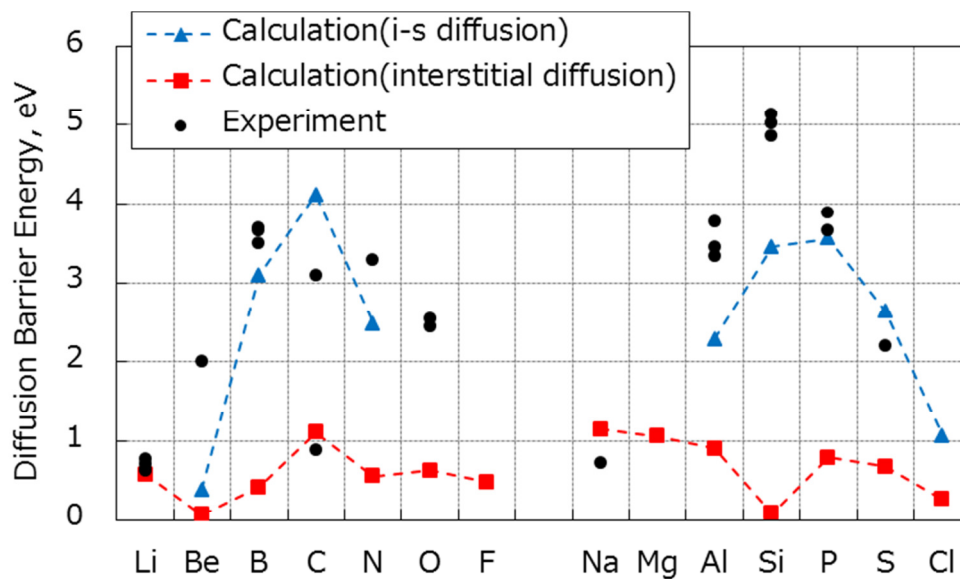
$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{\frac{C_s^{\text{eq}}}{C_i^{\text{eq}}} + 1} D_i \approx \frac{C_i^{\text{eq}}}{C_s^{\text{eq}}} D_i = \frac{C_i^0}{C_s^0} \exp\left(\frac{E_s^f - E_i^f}{kT}\right) D_i \quad (4.6)$$

を得る. さらに $D_i = D_i^{(0)} \exp(-E_i^d/kT)$ であるので式(4.6)は,

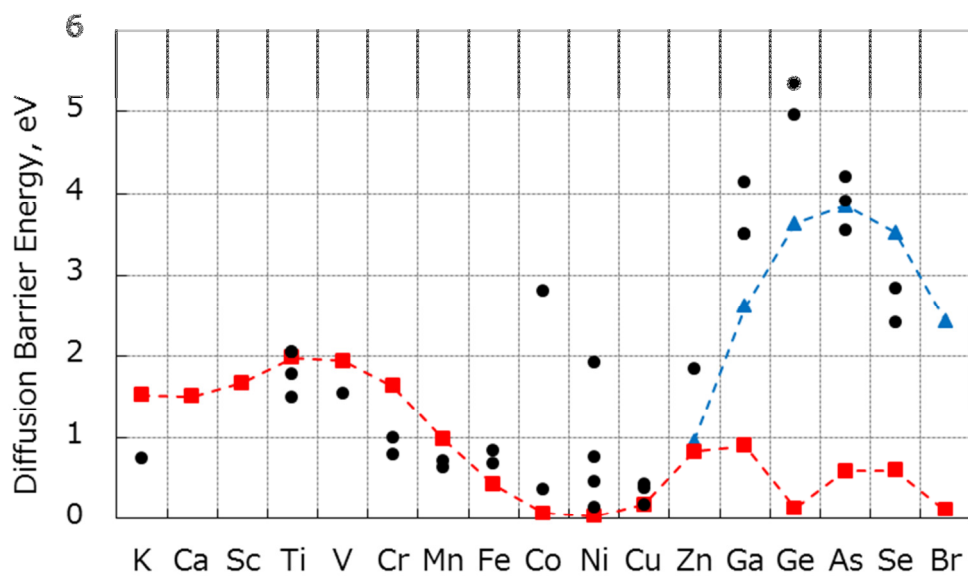
$$D_{\text{eff}} = \frac{C_i^0}{C_s^0} \exp\left(\frac{E_s^f - E_i^f}{kT}\right) D_i^0 \exp\left(\frac{-E_i^d}{kT}\right) = \frac{C_i^0}{C_s^0} D_i^0 \exp\left(\frac{-(E_i^d - E_s^f + E_i^f)}{kT}\right) \quad (4.7)$$

となる. 従って, 格子間-置換拡散機構の頻度因子は $\frac{C_i^{(0)}}{C_s^{(0)}} D_i^{(0)}$, 拡散の活性化エネルギー E_a は $E_a = E_i^d - E_s^f + E_i^f$ と表される. 図 4-9 と図 4-10 に, Si 中と Ge 中の M について格子間拡散機構の E_d を赤で, 格子間-置換拡散機構の E_a を青で示す. これより, 置換位置が安定と推測された不純物原子について, 格子間-置換拡散機構で評価した活性化エネルギーは実験値と比較的よく一致していることがわかる.

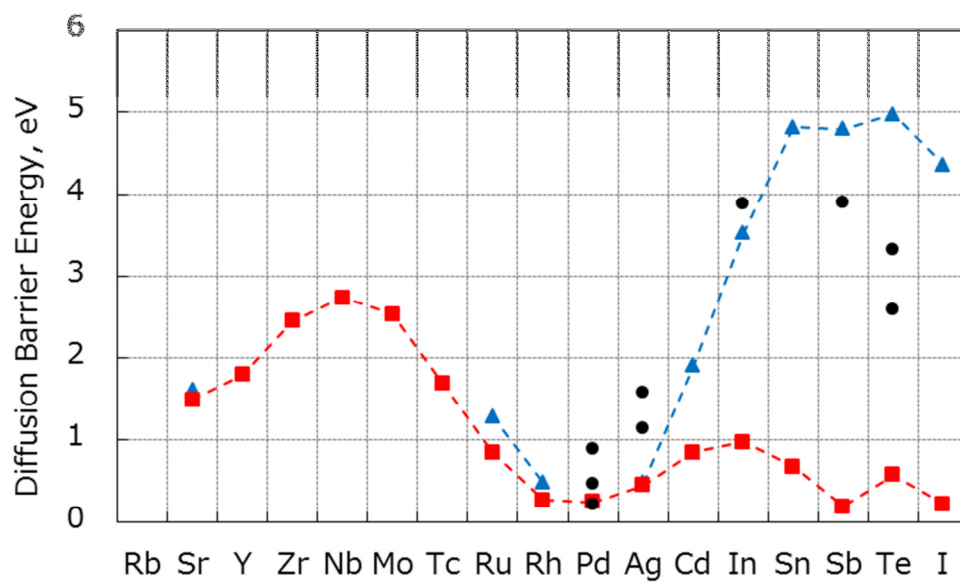
以上, Si 中と Ge 中における M の拡散機構に関して, 図 4-9 と 4-10 に示す周期律表の大部分を網羅する系統的なデータベースを構築した. 総括すると, Si と Ge 結晶中において, 格子間位置が最安定な元素は格子間拡散機構を有し, 置換位置が最安定な元素は格子間-置換拡散機構を有する. 特に汚染金属として重要な遷移金属の拡散障壁について, Ge 中では Si 中と異なり格子間-置換拡散機構で説明できる.



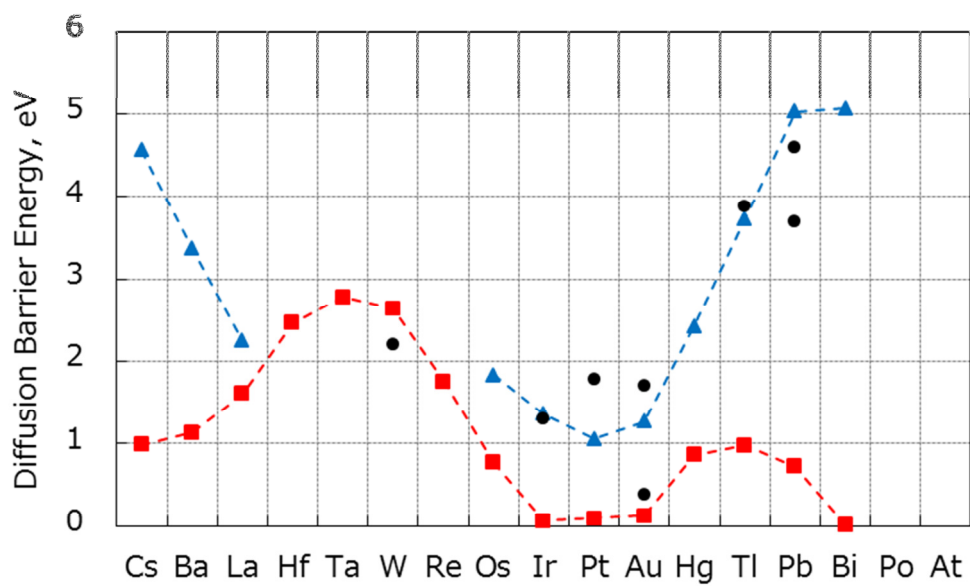
(a) 第 2-3 周期元素



(b) 第 4 周期元素

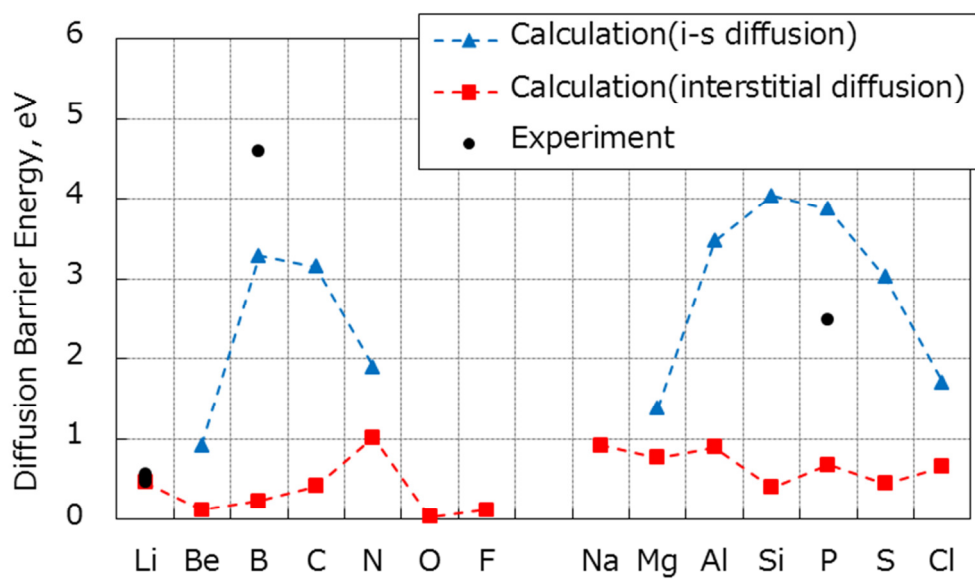


(c) 第 5 周期元素

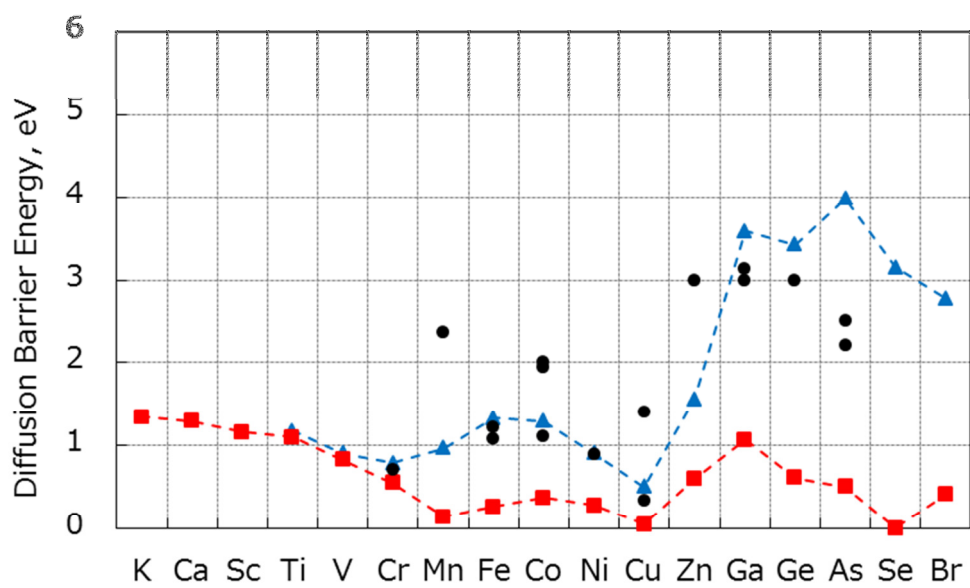


(d) 第 6 周期元素

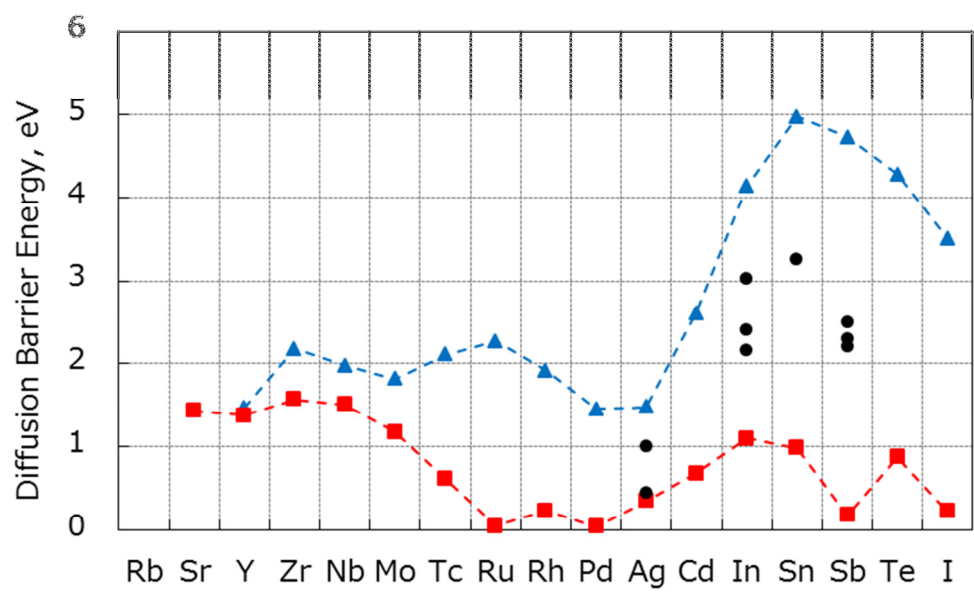
図 4-9 Si 単結晶中の M の E_d と E_a



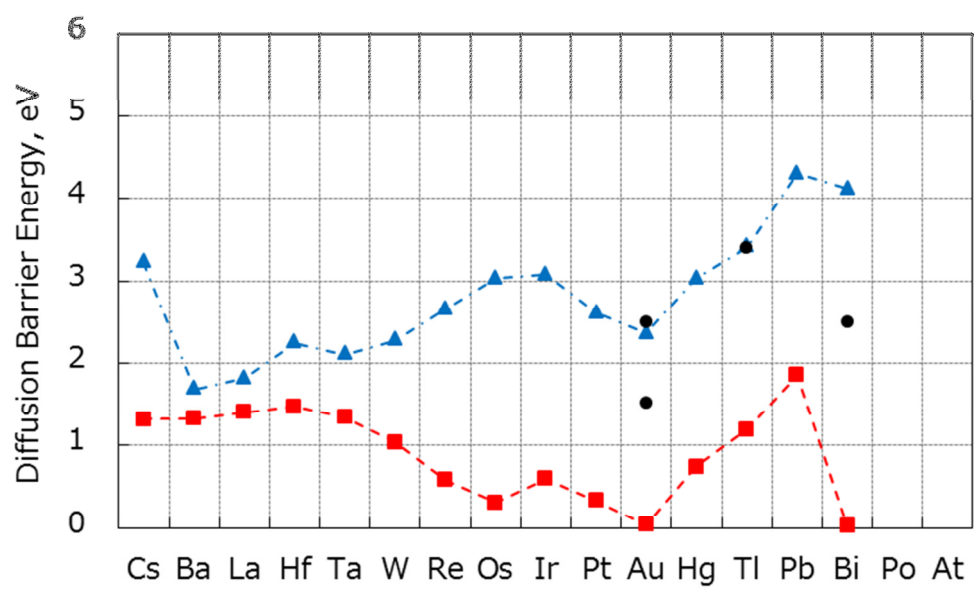
(a) 第 2-3 周期元素



(b) 第 4 周期元素



(c) 第 5 周期元素



(d) 第 6 周期元素

図 4-10 Ge 単結晶中の M の E_d と E_a

最後に、先行文献（実験）における、拡散障壁の導出に関する問題点を述べておく。原子の拡散は熱活性化過程であるので、その拡散障壁は拡散係数のデータをアレニウス・プロットして、その勾配から求める。この方法は一般的であり、アレニウス・プロットが全温度範囲で直線であるならば問題はない。しかし、先行文献の中には、アレニウス・プロットが直線でないにも関わらず、直線で近似している例が見受けられる。この場合、温度範囲に依存して拡散機構が変化している可能性があり、この観点から先行文献の精査が必要と考えられる。

4.4 結言

本章では、Si と Ge 単結晶中の不純物原子の安定位置および拡散機構に関する第一原理解析を行った。得られた計算結果を既存の実験と比較することで、不純物原子の安定位置に関しては図 4-3 と図 4-4 に、拡散機構に関しては図 4-9 と図 4-10 に示す周期律表の大部分を網羅する系統的なデータベースを作成した。

なお、得られた主要な結果は以下の通りである。

1. 不純物原子の安定位置と形成エネルギーに関して、
 - (1) Si と Ge 中において、不純物原子はその種類に応じて格子間あるいは置換位置に存在する。ただし、電子軌道の広がりの違いにより、Si 中では格子間位置が、Ge 中では置換位置が最安定な不純物原子が多い。
 - (2) Si と Ge 中において、不純物原子の形成エネルギーの原子番号依存性は類似である。また、同族元素間でも類似の傾向がみられた。
2. 不純物原子の拡散に関して、
 - (1) Si と Ge 中において、格子間位置が最安定な元素は格子間拡散機構を有し、置換位置が最安定な元素は格子間-置換拡散機構を有する。
 - (2) 汚染金属として重要な遷移金属の拡散障壁について、Ge 中では Si 中と異なり格子間-置換拡散機構で説明できる。

第 5 章 Ge/Si 構造中の原子空孔と不純物原子の安定性

5.1 緒言

Si(100) 基板上に Ge 膜を形成した Ge/Si(100) 構造を用いた半導体デバイスは、現在の Si 技術を維持しながら様々な機能を付加できることから注目されている。第 1 章で述べたように、Si ウェーハ上に Ge をエピタキシャル成長させた Ge/Si デバイスの製造方法は既に提案されている。また、基板全体をデバイス領域とする受光素子などの場合は、ウェーハボンディング法が提案されている。

さて、Ge/Si デバイスを実現する上で、界面は急峻で、かつ欠陥が存在しないことが望ましい。しかし、実際には図 5-1 に示すように Si と Ge の界面近傍の原子像は不鮮明であり、界面から 40nm 程度の領域（赤丸の部分）には転位や欠陥が発生している[113, 114]。また、図 5-2 に示すように Si 層側への Ge の拡散が起きている[113]。この 2 つの現象のうち後者には Ge/Si 界面近傍における点欠陥の関与が考えられるが、その詳細は不明である。そこで 5.2 節と 5.3 節では Si 層側へ Ge の拡散機構を解明するために、Ge/Si 構造中の V の安定性に関する第一原理解析を行った。

さらに、Ge/Si 構造の形成プロセスにおいても、金属汚染の可能性がある。とくに汚染金属が偏析しやすい場所を予測することは、ゲッタリング技術の適用とも関係するため重要な課題である。そこで 5.4 節では、Ge/Si 構造中の汚染金属原子の安定性に関する第一原理解析を行った。

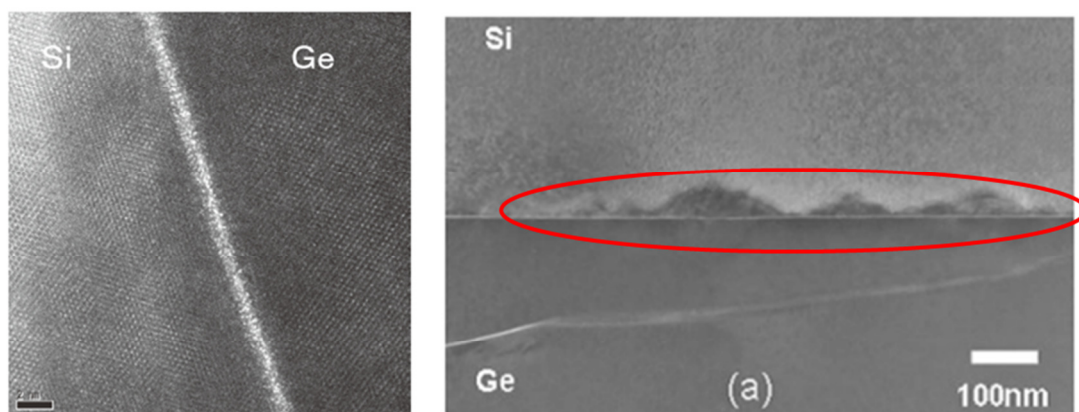


図 5-1 Ge/Si 界面の透過型電子顕微鏡写真[113, 114]

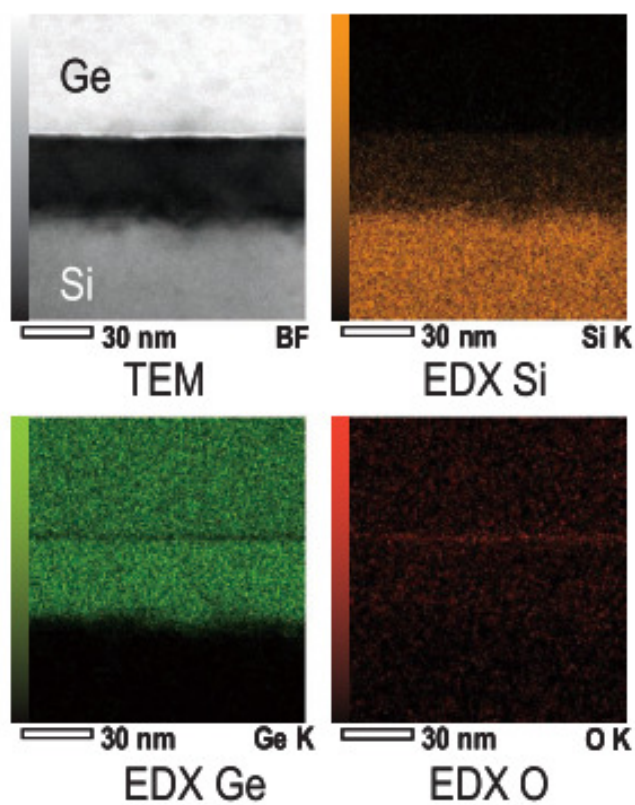


図 5-2 Ge/Si 界面の元素分布（エネルギー分散 X 線分光）[113]

5.2 Si と Ge 結晶中の原子空孔の安定性

5.2.1 計算方法と計算モデル

本節では，まず，Ge/Si 界面から離れた Ge 中と Si 中における V について考えた．Ge/Si 構造では，Si と Ge の格子定数の違いから格子歪みが生じる．Ge 表面はフリーなため，ウェーハ表面と平行な方向には歪みが残留し，ウェーハ表面方向には歪みが緩和すると考えられる．そこで，Ge には平面圧縮応力が，Si には平面引張り応力が負荷され，それと垂直な方向は格子緩和された図 5-3 に示す状況を想定した．なお，この図は Ge 表面側から見た状況を表している．

まず応力が負荷されていない場合，Si 結晶と Ge 結晶について，第一原理計算により格子定数は各々 5.427 \AA ， 5.670 \AA と求まった．実験値と比較して，Si の計算値は 0.05% 小さく，Ge は 0.21% 大きい．次に，図 5-3 に示すように，Si (Ge) 結晶に平面引張り（圧縮）歪みを付加し，Si (Ge) 原子 1 個を取り除くことで V を導入した．さらに，各モデルの全エネルギーの計算値から，Si と Ge 中の V の形成エネルギー (E_f) を式 (5.1) で算出した．

$$\begin{aligned} E_f[V_{\text{Si}}] &= E_{\text{total}}[\text{Si}_{63}V] - \frac{63}{64} E_{\text{total}}[\text{Si}_{64}] \\ E_f[V_{\text{Ge}}] &= E_{\text{total}}[\text{Ge}_{63}V] - \frac{63}{64} E_{\text{total}}[\text{Ge}_{64}] \end{aligned} \quad (5.1)$$

ここで， E_{total} はモデルの全エネルギーであり，括弧内がそのモデルに含まれる原子の個数を示している．右辺第 2 項は無欠陥の Si (Ge) 原子 64 個のモデルの全エネルギーに， V を含むモデルと原子数を一致させるための換算係数を乗じたものである． E_f が小さいほど， V は形成されやすいことになる．

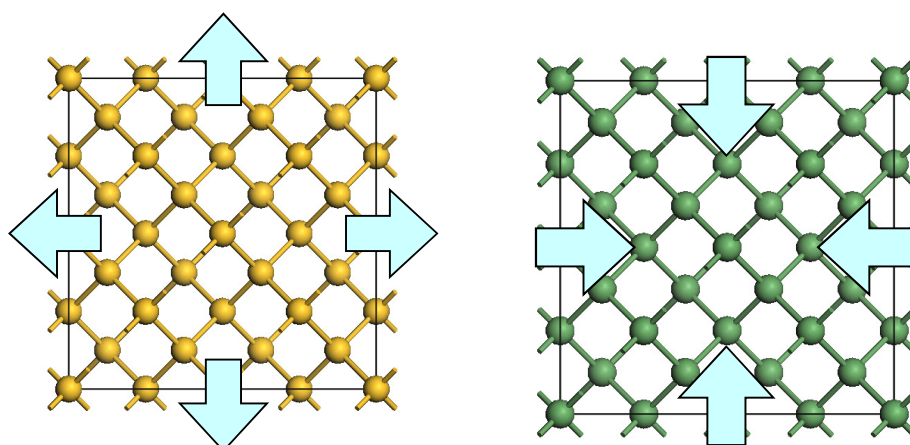


図 5-3 歪みを付加した計算モデル（左図：Si，右図：Ge）

5.2.2 計算結果

図 5-4 に無歪み状態の Ge と Si 中に V が存在する場合の，原子配置の計算結果を示す．ピンク色の原子は V の最近接原子を表しており，Ge の方が Si より V 周辺の原子が大きく V 側に変位している．さらに，Ge 中の V の E_f は 1.93eV，Si 中の V の E_f は 3.38eV であり，Ge 中の V の方が形成しやすいことがわかった．なお，表 5-1 に無歪み結晶中での V の E_f の文献値を示すが，本計算値はそれらと良く一致していた．

図 5-5 (a) と (b) に Ge と Si 中の V 周辺の価電子密度分布を，図 5-5 (c) に無欠陥結晶中の価電子密度分布を示す．価電子数は同じ 4 個であるが，Si-Si 結合の方が Ge-Ge 結合よりも価電子密度が高いことが分かる．すなわち，Ge-Ge 結合の方が Si-Si 結合に比べて弱いといえる．これが Ge 結晶において V 周辺の原子が大きく変位できる理由であるとともに，V の E_f が低い理由である．

次に，V の拡散について考察した．V の拡散障壁 (E_d) は，V と隣接する原子が V の位置へ移動する際のエネルギー障壁と同じである．本研究では，V と隣接する原子の中間位置に隣接原子が移動した状態を遷移状態とみなした．表 5-1 に示す無歪み結晶中での V の E_d の文献値と比較すると，Si 中の V の E_d は実験値と良い一致だが，Ge 中の V の E_d は実験値と差があった．この原因として，本計算では Ge のバンドギャ

ップが過小評価されている影響や V の拡散を間接的に測定する実験的な影響が考えられる。

Si と Ge 結晶中の V の E_f と E_d について、歪み量依存性を図 5-6 に示す。これより、圧縮歪み（-1%～-4%）が付加されると V の E_f が低下し、引張り歪み（+1%～+4%）が付加されると V の E_f が増加することが分かる。また、本計算から、歪みを付加すると E_d が変化することや 1% 程度の圧縮歪みを加えた時に E_d が最小となることもわかった。

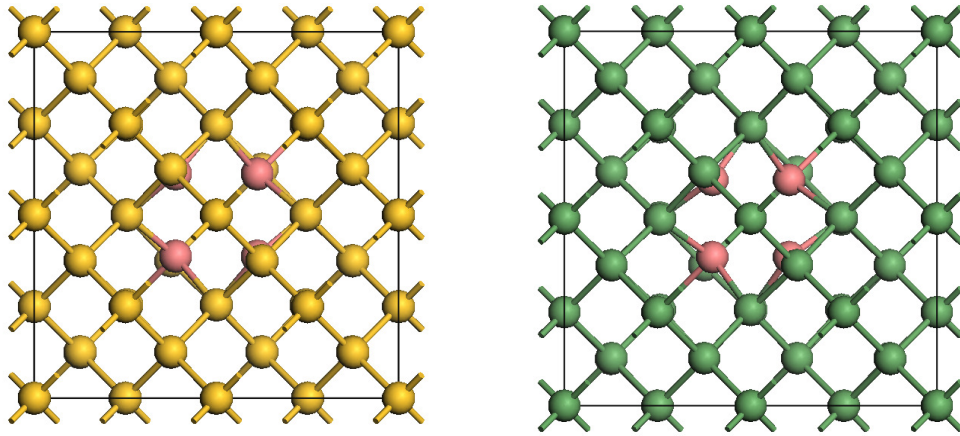
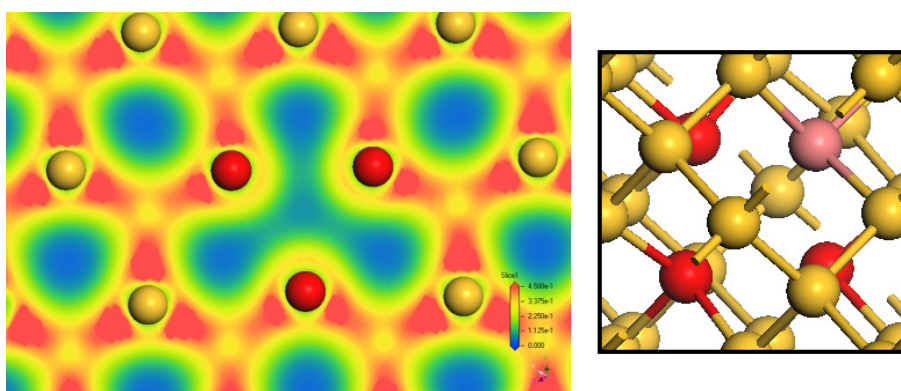


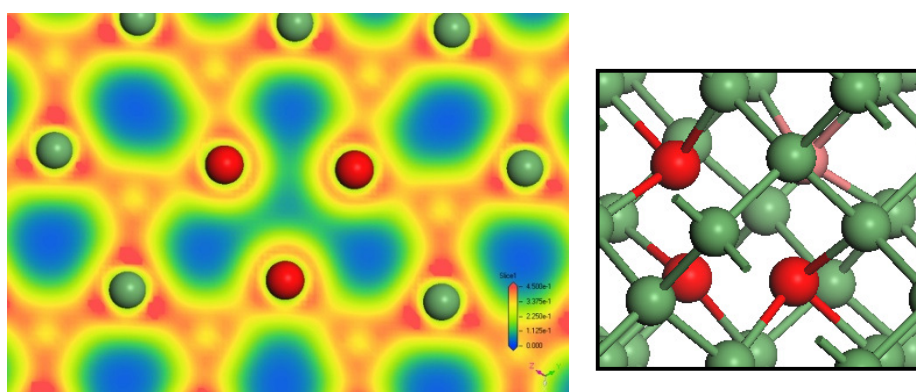
図 5-4 V が導入された計算モデル（左図：Si, 右図：Ge）

表 5-1 V の E_f と E_d の計算値と実験値

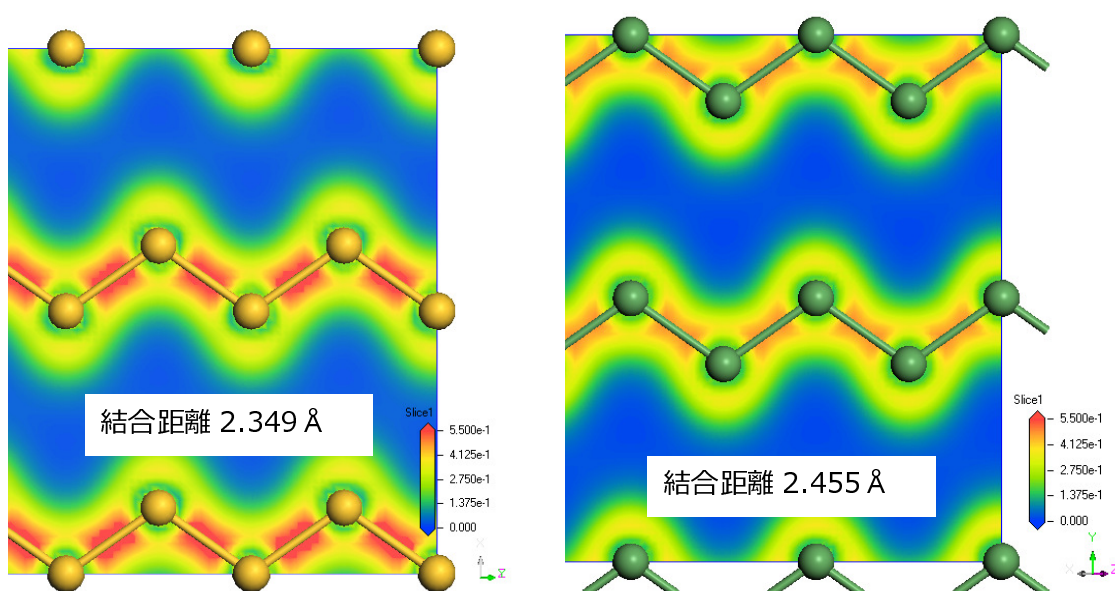
		This work	Calculation	Experiment
Si	E_f , eV	3.38	3.81[115]	3～4[116-118] 3.3[119]
	E_d , eV	0.21	-	0.18～0.45[120, 121]
Ge	E_f , eV	1.93	2.23[81] 1.93[122]	2.35[123] 1.9～2.01[22]
	E_d , eV	0.15	0.1～0.38[22]	0.5～0.7[123]



(a) Si 単結晶中の V

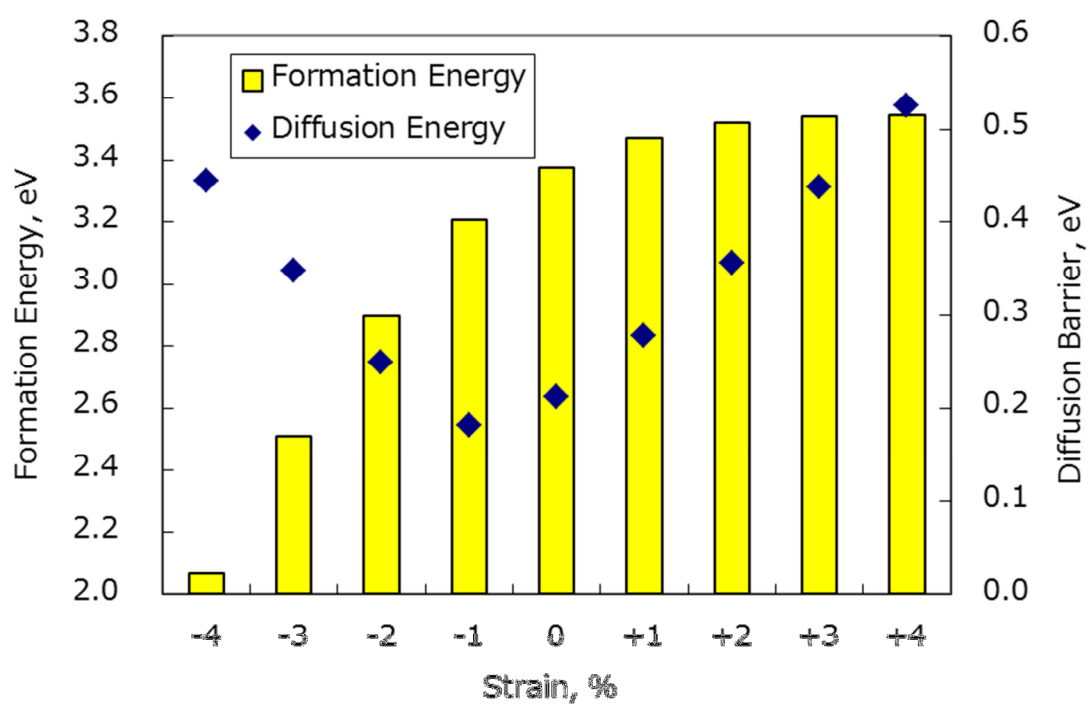


(b) Ge 単結晶中の V

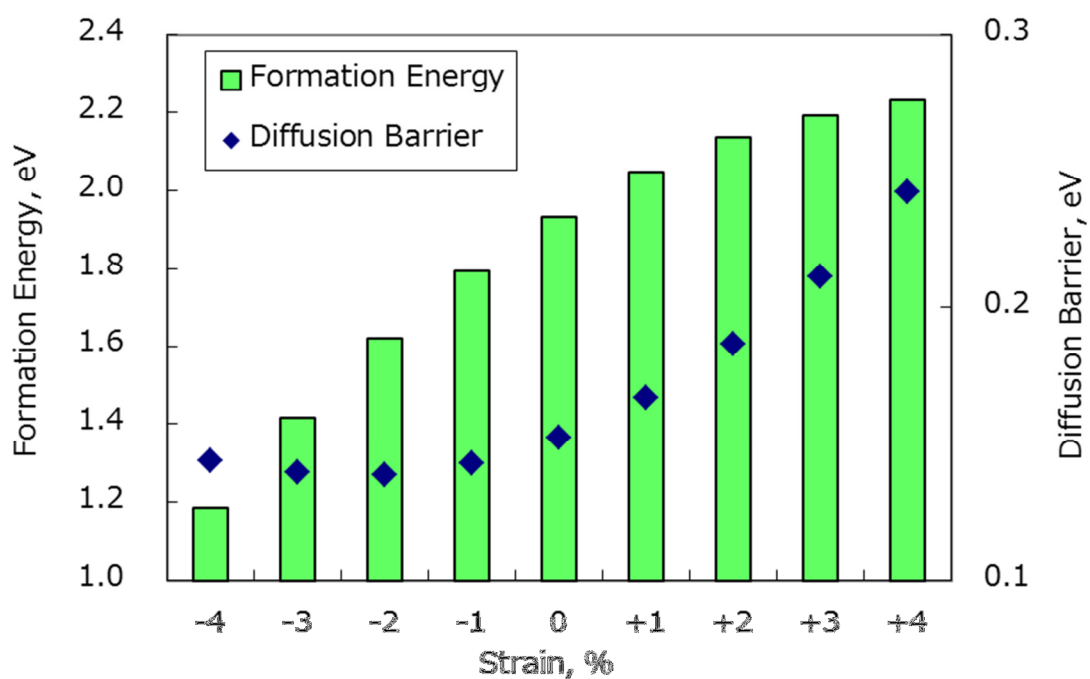


(c) 無欠陥 Si 単結晶 (左図) と Ge 単結晶 (右図)

図 5-5 電子密度分布



(a) Si 単結晶中



(b) Ge 単結晶中

図 5-6 V の E_f と歪みの関係

5.3 Ge/Si 界面近傍の V の安定性

5.3.1 計算方法と計算モデル

次に, Ge/Si 界面近傍の V の安定性を解析した. 本計算には図 5-7 に示す Si12 原子層 (96 原子), Ge12 原子層 (96 原子) からなる Ge/Si 界面モデルを用いた. 図 5-7 に灰色で示す原子およびモデルの格子長を固定することで, 隣接するイメージセルとの相互作用を無視できるようにした. このモデルにおいて, 界面に最も近い Si 層から順番に Si1 層, Si2 層..., 界面に最も近い Ge 層から順番に Ge1 層, Ge2 層... と呼ぶことにする.

V の拡散機構を前節と同様に V に隣接する原子の移動と考えて, Ge/Si 構造中の V の拡散に伴うエネルギーの変化を計算した. また, 複数個の V が Si 側から Ge 側へと拡散することを想定し, その過程におけるエネルギーと界面構造の変化について計算した. 本計算での k 点は Monkhorst-Pack のスペシャルポイントで $2 \times 2 \times 1$ の 4 点を採用した.

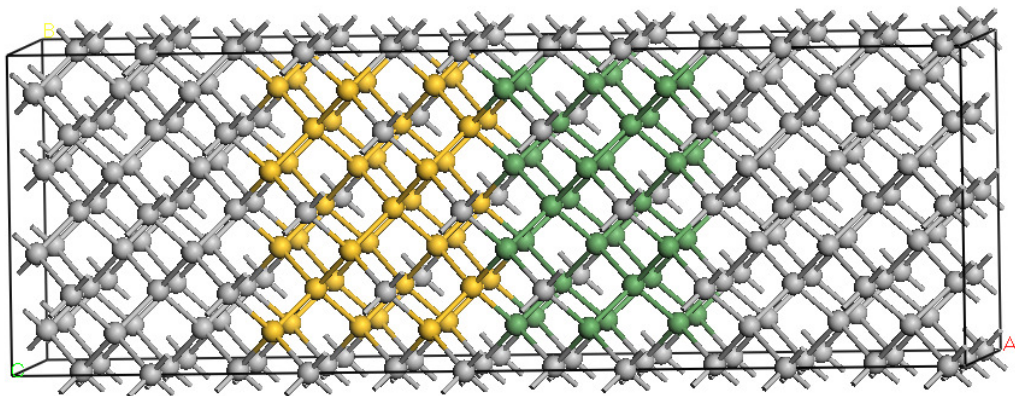


図 5-7 Ge/Si 界面モデル

5.3.2 計算結果

1 個目の V が Si 側から界面を通過して Ge 側に拡散する前後の構造を図 5-8 (a) に, この過程におけるエネルギー変化を図 5-8 (b) に示す. エネルギー変化は, Si2 層目に V がある場合を基準としている. これより, V は Ge 中に拡散方が安定であることが分かり, V の拡散に伴

って Si1 層へ Ge 原子が拡散している。

次に 2 個目の V が界面を通過して Ge 側に移動する前後の構造を図 5-9 (a) に、エネルギー変化を図 5-9 (b) に示す。ここで、図 5-9 (a) に示すように 2 個目の V が 1 個目の V と同じルートを拡散する場合 (ルート 1) と異なるルートを拡散する場合 (ルート 2) を考えた。図 5-9 (b) のエネルギー変化の計算結果から、V が Si1 層目に拡散した時はルート 1 のエネルギーが低く、ルート 1 を通過しやすいことがわかる。すなわち、V の拡散によって Ge 原子は、さらに Si 層中に深く拡散していくと推察される。

さらに、3 個目の V が界面を通過して Ge 側に移動する前後の構造を図 5-10 (a) に、エネルギー変化を図 5-10 (b) に示す。ここでも、図 5-10 (a) に示すように 3 個目の V が 2 個目の V と同じルートを拡散する場合 (ルート 1) と異なるルートを拡散する場合 (ルート 2) を考えた。図 5-10 (b) のエネルギー変化の計算結果から、V が Si3 層目に拡散した時はルート 1 の方が安定であり、ルート 1 を通る拡散が起りやすいことがわかる。すなわち、V の拡散によって Ge 原子は、さらに Si 層中に深く拡散していくと推察される。

ここで、V の拡散が局所的に起きるのか、界面全体的に起きうるのかを考察する。図 5-11 に示すように、V が拡散していない (Ge の拡散なし) 部分と V が 2 個拡散した後の (Ge の拡散あり) 部分に V が存在する場合の形成エネルギーを比較すると、前者の方が 0.56eV 安定であることがわかった。従って、V の拡散、すなわち Si 層への Ge 原子拡散は局所的ではなく、界面の全域で平均的に起りうると推測される。この結論は、5.1 節で述べた Si 側のみに Ge が混入する現象と対応する。また、V の E_d は非常に小さく、V は室温でも拡散することが報告されている [124] ため、容易に界面の急峻性が失われると推察される。

以上の結果から、これまでメカニズムが不明であった Si 層側への Ge 原子の拡散は、Si 側で生成した V が Ge 側に拡散することで説明が可能である。従って、Si 中で形成した V の拡散を抑制することで急峻な

Ge/Si 界面を得ることができると考え、以下を提案する。

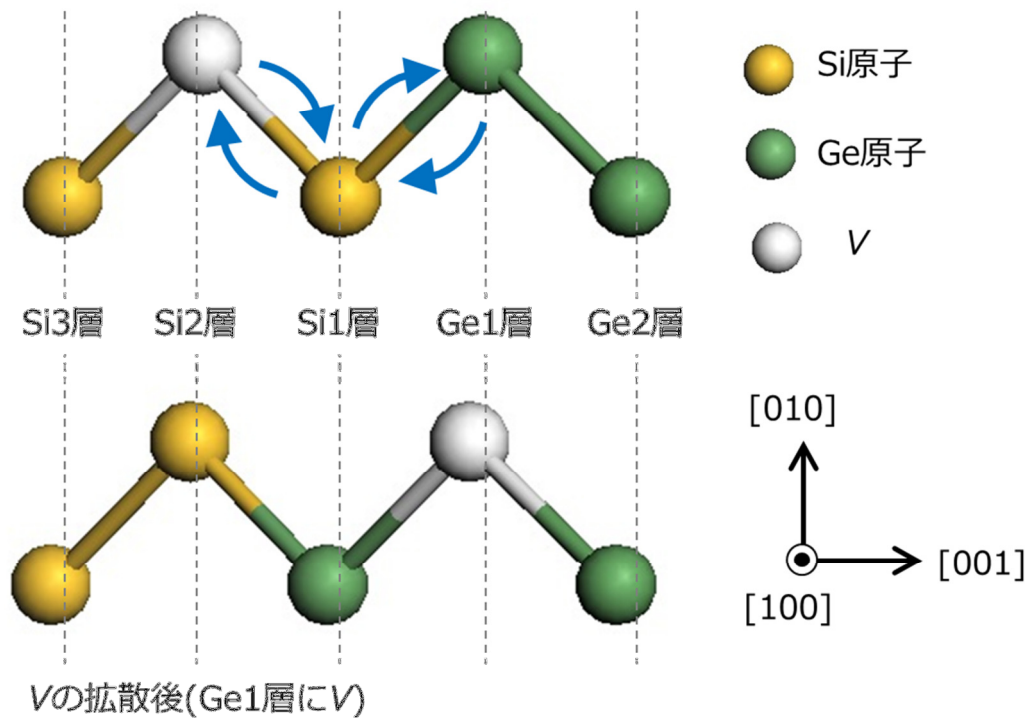
1. 窒素ドーブ Si ウェーハの適用

窒素 (N) と V の結合エネルギーは非常に大きい[125]ので、NV 複合体を形成させて V の拡散を抑制する。

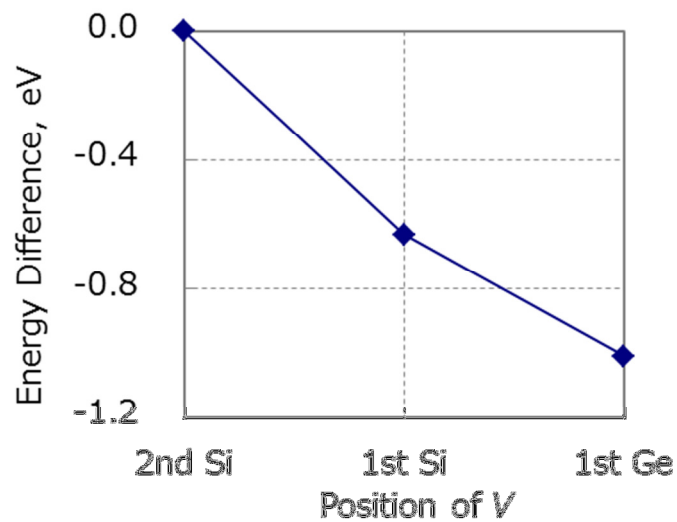
2. n 型低抵抗 Si ウェーハの適用

第 3 章で示した通り As は V と結合しやすく、P や Sb も V と結合しやすい[126]ので、n 型ドーパントと V の複合体を形成させて V の拡散を抑制する。

Vの拡散前(Si2層にV)

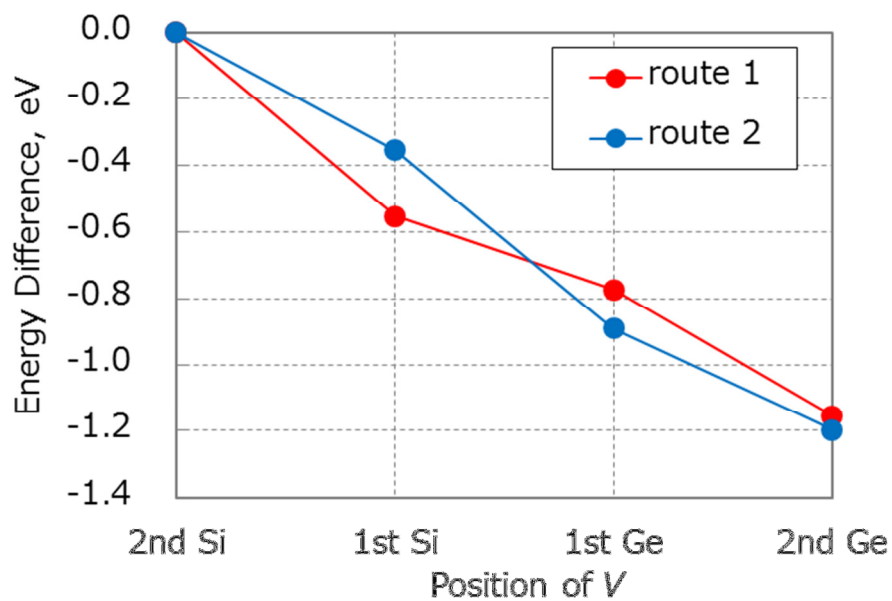
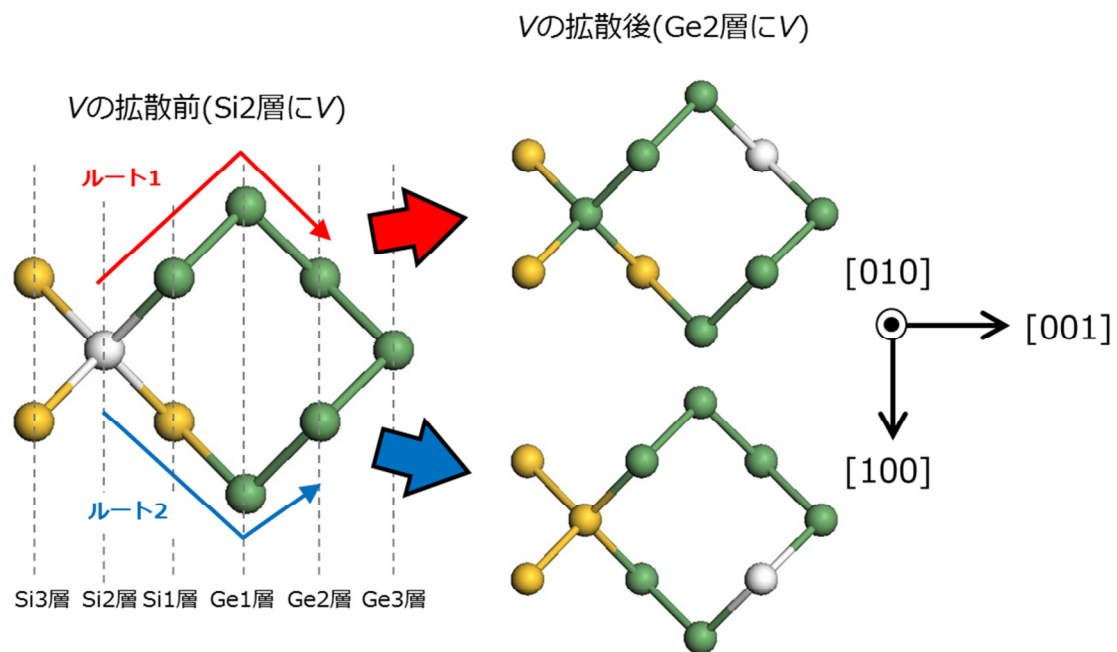


(a) Vの拡散前後



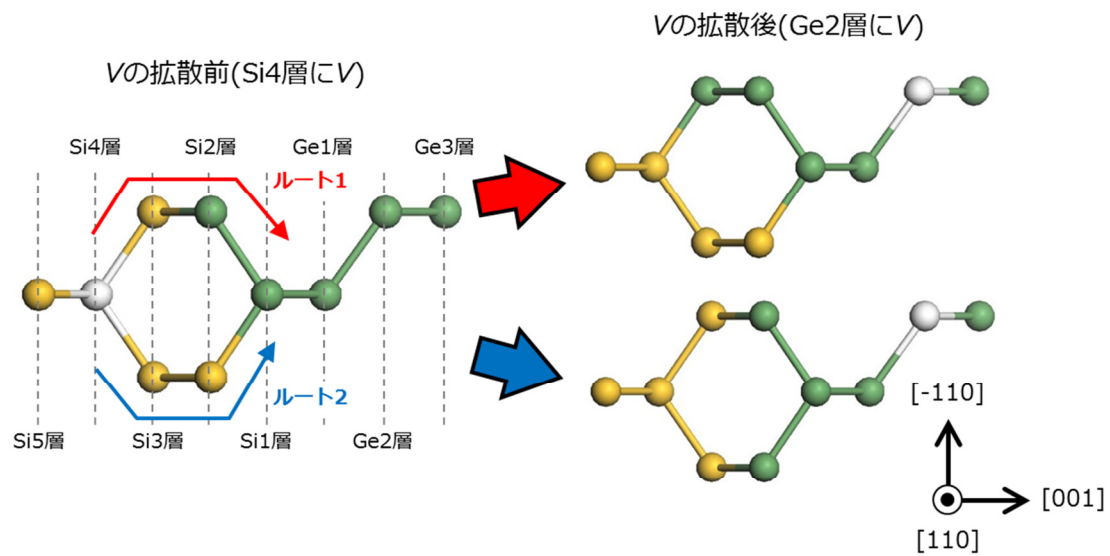
(b) エネルギーの変化 (Si2層にVがある場合を基準)

図 5-8 1 個目の V が Si 層から Ge 層へ拡散する場合

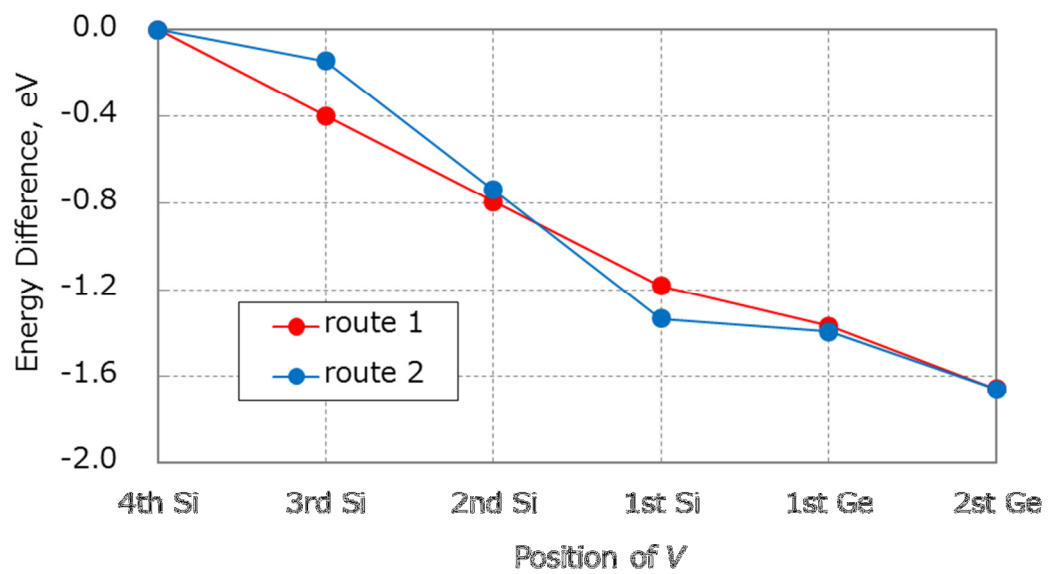


(b) エネルギーの変化 (Si2 層に V がある場合を基準)

図 5-9 2 個目の V が Si 層から Ge 層へ拡散する場合



(a) Vの拡散前後



(b) エネルギー変化 (Si4 層に V がある場合を基準)

図 5-10 3 個目の V が Si 層から Ge 層へ拡散する場合

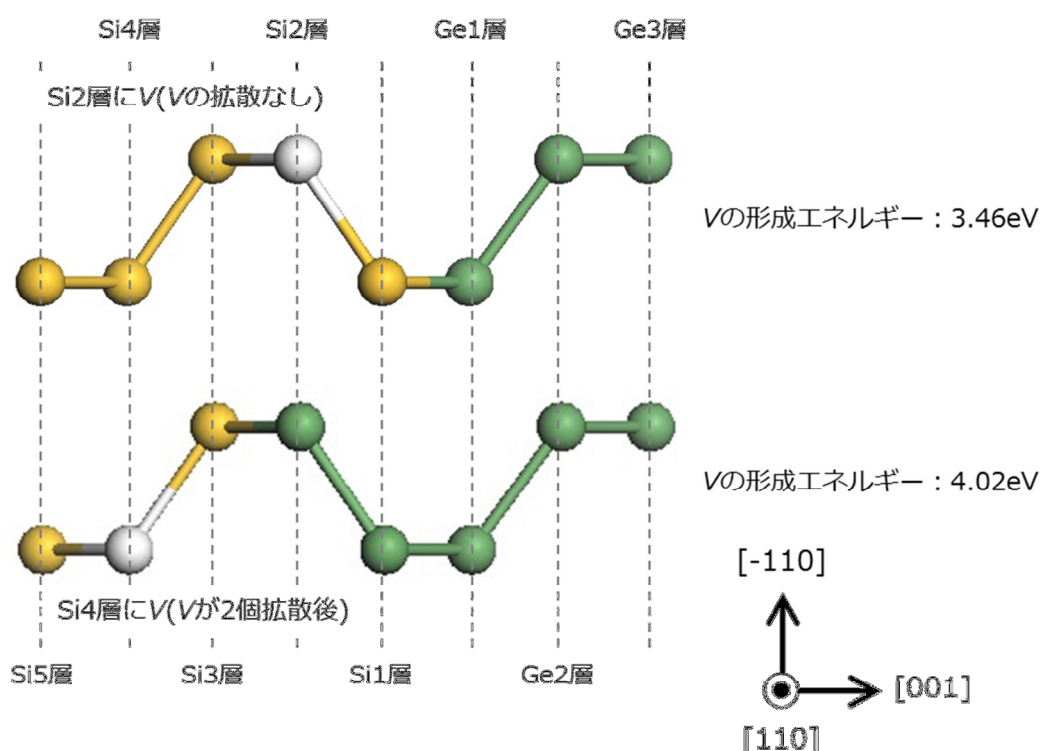


図 5-11 V の拡散と形成エネルギー

5.4 Ge/Si 構造中の汚染金属原子の安定性

5.4.1 計算方法と計算モデル

Ge (100) /Si (100) 構造の計算モデルとして、図 5-12 に示すような (a) Ge 表面、(b) 無歪み Ge 層、(c) 平面圧縮歪み Ge 層、(d) Ge/Si 界面、(e) 平面引張り歪み Si 層、(f) 無歪み Si 層の 6 つに分けたモデルを用意した。ここで (a) の Ge 表面モデルについては、本頁の下の方で詳しく述べる。

各モデルの格子間位置、もしくは置換位置に汚染金属原子 (M) を 1 個入れ、構造最適化を行った。そして、各モデル中での M の形成エネルギー (E_f) を比較することで、M が最安定なモデル、すなわち M が最も偏析しやすい場所を推定した。本計算では、界面モデルにおける格子間位置として、図 5-13 に赤色の原子で示す界面近傍の 3 ヶ所と、置換位置として界面の Si 側と Ge 側の 2 ヶ所の計 5 ヶ所を考えた。また前節の結果から、Ge/Si 界面では Si と Ge が混在する $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 層を形

成する可能性が高い。これを考慮して、Ge/Si 界面モデルとして図 5-14 に示すような Si と Ge 原子が交互に並ぶ $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ モデルの計算も行い、急峻な Ge/Si 界面と比較した。 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 層モデルの格子間位置として図 5-14 に示す 3 ヶ所と、Si 原子の置換位置と Ge 原子の置換位置の計 5 ヶ所を考えた。なお、本節で扱った M は、第 4 周期の遷移金属 (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) である。

次に、(a) Ge 表面モデルに関して述べる。Ge エピタキシャル成長の場合、Ge 膜は下地の Si (100) 基板と同じ面方位をとる。そこで、表面モデルとして Ge の (100) 面を想定した。Ge (100) 表面では Ge 原子のダングリングボンドが存在する。この場合、通常は表面の隣接する 2 個の Ge 原子が結合し、安定なダイマー構造を形成する。ダイマーは片方の Ge 原子が Ge 層内へ沈み、もう一方の Ge 原子は外側へ離れて、斜めに結合した構造となる。このダイマーの配列によって、Ge 表面構造は図 5-15 に示すように p (2×2) 構造と c (4×2) 構造の 2 種類に分類できる[127]。第一原理計算によれば、わずかなエネルギー差で c (4×2) 構造が最安定である[128-130]。そこで、本計算では Ge (100) 表面モデルとして c (4×2) 構造を採用した。表面モデルは図 5-16 に示すように 2 次元方向に 4×2 の大きさのユニットのスーパーセルを用いた。スーパーセル内には Ge6 層 (Ge 原子 48 個) と 10 Å の真空層、および下部 H 終端が含まれている。モデルの構造最適化は、表面 4 層分の Ge 原子と M に対して行った。

ここで、Ge (100) 表面の M の配置を決めるために、様々な配置の Cu に関して予備計算を行った。Cu の配置は、Ge 表面のポテンシャルエネルギー面の解析結果[131]から、図 5-17 に示す M の吸着しやすい 5 ヶ所に Cu を置いた場合と、ダイマー列の Ge 原子 1 個 (2 ヶ所) を Cu に置換した場合を計算した。その結果、ダイマー列の浮き上がっている方の Ge 原子を Cu 原子と置換した場合の形成エネルギーが最も低いことが分かった。そこで、M を含む表面モデルの計算は、この置換位置のみを扱った。なお、表面モデルの計算における k 点は、

Monkhorst-Pack のスペシャルポイントで $3 \times 2 \times 1$ の 6 点を取った。
各モデル中における M の E_f は式 (5.2) ~ (5.8) により求めた。

(a) Ge 表面 :

$$E_f^{\text{surface}} = E_{\text{total}}(\text{M in Ge(surface)}_{48-n}) - E_{\text{total}}(\text{Ge(surface)}_{48}) - \mu_{\text{M}} + n\mu_{\text{Ge}} \quad (5.2)$$

(b) 無歪み Ge 層 :

$$E_f^{\text{Ge}} = E_{\text{total}}(\text{M in Ge}_{64-n}) - E_{\text{total}}(\text{Ge}_{64}) - \mu_{\text{M}} + n\mu_{\text{Ge}} \quad (5.3)$$

(c) 圧縮歪み Ge 層 :

$$E_f^{\text{CompressGe}} = E_{\text{total}}(\text{M in Compress.Ge}_{64-n}) - E_{\text{total}}(\text{compress.Ge}_{64}) - \mu_{\text{M}} + n\mu_{\text{Ge}} \quad (5.4)$$

(d) Ge/Si 界面 ($\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 層) :

$$E_f^{\text{Ge/Si}} = E_{\text{total}}(\text{M in Ge}_{32-m}/\text{Si}_{32-n}) - E_{\text{total}}(\text{Ge}_{32}/\text{Si}_{32}) - \mu_{\text{M}} + n\mu_{\text{Si}} + m\mu_{\text{Ge}} \quad (5.5)$$

$$E_f^{\text{SiGe}} = E_{\text{total}}(\text{M in Ge}_{32-m}\text{Si}_{32-n}) - E_{\text{total}}(\text{Ge}_{32}\text{Si}_{32}) - \mu_{\text{M}} + n\mu_{\text{Si}} + m\mu_{\text{Ge}} \quad (5.6)$$

(e) 引張り歪み Si 層 :

$$E_f^{\text{StrainSi}} = E_{\text{total}}(\text{M in Strain.Si}_{64-n}) - E_{\text{total}}(\text{Strain.Si}_{64}) - \mu_{\text{M}} + n\mu_{\text{Si}} \quad (5.7)$$

(f) 無歪み Si 層 :

$$E_f^{\text{Si}} = E_{\text{total}}(\text{M in Si}_{64-n}) - E_{\text{total}}(\text{Si}_{64}) - \mu_{\text{M}} + n\mu_{\text{Si}} \quad (5.8)$$

ここで, 式 (5.2) 中の $E_{\text{total}}(\text{M in Ge(surface)}_{48-n})$ および $E_{\text{total}}(\text{Ge(surface)})$ は, それぞれ Ge (100) 表面に M が存在する場合のモデルと Ge (100) 表面モデルの全エネルギーである。同様に, 式 (5.2) ~ (5.8) の右辺第 1 項と第 2 項は (b) 無歪み Ge 層, (c) 圧縮歪み Ge 層, (e) 引張り歪み Si 層, (f) 無歪み Si 層に M が存在する場合のモデルと, M を含まないモデルの全エネルギーである。ここで, μ_{M} は 1 個の M のセルフ

エネルギーであり，第 4 章での E_f の算出と同様に金属単結晶モデルの全エネルギーを構成原子数で除すことで算出した．また， μ_{Ge} および μ_{Si} はそれぞれ Ge および Si のセルフエネルギーで，置換位置の M の場合は $n=1$ ，格子間位置の M の場合は $n=0$ である．式 (5.5) と (5.6) で，Si 原子の置換位置の M の場合は $n=1, m=0$ ，Ge 原子の置換位置の M の場合は $n=0, m=1$ ，格子間位置の場合は $n=m=0$ である．

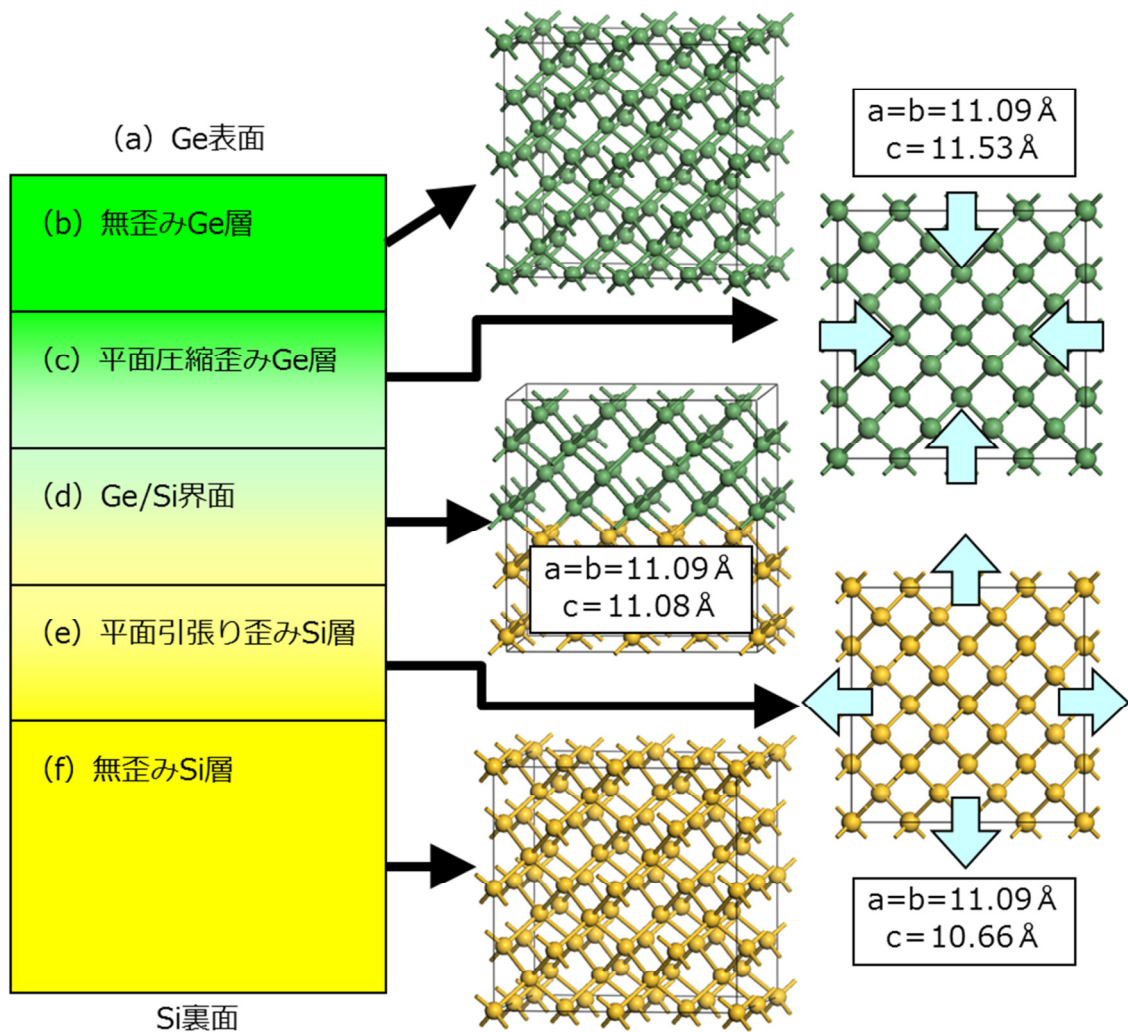


図 5-12 Ge/Si 構造モデル

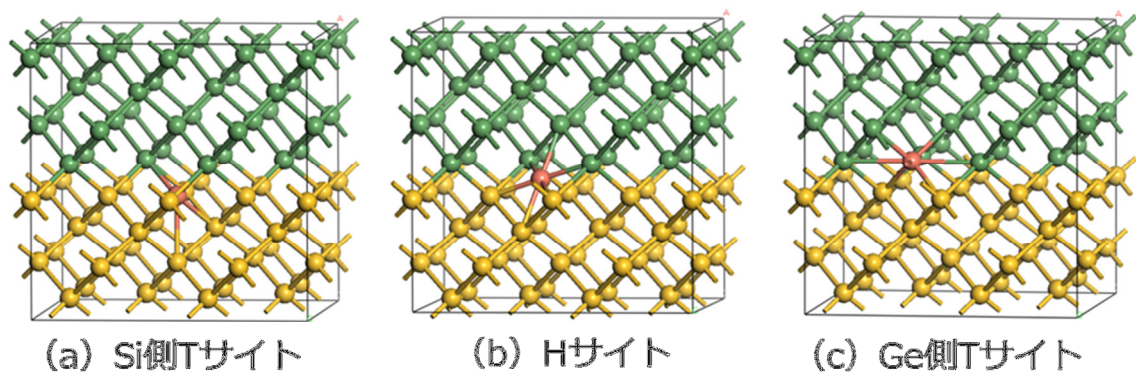


図 5-13 計算対象とした Ge/Si 界面の格子間位置

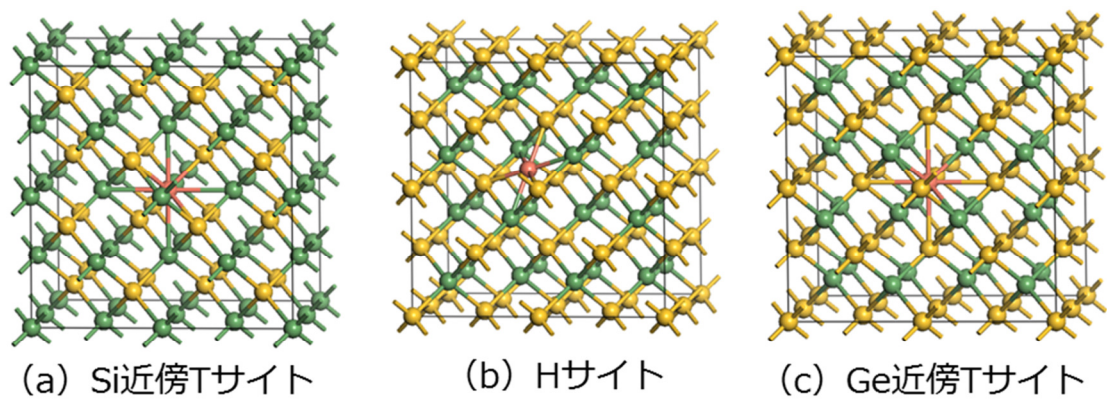


図 5-14 計算対象とした SiGe 中の格子間位置

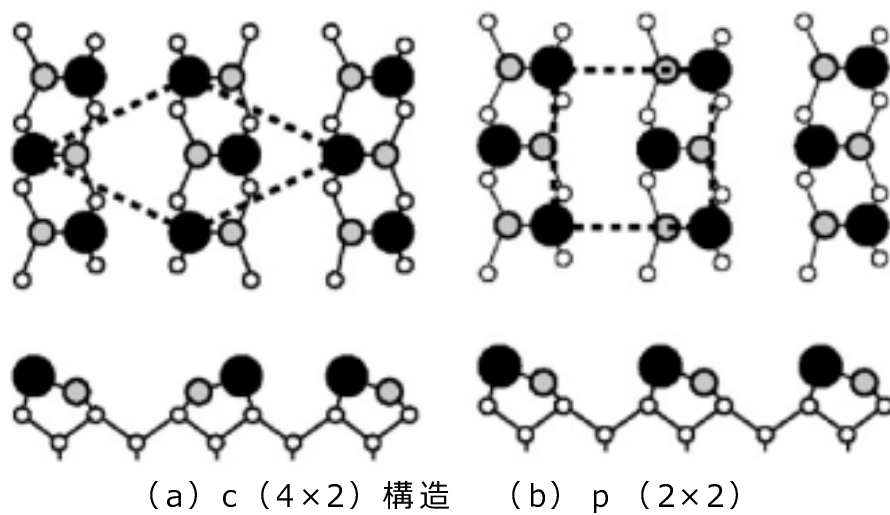


図 5-15 Ge の表面構造[127]

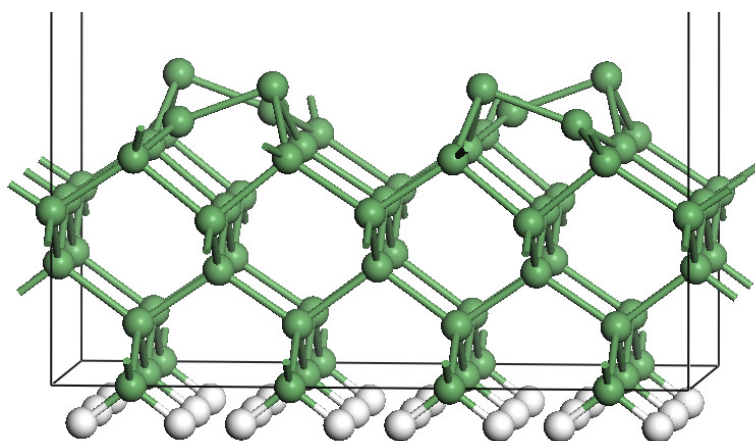


図 5-16 Ge (100) 表面モデル

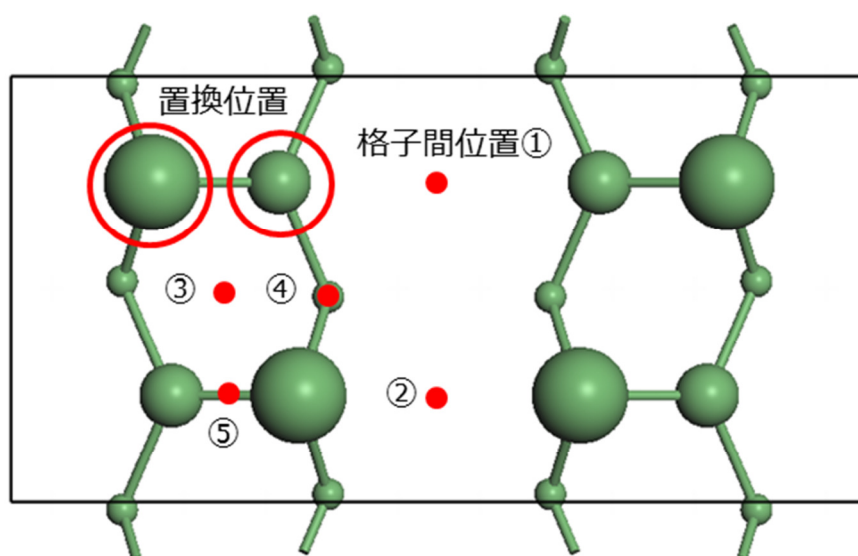


図 5-17 M の初期配置候補

(最表面と 2 層目の原子のみを表示)

5.4.2 計算結果

図 5-18 に Ge/Si 界面近傍の M の E_f を, 図 5-19 に $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 層中の M の E_f を示す. Ge/Si 界面と $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 層中の M の最安定位置を表 5-2 に示す. M が Ge/Si 界面の最安定位置に存在する場合と, $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 層中の最安定位置に存在する場合のエネルギーの差を図 5-20 に示す. これより, Sc~V は $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 層中の方が安定であり, Cr~Zn は Ge/Si 界面の方が安定である. しかし, これらのエネルギー差は非常に小さ

い. 従って, Ge 原子が Si 層へ拡散して急峻な界面が失われたとしても, それが不純物金属原子の安定性に与える影響は小さいと考えられる.

表 5-3 に Ge/Si 構造中の各領域における M の最安定位置を示す. 第 4 章の結果と同じく, Ge 層中では置換位置, Si 層中では格子間位置が最安定である. 図 5-21 に Ge/Si 構造中の各領域における最安定位置の M についての E_f の計算結果を示す. この値は無歪み Ge 中の M の E_f を基準にしている. この結果から, Sc, Zn は Ge 表面に存在する場合は, Ti, V, Cr は引張り歪み Si 層に存在する場合は, Mn~Cu は圧縮歪み Ge 層に存在する場合は最安定であることがわかる. つまり, Sc や Zn は表面で問題になり, Ti~Cu は Ge/Si 界面近傍で問題となるといえる.

本研究結果から, Ge/Si デバイスにおける金属汚染の対応策は, デバイス活性層の考え方によって次の 2 つに整理できる.

1. Ge 表層のみをデバイス活性層とする場合, Ge/Si 界面はゲッタリングサイトとして活用すればよい.
2. Ge/Si 界面をデバイス活性層とする場合, Ge/Si 界面に蓄積された金属汚染が電気特性に大きな影響を与える. この場合, Si 層にゲッタリング層を形成すればよく, それにより Ge/Si 界面を清浄に維持できる.

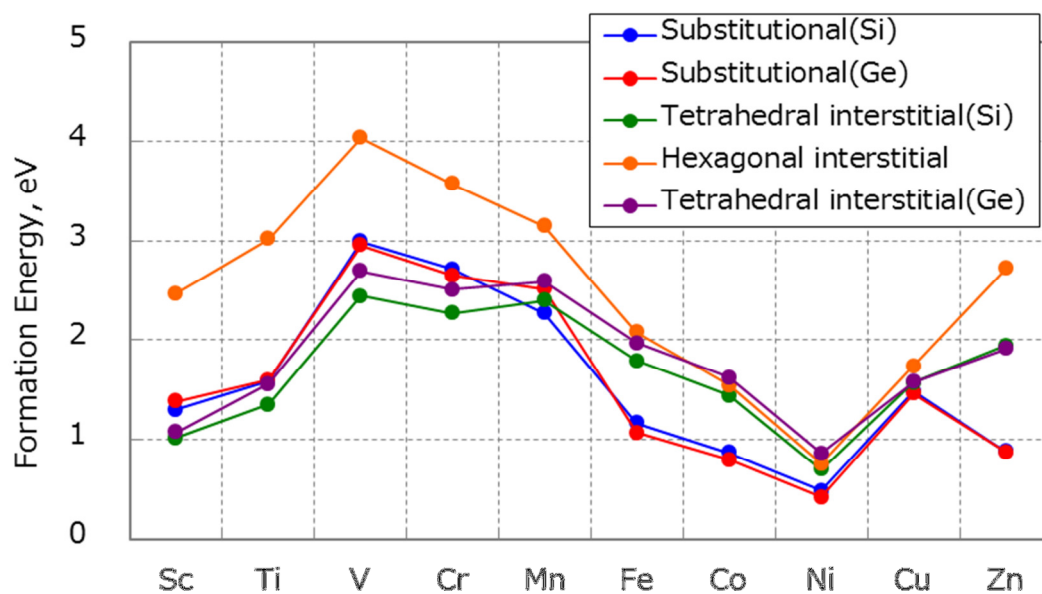


図 5-18 Ge/Si 界面中の M の E_f

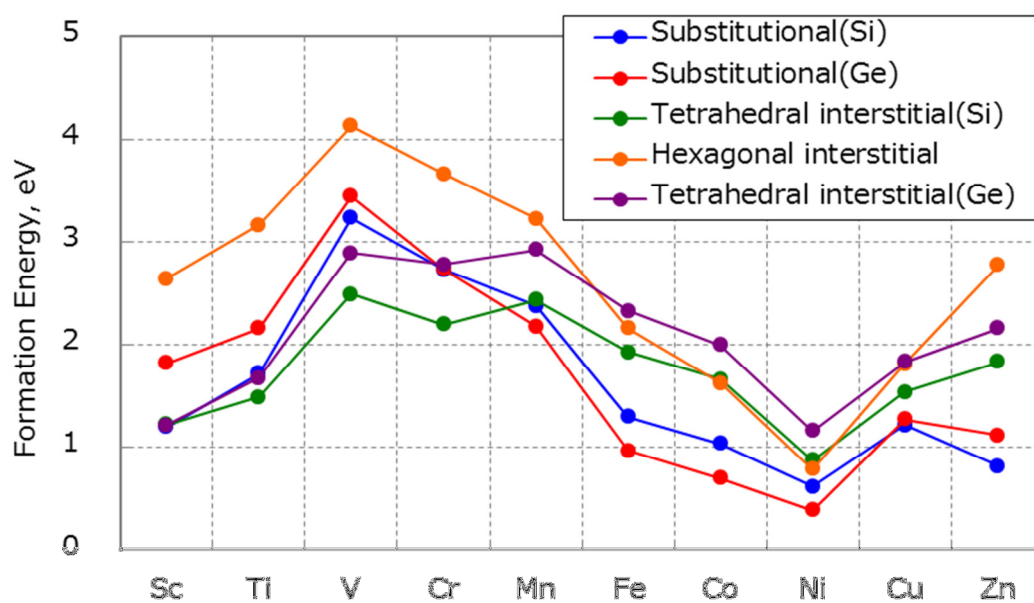


図 5-19 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 層中の M の E_f

表 5-2 Ge/Si 界面, $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 層中の M の最安定位置

	Ge/Si	Ge _{0.5} Si _{0.5}
Sc	T(Si)	S(Si)
Ti	T(Si)	T(Si)
V	T(Si)	T(Si)
Cr	T(Si)	T(Si)
Mn	S(Si)	S(Ge)
Fe	S(Ge)	S(Ge)
Co	S(Ge)	S(Ge)
Ni	S(Ge)	S(Ge)
Cu	S(Ge)	S(Si)
Zn	S(Ge)	S(Si)

T (Si) : Si 側の T サイト

S (Si) : Si 原子の置換位置

S (Ge) : Ge 原子の置換位置

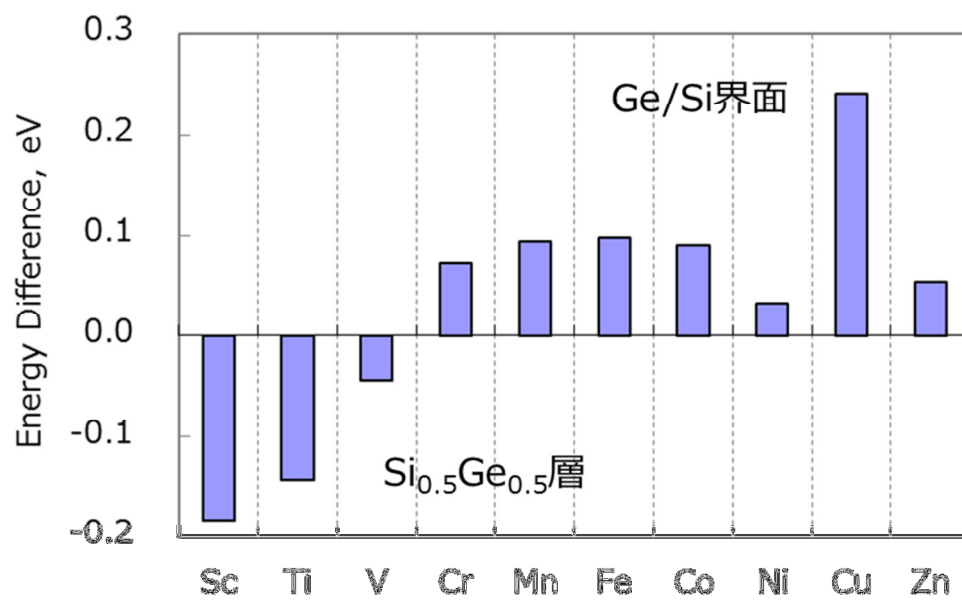


図 5-20 Ge/Si 構造と Si_{0.5}Ge_{0.5} 層中における M の安定性の違い

表 5-3 Ge/Si 構造中の M の最安定位置

	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Sc	T	T	T(Si)	T	T
Ti	S	S	T(Si)	T	T
V	S	S	T(Si)	T	T
Cr	S	S	T(Si)	T	T
Mn	S	S	S(Si)	T	T
Fe	S	S	S(Ge)	T	T
Co	S	S	S(Ge)	H	T
Ni	S	S	S(Ge)	H	H
Cu	S	S	S(Ge)	T	T
Zn	S	S	S(Ge)	S	S

T : T サイト, H : H サイト, S : 置換位置

T (Si) : Si 側の T サイト

S (Si) : Si 原子の置換位置

S (Ge) : Ge 原子の置換位置

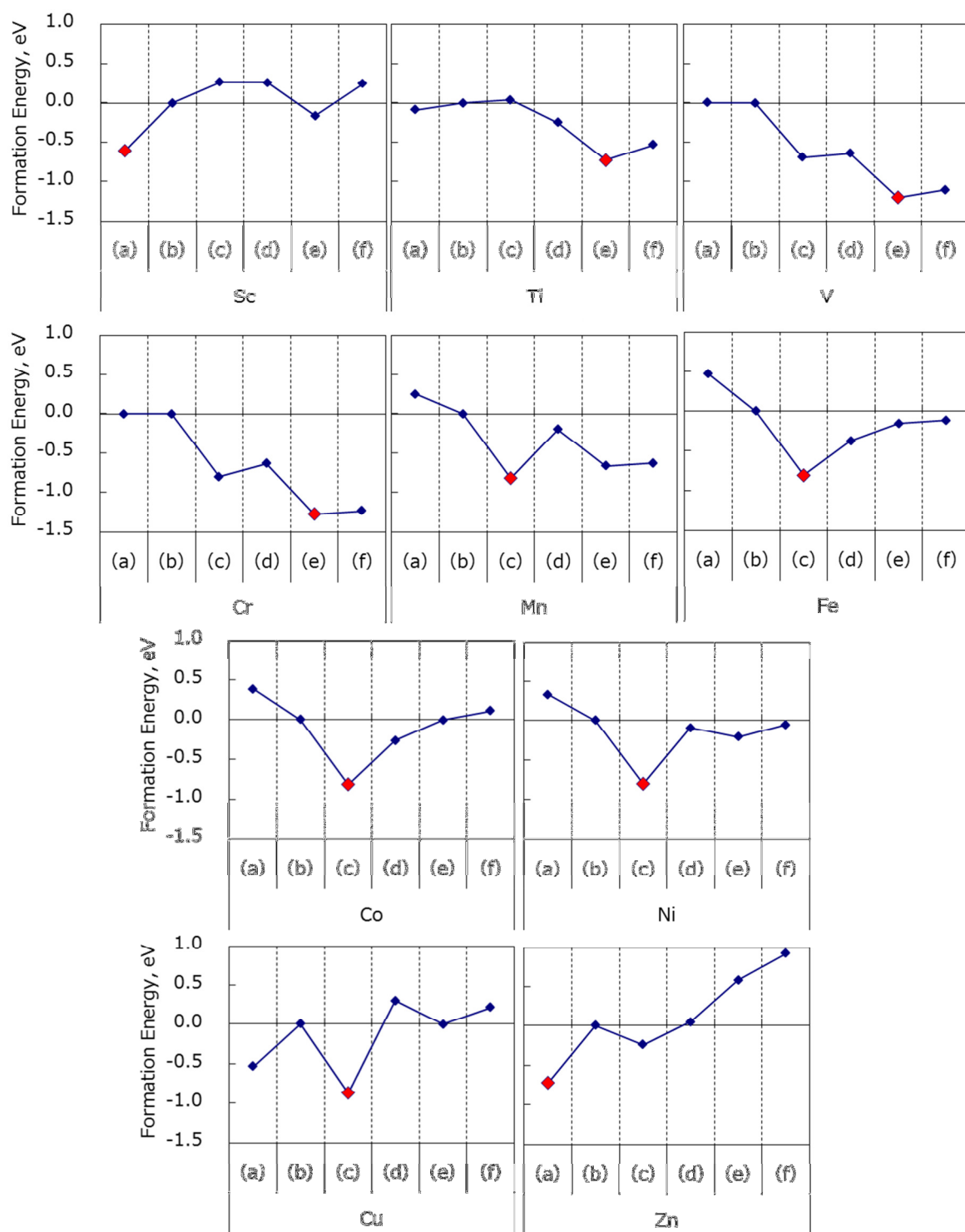


図 5-21 Ge/Si 構造中の M の形成エネルギー

5.5 結言

Si (100) 基板上に Ge 膜を形成した Ge/Si (100) 構造を用いた半導体デバイスは、現在の Si 技術を維持しながら様々な機能を付加できることから注目されている。Ge/Si デバイスを実現する上で、界面は急峻で、かつ清浄であることが望ましい。しかし、実際には界面周辺では転位や欠陥が発生し、Si 層側へ Ge の拡散が起きている。この 2 つの現象のうち後者には Ge/Si 界面近傍における点欠陥の関与が考えられるが、その詳細は不明である。そこで 5.2 と 5.3 節では Si 層側へ Ge の拡散機構を解明するために、Ge/Si 構造中の V の安定性に関する第一原理解析を行った。また、Ge/Si 構造の形成プロセスにおいても、金属汚染の可能性がある。とくに汚染金属が偏析しやすい場所を予測することは、ゲッタリング技術の適用とも関係するため重要な課題である。そこで 5.4 節では、Ge/Si 構造中の汚染金属原子の安定性に関する第一原理解析を行った。得られた主要な結果は以下の通りである。

1. V の形成エネルギーは Ge 中で 1.93eV, Si 中で 3.38eV であり、実験結果とよい一致を示した。すなわち、Si 中と比較して Ge 中では V が形成されやすい。
2. V の拡散障壁は 0.2~0.4eV 程度と非常に小さく、V は室温でも十分に拡散する。
3. V の拡散に伴って、界面付近では Ge 原子が Si 層側へ混入する。また、V の拡散による Ge 原子の Si 層への拡散は界面全域で起こりうると考えられる。
4. Sc, Zn は Ge 表面に、Ti, V, Cr は界面近傍の引張り歪み Si 側に、Mn~Cu は界面近傍の圧縮歪み Ge 側に存在する場合が最安定であることがわかった。

以上の結果から、これまでメカニズムが不明であった Si 層側へ Ge の拡散について、Si 側で生成した V が界面を通過して Ge 側に拡散することで説明が可能である。従って、Si 中で形成した V の拡散を抑制することで急峻な Ge/Si 界面を得ることができると考え、以下を提案

した．

(1) 窒素ドーピング Si ウェーハの適用

(2) n型低抵抗 Si ウェーハの適用

さらに，本研究結果から，Ge/Si デバイスにおける金属汚染の対応策を，デバイス活性層の考え方によって次の 2 つに整理した．

(1) Ge 表層のみをデバイス活性層とする場合，Ge/Si 界面はゲッタリングサイトとして活用すればよい．

(2) Ge/Si 界面をデバイス活性層とする場合，Ge/Si 界面に蓄積された金属汚染が電気特性に大きな影響を与える．この場合，Si 層にゲッタリング層を形成すればよく，それにより Ge/Si 界面を清浄に維持できる．

第 6 章 総括

現在の半導体デバイス用基板の主流は Si ウェーハであり，この大部分は CZ 法で育成された Si 単結晶から製造されている．CZ 法に起因して Si 単結晶中に取り込まれた酸素（O）は常に過飽和状態にあり，Si 単結晶の冷却過程および Si ウェーハの熱処理中に酸素析出物として析出する．この酸素析出物による汚染金属の捕獲現象をゲッタリングと呼ぶが，ゲッタリング技術はデバイスの歩留まりや信頼性を左右する重要な技術となっている．

さて，炭素（C）イオン注入によりデバイス製造領域の直下に微小欠陥を形成することで Si ウェーハにゲッタリング効果を持たせると，イメージセンサの金属汚染起因による高輝度の白キズを減少できることが報告された．この微小欠陥はイオン注入により導入される C や原子空孔（V），Si ウェーハ中に元々存在する O による複合体と推測されているがその実体は不明である．また，ヒ素（As）のイオン注入時に形成される結晶欠陥が結晶回復熱処理後も微小欠陥として残留し，イメージセンサの低輝度の白キズとなることも報告されている．この微小欠陥は V を含むことや，酸素雰囲気中熱処理を付加することにより微小欠陥量が減少して C と O からなる複合体が増加することが示されている．しかし，この微小欠陥の構造やデバイス特性の劣化機構は解明されていない．

このように，これまで注目されなかった微小欠陥がデバイスの品質に影響を与えることから，イオン注入に伴い形成される微小欠陥の構造やそれによるゲッタリング機構，デバイス特性劣化機構などを解明することが強く望まれている．

また，半導体デバイスの技術動向において，微細化や 3 次元技術と並行して材料によるデバイス性能向上も検討されている．とくに最近，デバイス性能を飛躍的に向上させる材料技術として，キャリア移動度が高い Ge や化合物半導体を使用したデバイスの基礎研究が多数報告されている．実用上は，既に確立された Si デバイス製造プロセスのプ

ラットフォームをできるだけ活用できることが望ましく、Si と同じ IV 族半導体である Ge を Si ウェーハ上で用いる「Ge/Si 系デバイス」が最も実現性が高いと考えられている。しかし、Ge に関する研究は Si と比較して圧倒的に少ないのが現状であり、Ge/Si 構造を実用するためには Si と Ge 結晶における不純物の安定性と拡散機構について、総括的なデータベースの構築が強く望まれている。さらに、Ge/Si デバイスを実用する上で急峻かつ清浄な界面を得ることが重要であり、このような観点から、点欠陥と汚染金属原子の安定性を把握することが重要課題となっている。

以上の技術背景の元で、本研究では (1) イオン注入により Si 中に導入された微小欠陥の構造、微小欠陥によるゲッタリング機構とデバイス劣化機構、(2) Si と Ge 結晶中の不純物の安定位置と拡散機構、(3) Ge/Si 構造の急峻性劣化に対する点欠陥の影響、および Ge/Si 構造中の汚染金属の偏析位置について解明することを目的とした。

得られた結果は以下の通りである。

第 2 章では、本研究で解析に使用した密度汎関数法を基礎とした第一原理計算法について概説した。さらに、点欠陥や不純物、それらの複合体などを含む Si や Ge 結晶について、高精度計算を実現するために工夫した計算テクニックについても述べた。

第 3 章では、イメージセンサの白キズに注目し、C や As イオン注入に伴い Si ウェーハ中に導入される微小欠陥の構造やそれによるゲッタリング機構、デバイス劣化機構に関する第一原理解析の結果を述べた。C イオン注入に伴って形成される V と O は結合エネルギーが非常に大きく、V と O を含む V_mO_n 複合体が容易に形成することを示した。また、 V_mO_n 複合体は Al, Fe, Ni, Cu といった代表的な汚染金属に対して有効なゲッタリングサイトとなることを示した。さらに、ドーパントとしてイオン注入する As は V, C, O と安定な AsV, CVAs や CVAsO_n

複合体を形成し、バンドギャップ中に欠陥準位を形成することから、これらが白キズ欠陥の実体であると結論した。最後に、白キズ欠陥を低減する方法を2つ提案した。

第4章では、SiとGe単結晶中の不純物原子の安定位置および拡散機構に関する第一原理解析の結果を述べた。得られた計算結果を既存の実験と比較しつつ、不純物の安定位置に関して、周期律表の大部分を網羅する系統的なデータベースを作成した。さらにSiとGe結晶中の不純物について異なる拡散機構を提案し、実験により得られている拡散障壁の定量的な説明に成功した。

第5章では、Ge/Si構造中でのVや不純物原子の安定位置に関する第一原理解析の結果を述べた。界面近傍において、Si結晶中のVは容易にGe層側へ拡散できることを示し、実験で観測されているGe原子のSi層への拡散をこの機構で説明した。さらに、Si側でのVの拡散を抑制することを考え、Ge原子のSi層への拡散を抑制する方法を2つ提案した。また、Ge/Si構造において不純物原子が偏析する場所は、格子歪みが存在する界面近傍領域およびGe表面であることも示した。さらにこの結果から、デバイス活性層の考え方によってGe/Siデバイスにおける金属汚染の対応策を2つ挙げた。

本研究により、Siウェーハへのイオン注入により形成される微小欠陥の構造を予測した。この成果は、新規なゲッタリング技術の開発やデバイスの歩留まり向上に有益となる。また、本研究により、SiとGe結晶中に関する安定性と拡散機構に関する系統的なデータベースを作成できた。さらに、Ge/Si構造における界面急峻性の劣化機構を明らかにするとともに、不純物の偏析位置を予測した。これらの成果は、Ge/Si系デバイスの実用化にあたり有益となる。

最後に, Ge/Si 系デバイスを実用するうえで本論文に関連する課題を 2 つ挙げる.

1. 本研究では, ミスフィット転位を含まない Ge/Si(100)界面を扱った. しかし, 現実には転位が発生する. 従って, 不純物や点欠陥と転位の相互作用についての第一原理解析が必要である.
2. 本研究では, ゲート酸化膜について扱っていない. Ge/Si 系デバイスが実用される世代では, high-k 絶縁膜が主流になっていると予想される. 従って, 絶縁膜と Ge の界面構造や, 不純物の安定性と拡散機構についての第一原理解析が必要である.

参考文献

- [1] Lukáš Válek and Jan Šik, in *Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation* (2012), p.43.
- [2] R. C. Newman, J. Phys.: Condens. Matter **12**, R335 (2000).
- [3] J. C. Mikkelsen Jr., MRS Proceedings, **59**, 19 (1985).
- [4] Y. Satoh, T. Shiota, Y. Murakami, T. Shingyouji and H. Furuya, J. Appl. Phys., **79**, 7944 (1996).
- [5] 土明 正勝, 藤森 洋行, 飯沼 俊彦, 東芝レビュー, **55**, 59 (2000).
- [6] 中嶋 健次, 渡辺 行彦, 吉田 友幸, 光嶋 康一, 豊田中央研究所 R&D レビュー, **35**, 51 (2000).
- [7] 住江 伸吾, こべるにくす, **10**, 7 (2001).
- [8] W. K. Tice and T. Y. Tan, Appl. Phys. Lett. **28**, 564 (1976).
- [9] R. J. Falster, G. R. Fisher and G. Ferrero, Appl. Phys. Lett. **59**, 809 (1991).
- [10] SunEdison 社資料より,
<http://sunedisonsemi.com/assets/file/products/magic-denudded-zone/MDZ-Snapshot-2004-12-15.pdf>,
アクセス日 2014/11/30
- [11] 志村 史夫, 半導体シリコン結晶工学, 丸善 (1993).
- [12] R. Falster, V. V. Voronkov, V. Y. Resnik and M. G. Milvidskii, ECS Proceedings **2004-2005**, 188, (2004).
- [13] K. Sueoka, J. Electrochem. Soc. **152**, G731 (2005).
- [14] 住友金属工業株式会社, 半導体シリコン基板における IG 能の評価方法, 半導体シリコン基板及びその製造方法, 特開 2000-68280, 1998.8.24.
- [15] F. Russo, G. Moccia, G. Nardone, R. Alfonsetti, G. Polsinelli, A. D'Angelo, A. Patacchiola, M. Liverani, P. Pianezza, T. Lipa, M. Carlini, M. L. Polignano, I. Mica, E. Cazzini, M. Ceresoli and

- D. Codegoni, Solid-State Electron. **91**, 91 (2014).
- [16] 岩永 卓朗, 門野 武, 奥山 亮輔, 古賀 祥泰, 奥田 秀彦, 栗田 一成, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集, 15-277 (2014)
- [17] 柴田 聡, 相良 暁彦, シリコンテクノロジー, **148**, 2 (2012).
- [18] ITRS の HP より
<http://www.itrs.net>
アクセス日 2014/11/30
- [19] Intel 社資料より
<http://newsroom.intel.com/docs/DOC-2032>
アクセス日 2014/11/30
- [20] 日本経済新聞社資料より
http://www.nikkei.com/article/DGXNASFK2901O_Z20C14A1000000
アクセス日 2014/11/30
- [21] <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html>
- [22] C. Claeys and E. Simoen, *Germanium-Based Technologies: From Materials to Devices* (Elsevier, Amsterdam, 2007).
- [23] C. Claeys, J. Mitard, G. Hellings, G. Eneman, B. D. Jaeger, L. Witters, R. Loo, A. Delabie, S. Sioncke, M. Caymax and E. Simoen, ECS Trans. **54**, 25 (2013).
- [24] E. Simoen, J. Mitard, G. Hellings, G. Eneman, B. D. Jaeger, L. Witters, B. Vincent, R. Loo, A. Delabie, S. Sioncke, M. Caymax and C. Claeys, Mater. Sci. Semicond. Process. **15**, 588 (2012).
- [25] Wikipedia の HP の「トランジスタ」より
アクセス日 2014/11/30
- [26] 島崎 綾子, 桜井 宏紀, 吉村 玲子, 多田 宰, 電子情報通信学会論文誌, **J90-C**, 600 (2007).

- [27] 中村 光利, 応用物理, **77**, 818 (2008).
- [28] 神戸宏, 宮地正之, 廣瀬真美, 高知工科大学紀要, **5(1)**, 153-160 (2008).
- [29] K. Nakajima, A. Konichi and K. Kimura, Phys. Rev. Lett., **83**, 1802 (1999).
- [30] 住友 弘二, 小林 慶裕, 白石 賢二, 伊藤 智徳, 荻野 俊郎, 表面科学, **22**, 197 (2001).
- [31] 能勢 修一, 計算物理学特論 分子動力学シミュレーション・数値積分法, 学校法人慶應義塾,
<http://www.phys.keio.ac.jp/guidance/labs/riron/pdf/nosenote1.pdf>
 アクセス日 2014/11/30.
- [32] たとえば, 川添 良福, 三上 益弘, 大野 かおる, コンピュータ・シミュレーションによる物質科学, 共立出版株式会社 (1996).
- [33] たとえば, 廣田 穰, 分子軌道法, 裳華房 (1999).
- [34] たとえば, 山本 良一, 押山 淳ほか, コンピュータによるシリコンテクノロジーII, 海文堂出版 (1990).
- [35] 中山 将伸
<http://mmnakayama.jimdo.com/study>,
 アクセス日 2014/12/3
- [36] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys., **84**, 457 (1927).
- [37] Richard M. Martin, 物質の電子状態 上, シュプリンガー・ジャパン (2010).
- [38] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, **136**, B864 (1964).
- [39] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A, **140**, A1133 (1965).
- [40] The CASTEP code is available from Accelrys Software Inc.
- [41] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys., **64**, 1045 (1992).
- [42] 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).
- [43] 山内 淳, 表面科学, **28**, 135 (2007).
- [44] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, **41**, 7892 (1990).
- [45] D. R. Hamann, M. Schluter and C. Chang, Phys. Rev. Lett., **43**, 1494 (1979).
- [46] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B, **73**, 235116 (2006).
- [47] J. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. Jackson, M. Pederson, D. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B., **46**, 6671 (1992).
- [48] B. Hammer, L. Hansen and J. Norskov, Phys. Rev. B, **59**, 7413 (1999).
- [49] J. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
- [50] H. Monkhorst and J. Pack, Phys. Rev. B, **13**, 5188 (1976).
- [51] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B, **54**, 11169 (1996).
- [52] T. Fischer and J. Almlof, J. Phys. Chem., **96**, 9768 (1992).
- [53] A.Chroneos, B.P.Uberuaga and R.W.Grimes, J. Appl. Phys., **102**, 083707, 2007.
- [54] J. Wook and Y. K. Kim, J. Electrochem. Soc., **149**, G379 (2002).
- [55] 清井 明, 田中 政幸, 川上 剛史, 鶴田 明三, 谷村 純二, 湊 忠玄, 多留谷 政良, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集, 15-279 (2014).
- [56] A. Continenza, G. Profeta, and S. Picozzi, Phys. Rev. B, **73**, 035212 (2006).
- [57] Z. Z. Zhang, B. Partoens, K. Chang, and F.M. Peeters, Phys. Rev. B, **77**, 155201 (2008).
- [58] P. Clauws, J. V. Gheluwe, J. Lauwaert, E. Simoen, J.

- Vanhellemont, M. Meuris, and A. Theuwis, *Physica B*, **401-402**, 188 (2007).
- [59] W. W. Tyler, *J. Phys. Chem. Sol.*, **8**, 59 (1959).
- [60] P. Clauws and E. Simoen, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **9**, 546 (2006).
- [61] H. Nakashima, T. Sadoh, H. Kitagawa, and K. Hashimoto, *Materials Science Forum*, **143**, 761 (1994) and references therein.
- [62] U. Wahl, J. G. Correia, E. Rita, J. P. Araújo, and J. C. Soares, and The ISOLDE Collaboration, *Nucl. Instrum. Methods B*, **253**, 167 (2006).
- [63] G. W. Ludwig and H. H. Woodbury, *Solid State Phys.*, **19**, 223 (1962) and references therein.
- [64] B. E. Schwickert, M. Wiegand, H. Vollmer, and R. Labusch, *Appl. Phys. A*, **77**, 711 (2003).
- [65] U. Wahl, M. Restle, C. Ronning, H. Hofsäss, and S. G. Jahn., *Phys. Rev. B*, **50**, 2176 (1994).
- [66] H. Conzelmann, K. Graff, and E. R. Weber, *Appl. Phys. A*, **30**, 169 (1983).
- [67] H. Nakashima and K. Hashimoto, *J. Appl. Phys.*, **69**, 1440 (1991).
- [68] D. Gilles, W. Bergholz, and W. Schröter, *J. Appl. Phys.*, **59**, 3590 (1986).
- [69] U. Wahl, J. G. Correia, E. Rita, J. P. Araujo, and J. C. Soares, and The ISOLDE Collaboration, *Phys. Rev. B*, **72**, 14115 (2005).
- [70] D. J. Silva, U. Wahl, J. G. Correia, and J. P. Araujo, *J. Appl. Phys.*, **114**, 103503 (2013).
- [71] H. P. Gunnlaugsson, M. Dietrich, M. Fanciulli, K.

- Bharuth-Ram, R. Sielemann, and G. Weyer, and the ISOLDE Collaboration, *Phys. Scr.*, **2002**, 82 (2002).
- [72] H. P. Gunnlaugsson, M. Dietrich, M. Fanciulli, K. Bharuth-Ram, R. Sielemann, and G. Weyer, and the ISOLDE Collaboration, *Physica B*, **308-310**, 418 (2001).
- [73] Y. Kobayashi, Y. Yoshida, M. K. Kubo, Y. Yamada, A. Yoshida, H. Ogawa, H. Ueno, and K. Asahi, *The European Physical Journal A - Hadrons and Nuclei*, **13**, 243 (2002).
- [74] D. J. Silva, U. Wahl, J. G. Correia, L. M. C. Pereira, L. M. Amorim, M. R. da Silva, E. Bosne, and J. P. Araujo, *J. Appl. Phys.*, **115**, 023504 (2014).
- [75] U. Wahl, J. G. Correia, and A. Vantomme, *Nucl. Instrum. Methods B*, **190**, 543 (2002).
- [76] K. Björkqvist, B. Domeij, L. Eriksson, G. Fladda, A. Fontell, and J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.*, **13**, 379 (1968) and references therein.
- [77] U. Wahl, S. G. Jahn, M. Restle, C. Ronning, H. Quintel, K. Bharuth-Ram, and H. Hofsäss, and The ISOLDE Collaboration, *Nucl. Instrum. Methods B*, **118**, 76 (1996).
- [78] J. Lauwaert, J. V. Gheluwe, J. Vanhellemont, E. Simoen, and P. Clauws, *J. Appl. Phys.*, **105**, 073707 (2009).
- [79] L. Ottaviano, M. Passacantando, A. Verna, R. Gunnella, E. Principi, A. DiCicco, G. Impellizzeri, and F. Priolo, *J. Appl. Phys.*, **100**, 063528 (2006).
- [80] J. Lauwaert, J. Vanhellemont, E. Simoen, H. Vrielinck, and P. Clauws, *J. Appl. Phys.*, **111**, 113713 (2012).
- [81] S. Decoster, S. Cottenier, B. D. Vries, H. Emmerich, U. Wahl, J. Correia, and A. Vantomme, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 065502 (2009).

- [82] H. P. Gunnlaugsson, G. Weyer, M. Dietrich, M. Fanciulli, K. Bharuth-Ram, and R. Sieleman, and The ISOLDE Collaboration, *Physica B*, **340-342**, 537 (2003).
- [83] U. Wahl, J. Correia, J. Soares, and the ISOLDE Collaboration, *Physica B*, **340-342**, 799 (2003).
- [84] Y. Kamiura and F. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 763 (1989).
- [85] S. Decoster, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 261904 (2012).
- [86] S. Decoster, U. Wahl, S. Cottenier, J. G. Correia, T. Mendonca, L. M. Amorim, L. M. C. Pereira, and A. Vantomme, *J.Appl.Phys.*, **111**, 053528 (2012).
- [87] S. Decoster, B. D. Vries, U. Wahl, J. G. Correia, and A. Vantomme, *J.Appl.Phys.*, **105**, 083522 (2009).
- [88] S. Decoster, S. Cottenier, U. Wahl, J. G. Correia, and A. Vantomme, *Phys. Rev. B*, **81**, 155204 (2010).
- [89] K. Graff, *Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication* (Springer, Berlin, 2000) and references therein.
- [90] 押山 淳, *応用物理*, **68**, 1167 (1999).
- [91] G.D.Watkins and J.W.Corbett, *Phys.Rev.*, **A134**, 1359 (1964).
- [92] 上浦 洋一, *シリコン結晶欠陥の基礎物性とその評価法*, リアライズ社, p.13-14 (1997).
- [93] Hartmut Bracht, *MRS bull.*, **25**, 22 (2000).
- [94] Y. Kamon, H. Harima, A. Yanase, and H. Katayama-Yoshida, *Physica B*, **308-310**, 391 (2001).
- [95] K. Matsukawa, K. Shirai, H. Yamaguchi, and H. Katayama-Yoshida, *Physica B*, **401-402**, 151 (2007).
- [96] A. Portavoce, O. Abbes, Y. Rudzevich, L. Chow, V. L. Thanh, and C.Girardeaux, *Scripta Materialia*, **67**, 269 (2012).

- [97] E. R. Weber, Appl. Phys. A, **30**, 1 (1983) and references therein.
- [98] H. Bracht, N. Stolwijk, and H. Mehrer, Phys. Rev. B, **43**, 14465 (1991).
- [99] A. Giese, H. Bracht, N. Stolwijk, and H. Mehrer, Defect and Diffusion Forum, **143**, 1059 (1997).
- [100] J. Lindroos, D. P. Fenning, D. Backlund, E. Verlage, A. Gorgulla, S. K. Estreicher, H. Savin, and T. Buonassisi, J. Appl. Phys., **113**, 204906 (2013).
- [101] H. Bracht, Mater. Sci. Semicond. Process., **7**, 113 (2004).
- [102] V. Hadjicontis, C. A. Londos, and K. Eftaxias, Phys. Stat. Sol. (a), **105**, K87 (1988) and references therein.
- [103] U. Goesele, P. Laveant, R. Scholz, N. Engler, and P. Werner, MRS Proceedings, **610**, B711 (2000).
- [104] F. H. M. Spit, D. Gupta, and K. N. Tu,, Phys. Rev. B, **39**, 1255 (1989).
- [105] M. Friesel, U. Sodervall, and W. Gust, J. Appl. Phys., **78**, 5351 (1995).
- [106] K. Hashimoto, H. Nakashima, and K. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, 1776 (1988).
- [107] L. Lerner and N. A. Stolwijk, Physica B, **401-402**, 214 (2007).
- [108] L. Lerner and N. A. Stolwijk, Appl. Phys. Lett, **93**, 032107 (2008).
- [109] A. Seeger and K. P. Chik, Phys. Stat. Sol. (b), **29**, 455 (1968) and references therein.
- [110] F. A. Huntley, Philosophical Magazine, **26**, 1047 (1972).
- [111] H. Höhler, N. Atodiresi, K. Schroeder, R. Zeller and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B., **71**, 035212 (2005).

- [112] G.D.Watkins, Phys.Rev.B., **12**, 4383 (1975).
- [113] 神戸 宏, 宮地 正之, 廣瀬 真美, 高知工科大学紀要, **5(1)**, 153-160 (2008).
- [114] H. Kanbe, M. Miyaji, M. Hirose, N. Nitta and M. Taniwaki, Appl. Phys. Lett., **91**, 142119 (2007).
- [115] K. Sueoka, S. Shiba, S. Fukutani, Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A., **72(717)**, 801 (2006).
- [116] N. Fukata, A. Kasuya and M. Suezawa, Jpn. J. Appl. Phys., **40**, L854 (2001).
- [117] N. Fukata, A. Kasuya and M. Suezawa, Physica B, **308-310**, 1125 (2001).
- [118] N. Fukata, A. Kasuya and M. Suezawa, Jpn. J. Appl. Phys., **41**, L1034 (2002).
- [119] A. R. Peaker, V. P. Markevich, A. Satta, E. Simoen, J. Slotte, JSPS Si Symposium, 217 (2008).
- [120] G. D. Watkins, Inst. Phys. Conf. Ser. **23**, 1 (1975).
- [121] G. D. Watkins, J. R. Troxell and A. P. Chatterjee, Inst. Phys. Conf. Ser., **46**, 16 (1979).
- [122] A. Fazzio, A. Janotti, A. J. R. da Silva and R. Mota, Phys. Rev. B., **61**, R2401 (2000).
- [123] J. Vanhellemont, P. Spiewak, K. Sueoka, J. Appl. Phys., **101**, 036103 (2007).
- [124] H. Haesslein, R. Sielemann and C. Zistl, Phys. Rev. Lett., **80**, 2626 (1998).
- [125] 澤田 英明, 川上 和人, 新日鉄技報, **373**, 34 (2000).
- [126] K. Sueoka, E. Kamiyama and J. Vanhellemont, J. Appl. Phys., **114**, 153510 (2013).
- [127] 中辻 寛, 高木 康多, 吉本 芳英, 小森 文夫, 表面科学, **26**, 315 (2005).

- [128] M. Needels, M. C. Payne, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett., **58**, 1765 (1987). ; Phys. Rev. B., **38**, 5543 (1988).
- [129] K. Inoue, Y. Morikawa, K. Terakura and M. Nakayama, Phys. Rev. B., **49**, 14774 (1994).
- [130] Y. Yoshimoto, Y. Nakamura, H. Kawai, M. Tsukada and M. Nakayama, Phys. Rev. B., **61**, 1965 (2000).
- [131] 制野 かおり, 石井 晃, 表面科学, **22**, 510 (2001).

研究業績

原著論文

[1] Takahiro Maeta and Koji Sueoka, "Density functional theory calculations of stability and diffusion mechanisms of impurity atoms in Ge crystals", Journal of Applied Physics, **116**, 073505 (2014), 9 pages.

国際会議論文

[1] Takahiro Maeta and Koji Sueoka, "First-principles calculation for behavior of metal impurities in Ge (100) / Si (100)", Materials Science Forum, **725**, 243 (2012), 4 pages.

国内依頼講演

[1] 前田貴弘, 末岡浩治, 泉妻宏治, "微小欠陥による金属不純物のゲッタリングに関する第一原理解析", シリコンテクノロジー, **162**, 19 (2013), 5 pages.

国内一般講演(学会発表)

[1] 前田貴弘, 末岡浩治, 泉妻宏治, イオン注入により形成される空孔型欠陥に関する第一原理解析, 第60回応用物理学会春季学術講演会, (2013).

[2] 前田貴弘, 末岡浩治, 泉妻宏治, 微小欠陥による金属不純物のゲッタリングに関する第一原理解析, 第60回応用物理学会春季学術講演会, (2013).

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，忻欣教授，福田忠生准教授に心より感謝申し上げます．

博士課程進学のお機会を与えてご配慮いただきました，グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社 技術部 副部長 泉妻宏治氏，製品技術グループ グループ長 石川高志氏，基盤技術グループ 参事 宮下守也氏，主事 安部吉亮氏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両親および妻子に心より感謝します．