

歪みシリコンの構造及び表面反応性に関する ガウス基底周期境界条件計算による検討

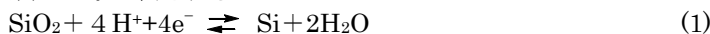
○石崎将士¹, 阪田薫穂¹, 中井浩巳², 本間敬之¹

¹早稲田大学先進理工学部応用化学学科, ²化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】次世代半導体材料として注目され実用化が始まっている歪み Si ウェハの作製には、格子定数の大きな SiGe 層上に極めて薄い Si 層をエピタキシャル成長させることにより歪みを導入する方法が適用されている。この歪みによって MOSFET チャンルのキャリア移動度が増加するなどの利点があるが、電気的特性だけではなく、溶液を用いた洗浄や微細加工プロセスなどにおいて重要な、表面反応性も変化することが予想される。歪み領域の厚さは nm オーダーのため、原子レベルからの構造や表面反応性に与える歪みの影響の理解がデバイス作製のために必要である。そこで本検討では、ガウス基底周期境界条件(PBC)計算を用い、歪み Si の、特に SiGe 層とのヘテロ界面近傍に注目して構造解析を行った。また、表面反応性を評価するための重要な電気化学的パラメータである標準電極電位についても検討を行った。

【計算方法】歪み Si のモデルとして Si(100)9 層, 1 層当たり 2 原子の unit cell (Fig.1) を用いて(100)表面の 2 次元 PBC 計算を行った。構造最適化後の安定な構造を基準にして、中心層の格子定数をそれぞれ 1.0%, 2.0% ずつ伸長させて固定し構造最適化することで歪み Si の構造解析を行った。

Si の酸化還元反応式は(1)式のように表され、ギブスエネルギーを用いて標準電極電位 E° は式(2)のように表される。



$$E^\circ = -((\Delta G(\text{Si}) + 2\Delta G(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G(\text{SiO}_2))/4F) \quad (2)$$

Si 表層のエネルギーを Energy Density Analysis (EDA)^{[1][2]}を用いて切り出して、バルク Si のエネルギーと置き換えることで歪み Si の標準電極電位を算出した。SiO₂ の構造には β -Quartz を用いた。全ての計算には密度汎関数法(BLYP)を用い、基底関数は H, Si に 6-31G**, O に 6-31+G** を用いた。

【結果と考察】中心層の格子定数を伸長させて固定し構造最適化をした結果、層ごとの結合長は格子定数の伸長に合わせて伸長するが、一方で層間隔は縮んだ。このことから、下地層との格子定数の不整合の度合いに依存して歪みが導入されることが示唆された。

また EDA を用いて、Si の層ごとのエネルギーを求めた結果、Fig.2 のように層ごとにエネルギー状態は異なり、中心層から表層へ移るに従って層のエネルギー状態は不安定になることがわかる。ここから Si 表面の反応性はバルクの状態よりも高いことが考えられる。そこで、歪みのない構造(0%)と歪みの度合いが 1.0%と 2.0%の構造の表面のエネルギーを切り出し、式(2)により標準電極電位を算出することで、歪みが表面反応性に与える影響について解析した。その結果、Fig.3 のように歪みの度合いに比例して表面のエネルギー状態は不安定になり、標準電極電位は卑にシフトする結果が得られた。歪み Si に多く使われる Ge 含有量が 20%の SiGe 層と Si 層との格子定数不整合度は 2.0%程度と考えられるが、歪みの度合いが 2.0%のとき電位シフト量は約 10mV となった。このオーダーは、これまでに当研究室で得られている開回路電位(OCP)測定による歪み Si の電位シフト量と一致する^[3]。よって、歪み Si は表面に生じた歪みにより、表面のエネルギー状態が不安定化し、表面反応性が変化することが示唆された。さらに固定層を Ge にして同様の計算を行うことにより、下地層に含まれる Ge が歪み Si 層の構造、エネルギー状態に与える影響についても解析を行った。その結果、Si と Ge との電子構造の差による影響は小さいことが示唆された。

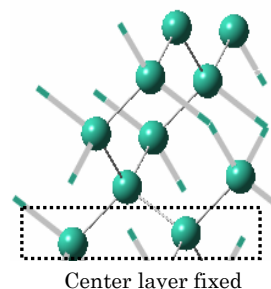


Fig.1 Si(100) unit cell

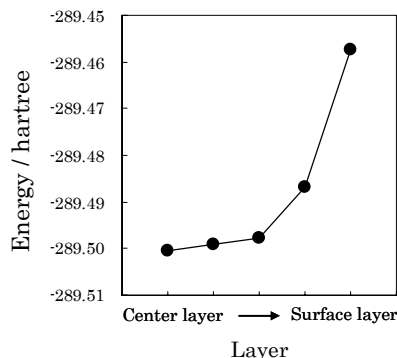


Fig. 2. Energy of Si atom of each layer.

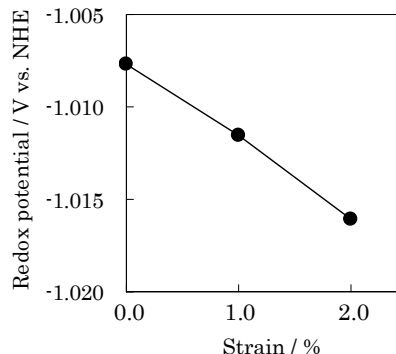


Fig. 3. Standard redox potential shift corresponding to the Si lattice strain.

[1]H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002).

[2]H. Nakai, Y. Kurabayashi, M. Katouda, and T. Atsumi, *Chem. Phys. Lett.* **438**, 132 (2007).

[3]加藤真裕, 本間敬之, 仙田剛士, 泉妻宏治, 2006年電気化学会秋季大会講演要旨集, p288.