

Si/SiO₂ 界面の構造と電子状態

金田千穂子・山崎隆浩・宇田 毅*

内山登志弘*・寺倉清之**

富士通研究所 ㊚ 243-0197 神奈川県厚木市森の里若宮 10-1

*アトムテクノロジー研究体オングストロームテクノロジー研究機構 ㊚ 305-8562 茨城県つくば市東 1-1-4

**アトムテクノロジー研究体産業技術融合領域研究所 ㊚ 305-8562 茨城県つくば市東 1-1-4

(1999 年 3 月 26 日受理)

Structures and Electronic States of Si/SiO₂ Interface

Chioko KANETA, Takahiro YAMASAKI, Tsuyoshi UDA*,

Toshihiro UCHIYAMA* and Kiyoyuki TERAKURA**

Fujitsu Laboratories Ltd., 10-1 Morinosato Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-0197

*JRCAT-ATP, 1-1-4 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8562

**JRCAT-NAIR, 1-1-4 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8562

(Received March 26, 1999)

Stable structures and electronic states of Si(100)/SiO₂ interface are investigated using the first-principles molecular dynamics method. Quartz, tridymite, and pseudo beta-cristobalite are employed as the initial structures of the SiO₂ at the interface to find the stable ones by the structural optimization. It is found that the optimized tridymite-type SiO₂ structure on Si is the most stable for thin (about 7 Å) SiO₂ layer. For the thicker (about 15 Å) layer, however, this structure becomes less stable and the optimized quartz-type SiO₂ structure is the most stable. The band gap variation along the direction perpendicular to the interface is also investigated for the optimized structures. In the SiO₂ region within 1 Å from the structural interface, the band gap remains as narrow as that of silicon. The drastic change of the band gap takes place in the SiO₂ region between 1 and 4 Å.

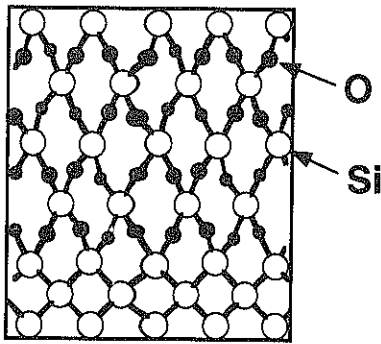
1. は じ め に

Si と SiO₂ の界面はシリコンデバイス技術と深くかかわっており、産業上最も重要な界面の 1 つである。デバイスの微細化によって、MOS トランジスタでゲート絶縁膜として使われるシリコン酸化膜 (SiO₂) も最近では数十 Å まで薄くなってきた。これに伴い、ゲート酸化膜の厚さに占める界面領域の比率は大きくなり、トランジスタの電気特性に対する界面領域の重要性もますます増大している。このような事情を背景に、Si/SiO₂ 界面の構造や電気的性質などに大きな関心が寄せられている。

Si/SiO₂ 界面の構造についてはこれまでに多くの実験

が行われており、界面における SiO₂ 結晶相の存在を示唆するいくつかの結果が得られている。Ourmazd ら¹⁾は、高分解能透過電子顕微鏡による Si/SiO₂ 界面の観察結果をもとに、5 Å 程度の結晶トリディマイト層が存在していると結論した。Shimura ら²⁾は、SiO₂ 層中に擬 β-クリストバライト型構造 (β-クリストバライト型 SiO₂ 結晶を (100) 面内で Si (100) と整合するように圧縮して、面に垂直な方向には引き伸ばしたもの。Fig. 1) の存在を仮定すれば、X 線回折の実験結果をうまく説明できることを報告している。また、他にも、コーサイト型 SiO₂³⁾ などが提案されている。更に、トリディマイト型やクォーツ型の SiO₂ 構造を仮定した第一原理計算もすでにいくつか行われている^{4, 5)}。しかし、これら多くの研究にもかかわらず、Si/SiO₂ 界面の構造については、その基

E-mail: kaneta@flab.fujitsu.co.jp

Fig. 1 Pseudo β -cristbalite on Si(100).

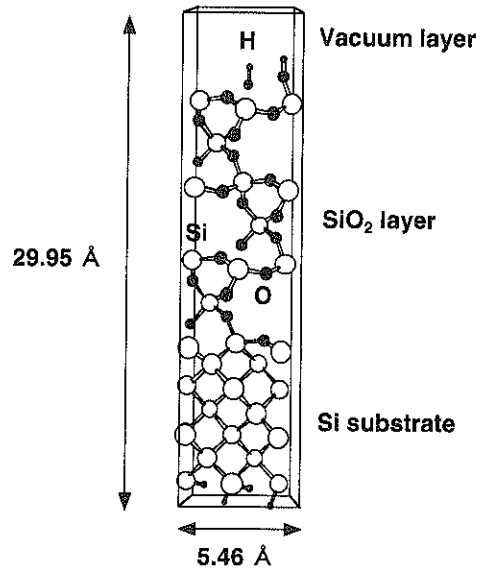
本構造に関してさえ、モデルはいまだに確立されていない。

我々は、これまでに提案された構造のうちの3種類をスタートの構造として第一原理分子動力学法⁶⁾による計算を行って、Si/SiO₂ 界面構造を最適化し、それらの安定性を比較した。また、計算から得られた各々の界面近傍のSiO₂ 構造を用いて密度とX線ブラッグ反射強度を計算し、実験と比較した。更に、MOSデバイスの電気特性を議論する上で重要な、Si/SiO₂ 界面近傍におけるバンドギャップの変化を計算した。

2. モデルおよび計算方法

Si/SiO₂ 界面のSiO₂ 部分の初期構造として、擬β-クリストバライト、α-クォーツ、およびβ-トリディマイトを採用した。そして、これらをSi(100)に重ねた。このとき、擬β-クリストバライト以外はSi(100)と整合しない。そこで、α-クォーツでは、a軸を5%伸ばし、c軸を4%圧縮して整合させた。また、β-トリディマイトでは[100]に沿って12%、[001]に沿って7%だけ圧縮した。これにより、それぞれの場合について、ダングリッドボンドのない急峻な界面が得られる。

この計算では単位格子を用いて系をモデル化している。界面に垂直な方向の単位格子の大きさは最大で29.95 Å、界面方向の大きさは、SiO₂ 部分の初期構造が擬β-クリストバライトおよびα-クォーツ型の場合には5.46 Å × 5.46 Å、β-トリディマイト型の場合には7.72 Å × 7.72 Åである。基板SiはSi 7層(7.74 Å)からなり、その上にSiO₂ 層を、更にその上には真空層を重ねた。また、基板SiおよびSiO₂ 表面に残ったダングリッドボンドはHで終端した。SiO₂ 層の厚さは、それぞれの構造について、15 Å前後(下地Si 1層分のSiを含むSiO₂ の厚さを1 SiO₂ 層と定義すると、擬β-クリストバライトおよびα-クォーツ型SiO₂ の場合には4.5 SiO₂ 層、β-ト

Fig. 2 Unit cell for Type-Q Si/SiO₂ structure.

リディマイト型の場合には5 SiO₂ 層に相当する)、および約7 Å (2 SiO₂ 層)の2つの場合を考えた。単位胞内には35~106原子が含まれている。単位胞の一例をFig. 2に示す。系はこの単位胞の周期的繰り返しとして表現されている。

構造最適化の際には、基板Siのうち界面から遠い2つのSi層、およびSi側表面のHを固定した。

計算には、密度汎関数理論⁷⁾と、擬ポテンシャル法に基づく第一原理分子動力学法⁶⁾を採用した。酸素のp軌道および水素に対してはVanderbilt型の擬ポテンシャル⁸⁾を用いている。また、交換相関相互作用に対しては、一般化勾配近似(GGA)⁹⁾を用いた。

3. 安定な Si/SiO₂ 界面構造

Si/SiO₂ 界面のSiO₂ 部分の初期構造として、厚さ15 Å前後の擬β-クリストバライト、α-クォーツ、およびβ-トリディマイト型SiO₂ 層を仮定し、各々について構造最適化の計算を行った。最終的に得られた安定なSi/SiO₂ 界面モデルを、以下ではそれぞれType-C, Q, およびTと呼ぶことにする。これらをFig. 3に示す。

SiO₂ 部分の初期構造として擬β-クリストバライトを用いたモデルでは、他の2つの場合とは異なり、はじめは、真空層を置かずSiとSiO₂の繰り返しのみで単位格子を構成し、これを構造最適化した。次にこの結果を用いて、2節で述べたような真空層を含む単位格子を構成し、再度、構造最適化を行った。

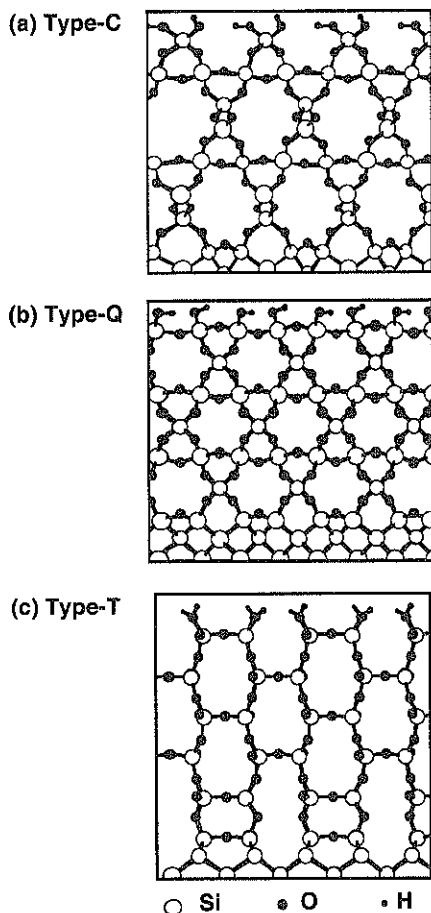


Fig. 3 Optimized interface structures.

結晶 Si 中では、Si は sp^3 混成軌道を使って結合をつくっている。このため、各々の Si 原子は隣接する 4 つの Si を頂点とする正四面体の中心に位置しており、Si を中心とする結合角 (Si-Si-Si) は 109.5° である。クリストバライト、クォーツ、トリディマイトなどの結晶 SiO_2 中でも結合角 O-Si-O はほぼこれに近い値をとる。しかし、擬 β -クリストバライト型 SiO_2 中では、Si を中心とする結合角が $62.4^\circ \sim 140.1^\circ$ の範囲に分布しているため、構造は非常に不安定である。このため、構造最適化によって著しい構造変化が起こり、結合が組み替わる。この結果、最終的には初期配置とは全く別の安定構造 Type-C (Fig. 3 (a)) に到達する。この最終構造では、Si 原子はほぼ正四面体の中心に位置している。また、結合の組み替えが起こったにもかかわらず界面および膜中にダングリングボンドは残っていない。ダングリングボンドの生成はエネルギー的には損であることと、Si を中

心とした SiO_4 正四面体のつながり方の多様性からくる SiO_2 構造の柔軟性のために、組み替え途中でダングリングボンドが一旦生成されても、すぐに新たな結合を作ることがその理由である。

SiO_2 部分の初期構造として α -クォーツ型を仮定した場合には、構造最適化によって大きな変化は起こらず、最終的に得られた安定構造 Type-Q はクォーツ型構造の特徴を基本的に残している (Fig. 3 (b))。Type-Q と Type-C における界面付近の構造は、仮定した初期原子配置が全く異なっていたにもかかわらず、Fig. 3 に見られるように非常によく似ている。界面付近での Si-O の結合長、O および Si のまわりの結合角は、ほぼクォーツ型 SiO_2 中での分布の範囲内にあり、無理のない構造が実現されている。

SiO_2 部分の初期構造として β -トリディマイト型を仮定すると、2 節に述べたように、下地 Si と格子を整合させるためには、トリディマイト側を界面内の 2 方向にそれぞれ 10% 前後圧縮する必要がある。この初期配置から構造最適化を行っても、結合の組み替えを伴う構造変化は起こらない。しかし、最終的に得られた安定構造 Type-T (Fig. 3 (c)) はトリディマイト型構造の特徴を残してはいるものの、格子を圧縮したために、大きく歪んだ構造になっている。また、Type-T においては、Si-O の結合長、X-Si-X (X は O または Si) 結合角は、それぞれ $1.56 \text{ \AA} \sim 1.65 \text{ \AA}$ および $95^\circ \sim 145^\circ$ の範囲に分布しており、Type-C、Q と比べるとばらつきが大きい。

4. 界面近傍での SiO_2 の密度

Awaji⁽⁴⁾ らは、X 線反射の実験から、界面遷移領域の密度が 2.42 であることを報告しているが、これは α -クォーツの密度 (実験値) の 91% である。

酸化膜厚 15 Å 前後の場合の Type-C および Q の構造に基づいて計算された密度は、同様の計算から得られる α -クォーツの密度に対してそれぞれ 93% および 90-91% (密度をどの領域で定義するかによって多少の違いがある) となる。いずれの場合にも、我々の計算結果と実験との一致はよい。

一方、Type-T では、 SiO_2 部分の密度は α -クォーツの密度の 99% となり、実験結果よりやや大きい。

5. X 線ブラッグ反射強度

Shimura ら²⁾ は、 SiO_2 層の構造として擬 β -クリストバライト型を仮定すれば、X 線回折の実験で観測された (110.45°) のエキストラ・ピークを、 SiO_2 層中の結晶相からのブラッグ散乱として、うまく説明できることを報告している。しかし、我々の計算は、この構造が Si 上

のSiO₂層の構造としては不安定であることを示している。そこで我々は、上で得られた3種類の安定構造全てについて、ブラッグ反射強度を計算した。

計算の結果、いずれの場合にも、Shimuraらによって報告されている(110.45)の反射は再現されなかった。ただし、Type-Qでは、X線の実験から報告されている(110.45)のブラッグ反射に比較的近い(110.62)に強い反射が現われる。しかし、この場合には同時に、(101.24)にも同様の強い反射を生じる。このような反射は実験では観測されておらず、今のところ実験との対応はついていない。

我々が用いたモデルは、計算の都合上、構造が周期性をもっているため、特定の反射が強くなることは十分ありうる。また、界面の一原子層程度のステップの存在を考慮すれば、Type-Qに対して得られた(110.62)の反射が実験値(110.45)に近づく方向へ動く可能性がある。実験との対応については、実験結果の解釈そのものも含めて、今後さらに議論を行う必要がある。

6. Si/SiO₂ 構造の安定性の比較

Type-C, Q, Tの3種類の構造について、各々の系の全エネルギーから安定性を比較した (Fig. 4)。

SiO₂層部分が厚くなると、界面部分よりもバルク部分の安定性が全体の安定性を支配するようになる。また、各々のモデルでは、SiO₂表面を終端している水素の配置、SiO₂層部分の構造、Si/SiO₂界面構造が異なっている。そこで、全エネルギーの違いの由来を明らかにするために、Type-C, Q, Tそれぞれについて、SiO₂部分の厚さが7Å程度 (Fig. 4で2 SiO₂層に相当) および15Å前後 (Type-C, Qでは4.5 SiO₂層、Type-Tでは5 SiO₂層) の2つの場合の全エネルギーを計算し、これらを用いて解析を行った。SiO₂表面を終端している水素の配

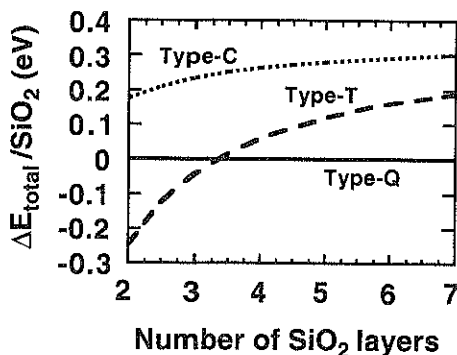


Fig. 4 The difference of the total energy between Type-C, T, and Q.

置の違いは、最終的な結果に影響を与えるほど大きくはないと見積もられたため、以下の議論では無視している。また、全エネルギーの比較は原子の種類と数が同一の系に対して行う必要がある。このため、以下の議論では、必要に応じて、この条件を満たすように全エネルギーを異なる厚さのSiO₂の値に換算したものをを用いている。

全エネルギーの比較の結果、SiO₂部分の厚さが7Å前後ではType-Tが最も安定であることがわかった。Type-Qを基準にしたType-TおよびCの全エネルギーは、1 SiO₂あたりに換算すると、それぞれ-0.24 eVおよび0.17 eVで、Type-Tが最も安定である。一方、膜厚15Å前後になるとType-Qが最も安定になり、Type-Qを基準にしたType-CおよびTの全エネルギーは、1 SiO₂あたりに換算してそれぞれ0.28 eVおよび0.12 eVになる。SiO₂層が厚くなるとType-Qが安定になるのは、 α -クオーツが結晶SiO₂としては低温から900°C、1-7 kbの範囲で最も安定な形態であり、下地Siと整合させるために必要な変形がトリディマイトと比べると小さかったこと、また、Type-CのSiO₂部分の構造が自然界でよく見られるSiO₂の構造とは異なったものであること、などを考えると当然の結果である。一方、Type-Tでは、バルクSiO₂部分が界面に平行な方向に大幅に圧縮されたトリディマイトの形態をとっているため、酸化膜厚が厚くなるにつれて不安定性が増すものと考えられる。SiO₂層の厚さが7Å前後および15Å前後に対する全エネルギーの差から1 SiO₂あたりの全エネルギーを各々の構造に対して求めてみると、SiO₂層が厚くなるほど、Type-CおよびTはType-Qに対してエネルギー的に不利になることがわかる (Fig. 4)。

こうして、SiO₂層の厚さによって構造の安定性が変化するため、SiO₂の成長途中で、SiO₂膜全体、あるいは、既に成長したSiO₂部分の構造変化が起こる可能性がある。

7. 界面でのバンドギャップの変化

Si/SiO₂界面近傍では電子構造も半導体的なものから絶縁体的なものへと変化する。この変化の様子を知ること、今後シリコンデバイスにおいてSiO₂膜が更に薄膜化した場合には特に重要である。我々は、SiO₂層が約15Åの場合の各界面構造に対して個々の原子のまわりの局所状態密度を計算し、そこから読み取った価電子帯上端と伝導帯下端から、界面に垂直な方向へのバンドギャップの変化を調べた。なお、この計算の枠組みの範囲内では、バンドギャップの大きさそのものを定量的に議論することは困難であるため、ここでは変化の様子のみを議論する。Type-Qの場合の結果をFig. 5に示す。

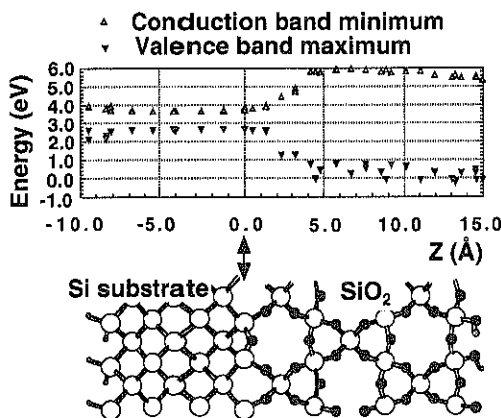


Fig. 5 Energy band gap variation in the Type-Q structure along the perpendicular direction to the interface. The origin of the coordinate z is taken at the interface.

バンドギャップは構造上の界面から SiO_2 側へ 1 Å 程度入った場所（ここにはすでに酸素が存在している）でもなお小さい値をとっている。この原因は現在解析中であるが、金属/半導体界面で金属から半導体側へしみだした状態が、MIGS (metal-induced gap state) と呼ばれる状態を半導体のギャップ内に生成することと基本的に類似しており、Si 側から SiO_2 側へしみだした状態によるものと考えられる。詳細は別の機会に報告する¹¹⁾。バンドギャップは界面から 1~2 Å 付近と 4 Å 付近の間の SiO_2 領域内で急激に変化する。絶縁体的な広いバンドギャップが実現するのは界面から約 5 Å 以上離れた位置からである。

Type-C, T の場合もバンドギャップは基本的にはほぼ同様の变化を示す。ただし、界面から十分離れた SiO_2 領域のバンドギャップの大きさは SiO_2 の構造に依存するため、障壁高さは各構造ごとにわずかに異なっている。

ここで述べたような原子配置から定義される界面と、電子状態からみた界面の位置の違いは、観測手段によって界面の位置や SiO_2 層の厚さなどが異なって見える可能性があることを示唆している。実際、ごく最近、このことが実験的に確認された¹²⁾。

8. ま と め

第一原理分子動力学法による計算を行って 3 種類の Si/ SiO_2 界面構造モデルを作り、それらの安定性を比較した。その結果、擬 β -クリストパライト型 SiO_2 は不安定で、構造最適化によって、最終的に初期配置とは全く別の安定構造 Type-C に到達することがわかった。 SiO_2 の厚さが 7 Å 前後の場合には、 SiO_2 がトリディマイトの

な構造をもつ Type-T が最も安定である。しかし、この構造は SiO_2 が厚くなるにしたがって不安定性が増し、厚さ 15 Å 前後になると、クォーツ的な構造をもつ Type-Q が最も安定になる。Type-Q および C に対して計算された SiO_2 部分の密度は実験結果とほぼ一致する。しかし、X 線回折の実験で観測された (110.45) のエキストラ・ピークに関しては、実験との対応はついていない。この点については、今後、計算に用いたモデルだけでなく、実験の解釈も含めた議論が必要である。Si/ SiO_2 界面におけるバンドギャップの変化は、構造上の界面から 1~2 Å と 4 Å 付近の間の SiO_2 領域内で急激に起こり、界面にごく近い SiO_2 領域では、バンドギャップは半導体的な小さい値をとる。こうして、原子配置から定義される界面と、バンドギャップから見た界面の位置には数 Å の違いが生じる。

謝 辞

富士通研究所の淡路直樹博士には X 線ブラッグ反射強度に関する議論をしていただき、反射強度計算のためのプログラムを利用させていただいた。ここに謝意を表する。

本稿で述べた研究は NEDO からの援助のもとに行われた。

文 献

- 1) A. Ourmazd, D.W. Taylor and A. Rentschler: Phys. Rev. Lett. **59**, 213 (1987).
- 2) T. Shimura, H. Misaki, M. Umeno, I. Takahashi and J. Harada: J. Cryst. Growth **166**, 786 (1996).
- 3) V.V. Afanas'ev and A. Stesmans: Phys. Rev. Lett. **77**, 4206 (1996).
- 4) A. Pasquarello, M. Hybertsen and R. Car: Appl. Phys. Lett. **68**, 625 (1997).
- 5) H. Kageshima and K. Shiraishi: Appl. Surf. Sci. **407**, 133 (1998).
- 6) R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- 7) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136**, B 864 (1964).
- 8) D. Vanderbilt: Phys. Rev. **41**, 7892 (1990).
- 9) J.P. Perdew: "Electronic Structure of Solids '91", ed. by P. Ziesche and H. Eschrig (Academie Verlag, Berlin, 1991).
- 10) N. Awaji, Y. Sugita, T. Nakanishi, S. Okubo, K. Takasaki and S. Komiyama: J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 971 (1996).
- 11) T. Yamasaki, C. Kaneta, T. Uchiyama, T. Uda and K. Terakura: to be submitted to elsewhere.
- 12) D.A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F.H. Baumann, K. Evans-Lutterodt and G. Timp: Nature **399**, 758 (1999).