

(200) 電子

## パワーデバイス用 Si 結晶中のライフタイム制御欠陥および

### 炭素・酸素不純物の形成に関する第一原理解析

## First-Principles Analysis on the Formation of Bulk Lifetime-Control Defect and Carbon and Oxygen Impurities in Silicon Crystals for Power Device Application

土屋 大輝† 末岡 浩治†† 山本 秀和†††

Daiki Tsuchiya† Koji Sueoka†† Hidekazu Yamamoto†††

† 岡山県立大学大学院情報系工学研究科 †† 岡山県立大学情報工学部 ††† 千葉工業大学工学部

### 1. 研究背景と目的

パワー半導体は電力制御を目的として、車載用から産業機器、民生品まであらゆる機器に幅広く使われている。これらの応用機器の普及拡大、さらにパワーデバイスの搭載比率拡大が期待できることから、今後のパワーデバイスは順調な市場成長が見込まれている。また、エネルギー問題が深刻となっている昨今、省エネルギーにも大きく貢献するものである。このため、パワーデバイスの性能向上およびコスト削減に向けて取り組みがなされている。近年はワイドギャップ半導体が注目されているものの、パワーデバイスの大部分が Si を用いて製造されることについては異論がない<sup>[1-2]</sup>。

さて、パワーデバイスである **Insulated Gate Bipolar Transistor (IGBT)** や **pin ダイオード** などのバイポーラデバイスにおいて、ターンオフ時にリン(P)ドーパ n-Si 層に蓄積した少数キャリアによりテール電流が流れ、スイッチング特性が劣化する。そのため、電子線照射により再結合中心を導入してライフタイム制御を行うデバイスがある。このキャリアライフタイム制御欠陥において、通電動作により構造が変化し、ライフタイムが延びてしまうことが問題となっている。しかしながら、そのメカニズムは不明である。なお、キャリアライフタイム制御欠陥は原子空孔対 (V-V) や空孔リン対 (V-P) のような深い準位の欠陥と考えられている。これらに **Czochralski (CZ)** 法で育成した Si 結晶中に存在している炭素 (C) や酸素 (O) , また、それらの複合体である格子間炭素-格子間酸素対 (C<sub>i</sub>-O<sub>i</sub>)<sup>[3]</sup>、格子間炭素-置換炭素対 (C<sub>i</sub>-C<sub>s</sub>)<sup>[4]</sup> などが悪影響を与えると考えられている。

単独の原子空孔 (V) や P と炭素・酸素不純物との反応については、筆者らがすでに研究成果を報告している<sup>[5]</sup>。本研究はその先行研究を踏まえ、ライフタイム制御欠陥である V-V や V-P、また炭素・酸素複合体の形成過程に注目した第一原理計算を行った。Si 64 原子モデル中の可能なすべての原子配置における不純物間の結合エネルギーを計算することで、安定な複合体構造を探索した。さらに、原子配置や拡散障壁を考慮することで移動経路を推定した。これにより、ライフタイムの制御性に影響を及ぼす要因に係る種々の欠陥の安定性と形成過程についての知見を得ることを目的とした。

### 2. 計算手法

慣用単位格子を 2×2×2 倍した Si 原子 64 個からなる、図 1 に示す立方体の計算モデルを用意した。このモデルに原子空孔 (V)、格子間 Si (I)、P、C、O をそれぞれ導入し、密度汎関数法により構造最適化後の各モデルの全エネルギーを求めた。得られた全エネルギーの値から結合エネルギーを算出することで複合体の安定性を評価した。さらに、LST-QST 法<sup>[6]</sup>を用いて、原子の拡散障壁を求め、移動経路の推定を行った。計算ソフトは CASTEP (ウルトラソフト擬ポテンシャル法+平面波展開)<sup>[7-9]</sup>を使用し、平面波のカットオフエネルギーは 340 eV とした。電子状態計算の収束条件は、全エネルギーの変化量が 5.0×10<sup>-7</sup> eV / atom (1 eV = 1.602×10<sup>-19</sup> J) 以下で、MAX SCF cycles は 500 とした。使用した汎関数は GGA-PBE<sup>[8]</sup> である。k 点は、2×2×2 の 8 点をとった。なお、計算モデルには 3 次元周期境界条件を課した。

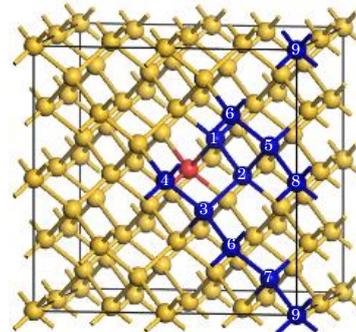


図 1 計算モデル(数字は中心原子からの近接位置)

各複合体における結合エネルギー  $E_b$  はそれぞれ式 (1) から式 (5) で算出した。

$$E_b(V, V) = \{E_{tot}[\text{Si}_{63}V_1] + E_{tot}[\text{Si}_{63}V_1]\} - \{E_{tot}[\text{Si}_{62}V_2] + E_{tot}[\text{Si}_{64}]\} \quad (1)$$

$$E_b(V, P) = \{E_{tot}[\text{Si}_{63}V_1] + E_{tot}[\text{Si}_{63}P_1]\} - \{E_{tot}[\text{Si}_{62}V_1P_1] + E_{tot}[\text{Si}_{64}]\} \quad (2)$$

$$E_b(I, C_s) = \{E_{tot}[\text{Si}_{64}I_1] + E_{tot}[\text{Si}_{63}C_{s1}]\} - \{E_{tot}[\text{Si}_{63}I_1C_{s1}] + E_{tot}[\text{Si}_{64}]\} \quad (3)$$

$$E_b(C_i, O_i) = \{E_{tot}[Si_{64}C_{i1}] + E_{tot}[Si_{64}O_{i1}]\} - \{E_{tot}[Si_{64}C_{i1}O_{i1}] + E_{tot}[Si_{64}]\} \quad (4)$$

$$E_b(C_i, C_s) = \{E_{tot}[Si_{64}C_{i1}] + E_{tot}[Si_{63}C_{s1}]\} - \{E_{tot}[Si_{63}C_{i1}C_{s1}] + E_{tot}[Si_{64}]\} \quad (5)$$

ここで、 $E_{tot}$  はモデルの全エネルギーである。

### 3. 計算結果と考察

#### 3.1 キャリアライフタイム制御欠陥 ( $V-V$ , $V-P$ ) の形成反応

$V$  および  $P$  近傍の  $V$  の形成エネルギーと拡散障壁を図2, 図3にそれぞれ示す。ここで、縦軸は形成エネルギーであるが、これは  $V$  と  $V$  あるいは  $V$  と  $P$  が互いに無限遠離れた場合を基準としている。また、拡散障壁は拡散における安定位置の形成エネルギーとサドルポイントの形成エネルギーの差である。図2より、 $V-V$  は互いの最近接で非常に安定になるが、2 近接以上離れると、結合エネルギーは小さくなるのが分かる。すなわち、一方の  $V$  による他方の  $V$  への影響は近距離に留まっている<sup>[10]</sup>。また、構造の安定性から  $8^{th} \rightarrow 5^{th} \rightarrow 2^{nd} \rightarrow 1^{st}$  の経路が考えられ、2 近接に近づくと速やかに最近接の複合体構造をとる。そして、最安定構造ではダングリングボンドが2つ減るため安定になるものと考えられる。これに対し、 $V-P$  では最近接で最安定となることは  $V-V$  と同様であるが、Si 64 原子モデルにおけるすべてのサイトで形成エネルギーの値が負となっている。第9近接においても  $-0.2$  eV 程度の値をとることから、 $P$  の  $V$  への影響は遠方まで及んでおり、両者の間に電気的引力が働いているものと考えられる<sup>[11]</sup>。また  $V$  と  $P$  は互いのジグザグボンド上が安定であるが、障壁の大きさから  $6^{th} \rightarrow 3^{rd} \rightarrow 2^{nd} \rightarrow 1^{st}$  の経路が考えられる。

完全結晶中の  $V$  の拡散障壁は  $0.3\sim 0.6$  eV<sup>[12]</sup> であるが、 $V$  近傍あるいは  $P$  近傍の  $V$  の拡散障壁はこれより小さい値となっていることから、 $V-V$  あるいは  $V-P$  は形成されやすいと言える。

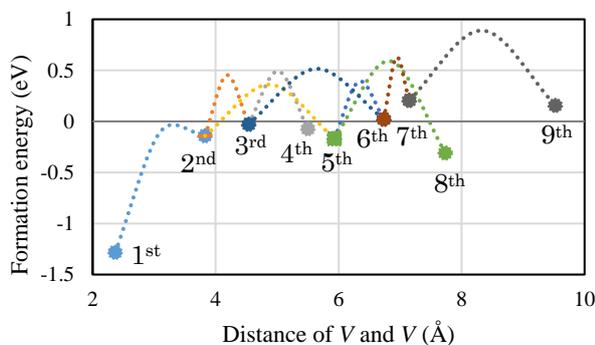


図2  $V$  近傍の  $V$  の形成エネルギーと拡散障壁

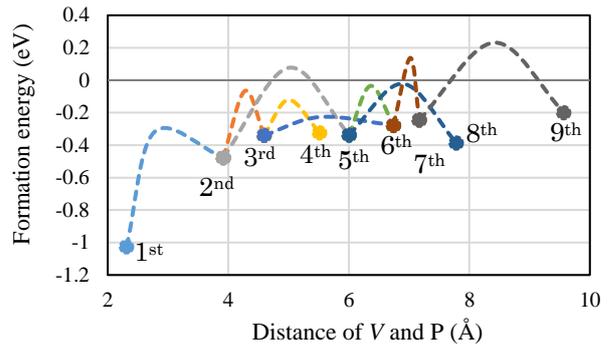


図3  $P$  近傍の  $V$  の形成エネルギーと拡散障壁

#### 3.2 ライフタイム制御欠陥に悪影響を与える可能性がある $C_i$ , $C_i-O_i$ , $C_i-C_s$ の形成反応

$C_s$  と  $I$  の結合エネルギーを図4に示す。ここで、図の横軸は Si 64 原子モデルにおいて  $C_s$  と  $I$  の可能なすべての配置をナンバリングして示している。すなわち、37通りの独立な配置が存在する。

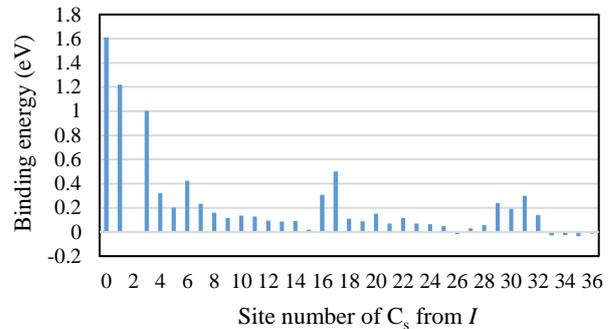


図4  $C_s-I$  の結合エネルギーの配置依存性

$C_s$  と  $I$  の反応において、図5(a)に示す  $[100]$  D-site からなる構造 (#0) が最安定となった。 $C_s$  と  $I$  は互いのジグザグボンド上(#3, #6, #17, #31)で安定となるが、これは  $C_s$  の引っ張りひずみと  $I$  の圧縮歪みが相殺するためであると考えられる。 $I$  が  $[100]$  方向から  $C_s$  に移動し、準安定構造(#1)を経て、 $I + C_s \rightarrow C_i$  の反応により格子間炭素を形成する。なお、準安定構造から最安定構造への拡散障壁は  $0.97$  eV であった。これは Si 完全結晶中の  $I$  の拡散障壁  $0.6\sim 1.2$  eV<sup>[12]</sup> と同程度である。

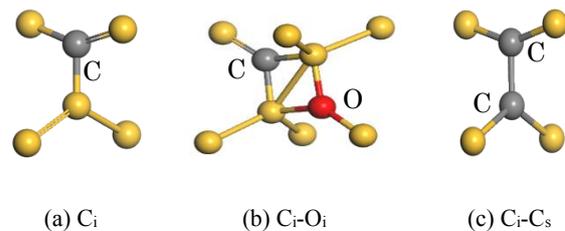


図5  $C_i$ ,  $C_i-O_i$ ,  $C_i-C_s$  の最安定構造

$C_i$  と  $O_i$  は Si 64 原子モデルにおいて 39通りの独立な配置が存在する。 $C_i$  と  $O_i$  の反応において、図5(b)に示すよ

うに、最安定構造では菱形に近い構造をとり、 $C_i$ ,  $O_i$ ともに3つのSiと結合して、そのうち2つのSiを共有している。 $C_i$ と $O_i$ は[110]方向から接近し、 $C_i+O_i \rightarrow C_i-O_i$ の反応により $C_i-O_i$ 複合体を形成することが分かった。39通りのモデルのうち、安定となる配置について $C_i$ 近傍の $O_i$ の形成エネルギーと拡散障壁を図6に示す。

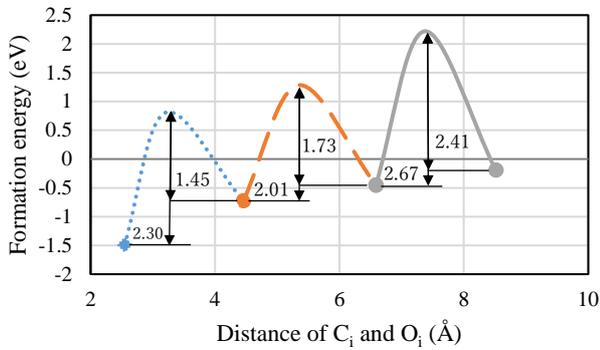


図6  $C_i$ 近傍の $O_i$ の形成エネルギーと拡散障壁

$C_i$ と $O_i$ は互いのジグザグボンド上で安定であるが、接近するにしたがって $O_i$ の拡散障壁は、2.41 eV, 1.73 eV, 1.45 eVと次第に小さくなっている。Si完全結晶中における $O_i$ の拡散障壁は約2.5 eV<sup>[13]</sup>であることを考えると、 $O_i$ の $C_i$ への移動が示唆される。 $C_i$ と $O_i$ の引力圏は、およそ9 Åである。

$C_i$ と $C_s$ の結合エネルギーを図7に示す。ここで、図の横軸はSi 64原子モデルにおいて $C_i$ と $C_s$ の可能なすべての配置をナンバリングして示している。すなわち、36通りの独立な配置が存在する。図5(c)に示すように $C_i$ と $C_s$ は[100]ダブレルを形成し最安定となる。単独の $C_i$ は[100]D-siteに存在して、方向に依存して圧縮歪み、または引っ張り歪みを持つ。したがって、互いの歪みを緩和する位置(#1, #2, #6, #16, #26など)で安定となる。一方、互いの歪みが重畳する位置(#7, #9, #18, #28など)では結合エネルギーは大きく負となっており不安定である。 $C_i-C_s$ の準安定構造から最安定構造への障壁は2.54 eVであった。 $C_i-O_i$ と $C_i-C_s$ を比較したとき、結合エネルギーは $C_i-O_i$ がより大きく、障壁は小さいことから、 $C_i-O_i$ がより形成されやすいと言える。

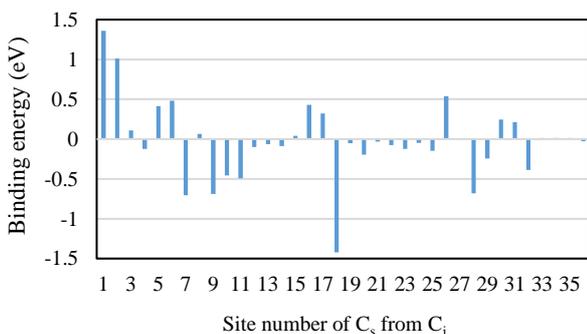


図7  $C_i-C_s$ の結合エネルギーの配置依存性

### 3.3 $C_s$ , $C_i$ , $C_i-O_i$ , $C_i-C_s$ の熱平衡濃度の見積もり

対象としたモデル内の意図した系の実現確率、熱平衡濃度を算出するための、統計力学的アプローチである箱庭法<sup>[14]</sup>を用いて、 $C_s$ ,  $C_i$ ,  $C_i-O_i$ ,  $C_i-C_s$ の熱平衡濃度を算出した。CZ-Si結晶では酸素濃度が $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、炭素濃度が $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度<sup>[15]</sup>であることを考慮して算出した各不純物の熱平衡濃度の温度依存性を図8に示す。

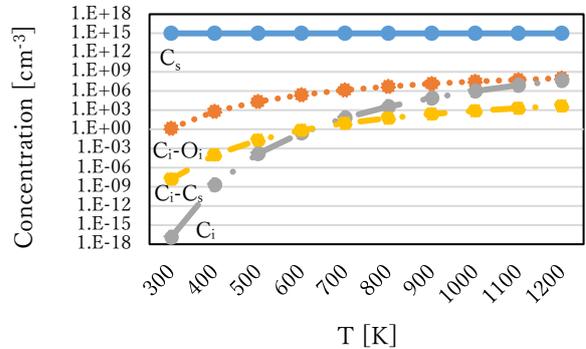


図8  $C_s$ ,  $C_i$ ,  $C_i-O_i$ ,  $C_i-C_s$ の熱平衡濃度の温度依存性

これより、CZ-Siに固溶している炭素の大部分が置換位置に存在することが分かる。ここで、 $C_i$ ,  $C_i-O_i$ ,  $C_i-C_s$ の3つに注目すると、 $C_i-O_i$ が最も多く形成されている。

次に、電子線照射後のCZ-Si結晶を考慮する。電子線照射により、 $V$ や $I$ が発生するが $C_s+I \rightarrow C_i$ の反応により、置換炭素を移動させることで格子間炭素が形成される。この反応が十分に起こったものを仮定し、 $C_i$ ,  $C_i-O_i$ ,  $C_i-C_s$ の濃度を算出したものを図9に示す。これより、形成された格子間炭素の大部分が $C_i-O_i$ となっている。これは、 $C_i-O_i$ の結合エネルギーが高いことに加え、酸素が炭素に対して3桁程度濃度が高いため、ほとんどの $C_i$ が $O_i$ と反応するためであると考えられる。

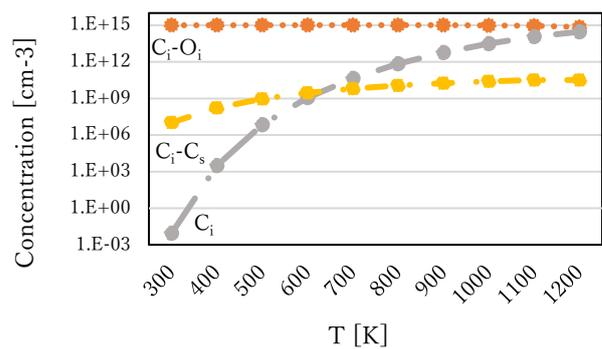


図9  $C_i$ ,  $C_i-O_i$ ,  $C_i-C_s$ 濃度の温度依存性

### 3.4 計算結果のまとめ

表1に本計算で得られた各反応における結合エネルギー $E_b$ (反応の生成物は最安定構造)と最安定構造を形成する際の拡散障壁 $E_d$ を整理する。ここで、結合エネルギーはSi 216原子モデル(慣用単位胞の $3 \times 3 \times 3$ 倍)により求めたものを示す。また、表2にこれまでに報告されている結

合エネルギーをまとめた。ゲッターリングの指標となる Fe と B の結合エネルギー0.68 eV を参照すると、いずれの反応においてもこれより高い結合エネルギーを示している。従って、これらの反応は Si 中で起こりやすいと言える。V-V, V-P は、結合エネルギーが高く、V(P) 近傍の V の拡散障壁が小さいことから、V(P) と V が接近したとき速やかに複合体を形成するものと考えられる。C<sub>s</sub> + I, C<sub>i</sub> + O<sub>i</sub> の反応に着目すると、ともに結合エネルギーが高く、C<sub>i</sub>-O<sub>i</sub> 複合体は容易に形成すると言える。C<sub>i</sub>-O<sub>i</sub> と C<sub>i</sub>-C<sub>s</sub> を比較すると、結合エネルギーおよび拡散障壁の観点から C<sub>i</sub>-O<sub>i</sub> がより形成されやすい。それぞれの反応について、要点を以下にまとめる。

- (1) V+V: 近距離で作用し、最近接で複合体を形成する。
- (2) V+P: 最近接で複合体を形成する。電気的引力による遠距離力が考えられる。
- (3) C<sub>i</sub> + I: ジグザグボンドに沿って I が C<sub>s</sub> に近づき、[100] D-site で最安定となる。
- (4) C<sub>i</sub> + O<sub>i</sub>: [110] 方向から近づき、菱形構造で最安定となる。
- (5) C<sub>i</sub> + C<sub>s</sub>: [100] dumbbell 構造で最安定となる。

表1 本計算で得られた各反応における結合エネルギーおよび最安定構造を形成する際の拡散障壁

Reaction	$E_b$ (Si 216) [eV]	$E_d$ [eV]
V + V → V-V	1.81	0.10
V + P → V-P	1.18	0.16
C <sub>s</sub> + I → C <sub>i</sub>	1.42	0.97
C <sub>i</sub> + O <sub>i</sub> → C <sub>i</sub> -O <sub>i</sub>	1.32	1.45
C <sub>i</sub> + C <sub>s</sub> → C <sub>i</sub> -C <sub>s</sub>	1.03	2.54

表2 先行研究で報告されている結合エネルギー

Reaction	$E_b$ (previous studies) [eV]
V + V → V-V	Cal) 1.75 <sup>[16]</sup> , Exp) 1.5 <sup>[17]</sup>
V + P → V-P	Cal) 1.1 <sup>[18]</sup> , 1.2 <sup>[19]</sup>
C <sub>s</sub> + I → C <sub>i</sub>	Cal) 1.5 <sup>[20]</sup> , 1.56 <sup>[19]</sup>
C <sub>i</sub> + O <sub>i</sub> → C <sub>i</sub> -O <sub>i</sub>	Cal) 1.7 <sup>[3]</sup>
C <sub>i</sub> + C <sub>s</sub> → C <sub>i</sub> -C <sub>s</sub>	Cal) 1.45 <sup>[21]</sup>

#### 4. まとめ

本研究ではライフタイム制御欠陥である V-V, V-P と CZ-Si 結晶中の C<sub>i</sub>, C<sub>i</sub>-O<sub>i</sub>, C<sub>i</sub>-C<sub>s</sub> の形成過程に着目した第一原理計算を行った。これにより、ライフタイムの制御性に影響を及ぼす要因に係る種々の欠陥の安定性と形成過程に関する知見を得ることを目的とした主要な結果は以下の通りである。

- (1) V-V, V-P は高い結合エネルギーを示し、さらに V(P) 近傍の V の拡散障壁が小さい。これより反応は速やかに起こり、複合体を形成する。
- (2) C<sub>i</sub>, C<sub>i</sub>-O<sub>i</sub>, C<sub>i</sub>-C<sub>s</sub> の拡散過程を推定した。これらの中で C<sub>i</sub>-O<sub>i</sub> が最も形成されやすい。

#### 参考文献

- [1] T. Minato, K. Takano, and A. Kiyoi, in *Proceedings of 29<sup>th</sup> International Conference on Defect in Semiconductor (ICDS)*, TuA2-I1, 2017.
- [2] T. Sugiyama, M. Yamazaki, A. Tanida, F. Niwa, and T. Kanata, in *Proceedings of the Forum on the Science and Technology of Silicon Materials*, 206 and references therein, 2010.
- [3] L. I. Khirunenko, M. G. Sosnin, L. I. Murin, V. P. Markevich, A. R. Peaker, L. M. Almeida, J. Coutinho, and V. J. B. Torres, *Phys. Rev. B* **78** 155203-1, 2008.
- [4] F. Zirkelbach, B. Strizker, K. Nordlund, J. K. Linder, W. G. Schmidt, and E. Rauls, *Phys. Rev. B* **84**, 064126, 2011.
- [5] D. Tsuchiya, K. Sueoka, and H. Yamamoto, *Phys. Stat. Sol. A*, 1800615, 2019.
- [6] T. Halgren and W. Lipscomb, *Chem. Phys. Lett.* **49**, 225, 1977.
- [7] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **54**, 11169, 1990.
- [8] J. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865, 1996.
- [9] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, *Z. Kristallogy* **220**, 567, 2005.
- [10] E. Kamiyama, K. Sueoka, and J. Vanhellefont, *Phys. Stat. Sol. B* **251**, 2185, 2014.
- [11] K. Sueoka, E. Kamiyama, and J. Vanhellefont, *J. Appl. Phys.* **114**, 153510, 2013.
- [12] 米永一郎, *応用物理* **86**, 12, 2017.
- [13] J. C. Mikkelsen, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 336, 1982.
- [14] E. Kamiyama, R. Matsutani, R. Suwa, J. Vanhellefont, and K. Sueoka, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **43**, 209, 2016.
- [15] H. Tang, J. B. Webb, J. A. Bardwell, S. Raymond, J. Salzman and C. Uzan-Saguy, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 757, 2001
- [16] E. Kamiyama, J. Vanhellefont, and K. Sueoka, *AIP Adv.* **5**, 017127, 2015.
- [17] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.* **138**, A543, 1965.
- [18] K. Sueoka, E. Kamiyama, P. Spiewak, and J. Vanhellefont, *ECS J. Solid State Sci. Tech* **5**, P3176, 2016.
- [19] B. Sahli, K. Vollenweider, and W. Fichner, *Phys. Rev. B* **80**, 075208, 2009.
- [20] J. Zhu, T. Diaz de la Rubia, and C. Mailhoit, *Mater. Soc. Symp. Proc.* **439**, 59, 1997.
- [21] S. Shirasawa, K. Sueoka, T. Yamaguchi, and K. Maekawa, *Mater. Sci. in Semiconductor Proc.* **44**, 13, 2016.