

SiO₂/Si 界面層付近での水素分子の振動数変化の解析

Vibrational Frequency Variation of H₂ Molecule in SiO₂/Si Interface Structures

○加藤 弘一, 福谷克之 (東京大学、生産研)

○K. Kato, K. Fukutani (Univ. Tokyo, Institute of Industrial Science)

E-mail: k-kato@iis.u-tokyo.co.jp

半導体素子では、水素原子が半導体絶縁膜中の酸素原子の脱離を促進し、信頼性を低下させることが大きな問題となっている。一方で、水素分子は-16eV という深い結合準位に比べて反結合準位が高いところにあるため、化学的には影響しないと考えられてきた。しかし、Nuclear Reaction Analysis (NRA) の実験から SiO₂/Si 界面において水素分子が集まり易くなることが明らかにされたことから、水素分子は化学的に関与する可能性が疑われ始めている。

前回、第一原理計算により、SiO₂/Si 界面構造では水素分子の各水素原子が周辺原子と化学結合して負に帯電しており、界面のシリコン原子が正に帯電しているため、シリコン原子との静電的なクーロン相互作用により界面下付近で最も安定になることを明らかにした。また、SiO₂ 側からシリコン側へ界面を越して水素分子が移動していくと水素原子の有効電荷がさらに負側にしていくことも明らかにした。これより、水素分子の化学的性質が界面近傍で変化すると予想され、界面での水素分子の同定の可能性が高まってきた。

今回は、SiO₂/Si 界面構造での水素分子の位置確認のため、これらの振動の変化を理論シミュレーションの方法で探ることとした。界面での水素分子の安定位置を探し、その位置での振動を求めた。図1は、計算に用いた SiO₂/Si 中、界面、シリコン中の水素分子位置をそれぞれ (a) (b) (c) で示す。これらの構造における振動数はそれぞれ、(a) 4220cm⁻¹、(b) 3820cm⁻¹、(c) 3130cm⁻¹ となり、シリコン側へ向かって急激に 20%以上レッドシフトしていく。また、真空中での振動数は 3980cm⁻¹ となり、SiO₂ 中での振動数はこれよりやや高い。

シリコン中での水素分子振動の測定[1]や理論計算[2]は以前より報告されており、特に今回計算された水素分子の振動数は、シリコン中でのラマン分光の測定結果や理論予測とも比較的良好に一致しており、水素分子のボンド長の変化値 0.4Å もよく一致することから、今回の計算結果もほぼ正しいものと思われる。

また、界面近傍で最も安定な水素配置の原子・電子構造とその下方水素原子(破線内)の局所状態密度を図2に示す。フェルミレベル直下の電子分布を示す。フェルミレベル近傍で水素分子の電子が結合状態にあるものの2原子間で非対称化し、水素原子の有効電荷はそれぞれ-0.44、-0.22 となり分子軸方向に分極が発生している。このため、界面では赤外分光によっても測定される可能性があることが示された。

このように、SiO₂/Si 界面構造近傍で、水素分子の振動が大きく変化することが分かり、界面での凝集が測定可能であることが示唆されたが、有効電荷変化の要因については、いまだ未知の部分もあり合わせて報告したい。

[1]A. W. R. Leitch et al., PRL81(1998)

[2]Chris. G. Van de Walle PRL80(1998)

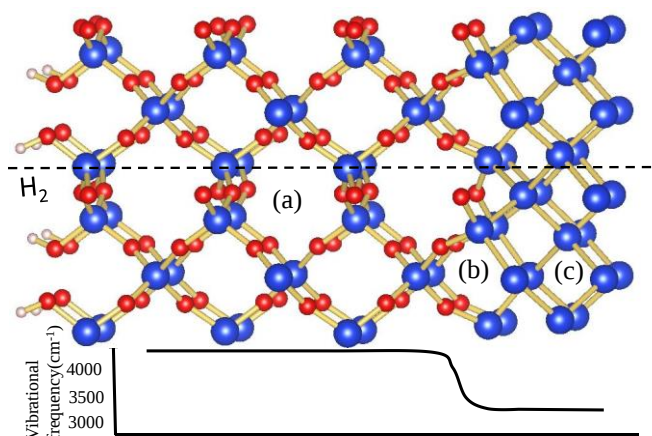


Fig.1 H₂ molecule and its frequency in SiO₂/Si structure

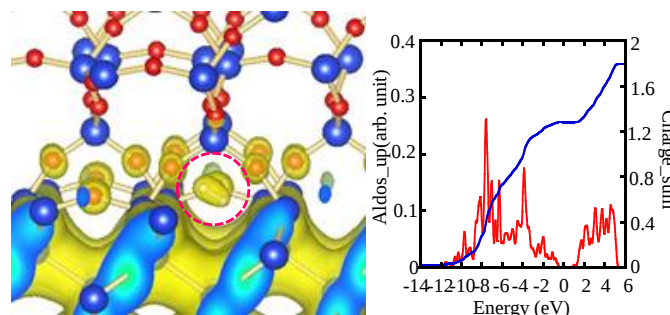


Fig.2(a) H₂ molecule in SiO₂/Si interface (b) Aldos of H atom