

SiO₂/Si 界面層付近での水素分子の凝集現象の解析

H₂ Molecule Condensation 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

メモリーなど半導体素子製造工程において、水素原子を含む気体を使った気相成長などが多く使われ、最終的に多くの水素原子が半導体素子内に残り残されている。SiO₂ 絶縁膜中に残された水素原子は SiO₂/Si 界面に存在するのが最も安定で、簡単な熱揺らぎや電界に助長された拡散などによって界面に集中し、[1]酸素を脱離させ絶縁膜に劣化現象を引き起こす。[2]

これに対して、水素分子の結合準位 $1s \sigma$ は -16eV 程度と非常に深い位置にあり、励起状態の $1s \sigma^*$ 反結合準位は真空準位よりも高い位置にあるため、欠陥のない SiO₂ や Si などの固体中では化学的にあまり活性ではないと考えられていた。しかし、近年 Nuclear Reaction Analysis (NRA) の手法から電子素子の SiO₂/Si 界面において水素分子らしきものが集中して存在することが示唆されている。[3]今回は、理論シミュレーションの方法を使い、SiO₂/Si 界面において水素分子が集まり易くなることを明らかにしたい。

SiO₂/Si 界面において、破線で囲んだ H₂ 分子を図 1 (b) の界面を中心に高い位置の SiO₂ 中 (a) から低い位置の Si 中 (c) まで配置させると、図 1 (b) 界面直下にある水素分子がエネルギー的に最も安定で、SiO₂ や Si 中に存在する場合に比べてそれぞれ 0.8 eV から 0.9 eV 程度低い。また、界面 (b) 構造で各原子を中心にボロノイ多面体で分割すると、水素原子 1 個あたりの有効電荷が SiO₂ から Si 中への移動で -0.56 と上昇し、ボンド長も伸びる。一般に Si 原子と O 原子が結合を形成すると、Si 原子から O 原子に電子の移動が発生する。SiO₂ 中では結合した個々の原子間で電荷移動が起きるが、分極の方向がランダムであり、全体で電氣的に中性である。しかし、界面に沿った Si-O 結合においては方位の揃った分極が発生する。このため、界面のシリコン側では正に帯電しており、負に帯電した水素分子との間で引力が働き、静電エネルギーが最も下がると理解できる。

では、なぜ水素分子がなぜ負に帯電するのであろう。図 1 (b) における水素原子の局所状態密度とその中で強いピークを示すエネルギー準位の電子分布を図 2 に示す。破線で囲む電子分布から、局所状態密度のピークは主に水素分子の $1s \sigma$ 結合軌道と SiO₂/Si 価電子帯に由来したものであることが理解されるが、多くのピークが水素分子の本来の結合軌道よりも高い位置にある。これは、水素分子の結合準位よりも高い位置にある価電子準位と混成していることを意味している。一般に軌道混成によって低い軌道側に電子が偏ることが知られ、軌道混成によって価電子帯から水素分子の結合軌道に向かって電子が移動していることが理解できる。このようにして水素分子が負に帯電し、界面に集まり易いことが分かってきた。

[1]K. Kato PRB 85(2012) [2]K. Kato JAP 113(2013) [3]T. Kawauchi et al., IEEE ED 33(2012)

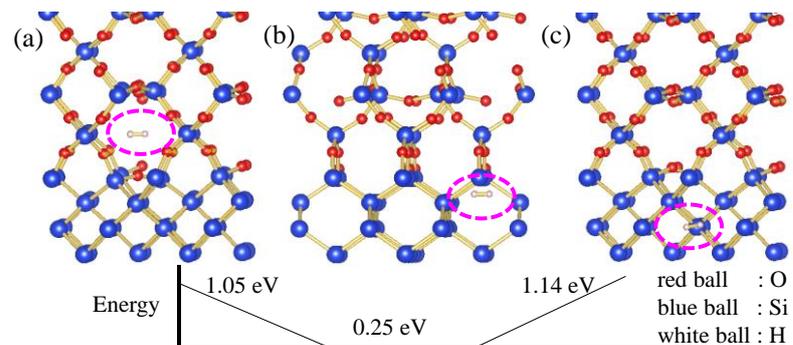


Fig.1 H₂ molecule in SiO₂/Si and their energies from the vacuum level

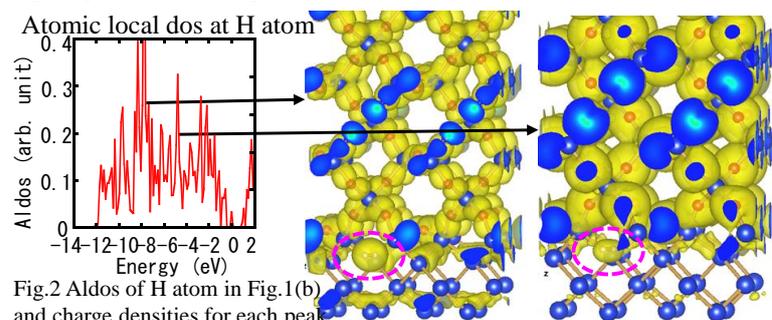


Fig.2 Aldos of H atom in Fig.1(b) and charge densities for each peak