

SiO₂/Si 界面層での水素原子有効電荷と水素分子振動ブルーシフト起源

Atomic H Charge and Blueshift of H₂ Molecular Vibration in SiO₂/Si systems

○加藤 弘一, 福谷克之 (東京大学、生産研)

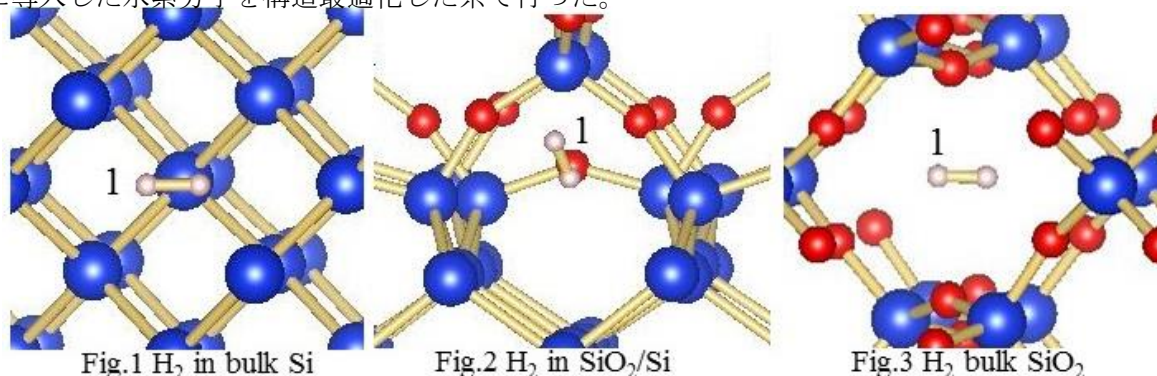
○K. Kato, K. Fukutani (Univ. Tokyo, Institute of Industrial Science)

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

半導体素子では、水素原子が絶縁膜中の酸素原子の脱離を促進し、素子を劣化させることが素子の寿命上最大懸念の一つとなっている。他方で、水素分子の電子は-16eV という深い結合準位にあり、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、水素分子の化学的な関与の疑いが濃厚である。[1]

これまで、第一原理計算により、SiO₂/Si 界面構造中で、各水素原子の 1 s 準位が低いレベルにあって周辺と化学結合して負に帯電し、一方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で最もエネルギー安定になることが明らかになってきている。また、水素分子の振動数が真空中で 3980cm⁻¹であるのに対して、界面のシリコン側では水素分子のボンド長が長くなることに対応して振動数が 3130cm⁻¹とレッドシフトしている。ところが、SiO₂/Si 界面を通して酸化膜に移動するにつれてボンド長も短くなり、界面で振動数が 3820cm⁻¹、SiO₂ 中で 4220cm⁻¹と真空中の振動数よりも高くなりブルーシフトしていくことが明らかになってきた。これに対応して、ポロノイ多面体で水素原子の有効電荷を求めると、シリコン側から SiO₂ 側へ界面を越して移動していくことにより、有効電荷は-0.71 から-0.23 まで上がっていくものの SiO₂ 中でも依然として負のままであり、ボンド長が短くなり、振動数がブルーシフトする現象に必ずしも対応していない。そこで、ポロノイ多面体では有効電荷の評価が必ずしも正確でないことが懸念され、ベリー位相を用いて正確なボルン有効電荷の評価を試みた。

今回、ボルン有効電荷テンソル Z は原子変位ベクトル u によって生じる分極の変化 $\Delta P = -q_e / \Omega * Z * u$ で定義され、 Z は分極と変位の微分から表現される。その電子的寄与は原子変位 u によるベリー位相の微分で表される。計算は以下の Si64 (Fig. 1)、SiO₂/Si 界面 (Fig. 2)、SiO₂ (Fig. 3) に導入した水素分子を構造最適化した系で行った。



これらの構造につき、一方の水素原子 1 について求めたそれぞれのボルン有効電荷テンソルは、

$$Z = \begin{pmatrix} -0.35698 & -0.13487 & 0.17479 \\ 0.04476 & -0.47677 & -0.39887 \\ 0.00809 & -0.31163 & -0.56647 \end{pmatrix} \quad Z = \begin{pmatrix} 0.13814 & -0.02994 & 0.07175 \\ -0.06954 & -0.02531 & 0.08109 \\ -0.01661 & 0.07501 & 0.01179 \end{pmatrix} \quad Z = \begin{pmatrix} -0.05253 & 0.03679 & -0.04013 \\ 0.03749 & 0.03083 & 0.05061 \\ -0.02477 & 0.04411 & 0.04776 \end{pmatrix}$$

となった。対角要素で比較すると、シリコン中ではすべて有効電荷が負であるのに対して、界面では平均でほぼ 0 であり、SiO₂ 中では対角要素は 0 に近いが平均するとやや正に近い。求めた有効電荷は、ポロノイ多面体よりブルーシフトによく対応していると考えられる。水素の 1s 準位は本来 SiO₂ 中の価電子帯を構成する酸素の準位よりも低い位置にあるが、電荷移動がほぼゼロか、電子が低い準位から高い準位に移動したことになる。当日はこのメカニズムについても考察する。[1] Y. Higashi et al., Microelectronics Reliability 70, 12(2017)