

II. 4 Si(001)表面上へのアンモニア分子解離吸着過程の第一原理分子動力学シミュレーション

1. 研究の目的と背景

現在、材料、加工、計測の分野において極限を目指す先端技術で原子の大きさの精度が問題とされ、また、その技術を支配する物理現象を電子の挙動から理解する努力が払われるようになってきている。本研究では、定量的に信頼できる第一原理分子動力学シミュレーションを表面電子系の反応素過程の解析に応用し、表面現象のメカニズムを原子オーダーのミクロなレベルで理論的に解明することを目標とする。本研究は、実験系分野の研究者との共同作業によって、表面反応を利用する材料設計、加工技術、計測技術の開発をより効率的に行うことに大きく貢献するものと考えられる。

超LSIの素子寸法の超微細化に伴い、ゲート絶縁膜には酸化膜に比べ誘電率、絶縁破壊電圧の高い誘電体薄膜が必要となっている。Si窒化膜はこのような条件を満たすことから、次世代の超LSI用超薄膜化ゲート絶縁膜への応用が期待されている。また、Si窒化膜は構造緻密性が高いことから、拡散マスクや酸化マスクとして超LSIデバイスの製造上重要な応用分野をもっている。ゲート絶縁膜に関しては界面準位密度を低くする必要があることから直接窒化による方法が検討されており、またマスク窒化膜はCVD(Chemical Vapor Deposition)法により作製されている。しかし、Si窒化膜の諸性質は作製条件に強く依存するため酸化膜に比べて技術的完成度が低く、また物性や成長機構も十分には理解されていないのが現状である[1][2][3]。

このような半導体デバイスの製作に関連した実用的研究と平行して、Si単結晶表面と気体分子の化学反応素過程に関する表面解析技術を用いた研究が盛んに行われてきた。例えば、Si(001)-2×1表面およびSi(111)-7×7表面とNH₃の反応に関して、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy), UPS(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), ISS(Ion Scattering Spectroscopy), HREELS(High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy)等による研究が行われている[5][6][7][8][9][10]。これらの研究結果から、300°K[6]あるいは90°K[8][9]の低温でもSi表面の活性なダングリングボンドの存在によりNH₃は解離吸着し、表面には窒化物が形成されることが分かった。また、Si(001)-2×1表面上の低温での吸着構造としては、NH₂とHあるいはNHとHがSiダイマー原子のダングリングボンドに結合するという構造モデルが提案されている[6][10]。さらに、300°Kあるいは220°K以下の温度で窒素原子はSi表面の第1層と第2層の間に潜り込むことが報告されている[7][8]。

以上のように、Si表面の窒化に関する実験的研究が種々行われており、実験結果の検証やNH₃分子の解離吸着機構などを原子レベルのシミュレーションによって、理解したり予測したりすることがますます重要になっている。しかし、Si表面の窒化過程に関する理論的な研究はほとんど見られない。最近、Si表面上でのNH₃の解離吸着過程に関し、クラスターモデルを用いた経験的な分子軌道法による解析が行われている[12]。しかし、結晶表面における第一原理分子動力学法による定量的に信頼度の高い理論計算は行われていない。

そこで本研究では、第一原理分子動力学法により、Si(001)-2×1再構成表面におけるNH₃の吸着過程の原子論的考察を行った。

2. 研究実施項目

(1) Si(001)再構成表面におけるアンモニア分子吸着過程の第一原理分子動力学

シミュレーション

(委託研究(大阪大学))

3. Si(001)再構成表面におけるアンモニア分子吸着過程の第一原理分子動力学

シミュレーション

3.1 計算方法

3.2 電子状態の計算方法

密度汎関数法によれば、固体の電子状態は次式で示されるKohn-Sham方程式によって決定される(ハートリー単位系)[14]。

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \mu_{xc}(\rho(r)) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (1)$$

ここに、 $\rho(r)$ は、位置 r における電子密度、 $V(r)$ は原子核と内殻電子の与えるポテンシャル、 $\mu_{xc}(\rho(r))$ は交換・相関ポテンシャル、 $\psi_i(r)$ は一電子波動関数、 ϵ_i はエネルギー固有値である。

本研究では、原子核と内殻電子の与えるポテンシャル $V(r)$ として、ノルム保存型擬ポテンシャルを用いた[15]。また、基底関数として平面波を用い、交換・相関ポテンシャル項 $\mu_{xc}(\rho(r))$ は参考文献に従った[16]。

分子動力学シミュレーションでは、CarとParrinelloの方法[17]を用いて原子配置の最適化を行い、最急降下法(SD法)によって電子状態を求めた。

原子が受ける力の大きさが小さくなり安定すると、最急降下法にレーリー・リッツの補正を加える収束法で最終的な電子状態を決定した[18][19]。

3.3 計算条件

平面波基底を用いる場合の基本単位となるスーパーセルの大きさは、 x, y 方向(表面に沿う方向)がSi単結晶の格子定数 $a_0=5.428 \text{ \AA}$ の2倍、 z 方向が4倍とし、平面波基底の数は $15 \times 15 \times 33$ (cut-off energy = 16.05Ry)とした。原子配置はスーパーセルの中にSi原子を z 軸方向に5原子層(原子40個)積み、最下層のSi原子のダングリングボンドは水素原子により終端した。スーパーセル内の真空層の厚さは12原子層とした。Si(001)表面に対して分子動力学によって構造最適化を行った結果、 2×1 再構成表面が得られた[19]。このことから再構成表面は計算の基本となる表面として適切であると判断した。

3.4 Si表面へのNH₃分子の物理吸着過程

図II.4.1にSi(001)- 2×1 再構成表面上にNH₃を置いた原子配置例を示す。NH₃(gas)のN-Hボンド長は1.012Å、H-N-H間の角度は106.7°とした[13]。Si(001)- 2×1 再構成表面上において分子動力学を行う場合のNH₃の初期吸着サイトとしては、Si原子の垂直上方を選んだ。このとき、原子配置は高い回転対称性を有し、幾何学的な考察からも安定配置が実現されると予想できる。図II.4.2の(A), (B), (C), (D)は、第3層および第4層のSi原子の垂直上方を

示している。これらのサイトの中でも (C) cave site が最も NH_3 が吸着しやすい位置であると報告されている[12]。そこで、我々は以後 cave site に NH_3 を吸着させた場合について計算を進めた。

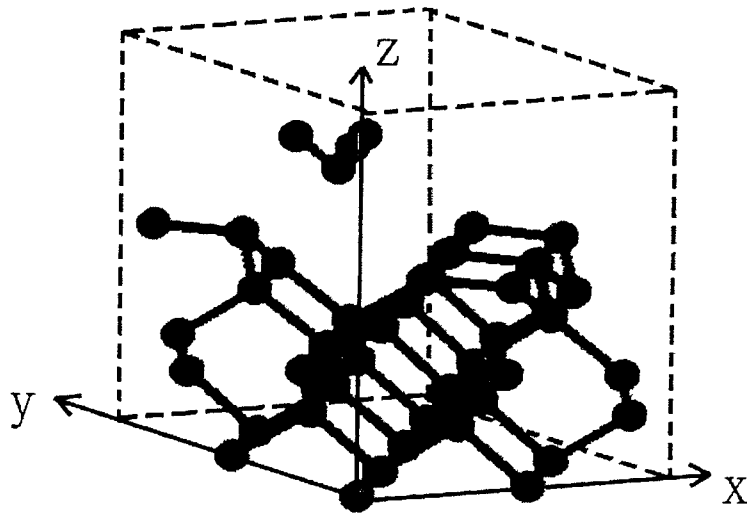


図 II.4.1 計算モデル

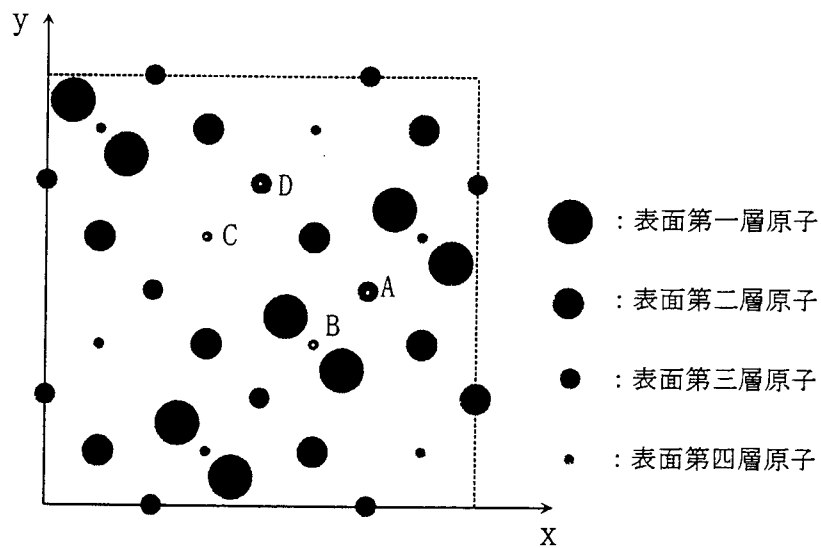
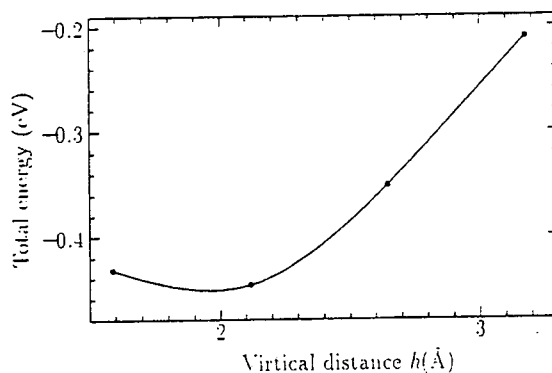


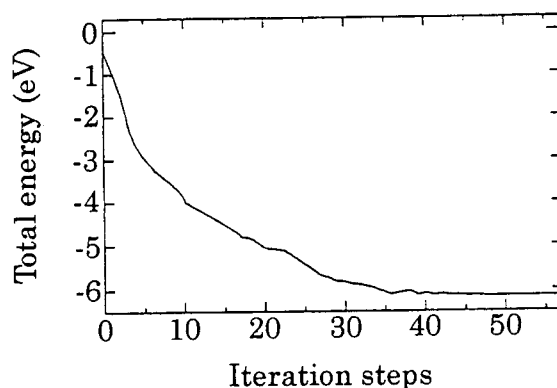
図 II.4.2 Si(001)- 2×1 表面上の NH_3 の初期吸着サイト (A) pedestal, (B) bridge, (C) cave, (D) valley bridge.

まず、Si(001)-2×1再構成表面上でのNH₃吸着過程の断熱ポテンシャル曲線を求めるために、構造緩和を行わずにNH₃と表面との距離を変化させて全エネルギーの計算を行った。計算結果を図Ⅱ.4.3に示す。縦軸は、NH₃をSi表面から十分遠ざけた状態の全エネルギーを基準にした値を示している。図Ⅱ.4.3より、表面から約2.1Åの位置において全エネルギーが最小値をとり、吸着エネルギーは約0.45eVであることが分かった。



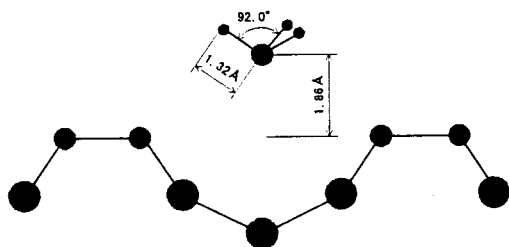
図Ⅱ.4.3 NH₃吸着過程の断熱ポテンシャル曲線

次に、表面から約2.1Åの位置にNH₃を置いて、分子動力学シミュレーションを実行した。底2層のSi原子(16個)および最下層のSi原子のダングリングボンドを終端している水素原子(16個)は固定し、それ以外の原子はすべて緩和した。それら各原子に作用する力(Hellmann-Feynman力)を計算し、その力の方向に各原子を徐々に移動させることにより、系の構造最適化を行った。図Ⅱ.4.4に、分子動力学開始からのステップ数に対する全エネルギーの変化の様子を示す。

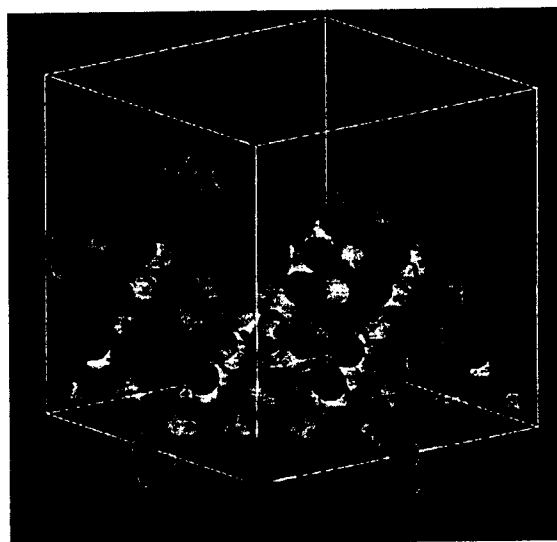


図Ⅱ.4.4 全エネルギーの分子動力学開始からのステップ数依存性

その結果、NH₃が物理吸着したSi(001)-2×1再構成表面の最安定構造が得られた。図Ⅱ.4.5(a)はNH₃の最安定吸着構造を示し、同図(b)は電子密度分布も含めた系全体の3次元グラフィクス表示である。N-Hボンド長はすべて約0.31Å伸びて約1.32Åとなり、H-N-H間の角度は約14.7°狭くなって92.0°となった。NH₃の吸着エネルギーは5.89eVとなり、構造最適化を行う前と比較して約5.44eVも増加した。



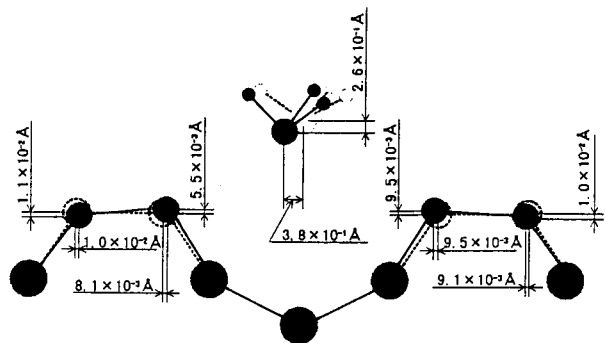
(a) NH₃の最安定吸着構造



(b) NH₃最安定吸着構造の電子密度分布

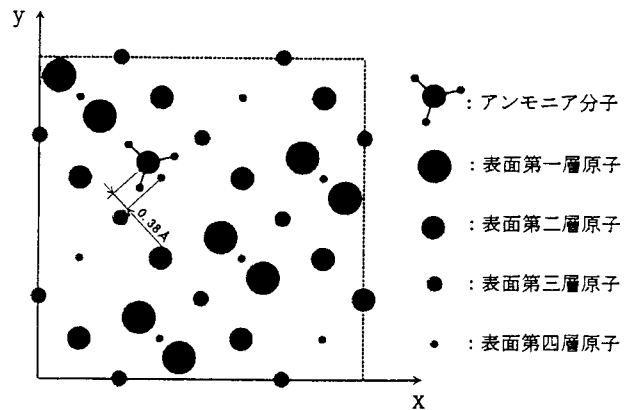
図Ⅱ.4.5 Si(001)-2×1表面のNH₃の最安定吸着構造
青:Si原子, 緑:N原子, 赤:H原子, 白:電子密度

図Ⅱ.4.6は、構造最適化の前後においてNH₃の吸着したSi表面の構造がどのように変化したかを視覚的に示したもので、点線が最適化前、実線が最適化後の構造を示している。また図Ⅱ.4.7は、構造最適化後のSi表面を真上から見たものである。NH₃はSiダイマーと相互作用することによって、一方のSiダイマーの方に約0.38Å近寄った位置で安定した。また、SiダイマーについてもNH₃に近い方のSi原子が上方に移動し、遠い方のSi原子は逆に下方に移動した。このように構造最適化を行うことによって、吸着したNH₃だけではなくSiダイマーの構造も緩和されたため、構造最適化前と比較して吸着エネルギーが大きく変化したものと考えられる。



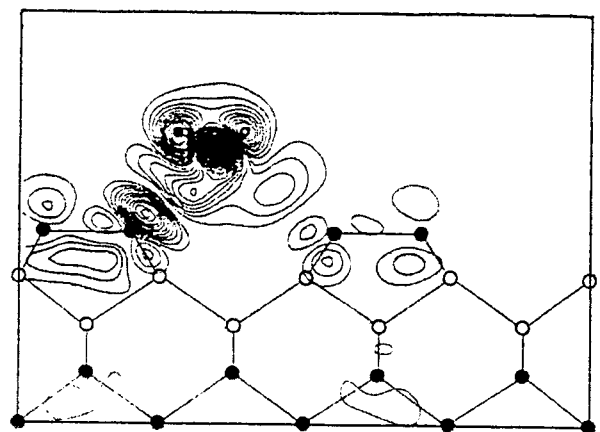
図Ⅱ.4.6 構造最適化の前後のNH₃吸着Si表面構造
 構造最適化前、—— 構造最適化後

図Ⅱ.4.8は、Siダイマーを含む(110)断面におけるNH₃の吸着前後の差電子密度分布である。赤線はNH₃の吸着によって電子密度が増加した部分、青線は減少した部分を示しており、等高線の差は $1.35 \times 10^{-3} / \text{\AA}^3$ である。ダングリングボンドとNH₃の孤立電子対とが相互作用することによって電子状態が変化し、ダイマーの肩部分の電子密度が減少する。また、NH₃のHの近傍の電子密度も減少するので、N-H間距離が伸びてH-N-H間角度が小さくなり、NH₃は安定な吸着状態を形成したものと考えられる。



図Ⅱ.4.7 構造最適化後のNH₃吸着Si表面構造

以上の計算結果から、表面反応過程の理論計算を行う場合、構造最適化を行うことは不可欠であるといえる。また、経験的な分子軌道法では、Si(001)再構成表面においてNH₃はエネルギー障壁なしで解離すると報告されているが[12]、本研究で得られた結果から、NH₃の安定吸着状態から他の原子配置に変化するには必ずエネルギー障壁が存在することが分かる。



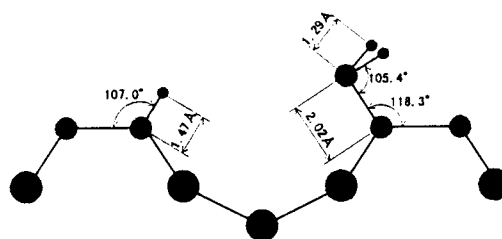
図Ⅱ.4.8 NH₃の吸着前後の差電子密度分布
 赤:正、青:負

3.5 NH₃の解離吸着過程

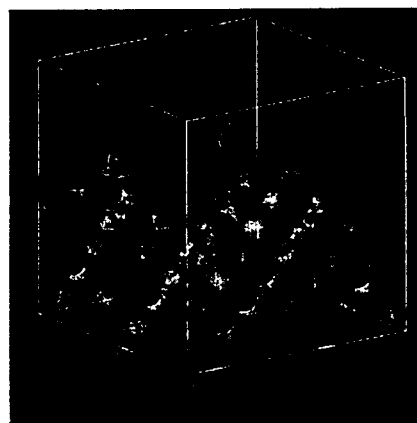
第1節で述べたように、NH₃はSi(001)表面においてNH₂あるいはNHに解離して吸着しているという実験結果がいくつか報告されている。今回は、NH₃がNH₂とHに解離してSiダイマーのダングリングボンドに吸着する過程について検討した。

まず、NH₂とHが表面に吸着した最安定構造を得るために、NH₂とHをそれぞれSiダイマーのダングリングボンド付近に置いて、分子動力学シミュレーションを実行した。NH₃の物理吸着の場合と同様、底2層のSi原子および最下層のSi原子のダングリングボンドを末端している水素原子は固定し、それ以外の原子はすべて緩和した。その結果、NH₂とHが吸着したSi(001)-2×1再構成表面の最安定構造が得られた。図Ⅱ.4.9(a)はSi表面におけるNH₂とHの最安定吸着構造を示し、同図(b)はその電子密度分布も含めた3次元グラフィクス表示である。NH₂の吸着構造は、N-Hボンド長は1.29Å、Si-Nボンド長は2.02Å、Si-N-H間の角度は105.4°、Si-Si-N間の角度は118.3°となった。またHの吸着構造は、Si-Hのボンド長は1.47Å、Si-Si-H間の角度は107.0°となった。吸着エネルギーは7.37eVとなり、NH₃がSi表面に物理吸着した場合よりも約1.48eV大きい値となった。

次に、NH₃がSi表面のcave siteに物理吸着してから図Ⅱ.4.9に示す解離吸着構造に至るまでの過程について検討した。解離吸着過程におけるNH₂とHの動きを追跡するために、図Ⅱ.4.10(a)に示すように、NH₃をNH₂とH(H_d)に分けて、図Ⅱ.4.9に示す位置に向かってそれぞれ直線的に動かし、構造緩和は行わずに系の全エネルギーを計算した。その結果、図

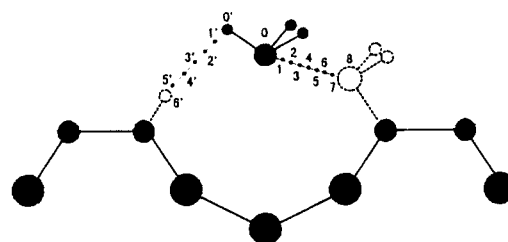


(a) Si表面におけるNH₂とHの最安定吸着構造

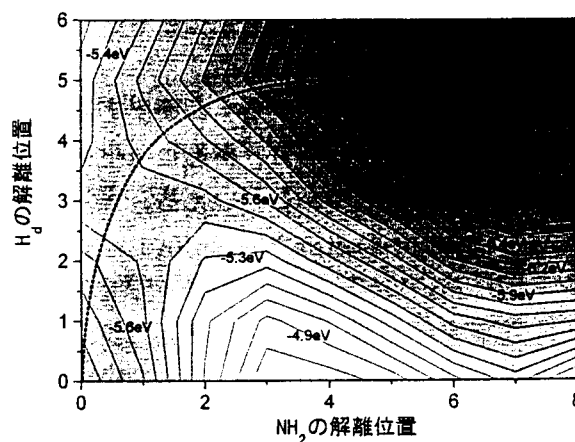


(b) 電子密度分布

図Ⅱ.4.9 NH₂とHが吸着したSi表面の最安定構造
青:Si原子, 緑:N原子, 赤:H原子, 白:電子密度



(a) NH₃からNH₂とHへの解離吸着経路



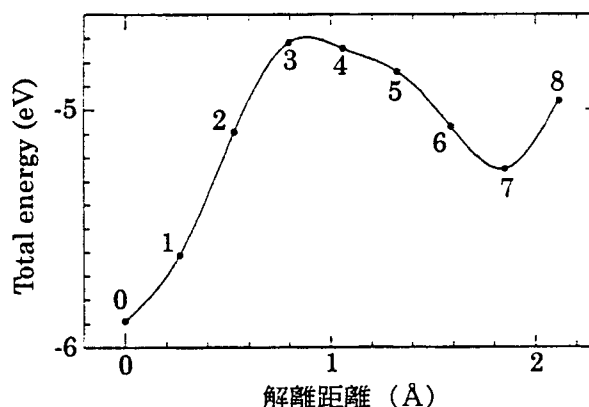
(b) 2次元ポテンシャル曲面

図Ⅱ.4.10 解離吸着構造に至るまでの過程

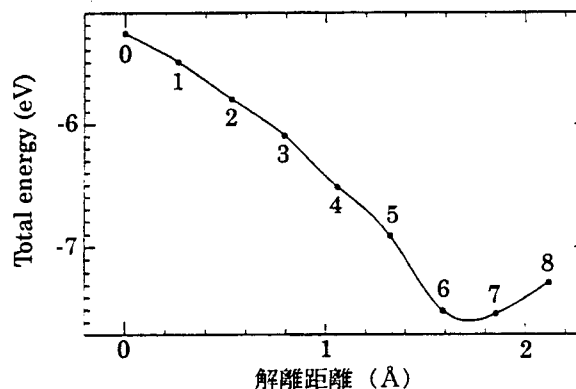
Ⅱ.4.10(b)に示すような2次元ポテンシャル曲面が得られた。縦軸はH_dの位置、横軸はNH₂の位置で、番号は図Ⅱ.4.10(a)の各番号の位置に対応している。NH₃がNH₂とH_dに解離していく過程は、図Ⅱ.4.10(b)中に破線で示した。図Ⅱ.4.11、図Ⅱ.4.12、図Ⅱ.4.13はそれぞれ図Ⅱ.4.10(b)の左縦軸、下横軸、上横軸の経路に沿っての全エネルギーの変化を表す。図Ⅱ.4.12および図Ⅱ.4.13の(8)の位置で全エネルギーの値が増加しているのは、系全体の構造を緩和していないためである。

以上により、NH₃の解離吸着過程としては、図Ⅱ.4.10(b)から分かるように、まず1つのHがSiダイマーのダングリングボンドに向かってNH₃から離れていき、その動きに伴って残ったNH₂がもう一方のダイマーのダングリングボンドに吸着していくものと推測される。また、NH₃がNH₂とHに解離してそれぞれ表面のダングリングボンドに吸着するために必要な活性化エネルギーは、高々約0.4eVであることが分かった。このエネルギー障壁の大きさは、NH₃分子からHを引き抜く場合の解離エネルギー(約4.49eV)[13]に比べると非常に小さいが、これはNH₃がSi表面に安定に吸着した場合にN-H間距離が伸びたことから推測できるように、Si表面のダングリングボンドとNH₃の相互作用によって、NH₃の電子状態が変化して解離しやすくなっていることが原因と考えられる。

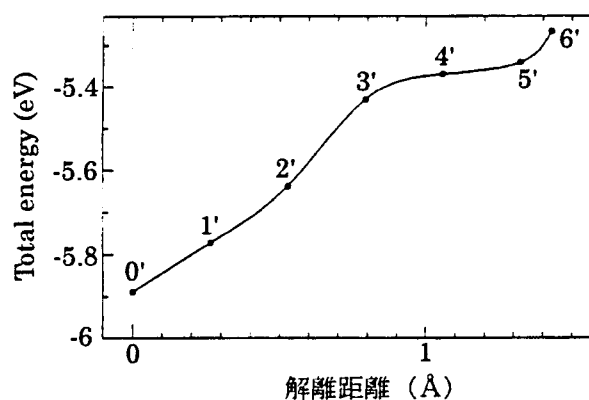
今回のNH₃解離過程の計算では構造緩和を行っていないので、NH₃の解離吸着に必要な活性化エネルギーの正確な値を求めるまでには至らなかった。今後、構造緩和を取り入れることにより、さらに定量的に信頼性のある計算を行っていく予定である。



図Ⅱ.4.11 図Ⅱ.4.10(b)の左縦軸の経路に沿っての全エネルギーの変化



図Ⅱ.4.12 図Ⅱ.4.10(b)の下横軸の経路に沿っての全エネルギーの変化



図Ⅱ.4.13 図Ⅱ.4.10(b)の上横軸の経路に沿っての全エネルギーの変化

4. まとめ

NH₃単体およびNH₃がNH₂とHに解離した後の、Si(001)-2×1再構成表面における最安定吸着構造を第一原理分子動力学シミュレーションにより求めた。さらに、NH₃がNH₂とHに解離する過程について検討した。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) Si(001)-2×1再構成表面におけるNH₃の最安定吸着構造を求めた。その結果、N-Hボンド長は1.32Å、H-N-H間の角度は92.0° となり、NH₃単独の場合の構造よりも、N-Hボンド長は0.31Å伸び、H-N-H間の角度は14.7° 狭くなった。また、NH₃の吸着に伴って、Si表面のダイマー原子の位置も変化した。
- (2) Si表面へのNH₃の吸着エネルギーは、系全体の構造緩和を行うことによって、約5.44eV増加した。したがって、表面反応過程の理論計算を行う場合、構造最適化を行うことは不可欠である。
- (3) Si(001)-2×1再構成表面におけるNH₂とHの最安定吸着構造を求めた。その結果、NH₂の吸着構造は、N-Hボンド長は1.29Å、Si-Nボンド長は2.02Å、Si-N-H間の角度は105.4°、Si-Si-N間の角度は118.3° となった。またHの吸着構造は、Si-Hのボンド長は1.47Å、Si-Si-H間の角度は107.0degreeとなった。吸着エネルギーは7.37eVとなり、NH₃がSi表面に物理吸着した場合よりも約1.48eV大きい値となった。
- (4) NH₃がNH₂とHに解離して表面のダングリングボンドに吸着する過程について検討した。その結果、解離に必要な活性化エネルギーは高々約0.4eVであった。

今回行った計算は、Z. Ru-Hong等[12]の計算結果を参考にして、Si(001)-2×1再構成表面上の cave site にNH₃が吸着した場合について行った。しかし、Ru-Hong等の計算結果と本計算で我々が得た結論とは異なる点が少なくない。これは、Ru-Hong等の計算では扱われた原子数が少ない(2原子層のSi)こと、電子状態の計算に経験的な原子間ポテンシャルを使用していること、Si表面の構造緩和を行っていないこと、等の理由で、Si結晶表面とNH₃との反応過程を正確に議論するには不十分であるためと考えられる。

Si(001)-2×1再構成表面におけるNH₃の解離吸着過程をより詳細に検討するには、構造緩和を取り入れたさらに定量的に信頼性の高いNH₃の解離吸着過程の計算、他の吸着サイト(pedestal, bridge, valley bridge)についても同様の計算が必要であると考えられる。

参考文献

- [1]藤田静雄、佐々木昭夫 :シリコン窒化膜の最近の研究,応用物理 54 (1985) 1250.
- [2]T.Ito, I.Kato, T.Nozaki, T.Nakamura and H.Ishikawa :Plasma-enhanced thermal nitridation of silicon,Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 370.
- [3]志村史夫 :半導体シリコン結晶工学,丸善 (1993) 200.
- [4]E.C.Paloura, J.Lagowski and H.C.Gatos :Growth and electronic properties of thin Si₃N₄ films grown on Si in a nitrogen glow discharge,J. Appl. Phys. 69 (1991) 3995.
- [5]吉田 淳、田中慎一郎、西島光昭 :シリコン表面における化学反応素過程,応用物理 60 (1991) 1196.
- [6]M.Fujisawa, Y.Taguchi, Y.Kuwahara, M.Onchi and M.Nishijima :Electron-energy-loss spectra of the Si(100)-2×1 surface exposed to NH₃, Phys. Rev. B39 (1989) 12918.
- [7]K.Edamoto, S.Tanaka, M.Onchi and M.Nishijima :Electron energy-loss spectra of

- Si(111) reacted with nitrogen atoms, Surface Science 167 (1986) 285.
- [8] F.Bozso and Ph.Avouris :Reaction of Si(100) with NH₃ : Rate-limiting steps and reactivity enhancement via electronic excitation, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 1185.
- [9] F.Bozso and Ph.Avouris :Summary Abstract : The low-temperature reactivity of Si(100) with NH₃ and NO : Rate determining steps and rate enhancement via electronic excitations, J. Vac. Sci. Technol. A5 (1987) 818.
- [10] F.Bozso and Ph.Avouris :Photoemission studies of the reactions of ammonia and N atoms with Si(100)-2×1 and Si(111)-7×7 surfaces, Phys. Rev. B38 (1988) 3937.
- [11] 山本貞明、新田敦彦 :吸着分子の光反応による固体表面デザイン,超精密 3 (1993) 66.
- [12] Z.Ru-Hong, C.Pei-Lin and F.Song-Bao :Adsorption of ammonia on Si(100), (111) surfaces : a theoretical approach, Surface Science 249 (1991) 129.
- [13] 日本化学会 :化学便覧 基礎編,丸善 (1993).
- [14] W.Kohn and L.J.Sham :Self-consistent Equation Including Exchange and Correlation Effects,Phys.Rev. 140 [4A] (1965) 1133.
- [15] G.B.Bachelet, D.R.Hamann and M.Schluter :Pseudopotentials that Work:From H to Pu, Phys. Rev. B26 [6] (1979) 4199.
- [16] J.P.Perdew and A. Zunger :Self-interaction Correction to Density-functional Approximations for Many-electron Systems, Phys. Rev. B23 [10] (1981) 5048.
- [17] R.Car and M.Parrinello :Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory, Phys. Rev. Lett. 55 22 (1985) 2471.
- [18] 広瀬喜久治、後藤英和、土屋八郎、森 勇藏、遠藤勝義、山内和人:材料表面現象の第一原理分子動力学シミュレーション,精密工学会誌 60 [3] (1994) 402.
- [19] 広瀬喜久治、後藤英和、土屋八郎、森 勇藏、遠藤勝義、山内和人:水分子と相互作用するシリコン単結晶(001)水素終端化表面の第一原理分子動力学シミュレーション,精密工学会誌 60 [8] (1994) 1139.