

欠陥を有する SiN 膜中への水分子・ハロゲン化水素分子の透過

Penetration of water and hydrogen halide molecules into SiN films with defects

三菱電機(株) 高周波光デバイス製作所 ○奥 友希 志賀俊彦 戸塚正裕 竹見政義

Mitsubishi Electric Corp., T. Oku, T. Shiga, M. Totsuka, M. Takemi

E-mail: Oku.Tomoki@ap.MitsubishiElectric.co.jp

はじめに：耐熱温度の低いデバイスの保護膜は低温形成 ($\leq 300^\circ\text{C}$) するため保護膜中に欠損・欠陥を多く含んでいる。前回までにハロゲン化水素(HX: X=F, Cl, Br)分子が水分子より Si_3N_4 膜中へ透過しやすいこと(図 1), シリコン・窒素欠損(N-H・Si-H ボンド)を含む SiN_x 膜中では空孔拡散が大きいことを示した。本報告では Si_3N_4 膜中に Si-Si 欠陥, SiN 欠陥を導入し水分子, ハロゲン化水素分子の透過障壁 ΔE を計算し保護膜の耐性を分析する。

計算： SiN_x 膜中の Si-Si 欠陥モデルは 10 原子層からなる Si_3N_4 クラスター分子の透過経路の中央部分の窒素原子 1 個を欠落させ Si-Si ボンドを形成し Si ダングリングボンド一本を水素終端して作成した(図 2)。また, SiN 欠陥モデルは窒素原子 1 個をシリコン原子で置換し Si ダングリングボンド一本を水素終端して作成した(図 3)。夫々の欠陥を含む SiN_x 膜に H_2O ・HX 分子を透過させ ΔE を MO-G(MOPAC2002 ベースの半経験的分子軌道法)で計算した。

結果： Si_3N_4 膜への ΔE は $\text{H}_2\text{O} > \text{HBr} > \text{HF} > \text{HCl}$ の順だが(図 1), SiN_x 膜の場合は透過分子のイ化の影響で順が変わる。Si-Si 欠陥有の際の ΔE を分子の透過経路に沿って計算した(図 2)。 ΔE が Si-Si 欠陥の位置(↑)で $\sim 1\text{eV}$ 減少するのは窒素原子が無いことで透過経路が広がることと一致する。HBr 分子は表面で, HCl 分子は Si-Si 欠陥の位置でイ化し H^+ イ化が膜中の窒素原子と N-H 結合を形成し ΔE が急減する。一方, SiN 欠陥有の際の ΔE は SiN 欠陥の位置(↑)で $\sim 1\text{eV}$ 増加する(図 3)。これは窒素原子より半径大のシリコン原子が透過経路を狭めるとすれば説明できる。HBr 分子は SiN 欠陥の位置で, HCl 分子は裏面でイ化し N-H 結合を形成し ΔE が急減する。 SiN_x 膜中の N-H・Si-H ボンド濃度は約 10^{22}cm^{-3} で[1], その 1% が Si-Si・ SiN 欠陥と想定すると, Si ダングリングボンド濃度の約 10^{17}cm^{-3} [1] より高い。従って, SiN_x 膜の耐性向上には N-H・Si-H ボンドに加えて

Si-Si・ SiN 欠陥の制御が重要と考えられる。 [1] T. Oku, et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 209, (1991) 487.

