

欠損を含むシリコン酸化膜中のアンモニア分子の透過

Penetration of ammonia molecules in silicon oxide layer with deficits

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 渡辺 斉

Mitsubishi Electric Corp., ○T. Oku, T. Shiga, M. Totsuka, H. Watanabe

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

はじめに：SiNx膜の高温・高湿下での表面・界面反応はFig. 1に示す様にSiOxNy, SiOx膜の形成であり, SiNx/SiOxNy 界面の深部への移動である。これまでに, H₂O分子の透過障壁がSiNx > SiOxNy > SiOxなので酸化が進行することを示した[1]。一方, この酸化反応では形成されたNH₃分子が排出されることが重要である。本報告では分子軌道計算を用いて加水分解で低級酸化膜化したSiOx膜中でのNH₃分子の拡散を重点的に分析する。

計算：空間群O_h⁷(Fd3m), C_{2v}¹²(Cmc2₁), C_{6h}²(P6₃/m)のSiO₂, Si₂N₂O, Si₃N₄結晶から約 1000 個の原子からなるクラスターを構成し水素終端した。低級酸化層にはシリコン欠損を導入した。これらのクラスター中をNH₃分子が透過する際の透過障壁ΔEをMO-G (MOPAC2002 ベースの半経験的分子軌道法)を用いて計算した。

結果：Fig. 2 にNH₃分子が膜表面から裏面に透過する際の透過障壁ΔEを示す。この結果からNH₃分子のΔEもSi₃N₄ > SiNx > Si₂N₂O > SiO₂でH₂O分子のΔEと同じ順であることが分かった。次にFig. 3 にSiOx膜中のシリコン欠損近辺をNH₃分子及びH₂O分子が透過する際の平均ΔEをシリコン欠損の種類ごとに示す。この結果から以下のことが分かった。シリコン欠損で生じた4個の酸素原子(-O)の水素終端 (-OH) 数が減るとΔEが減少する。また, ΔEはNH₃分子の方がH₂O分子より大きい。一方, 4個の酸素原子の水素終端(-OH)中1個をOH終端(-OOH)にすると若干ΔEが下がる。これらは以下のことを示唆している。①シリコン酸化膜の酸化はΔEを下げるので不動態化せずに酸化促進する, ②NH₃分子の排出が酸化速度を律速する, ③水素終端数減少による欠損サイズの増加がΔEを減少させる, ④OH終端は水素終端より欠陥サイズを縮小させない。 [1] T. Oku, et al., CS MANTECH

Conference, May 19th - 22nd, 2014, Denver, Colorado, USA, P179.

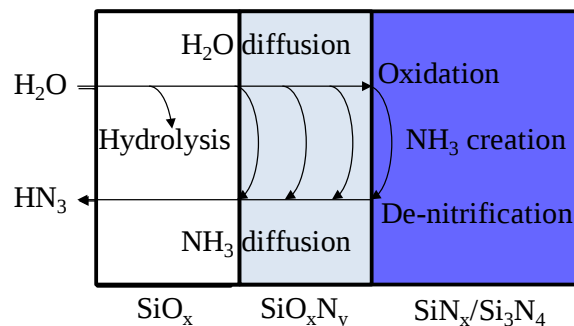


Fig. 1 Oxidation of insulator films

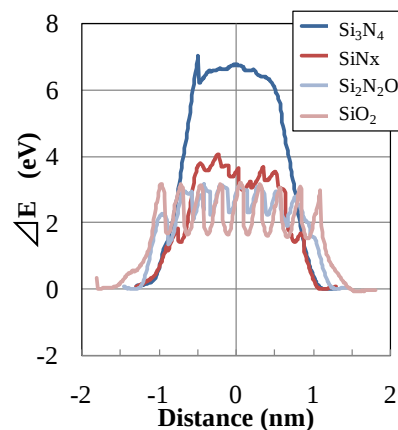


Fig. 2 Penetration energy of an ammonia molecule for insulators

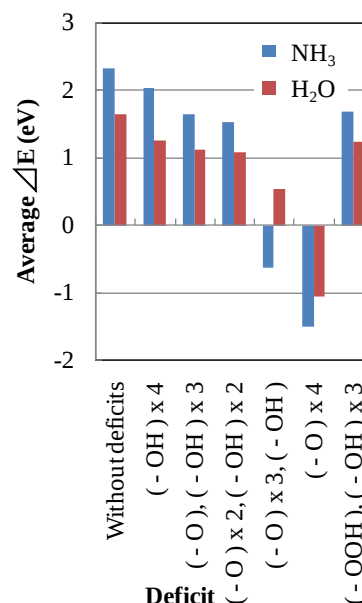


Fig. 3 Average penetration energy around silicon deficits in SiO_x films