

高湿環境下でのシリコン窒化膜の表面酸化過程

Surface oxidation process of silicon nitride films under humid environment

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 高木晋一

Mitsubishi Electric Corp., ○T. Oku, T. Shiga, M. Totsuka, S. Takagi

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

はじめに: 欠陥濃度が高い SiN_x 膜の耐湿性の劣化原因は膜の酸化である[1]. 前報[2]では SiN_x 膜表面への一組の $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{OH}^-$ イオンの1次攻撃による酸化反応の障壁を分子軌道計算で解析した. 本報告では1次攻撃に続く2次攻撃による反応障壁を解析した.

計算: Fig. 1に示す様に OH 終端した Si_3N_4 結晶にシリコン或いは窒素欠陥を導入しダングリングボンドを水素終端し, 1 次攻撃で $=\text{NH}_2$ となった表面窒素を H_3O^+ の水素原子で, 1 次攻撃しなかった深部 2 層目のシリコン原子を OH^- の酸素原子で攻撃した. 計算した膜と攻撃は 8 種類で, 導入欠陥と攻撃サイトの窒素・シリコンの構造を

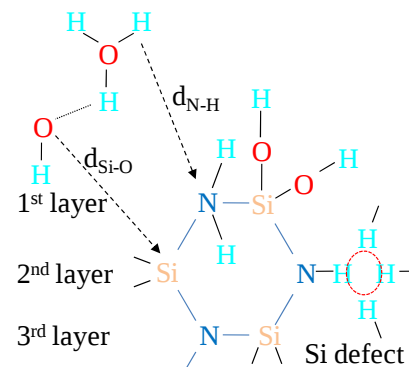


Fig. 1 Second attack of H_3O^+ and OH^- ion on the silicon nitride surface (Film No. 4).

Table. 1に示す. まず, N-H 距離($d_{\text{N-H}}$)及び Si-O 距離($d_{\text{Si-O}}$)の関数として生成エネルギー ΔE を MO-G (半経験的分子軌道法)で計算しポテンシャルエネルギー曲面を作成した. 次に, SiN_x 膜表面から遠い位置(Middle Point)から Saddle Point 経由で攻撃(Final State)までのエネルギー曲面上の最小エネルギールートを反応ルートとした.

結果: Fig. 2 は 1 次及び 2 次の $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{OH}^-$ イオン攻撃による ΔE の変化を示す. 1 次攻撃では Film No. 6, 7 のみ発熱反応であるが, 2 次攻撃では Film No.3, 6 以外が発熱反応になり, Film No.2, 5 以外が1次攻撃より反応障壁が小さく酸化反応は進行しやすい. 逆に, Film No. 3 は攻撃サイトの窒素が 3 本の Si-N ボンドで固定されているため吸熱反応となり, Film No. 2 は無欠陥であるため反応障壁が大きいと考えられる. また, Film No.7 は $\text{SiH}(\text{OH})(=\text{OH})_2$ 形成に至り, Film No.8 は NH_3 脱離に至ることも分かった.

[1] T. Oku, et al., CS MANTECH Conference, May 19th -

22nd, 2014, Denver, Colorado, USA, P179. [2] 奥 他, 第 63 回応用物理学会春季講演会, 19p-P3-6 (2016).

Table. 1 Calculated model of the SiN_x films with/without defects.

Film No	Defect site		1st attack				2nd attack			
			H_3O^+ attack		OH^- attack		H_3O^+ attack		OH^- attack	
	Defects	Layer	N atom	Layer	Si atom	Layer	N atom	Layer	Si atom	Layer
1	-	-	$=\text{NH}_2$	TM*	$\equiv\text{SiNH}_2$	-	-	-	-	-
2	-	-	$=\text{NH}$	1st	-	-	$=\text{NH}_2$	1st	-	-
3	-	-	$\equiv\text{N}$	2nd	-	-	$\equiv\text{NH}$	2nd	-	-
4	Si	2nd	$=\text{NH}$	1st	$\equiv\text{SiOH}$	1st	$=\text{NH}_2$	1st	$\equiv\text{Si-}$	2nd
5		3rd								
6		3rd								
7	N	2nd	$=\text{NH}$	1st	$\equiv\text{SiH}(\text{OH})$	1st	$=\text{NH}_2$	1st	$\equiv\text{Si-}$	2nd
8		3rd								

* TM : Termination

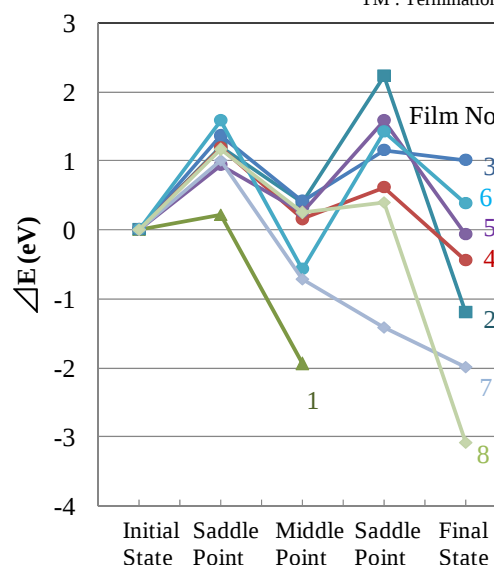


Fig. 2 Reaction barrier of surface oxidation for the SiN_x films with/without the defects.