

高温・高湿環境下でのシリコン窒化膜表面酸化

Surface oxidation of silicon nitride films under high temperature and 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 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：欠陥濃度が高い SiN_x 膜の高温・高湿下での耐湿性の劣化原因は膜の酸化である[1]。前報では H_3O^+ 、 OH^- の攻撃で NH_2 表面末端がOHに置換(求核置換反応)することを示した。本報告では更に深部1, 2層の酸化反応を分子軌道計算で解析した。

計算：空間群 C_{6h}^2 ($P6_3/m$)の Si_3N_4 結晶の表面をOH終端した270個の原子からなるクラスターを作成し、Fig.1に示す様に表面窒素原子を H_3O^+ の水素原子で、シリコン原子を OH^- の酸素原子で攻撃させた際の生成エネルギー ΔE をMO-G(半経験的分子軌道法)を用いて計算した。計算した膜は前回(Film No.1)に加えて合計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Table.1に示す。反応は2次なのでN-H距離($d_{\text{N-H}}$)及びSi-O距離($d_{\text{Si-O}}$)の関数として ΔE を求め、 SiN_x 膜表面から遠い位置(Initial state)からSaddle point経由で攻撃(Final state)までをポテンシャルエネルギー曲面上でエネルギー最短路に沿って求めた。

結果：Fig.2に示す様に深部1, 2層の酸化反応の ΔE はFilm No. 1と比べてSaddle point, Final stateともに大きい。特に、Film No. 3, 2, 5, 8, 4は吸熱反応であるため、酸化反応が進むには他の発熱反応と共役する必要がある。また何れの反応もFinal StateでFilm No.1の様なSi-N bond切断に至る ΔE の大幅な低下は認められない。更に、欠陥の存在・種類と反応障壁低下に直接的な関連性を見出せない。従って、深部での酸化反応は求核置換反応の単純な連鎖だけでは説明できないと考えられる。

[1] T. Oku, et al., CS MANTECH Conference, May 19th - 22nd, 2014, Denver, Colorado, USA, P179.

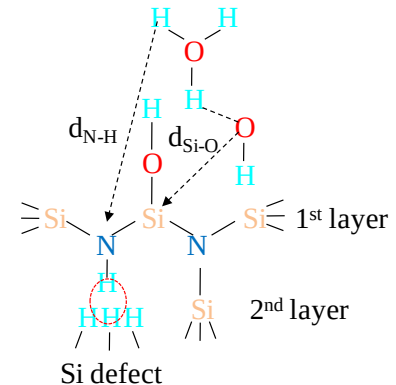


Fig. 1 Attack of H_3O^+ and OH^- ion on the silicon nitride surface (Film No. 4).

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

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

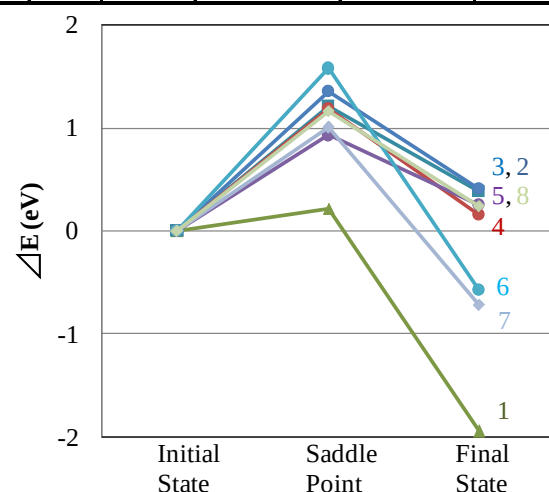


Fig. 2 Reaction barrier of surface oxidation for the SiN_x films with/without the defects.