高湿環境下での SiO_x 膜の表面酸化過程

Surface oxidation process of SiO_x films under humid environment

三菱電機(株) 高周波光ﾃﾞﾊﾞｲｽ製作所 ○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：ｼﾘｺﾝ窒化膜の耐湿性劣化はH_2O分子による膜の酸化が原因である．これまでにｼﾘｺﾝ空孔(V_{Si})或いは窒素空孔(V_N)を含むSiN_x膜の酸化をH_2O分子拡散と表面酸化反応の観点で明らかにした[1,2]．しかしながら，SiN_x膜がSiO_x膜に酸化した後に更に過剰酸化する過程の検討は不十分である，本報告ではSiO_x膜の過剰酸化に至る表面酸化反応を半経験的分子軌道法で解析した．

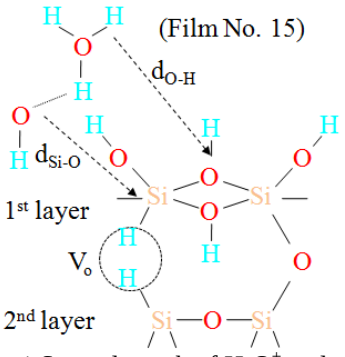

Fig. 1 Second attack of H_3O^+ and OH^- ion on the silicon oxide surface.

計算：SiO_x 膜を計算するために OH 終端した SiO_2 構造に欠陥を導入したｸﾗｽﾀｰを用いた．H_3O^+の水素原子で表面 1 層の-OH 構造の酸素原子を OH^-の酸素原子で表面 1 層のｼﾘｺﾝ原子を 1 次攻撃し，1 次攻撃で≡Si=$(OH)_2$=Si≡となった表面酸素を H_3O^+の水素原子で，1 次攻撃しなかった 1 層目のｼﾘｺﾝ原子を OH^-の酸素原子で 2 次攻撃した(Fig. 1)．Table. 1 には SiO_2 膜(Film No. 13)及び欠陥(V_{Si}, V_o)を含む SiO_x 膜(Film No. 14, 15)と Si_3N_4 膜(Film No. 2)及び欠陥(V_{Si}, V_N)を含む SiN_x 膜(Film No. 4,7)の 1 次攻撃･2 次攻撃のサイトを示す．SiO_x 膜表面から離れた Initial Point の H_3O^+･OH^- が Saddle Point 経由で 1 次攻撃 (Middle State) し，次の H_3O^+･OH^-が Saddle Point 経由で 2 次攻撃(Final State)する経路に沿って反応障壁，生成ｴﾈﾙｷﾞｰ⊿E を計算した．

Table. 1 Attack sites on insulator films

Film	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
Si_3N_4	2	-	-	=NH	1st	≡SiOH	1st	$-NH_2$	1st	≡Si-	2nd
SiN_x	4	V_{Si}	2nd								
	7	V_N	2nd			=SiH(OH)					
SiO_2	13	-	-	=O		≡SiOH		-OH		-Si(OH)=	1st
SiO_x	14	V_{Si}	2nd							-Si(OH)$_2$=	
	15	V_O	2nd							=SiH(OH)=	

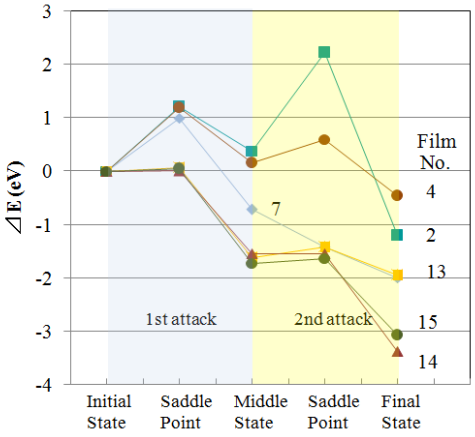

Fig. 2 Reaction barrier of surface oxidation for the SiO_x and the SiN_x films.

結果：SiO_2 膜及び SiO_x 膜への 1 次攻撃では Film No. 13-15 の違いは殆どなく反応障壁はほぼゼロで発熱反応である(Fig. 2)．2 次攻撃でも反応障壁は小さく全てが発熱反応で Film No. 13 の発熱量が最も小さい．これは欠陥(V_{Si}, V_o)を含む SiO_x 膜表面では≡Si=$(OH)_2$=Si≡が，それぞれ，≡Si=$(OH)_3$=Si≡，≡Si=$(OH)_2$=SiH=と変化するのに対して SiO_2 膜表面では≡Si=$(OH)_2$=Si≡のまま変化しないためと考えられる．次に，この反応を Si_3N_4 膜，SiN_x 膜(Film No.2, 4,7)への攻撃と比べると，反応障壁は極めて小さく，発熱量が大きい．つまり，シリコン窒化膜の酸化よりシリコン酸化膜の過剰酸化の方が起こりやすいと言える．[1] T. Oku, et al., CS MANTECH Conference, May 19th - 22nd, 2014, Denver, Colorado, USA, P179. [2]奥 他，第 77 回応用物理学会秋季講演会, 16a-P4-4 (2016).

© 2017年 応用物理学会