

# SiN<sub>x</sub>膜の表面酸化層への水分子透過

## Penetration of water molecule into surface-oxidized layer of SiN<sub>x</sub> films

三菱電機(株) 高周波光デバイス製作所 ○奥 友希 戸塚正裕 高木晋一

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

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

はじめに: これまで保護膜の耐湿性劣化の機構解明を目的に, SiN<sub>x</sub>膜とSiO<sub>x</sub>膜のH<sub>2</sub>O分子拡散と表面酸化反応を分子軌道法で解析した[1]. その結果, SiN<sub>x</sub>膜の表面酸化層をSiO<sub>x</sub>膜と考えれば, SiN<sub>x</sub>膜より表面酸化層の耐湿性が小さく不動態化しないことが耐湿性劣化の原因であることが分かった. しかしながら, SiN<sub>x</sub>膜とSiO<sub>x</sub>膜は構造が異なるのでSiN<sub>x</sub>膜表面の酸化層をSiO<sub>x</sub>膜と考えるのは単純化しすぎである. 本報告ではFig.1に示す様に, SiN<sub>x</sub>膜中の窒素の酸素置換やシリコンの脱離で形成した酸化層へのH<sub>2</sub>O分子透過を解析した.

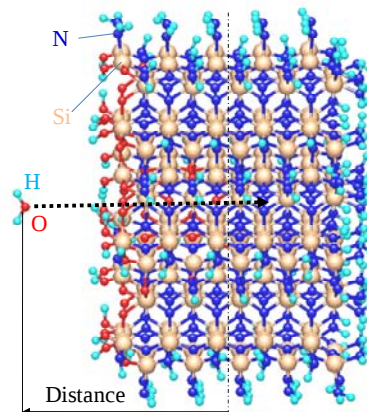


Fig. 1 Model clusters for oxidized surface of SiN<sub>x</sub> films

計算: 計算に用いた酸化層クラスターは以下の様に作成した. ①:

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>構造のシリコンを-NH<sub>2</sub>終端, ②:-NH<sub>2</sub>を-OH置換,

③:=NHを=O置換, ④:これに続いて2層・4層目の

2個の≡Nを2個の=Oで置換, ⑤:更に3層・5層目の

2個の≡Nを3個の=Oで置換, ⑥:③に続いて1

層目のシリコン脱離後に窒素ラジカル(=N•)を

=O置換, ⑦:更に4層目のシリコン脱離後に=N•を=O

置換. 代表例①, ⑤, ⑦を Fig.2 に示す. それぞれのクラスターの表面酸化層を

H<sub>2</sub>O分子が透過する際の最大障壁と位置をクラスター中心からの距離で計算した(Fig.3).

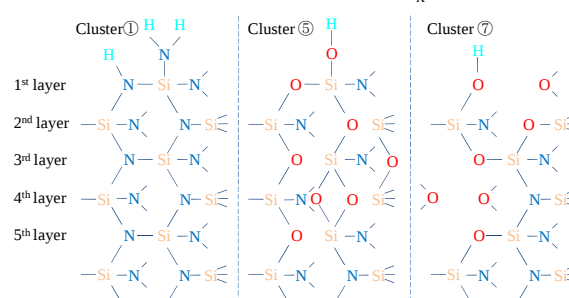


Fig. 2 Oxidation steps

結果: Fig.3 の①が SiN<sub>x</sub>膜への H<sub>2</sub>O分子の透過障壁が

最大となる位置で, この点を基準に以下のことが分かった.

表面を-OH終端した②, ③では障壁が小さくなるが, 位置

は表面より外側になる. シリコンの脱離無しに窒素の酸素置

換で酸化させた場合は, 酸化層が2層・4層目の④なら障

壁は大きく, 位置は表面より外側になる. 酸化層が3層・5

層目に至る⑤なら障壁は小さく, 位置は表面より内側にな

る. シリコンの脱離後に窒素の酸素置換で酸化させた場合

は, 酸化層が1層目の⑥なら障壁は小さく, 位置は表面よ

り内側になる. 酸化層が4層目の⑦なら障壁は小さく, 位置は

表面より外側になる. この様に, シリコン脱離を伴う表面酸化の場合の方が, SiN<sub>x</sub>膜より表面酸化層の耐湿

性が小さいことを容易に説明できる. [1]奥, 戸塚, 平成29年度電気学会電子・情報・システム部門大会, TC15-4 (2017).

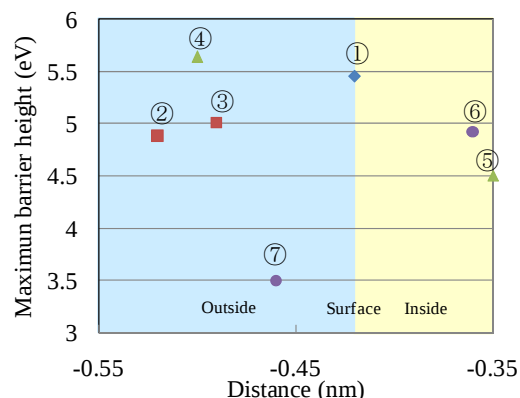


Fig. 3 Maximum barrier height and position for penetration of water molecule into oxidation layer