

SiO₂, Si₃N₄ 膜への H₂O 分子の透過障壁の生成要因

Cause of generating the penetration of H₂O molecule into SiO₂ and Si₃N₄ films

三菱電機(株) ○奥 友希 戸塚正裕 佐々木肇

Mitsubishi Electric Corp., ○T. Oku, M. Totsuka, H. Sasaki

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

はじめに: これまでに保護膜の耐湿性劣化機構を解明するために, SiN_x膜やSiO_x膜へのH₂O分子透過を解析してきた. 前報告[1]では, ①トリディマイト, ②クリストバライト, ③石英の3種類のSiO₂結晶へのH₂O分子の透過障壁が結晶構造・面方位で異なることを分子軌道計算で示した. 本報告では高密度 SiO₂ 結晶である④コーサイトについて計算し, ⑤Si₃N₄結晶との比較から透過障壁の生成要因を議論する.

計算: Fig.1 に示す様にコーサイト(C2/c)のクラスターモデルを1422個の原子で作成し, まず, H₂O分子を表面から離れた位置に配置した. 次に, H₂O分子の位置を動かしてクラスターに入射→透過→出射させ, その間の生成熱を半経験的分子軌道計算法で自己無撞着に計算し透過障壁(ΔE)を求めた. また, 格子間の空隙サイズを見積もるために, 透過中のH₂O分子に近接する12個の原子(シリコンまたは酸素(窒素)原子)までの平均距離d_{av}を計算した.

結果: 透過中のH₂O分子の位置とΔEとの関係をFig. 2に, 平均距離d_{av}との関係をFig.3に示す. ④コーサイトのΔEは, ①, ②, ③に比べて大きくなるが⑤Si₃N₄結晶には及ばない(Fig. 2). 次に, d_{av}は①, ②, ③, ④の順で小さくなり, H₂O分子の位置に対するd_{av}の極大・極小がΔEの極小・極大に対応する(Fig. 2, 3). 最後に, ④と⑤のd_{av}は同等である(Fig. 3)にもかかわらず, ④のΔEは⑤には及ばない. これらの結果から, (1) コーサイトはSi₃N₄結晶には及ばないがSiO₂結晶の中で最大の耐湿性を有すること, (2) 多様な結晶構造を有するSiO₂結晶の耐湿性は空隙サイズで説明できること, (3) SiO₂結晶とSi₃N₄結晶の耐湿性の違いは空隙サイズだけでは説明できない

ことが分かった. [1]T. Oku et al., 応用物理学会秋季学術講演会, (2018) 20a-PA5-1.

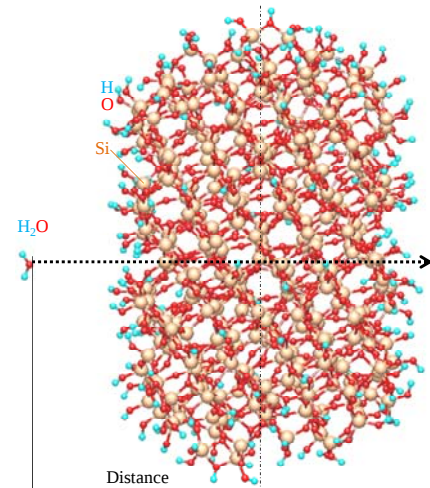


Fig. 1 Penetration of H₂O molecule into SiO_x cluster with coesite structure.

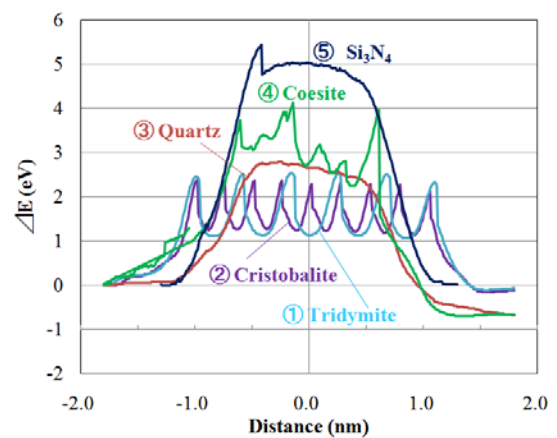


Fig. 2 Penetration barrier for SiO₂ and Si₃N₄ films.

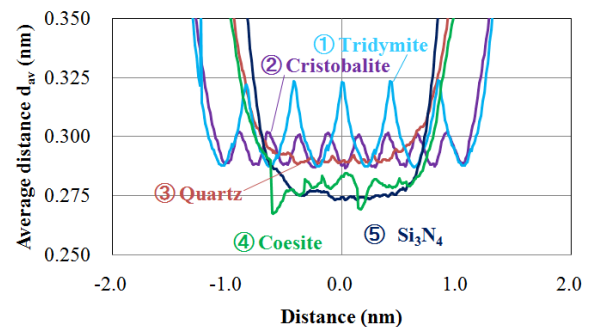


Fig. 3 Average distance d_{av} for SiO₂ and Si₃N₄ films.