

SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜へのアルカリ土類金属・銅族イオンの透過障壁Penetration barrier of alkaline earth metal and copper group ions into SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films

三菱電機(株) ○奥友希, 戸塚正裕, 佐々木肇

Mitsubishi Electric Corporation, Tomoki Oku, Masahiro Totsuka and Hajime Sasaki

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

はじめに:我々は保護膜の耐湿性劣化機構の分子軌道計算による解析に取り組んでいる. 前報で, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜への Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>イオンの透過障壁 $\Delta E$  から耐湿性への影響を分析した[1]. しかしながら, 計算方式 PM5 法では検討可能なイオンが少なかったため, 本報では PM6 法[2]を適用しアルカリ土類金属・銅族イオンを含む H<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>イオンに検討範囲を広げた.

計算: SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜のモデルクラスターに対してイオンの

Depth を動かしながら $\Delta E$  を計算すると Fig. 1 に示す様な障壁が求まる. ここで,  $\Delta E_a$  はイオンの侵入障壁,  $\Delta H$  は膜中の格子間サイトでのイオンの安定度を表す.  $\Delta E$  の大小は H<sub>2</sub>O に対する値を比較する.

結果: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜でのイオンの $\Delta E_a$ と $\Delta H$  の関係を Fig. 2 に示す. ①F<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>は $\Delta E_a \approx \Delta H$ で小さい, ②Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>は $\Delta E_a \geq 0 > \Delta H$ で極めて小さい. 次に, SiO<sub>2</sub> 膜でのイオンの $\Delta E_a$ と $\Delta H$  の関係を Fig. 3 に示す. ①H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>は $\Delta E_a > 0 > \Delta H$ で小さい, ②K<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>は $\Delta E_a > 0 \geq \Delta H$ だが $\Delta E_a$ は大きい, ③Sr<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>は $\Delta E_a$ が大きい(図外). このことから, 湿潤環境下で Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>が Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜へ, H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>が SiO<sub>2</sub> 膜へ侵入し易いことが分かった. また, いずれの膜においても侵入した陽イオンは $\Delta H$  が小さいため, 格子間拡散が進み, 耐湿性に影響すると考えられる. [1] 奥, 戸塚, 佐々木, 第 67 回春応物 14a-PA4-2,

[2] MO-G Version 1.0.6, Fujitsu limited, Tokyo, Japan (2011).

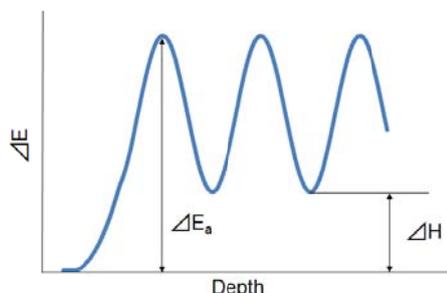


Fig. 1  $\Delta E$  during the ion penetration and the definition of  $\Delta E_a$  and  $\Delta H$ .

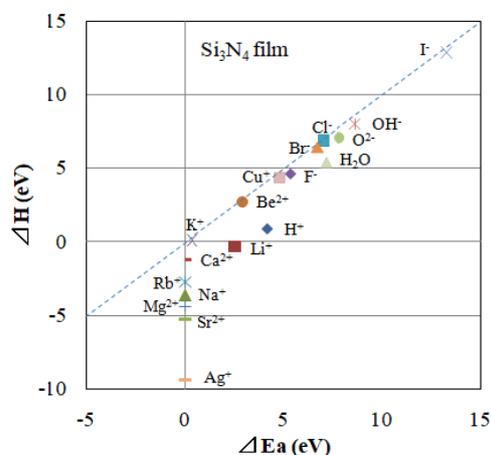


Fig. 2 Relationship between  $\Delta E_a$  and  $\Delta H$  during the penetration of ions into Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films.

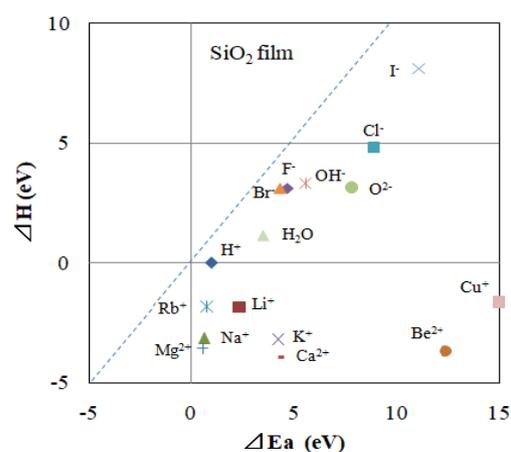


Fig. 3 Relationship between  $\Delta E_a$  and  $\Delta H$  during the penetration of ions into SiO<sub>2</sub> films.