

SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜へのアルカリ金属・ハロゲンイオンの透過障壁Penetration barrier of alkali metal and halogen 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. これまで, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜への H<sub>2</sub>O 分子, ハロゲン化水素の透過障壁  $\Delta E$  を計算することで耐湿性の大小を分析した [1]. しかしながら, アルカリ金属・ハロゲンイオンの効果は未検討であった. そこで, 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  $\Delta E$  を計算した.

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位置を Fig. 1 に示す様に Distance 方向に動かしながら, 生成熱を半経験的分子軌道法[2]で計算(方式 PM5)し  $\Delta E$  を求めた.

結果: SiO<sub>2</sub> 膜透過中のイオンの位置と  $\Delta E$  との関係を Fig. 2 に示す. 位置に応じて  $\Delta E$  が周期的に増減し, 膜中で最大値 ( $\Delta E_a$ ) と最小値 ( $\Delta E_H$ ) を有し,  $\Delta E_a$  は H<sub>2</sub>O 分子, K<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> の順で,  $\Delta E_H$  は F<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O 分子, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> の順で小さくなることが分かった. 次に, 同様の計算を Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜に行い, Fig. 3 に示す様に  $\Delta E_a$  と  $\Delta E_H$  の関係を SiO<sub>2</sub> 膜の結果とまとめた. 図中の → の始点 (終点) が Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜 (SiO<sub>2</sub> 膜) に対応する. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜中では K<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O 分子, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> の順で  $\Delta E_a$ ,  $\Delta E_H$  は小さくなることが分かった. このことは湿潤環境下で Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> が SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜へ, K<sup>+</sup> が SiO<sub>2</sub> 膜へ侵入し易いことを意味する. 特に, 侵入した Na<sup>+</sup> や K<sup>+</sup> は SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O の様なケイ酸ガラスを形成すると考えられる. [1] 奥, 戸塚, 佐々木, 2019 年電子・情報・システム部門大会, TC15-3, [2] MO-G Version 1.0.0, Fujitsu limited, Tokyo, Japan (1997).

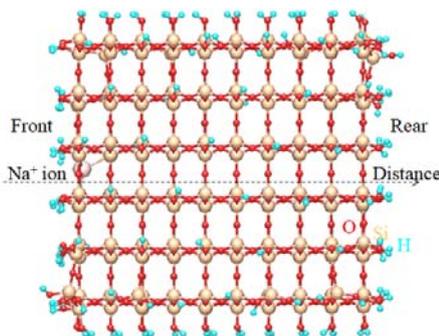


Fig. 1 Side view of SiO<sub>2</sub> model cluster and trajectory of a Na<sup>+</sup> ion.

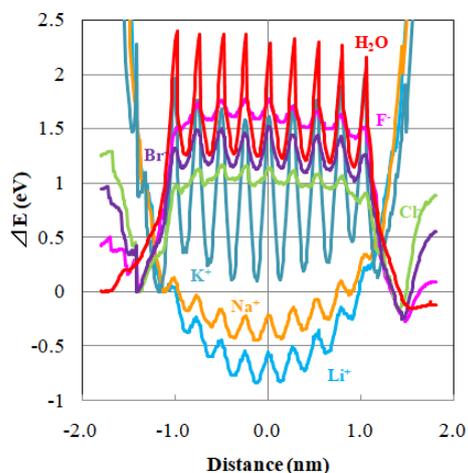


Fig. 2 Penetration energy ( $\Delta E$ ) of alkali metal and halogen ions and a H<sub>2</sub>O molecule into SiO<sub>2</sub> film.

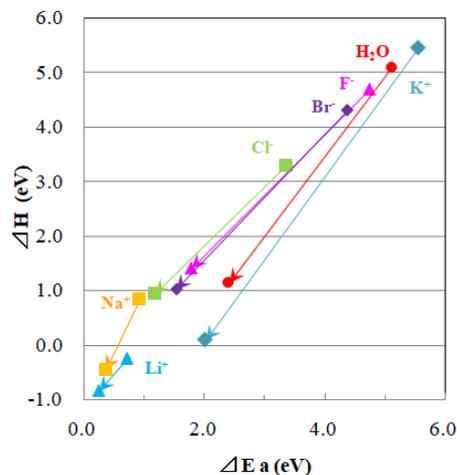


Fig. 3  $\Delta E_a$  and  $\Delta E_H$  during the penetration of alkali metal and halogen ions into SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films.