

VHF-PECVD で形成した SiN_x 膜中の化学結合経時変化Chemical bonding in SiN_x films grown by VHF-PECVD

東京工芸大工 ○小林信一

Tokyo Polytechnic University, ○Shin-ichi Kobayashi

E-mail: koba@em.t-kougei.ac.jp

[はじめに] $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ ガスを用いた VHF(超高周波)-PE(プラズマ)CVD では RF(13.56MHz)励起と比較して N_2 ガスの分解が促進され、低電力で透明な SiN_x 膜が形成可能 [1]だが、報告例は少なく[2]、膜物性は依然として明らかではない。本研究では光学素子保護膜向けに低温成膜した SiN_x 膜中の化学結合の経時変化を FT-IR を用いて検討した。

[成膜条件] 容量結合型 PECVD 装置に $\text{SiH}_4(0.6\text{sccm}) + \text{N}_2(29.4\text{sccm})$ 混合ガスを導入し、全圧力: 200Pa、励起周波数: 150MHz、投入電力密度: $70\text{--}385\text{mW}/\text{cm}^2$ 、基板温度: 50°C の条件下で SiN_x 膜を成膜した。

[結果と考察] SiN_x 膜の光学的バンドギャップ(E_{opt})は約 5eV で、柱状構造のない透明膜である。Fig.1(a)に投入電力密度 $210\text{mW}/\text{cm}^2$ で成膜した SiN_x 膜の、成膜直後および 120 日経過後の FT-IR スペクトルを示す。Si-N ストレッチングモードの吸収ピークが 850 cm^{-1} 付近に現れる。Fig.2 に Si-N ピーク波数の N-H 結合密度依存性を示す。N-H 結合密度は N-H ストレッチングモード ($\sim 3340\text{cm}^{-1}$) の吸収面積から求めた。成膜直後の膜では、N-H 結合の増加に伴い Si-N ピーク波数が上昇する。これは Si-N 結合の N 原子のバックボンドに、Si よりも電気陰性度の高い H が結合するためである。しかし、エージング後はこの傾向には従わず、ピーク波数は大きく高波数側にずれる。エージング前後の吸収スペクトル変化を Fig1.(b)に示す。図中の青線はガウス関数でピーク分離した結果である。エージング後の Si-N ピークシフトには N-H(1160 cm^{-1})や Si-O(1050cm^{-1})の増加の影響は少なく、 840cm^{-1} 付近の Si-N の消失が大きく影響することがわかる。

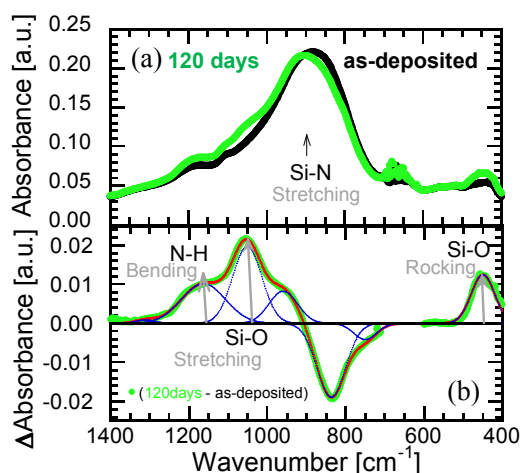


Fig. 1. (a) FT-IR spectra of SiN_x film on Si and (b) changes in FT-IR spectra during strage.

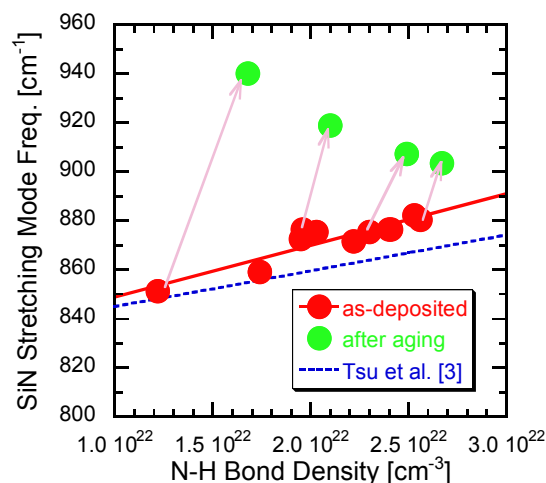


Fig. 2. Si-N stretching mode frequency vs N-H bond density.

[参考文献] [1] S. Kobayashi, *et al.*, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 18 (2007) S29-S32.

[2] H. Kakiuchi, *et al.*, Thin Solid Films 479 (2005) 17-23.

[3] D.V. Tsu, *et al.*, Phys. Rev. B 33 (1986) 7069-7076.