

VHF-PECVD で形成した SiN_x 膜中の化学結合経時変化(Ⅲ)Changes in the local atomic structure 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 による SiN_x 成膜では RF(13.56MHz)励起と比較して N_2 ガスの分解が促進されるため、低電力で透明な SiN_x 膜の形成が可能だが報告例は少なく、膜構造などの微視的評価は極めて不十分である。現在この SiN_x 膜を光学素子用保護膜へ適用するために低温成膜を行っているが、大気保管中に SiN_x 膜の赤外吸収 (FT-IR) スペクトルに変化が生じ、Si-N 吸収強度の減少、Si-O 吸収強度の増加が起こる[1]。数 100nm オーダーの SiN_x 膜の酸化に関する報告は、 NH_3 ガスを N 原料とした実験を含めても、Si-N 結合が全て消失し Si-O 結合に置換する報告が多く、初期酸化過程に関する報告は非常に少ない。このため高品質膜形成の指針を得るために、FT-IR を用いたその場測定で SiN_x 膜の初期酸化過程を研究しており、今回は FT-IR/高感度反射測定による検討を行った。

[実験条件] 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: $70\text{mW}/\text{cm}^2$ 、基板温度: 50°C の条件下で SiN_x 膜を成膜した。膜厚は 200nm、光学的バンドギャップ(E_{opt})は 3.7eV で柱状構造のない透明膜である。成膜直後に乾燥空気 (<0.5RH%) で満たした FT-IR 装置内に試料を固定し、高感度反射測定を行った。

[結果と考察] 図 1 に SiN_x 膜の高感度反射スペクトルの経時変化を示す。縦軸は成膜直後のスペクトルからの変化量である。透過測定では Si-N 伸縮モードの吸収ピークは 840cm^{-1} にあり時間経過に伴い減少し、Si-O 伸縮モードは 1050cm^{-1} で時間に伴い増加した[1]が、図 1 で 1050cm^{-1} に現れた吸収は逆に時間に伴い減少する。一般に無機薄膜の高感度反射スペクトルでは吸収の移動と変形が起こり、Si-N は 1030cm^{-1} [2]へ Si-O は 1200cm^{-1} [3]へ移動する。これらの波数で反射スペクトルはそれぞれ時間に伴い減少・増加し、透過測定での Si-N, Si-O の増減傾向と一致した。中心波数の高波数側へのシフト量は Si-N 伸縮モードで約 200cm^{-1} にもなる。一方、これらより高波数側にある 2150cm^{-1} , 3350cm^{-1} 付近の Si-H, N-H 伸縮モードのシフト量は $\sim 10\text{cm}^{-1}$ 程度である。図 1 の吸光度変化は透過測定と同様に長期にわたって継続することから、膜表面のみならず内部の構造変化に関する情報も含まれている。また、図 2 に示すように Si-H 伸縮モードの吸光度の減少量が多いほど Si-N 結合は減少し、Si-O 結合は増加して酸化が進行する。

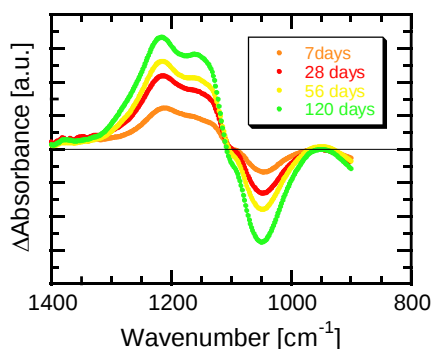


Fig. 1. Changes in FTIR/RAS spectra of SiN_x film during storage.

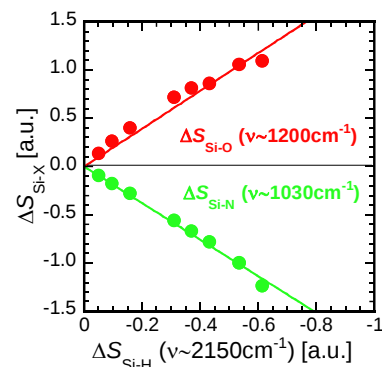


Fig. 2. Changes in Si-N and Si-O integrated absorption vs that in Si-H integrated absorption.

[参考文献] [1] 小林、第 73 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集(2012) 12a-E1-6.

[2] T. Wadayama, W. Suetaka, Surface Sci. 218 (1989) L490.

[3] T. Wadayama, W. Suetaka, A. Sekiguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 501.