19a-PA4-8

VHF-PECVD で形成した SiNx 膜中の化学結合経時変化(II)

Changes in the local atomic structure in SiNx films grown by VHF-PECVD

東京工芸大工 ^〇小林信一

Tokyo Polytechnic University, °Shin-ichi Kobayashi

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

[はじめに] SiH₄+N₂ 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 N₂ 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 可能であるが、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[1,2]。現在この SiN_x膜による光学素子封止を目標に低温成膜を検討しているが、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-O 吸収(1050cm⁻¹)強度の増加、Si-N 吸収(840cm⁻¹)強度の減少 が起こる。本研究では経時変化のない高品質膜形成の指針を得るために SiN_x膜中の N-H 結合、Si-H 結合に注目して検討を行った。

[成膜条件] 容量結合型 PECVD 装置に SiH₄(0.6sccm)+N₂(29.4sccm)混合ガスを導入し、全圧力:
200Pa、励起周波数: 150MHz、投入電力密度: 70-385mW/cm²、基板温度: 50℃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。 図 1 に FT-IR スペクトルより求めた N-H 結合及び Si-H 結合密度の VHF 電力依存性を示す。結合 密度はそれぞれのストレッチングモード (N-H 結合: ~3340cm⁻¹、Si-H 結合: ~2200cm⁻¹) の吸収ピ ーク積分強度から求めた[3]。本研究では NH₃ ガスは用いておらず、原料ガスの中には N-H 結合を 含まないが、成膜直後の膜には 10²² cm⁻³ オーダーの N-H 結合がある。約 1 年間、大気中(室温)で 保管した後の結合密度を図 1 に同時に示す。Si-H 結合は大気保管後に減少し、成膜直後の Si-H 結 合密度が多いほどその減少量は大きい。一方で N-H 結合は大気保管後に増加する傾向にあり、消 失した Si-H 結合の水素の一部は膜中にとどまると考えられる。図 2 に示すように Si-H 結合の減 少量(ΔC_{Si-H})が多い試料ほど Si-O 吸収(1050cm⁻¹)の積分強度が増加して酸化が進行することから、 経時変化のない高品質 SiN_x 膜を実現するには低 Si-H 結合密度であることが 1 つの指針となる。





Fig. 2. Si–O integrated absorption vs $\Delta C_{\text{Si-H}}$.

[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] F. Demichelis *et al.*, Phil. Mag. B 74 (1996) 155-168.