

室温プラズマ CVD による $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 膜の酸素組成の解析

Oxygen concentration in $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ thin film produced by room temperature PECVD

横国大院理工¹ 堀 健太¹, 渡部 亨¹, 羽深 等¹

Yokohama Nat. Univ.¹ Kenta Hori¹, Toru Watanabe¹ and Hitoshi Habuka¹

E-mail: habuka-hitoshi-ng@ynu.ac.jp

[序論] $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 膜は、耐久性及び耐熱性と耐酸性を向上させる保護膜材料として幅広く応用できると期待されている。室温で $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 膜を製膜できれば、融点の低い材料にも適用可能になる。前報[1, 2]において、アルゴン (Ar) プラズマ中にモノメチルシラン (SiH_3CH_3 , MMS) ガスと窒素 (N_2) ガスを供給することにより室温で形成される非晶質 $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 膜の膜厚を MMS, N_2 , Ar ガスの分圧とプラズマ中を流れる電流値で記述する試みがなされた。本研究では、 $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 膜に入る酸素の組成を低減させる条件を調査するために、酸素組成をガス分圧と電流値で表現した予測式を用いた。その詳細を報告する。

[実験] Fig. 1 に試料作製に用いた製膜装置と条件を示す。基板として市販の Al 板 (1 cm 角) を用いた。Ar プラズマ中で Al 基板の表面を清浄化した後、Ar プラズマ中に MMS ガスと N_2 ガスを導入して製膜した。各供給ガスの供給比と全圧を実験ごとに設定した。酸素は原料ガス中の不純物や反応チャンバーの内壁に吸着した不純物 (O_2 , H_2O など) から導入されることを仮定した。電流値は 2~20 mA であった。これらの操作は、全て室温で行われた。作製した膜の膜厚と組成を X 線光電子分光 (XPS) 法により分析した。

[製膜機構] Ar プラズマ中において N_2 と MMS などの分子内の結合が切断されることにより、活性種が形成される。プラズマ中において活性化された化学種 (Ar^* , N^* , Si^* , C^* , O^*) が、 $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 薄膜の形成に寄与することを仮定した。

[結果と考察] 製膜条件と酸素組成の関係を定量的に理解するために、供給ガスの分圧 P [Pa] と電流値 I [mA] の積を用いて、製膜時間 5 分間の場合の酸素組成 C_o [atom%] を最小二乗法により近似した。電流値としては製膜の 5 分間における平均値を用いた。近似には 14 組の実験データを用いた。その結果を (1) 式に示す。

$$C_o [\text{atom}\%] = -3.07 I P_{\text{SiH}_3\text{CH}_3} + 0.828 I P_{\text{N}_2} - 0.929 I P_{\text{Ar}} - 0.00251 I^2 P_{\text{SiH}_3\text{CH}_3} P_{\text{N}_2} + 0.142 I^2 P_{\text{SiH}_3\text{CH}_3} P_{\text{Ar}} - 0.0124 I^2 P_{\text{N}_2} P_{\text{Ar}} - 0.00125 I^3 P_{\text{SiH}_3\text{CH}_3} P_{\text{N}_2} P_{\text{Ar}} + 29.6 \quad (1)$$

酸素組成が全圧に対して変化する様子を調べた結果を Fig. 2 に示す。(1) 式による予測値を水色のプロットに、その予測に基づく実験により得た値をオレンジ色のプロットに示す。(1) 式を用いて予測したところ、Fig. 2 に示した直線のように 10~20 Pa の範囲で全圧の増加に伴って酸素組成が減少する傾向が予測された。予測に用いた条件にしたがって、全圧を上げて製膜したところ、膜の酸素組成が減少する傾向を確認できた。このことから、近似式による予測を用いて、酸素組成を減少させ得ることが示された。

[結論] $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 膜を室温で形成する技術を開発するため、膜の酸素組成をガス分圧・電流値の積で表現した式により解析した。その結果、酸素組成を制御するための製膜条件を設計可能であることが分かった。

[文献]

[1] 堀など、第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、18p-E304-5 (2019).

[2] K. Hori, et al., ECS J. Solid State Sci. Technol., 9, 24017 (2020).

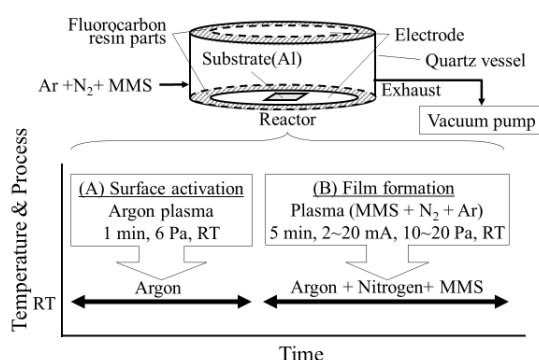


Fig. 1 Plasma reactor and process

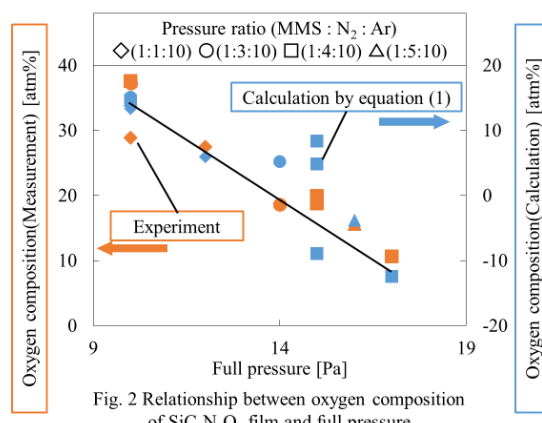


Fig. 2 Relationship between oxygen composition of $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ film and full pressure