

室温プラズマ CVD 法による SiCNO 膜の耐腐食性

Anticorrosive behavior of SiC_xN_yO_z thin film produced by room temperature PECVD横国大院理工¹堀 健太¹, 川上広樹¹, 羽深 等¹Yokohama Nat. Univ.¹ Kenta Hori¹, Hiroki Kawakami¹ and Hitoshi Habuka¹

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

【緒言】 SiC_xN_yO_z 薄膜は、SiO₂, SiC, SiN_x に起因して耐薬品性を発現することから、保護膜として応用できることが期待されている。これまでに、室温 Ar プラズマ中に窒素 (N₂) とモノメチルシラン (SiH₃CH₃, MMS) を用いて非晶質 SiC_xN_yO_z 膜を形成した場合、原料ガスの分圧と電流値により組成を定量的に予測できること、窒素濃度の増大により耐腐食性が低下することが報告 [1-3] されている。本研究では、三フッ化塩素 (ClF₃) ガスに暴露する際に得られる耐腐食性を観察し、その挙動と組成の関係について考察したので、詳細を報告する。

【実験】 平行平板プラズマ中において原料ガス (Ar, N₂, MMS) が分解すると共に、相互の衝突などにより活性化され、形成された様々な活性種 (Ar*, N*, Si*, C*, O*, など) が SiC_xN_yO_z 薄膜の形成に関わることを仮定した。

試料作製に用いたプラズマ CVD 装置とプロセス条件は、Fig. 1 に示す通りである。温度は、全て室温であった。市販の Al 板 (1 cm 角) を基板に用いた。Al 基板表面の汚れなどを Ar プラズマに暴露して除去した後、製膜のために Ar プラズマ中に MMS ガスと N₂ ガスを導入した。反応チャンバー内に残留する酸素や水分などがあることから、酸素はそれらにより混入することを想定した。前報 [3] により得られた関数を用いて、目的とする膜厚および組成 (ケイ素、炭素、窒素、酸素) を得る条件を決定した。得られた膜を Fig. 2 に示すエッチング装置に挿入し、室温において三フッ化塩素ガス (1 気圧、50 sccm+N₂, 450sccm) に 1 分間暴露した。X 線光電子分光 (XPS) 法および二次イオン質量分析 (SIMS) 法を用いて膜厚と組成を分析した。

【結果と考察】 膜内の窒素濃度が 28 % の SiC_xN_yO_z 膜を作製し、その試料を三フッ化塩素ガスに暴露した。暴露後の膜内の諸元素の濃度分布は、Fig. 3 に示す通りである。膜内のフッ素濃度が小さいことから、三フッ化塩素により生じたフッ素は膜内に入っていないことが結論された。次に、表面の窒素 (8%) とケイ素 (23%) の濃度が膜の内部における平均濃度 (N:28, Si:41%) より小さいこと、表面のフッ素濃度 (15%) が膜内 (0%) より明らかに大きいこと、炭素の濃度 (22-23%) は表面と膜内において違いが認められないことが把握された。以上から、表面に存在していた窒化ケイ素は速くエッチングされ、一方では、炭化ケイ素がエッチングされない様子であることが推定された。同時に、フッ素の侵入は膜により止められていることが分かった。以上から、窒化ケイ素と炭化ケイ素のそれぞれの耐腐食性挙動の組み合わせとして SiC_xN_yO_z 膜全体のエッチング挙動を理解できると考え

られた。

【結論】 室温プラズマ CVD 法により形成された SiC_xN_yO_z 膜が示す耐腐食性は、構成成分の耐腐食性の組み合わせとして理解できると考えられた。併せて、エッチング時には、フッ素が膜中に侵入しないことが分かった。

文献 [1] T. Watanabe, K. Hori and H. Habuka, ECS J. Solid State Sci. Technol., 8, 407-P411 (2019). [2] T. Watanabe, K. Hori and H. Habuka, ECS J. Solid State Sci. Technol., 9, 24001 (2020). [3] K. Hori, T. Watanabe and H. Habuka, ECS J. Solid State Sci. Technol., 9, 24017 (2020).

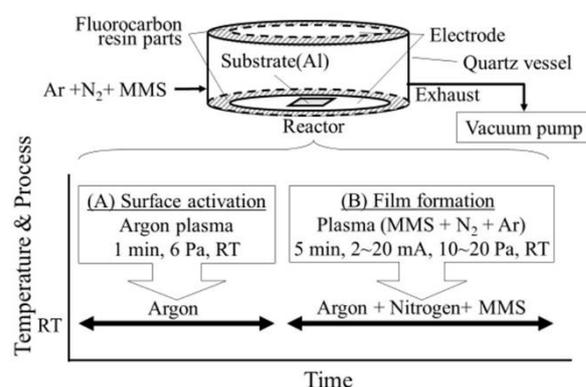


Fig. 1 Plasma CVD reactor and film formation process.

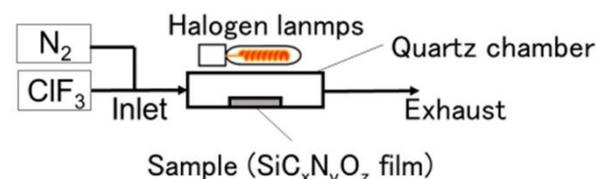


Fig. 2 Etching reactor.

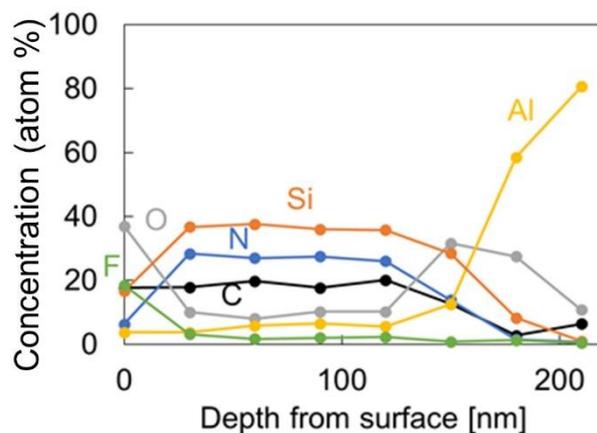


Fig. 3 Depth profiles after exposure to 10% chlorine trifluoride gas for 1 min at RT (XPS).