

フルオロカーボン凝縮層への低速電子線照射による PTFE/a-C:F 薄膜成長機構の解明 Elucidation of PTFE/a-C:F thin film growth mechanism by low-energy electron beam irradiation on fluorocarbon condensed layer

山梨大院工¹, 山梨県産業技術センター² ○(M2) 秋山恒樹¹, 三谷隼弘¹, 佐藤哲也¹

塩澤佑一朗², 上垣良信²

Univ. of Yamanashi¹, Yamanashi Industrial Technology Center²,

Koki Akiyama¹, Toshihiro Mitani¹, Tetsuya Sato¹, Yuichiro Shiozawa², Yoshinobu Uegaki²

Email: g21tz001@yamanashi.ac.jp

研究背景 当研究室では、フルオロカーボン凝縮層に低速電子線と準安定励起種を照射することで、Si 基板や Cu 基板表面で生じる分解・重合反応によりフッ素含有アモルファスカーボン(a-C:F)を低温合成し、その物性を明らかにしている。本成膜法ではパーフルオロカーボンガス種(CF₄, C₃F₈, c-C₄F₈)、基板温度の違いやガス流量、放電電流のバランスにより、F-DLC~PTFE の a-C:F (フッ素と炭素の元素組成比 F/C=0.1~1.8)の薄膜合成が可能である[1]。これまでに、c-C₄F₈を用いて合成した a-C:F 薄膜の F/C 比の制御により、スタッドプル試験により求めた a-C:F と Cu 基板との密着強度が、最大で金属とめっき被膜の密着強度に近い 64MPa を示し、撥水撥油性コーティングや高周波半導体配線の層間絶縁膜に有用な特性を持つことを報告した[2]。本研究では、a-C:F の低温合成における成長機構における電子エネルギーの効果を明らかにするために、基板背面のバイアス電極の電位を変化させることで、電子エネルギー制御下の a-C:F 成膜を試みた。また、低温合成した a-C:F が高い密着特性を持つ要因、および成膜の進行による成長機構の変化を明らかにするために、a-C:F 薄膜の成長初期と成長が進んだ時の膜質を評価した。

実験方法 a-C:F 成膜の概念図を Fig. 1 に示す。Si(100)基板(60mm×40mm)をバイアス電極(1.0mm×74mm×49mm)上に設置し、バイアス電極と基板ホルダーの間には良熱伝導性・絶縁シートを挟み、シート上からねじ締め式の押さえ板で強く固定した。高真空中(≈10⁻⁴Pa)、室温にて Si 基板に放電クリーニングとして He-DC 放電ガス照射を行った。極低温冷凍機のコールドヘッドに取り付けた基板ホルダーとバイアス電極の接触面に、冷却された He ガスを照射することで熱交換を補助しながら、基板を 80K まで冷却した。その後、キャピラリーチューブへの c-C₄F₈導入圧力 200Torr でのガス照射により基板上に凝縮層を形成すると共に、He 導入圧力 800Torr とし、ボトルネック型 DC 放電管内でグロー放電を発生させ、ボトルネック部から引き出された低速電子と He 準安定励起種を同時照射し、a-C:F 薄膜を合成した。成膜時はバイアス基板をグラウンド電位、浮遊電位、一数 100V とした。FT-IR、XPS 測定により化学結合状態や組成比を、SE 測定により薄膜の膜厚および光学定数(n,k)を評価した。XPS 測定では、成膜時間が短く非常に薄い a-C:F (≈10nm)と成膜時間が長く比較的厚い(数 100nm)の a-C:F 薄膜に対し、GCIB エッチングにより、低損傷の深さ方向分析を行った。他の a-C:F 薄膜は 500eV の Ar⁺エッチングで深さ方向分析を行った。

実験結果 浮遊電圧での成膜時はバイアス電極に電圧計とグラウンドのみを接続し、電圧計は約-35V~-40V を示した。基板バイアスをグラウンド電位、浮遊電位にて成膜時間 15min として合成した a-C:F 薄膜の炭素結合成分比に注目した XPS 深さ方向分析結果を Fig.2 に示す。エッチング前の炭素結合成分比については、基板バイアスによる違いはほとんど見られない。Ar⁺エッチングを行うと、両サンプルで-CF₃、-CF₂-結合成分比は低下し、-CF-、-C-CFx-結合成分は上昇した。また、浮遊電位の場合の方が-CF₂、-C-CFx-結合成分比の変化が大きいことが分かる。最表面より少し深い部分においては、浮遊電圧により基板への入射電子が減速され、分解・重合が緩やかになる効果よりも少量の He⁺イオンが加速され、分解反応が進む効果が強く働き、緻密性が低く-CF₂結合がエッチングされやすい a-C:F、または深さ方向にかけて C リッチな a-C:F が合成されたと考えられる。

成膜時間が短く(30sec)非常に薄い a-C:F 薄膜(≈10nm)、および成膜時間が長く(1hour)比較的厚い a-C:F 薄膜(≈1μm)の GCIB による深さ方向分析結果を Fig.3 に示す。成膜初期は GCIB エッチングにより Si/a-C:F 界面が現れ C リッチな a-C:F が形成されているため、基板との密着強度が高くなったことが分かる。成長が進んだ後は深さ方向で炭素結合成分比が変わらない a-C:F が形成されている。最表面に関しては、薄膜成長により-CF₃、-CF-、-C-CFx-結合成分比の方が増加した。膜成長表面の負の帯電量の増加および表面温度の上昇が要因として挙げられる。詳細は本発表で報告する。

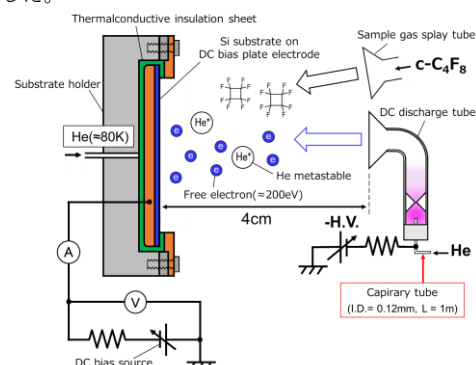


Fig.1 Schematic diagram of electron beam induced deposition with DC substrate bias.

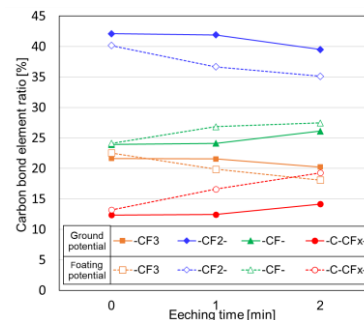


Fig.2 C1s depth profile analysis of a-C:F films using Ar⁺ etching.

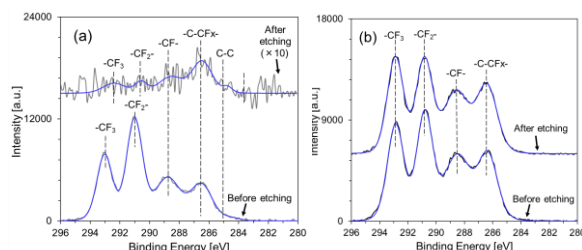


Fig.3 C1s depth profile of a-C:F films using GCIB etching. Sample (a);30s deposition, (b);1Hr deposition

[1] 三谷隼弘, 上垣良信, 佐藤哲也, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (2018)

[2] 秋山恒樹, 佐藤哲也, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会 25p-E104-15 (2022)