

※課題番号 : F-12-TU-0083
※支援課題名 (日本語) : 大気圧プラズマによる SiN 薄膜の創成に関する研究
※Program Title (in English) : Research on the SiNx Thin Film Creation by Atmospheric Pressure Plasma
※利用者名 (日本語) : 梅田 優
※Username (in English) : Masaru Umeda
※所属名 (日本語) : 株式会社 ワコム研究所
※Affiliation (in English) : WACOM R&D Co., Ltd.

※研究概要 (Summary) : 窒化ケイ素は、耐熱性、耐摩耗性、高温における耐食性や耐酸性、熔融塩や熔融金属に対する化学的安定性など大変優れた特性を有している。また、高温における機械的な強度や靱性も他の材料に比べて大変優れている。このため高温エンジニアリング材料として最も注目されている化合物の一つとなっている。窒化ケイ素の合成方法は、熱 CVD、プラズマ CVD、光 CVD、及びレーザー CVD などがあげられるが、主に半導体デバイスにおけるパッシベーション膜やゲート絶縁膜への応用を中心に進められている。しかし、近年、基板の大型化に伴い量産化技術の面から基板処理技術のブレークスルーが望まれている。

本研究はプラズマ CVD に焦点をあてるものであるが、大気圧付近で操作される大気圧プラズマ CVD による窒化ケイ素薄膜の創成を研究対象とするものである。大気圧プラズマについては表面処理方法の一つとして用いられることが多く、汎用性の高い機能性薄膜形成装置としての確立はないように思われる。

そこで本研究では大気圧下においてプラズマを安定に励起させるための電極の開発を含め、連続的に膜質の優れた SiN 膜を創成する装置の開発と最適操作条件の確立を目指すものである。

※実験 (Experimental) : 本研究に先立ち常圧 CVD 装置 ((株) 天谷製作所製) で使用している気体分散装置を組み込んだ簡単なプラズマ発生装置を作成した。そして、安定した大気圧プラズマを生成させるための例えば、Ar キャリアガスに窒素を添加した場合のプラズマ生成に与える影響、基板温度の影響などについて種々検討を試みた。また、同時に安定したプラズマを生成させるための基板に対面する電極構造についても種々検討を加えた。その後、『大気圧プラズマ SiN

製造装置 D505』を試作して成膜実験を進め今日に至っている。その第一段階として、検討した電極を十数種試作し(特許申請中)気体分散装置(Gas Dispersion Head)に取り付け、気体分散装置自体を接地した条件で成膜を実施した。プラズマ生成に使用した高周波電源は 13.56MHz 対応のものである。使用気体は、Ar、SiH₄ (Ar で 20%に希釈)、NH₃ などである。また、SiH₄ や NH₃ などの気体が装置外に漏洩することを防止する目的と、大気からの O₂ の混入を防ぐ目的で N₂ ガスを使用した。基板温度については、280~450℃の範囲で変化させた。なお、原料ガス SiH₄(Ar で 20%に希釈)と NH₃ は、キャリアガス Ar と気体分散装置の上流で予め混合し供給した。また、基板表面と電極間の距離は約 6mm である。テスト成膜初回の基板表面温度は 300~330℃で、成膜時間は 5 min と設定した。

Si 基板上に作成された薄膜の組成については、国立大学法人 東北大学ナノテク融合技術支援センターの『エネルギー分散型 X 線分析装置 EMAX』により成分分析を行った。

※結果と考察 (Results and Discussion) : 成膜条件は、基板表面温度が約 300~330℃、成膜時間は 5 min、プラズマ出力が 800 W、気体分散器の移動速度は、500 mm/min である。なお、Ar キャリアガスの流量は 30 SLM、NH₃ ガスの流量は 600 sccm、SiH₄ (Ar で 20%に希釈)の流量は 60 sccm である。この条件で作成した膜の EMAX 分析結果を Fig.1 に示す。

Si と N によって理想的窒化シリコンが膜中に生成されたなら化学量論的には SiN_{4/3} となるはずである。しかし、図を見ても明らかなように成膜された膜の主成分が Si であることが分かった。更に基板温度や原料ガスの流量比及びプラズマ密度などの最適化が急務であることを示唆するものである。

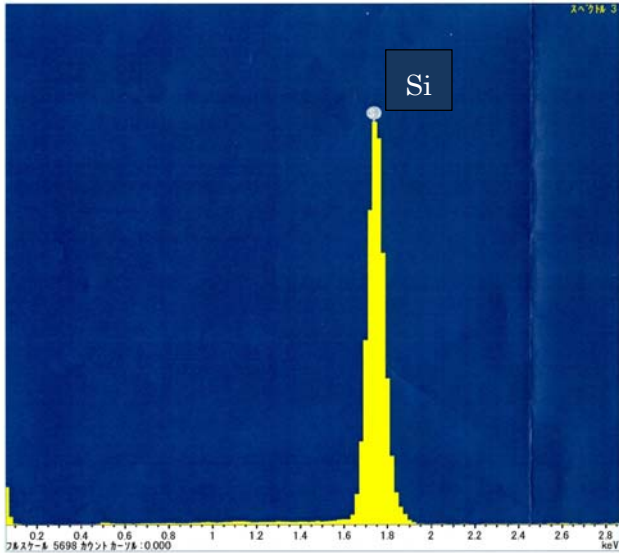


Fig. 1 EMAX による成分分析評価

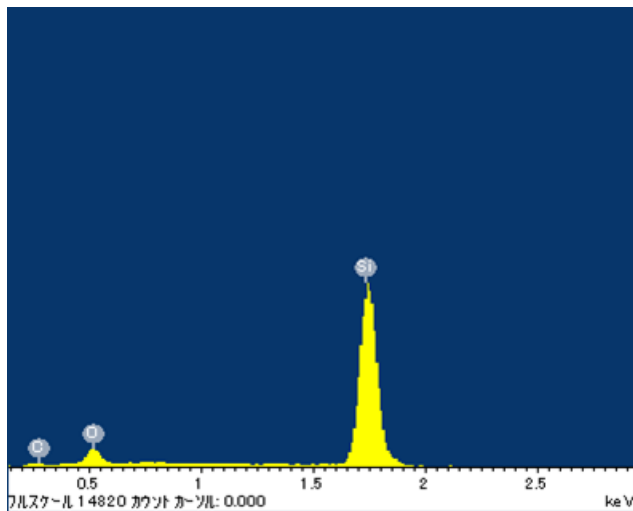


Fig. 2 EMAX による成分分析評価

Fig.2 は、Fig.1 と同一のサンプルで異なる場所を分析したものである。ここでも窒素成分は観測されず、僅かな酸素が検出されている。この酸素は大気成分から混入されたものと考えられる。将来的には酸素の混入をなくす工夫も必要である。

※その他・特記事項 (Others) : 電極についても現時点では開発途上で、またプラズマ密度についても更なる工夫が問われる状況である。更に窒素を膜中に取り込むための工夫も急務である。以下に今後の課題を示す。

・今後の課題 :

- ①基板温度を幾つか変化させて成膜を試み、膜中への窒素の取り込みについて調査検討する。
- ② SiH_4 と NH_3 の流量比を変化させ膜質及び構成成分の変化を調査検討する。

③成膜時間を変化させ同様に膜質及び構成成分の変化について考察する。

④ NH_3 のラジカル活性化についても検討を加える。

⑤気体分散器の更なる改良を試みる。など

・参考文献 :

- (1) 日本学術振興会 薄膜第 131 委員会 : “薄膜ハンドブック(第 2 版)”、オーム社 (2008)
- (2) 市村博司、池永 勝 : “プラズマプロセスによる薄膜の基礎と応用”、日刊工業新聞社 (2005)
- (3) 日本学術振興会 プラズマ材料科学第 153 委員会 : “大気圧プラズマ基礎と応用”、オーム社 (2009)
- (4) 前田和夫 : “VLSI と CVD 半導体デバイスへの CVD 技術の応用”、槇書店 (1997)
- (5) 化学工学会編 : “CVD ハンドブック”、朝倉書店(1997)
- (6) 化学工学会編 : “改訂六版 化学工学便覧”、丸善株式会社 (2008)
- (7) 長倉三郎、井口洋夫、江沢 洋、岩村 秀、佐藤文隆、久保亮五 : “岩波 理化学辞典”、岩波書店 (1998) など

共同研究者等 (Coauthor) :

ワコム研究所

田村正裕、深川 満、楠原昌樹、都田昌之

天谷製作所

中谷 賢一

プラズマエンジニア

鈴木 仁

論文・学会発表 (Publication/Presentation) : 現在なし

関連特許 (Patent) : 申請中