

長沼 康弘（機械・材料技術部 解析評価グループ）

PHPS, SiO_x, VUV, XPS, FTIR

【はじめに】

シリカ系薄膜は優れた化学的安定性・耐熱性・透明性等をもつことから広範に利用されている。その簡便かつ低コストな成膜法として溶液プロセスが注目されている。しかし、一般に前駆体溶液中に含まれる有機成分の除去には高温処理を要するため、耐熱性の低い基材への適用は困難である。さらに、加熱工程は体積収縮や膜欠陥を誘発しやすい。本研究では、光化学反応を利用した非加熱の低温プロセスを検討した。前駆体として、反応性の高いSi-HおよびN-H基を有する無機ポリマーであるペルヒドロポリシラザン（PHPS, $(-\text{SiH}_2-\text{NH}-)_n$ ）を用いた。PHPSは大気中で加熱するとSi-HおよびSi-N結合が酸化・加水分解され、揮発性副生成物の放出をともなって縮合・架橋が進行し、Si-O-Siネットワークを形成する。光源には波長172 nmの真空紫外（VUV）光を用いた。VUV光はO₂に吸収され、O(¹D)、O₃、¹O₂などの活性酸素種の生成を誘起する。本研究では、O₂濃度（Co）を変化させ、試料表面の光子束密度と活性酸素種の濃度を制御した雰囲気下でPHPS薄膜にVUV光を照射した。膜質をX線光電子分光法（XPS）およびフーリエ変換赤外分光法（FTIR）を用いて解析した。照射時のCoが膜質に及ぼす影響を評価し、転換機構の解明やプロセスの最適化に関する指針を得ることを目的とした[1,2]。

【実験】

PHPSのキシレン溶液（5 wt%）をSiウェハ上に1500 rpmでスピンドルコートした。その後、40 °Cで10 min乾燥させ、Xe₂エキシマランプ（窓面放射照度：約30 mW cm⁻²）を用いてVUV光を1 h照射した。照射は、窒素、乾燥空気、両者の混合ガスからなるフロー雰囲気（相対湿度 RH < 2 %）下で実施し、Coを変化させた。ランプ窓と試料との距離は20 mmとした（一部の実験では、20 mmを超える条件も用いた）。比較のため、大気中で500 °C、1 h熱処理した薄膜も作製した。薄膜の組成、化学状態はXPS（アルバック・ファイ PHI 5000 VersaProbe II）により評価した。X線源はモノクロAl K α 線源（ $h\nu = 1486.6$ eV）を出力25 Wで使用した。深さ方向分析では、加速電圧1 keVのAr⁺イオンを用いてスパッタリングを行った。また、化学構造をFTIR（日本分光 FT/IR-4100）により評価した。測定は透過モードで実施し、分解能4 cm⁻¹でスペクトルを取得した。バックグラウンドの取得には未コートのSiウェハを使用した。

【結果と考察】

XPSワイドスキャニングでは、Coにかかわらず、照射後にN 1sピークが消失し、O 1sピーク強度が大幅に増加したことから、膜表面が酸化シリコン（SiO_x）へ転換したことが確認された。鉛筆硬度は乾燥後の未照射膜では6B未満であったが、照射後には6Hに向上した。FTIRでは、Co=21 %においてPHPS由來のN-H、Si-H、Si-N吸収バンドが消失するとともに、約1060 cm⁻¹にSi-O-Si吸収バンドが出現し、SiO_xへの転換が裏付けられた。しかし、Co=0 %および5 %では、PHPSに由來する吸収バンドは大幅に減衰したものの、820–1130 cm⁻¹にSi-OとSi-Nが重畠したバンドが観測され、膜中における窒素の残存が示唆された。XPS深さ方向分析では、Co=21 %で深さ方向に均一なSiO_xの形成が示された。一方、Co=0 %および5 %では転換は表面近傍にとどまり、膜内部では酸窒化シリコン（SiO_xN_y）の形成が示された。酸素のデプスプロファイルでは、深さ方向に原子濃度の谷が現れたほか、Si 2pスペクトルのピーク位置が、薄膜と基板との界面近傍において高束縛エネルギー側へシフトした。これらの結果は、界面近傍での転換が膜内部よりも進行していることを示唆し、膜内部に侵入したVUV光が、PHPSと界面近傍に存在する酸素との反応を誘起したためと解釈された。また、光源と試料との距離を延長し、表面入射光子束密度を著しく低減させた条件下でも、FTIRによりPHPSのSiO_xへの転換が確認された。以上より、PHPSのSiO_xへの光化学転換には(i) 光子吸収により誘起される結合開裂と(ii) 活性酸素種による酸化の2つのプロセスが関与していることが明らかになった。

【文献】

- [1] Y. Naganuma, C. Kato, T. Watanabe, S. Kaneko, and S. Tanaka, *Thin Solid Films* 802 (2024) 140453.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2024.140453>
- [2] “VUV-Driven Silica Formation from PHPS: A Low-Temperature Route to Dense and Structurally Robust Films”
Highlights of the paper (Ref. [1]), which was recognized as a Key Scientific Article by Advances in Engineering (2025).
<https://advanceseng.com/vuv-driven-silica-formation-phps-low-temperature-route-dense-structurally-robust-films/>

