HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	50Hzプラズマ CVD法による高分子材料上へのシリコン酸化膜生成
Author(s)	下妻, 光夫; 石川, 基博; 田頭, 博昭
Citation	北海道大学医療技術短期大学部紀要, 5, 27-33
Issue Date	1992-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/37544
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_27-34.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

50 Hz プラズマＣＶＤ法による高分子材料上へのシリコン酸化膜生成

下妻　光夫・石川　基博*・田頭　博昭*

Deposition of Silicon Oxide Film on Polymer Substrate Using 50 Hz Plasma CVD Method

Mitsuo Shimozuma, Motohiro Ishikawa* and Hiroaki Tagashira*

Abstract

Silicon oxide (SiOx) films have been deposited on polymer (polycarbonate) substrates by low frequency 50 Hz plasma CVD using a nitric oxide (N_2O) and monosilane (SiH_4) mixture. Characteristics of the deposited SiOx films were as follows. Refractive index, resistivity and breakdown field strength of the SiOx films were 1.5, $10^{15}\Omega$cm and 2×10^6V/cm, respectively. The composition of the deposited SiOx film is investigated by the Auger electron spectrum analysis and IR spectrum analysis. It has been found that oxygen, silicon and hydrogen atoms were contained in the deposited SiOx film, but nitrogen and carbon atoms could not be detected. Moreover, the value of optical band gap of the deposited SiOx on polycarbonate substrate was 5.3 eV. The deposited SiOx films were highly transparent. From these results, high quarity SiOx film could be deposited on a polymer substrate by 50 Hz plasma CVD method without substrate heating.

要　　旨

N_2O と SiH_4 混合ガスを材料ガスとして低周波 50 Hz プラズマＣＶＤ法により基板非加熱条件で絶縁性高分子材料上にシリコン酸化膜（SiOx）を生成し，表面の硬質化が行えるかについて検討を行った。堆積した SiOx の抵抗率・破壊電界強度は，$10^{15}\Omega$cm, 10^6V/cm であった。また，堆積薄膜の赤外線吸収スペクトル測定によって，Si-O 結合による吸収が支配的であることが確認され，ポリカーボネート上に堆積された SiOx 膜のオージェ電子分光スペクトルから，酸素とシリコンのみが確認された。これらから，SiOx の構成原子がＯ・Si・Ｈであることが明かとなった。また，SiOx の光学ギャップは，5.3 eV と非常に高い値で，透明度も高く，石英に近い素成を持っている膜であることが明かとなった。これらの結果から，本方法で成膜することで高分子表面の硬質化が行えるものと思われる。

北海道大学医療技術短期大学部診療放射線技術学科
＊北海道大学工学部電気工学科
Department of Radiological Technology, College of Medical Technology, Hokkaido University
* Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University

1．はじめに

最近，新素材の中でプラズマＣＶＤ法によるシリコン系，カーボン系膜の作成が行なわれ，集積回路の最終保護膜やゲート絶縁膜などに使われている。また，高分子材料を使ったＣＤ(Compact Disk)，ＬＤ(Laser Disk)の表面上への堆積による表面硬質化が行なわれている。更に透明高分子材料（例えば，ポリカーボネート，アクリルなど）上にシリコン酸化膜を被覆して表面硬質化し軽量代替ガラスを製作することが考えられている。これらの中で低融点材料である高分子表面への硬質膜被覆は，低温プロセスで行なわなければならない。この低温化(室温に近い）の実現に，ＥＣＲプラズマやマイクロ波プラズマ等がＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition）法に使われようとしている。しかし，何れの場合でも被堆積物（基板）を人為的に加熱しない点では低温化と考えられているが，実際には基板がプラズマ加熱されるため高温となり低温プロセスとならないと言われている。また，これらの装置は，大型・使い勝手などの点で多くの問題がある。更に，大面積規模の膜厚均一性等にも難点があり，まだ理想的なプロセスとは言えないようである。

筆者らが開発した基板非加熱で50 Hz低周波電界によるプラズマＣＶＤ法では，電子素子の最終保護膜やゲート絶縁膜などに使われるシリコン窒化膜・シリコン酸化膜等をシリコン基板上に作成し，従来法である高温高周波プラズマＣＶＤ法で得られるものよりも良質な膜生成が室温領域で可能であることを見いだした[1]-[3]。更に，この方法による低温堆積機構の解明も明らかにしている[4]。この方法では，基板加熱なしでプラズマにさらしても基板温度が100℃を越えることがないことも実験的に検証している。そこで，本研究は，この低温プロセスの可能な低周波50 Hzプラズマ ＣＶＤ法により，軽量ガラスを目標として透明な絶縁性高分子材料ポリカーボネート（ＰＣ）上にシリコン酸化膜を堆積し，その堆積条件，膜質，表面状態，透明度などについて検討したので報告する。

2．実験装置

50 Hzプラズマ ＣＶＤ装置全系を図１に示す。プラズマリアクターは，直径30 cm，長さ70 cmの円筒（ステンレス製）を横に置いたもので

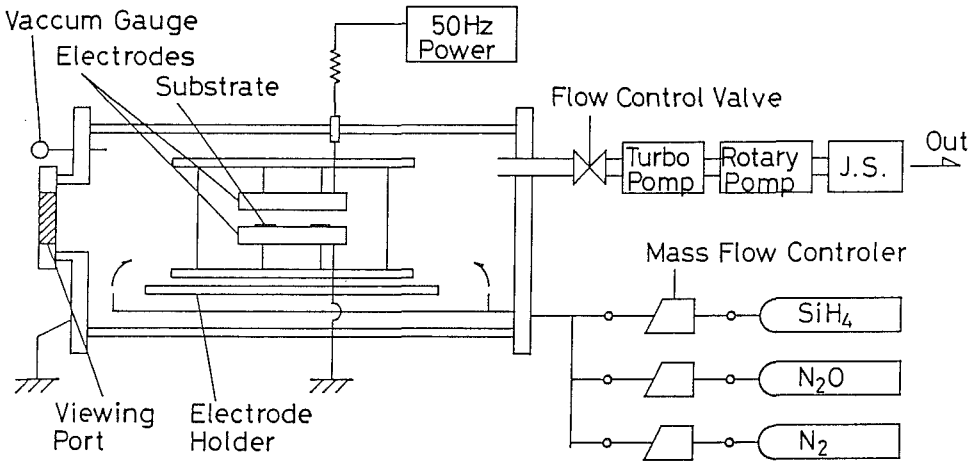

図１　50 Hzプラズマ ＣＶＤ装置全系

ある。このプラズマリアクターは，ターボ分子ポンプとロータリーポンプにより，5×10^{-5} Torr まで真空引きすることができ，また真空漏れ率が，1×10^{-4}Torr/min である。また，このポンプ系により拡散ポンプのようなオイルベーパーによる試料ガスの汚染が抑えられる。これらのことから，実験中のガス純度が大きく低下することは無いと考えられる。電極は，直径 10 cm，厚さ 2 cm のステンレス製で平行平板型で，ギャップ長が 2 cm である。平行平板電極の上部電極より 50 Hz 電圧を印加して低気圧プラズマを発生させ，下部接地電極上に設置されたポリカーボネート（PC），石英板，Si 上に透明シリコン酸化膜の堆積を行わせる。材料ガスは，N_2O と SiH_4 で，どちらもガス純度は 99.999%である。ガス圧は，バラトロン気圧計で測定し，全圧 0.5～1.0 Torr とした。放電電流は，3 ～ 6 mA（電流密度：約 40～80 μA/cm）である。ガス流量設定は，マスフローメーターにより行い，$SiH_4/(N_2O+SiH_4)$ を 0.05 とした。堆積された薄膜の膜厚測定は，触針膜厚計により，また屈折率の測定は，エリプソメータで行なった。抵抗率，破壊電界強度は，電圧電流特性を直流安定化電源と振動容量型エレクトロメータにより暗状態で測定して算出した。抵抗率，絶縁破壊電界強度測定のための試料は，Si 基板を使いシリコン酸化膜を堆積し，その表面上にアルミニウムを直径 1 mmϕ のパターンで数十個真空蒸着し，これを電極とした。表面状態や，膜の壁開断面による堆積層の観察はＳＥＭ写真により行なった。また，素成分析は，オージェ分光分析と赤外吸収分光分析により行なった。また，膜の光学ギャップは，紫外，可視光透過光の吸収から測定した。

3．シリコン酸化膜堆積

本研究の 50 Hz プラズマＣＶＤ法で堆積した薄膜は，全て堆積基板非加熱の状態で行ったものである。ここで，基板のプラズマによる加熱が心配されるが，この点の確認実験を次のように行なった。サーモラベルを 30～100℃の範囲で設定し 30 分プラズマを立ててサーモラベルの変化を観測した。その結果 60℃程度までしか上昇しないことがわかった。これは，プラズマへの投入電力が数W（電流密度約 50 μA）と小さく，更に電極の熱容量が大きいためと考えられる。

〈3.1〉堆積率

N_2O+SiH_4 混合ガス中の SiH_4 の分圧比は，約 5 %とした。これは，シリコン基板上に膜堆積する最適条件である。50 Hz プラズマＣＶＤ法による堆積率は，電極（金属）上とシリコン基板（半絶縁物）上また，ポリマー（絶縁物）上でそれぞれ異なる。これは，低周波プラズマの持続維持が陰極面からの電子放出で成立するため，その電子放出密度に依存する。従って，ポリマー上でプラズマ密度が少なく堆積率が減少する。図 2 にシリコンとポリカーボネート（ＰＣ）を基板としたシリコン酸化膜（SiOx）の堆積時間と膜厚を示す。これからも明らかに SiOx/ＰＣ堆積速度が遅く，10 μm にするのに 6 ～ 7 時間が必要となる。従って，堆積高速化が必要と考えられる。また，長時間の堆積においては，上部下部電極上の膜堆積により時間と伴に金属電極上への絶縁物（SiOx）の被覆によりプラズマ密度が減少していく。更に，ポリカーボネート上への上部電極からの薄膜脱離による膜表面の突起生成が起こり，これを介して高密度の局部的プラズマが発生し，下部電極に設置されたＰＣ上の SiOx 膜の破壊を起こす。このため，一回の堆積で数 μm 程度が限界であり，電極のクリーニングが必要となる。従って，数回の堆積で厚膜として成膜しなければならない。このようにして数回の堆積で得られた SiOx 膜のＳＥＭ写真を図 3 に示す。堆積の回数による層状の模様が確認できず，複数回の堆積の膜に及ぼす影響は，少ないものと考えられ

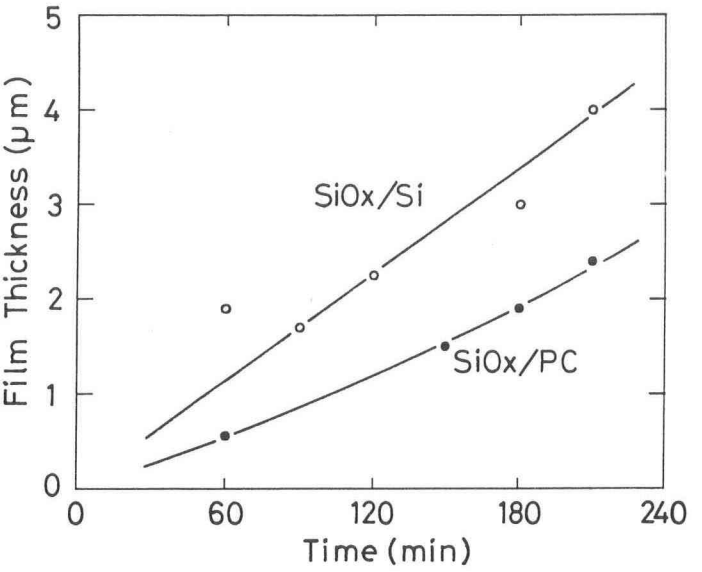

図2　シリコンとポリカーボネートを基板としたシリコン酸化膜の堆積時間と膜厚

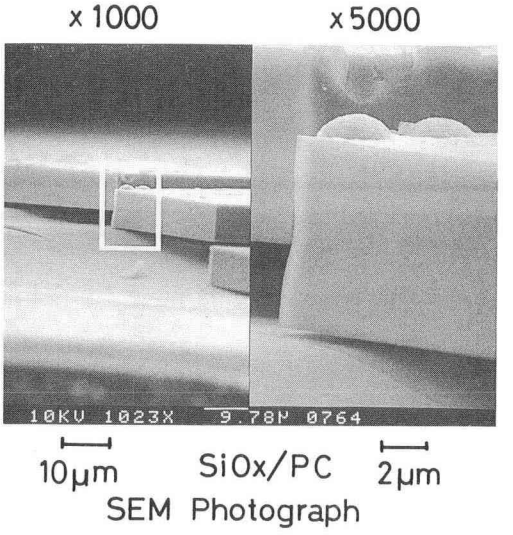

図3　ポリカーボネート上に堆積されたシリコン酸化膜のＳＥＭ写真

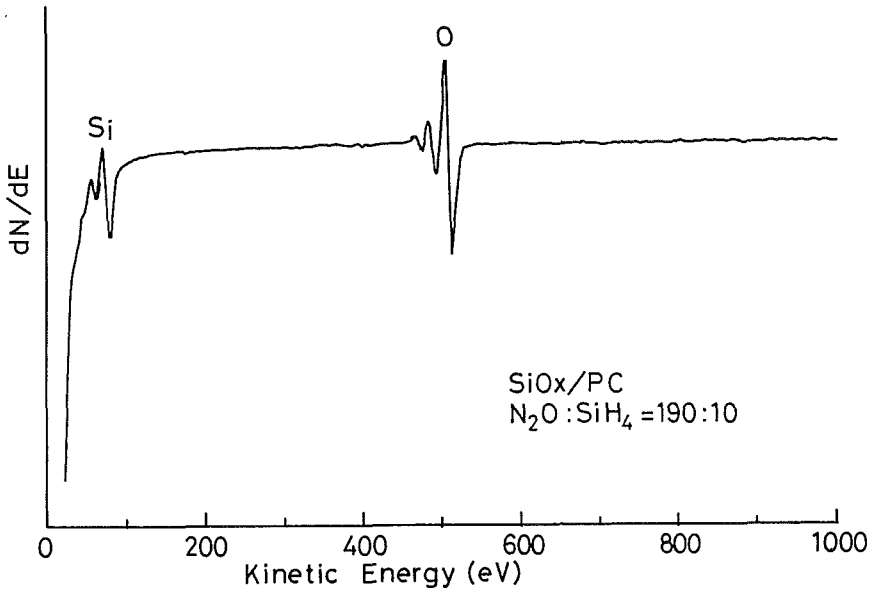

図4　ポリカーボネート上に堆積されたシリコン酸化膜のオージェ電子分光スペクトル

る。また，この写真から柱状構造を持った膜堆積が行なわれていないことが明らかで，密度の高い SiOx と成っていることが判った。更に，SiOx 表面が非常に平坦であることも確認できた。この膜厚は，約 10 μm で現在までの最大膜厚である。

〈3.2〉 屈折率，抵抗率，破壊電界強度

得られたシリコン酸化膜は，1.5 であり，化学量論的組成を持つシリコン酸化膜の屈折率と同様である。また，抵抗率，破壊電界強度が 10^{15} Ωcm，10^6 V/cm である。しかし，この測定結果は，シリコン基板上に堆積された膜のものであり，PC上のものではない。PC上 SiOx 膜のこれらの測定は，PCが絶縁物であるため測定ができず，便宜上 SiOx/Si 構造のもので測定を代替した。しかし，SEM写真や光学ギャップ，オージェ分光などの測定結果から考えて，同一の膜質のものが堆積されているものと思われ妥当であると考える。

〈3.3〉赤外線吸収分光，オージェ電子分光による SiOx 膜組成の検討

堆積薄膜の赤外線吸収スペクトル測定もPC上のものではなく，Si 上へ堆積したものを使った。この結果から Si-O 結合による吸収が支配的であり，Si-H もわずかに確認された。図4にPC上に堆積された SiOx 膜のオージェ電子分光の結果を示す。図からは酸素（O）とシリコン(Si)のみのスペクトルしか確認できない。材料ガスが NO+SiH 混合ガスであるため窒素（N）のスペクトルが出てくるものと考えていたが，確認できなかった。また，PC中の炭素（C）が SiOx 内に拡散し検出されるものと考えられるが，これも検出されていない。これらは，赤外線吸収分光においても裏付けられ，N，Cに関する結合による吸収が認められなかった。N_2O は，プラズマで解離させると，N，N_2，O，O_2，NO などになることが確認されている[5]。解離されたNが膜に取込まれない機構として考えられることは，プラズマ発光スペクト

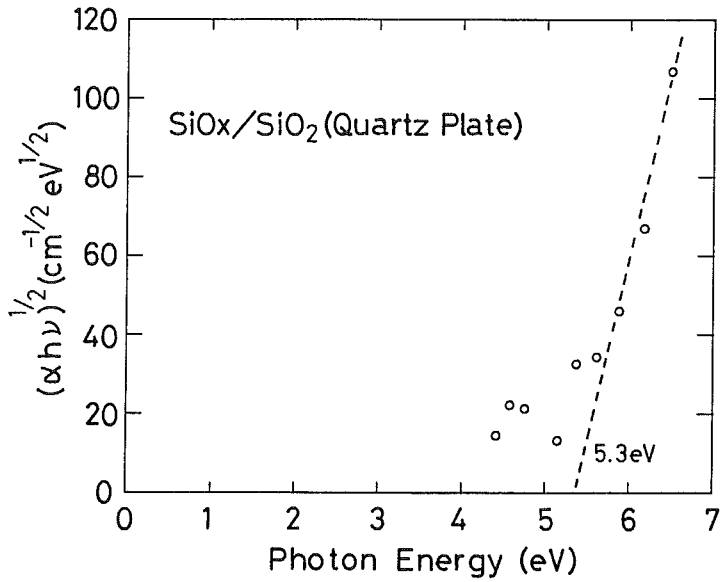

図5　絶縁物（石英板）上に堆積されたシリコン酸化膜の光学ギャップ

ルの測定結果から見てN_2の形で単純に排気され，Siは，Oとの結合が支配的となっているものと考えられる。また，PCからのCの拡散については，PCのプラズマによる加熱と基板の加熱が全く無いため，Cの脱離が起こらないと考えられる。

〈3.4〉 SiOxの光学ギャップ測定

光学ギャップ測定には，SiOx堆積試料に紫外・可視光(200 nm～800 nm)を透過してその吸収を測定することで算出する方法を取った。この方法では，PC上に堆積したSiOx膜を直接測定することが出来ない。従って，紫外光を透過する石英板を基板としてこの上にSiOxを堆積し，これから測定した。PC上に堆積されたSiOx膜を直接測定することが出来ないが，石英も非常に良い絶縁物であるためその上に堆積する薄膜は，PC上に堆積されるものと同様なものと考えられる。図5にその結果を示す。ここでαは，各波長に対する吸収係数で，$(\alpha h\nu)^{1/2}$と$h\nu$とをプロットして光学ギャップを求めた。これから光学ギャップは，5.3 eVと決定でき，非常に高い値であることがわかり，透明度も高く，石英に近い素成を持っている膜であると思われる。

5．おわりに

本研究では，N_2OとSiH_4混合ガスを材料ガスとして低周波50 HzプラズマCVD法により基板非加熱条件で絶縁性高分子材料上にシリコン酸化膜（SiOx）を生成し，表面の硬質化を行い，透明高分子材料を使って代替軽量ガラスなどの製作が可能であるかについて検討を行った。

(1)　50 HzプラズマCVD法による堆積率は，電極（金属）上とシリコン基板（半絶縁物）上また，ポリマー（絶縁物）上でそれぞれ異なり，絶縁物ポリマー（ポリカーボネート）上では，その他に比べて堆積率が低下することがわかった。

(2)　堆積された，SiOxの抵抗率，破壊電界強度は$10^{15}\Omega$cm，10^6V/cmであった。また，堆積薄膜の赤外線吸収スペクトル測定によって，

Si-O結合による吸収が支配的であることが確認された。また，Si-N結合吸収スペクトルは，全く確認されなかった。

(3) ポリカーボネート上に堆積されたSiOx膜のオージェ電子分光スペクトルから，酸素（O）とシリコン（Si）のみが確認され（ただし，オージェ分光では水素の情報が得られない），これから，SiOxの構成原子がO・Si・Hであることが明かとなった。

(4) SiOxの光学ギャップは，5.3 eVと非常に高い値で，透明度も高く，石英に近い素成を持っている膜であることが明かとなった。

これらの結果から，本方法で成膜することで高分子表面の硬質化が行えるものと思われる。しかし，膜堆積速度が遅いためポリマー上に堆積して機械的強度を持たせるためには，毎分1 μm程度までに堆積速度を上げ厚膜としなければならない。この点が今後の研究課題と考えられる。

最後に，本研究に対して貴重なご討論，ご助言をいただいた本学医療技術短期大学部山口成厚教授，工学部電気工学専攻電気応用工学講座博士課程，栃谷　元君に心から感謝いたします。なお，この研究の一部は，平成4年度文部省科学研究費補助金“一般研究（C）”の援助を受けて行なわれたものであります。

〈参考文献〉

1）M. Shimozuma, K. Kitamori, H. Ohno, H. Hasegawa and H. Tagashira : ” Room Temperature Deposition of Silicon Nitride Films Using Very Low Frequency (50 Hz) Plasma CVD”, J. Electronic Materials, 14, 573－586 (1985)

2）M. Shimozuma, G. Tochitani, H. Ohno, H. Tagashira and J. Nakahara : ”Hydrogenated amorphous carbon films deposited by low-frequerncy plasma chemical vapor deposition at room temperature”, J. Appl. Phys., 66, 447－449 (1989)

3）下妻，石川，栃谷，田頭：“低周波50 Hzプラズマ CVD法による非加熱基板上へのシリコン酸化膜生成”，電気学会論文誌A，Vol. 111－A，1064－1070　1991

4）M. Shimozuma, G. Tochitani and H. Tagashira : ”Optical Emission Diagnostics of H_2＋CH_4 50Hz－13.56MHz Plasmas for Chemical Vapor Deposition”, J. Appl. Phys., 70, 645－648 (1991)

5）下妻，田頭：“N_2O＋Arプラズマの発光分光からの解離生成物観測”，電気学会放電研究会資料，ED－91－186，19－26　1991