



宮崎大学学術情報リポジトリ

University of Miyazaki Academic Repository

超音波気化支援装置を用いた真空紫外光 CVD
による石英様薄膜の常圧形成に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-06-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 桑水流, 康記, 井上, 祐貴, 亀山, 晃弘, 横谷, 篤至, KUWAZURU, Yasunori, INOUE, Yuuki メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/5879

超音波気化支援装置を用いた真空紫外光 CVD による 石英様薄膜の常圧形成に関する研究

桑水流 康記^{a)}・井上 祐貴^{b)}・亀山 晃弘^{c)}・横谷 篤至^{d)}

Formation of SiO₂-like Thin Films under Atmospheric Pressure by Vacuum Ultraviolet CVD using Ultrasonic Assisted Vaporizer

Yasunori KUWAZURU^{a)}, Yuuki INOUE^{b)}, Akihiro KAMEYAMA^{c)}, Atsushi YOKOTANI^{d)}

Abstract

Using ultrasonic wave, we have developed a technique to support the vaporization of TEOS which is hardly vaporized by only decompression in Vacuum ultraviolet chemical vapor deposition (VUV-CVD). Mist of TEOS with the averaged particle size of 4 μm was generated by an equipment combining a double vessel system and an ultrasonic device of which frequency is 1.7 MHz. TEOS was successfully vaporized under the room temperature and atmospheric pressure by using this equipment, and flat SiO₂-like films were deposited with the VUV-CVD method, using a Xe excimer lamp (λ=172 nm). Besides, by the observation with the scanning electron microscope it was found that a number of spherical particles of around 0.6 ~ 0.8 μm in diameter were observed on the film. We have also demonstrated that the spherical particles on the film surface can be reduced by reducing the mist particles from the introducing gas material.

Keywords: Mist, Ultrasonic wave, Vacuum ultraviolet-CVD, TEOS, Atmospheric pressure

1. はじめに

誘電体薄膜の形成技術は現在の電気電子デバイスや光学デバイスの作製に欠かせない技術であり、様々な分野、用途に合わせて用いられている。例えば半導体デバイスに用いられる絶縁膜、タッチパネルに用いられる透明導電膜などがある。表 1 にそのような薄膜の一例を示す。薄膜の形成技術は、気相法、液相法、固相法の三つに大別でき、この中でも誘電体薄膜の形成技術には圧倒的に気相法

が多く用いられている。気相法は、薄膜原料の蒸発によって気化したのち基板上に堆積させる物理的気相成長 (PVD) 法と、薄膜原料となるガスの分解、化学反応、解離などの基板表面付近での化学反応を通じて基板上に堆積させる化学的相成長 (CVD) 法に分けられる。この気相法の中でも CVD 法は装置が簡単で産業応用がしやすい特徴がある。CVD 法は、熱 CVD、プラズマ CVD、光 CVD 法等が主に用いられている。この中でも、光 CVD 法は基板へのダメージが小さく、比較的低温で成膜できる特徴がある。

我々の研究グループでは光 CVD 法の中でも特に真空紫外光を用いる真空紫外光 CVD 法³⁻⁹⁾の研究を長年行っている。真空紫外光とは、波長 100~200 nm で 1 光子あたりの光子エネルギーが約 6~13 eV と非常に高い光のことをいう。光子エネルギーが高いため種々の化学結合を切断することができる。その光化学反応を起こしやすい特徴を用いて、室温で SiO₂ 膜を形成することが可能である。

現在の真空紫外光 CVD 法は他の CVD 法と同様、原料の導入方法としては、真空ポンプで減圧し、原料を反応チャンバーに導入する方法が一般的である。しかし、蒸気圧の低い原料を用いることは難しいという問題がある。実際の例としては SiO₂ 膜の原料となる TEOS は蒸気圧が 200 Pa なので、原理的には 200 Pa 以下に減圧すれば気化するはずだが、数 Pa にしてもなかなか気化しない。より減圧

表 1. 様々な分野で用いられている誘電体薄膜の例^{1,2)}

薄膜	材料	応用例
絶縁膜	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	半導体デバイス
透明導電薄膜	ZnO, ITO	タッチパネル
反射防止膜	SiO ₂ , MgF ₂	光学部品、メガネ
保護膜	SiO ₂ , CrO ₃	表面保護

a) 電気電子工学専攻大学院生

b) 電子物理工学科学部生

c) 電子物理工学科助教

d) 電子物理工学科教授

すればすみやかに気化できる可能性もあるが圧力が低い分、導入できる原料が希薄になるので成膜速度が遅くなってしまふ。そのため、半導体工場では熱を加え強制的に気化させることで使用されている。しかし、一般に考えると熱による原料の変質や、加熱によるコストの増大などの問題は依然付きまとう。

そこで我々は、原料を霧化することで、気化支援を行うことを考えた。この方法がうまくいけば気化しにくい原料が必要な材料を含む、多様な膜を成膜できるようになると期待できる。本研究では超音波振動子を用いた霧化による気化支援法を用いた真空紫外光 CVD 法を開発することを目的として実験を行った。

2. 超音波気化支援装置の作製

図 1 に作製した気化支援装置の概略図を示す¹⁰⁾。液体の霧化を行うための超音波振動子には星光技研の M-011 を用いた。M-011 の動作周波数は 1.7 MHz であり、水を粒径約 4 μm の霧にすることが出来る。市販の超音波振動子は、水専用に設計されているので、種々の薬品に直接触れさせることができない。そこで図 1 に示すような、厚さ 40 μm のステンレス箔を介して水からガラス管内の原料へ超音波を導き原料を霧化できるダブルベッセル方式を採用して、気化支援装置装置を作製した。振動子およびガラス管は、超音波で原料液面に発生する液柱から効率よく霧化するために、垂直軸から 7 度傾けて設置した。

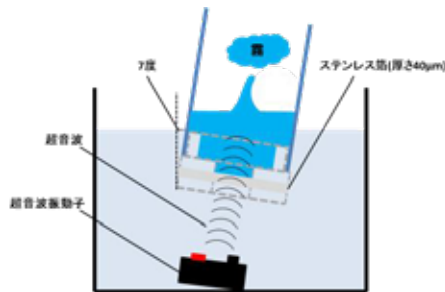


図 1. 気化支援装置の概略図。

試料には、真空紫外光 CVD の基礎実験によく用いられ、室温での気化速度が遅い TEOS(Si(OC₂H₅)₄)を用いて実験した。発生した霧を 15 ml/s の窒素で押し出し、水平にしたスライドガラス上に曝露し霧粒子を付着させ、その蒸発

の様子を観察した結果を図 2 に示す。曝露時間は①<②<③の順で長くした。曝露時間が長いほど大きな粒子を付着させることができた。①の画像は初期粒径 7.0 μm の付着させた液滴が約 1s で、②の画像は初期粒径 30 μm で約 4 s で気化して消失していく様子が観察された。一方、③の画像は初期粒径 100 μm の場合であるがほとんど気化せず、むしろ隣接する粒子と合体して粒径が大きくなって基板となじんでいく様子が観察された。このように粒径が小さいほどすみやかに蒸発することが観察された。観察された種々初期粒径から接触角を約 45 度と仮定し、空中で霧になっている TEOS 粒子を球形として、その球を見積もった粒径分布を図 3 に示す。最多のものは約 4 μm の粒径であり、このことから今回作製した超音波気化支援装置を用いることで、1 s 程度で十分に気化促進できると考えられる。

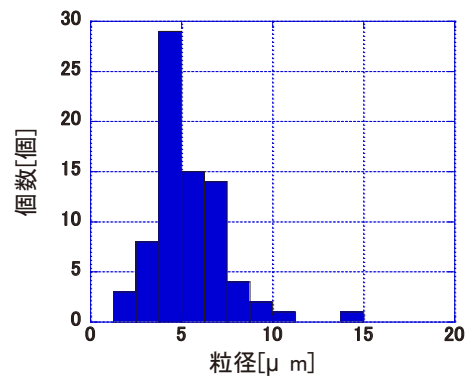


図 3. 霧化した TEOS の粒径分布。

3. 気化支援装置を用いた石英様薄膜成膜実験

成膜実験装置の概略図を図 4 に示す。実験装置は気化支援装置部と光 CVD チャンバー部で構成されている。光源は、Xe₂*エキシマランプ(λ=172 nm、E=7.2 eV)を使用し、ランプ照射用の窓には MgF₂ 窓を使用した。基板にはシリコンを用いた。チャンバー内を約 4 Pa まで真空引きし、気化支援装置で霧化させて生成した混合気体(窒素、気化 TEOS、霧状 TEOS)を換気扇で自然排気して混合気体が管内を満たした。その混合気体をバルブ 2 を通してチャンバー内に導入し、真空紫外光を照射し成膜実験を行った。混合気体圧力 150、400 Pa、0.1 MPa で導入し、真空紫外光を 3、5、7、10 分照射して成膜実験を行った。成膜したサンプルは SEM で観察した。

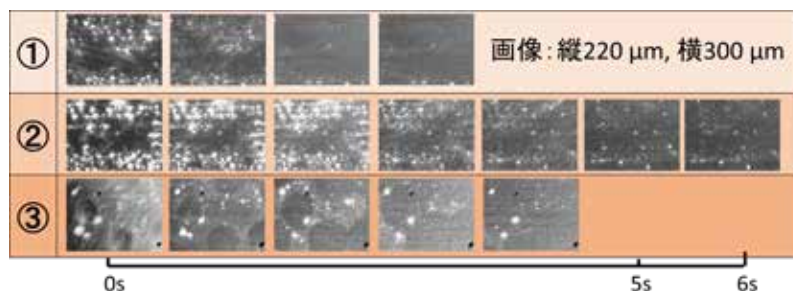


図 2. TEOS の液滴の時間経過による粒径の変化。

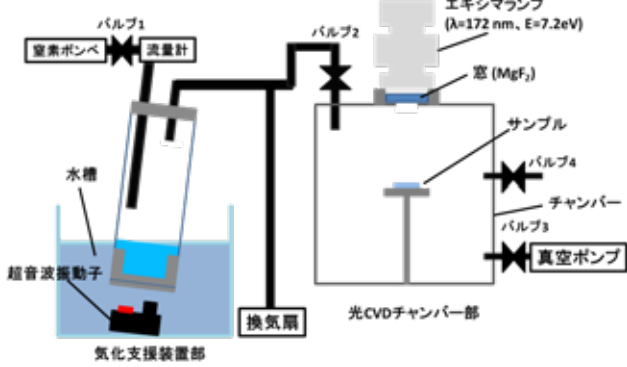


図4. 成膜実験装置の概略図.

混合気体圧力を 150、400 Pa、0.1 MPa、照射時間 10 分で実験を行った時は 0.1 MPa でのみ成膜でき、150、400 Pa では成膜は出来なかった。400 Pa 以下では原料が十分ではなかったためだと考えられる。そこで、以下の実験はすべて 0.1 MPa で行った。

0.1 MPa でランプの照射時間 3、5、7、10 分と変化させて成膜したサンプルの画像を図 5 に示す。サンプルの上部は成膜時にマスクをしていた部分であり未成膜部となっている。サンプルの下部が成膜部である。できた薄膜は固く指で触った程度ではとれず、とがったピンセットで強くひっかけば傷がつく程度であった。また、成膜部の表面には光の散乱が見られた。散乱の強さは 3、5、7 分と強くなり、10 分では 5 分のものより弱くなった。

これらのサンプルを SEM で観察した結果を図 6 に示す。黒く写っている平坦な部分が膜の表面であり、その上に白く写っている球状の粒子が多数観察された。どの成膜時間でも膜表面は平坦に見えた。付着粒子の数は 3、5、7 分と増えていき、10 分では 5 分のものより少なくなっていた。図 5 で見られた散乱の強さは、この付着粒子によるものであることが分かった。付着粒子がきれいな球状であることから霧状 TEOS が付着粒子になっていると考えられる。

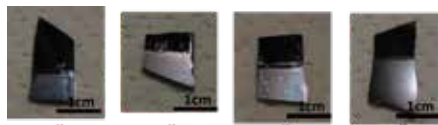


図5. 目視で観察した成膜後のサンプル.

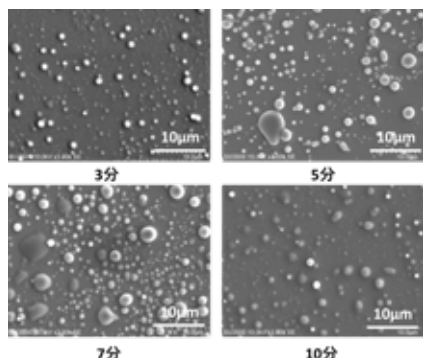


図6. 照射時間ごとの石英様薄膜の SEM 画像.

次に、霧状粒子が、球状粒子となって降り積もる様子を考察するために、サンプルを 45 度傾けて SEM で観察した。その SEM 画像を図 7 に示す。ここでは、粒径 $0.4 \mu\text{m}$ をこえる粒子を大きい粒子、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下のものを小さい粒子と呼ぶことにする。付着粒子の様子は半分以下しか埋もれていない粒子、半分以上埋もれている粒子があり、大きい粒子にも小さい粒子にもその傾向が見られた。具体的には、照射時間 3 分のサンプルでは大きい粒子と小さい粒子の多くが半分以下しか埋もれていないことが観察された。照射時間 5 分のサンプルでは半分以上埋もれている粒子、半分以下しか埋もれていない粒子、ほとんど埋もれていない粒子が観察され、数は 3 分の時より増えていた。照射時間 7 分のサンプルでは半分以上埋もれている大きな粒子と、ほとんど埋もれていない小さい粒子が共存していることが観察された。照射時間 10 分のサンプルでは大きい粒子は埋もれてしまい、小さい粒子は半分以下しか埋もれていないことが観察された。

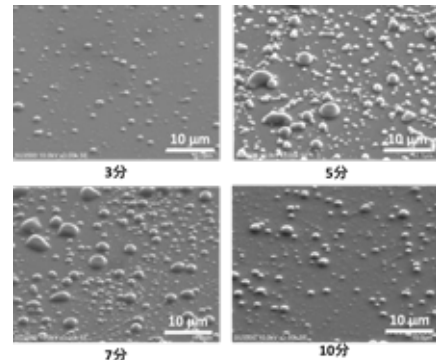


図7. 石英様薄膜を 45 度傾けて観察した SEM 画像.

これらの画像から付着粒子の粒径と数を計測し付着粒子が降り積もる様子を考察したものを図 8 に示す。黄色の丸は球の半分以下しか埋もれていない粒子、黒色の丸は半分以上が埋もれている粒子、青色の丸は空中を漂っている粒子を表している。

照射時間 3 分では空中を漂う大小の霧粒子からできた大きい粒子と小さい粒子が降り積もる。その間膜も堆積するのでこれらの一部は埋もれる。照射時間 5 分では降り積もった粒子は膜の堆積とともに、小さい粒子は完全に埋もれ、大きい粒子は一部が埋もれる。しかし同時に粒子は降り続けるので埋もれていない小さい粒子も存在する。照射時間 7 分では、空中を漂う大きめの粒子が大幅に減りそれにより降り積もる大きい粒子もほとんどなくなる。小さい粒子は依然として降り続ける。その間膜は堆積する。このようにして半分以上埋もれた大きな粒子と、まったく埋もれていない小さい粒子が共存することになると思われる。照射時間 10 分では大きな粒子はさらに埋もれていく。小さな粒子は降り続ける。この小さい粒子による光の散乱能力は小さいので、照射時間 10 分の膜の光の散乱は、5、7 分のものより減ったのだと考えられる。

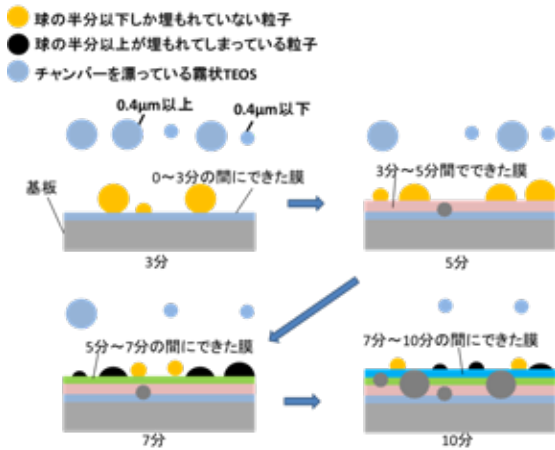


図 8. 付着粒子と石英様薄膜の堆積する様子.

4. 応用技術の検討

本技術で生成できる薄膜を例えば光学用プラスチックなどへの透明保護膜に応用するためには、光の散乱の原因である球状粒子の低減化をすることが必要である。前節で述べたように付着粒子の原因が霧状 TEOS であることがわかったので原料から霧状 TEOS を除くことで散乱を減らすことができると考えられる。そこで図 9 に示す装置を使った実験を行った。この図では図 4 で示した装置に霧状 TEOS の量を減らすためのトラップを追加した。このトラップの容器内には液体の TEOS を常温で封入した。霧状 TEOS の量を減らした混合気体を 0.1 MPa 導入し真空紫外光を 10 分照射して成膜した。

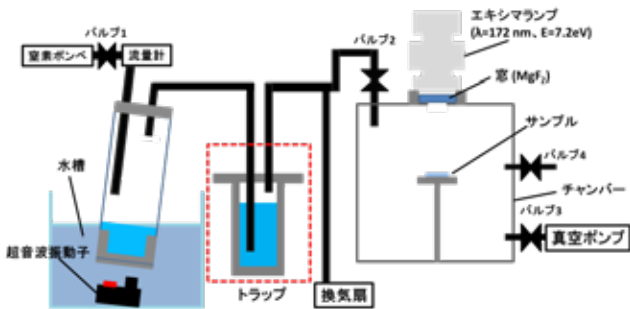


図 9. トラップを追加した成膜装置の概略図.

成膜したサンプルを SEM で観察した画像を図 10 に示す。黒く写っている膜の表面の面積が増え白く写っている球状粒子が減り、図 6 の 10 分照射で成膜したサンプルと比較すると明らかに球状粒子が減ったことが分かった。このようにして霧状 TEOS 減らすことで、常温常圧で付着粒子を大幅に減らした光の散乱の少ない膜を成膜できた。

これを、アクリルを基板に照射時間 13、26 分で成膜したサンプルの画像を図 11 に示す。13、26 分のどちらにも散乱の少ない膜を成膜できた。これらのサンプルの透過率を測定した結果を図 12 に示す。波長約 380 nm 以下での透過率の減少はアクリルの吸収によるものである。未成膜のアクリルに比べ、成膜したサンプルの透過率の低下は両者ともわずか 1 % 程度にとどまっていた。またこの図では詳しく見ることはできないが、両方のサンプルには薄膜干渉による透過率の増減が見られた。その極大、極小を示す波長から屈折率を見積もったところ $n=1.38$ 又は $n=1.60$ のどちらかになっているという結果が得られた。これらの値を用いて見積もった膜厚を表 2 に示す。本研究の測定ではデータ量が少なく分光器計測だけでは、これらのうちのどちらの値が正しいか決めることができなかったが、どちらの屈折率に仮定しても約 50~60 nm/min という比較的速い速度で堆積できたことがわかった。このようにプラスチックなどへの常温常圧でできる透明保護膜として利用できることが分かった。

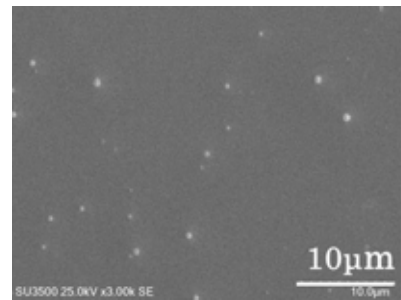


図 10. 成膜したサンプルの SEM 画像.

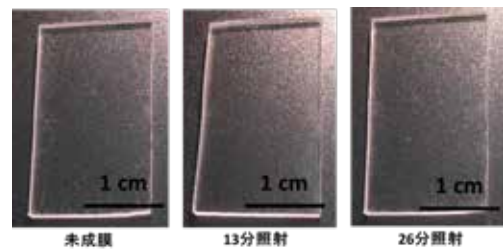


図 11. 目視で観察したサンプル.

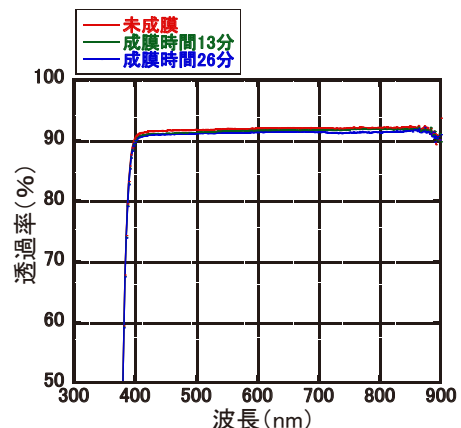


図 12. アクリル上に成膜したサンプルの透過率.

表 2. 屈折率から見積もった膜厚.

n(屈折率)	13 分の膜厚	26 分の膜厚
1.38	847 nm	1219 nm
1.60	867 nm	1295 nm

5. まとめ

本研究では、超音波を用いた霧化による気化支援装置を用いた真空紫外光 CVD 法の開発を行った。以下にその成果をまとめる。

- ・気化支援装置を作製し、TEOS を平均 4 μm の霧にできた
 - ・常圧下で安定して平坦な膜が成膜できたが、表面に多くの球状粒子が見られた
 - ・霧状 TEOS が原因の球状粒子が降り積もっていく様子が考察できた
 - ・球状粒子を大幅に減らした膜を成膜でき、この膜がプラスチックへの透明保護膜に使える可能性を示した
- 今後は、膜質の評価と球状粒子の完全な防止、薄膜の応用技術に関して、今回挙げたもの以外のものを検討することを考えている。

参考文献

- 1) 石黒 浩三, 池田 英生, 横田 英嗣: 光学薄膜, 共立出版株式会社, 1985.
- 2) 南 内嗣: 透明導電薄膜IV—多様な材料・形成技術の可能性—, シーエムシー出版, 2012.
- 3) A. Yokotani, N. Takezoe, K. Kurosawa, W. Sasaki, T. Igarashi, and H. Matumoto: A single precursor photolytic chemical vapor deposition of silica film using a dielectric barrier discharge xenon excimer lamp, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 1996.
- 4) 前菌 好成, 横谷 篤至, 黒澤 宏, 菱沼 宣是, 松野 博光: 真空紫外エキシマランプ光 CVD によるシリカ薄膜常圧形成技術の開発, *レーザー研究*, 32, pp. 54-57, 2004.
- 5) 横谷 篤至: 真空紫外光を用いた半導体プロセス低温化技術, *電気学会光量子デバイス研究会論, OQD-04-34*, pp. 13-18, 2004.
- 6) A. Yokotani, K. Amari, Y. Maezono, K. Toshikawa, K. Kurosawa: Analysis of photochemical reaction on the surface for room temperature deposition of SiO_2 thin films by photo-CVD using vacuum ultraviolet light, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44 (2), pp. 1019-1021, 2005.
- 7) 石村 想, 大城 信也, 甘利 紘一, 横谷 篤至: 真空紫外光を用いたアクリル樹脂の反射防止コーティング技術の開発, *宮崎大学工学部紀要*, 35, pp. 125-130, 2006.
- 8) Y. Maezono, Y. Iwasa, K. Kurosawa, M. Katto, A. Yokotani: A Photochemical Process Investigation of Silica Thin Films by an Irradiation from an Ar_2^* Excimer Lamp, *Japanese Journal of Applied Physics*, 45 (35), pp. 944-946, 2006.
- 9) 福永 出, 陣内 大輔, 横谷 篤至: 真空紫外光によるプラスチックの表面改質, *宮崎大学工学部紀要*, 39, pp. 167-171, 2010.
- 10) 柳井 秀仁, 川添 圭祐, 桑水流 康記, 小野 聡一郎, 長川 裕耶, 亀山 晃弘, 横谷 篤至: 真空紫外光 CVD による薄膜形成技術における難気化材料による成膜の可能性の検討, *宮崎大学工学部紀要*, 44, pp. 77-81, 2015.