

ECRプラズマ励起化学気相堆積法によるシリコン系  
化合物薄膜の低温堆積

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2013-01-17 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 佐野, 慶一郎 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3124910">https://doi.org/10.11501/3124910</a>

電子科学研究科

GD

K

0002513695

R

151

静岡大学附属図書館

静岡大学博士論文

ECRプラズマ励起化学気相堆積法による  
シリコン系化合物薄膜の低温堆積

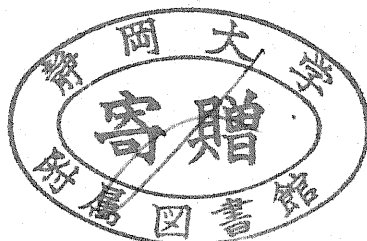
1997年1月

大学院電子科学研究科

電子応用工学専攻

佐野慶一郎

静岡大学図書



## 概 要

---

本論文は、プラズマ励起化学気相堆積 (PE-CVD) 法において、プラズマの発生を電子サイクロトロン共鳴 (ECR) を用いて行った  $\text{SiO}_2$ 、及び  $\text{SiC}$  薄膜形成に関するものである。 $\text{SiO}_2$  薄膜の原料としてテトラエトキシシラン (TEOS)、 $\text{SiC}$  薄膜の原料としてヘキサメチルジシラン (HMDS) が用いられた。

本実験では、ECRプラズマの流出部分に接地された金属メッシュを挿入することより、プラズマを薄膜堆積に適した状態に制御することを特徴とする堆積方法が見出された。この ECR プラズマを用いた堆積においては、基板温度を加熱することなく、良質の  $\text{SiO}_2$ 、及び  $\text{SiC}$  薄膜が得られることが見出され、TEOS、及び HMDS のプラズマ励起種による分解、薄膜堆積過程が研究された。

さらに、この技術を有機高分子であるプラスチック材料の表面上にコートすることの有用性に着目し、プラスチック上へ堆積した薄膜の諸特性が評価された。プラスチック表面上に堆積された  $\text{SiO}_2$ 、及び  $\text{SiC}$  薄膜は、材料表面の硬度を上昇させ、耐擦傷性が改善される。 $\text{SiO}_2$  膜は材料の光沢特性を向上させる。さらに、 $\text{SiC}$  膜は 300 nm 以下の紫外線を良く吸収し、紫外線劣化を防止できることもわかった。これらは、低価格のプラスチック材料に高付加価値を与える有用な応用研究ともなった。

# Abstract

---

In this research, we report the preparation and the characterizations of high quality SiO<sub>2</sub> and SiC thin films at low substrate temperatures by Electron Cyclotron Resonance Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (ECR PE-CVD). Oxygen and tetraethoxysilane (TEOS) serving as plasma and source gases respectively are used for the SiO<sub>2</sub> depositions whereas hydrogen and hexamethyldisilane (HMDS) are used as plasma and source gases for the SiC depositions. When the grounded metal mesh is inserted into the downstream plasma, the reaction plasma has been found to suit the best condition for low temperature film depositions. The decomposition reactions of TEOS and HMDS molecules by the upstream plasma flux and the film deposition mechanisms have also been investigated in detail.

Moreover, the films are deposited on the polymer substrates at the room temperature and the film hardness is observed. The tribological properties of the polymer surfaces enhanced by these films. In addition, the polymer surface gloss is increased by SiO<sub>2</sub> coatings. Also, SiC has strong absorption in the UV region of the spectrum, preferably below 300 nm and this leads to suppress the polymer photo-degradation. It has been concluded that the SiO<sub>2</sub> and SiC films prepared by ECR PE-CVD using the mesh is effective in improving the surface quality of the general purpose polymer materials.

本論文の欧文名

Low temperature depositions of silicon compound films by ECR plasma enhanced chemical vapor deposition method



# 目 次

---

第1章 序 論	1
1. 1 ECRプラズマCVD法の背景	2
1. 2 研究の概説、目的	5
1. 3 論文の構成	7
第2章 ECRプラズマCVDによる薄膜堆積の原理	9
2. 1 ECRプラズマの生成原理と特徴	9
2. 2 SiO <sub>2</sub> 膜堆積の背景	12
2. 3 テトラエトキシシランからのSiO <sub>2</sub> 堆積過程	14
2. 4 SiC膜堆積の背景	18
2. 5 ヘキサメチルジシランからのSiC堆積過程	19
第3章 実験方法	24
3. 1 ECRプラズマによる薄膜堆積	24
3. 2 堆積薄膜の解析手法	28
3. 3 プラズマ反応活性種の診断	29
第4章 テトラエトキシシランからのSiO <sub>2</sub> 薄膜の堆積	35
4. 1 成膜条件とSiO <sub>2</sub> 膜の特性	35
4. 2 SiO <sub>2</sub> 膜の硬度と密着性	50
4. 3 SiO <sub>2</sub> 膜のステップカバレッジ特性	55
4. 4 SiO <sub>2</sub> 膜の堆積過程の考察	63

第5章	ヘキサメチルジシランからのSiC薄膜の堆積	70
5.1	成膜条件とSiC膜の特性	70
5.2	SiC膜のステップカバレッジ特性	77
5.3	SiC膜の堆積過程の考察	82
第6章	プラスチック上へのSiO <sub>2</sub> とSiC薄膜の堆積	87
6.1	プラスチックへの膜堆積の背景	87
6.2	プラスチック基板での堆積条件	88
6.3	膜堆積における基板表面の温度上昇	91
6.4	堆積膜の顕微鏡観察	93
6.5	膜堆積した基板表面の硬度	102
6.6	堆積膜の紫外線カット特性	103
6.7	プラスチック基板の耐光性能	104
6.7.1	キセノンランプを用いた促進耐光性試験の条件	105
6.7.2	プラスチック基板の劣化度評価	107
第7章	結論	113
謝辞		116
参考文献		118
発表論文リスト		127

# 第1章 序 論

---

1920年代後半、初めてプラズマの概念がI. Langmuirによって”気体中にイオンと電子が等しく高密度に共存する状態”と提唱<sup>1)</sup>されて依頼、プラズマを応用した技術は様々な分野で研究され発展を続け、現在もその衰えを見せない。プラズマ技術は、あらゆる産業においてなくてはならない技術まで成長し、今後の技術革新の鍵を握っていると言っても過言ではない。

プラズマ技術は、特にULSI (Ultra Large Scale Integrated Circuits)の大容量化に大きな貢献をもたらしてきた。ULSIの高集積化の発展はめざましく、それに伴い、ますます内部配線は微細化されてきている。MOS-DRAM (Metal Oxide Semiconductor Dynamic Random Access Memory)を例にとると、1970年に1kbit-DRAMが開発されて以来、1985年に開発された1Mメモリでは1.3 $\mu$ mサイズの微細Al配線が用いられ、1988年の4M-DRAMでは0.8 $\mu$ m、1991年の16Mではハーフミクロン、1996年の64M-DRAMでは、0.35 $\mu$ m、そして、現在開発が進められている256M-DRAMではクォータミクロンサイズの配線が用いられようとしている<sup>2, 3)</sup>。つまり、約3年で4倍の割合で大容量化が図られてきたことになる。今後は、0.1 $\mu$ mサイズの領域まで配線加工の微細化が進んで行くものと予想される。

プラズマを応用した微細加工技術には、プラズマCVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)、プラズマスパッタリング、プラズマエッチングがあり、どれもULSIをはじめとする電子デバイスの微細加工に重要な役割を果たしている。例えば、プラズマCVDは、ULSIの微細金属配線のSiO<sub>2</sub>絶縁膜<sup>4-6)</sup>、MOSデバイスのゲート酸化膜<sup>7, 8)</sup>やSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>パッシベーション膜<sup>9, 10)</sup>の堆積、また、a-Si太陽電池の作成にも利用されている<sup>11, 12)</sup>。プラズマスパッタリングは、ULSIの微細金属配線の作成<sup>13-15)</sup>、液晶ディスプレイに用いる透明導電膜 (ITO)<sup>16)</sup>や光磁気ディ

スクに用いる金属超構造積層薄膜 (Co/Pt, Co/Pd) の作成<sup>17)</sup>、及びMOSトランジスタの作成など多方面に活用されている。さらに、プラズマエッチングは、HBr、Cl<sub>2</sub>、CHF<sub>3</sub>ガスによるp-Si、SiO<sub>2</sub>膜ゲートの高選択比エッチング<sup>18-22)</sup>やCl<sub>2</sub>、BCl<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>を用いた金属配線の微細加工エッチング<sup>23)</sup>などULSIの微細加工に欠かせない技術となっている。

本論文では、これらの技術のうちプラズマCVD法に関する研究についてとりあげたものである。プラズマの生成手段には低圧中で高密度プラズマが得られるECRプラズマ (Electron Cyclotron Resonance Plasma) を使用し、その優れた特徴を生かした高品質な薄膜の堆積を試みた。このECRプラズマCVD法では、基板非加熱でも不純物を含まない高品質膜を創製できる可能性を秘めており、将来、耐熱性の低い半導体デバイスの高集積化や高性能化、及びプラスチック表面の高機能化に最も有効な技術に発展することが予想される。

## 1. 1 ECRプラズマCVD法の背景

プラズマCVDは、主に、エレクトロニクス産業の発展を中心に大きな貢献を果たしてきた。低圧放電プラズマによるCVDではプラズマのエネルギーにより化学反応が促進されるため、常圧熱CVDや減圧熱CVD法に比べ、低温で種々の薄膜を効率よく堆積できる長所があり多分野で利用されている。特にULSIの急速な発展に伴い、プラズマCVDに求められる要求も種々変化し、その技術革新はめざましい。現在、必要とされるプラズマ発生方式はFig. 1.1<sup>24)</sup>に示されるように、より低圧力で高密度なプラズマが得られるものに移行してきている。この理由は、低圧中でのプラズマ生成より、気相中での分子や励起種間の平均自由行程を長くし、衝突エネルギーを減らして、副生成物との再結合の抑制やプロセスの低温化を図る。また、高密度なプラズマの生成により、膜堆積やエッチングなどの高速

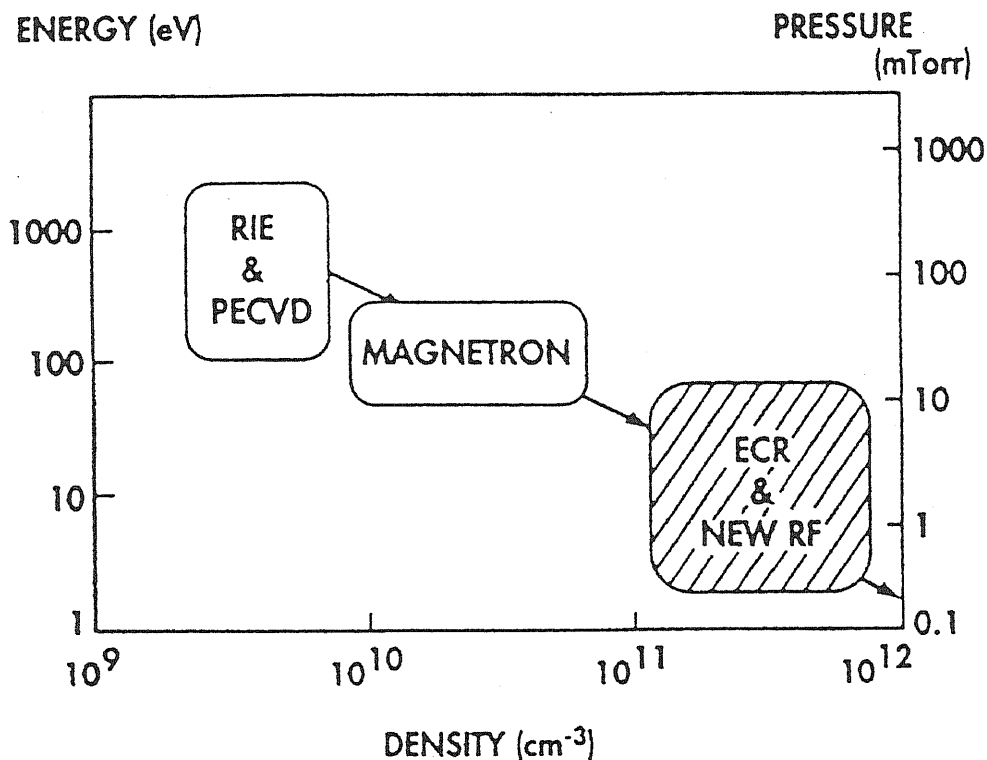


Fig.1.1 Trends of plasma source.<sup>24)</sup>

プロセスを実現させるためである。

プラズマ装置開発の歴史を追ってみると、当初より、反応器内の平行平板電極に直流電圧 (DC)、低周波 (AF、 $< 100 \text{ kHz}$ )、あるいは高周波 (RF、 $100 \text{ kHz} \sim 13.56 \text{ MHz}$ ) を印加してプラズマを生成する容量結合型 (Capacitively Coupled Plasma) の装置が広く利用されてきた。しかし、 $10 \sim 100 \text{ Pa}$  の高い圧力で  $10^9 \sim 10^{10}$  ( $\text{ions/cm}^3$ ) 程度のプラズマ密度しか得られず膜堆積速度は遅かった。また、堆積反応に関与するプラズマ中の励起種の荷電粒子やイオン、中性ラジカルが混在し、それらの分離制御も困難なため、荷電粒子やイオンによる基板表面の損傷が大きく ULSI のミクロンオーダーの加工には対応が困難となってきた<sup>25, 26)</sup>。さらに電極や反応容器の内壁に薄膜堆積が生ずるなどの問題

も抱えている。

低圧力中で高密度なプラズマを得る装置の先駆けとして、1974年に S. Chapin によって、RF を印加したカソード電極に磁界を印加するマグネトロンプラズマ (Magnetron Reactive Plasma) が開発された<sup>27)</sup>。1 Pa 前後の低圧力中で  $10^{10} \sim 10^{11}$  (ions/cm<sup>3</sup>) 程度のプラズマ密度を得ることができる。しかし、この方法ではプラズマの密度分布が不均一であり、この装置は容量結合型と同じく、イオン及び電子の照射がされると電極上に堆積膜が生じる問題等を残したままである<sup>28-30)</sup>。

近年、円筒ガラス容器の外側にアンテナを設置して RF を印加して、そのまわりに 50 ~ 100 Gauss の磁界をかけて高密度プラズマを生成するヘリコン波プラズマ (Helicon-wave excited plasma) 装置の開発がされた。ヘリコン波プラズマは 1984 年に R. Boswell によって開発され<sup>31)</sup>、 $10^{-2} \sim 1$  Pa の低圧中で  $10^{13}$  (ions/cm<sup>3</sup>) と高いプラズマ密度を得ることができるものである<sup>32, 33)</sup>。しかし、反応器の内壁との相互作用が大きく、放電管内壁がエッチングされやすいことが確認されており、反応プラズマへの不純物の混入が心配される<sup>34)</sup>。

そのほかに、円筒ガラス容器の外側にアンテナを設置して RF を印加して、無磁界でプラズマを生成する誘導結合型プラズマ (Inductively Coupled Plasma) が反応器内に電極を持たないことから広く用いられている。最近になって、この誘導結合型プラズマを用いて、0.1 Pa 前後の低圧中で  $10^{12}$  (ions/cm<sup>3</sup>) 以上のプラズマ密度が簡単に得られることがわかり、注目を集めている<sup>35-37)</sup>。また、この従来装置を発展させたものとしてリモートプラズマ CVD がある。この装置では、プラズマ生成部と堆積反応部が空間的に分離されており、長寿命のラジカルのみが反応部に到達して原料と反応し膜堆積が起こる。そのため、イオンや電子による基板表面の損傷が少ないことや、反応過程が考察しやすい利点から基礎研究に多く利用されている<sup>38-40)</sup>。しかし、ヘリコン波プラズマと同様、この方法では反応器の内壁との相互作用が大きい問題がある。

そして、上記以外で低圧力で高密度プラズマが得られる装置として、最もよく知られているのが ECRプラズマである。ECRプラズマ装置は、1981年にNTTのM. Matsuokaらによって初めて開発された<sup>41)</sup>。ECRプラズマは反応容器内に導波管からマイクロ波を印加して、そのまわりに875 Gaussの磁界をかけると電子サイクロトロン運動とマイクロ波の共鳴効果により高密度なプラズマが生成する。10<sup>-3</sup>~1 Paの低圧中で10<sup>12</sup> (ions/cm<sup>3</sup>) と高いプラズマ密度を得ることができる<sup>42, 43)</sup>。また、ECRプラズマでは磁界により電子がトラップされ、プラズマは反応容器の内壁から離れて生成される。そのため内壁との相互作用が非常に少ない利点がある。上記、他のプラズマ装置と比較しても、ECRプラズマ装置は多くの利点を有し、且つ膜堆積に特徴のある高品位のプラズマ反応過程が可能である。ECRプラズマは、次世代の半導体製造プロセスはもとより、ハードコーティング等にも役立つ、有用なプロセス手法として期待できる。従って、本研究においてECRプラズマCVDが、最も高品質で生産性の高い薄膜が得られる方法と判断して、薄膜の堆積手段として用いることとした。

## 1. 2 研究の概説、目的

本章1節で述べられたとおり、ECRプラズマCVD法は低圧中で高密度プラズマが簡単に得られ、高品質膜の低温高速堆積の可能性を秘めている。従って、従来のCVD法での問題を解消させ、高品質のSiO<sub>2</sub>薄膜とSiC薄膜を堆積させるには、原料に安全性が高くカバレッチ特性の良い膜堆積ができる有機シリコンガスを用い、プラズマ源としてECRプラズマを用いたCVD法が適していると考えられる。本研究では、ECRプラズマの優れた効果を引き出して、基板非加熱の低温プロセスで従来にない高品質なSiO<sub>2</sub>薄膜とSiC薄膜を創製し、その優れた薄膜を半導体デバイスや自動車プラスチック部品に適用することを主たる目的としている。

しかし、ECRプラズマCVDにおいては、プラズマ中に励起種の荷電粒子やイオン、ラジカルが混在した状態で膜堆積反応に関与するので、その反応過程は複雑で不明な部分が多い。理想的には、これらプラズマ励起種の荷電粒子やイオン、ラジカルを分離し、その量を精密に制御して膜堆積反応をさせれば、その反応過程の制御によって、今までにない高品質膜の創製が可能となる。中でも、特に堆積反応に重要な役割を果たしている反応ラジカルを制御することは重要であると考えられる。しかし、現状では、ECRプラズマのこれら反応励起種を分離制御することは大変難しい。

そのため、本研究では、まず、プラズマ生成ガスの供給量に対する原料ガスの供給量の精密制御に注目して、気相中で生じる反応励起種、前駆体、及び反応機構を変化させ、基板非加熱で高品質膜の堆積を試みた。続いて、接地された金属メッシュをECRプラズマの流出部分に挿入してプラズマ中の励起種を膜堆積に適した状態に制御する手法を考案し、堆積膜の品質と堆積速度の向上を図った。例えば、佐藤らは、プラズマ中にメッシュを挿入して、負バイアスを印加すると、高温電子は拡散領域で電離するため電子温度が低下し、正バイアスを印加すると低温電子のみが捕獲されるため電子温度が上昇すると提唱している。さらに、電子温度の変化は、励起種の生成割合に大きく影響を及ぼすことも指摘している<sup>44)</sup>。そのほかに、基板表面はプラズマ中の荷電粒子やイオン衝撃による損傷を受ける問題も抱えており<sup>45)</sup>、プラズマ中の励起種の制御は高品質膜の堆積において無視することはできない。

次に、プラズマの励起種の制御により得られた高品質膜を半導体デバイスに適用することを仮定して、基板温度を室温から400℃まで変化させた時の堆積速度とサブミクロンサイズのAl配線基板における堆積膜のステップカバレッジ特性を調べ、基板表面での前駆体のマイグレーションとその反応のメカニズムについて考察した。さらに、膜堆積において、気相中での原料ガスのプラズマによる分解過程を考察するために反応ガスの質量分析を行った。それら結果を併せ、気相反応から基板表面に至るまでの



膜堆積の反応機構について推察を行った。

そのほかに、 $\text{SiO}_2$ 薄膜を半導体デバイスに適用する際、堆積膜の高い信頼性能を得るために、シリコンウェハ上の $\text{SiO}_2$ 膜の表面硬度と密着強度を測定した。また成膜条件が堆積膜の機械的特性に及ぼす影響を堆積メカニズムの観点から考察した。

さらに、自動車用プラスチック基板上に、これら薄膜の低温堆積の適用について検討を行った。薄膜を堆積させたプラスチック試料のキセノンアークランプによる促進耐光性試験も併せて実施して、ECRプラズマCVD法によるプラスチック材の高機能化の有用性について確認を行った。

### 1. 3 論文の構成

本論文では、前記のように位置づけられた本研究の実験方法、及び結果と考察を述べる。本論文の構成は、以下の通りである。

第1章は序論であり、本研究の特徴であるECRプラズマCVDの薄膜堆積手法の中での位置づけと本研究の目的を述べた。

第2章では、まず、ECRプラズマ生成の理論とその特徴について触れ、さらに、 $\text{SiO}_2$ と $\text{SiC}$ 薄膜の用途、研究の背景についても記述した。そして、過去に考察されたTEOS (Tetraethoxysilane,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )を原料とした酸素プラズマによる $\text{SiO}_2$ 堆積とHMD S (Hexamethyldisilane,  $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ )を原料とした水素プラズマによる $\text{SiC}$ 堆積の化学反応過程の原理について論じられる。

第3章では、ECRプラズマCVD装置、及びその反応室内への金属メッシュの設置方法、さらに本装置を用いた薄膜堆積の方法について述べる。また、堆積した薄膜の化学分析、顕微鏡観察、機械的特性等の評価方法、さらに、ECRプラズマによる薄膜堆積の反応過程を考察するためのプラズマの発光分光スペクトル測定と四重極型質量分析によるプラズマガスの診断方法について、ここで述べる。

第4章では、原料にTEOSを用いた酸素のECRプラズマCVDにより、SiO<sub>2</sub>薄膜を堆積する実験を行った結果について述べている。目的に応じた膜を得るには成膜条件の検討が不可欠であり、まず、基板非加熱で高品質膜を効率良く堆積させるための条件を求めた。そして、信頼性の高いSiO<sub>2</sub>膜を得るため、シリコンウェハ上のSiO<sub>2</sub>膜の機械的特性を堆積条件、及び堆積メカニズムの観点から研究した。また、SiO<sub>2</sub>薄膜のステップカバレッジ特性を調べ、基板表面上での前駆体のマイグレーション反応についても考察した。さらに、ダウンストリームで生成した反応ガスの質量分析を行い、気相中での前駆体の生成から基板表面にSiO<sub>2</sub>膜が堆積するまでの反応機構の推察も行った。

第5章では、原料にHMDSを用いた水素のECRプラズマCVDにより、SiC薄膜を堆積する実験を行った結果について述べている。まず、成膜条件とSiC膜の特性との関係を明かにした。そして、SiO<sub>2</sub>膜の時と同様に、SiC薄膜のステップカバレッジ特性を調べ、基板表面上の前駆体のマイグレーション反応について考察した。さらに、質量分析により気相中での前駆体の生成反応、及び基板表面へのSiC膜の堆積反応の機構も推察した。

第6章では、ECRプラズマCVD技術の自動車プラスチック材への応用研究を行った。プラスチック表面に高品質なSiO<sub>2</sub>とSiC薄膜を低温堆積させ、耐擦傷及び耐紫外線特性など、高機能化を図った成果について述べる。

最後に、第7章では結論を述べ、上記で示した研究で得られた知見をまとめた。

## 第2章 ECRプラズマCVDによる薄膜堆積の原理

---

半導体製造プロセス用のECRプラズマ装置は、1980年代初期に世界に先駆けて日本国内で開発された<sup>41)</sup>。このECRプラズマ装置は、第1章で述べられたとおり、低圧中で高密度プラズマが得られ、低温で且つ高速なプロセスが可能であり、他のプラズマ装置では得られない優れた効果が期待できる。その理由から、ULSIの微細加工におけるCVDやエッチング、スパッタリングなど広く利用されている。最近では、ULSIの生産性を向上させるため、直径8インチのウェハに対応できるような大口径のECRプラズマ源の研究開発も盛んに行われている<sup>44, 46, 47)</sup>。ECRプラズマで高密度プラズマが得られるのは電子のサイクロトロン運動とマイクロ波の共鳴現象からであり、本章ではこのECRプラズマの生成原理について述べる。さらに、ECRプラズマCVDによるSiO<sub>2</sub>薄膜とSiC薄膜の用途、研究の背景、及び過去に考察されたSiO<sub>2</sub>とSiC薄膜の堆積過程について解説する。

### 2.1 ECRプラズマの生成原理と特徴

ECRプラズマは、低圧な反応器内にガスを導入し、875 Gaussの磁界を印加し周波数2.45 GHzのマイクロ波エネルギーを導入しプラズマを発生させる。マイクロ波の周波数と磁界によるローレンツ力によってマイクロ波の電界と同じ方向に円運動をしている電子の周波数とが同一となると、共鳴効果によりマイクロ波の波動エネルギーが効率よく電子に吸収される。このエネルギーの高い電子は、ガス分子に衝突し電離させ、イオンと電子を連続的に生成させ、高いプラズマ密度が得られる。

ECRプラズマの大きな利点は、①ECR効果により、平均自由行程の長い低ガス圧においても高密度なプラズマが得られる。その高密度なプラズマにより、高速な膜堆積が可能である。さらに、低圧プロセスにより反応生成物の再分解、再付着が抑制される。②低圧でのプロセスゆえ、イオンの衝突エネルギーが小さい。そのため、イオンによる基板損傷が少なく、低温プロセスとなる。③大イオン電流により表面化学反応が支援される。④磁界による電子のトラップ効果でプラズマは反応容器内壁から離れた位置に生成できるため、壁との相互作用が少ない。⑤通常のプラズマCVDでは、基板を高温にしなければ不純物を含まない高品質膜が得られない。しかし、ECRプラズマCVDでは、上記の優れた効果により基板非加熱でも高品質膜の堆積が期待できる。などが挙げられる<sup>48-51)</sup>。これら優れた効果を活かし、半導体プロセスをはじめとする広い分野での高品位プロセスへの応用が検討されている。

ECRプラズマの生成原理を以下に示す<sup>52, 53)</sup>。高周波電界により電子を加速してプラズマを生成させるには、電子の運動方向を高周波の電界に同期させなければ、電子は高周波電界からエネルギーを吸収することはできない。この同期現象は、磁界中の電子の円運動周期が電子の速度によらず、磁界の強さのみによって決まるサイクロトロン運動によって起こされるものである。まず、磁界が存在しない場合について考えると、電子が高周波電界から毎秒あたり吸収されるエネルギーPは次式で表される。

$$P = \frac{e^2 E^2}{m} \left( \frac{\nu}{\omega + \nu} \right) \quad (1)$$

ここで、Eは高周波電界、 $\omega$ は高周波の角周波数であり、eは電子電荷、mは電子質量、 $\nu$ は衝突周波数である。式(1)でのPは、 $\nu = \omega$ で最大となる。また無磁界の場合、特に低圧力の $\nu < \omega$ の領域では、Pは $\nu$ に比例するためプラズマの生成が困難となる。

次に ECR プラズマと同じく磁界が存在する場合を考えると、z 方向の磁界 B 中の電子が角周波数  $\omega$  の電磁波の電界 E (x, y 方向) で加速される場合の運動方程式は、次式の Langevin 方程式で表せる。

$$m \frac{dv}{dt} = -e (E + v \times B) - \nu m v \quad (2)$$

ここで、v は電子速度であり、 $-\nu m v$  は衝突により電子が失う運動量を示す。また電界 E を高周波電界  $E \sin \omega t$  とすると、電子の運動量を考えることができる。

$$\int \frac{dv}{dt} dt = \int \frac{eE}{m} \sin \omega t dt + C \quad (3)$$

例えば、無磁界 ( $B=0$ ) で無衝突 ( $\nu=0$ ) の場合では、電子速度は、(3) 式から、 $V=(eE/m) \cos \omega t$  となり、マイクロ波の電界 1 周期あたり電子が吸収される運動エネルギーは 0 となる。また、無磁界 ( $B=0$ ) の場合での衝突の効果は、(2) 式から求まり、さらに (2) 式から電子の高周波電界からの吸収エネルギーを求める (1) 式が導かれる。

磁界 B が存在する場合、(2) 式の x, y 成分は次式で表せる。

$$m \frac{dV_x}{dt} = e E \sin \omega t + e V_y B - \nu m V_x \quad (4)$$

$$m \frac{dV_y}{dt} = e E \sin \omega t - e V_x B - \nu m V_y \quad (5)$$

この (4) 式、及び (5) 式を解くと、ECR プラズマにおける電子の高周波電界からのエネルギー吸収が求まる。 $\nu < \omega$  の条件で解くと、次式と

なる<sup>52)</sup>。

$$P = \frac{e^2 E^2 \nu}{4m} \left\{ \frac{1}{\nu^2 + (\omega - \omega_c)^2} + \frac{1}{\nu^2 + (\omega + \omega_c)^2} \right\} \quad (6)$$

ここで、 $\omega_c$ は電子が磁力線と直角の方向で回転するときの角速度で電子のサイクロトロン周波数である。(6)式より、ECRプラズマでは、 $\nu < \omega$ の低圧領域においても、 $\omega = \omega_c$ の条件となると、電子に高周波電界のエネルギーが効率よく吸収されることが理解できる。さらに $\omega_c$ は次式で表される。

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \quad (7)$$

(7)式より2.45GHzのマイクロ波周波数と同一な $\omega_c$ を与える磁界は875Gaussとなることが理解できる。

## 2.2 SiO<sub>2</sub>膜堆積の背景

近年のULSIの微細化、高集積化の進展に伴い、Al微細配線はさらに多層化されるとともに、そのサイズはハーフミクロンからクォータミクロンへとさらなる微細化へと進んでいる<sup>2,3)</sup>。そのため、現在Al配線における従来レベルでのエレクトロマイグレーションやストレスマイグレーション<sup>54)</sup>による劣化が益々無視できない状況であり、低温堆積による平坦なしかも高品質なSiO<sub>2</sub>絶縁膜の堆積技術が必要となってきた。

SiO<sub>2</sub>膜は高い絶縁抵抗を有する理由から、ULSIのゲート酸化膜や微細Al配線の層間絶縁膜、パッシベーション膜など広く利用されている。信頼性の高いULSIを創製するために、Al微細配線上へのSiO<sub>2</sub>膜堆積に求められている重要な機能には、膜中にH<sub>2</sub>O、-OHやCなどの不純

物を含まないことと<sup>55)</sup>、さらに堆積膜のステップカバレッチ特性は優れていることなどが挙げられる<sup>56)</sup>。また、Al配線の層間絶縁膜においては、配線のステップパターン形状に依存した堆積膜に再び配線を行うと断線の原因となる。そのため、膜中にボイドの生成がなく、良好なギャップフィル特性で<sup>57)</sup>、且つその表面が平坦化される高度なSiO<sub>2</sub>膜の堆積技術が必要となっている。

現在、Al微細配線へのSiO<sub>2</sub>膜の堆積方法として、熱CVD<sup>58, 59)</sup>、常圧オゾンCVD<sup>60-62)</sup>、SOG (Spin on glass coating)、プラズマCVD<sup>63, 64)</sup>などの方法が試みられている。しかし、全ての要求を満たす完全な絶縁膜はまだ得られていない。

例えば、熱エネルギーによって原料ガスの化学反応を促進させ、基板表面に膜を堆積させる熱CVDでは、温度制御によって精密な膜堆積が可能である。しかし、基板温度は600℃以上にもなるため、LSIのAl配線は熱マイグレーションを起す問題などがある。

また、TEOSを原料に用いた常圧オゾンCVDでは、400℃以下の低温中で表面マイグレーション特性に優れ平坦性の良い絶縁膜が得られるため、デバイスへの応用がなされている。しかし、その膜中には水分が多く含まれるため、デバイスのAl配線が腐食しやすく、信頼性に問題がある<sup>65)</sup>。また、有機系の液体シリコン原料を塗布して薄膜をスピンコーティングするSOG法でも膜中に多くの水分を多く含む問題がある。

そのほかに、モノシランと酸素の混合ガスを原料に用いたプラズマCVDでは、低温中で水分を含まない良質なSiO<sub>2</sub>膜が得られることから、以前からよく利用されてきた<sup>66-71)</sup>。しかし、その堆積膜の表面マイグレーション特性は劣り、良好なステップカバレッチ特性が得られない問題があった。そして、モノシランは危険性が高い理由から、近年、安全性の高い有機シリコンモノマーのTEOSを原料に用いたプラズマCVDが盛んに検討されている<sup>66, 68, 69, 64, 72)</sup>。モノシランでは、酸素ガスとの合成反応から、SiO<sub>2</sub>膜をつくるのに対して、TEOSは、SiO<sub>2</sub>膜を反映した構造を有してお

り、プラズマによってシングルモノマーのTEOSが重合反応を起こして、SiO<sub>2</sub>膜がつくられる特徴をもっている。また、TEOSからの堆積膜はマイグレーション特性に優れるため、良好なステップカバレッチ特性が得られる。しかし、膜中に水分を含まない良質膜を得るには、基板温度を500°C以上にしなければならない問題がある<sup>73)</sup>。

今回、TEOSを原料に用いたECRプラズマCVDからのSiO<sub>2</sub>薄膜が上記問題を解決する優れた特性のSiO<sub>2</sub>絶縁膜になりうると考え、膜堆積の実験を行った。400°C以下の低基板温度でステップカバレッチ特性のよいSiO<sub>2</sub>絶縁膜を得ることができれば、ULSIの高集積化が更に進展するものと考えられる。

### 2.3 テトラエトキシシランからのSiO<sub>2</sub>膜堆積過程

TEOSを原料とした酸素プラズマCVDからのSiO<sub>2</sub>薄膜の堆積に関する研究の歴史はまだ浅い。TEOSの化学構造をFig. 2.1に示す。TEOSはモノシランと比べて分子量が大きく、分子内の結合鎖が多く、複雑な化学反応が生じることが予想される。それゆえ、SiO<sub>2</sub>膜の堆積反応過程に関する報告は数少ない。唯一、山田らが推奨している反応過程をFig. 2.2に示す<sup>74-76)</sup>。酸素プラズマ内に導入されたTEOS分子は、(1)式で示さ

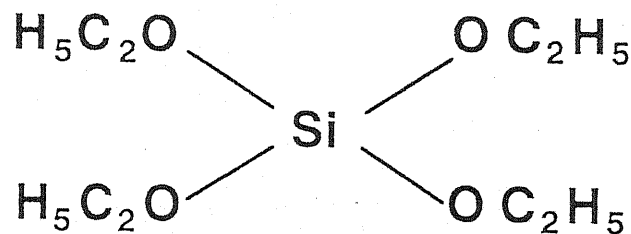
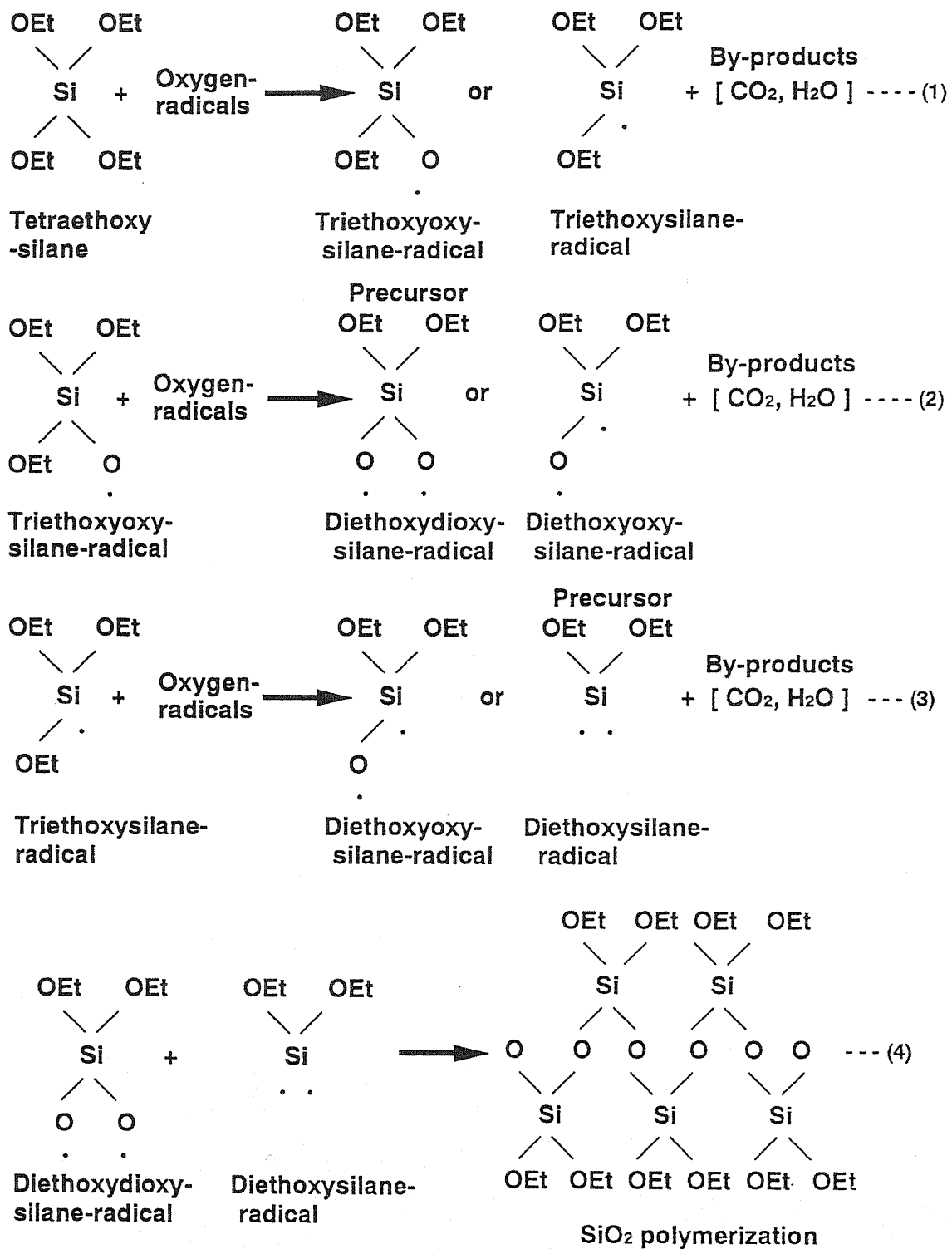


Fig.2.1 Structure of TEOS.



れる様、まず気相中でプラズマ中の励起種、例えば酸素ラジカルなどによってエチル基やエトキシ基が切断され、トリエトキシオキシシランラジカルやトリエトキシシランラジカルなどの励起種が生成する。また、解離したエチル基やエトキシ基は酸素ラジカルと反応し、副生成物の $\text{CO}_2$ や $\text{H}_2\text{O}$ となり気相中に排出される。そして、(1)式で生成したトリエトキシオキシシランラジカルは、さらにプラズマ励起種によってエチル基やオキシシランラジカルが切断され、ジエトキシジオキシシランラジカルやジエトキシオキシシランラジカルなどが生成する((2)式)。同じく(1)式で生成したトリエトキシシランラジカルはプラズマ励起種によってエチル基やエトキシ基が切断され、ジエトキシオキシシランラジカルやジエトキシシランラジカルなどが生成する((3)式)。さらに、(4)式で示す様、(2)式で生成したジエトキシジオキシシランラジカルと(3)式で生成したジエトキシシランラジカルなどが重合反応を起こし $\text{SiO}_2$ 膜が生成する。この $\text{SiO}_2$ 膜の生成反応と同時にTEOSのアルキル基を含む励起種が重合反応を起こし、最終的には、 hidrocarbon が混在した堆積膜になりうると説明している。

そして、基板表面での $\text{SiO}_2$ 膜の堆積反応は、Fig. 2.3に示される様な堆積過程が考えられる。まず、気相反応で生成した前駆体のジエトキシジオキシシランラジカルとジエトキシシランラジカルなどの励起種が基板表面に吸着して重合反応が生じる。また、その重合反応を起こした前駆体は、アップストリーム・プラズマのフラックスによって、エトキシ基が脱離し、副生成物の $\text{CO}_2$ や $\text{H}_2\text{O}$ が気相中に排出される((1)式)。さらに、その堆積膜の上に、新たな前駆体が吸着してプラズマ励起種と反応を起こし、 $\text{SiO}_2$ 膜の堆積が進行するものと考えられる((2)式)。また、エトキシ基の脱離に必要な励起種が不足している堆積反応では、 hidrocarbon を含む堆積膜になることが考えられる。



**Fig.2.2                      Mechanism of SiO<sub>2</sub> formation in gas phase.**

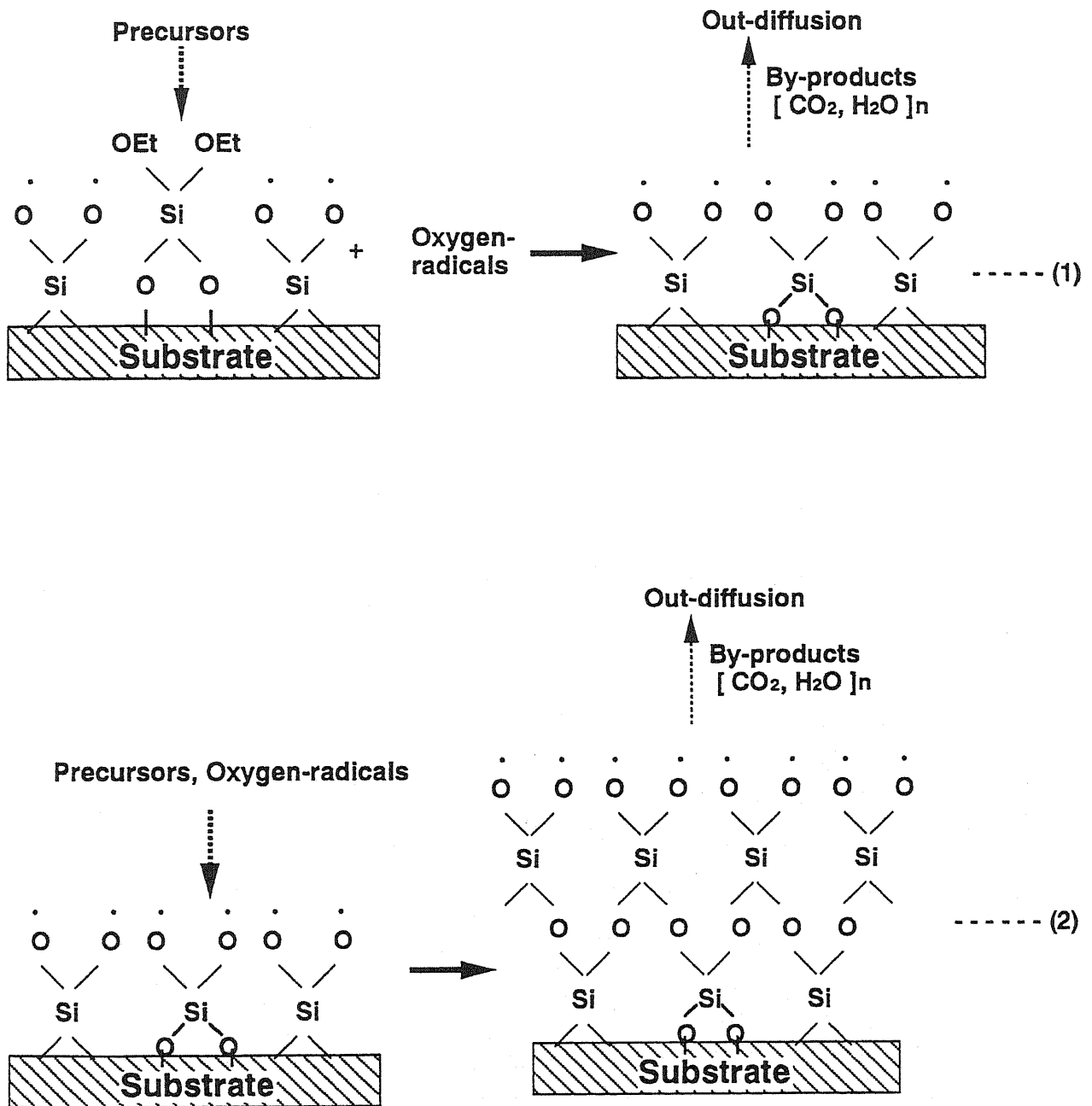


Fig.2.3 Mechanism of SiO<sub>2</sub> formation on substrate surface.

## 2. 4 SiC膜堆積の背景

a-SiC膜は、化学的に安定で、高融点、高硬度で耐摩耗性、紫外線吸収などの優れた特徴を有することから広く利用されている有益な半導体である<sup>77-81)</sup>。電子デバイスへの応用として、a-SiC:H膜がワイドバンドギャップであることからa-Si太陽電池の窓層となるp層に用いられている。Y. Hattoriらは、ECRプラズマCVDを用いてワイドギャップで高伝導度の $\mu$ c-SiC薄膜を開発し、太陽電池の高効率化に成功している<sup>82)</sup>。現在、a-SiC:Hのi層への適用も検討されており、低温プロセスでのSiC膜の高品質化が一層期待されている。また、SiC膜は高い移動度を有することから、高温で作動する電子デバイス材料への応用も試みられている。そのほかSiC膜は、従来より各種材料の硬質皮膜や耐摩耗性、耐擦傷性の皮膜などの機械的性質を利用した用途も多い。最近、マイクロマシンのハードディスク表面の保護皮膜に、ECRプラズマCVDによるa-SiC薄膜が検討されている<sup>83)</sup>。

SiC膜の原料として、従来よりモノシランに炭化水素ガスのメタンやエチレンを混合したものがよく用いられてきた。しかし、SiO<sub>2</sub>膜の原料のところでも述べたとおり、モノシランは危険なガスある。その理由より、SiC膜の堆積においても有機シリコンモノマーを原料に用いた研究が行われるようになってきた。S. WickramnayakaらによってSi-C結合を有するシングルモノマーのHMDSを原料に用いたリモートプラズマCVDから良質なa-SiC薄膜が堆積できることが報告されている<sup>84)</sup>。従って、本研究でもSiC薄膜の原料モノマーとしてHMDSを使用した。

近年、基板の損傷を低減させるため、低温中でのSiC薄膜の堆積技術が求められている。もし良質SiC薄膜の低温堆積が可能となれば、電子デバイスへの応用やプラスチック上へのハードコートなど、さらに用途が拡大するものと考えられる。

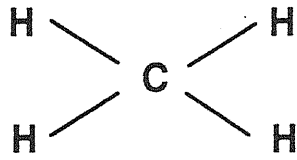
## 2. 5 ヘキサメチルジシランからのSiC膜堆積過程

S. Wickramanayakaらは、Fig.2.4に示したメタン ( $\text{CH}_4$ )、テトラメチルシラン ( $\text{SiMe}_4$ )、トリメチルシリルテトラシラン ( $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ )、及びHMD S ( $(\text{SiMe}_3)_2$ )などの様々な原料を用いた水素リモートプラズマによるCVD実験を行い、a-SiC:H膜のシリコンウェハ上での堆積速度の比較を行い、HMD SからのSiC膜の堆積過程の検討を行っている。各原料の分解反応に関わる結合、並びにその結合エネルギー、そして膜堆積速度の結果をTable2.1に示す<sup>84)</sup>。原料にメタンとテトラメチルシランを用いた場合、シリコンウェハ上にはSiC膜の堆積が生

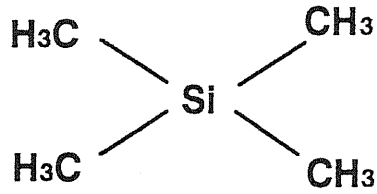
Table 2.1 Deposition rates of a-SiC:H films with different source monomer <sup>84)</sup>

Monomer	Considered bond	Bond dissociation energy (kcal/mol)	Monomer flow rate (sccm)	Normalized deposition rate
(a) $\text{CH}_4$	C-H	81	8	0
(b) $\text{SiMe}_4$	Si-C	104	1	0.09
(c) $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$	Si-Si	76	0.5	1.55
(d) $(\text{SiMe}_3)_2$	Si-Si	76	0.5	1.68

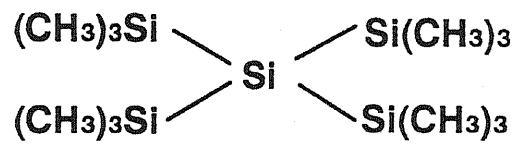
じないことが、また、トリメチルシリルシランとHMD Sを用いた場合では、SiC膜が堆積されることが確認されている。分子内にC-H結合だけ有するメタン、そしてC-HとSi-C結合のみを有するテトラメチルシランから膜堆積が生じなかったことより、アップストリームプラズマからの水素ラジカルなどの励起種によってC-HやSi-C結合は解離しな



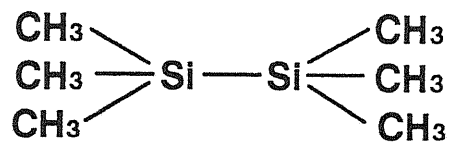
(a) Methane



(b) Tetramethylsilane



(c) Trimethylsilylsilane



(d) Hexamethyldisilane

Fig.2.4 Structure of sources.

かったと推察している。あるいは、結合は解離したが堆積に結びつく重合反応が起こらなかったことも考えられる。一方、分子内にC-HとSi-C結合のほかにSi-Si結合を有するトリメチルシリルテトラシランとHMDSでは堆積反応が生じたことより、まず分子内のSi-Si結合が水素ラジカルによって切断され、膜の堆積反応が進行すると推察している。これらの結果より、HMDSを原料とした水素プラズマCVDのSiC薄膜の堆積機構は、Fig. 2.5に示す気相反応が提唱されている。まず、水素プラズマ内に導入されたHMDS分子は気相中で、(1)式で示される様にプラズマ中の励起種、例えば水素ラジカルによってSi-Si結合が切断され、トリメチルシランとトリメチルシランラジカルなどの励起種が生じる。例えば、このトリメチルシリルラジカルは反応性が高いことから、未反応のHMDS分子とすぐに反応してペンタメチルジシランラジカルとトリメチルシランを生じる(2)式)。そして、このペンタメチルジシランラジカルは異性化反応を起こし(3)式)、さらに、不均化反応を起こして、ジメチルシリルメチレンが生成される(4)式)。このジメチルシリルメチレンなどが重合反応を起こし、(5)式、あるいは(6)式に示される様に、Si-C結合を骨格にもつ前駆体が生成していくものと推察している。

そして、基板表面では、Fig. 2.6に示される様なSiC膜の堆積反応が起こっていると予想される。まず、気相反応で生成したSi-C結合を骨格にもつ前駆体などが基板表面に吸着する。さらに、この吸着した前駆体は、アップストリーム・プラズマからのフラックスにより、水素やメチル基が脱離し、副生成物の $H_2$ や $CH_4$ が気相中に排出される(1)式)。さらにメチル基や水素結合を失った前駆体同士が基板表面でさらに重合反応を起こして、SiC膜の堆積が進行するものと考えられる(2-3)式)。また、水素やメチル基の脱離反応に必要なプラズマの励起種が不足すると、水素や hidrocarbon を含有する堆積膜になることが考えられる。

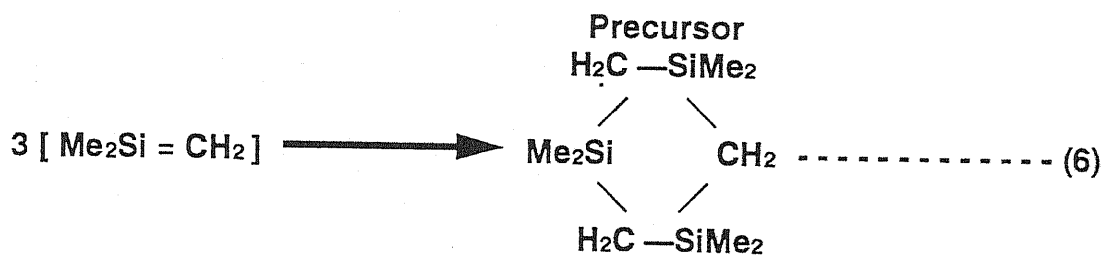
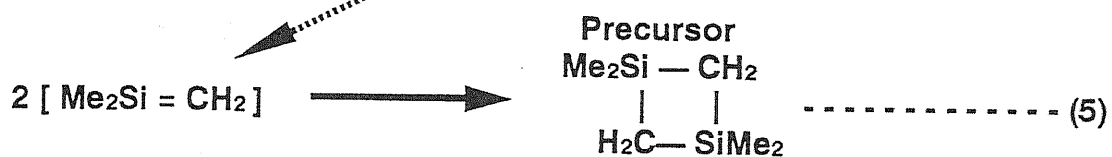
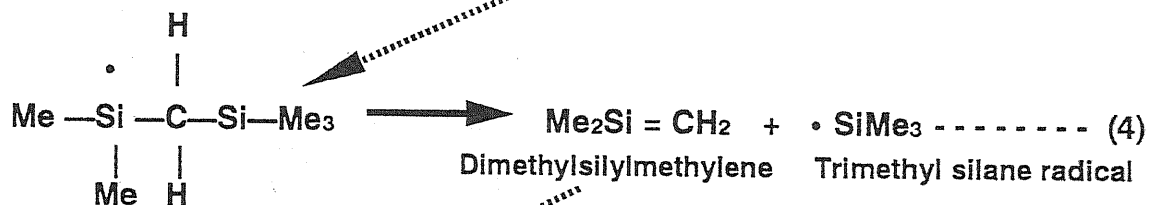
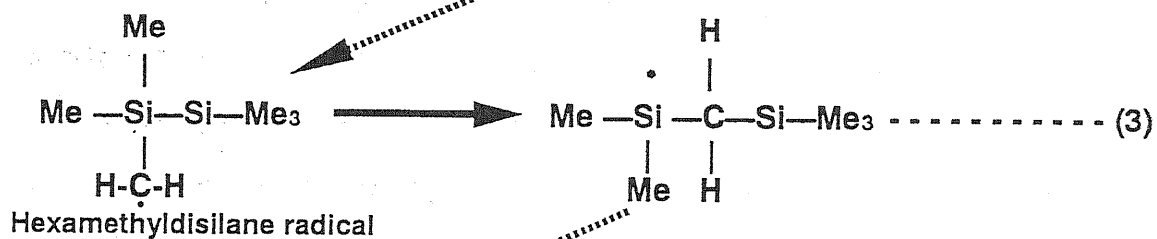
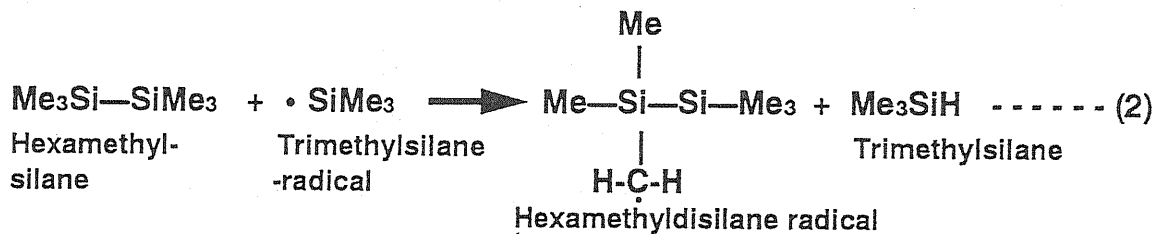
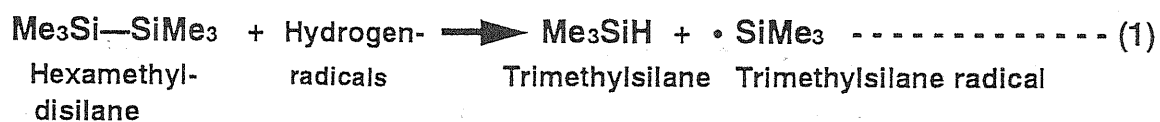


Fig.2.5 Mechanism of SiC precursor formation in gas phase.



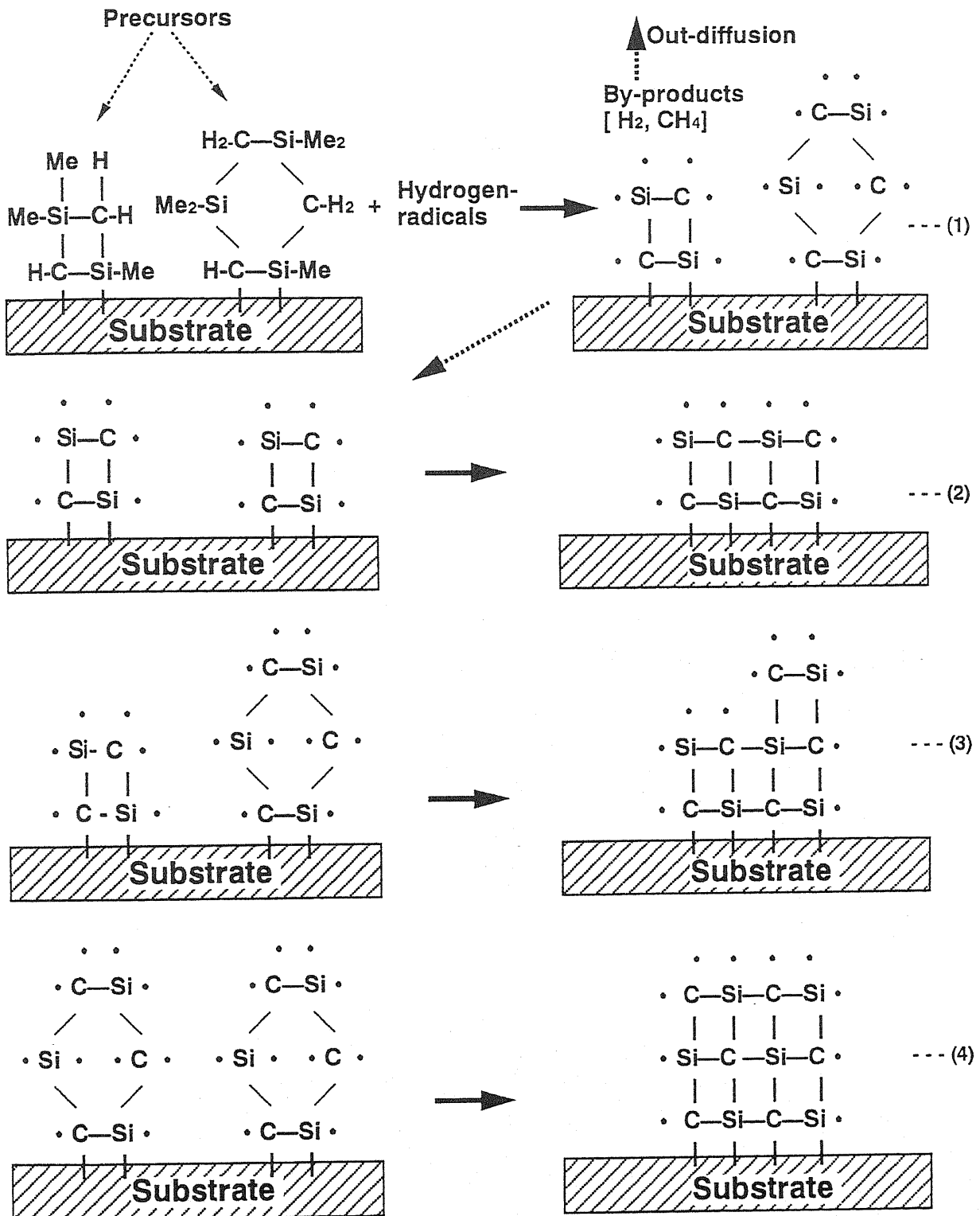


Fig.2.6 Mechanism of SiC deposition on substrate surfaces.

## 第3章 実験方法

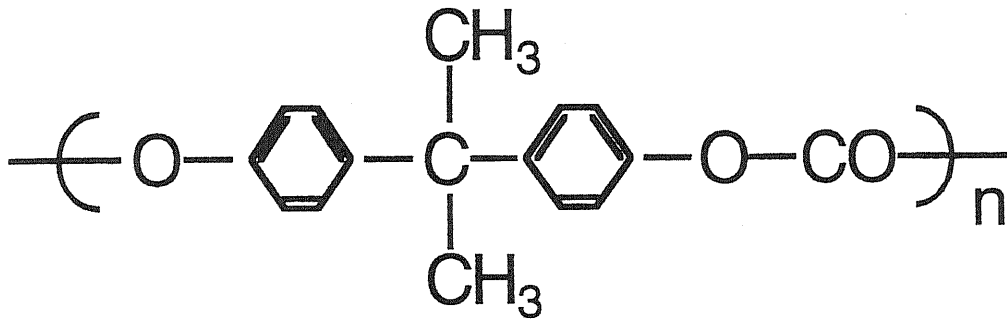
---

### 3.1 ECRプラズマによる薄膜堆積

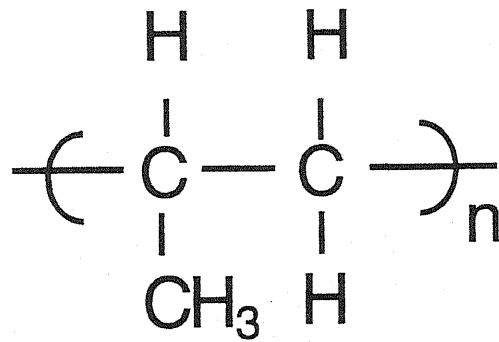
試験片には、単結晶シリコン基板 ( $\text{Si}(100)$ ) と石英ガラス基板を使用した。また、堆積膜のステップカバレッジ及びギャップフィル特性の調査には、Al配線ステップパターン付きの単結晶シリコン基板を使用した。 $\text{SiO}_2$ 膜の評価には、幅 $0.5\ \mu\text{m}$ 、高さ $1.0\ \mu\text{m}$ 寸法のAl配線で配線間隔 $1\ \mu\text{m}$ のステップパターン基板を用いた。一方、SiC膜の評価には、幅 $1\ \mu\text{m}$ 、高さ $0.5\ \mu\text{m}$ 寸法のAl配線で配線間隔 $1\ \mu\text{m}$ のステップパターン基板を使用した。プラスチック基板には、自動車に多用されている無色透明なPC材（三菱瓦斯化学㈱製、ユーピロン、H3000U）と赤色の耐衝撃用PP材（三井東圧化学㈱製、ノーブレン、SNB-4）を選んだ。射出成形したプラスチック平板（ $60 \times 60 \times 3\ \text{mm}$ ）を試験片として使用した。PCとPPの化学構造をFig. 3.1に示す。

プラズマCVD法により良質な $\text{SiO}_2$ 膜を堆積できる原料ガスとして以前からモノシラン ( $\text{SiH}_4$ ) と酸素の混合ガスが良く用いられてきた。一方、良質なSiC膜を堆積させるための原料ガスとしても以前からモノシランと炭化水素ガスのメタン ( $\text{CH}_4$ ) やエチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) ガスの混合ガスが良く用いられてきた。第2章でも述べられたとおり、モノシランは引火性が高く、取り扱いの面倒なガスである。その理由から近年、安全性の高い有機系シリコン原料への転換が図られている。従って、 $\text{SiO}_2$ 膜の原料としてTEOS使用し、SiC膜の原料としてHMDSを使用した。

実験に使用したECRプラズマCVD装置（㈱アフティ製、3000-U）の概略をFig. 3.2に示す。横型構成の装置で、大きくは、ステンレス製のプラズマ発生室（直径 $12\ \text{cm}$ 、全長 $17\ \text{cm}$ ）と反応室（直径 $30\ \text{cm}$ 、全長 $27\ \text{cm}$ ）で構成されている。プラズマ発生室の周囲に置かれた二つの電



(a) Polycarbonate



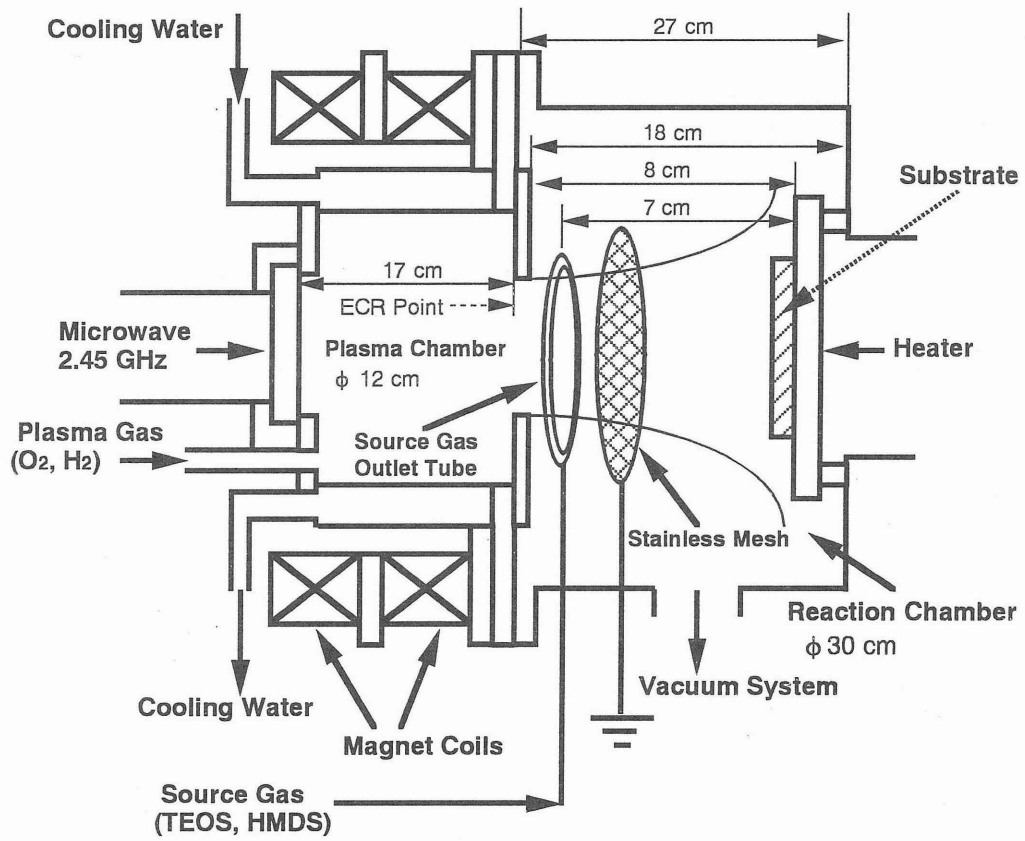
(b) Polypropylene

**Fig.3.1 Chemical structure of plastics.**

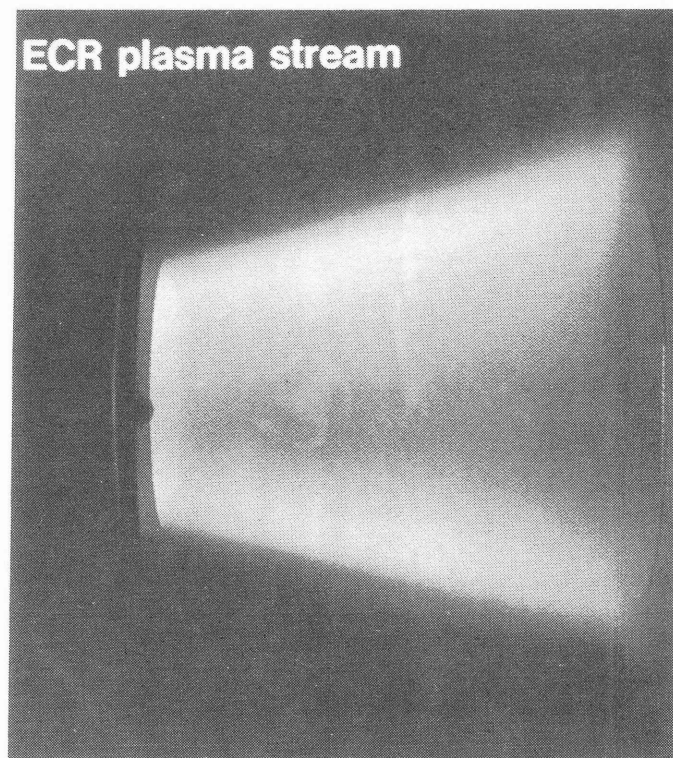
界磁気コイルにより、プラズマ発生室内にECR条件である磁束密度875 Gaussの磁界を印加する。磁気コイルの磁界分布は、プラズマ発生室から反応室の方向に低くなる発散磁界型である。そして、反応室内にアップストリームガスを導入しながらマイクロ波を印加し、ECRプラズマを発生させる。ECRポイントは、プラズマ発生室と反応室との境界に存在し、マイクロ波導入口からダウンストリーム側へ17cmの位置である。アップストリームガスに酸素ガスを用いてECRプラズマを発生させた時の反応室内のダウンストリームプラズマの発光状態の写真をFig. 3.3に示す。モリブデン製基板ホルダーにはヒータが埋め込まれており、基板温度は室温から400℃まで制御可能である。ECRポイントから基板ホルダーまでの距離は17cmである。また、真空排気系は、油拡散ポンプと油回転ポンプの構成となっている。尚、油拡散ポンプには、液体窒素トラップが設けられている。

また、アースした直径160mmのメッシュ（直径0.2mmのステンレスワイヤを用い、 $1.5 \times 1.75$ mmのメッシュ・ピッチ）を原料ガス導入口と基板の間のプラズマ流出部分に挿入したSiO<sub>2</sub>膜とSiC膜の堆積実験も行った。ここでの堆積実験では、プラズマの電子温度を変化させ、反応励起種、前駆体、及び反応機構を膜堆積に都合の良い状態に制御して、膜堆積速度の向上と荷電粒子やイオンなどの励起種の衝撃による基板温度の上昇を抑え、クラックのない良質膜を高速に堆積させるためのものである。

SiO<sub>2</sub>膜堆積の手順としては、アップストリーム・ガスとして高純度O<sub>2</sub>ガスをマスフローコントローラで流量制御して、プラズマ発生室内に導入し、酸素プラズマを発生させる。そのダウンストリームに流量制御した高純度の液体TEOSを80℃に加温して気化させ、そのガスを流量制御してリング形状の導入口から流し込む。これにより、基板表面上へのSiO<sub>2</sub>膜の堆積反応が生ずる。一方、SiC膜堆積の手順としては、アップストリーム・ガスとして高純度H<sub>2</sub>ガスを流量制御して、プラズマ発生室内に導入し、水



**Fig.3.2 Schematic diagram of ECR plasma reactor.**



**Fig.3.3 ECR plasma emission.**

素プラズマを発生させる。シリンダ内の28℃に保ったの高純度の液体HMD SにキャリアガスのHeを流量制御して導入し、バブリングから得られたHMD SとHeの混合ガスをリング形状の導入口からダウンストリームに流し込む。これにより、基板表面上にSiC膜を堆積させることができる。

### 3. 2 堆積薄膜の解析手法

堆積した膜の化学組成は、FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, NICOLET社製, 740 Spectrometer) とXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, KRATOS社製, XSAM-800) で測定した。尚、XPSでは、あらかじめSiO<sub>2</sub>とSiCの標準試料を測定し、Si、O、Cの組成比のキャリブレーションを行った。Si(100)基板に堆積した膜の膜厚をエリプソメータより測定し、膜堆積速度を算出した。堆積膜の紫外線の分光透過率曲線(210~400nm)を自記分光光度計(日立製作所製, U-3000)を用いて測定した。また、堆積した膜の観察を電界放射型のSEM (Scanning Electron Microscope, 日本電子(株)製, JSM-6300F) とAFM (Atomic Force Microscope, オリンパス(株)製, NV-2000) により行った。さらに、Si基板やプラスチック基板に膜堆積したごく表層の硬度は、ロックウェル硬度やビッカース硬度等では把握しにくい。そのため、硬度測定には、ダイナミック微小硬度計(島津製作所製, DUH-50)を用いた。この手法は、ダイヤモンド圧子(稜面角度115°の三角錐)を基板表面に、一定速度で接触させ、一定の荷重速度で垂直に挿入させ、その際、深さ方向に対しての荷重値を直読し、硬度を算出する<sup>8,9)</sup>。この際用いたダイナミック硬度は次式で計算される。

$$\text{Micro dynamic hardness} = \alpha \times P / D^2$$

ここで、 $\alpha$ は圧子形状による定数(= 37.838)、Pは試験荷重値、Dは圧子の押し込み深さ( $\mu\text{m}$ )である。本実験では、Fig. 3.4に示す様に $1\mu\text{m}$ の堆積膜に対し、圧子の押し込み深さは膜表面から $0.8\mu\text{m}$ とした。参考に、予備実験から算出したダイナミック硬度とロックウェル硬度の関係をFig. 3.5に示す。この時のダイナミック硬度測定は、ダイヤモンド圧子の接触速度を $9.6 \times 10^{-3} \text{ gf/sec}$ 、荷重速度を $4.8 \times 10^{-2} \text{ gf/sec}$ とした。また、ダイナミック硬度とビッカース硬度の関係をFig. 3.6に示す。この時のダイナミック硬度測定は、ダイヤモンド圧子の接触速度を $5.1 \times 10^{-2} \text{ gf/sec}$ 、荷重速度を $2.6 \times 10^{-1} \text{ gf/sec}$ 、とした。

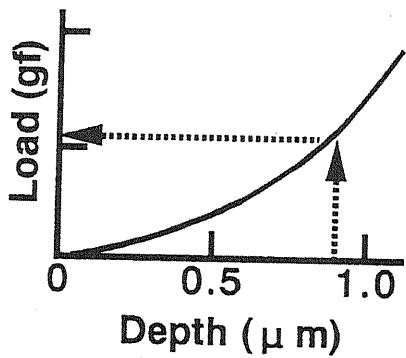
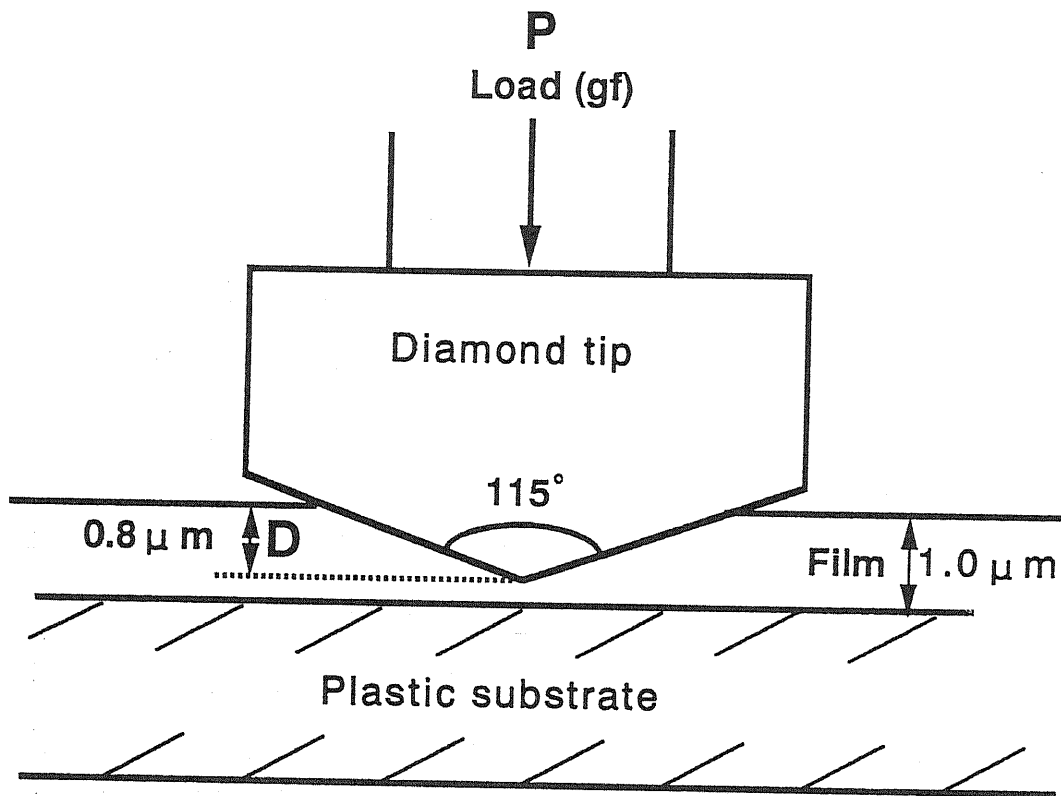
さらに、Si基板に堆積した $\text{SiO}_2$ 膜の密着強度は、スクラッチ式密着強度計(島津製作所製、SST-100)により測定した。この方法では、基板表面の堆積膜は、ダイヤモンド針によって一定速度( $20\mu\text{m/sec}$ )でスクラッチされる。スクラッチの振幅は $10\mu\text{m}$ とし、スクラッチ針の最大荷重は $10\text{gf}$ とした。スクラッチ試験により膜が剥がされた時の臨界荷重はレコーダに直読された<sup>86-89)</sup>。密着強度を求めるために、P. BenjaminとC. Weaverによる次式を用いた<sup>90, 91)</sup>。

$$\text{Adhesion strength} = H / \{ (\pi R^2 H / W_c) - 1 \}^{1/2}$$

ここで、Hは基板のブリネル硬度( $\text{Si}(100) = 767 \text{ kgf/mm}^2$ )、Rはダイヤモンド針の半径( $1.5 \times 10^{-3} \text{ mm}$ )、 $W_c$ は膜密着の臨界荷重( $\text{kgf}$ )である。

### 3.3 プラズマ反応活性種の診断

膜堆積中のプラズマ特性を診断するため、ダウンストリームプラズマの発光分光スペクトル測定を行い、アップストリームからのプラズマによってダウンストリームに導入された原料ガスが分解され生成した励起種のイ



$$\text{Hardness} = a \times P / D^2$$

**a:** Constant of diamond tip  
(= 37.838)

**P:** Load (gf)

**D:** Depth of tip indentation

**Fig.3.4** Measurement method of dynamic hardness.



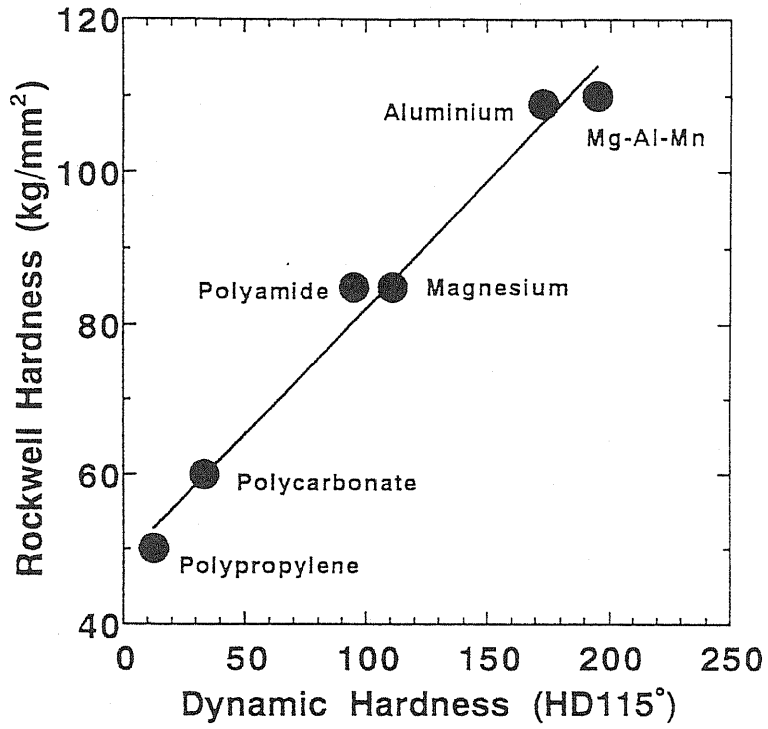


Fig.3.5 Dynamic hardness vs. rockwell hardness.

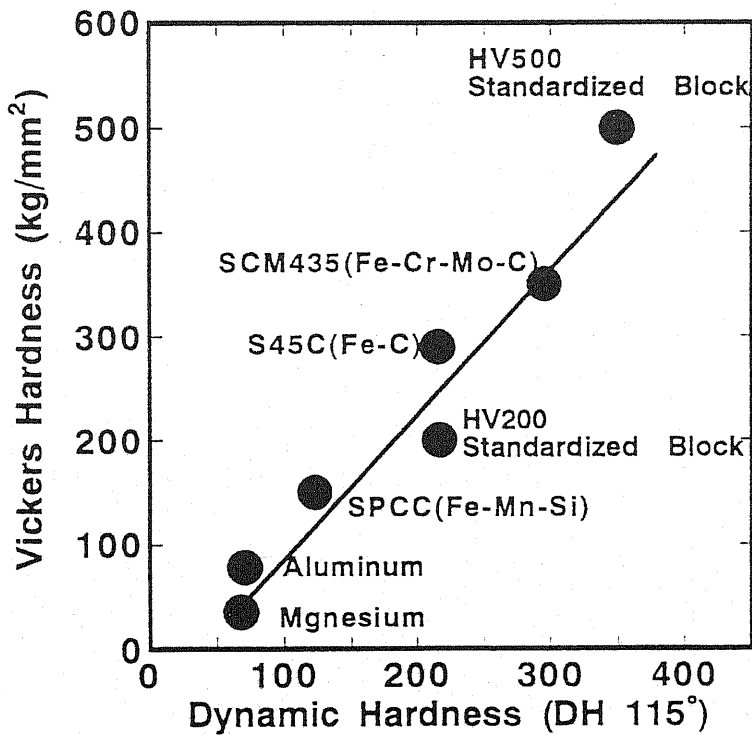
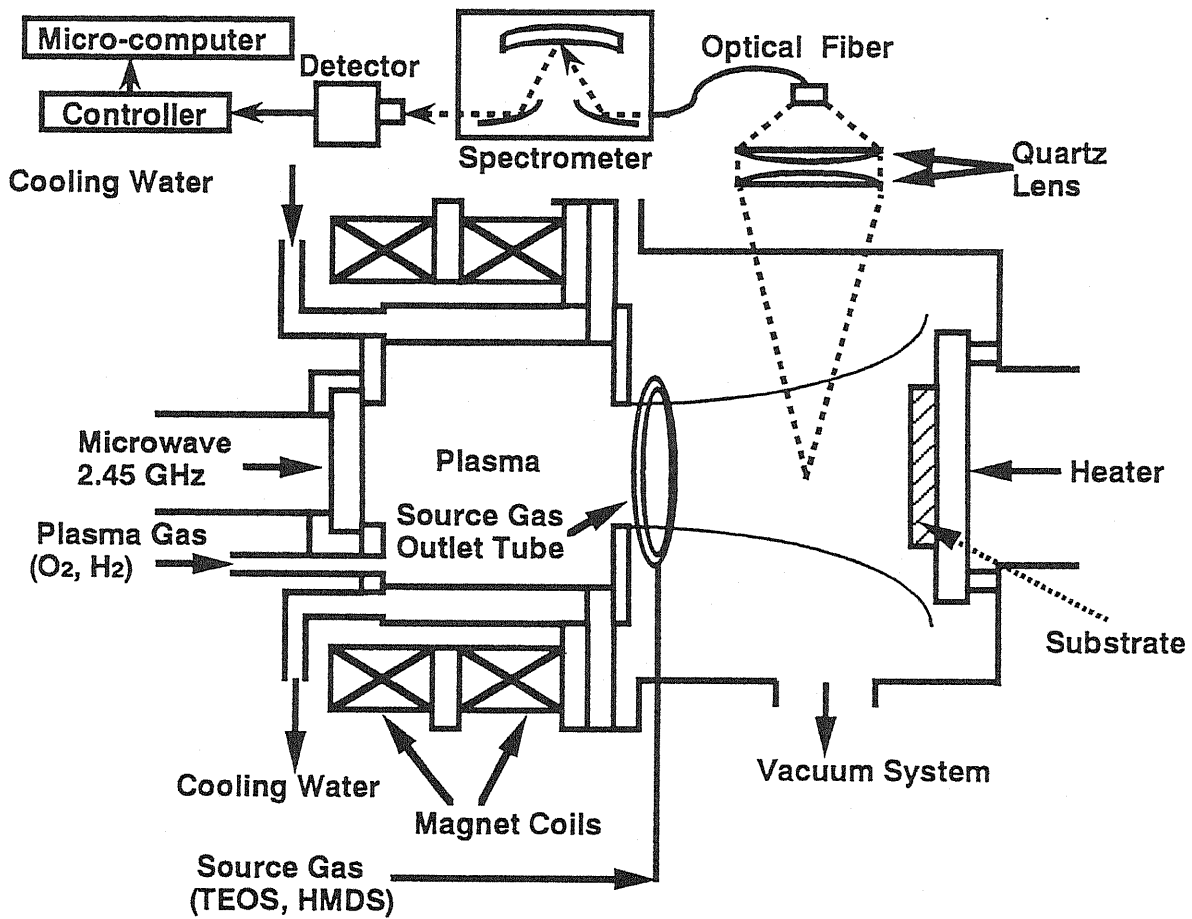


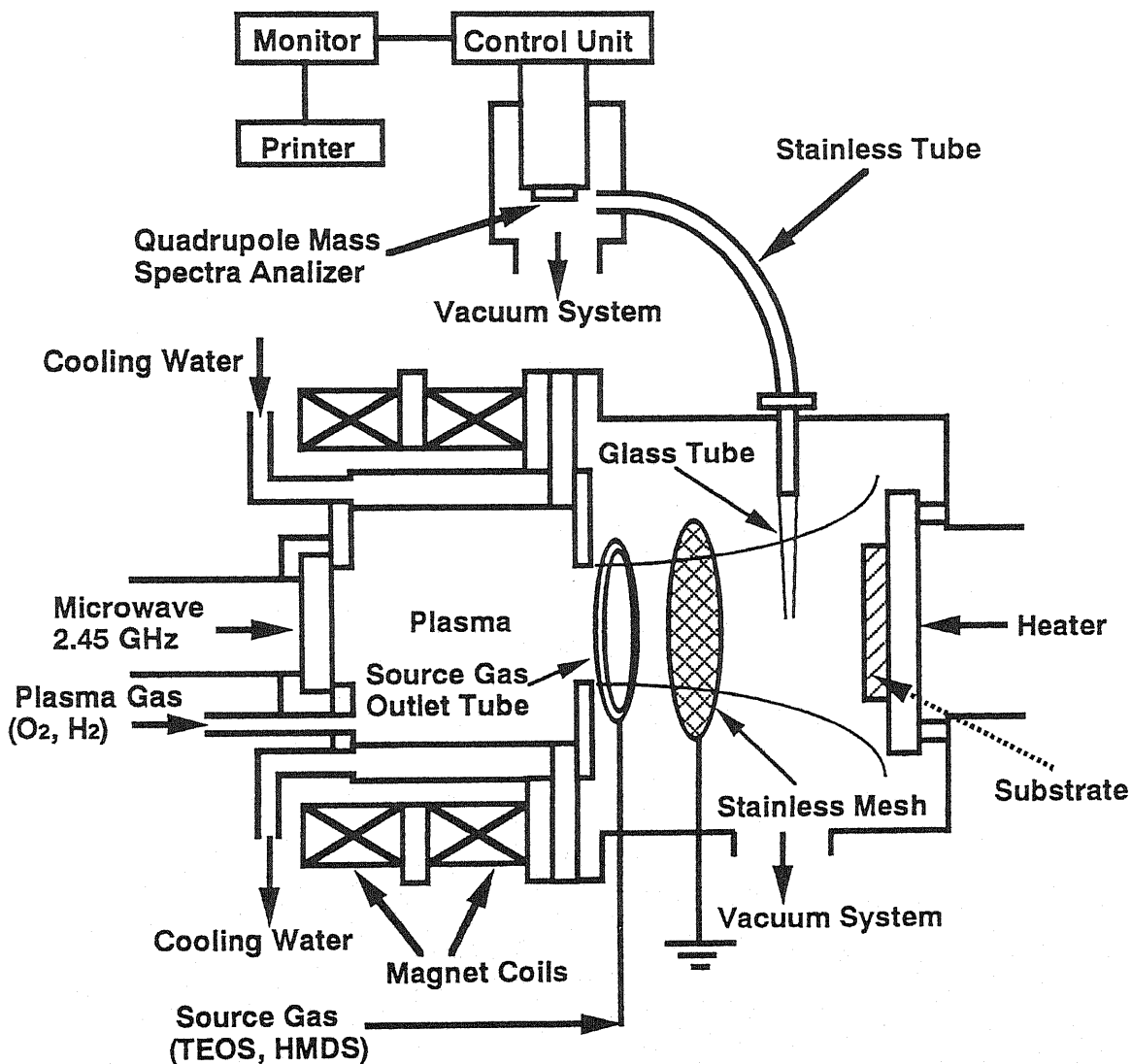
Fig.3.6 Vickers hardness vs. dynamic hardness.

オン、原子、分子の発光種を調査した。プラズマの発光分光測定には分光光度計 (SOFIE Instrument社製, DEGISEM)を用いた。分光測定装置の構成をFig. 3.7に示す。2枚の石英製凸レンズを介して基板近傍のダウンストリーム・プラズマの中心部の発光分光スペクトルを計測した<sup>92)</sup>。



**Fig.3.7 Schematic diagram of plasma reactor for emission spectrum measurement.**

また、アップストリームからのプラズマによってダウンストリームに導入された原料ガスが分解され生成した分子、原子、イオンや中性ラジカルなどの励起種、あるいは前駆体を推定するため四重極型質量分析装置 (LEDA-MASS社製、Vacscan Spectra)を用いて、ダウンストリームプラズマ中のガスの質量分析を実施した。質量分析装置の構成をFig. 3.8に示す。四重極質



**Fig.3.8 Schematic diagram of plasma reactor for quadrupole mass spectrum measurement.**

量分析計は、液体窒素トラップの付いた油拡散ポンプと油回転ポンプによる差動排気系を有するチャンバー内に設置されている。そのチャンバー内は常に排気され、圧力が $10^{-7}$  Pa以下に保持された。質量分析は、ダウンストリーム中に設置された石英ガラス管（ガス導入口内径1 mm、内径3 mm、全長70 mm）と接続されたステンレス製パイプ（内径20 mm、全長500 mm）を通じてプラズマ中のガスを差動排気されているチャンバー内の四重極型質量分析計まで誘導して行った<sup>93, 94)</sup>。尚、石英ガラス管の導入口の位置は、金属メッシュからダウンストリーム側へ5 mmとし、生成プラズマの中心部に設置された。

## 第4章 テトラエトキシシランからのSiO<sub>2</sub>薄膜の堆積

### 4.1 成膜条件とSiO<sub>2</sub>膜の特性

前章でも述べたとおり基板非加熱で高品質膜を堆積させるには、プラズマ中の励起種の制御が必要である。中でも、成膜にかかわりが深いと考えられる中性ラジカルの制御は重要である。プラズマの堆積膜の形態、及び品質への影響についてプラズマ中の励起種の制御について注目した。まず、TEOS供給量を精密に制御して、プラズマ気相反応で生じる反応励起種、前駆体、及びその反応を調節することに注目し、基板非加熱で高品質なSiO<sub>2</sub>膜の堆積を試みた。続いて、原料ガス導入口と基板の間のプラズマ流出部分に金属メッシュを挿入してバイアスを印加することにより、プラズマ中の励起種を制御してSiO<sub>2</sub>膜を堆積させる手法を考案し検討した。基板表面はプラズマ中の荷電粒子やイオン衝撃による損傷を受ける問題があり、プラズマ中のこれら励起種の制御は高品質膜の堆積において大切である。プラズマ中にメッシュを挿入することにより、プラズマ中の励起種をSiO<sub>2</sub>膜の堆積反応に適した状態に制御すると同時に、さらに基板表面に吸着した前駆体やSiC膜の荷電粒子やイオンによるエッチング反応や損傷も低減させ、高品質膜を高速に堆積させることを試みた。メッシュを挿入しないで堆積したSiO<sub>2</sub>膜の特性と比較して、その違いについて考察を行った。

SiO<sub>2</sub>膜堆積の手順としては、アップストリーム・ガスとして酸素ガスをプラズマ発生室内に導入し、酸素プラズマを発生させる。そのダウンストリームにTEOSガスをリング形状の導入口から流し込み、Si(100)、ハーフミクロンサイズのAl配線ステップパターン付きSi基板、及び石英ガラス基板の表面に厚さ1μmのSiO<sub>2</sub>膜を堆積させた。ここでのSiO<sub>2</sub>膜の堆積実験におけるプラズマCVD条件の範囲をTable 4.1に示す。

Table 4.1 ECR plasma CVD conditions of SiO<sub>2</sub> films

TEOS (Downstream gas)	0.5 ~ 2.0 sccm
O <sub>2</sub> (Upstream gas)	10 sccm
Pressure	0.7 Pa
Microwave power	100 ~ 150 W
Substrate temp.	Room temp. ~ +350 °C
Mesh bias voltage	-80 V ~ +50 V

まず、TEOS供給量を変化させてSiO<sub>2</sub>膜を基板非加熱で堆積した実験結果について説明する。ここでは、金属メッシュは用いていない。TEOS供給量を変化させた条件で堆積したSiO<sub>2</sub>膜のFTIRスペクトルをFig. 4.1示す。どの膜にも1090 cm<sup>-1</sup>にSi-O (Stretching)、820

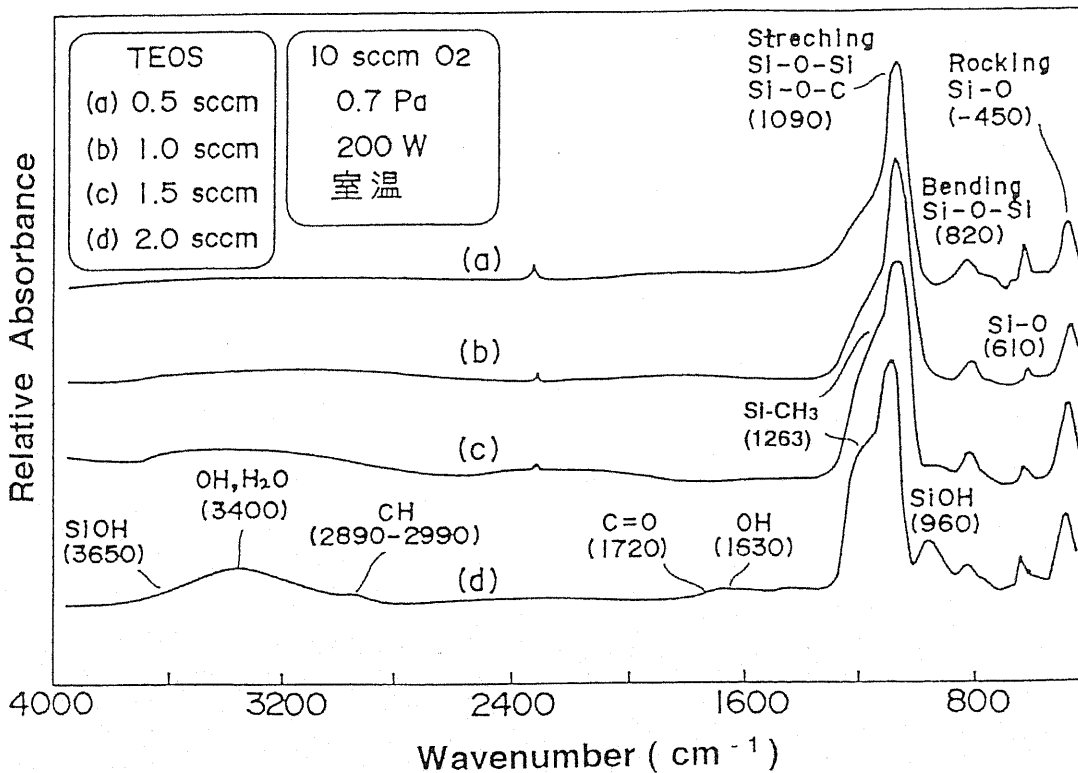


Fig. 4.1 FTIR spectra of deposited SiO<sub>2</sub> films.

$\text{cm}^{-1}$ に  $\text{Si-O-Si}$  (Bending)、 $450 \text{ cm}^{-1}$  に  $\text{Si-O}$  (Rocking) の吸収が認められる。TEOS 供給量が  $0.5 \sim 1.0 \text{ sccm}$  の範囲内では、特に  $960 \text{ cm}^{-1}$  に  $\text{Si-OH}$ 、ならびに  $3650 \text{ cm}^{-1}$  に  $\text{Si-OH}$ 、 $3400 \text{ cm}^{-1}$  に  $-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $2890 \sim 2990 \text{ cm}^{-1}$  に  $\text{CH}$  の吸収は現れていない。また、 $1263 \text{ cm}^{-1}$  付近に  $\text{Si-O}$  ( $1090 \text{ cm}^{-1}$ ) のピークと重複している  $\text{Si-CH}_3$  と見られるショルダーの吸収も少なく、良質な  $\text{SiO}_2$  の堆積が認められる。これら吸収ピークは他の報告でもみられるものである<sup>58, 95-100</sup>。しかし、TEOS 供給量を  $1.5 \sim 2.0 \text{ sccm}$  の範囲まで増やした場合、これら不純物の吸収が顕著に現れはじめ、 $\text{SiO}_2$  膜の品質低下が認められる。Fig. 4.2は同様にTEOS供給量を変化させた条件で堆積した膜のXPSスペクトルである。TEOSの供給量にかかわらず、結合エネルギーが  $103 \text{ eV}$  の位置に  $\text{Si } 2p$  のシングルスペクトルが現れており、 $\text{SiO}_2$  の化学構造に近い膜が堆積されていることを示している。TEOS 供給量が  $0.5 \text{ sccm}$  と少ない場合に対し、 $2.0 \text{ sccm}$  と過剰に増やすと  $\text{O } 1s$  ピークに対する  $\text{C } 1s$  ピークの相対強度は著しく増加している。この  $\text{C } 1s$  ピークの帰属は明らかではないが、TEOS 供給量の増加により、膜中にTEOSからのアルキル基がより多く存在していることがうかがわれる。さらに、XPSスペクトルから求めたTEOS供給量に対する堆積膜中の元素比<sup>58, 101</sup> の関係をFig. 4.3に示す。TEOS供給量増加に伴い、 $\text{C}$ が増加し、 $\text{Si}$ と $\text{O}$ が減少しており、FTIRの結果と同様に、 $\text{SiO}_2$ 膜の品質低下が認められる。また、Fig. 4.4にTEOS供給量が  $1.0 \text{ sccm}$  と  $2.0 \text{ sccm}$  の時のプラズマ発光分光スペクトルを示す。 $\text{SiO}_2$ 膜堆積における酸素プラズマの  $\text{O}_2^+$  イオンによる発光ピークが  $306 \sim 312 \text{ nm}$  に認められる。TEOSのアルキル基が分解して生じた  $\text{CH}$  の発光ピークが  $432 \text{ nm}$  に、 $\text{H}\beta$  (水素原子) の発光ピークが  $486 \text{ nm}$ 、 $\text{Si}$  の発光ピークが  $288 \text{ nm}$  に認められる。また、反応副生成物の  $\text{CO}$  ( $283$ 、 $313$ 、 $483 \text{ nm}$ ) と  $\text{CO}^+$  イオン ( $267$ 、 $454 \text{ nm}$ ) の発光ピークも認められる。これらの原子、分子の発光スペ

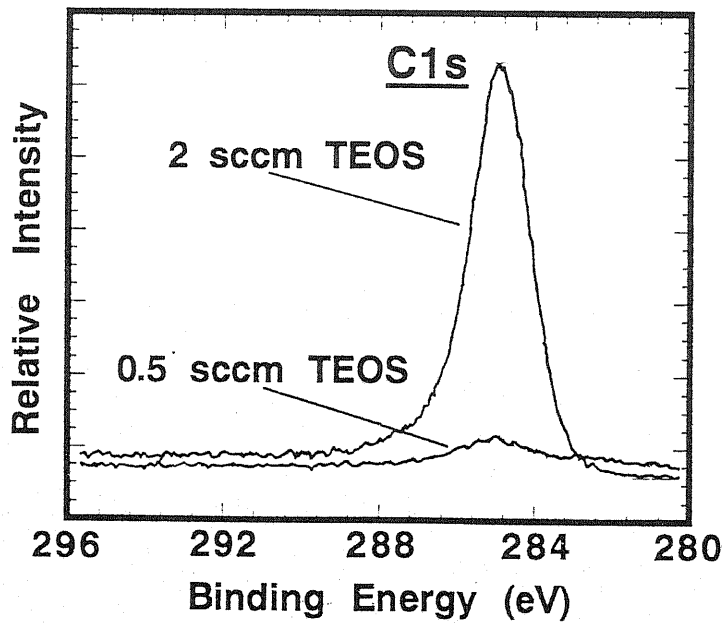
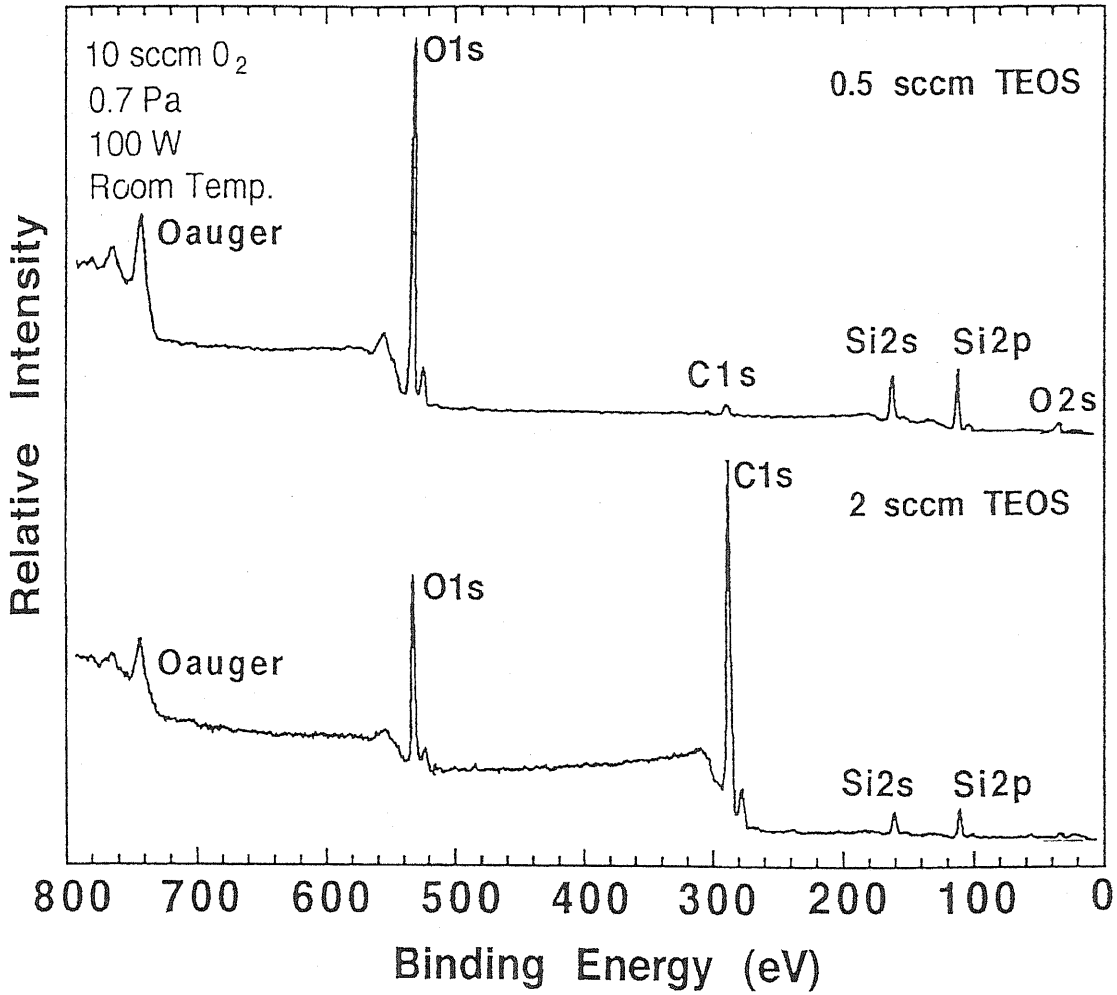


Fig.4.2 XPS spectra of SiO<sub>2</sub> films.



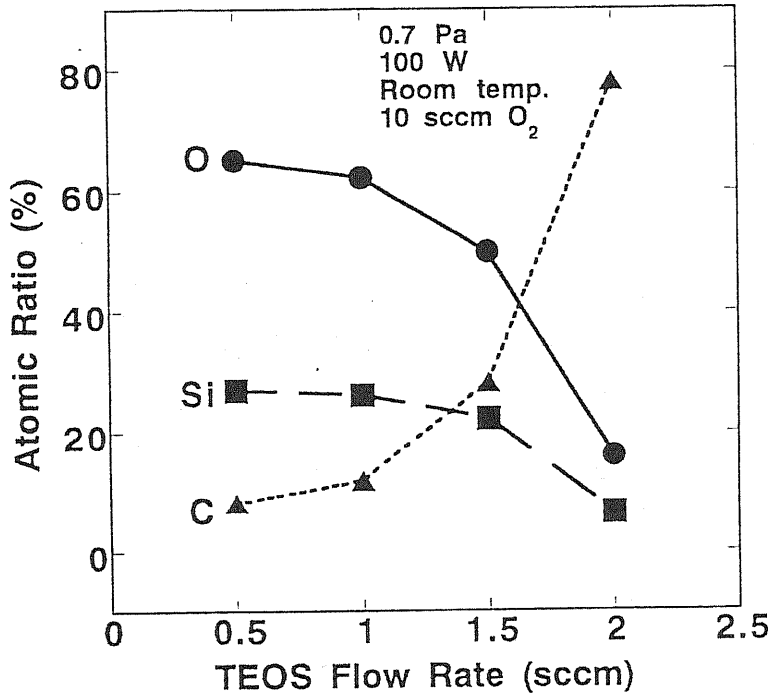


Fig.4.3 Atomic ratio vs. TEOS flow rate.

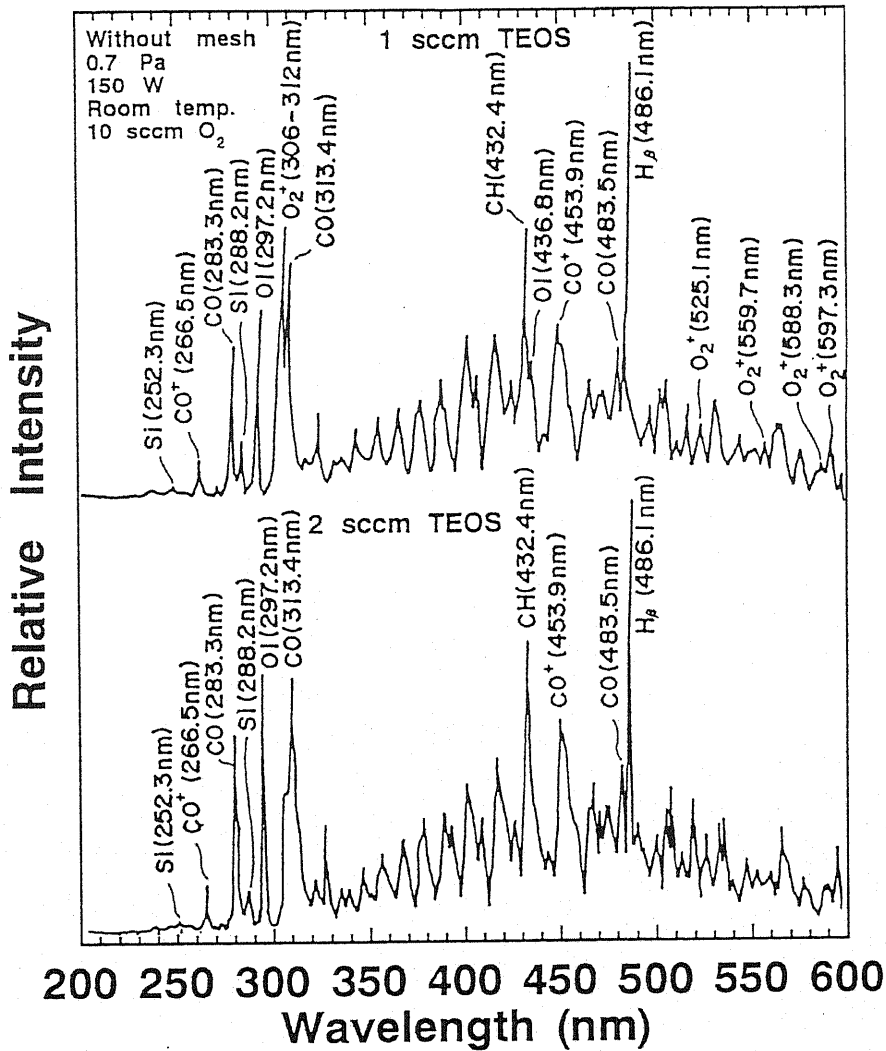


Fig.4.4 Optical emission spectra of plasma.

クトルは、他の報告でも確認されている<sup>92, 102-106)</sup>。良質なSiO<sub>2</sub>膜ができるTEOS供給量が1.0 s c c mのスペクトルには、310 nm付近のO<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンの発光ピークが認められる。しかし、TEOS供給量が2.0 s c c mと過剰になると、このO<sub>2</sub><sup>+</sup>ピークは著しく減少する。このことは、TEOS分子の分解にかかわる酸素励起種が増加しているのではなく、むしろ減少していることがわかる。これら結果より、過剰なTEOSの供給量に対し、SiO<sub>2</sub>膜の堆積反応に必要な酸素励起種が不足し、TEOSからのアルキル基、及び反応中間体や副生成物のH<sub>2</sub>O, SiOHが完全に脱離できずに膜中に取り込まれてしまった。あるいは、SiO<sub>2</sub>膜の生成反応よりもTEOSからのアルキル基を有する励起種、前駆体の重合反応が支配的になり、 hidrocarbonを多く含んだ堆積膜となったことが考えられる。また、反応の際に、酸素励起種の量に対しTEOS供給量が過剰になるとSiO<sub>2</sub>膜の堆積速度の低下と膜質低下が伴って生じることもわかる。上記結果は、TEOSを適した供給量に制御すれば、基板非加熱でも、不純物を殆ど含まない良質なSiO<sub>2</sub>膜堆積が可能であることを示している。それゆえ、ECRプラズマCVD法では、耐熱性の低いAl配線Si基板やプラスチック上へのSiO<sub>2</sub>膜の堆積に適していることが確認された。

続いて、金属メッシュをプラズマ流出部分に挿入してSiO<sub>2</sub>膜を堆積した実験結果について解説する。まず、プラズマ流出部分に挿入した金属メッシュに印加する直流電圧値に対するメッシュに流れる電流値の関係をFig. 4.5に示す。電圧値-100Vから+80Vの変化に対して、メッシュの電流値は+30mAから-500mAの範囲で変化している。尚、この時、ECRプラズマは負の正電界が生じていると考えられる<sup>14, 15)</sup>。例えば、木村らは、エミッションプローブ測定により、圧力が $2.7 \times 10^{-3}$  Pa、マイクロ波出力が140Wの条件下での酸素のECRプラズマの空間電位は、-15V、電子温度は6 eVであると報告している<sup>92)</sup>。さらに、金属メッシュに印加する直流電圧を変化させて、Si(100)基板上にSiO<sub>2</sub>膜

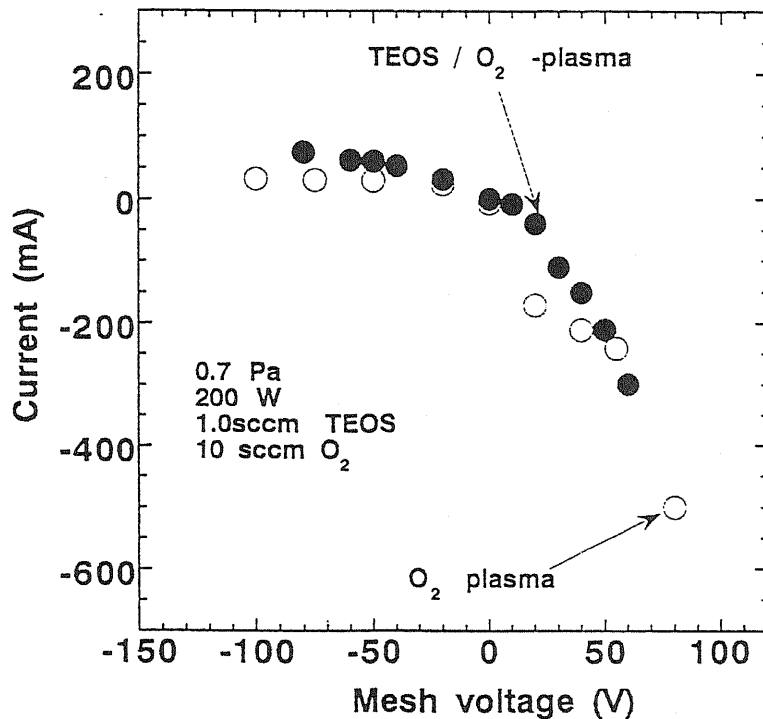


Fig.4.5 Current vs. mesh voltage.

を堆積した場合の膜堆積速度の変化をFig. 4.6に示す。メッシュ位置は、TEOS導入口からダウンストリーム側に20mmとした。ここでは、メッシュに印加する電圧を変化させ、プラズマ中の励起種の状態を制御することによって、SiO<sub>2</sub>膜の堆積効率が最も良いメッシュの条件を求めた。メッシュを用いない場合の堆積速度は38 Å/minと低かった。それに対し、メッシュへの印加電圧が0V、つまり接地されているとき、堆積速度は、230 Å/minとなり、最も高い値となった。正負極にかかわらずメッシュへの印加電圧の上昇に伴い、堆積速度は低下する傾向を示す。また、メッシュへの印加電圧に対するSiO<sub>2</sub>膜の化学組成の変化をFig. 4.7に示す。化学組成はXPSから求めた。この結果より、メッシュに電圧を印加しても堆積膜の化学組成は影響を受けず、高品質なSiO<sub>2</sub>膜が堆積されることが確認された。Fig. 4.8に接地された金属メッシュが有無の条件でのプラズマ発光分光スペクトルを示す。メッシュを挿入した場合、Hβの発光強度が、ごくわずかに低減している様に見られる以外、大きな違いは認められない。従って、接地されたメッシュを挿入した場合、堆積速度が

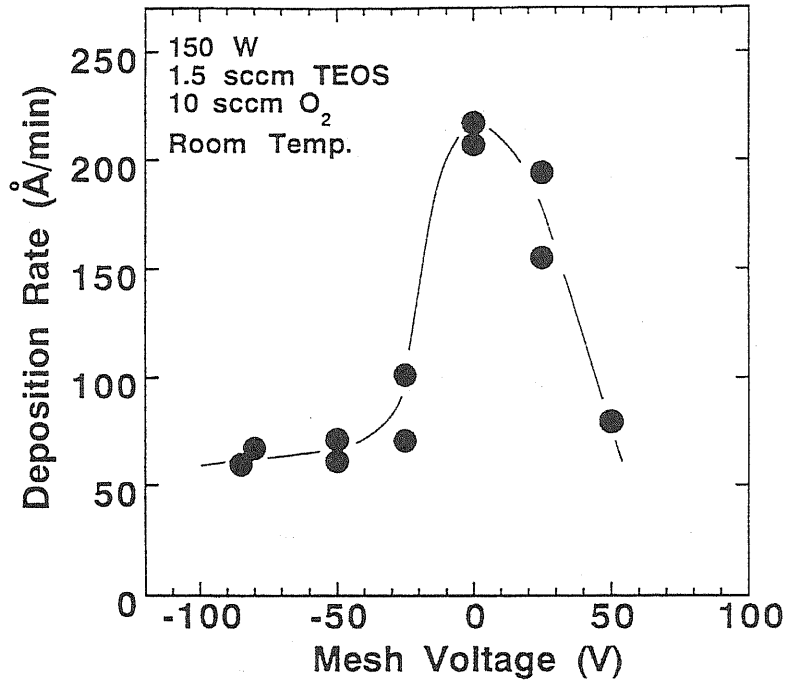


Fig.4.6 Deposition rate vs. mesh voltage.

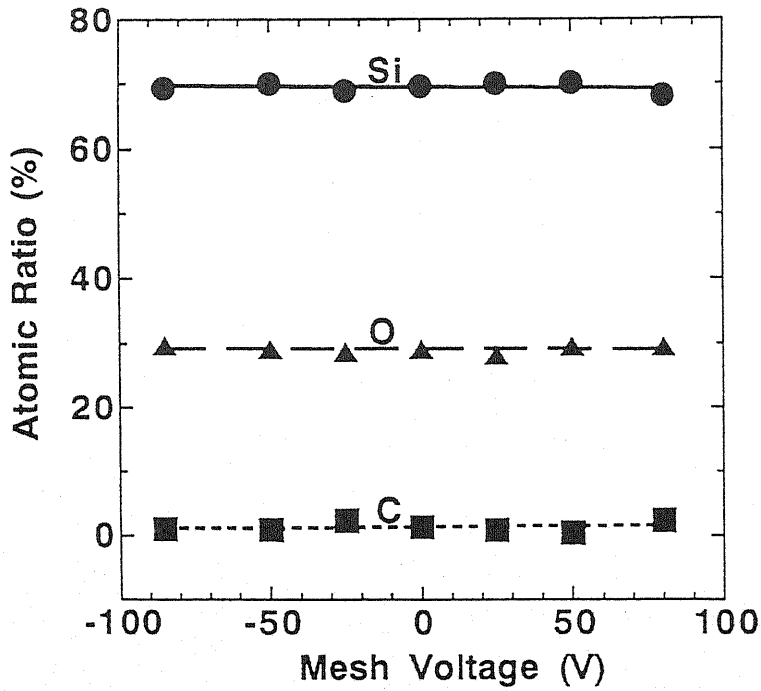


Fig.4.7 Atomic ratio of film vs. mesh voltage.

高くなる理由は、第1章2節の研究目的でも説明したとおり、接地されたメッシュによりプラズマの電子温度は数 eV 低下していることが、佐藤らの報告<sup>44)</sup>から推察される。このことにより、プラズマの電子温度は膜堆積の反応励起種や前駆体の生成に適した状態に変化し、反応励起種、前駆体の生成割合が増加したことが考えられる。それに加え、プラズマ中の荷電粒子やイオンなどによる基板上に存在する前駆体の分解や脱離、エッチング反応が減少していることも考えられる。メッシュの設置位置をTEOS導入口からSi(100)基板側にシフトさせた場合の膜堆積速度の変化をFig. 4.9に示す。基板温度は、非加熱と200℃とした。尚、TEOS導入口の位置を基準、0mmとし、そこから基板ホルダーまでの距離は70mmである。また、基板非加熱の場合において、メッシュを逆にTEOS導入口よりアップストリーム側へ5mm、つまり-5mmの位置に挿入した時の堆積速度も求めた。基板温度が非加熱、及び200℃の場合でもメッシュ位置がTEOS導入口に近いほど堆積速度は高く、メッシュが基板側に接近するに伴い堆積速度は低下する。これは、メッシュをできる限りTEOS導入口近くに設け、ダウンストリームの酸素プラズマ中にTEOS分子が導入された後、いち早くプラズマ中の励起種を制御しなければ、効率の良い膜堆積反応が起こらないことを示唆している。また、メッシュが-5mmの位置、つまり、TEOSが導入される前の酸素プラズマ中にメッシュを挿入しても、さほど高い堆積速度は得られないことも確認された。このことは、プラズマの位置的な空間電位や電子温度の違いが大きく膜堆積反応に関与していることがうかがわれる。メッシュ有無の条件でのTEOS供給量と堆積速度の関係をFig. 4.10に示す。マイクロ波出力は100Wから200Wまで変化させた。また、マイクロ波出力と堆積速度の関係をFig. 4.11に示す。ここでのTEOS供給量は1.5 sccmとした。メッシュを挿入した場合、メッシュ無しに比べ堆積速度は著しく上昇している。そしてメッシュ有無の条件での堆積速度の変化は同じ傾向を示す。どのマイクロ波出力においても、ある範囲の供給量増加まで堆積速度は上昇する。これは、TEOS

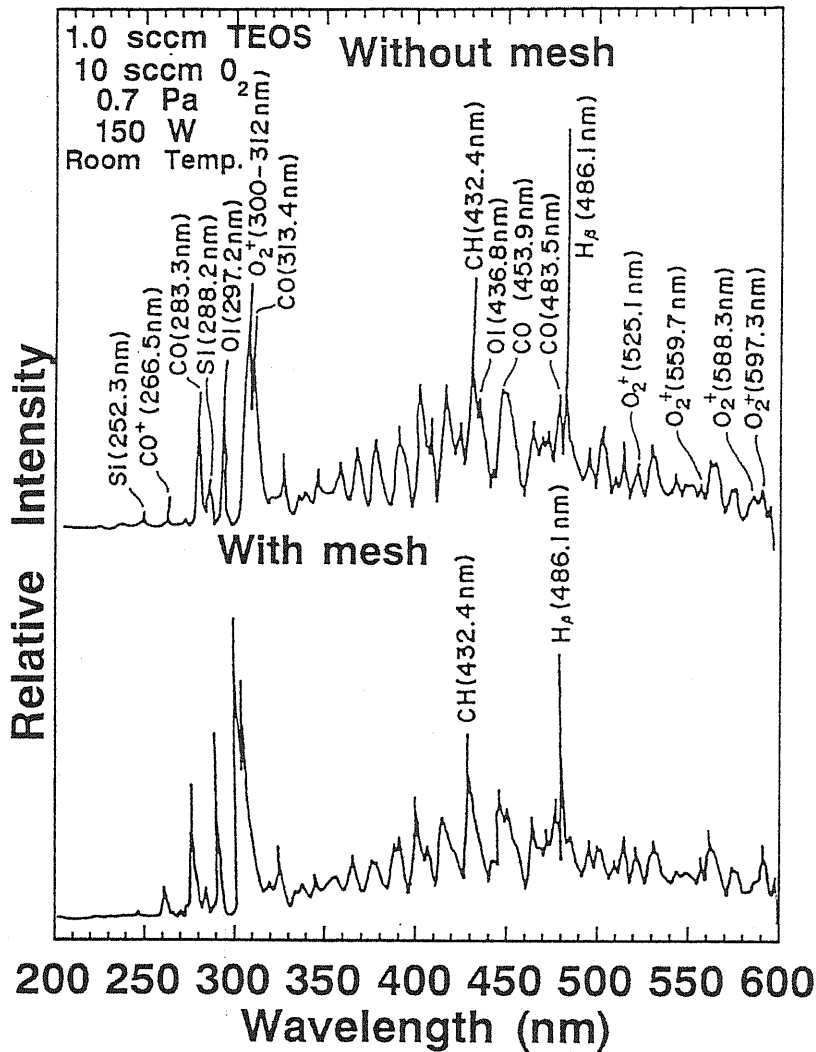


Fig.4.8 Optical emission spectra of plasma.

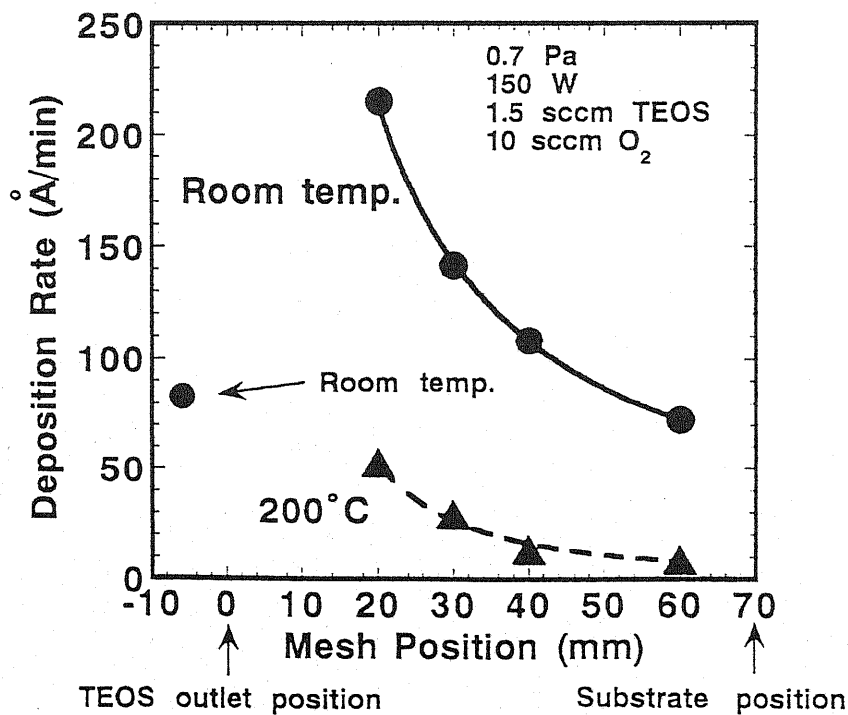


Fig.4.9 Deposition rate vs. mesh position.

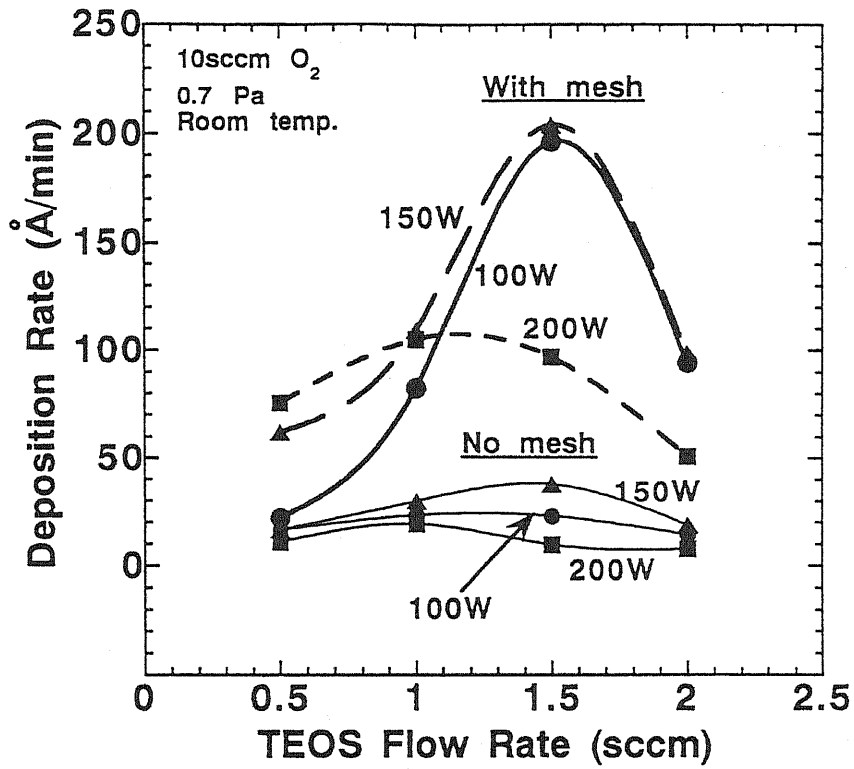


Fig.4.10 Deposition rate vs. TEOS flow rate.

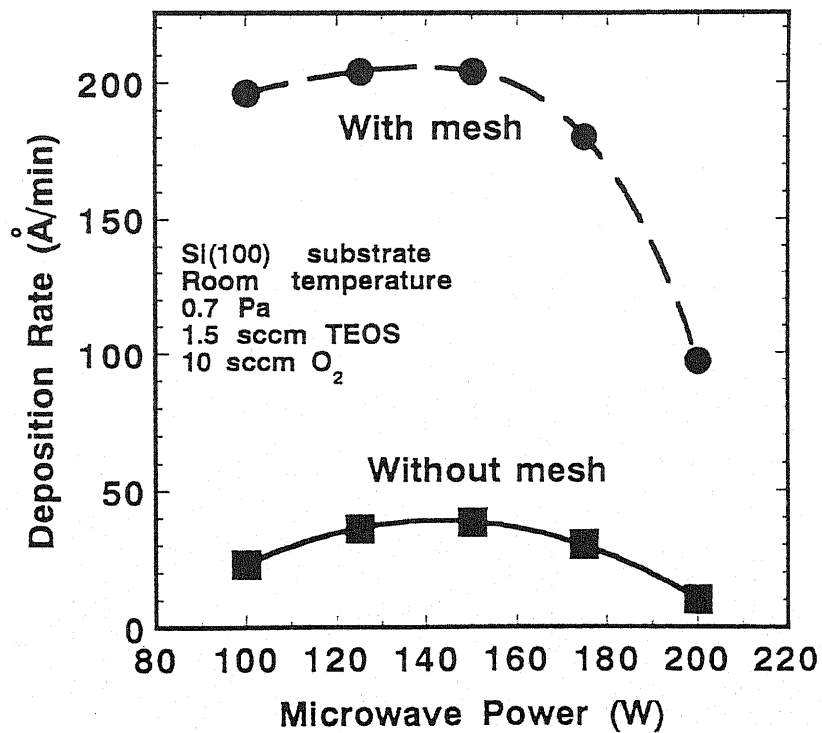


Fig.4.11 Deposition rate vs. microwave power.

供給量に対し、酸素プラズマ中の励起種が十分に存在していることがわかる。しかし、TEOS供給量がある範囲を超えると、逆に堆積速度は低下してしまう。このことは、TEOS供給量に対しプラズマの励起種が不足していることと、TEOS供給量の増加により気相中でのTEOS濃度が上昇して、TEOS分子の拡散量が増加して気相反応の位置がアップストリーム側に移動したことも考えられる。また、Fig. 4. 11からわかる様にマイクロ波出力を100Wから150Wまで上昇させると堆積速度は相対的に上昇する。しかし、マイクロ波出力を200Wまで上昇してしまうと逆に堆積速度は低下し、100Wの場合よりも低くなってしまう。この理由は、マイクロ波出力の上昇により、気相中での前駆体の生成反応、並びに基板表面での膜堆積反応の機構が変化したことや荷電粒子やイオン衝撃による基板表面に吸着した前駆体のエッチング反応が増加したことなどが考えられる。メッシュ有無の条件で、TEOS供給量を変化させて堆積したSiO<sub>2</sub>膜中のCの含有率をFig. 4. 12に示す。Cの含有率は、XPSから測定した。メッシュの有無にかかわらず、TEOS供給量増加に伴い、堆積膜中のC含有量は増加し、膜質の低下が認められる。また、FTIR測定からもTEOS供給量の増加に伴い、H<sub>2</sub>Oや-OH、-CH<sub>n</sub>、基の吸収ピークの生成が検出されている。このことは、本章1節でも述べたとおり、過剰なTEOS供給量に対し、SiO<sub>2</sub>膜の堆積反応に必要な酸素励起種が不足し不完全な反応となり、TEOSからの hidrocarbonや副生成物のH<sub>2</sub>Oと-OH基が膜中に残存したことやTEOSからのアルキル基をもつ励起種の重合反応が支配的となり hidrocarbonを多く含んだ堆積膜になったことが考えられる。さらに、メッシュ有無の条件における基板温度と堆積速度の関係をFig. 4. 13に示す。メッシュの挿入により堆積速度の上昇が認められ、メッシュの有無にかかわらず基板温度の上昇に伴い堆積速度は低下しているのが認められる。TEOSを用いた酸素ECRプラズマCVDでは、基板温度が200℃を越えない範囲では、堆積速度の低下はゆるやかである。しかし、200℃を超えると堆積速度は急激に低下するようになり、200



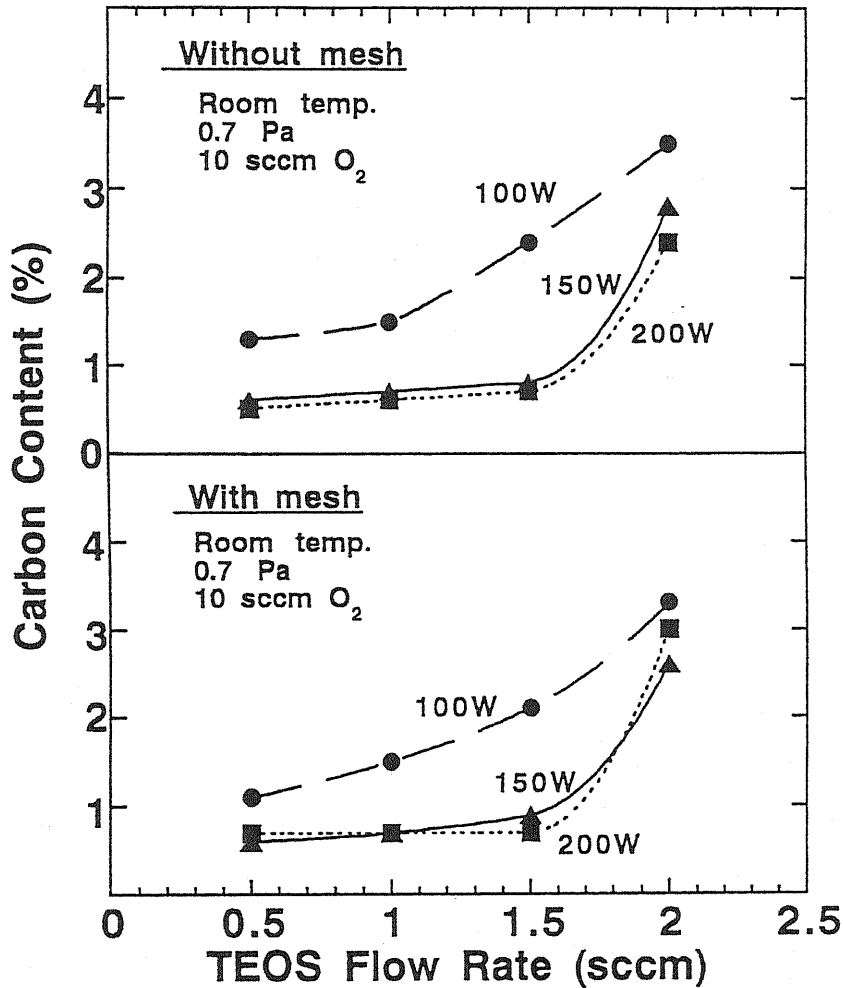


Fig.4.12 Carbon content vs. TEOS flow rate.

℃を境に異なる2つの温度依存性を示している。メッシュを挿入しない場合、基板が非加熱から200℃までの領域では、殆ど堆積速度は低下しないが、200℃以上の温度依存性をエネルギーとして見積ると $-0.29$  eVとなる。一方、メッシュを用いた場合では、基板非加熱から200℃の領域では、温度依存性は $-0.1$  eVを示し、200℃以上の温度領域では $-0.2$  eVを示すようになる。このことは、膜堆積反応の温度依存性が単純には表せないことを示している。200℃以上になると著しい堆積速度の低下が認められることより、基板表面に吸着した前駆体あるいは、堆積膜の脱離反応の効果が著しくなるものと考えられる<sup>59)</sup>。つまり、基板

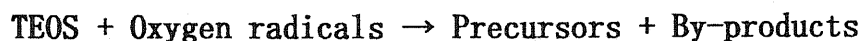
温度 200℃以下と以上とでは、ECRプラズマのシャワーと基板表面反応との寄与の関係が大きく異なり、ECRとしての特別な特性となっていることがうかがわれる。

上記の結果より、SiO<sub>2</sub>膜の堆積メカニズムを考察すると、特に、ECRプラズマでは、通常のプラズマよりも低圧プロセスとなる特徴がある。従って、気相中での分子の平均自由行程は長くなる。一般に平均自由行程は次式<sup>106)</sup>より求められる。

$$\lambda = \kappa T / \sqrt{2} \pi p d^2$$

ここで、 $\kappa$  はボルツマン定数 ( $1.39 \times 10^{-17} \text{ Pa} \cdot \text{cm}^3/\text{K}$ )、 $T$  は絶対温度 (K)、 $p$  は圧力 (Pa)、 $d$  は分子の有効直径 (cm) である。この式より、例えば、 $T = 300 \text{ K}$ 、 $p = 0.7 \text{ Pa}$ 、酸素分子の有効直径を  $d = 3.64 \times 10^{-8} \text{ cm}$ <sup>106)</sup> として、ECRプラズマの気相中での酸素分子の平均自由行程  $\lambda$  を求めると約数 cm となる。ECRポイントから基板までの距離は約 17 cm であり、酸素分子同士が基板に到達する間に十数回程度の少ない衝突しか起こらないことになる。それゆえ、TEOSを用いた酸素ECRプラズマCVDによるSiO<sub>2</sub>膜の生成反応が全て気相中で進行しているとは考えにくく、気相中では、多くの反応中や未反応の励起種や前駆体が存在していると考えられる。

従って、このECRプラズマCVDにおける基板表面反応は、Fig. 4.14 に示される様に、まず気相中でTEOS分子がプラズマ中の励起種、例えば酸素ラジカルなどによって分解され前駆体が生じるものと考えられる。



(gas phase reaction) ————— (1)

そして、その前駆体は基板表面に吸着し、アップストリームからの酸素プラズマの励起種によって酸化され、SiO<sub>2</sub>堆積が進行する。

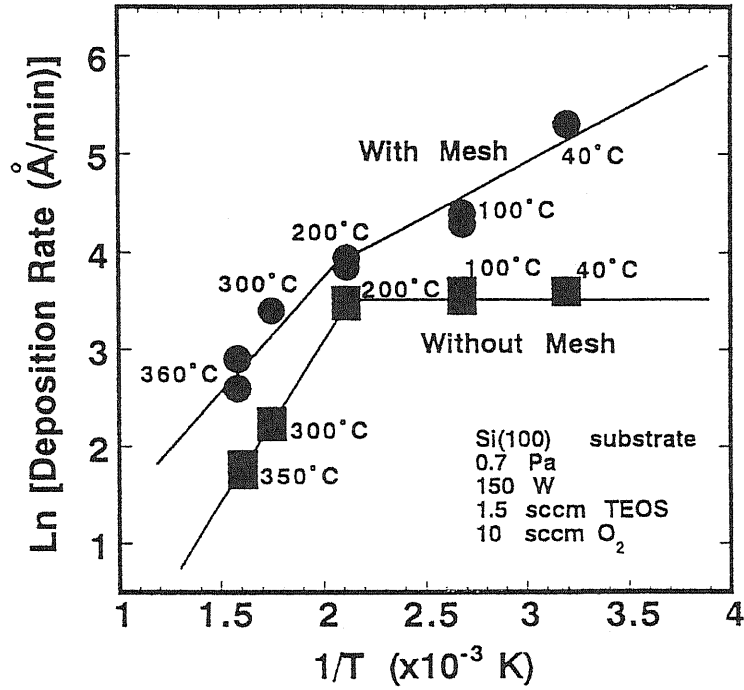


Fig.4.13 Deposition rate vs. temperature.

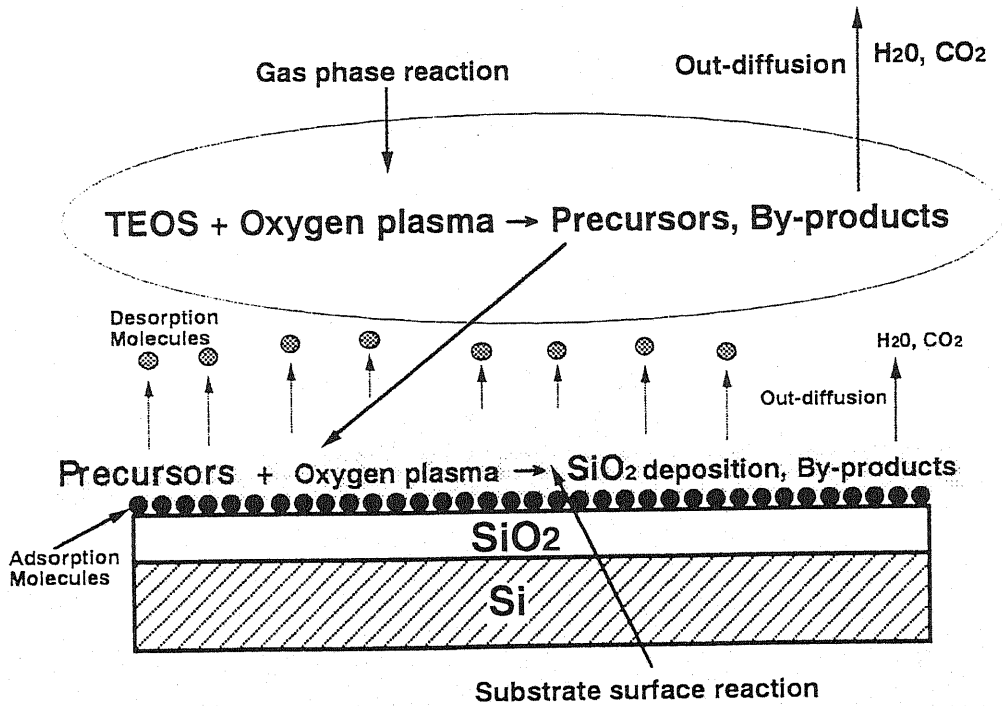


Fig.4.14 Graphic representation of mechanism for SiO<sub>2</sub> formation.

Precursors + Oxygen radicals  $\rightarrow$  SiO<sub>2</sub> deposition + By-products  
(substrate surface reaction) — (2)

ECRの場合、それと同時にプラズマからの荷電粒子やイオン流による堆積膜への衝撃が同時に起こり、脱離もしくはエッチング反応も生じている。つまり、吸着と脱離、もしくはエッチング反応が互いに競争的に生じていると考えられる<sup>58, 73)</sup>。この詳細なメカニズムの議論については、さらに研究を必要としている。

上記結果より、プラズマ流出部分に接地されたメッシュを挿入すると、著しくSiO<sub>2</sub>膜の堆積速度が上昇することがわかった。また、TEOSを適した供給量に制御すれば、基板非加熱でも不純物を含まない高品質なSiO<sub>2</sub>膜を堆積できることが示された。

#### 4. 2 SiO<sub>2</sub>膜の硬度と密着性

SiO<sub>2</sub>薄膜は、広い分野で活用されている。第2章2節でも述べたとおり、半導体産業においては、ゲート絶縁膜、層間絶縁膜や保護皮膜に用いられている。一方、機械的な用途としては、様々な材料のハードコートや耐摩耗性皮膜、耐腐食性皮膜に用いられている。しかし、SiO<sub>2</sub>膜に関する論文は、電気<sup>107, 108)</sup>、光電氣的<sup>50)</sup>な報告かあるいは堆積膜のプロファイル<sup>109, 110)</sup>についての報告が殆どであり、硬度や密着性能に関する報告は非常に少ない。これは、これらの機械的特性の測定や標準化が非常に困難であるためと推察される。それゆえ、ここでは、ECRプラズマによりSi(100)基板上に堆積したSiO<sub>2</sub>膜の表面硬度と密着強度を微細な測定方法を用いて評価した。基板表面の硬度は、ダイヤモンドチップを用いたダイナミック硬度計<sup>85)</sup>により測定した。堆積膜の密着強度は、ダイヤモンド針を用いたスクラッチ剥離試験<sup>86-89)</sup>により測定した。特に、SiO<sub>2</sub>膜の

堆積条件であるマイクロ波出力と基板温度がこれらの機械的特性に及ぼす影響について詳しく考察を行った。

第4章1節のFig. 4.11の基板非加熱でのマイクロ波出力と堆積速度の関係より、金属メッシュを挿入して膜堆積した場合、高い堆積速度が得られることがわかった。これは、メッシュの挿入により、プラズマの電子温度が低下し、プラズマがSiO<sub>2</sub>膜の堆積に適した状態になったものと推察された。また、マイクロ波出力を100Wから150Wに上昇させると堆積速度は上昇する。しかし、マイクロ波出力をさらに150Wから200Wに上昇させると、逆に堆積速度は低下してしまう。これは、マイクロ波出力の上昇により、荷電粒子やイオンによる基板表面のエッチング反応が増したことも理由の一つと推察した。さらに、堆積した全ての膜は、炭素の含有量が2.5%以下で、屈折率は1.45であり、このことより殆ど同等な特性をもつ良質なSiO<sub>2</sub>膜が堆積されたものと判断される。これら結果をふまえて、マイクロ波出力と基板温度がSiO<sub>2</sub>膜の表面硬度と密着性能に及ぼす影響について詳しく考察した。メッシュ有無の条件でマイクロ波出力に対する膜堆積したSi(100)基板の表面硬度の関係をFig. 4.15に示す。ここでの膜堆積は基板非加熱の状態で行われた。全ての膜硬度は、ほぼ39(DH115°)の一定値であった。さらに、マイクロ波出力とSi基板上に堆積したSiO<sub>2</sub>膜の密着性の関係をFig. 4.16に示す。メッシュの有無のどちらの場合でも、マイクロ波出力の増加に伴い、膜密着性は上昇した。これは、マイクロ波の出力の上昇に伴い、弱い密着性で吸着した膜や前駆体のエッチング反応が促進され、高い密着性の膜のみが基板表面に残って堆積したためと考えられる。

また、第4章1節のFig. 4.13の基板温度に対する堆積速度の関係から、メッシュを挿入した場合、堆積速度の向上が認められ、メッシュ有無の両者の場合で、200℃以上の温度領域で著しい堆積速度の低下が見られた。このことより、SiO<sub>2</sub>堆積反応では、気相反応のほかに基板表面での吸着脱離反応も進行していることが考えられる。しかし、200℃以下の温度

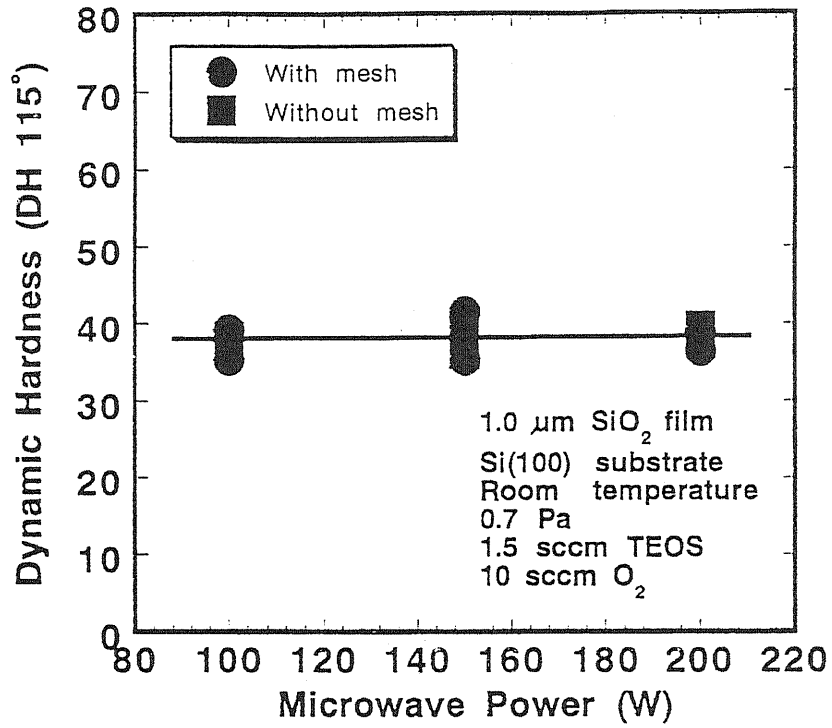


Fig.4.15 Dynamic hardness vs. microwave power.

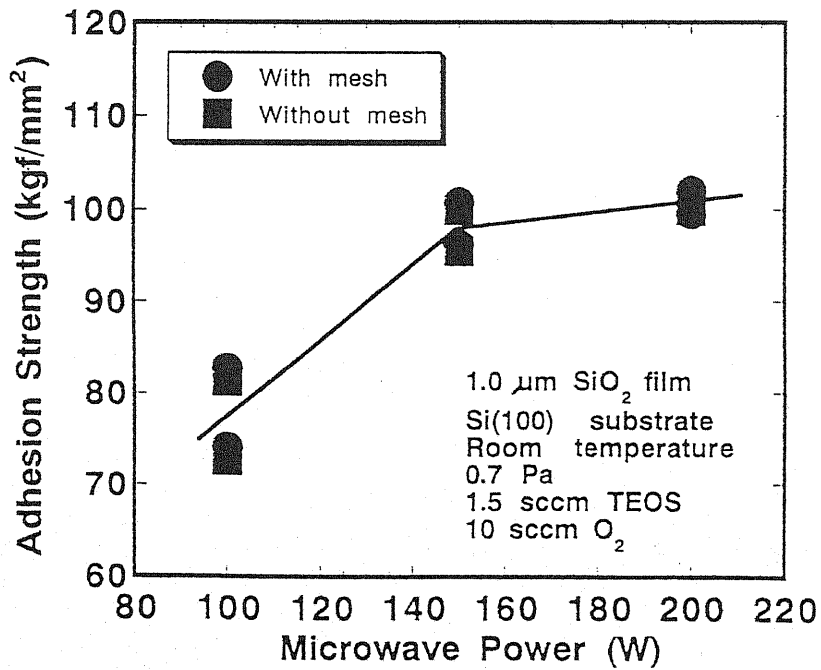


Fig.4.16 Adhesion strength of  $\text{SiO}_2$  film vs. microwave power.

領域では、メッシュ無しの場合、堆積速度の低下は殆どなく一定であり、メッシュを挿入した場合でも堆積速度の低下はゆるやかとなり、基板表面からの前駆体の脱離が少ないことが推察された。基板温度とメッシュの有無に関してSiO<sub>2</sub>膜を堆積した基板表面の硬度の関係をFig. 4. 17に示す。基板温度の増加に伴い、メッシュ有無の両者の条件で硬度は上昇した。これは、基板表面に吸着した結合の弱い前駆体が基板加熱により脱離し、堆積膜は強い結合の緻密化されたものと考えられる。また、メッシュを挿入して堆積した膜の硬度はメッシュ無しに比べ高い値を示す。これは、荷電粒子やイオンによる堆積膜の損傷がメッシュの使用により減少したためと考えられる。さらに、基板温度とSi基板表面に堆積したSiO<sub>2</sub>膜の密着強度の関係をFig. 4. 18に示す。メッシュを挿入しないで堆積した膜の密着強度は、200℃以上の基板温度領域で著しく上昇する。これは、基板加熱により、弱い密着性で吸着した前駆体や堆積膜が脱離したためと考えられる。しかしながら、メッシュを挿入して堆積した膜密着強度の上昇はあまり認められない。これは、メッシュを挿入したことにより、基板表面上の弱い密着性の堆積膜の荷電粒子やイオンによるエッチング反応が減少したことと、堆積時間が短縮され、熱エネルギーによる脱離反応もさほど多くないためと考えられる。

上記結果より、マイクロ波出力を上昇させると、Si基板上の堆積膜の密着強度は改良される。さらに、基板加熱によりSi基板上の堆積膜の硬度は上昇する。もし、メッシュを挿入しないでSiO<sub>2</sub>膜を堆積させると、より、Si基板上の堆積膜の密着性は向上する。しかしながら、メッシュを挿入した場合、膜の密着性の改良はあまり得られないことが判明した。従って、堆積膜の硬度と密着性は基板表面での堆積メカニズムに深く関与しており、信頼性の高い膜を得るためには、堆積条件と機械的特性の関係を充分考慮して膜堆積を行う必要がある。

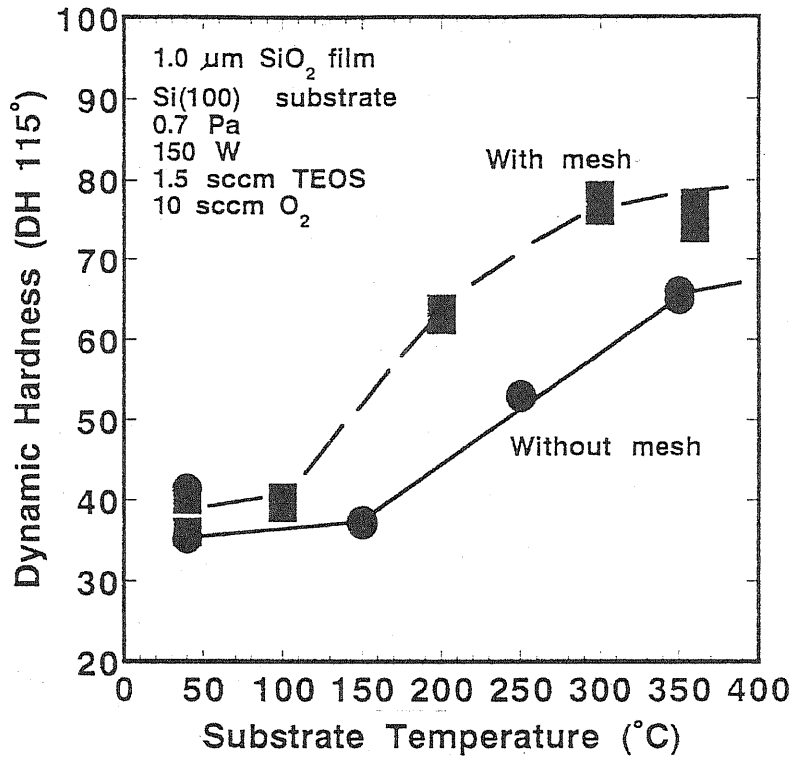


Fig.4.17 Dynamic hardness vs. substrate temperature.

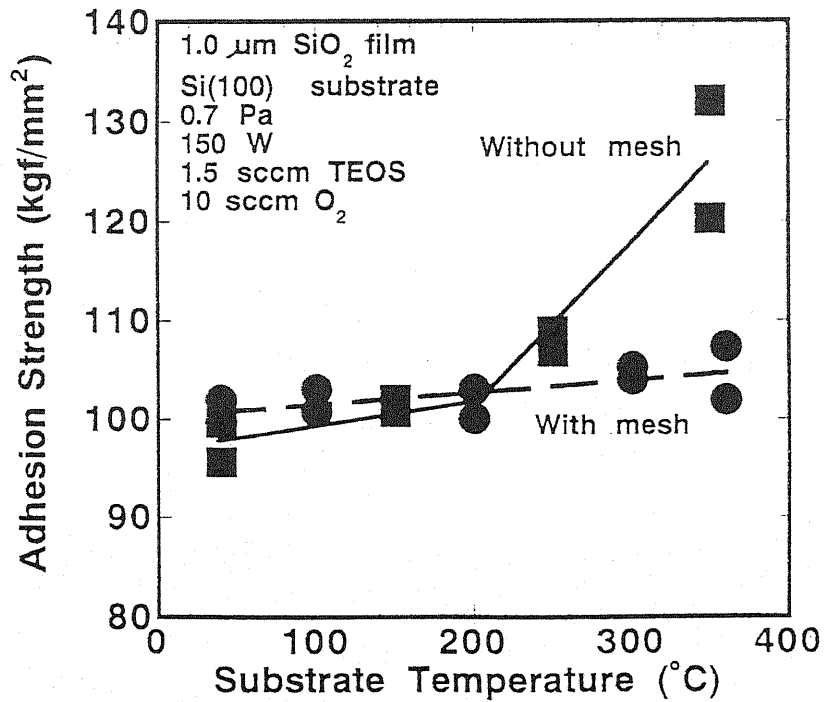


Fig.4.18 Adhesion strength of  $\text{SiO}_2$  film vs. substrate temperature.



#### 4. 3 SiO<sub>2</sub>膜のステップカバレッジ特性

ECRプラズマによりに堆積したAl微細配線上のSiO<sub>2</sub>膜のステップカバレッジ特性、並びにギャップフィル特性を検討した。堆積膜のこれらのプロファイル特性は、膜堆積したAl配線ステップパターン付きシリコン基板をへき開して、その断面をSEMにより観察した。ここでは、Alステップパターン基板の温度を非加熱から250℃まで変化させてSiO<sub>2</sub>膜堆積を行い、堆積膜のプロファイルを観察した。特に、ステップカバレッジ特性としては、ステップパターンの各々の部位において、基板の温度変化に伴って変化する堆積膜の厚さについて詳細に調べた。また、ギャップフィル特性においては、ボイドの発生や堆積膜表面の平坦性について調べた。さらに、これらの結果より推察される、基板表面に吸着したSiO<sub>2</sub>膜の前駆体の温度変化に伴うマイグレーション反応についても考察を行った。

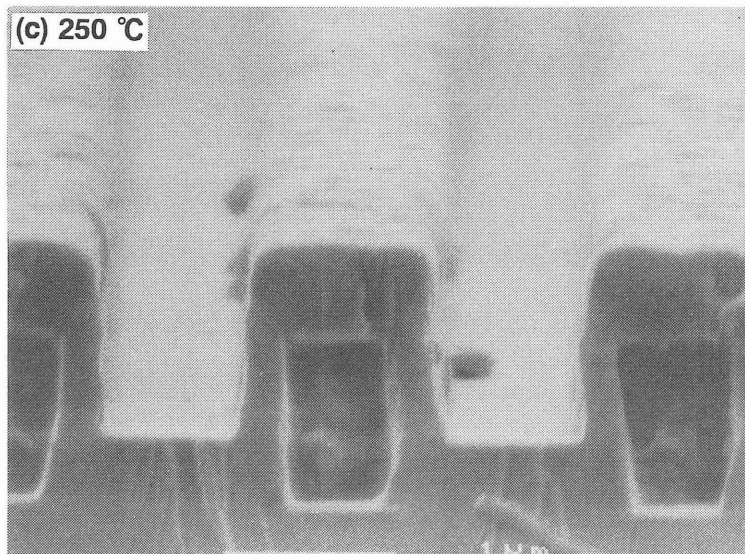
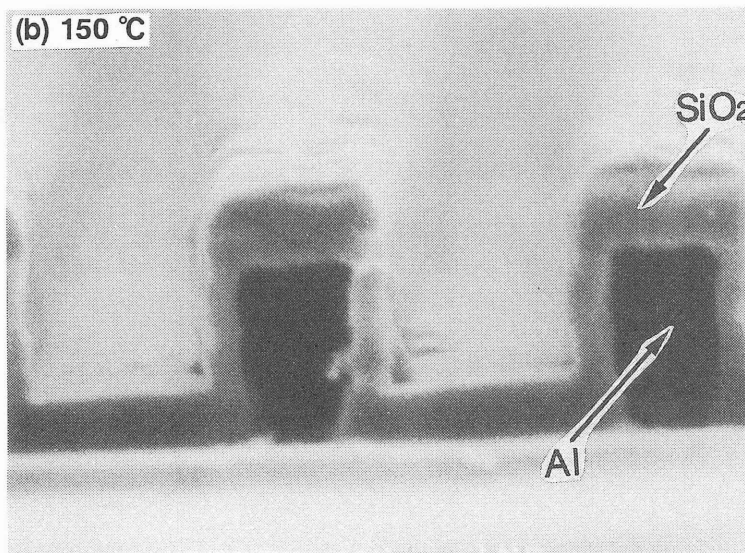
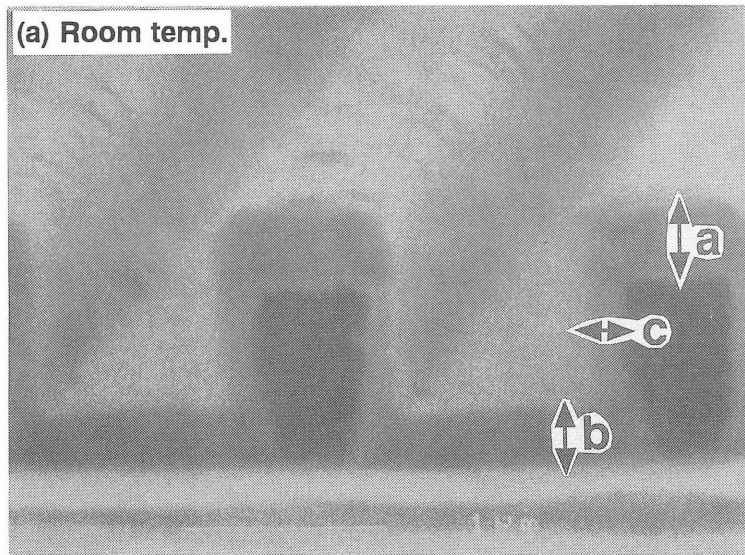
プラズマ流出部分に金属メッシュを挿入せずに、基板温度を非加熱から250℃まで変化させて、SiO<sub>2</sub>膜を薄く堆積させた場合のステップカバレッジ特性をFig. 4. 19(a)~(c)に示す。基板非加熱では、Al配線間の凹部上のSiO<sub>2</sub>膜の膜厚bと配線の凸部上の膜厚aとの比(b/a)は約0.6となっているのが認められた。また、Al配線の側面上のSiO<sub>2</sub>膜の膜厚cは、上部から下部に行くほど薄くなるネガティブスロープの特性を示し、配線側面上の膜厚cと配線凸部上の膜厚aとの比(c/a)は、上部から下部方向に対して0.5から0.4の範囲となっているのが認められた。基板非加熱では、良好なステップカバレッジ特性が得られないことがわかった。基板を150℃まで加熱すると、b/aは約0.65にまで上昇しているのが認められた。また、配線側面上の膜厚bの上部から下部に行くほど薄くなる度合いも、多少減少し、c/aは上部から下部方向に対して0.5から0.45の範囲となっているのが認められた。基板を加熱したことにより、ステップカバレッジ特性が幾分改善されていることが確認

された。さらに、基板を250℃まで加熱すると、 $b/a$ は約0.7にまで上昇しているのが認められた。また、配線側面上の膜厚 $c$ のネガティブスロープ特性は見られなくなり、逆に上部から下部に行くほど厚くなるポジティブスロープ特性になっているのが認められた。 $c/a$ は上部から下部方向に対して0.5から0.6の範囲となった。このことより、基板を250℃まで加熱すると、膜のマイグレーションが良好となり、ステップカバレッジ特性が著しく改善されることがわかった。さらに、プラズマ中にメッシュを挿入せずに、基板温度を変化させて、 $\text{SiO}_2$ 膜を厚く堆積させた場合のギャップフィル特性をFig. 4.20(a)～(c)に示す。基板非加熱での膜堆積では、Al配線間の凹部に $\text{SiO}_2$ 膜は完全に埋め込まれず、深いトレンチ形状の溝が残留した。基板を150℃まで加熱した場合でも、凹部上の堆積膜にはボイドが発生し、良好なギャップフィル特性を得ることはできなかった。基板を250℃まで加熱すると、膜のマイグレーションが良好となり、ボイドの発生は見られなくなり、良好なギャップフィル特性が得られることがわかった。さらに、その堆積膜の表面は、平坦性に優れていることも確認された。

また、プラズマ流出部分にメッシュを挿入して、基板温度を変化させて、 $\text{SiO}_2$ 膜のステップカバレッジ特性をFig. 4.21(a)～(c)に示す。基板非加熱でのAl配線間の凹部上の膜厚 $b$ と配線の凸部上の膜厚 $a$ との比( $b/a$ )は約0.5となっているのが認められた。また、Al配線の側面上の膜厚 $c$ は、メッシュを挿入しなかった場合と同様に、上部から下部ほど薄くなるネガティブスロープ特性を示し、配線側面上の膜厚 $c$ と配線凸部上の膜厚 $a$ との比( $c/a$ )は、上部から下部方向に対して0.55から0.45の範囲となっているのが認められた。やはり、基板非加熱では、良好なステップカバレッジ特性が得られないことが確認された。基板を150℃まで加熱すると、 $b/a$ は約0.6まで上昇した。また、配線側面上の膜厚 $b$ のネガティブスロープ特性は見られなくなり、上部から下部に至るまでは

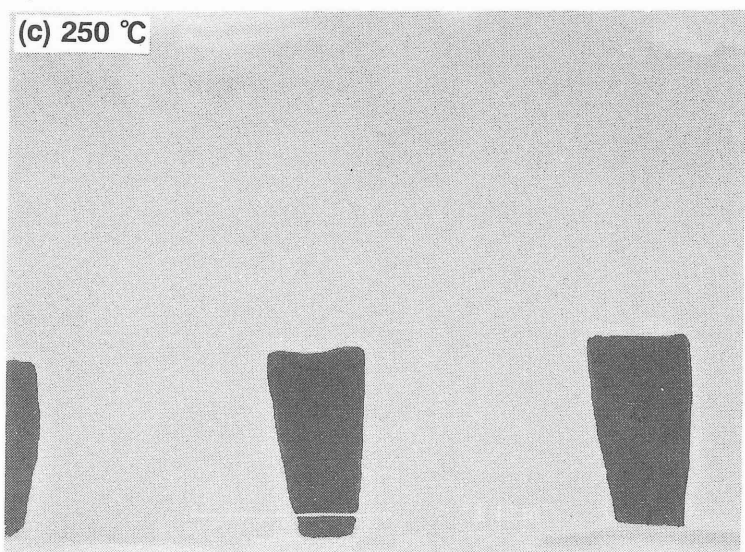
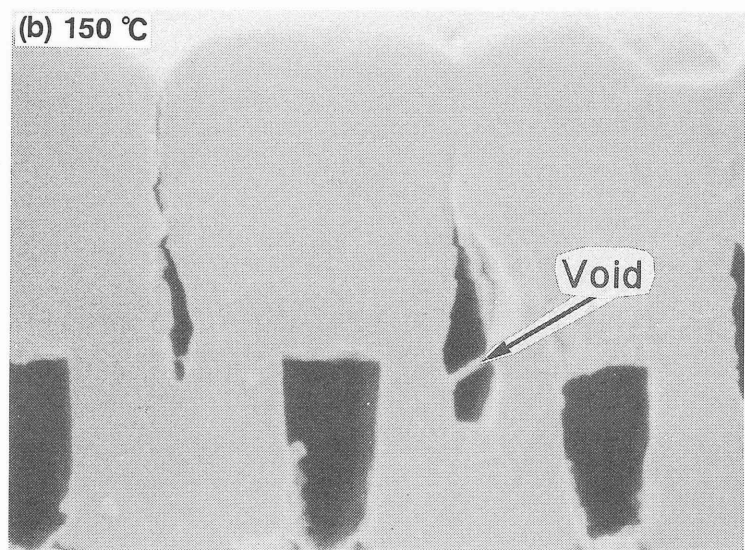
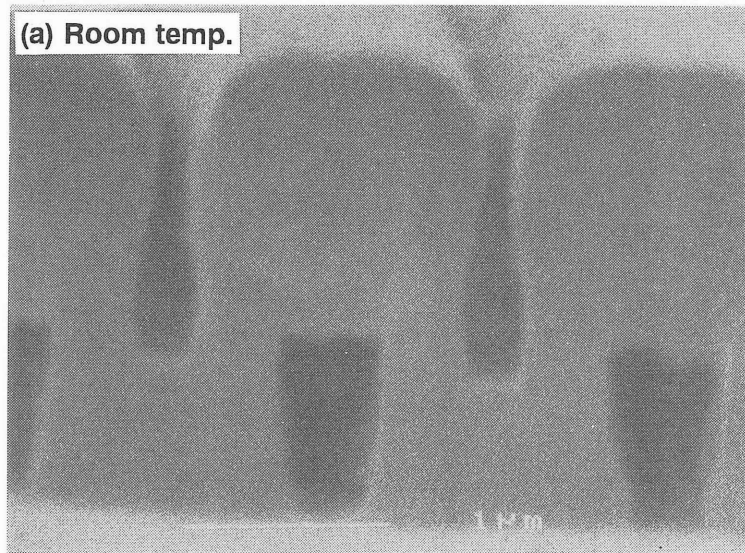
ば一定の厚さを示し、 $c/a$ は0.6となった。基板加熱によるステップカバレッジ特性の改善が認められた。基板を250℃まで加熱すると、 $b/a$ は約0.65まで上昇した。配線側面上の膜厚 $b$ は上部から下部ほど厚くなるポジティブスロープ特性となり、 $c/a$ は上部から下部方向に対して0.5から0.6の範囲となった。さらに、プラズマ流出部分にメッシュを挿入して堆積した $SiO_2$ 膜のギャップフィル特性をFig. 4.22(a)~(c)に各々示す。メッシュを挿入しなかった場合とほぼ同等な基板温度の上昇に伴う堆積 $SiO_2$ 膜のギャップフィル特性の改善が認められた。基板非加熱で堆積した膜では、Al配線間の凹部に深いトレンチ形状の溝が残留した。基板を150℃まで加熱した場合でも、凹部上の堆積膜にはボイドが発生が見られた。基板を250℃まで加熱すると、膜のマイグレーションが良好となり、ボイドの発生は見られなくなり、良好なギャップフィル特性が認められた。さらに、その堆積膜の表面は、平坦性に優れていた。以上の結果より、メッシュを挿入しない場合と同様に、基板温度の上昇により、基板表面上で $SiO_2$ 膜の前駆体のマイグレーション反応が促進され、ステップカバレッジ特性、並びにギャップフィル特性が改善されることがわかった。

以上の結果を第4章1節のFig. 4.13の基板温度と堆積速度の関係と併せて考察すると、まず、基板温度が200℃以下の低い領域では、Fig. 4.23(a)に示される様に基板表面に吸着した前駆体のマイグレーション反応はあまり活発ではない。しかし、基板温度が200℃以上の高い領域に入ると、Fig. 23(b)に示される様に基板表面の前駆体のマイグレーションは熱エネルギーにより活発となるうえ、基板表面上での吸着した前駆体の脱離反応も促進されると考えられる。従って、200℃以上の基板加熱に伴う、これらの作用によって堆積 $SiO_2$ 膜のステップカバレッジ特性、並びにギャップフィル特性が著しく改良されたものと推察できる。



1  $\mu$  m

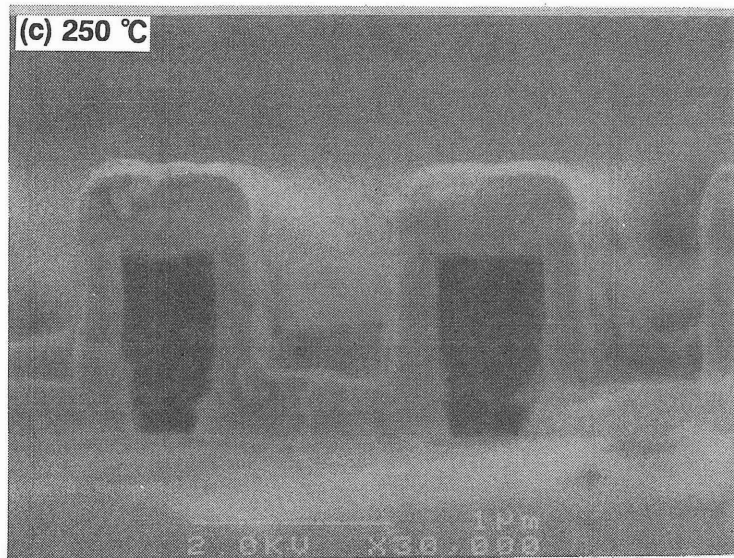
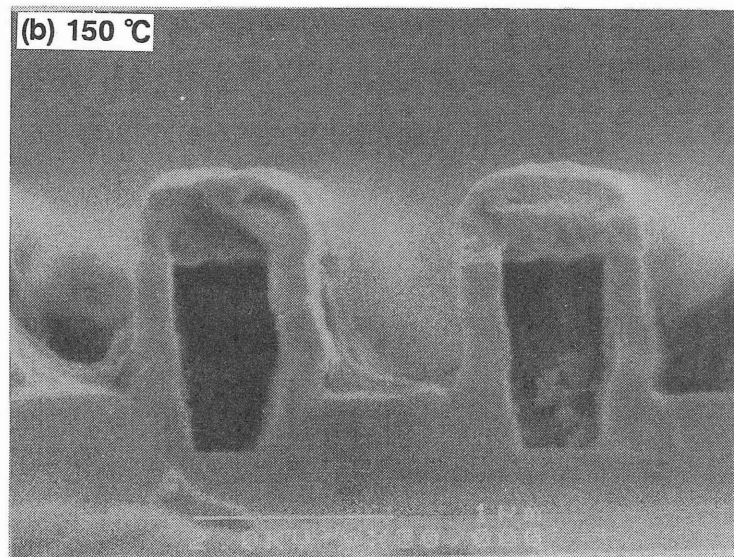
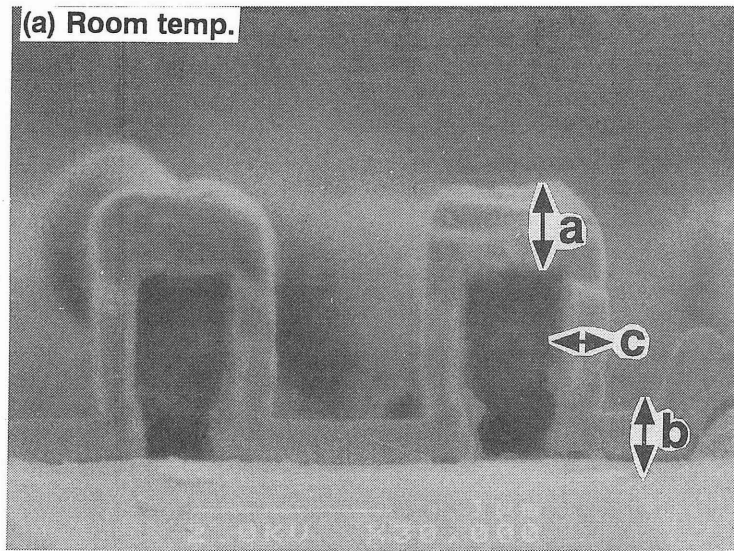
Fig.4.19 SEM micrographs of SiO<sub>2</sub> films on Al step patterns (without mesh).



1 μm

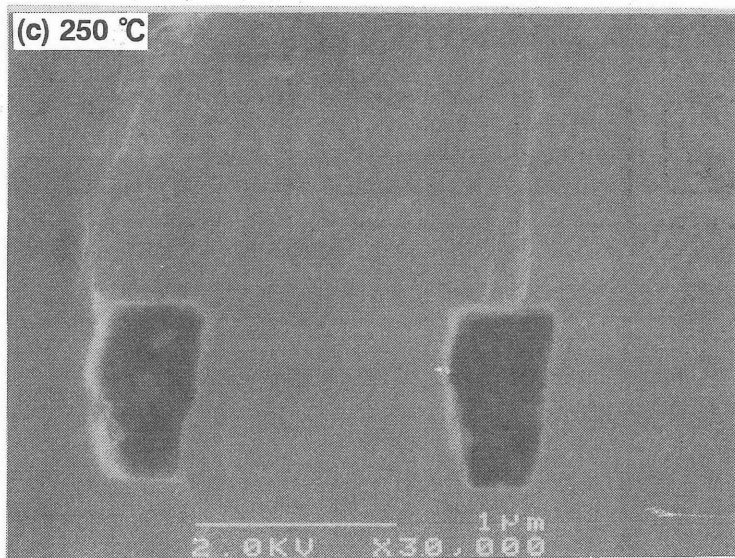
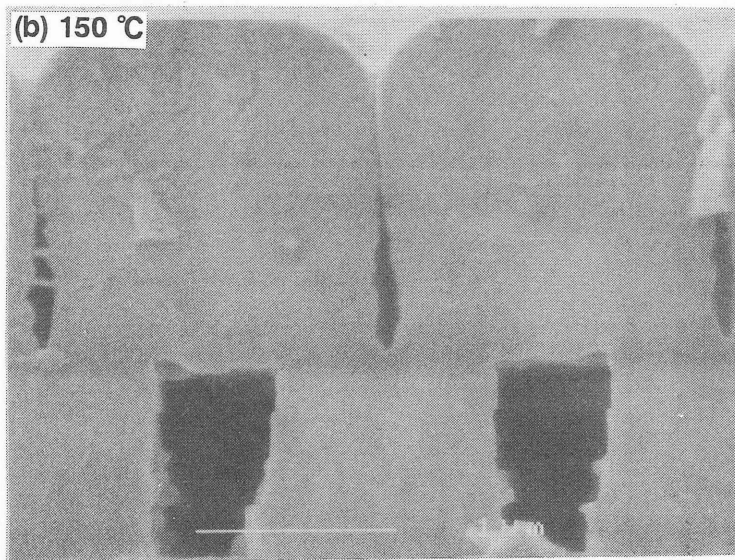
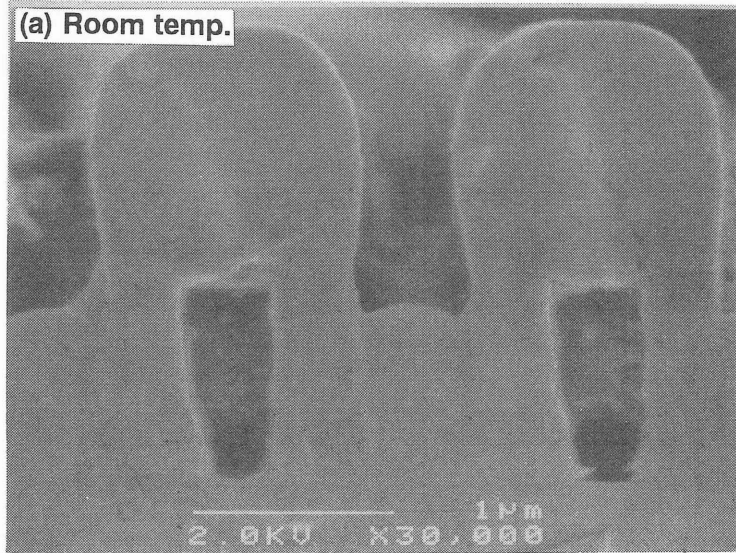
Fig.4.20 SEM micrographs of SiO<sub>2</sub> films on Al step patterns (without mesh).



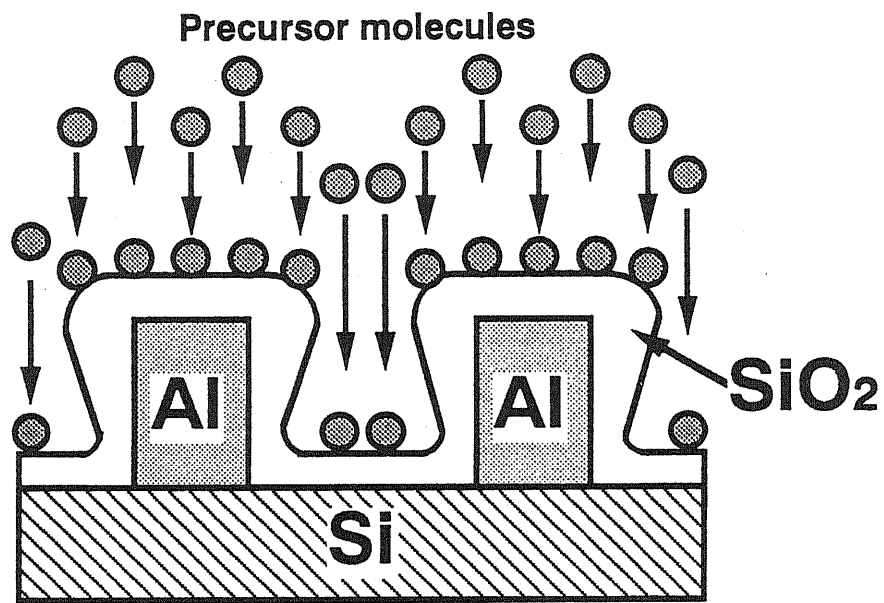


1  $\mu$  m

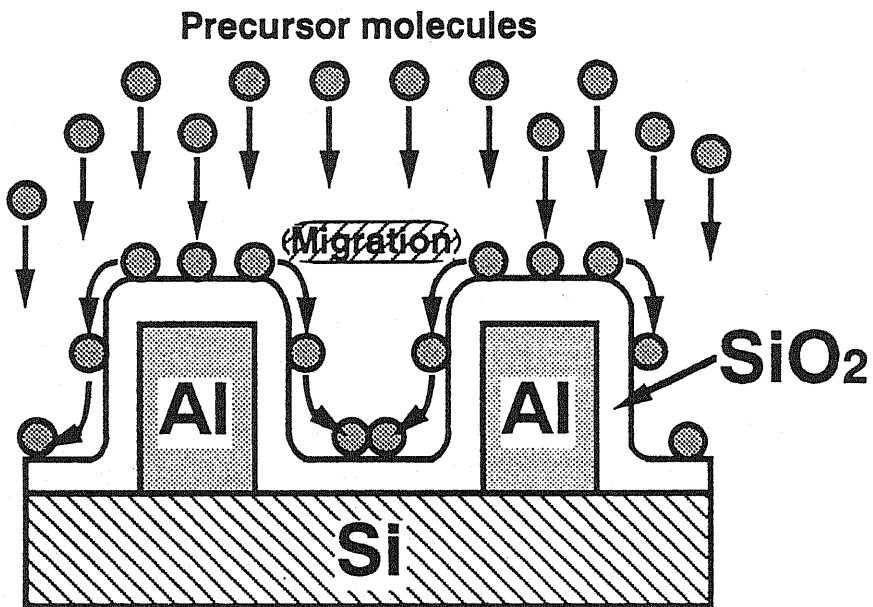
Fig.4.21 SEM micrographs of SiO<sub>2</sub> films on Al step patterns (with mesh).



1  $\mu$ m  
**Fig.4.22** SEM micrographs of SiO<sub>2</sub> films on Al step patterns (with mesh).



(a) Room temp.



(b) > 200°C

**Fig.4.23 Migration of SiO<sub>2</sub> precursors.**



#### 4. 4 SiO<sub>2</sub>膜の堆積過程の考察

SiO<sub>2</sub>膜の堆積反応において気相中で反応ガスから生じる励起種を四重極型質量分析計を用いて測定した。反応ガスの質量分析は、電圧を印加したフィラメントから放出される電子によってガスを電離、イオン化してから、そのガスを検出している。質量分析では、ガスをイオン化しなければ、質量数の検出は不可能であり、標準試料のピークと比較するなどして、イオン化されたガスの質量ピークから、イオン化される前の実際のガスの推定を行う方法がとられている。

また、本測定ではプラズマ反応ガスを全長50cmのステンレスパイプで反応室から四重極質量分析計まで誘導しているため、寿命の長い中性ラジカルや未反応のガスが四重極質量分析計に到達している割合が高いと考えられる。従って、フィラメントに電圧を印加しなければ、プラズマ励起種のラジカルの質量分析は難しい。それゆえ、この方法では、検出された励起種がプラズマの反応によってもたらされたものか、あるいはフィラメントからの電子によって生じたものか判別するのは困難といえる。特に生成しやすい励起種の質量ピークには、プラズマによるものとフィラメントの電子によるものが重複している可能性が生じる。従って、ここではプラズマを生成する前とプラズマを生成させた時の反応ガスの質量スペクトルの変化を調査し、実際にプラズマ中で生成している可能性のある励起種を推定して、SiO<sub>2</sub>膜の堆積機構の一例を考察した。

まず、プラズマを生成する前の酸素ガスとTEOSガスを反応室内に導入した時の質量スペクトルをFig. 4.24(a), (b)に示す。そして、そのガスにマイクロ波を印加してプラズマを生成させた時の質量スペクトルをFig. 4.25(a), (b)に示す。質量数が20から120の範囲のスペクトルを図中の(a)に、質量数が100から200の範囲を図中の(b)に示した。また、質量数の大きい(b)の領域での相対量のスケールは、(a)に比べ10倍に拡大されている。

プラズマ生成前の質量数が20から120の領域(a)では、質量数が76から79の領域にトリオキシシラン (MW=76)、質量数が55から63にジオキシシラン (MW=60) と思われるイオン化された励起種のピークが認められる。また、質量数が39から45にCO<sub>2</sub> (MW=44)、質量数が27から32にCO (MW=28) のピークも認められる。プラズマ生成後には、質量数が76から79の領域のトリオキシシランと思われる励起種のピークと質量数が62と63のピークが減少し、そのかわりに質量数が55から57のジオキシシランラジカルと思われるピークの上昇が認められる。これら結果から、プラズマの生成により、励起種の分解が進行し、ジオキシシランラジカルなどの励起種が主に生成していることが予想される。また、プラズマの生成によりCO (MW=28) とCO<sub>2</sub> (MW=44) のピークが著しく上昇しており、このことは、プラズマにより膜堆積反応が進行する際、TEOSから解離したエチル基やエトキシ基がプラズマ中の酸素励起種と反応した副生成物のCOとCO<sub>2</sub>が多く生成されたものと考えられる。

プラズマ生成前の質量数が100から200の領域(b)では、質量数が192から194の領域にトリエトキシメトキシシラン (MW=193)、質量数が177から181にトリエトキシオキシシラン (MW=179)、質量数が162から169にトリエトキシシラン (MW=163)、質量数が148と151にジエトキシジオキシシラン (MW=150)、質量数が133から137にジエトキシオキシシラン (MW=135)、質量数が115から123にジエトキシシラン (MW=118)、質量数が103から105にエトキシメトキシシラン (MW=103) などの励起種と思われるピークが認められる。プラズマを生成させた場合、ジエトキシジオキシシランラジカル (MW=150) と思われるピークが最も顕著に認められる。またトリエトキシメトキシシランラジカル (MW=193) とジエトキシオキシシランラジカル (MW=135) などの励起種と思われるピークの著しい低減とそのほかのピークの多少の低減も認められた。この

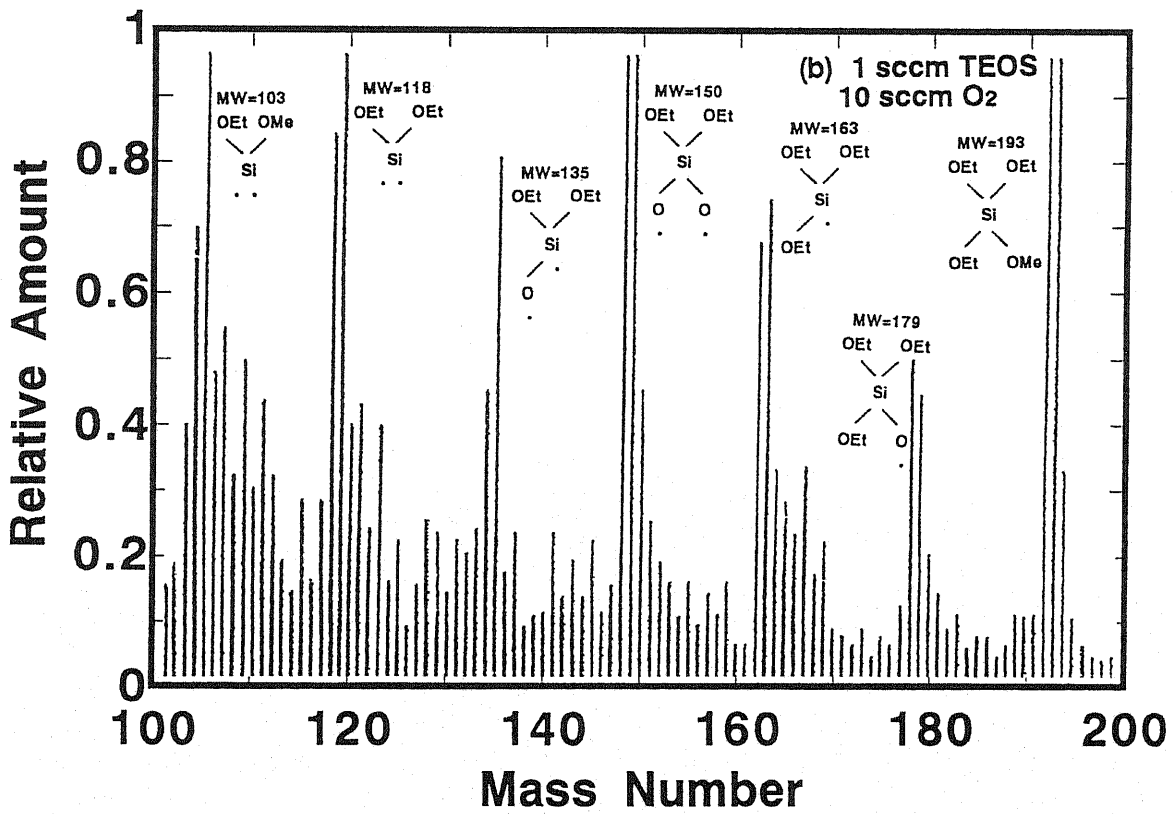
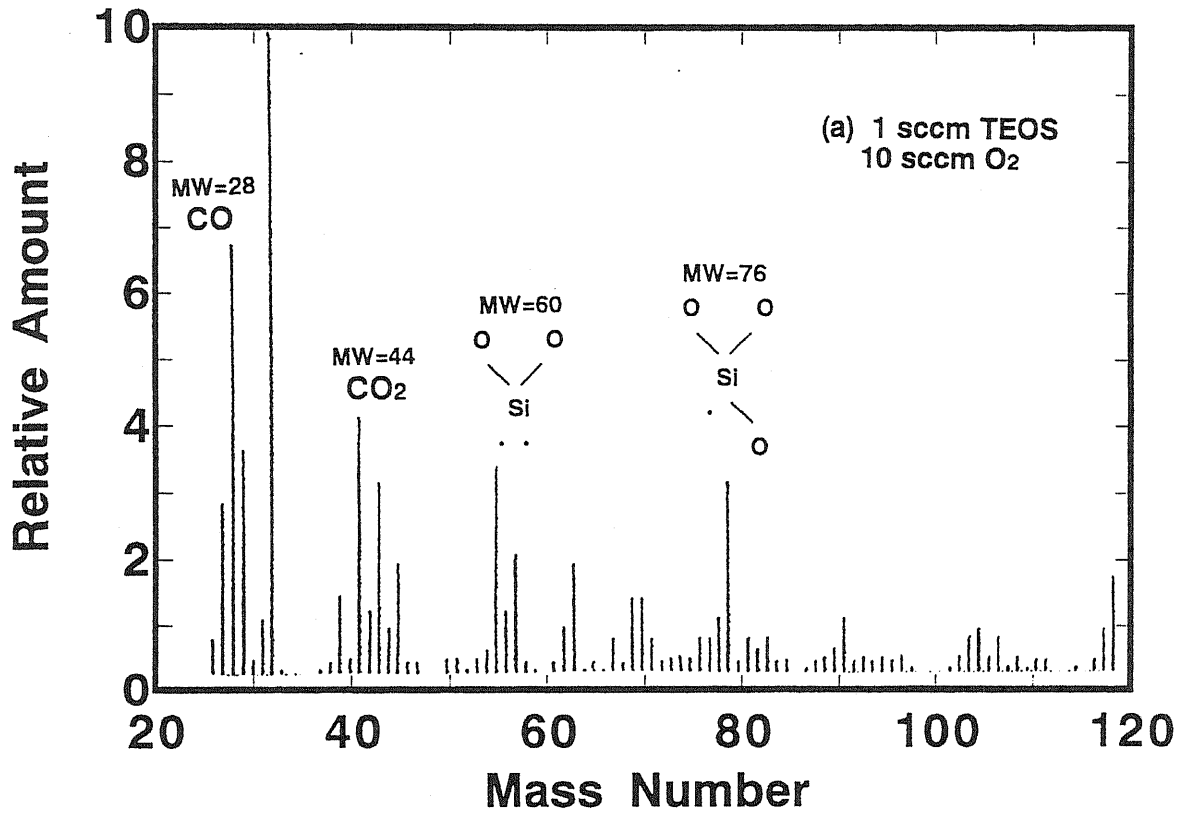


Fig.4.24 Quadrupole mass spectra measurement of TEOS and oxygen gases.

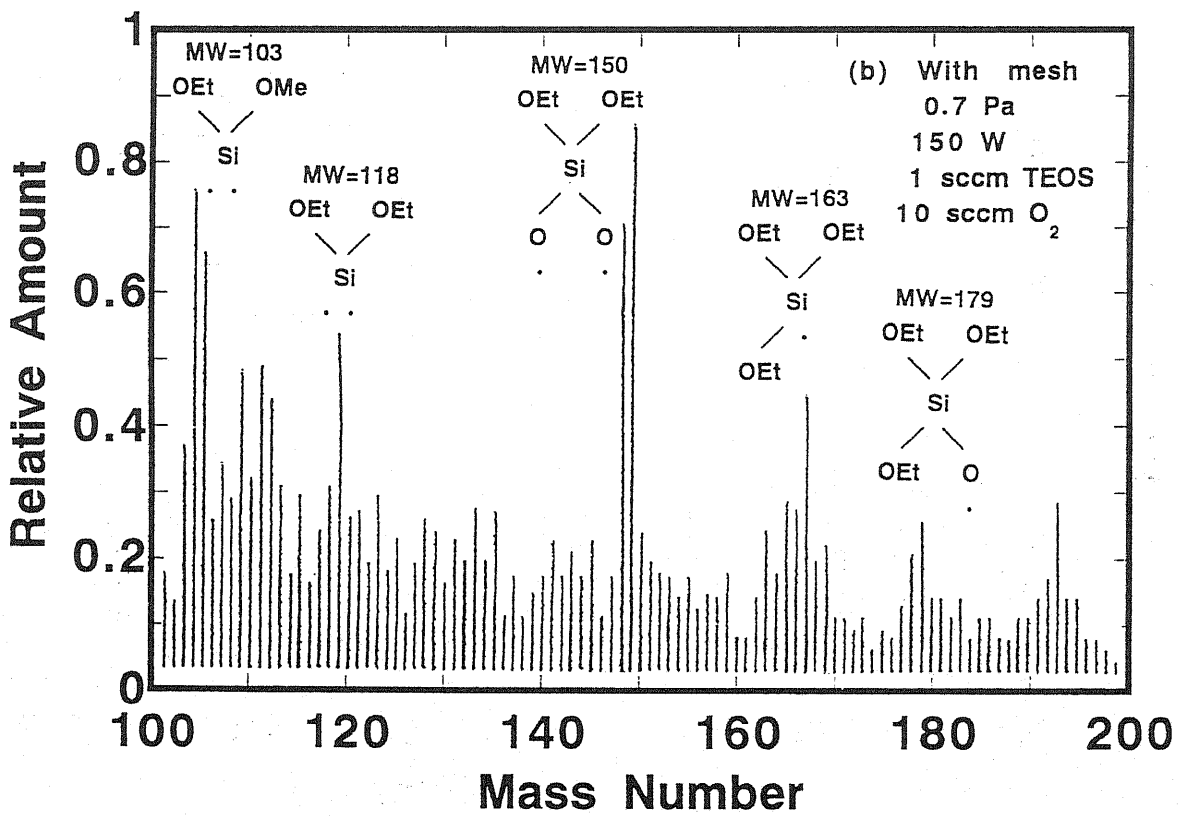
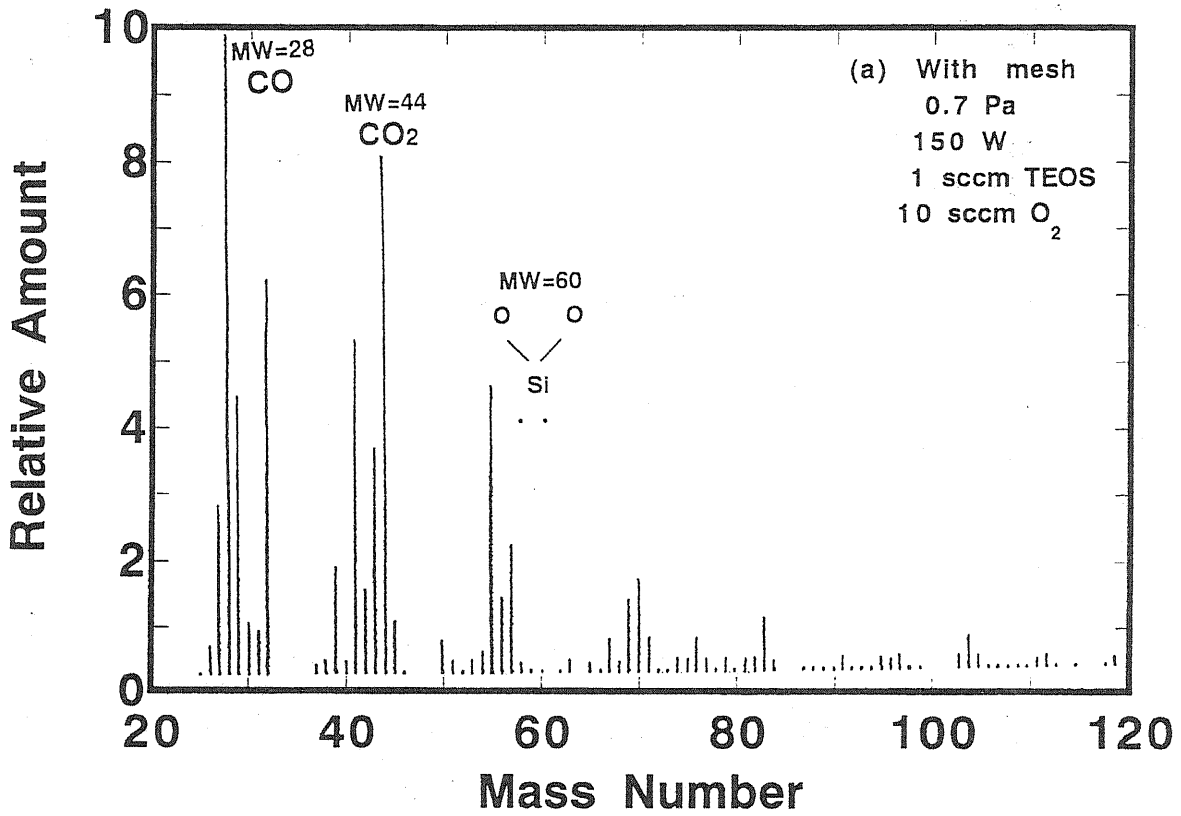
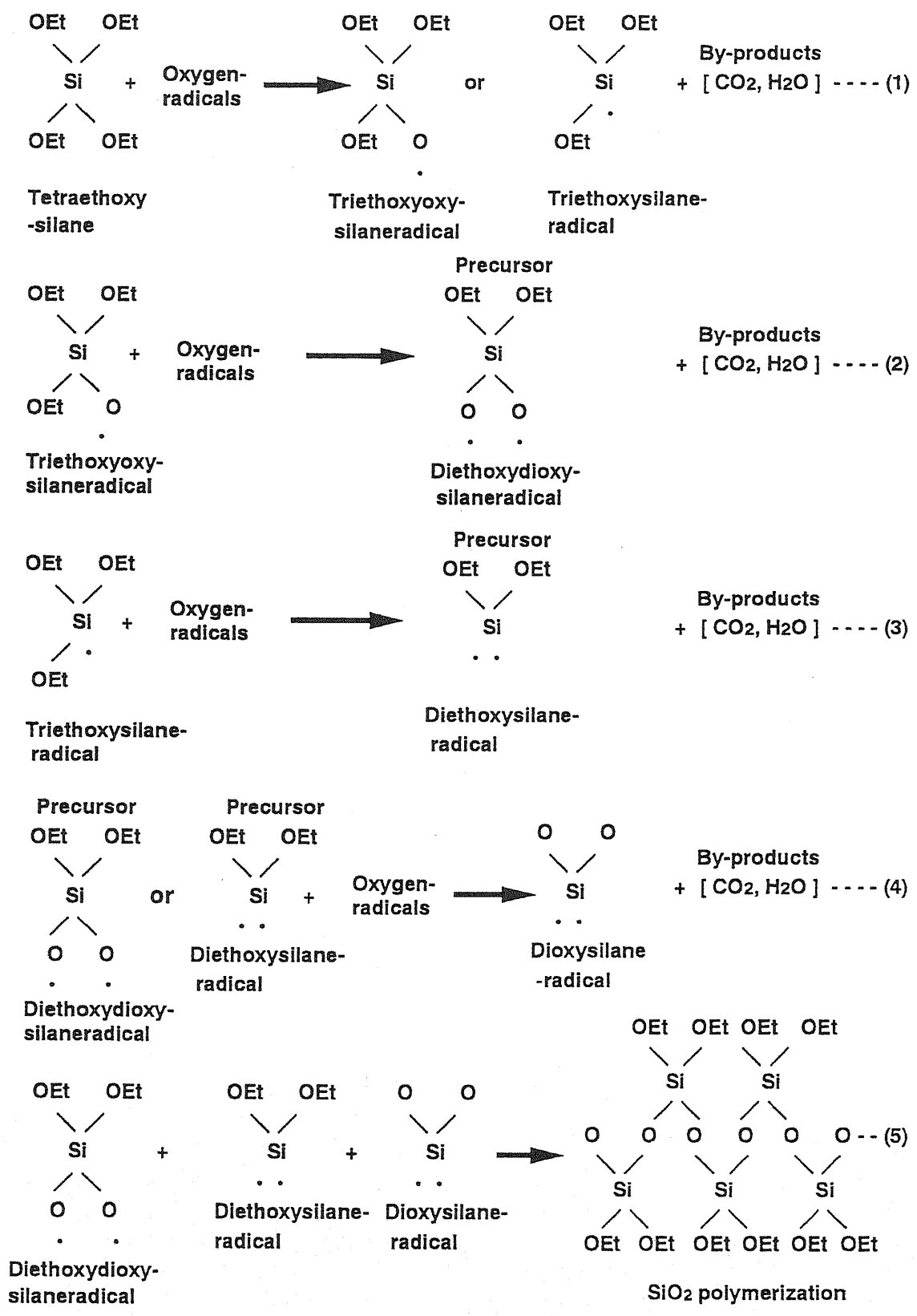


Fig.4.25 Quadrupole mass spectra measurement of SiO<sub>2</sub> reaction gas.

ことより、トリエトキシメトキシシランラジカル (MW=193)、ジエトキシオキシシランラジカル (MW=135) はプラズマ中では生成されにくく、膜堆積反応に関与していないことが考えられる。以上の結果より、プラズマ生成前と生成後では質量スペクトルは明らかに変化していることが認められた。

次に、上記の質量分析の結果から考えられる気相中での反応過程の一例をFig. 4.26に示した。Fig. 4.25(a), (b)のプラズマを生成した時の反応ガスの質量スペクトルから、質量数が177から181の領域にトリエトキシオキシシランラジカル (MW=179) と見られるピークと質量数161から169の領域にトリエトキシシランラジカル (MW=163) と見られるピークが認められる。これら結果より、Fig. 4.26で示した(1)式のように、TEOS分子は、まず気相中で酸素プラズマの励起種によってエチル基やエトキシ基が切断され、トリエトキシオキシシランラジカルやトリエトキシシランラジカルなどの励起種が生成することが予想される。また、質量数が148と149にジエトキシジオキシシランラジカル (MW=150) と見られるピークが顕著に現れており、これにより、(2)式に示されるように(1)式で生成したトリエトキシオキシシランラジカルなどの励起種は酸素プラズマの励起種によってエチル基が切断され、ジエトキシジオキシシランラジカルなどの励起種が生成していることが考えられる。さらに、質量数が116から122にジエトキシシランラジカル (MW=118) などの励起種と見られるピークが現れており、これにより(3)式に示されるように(1)式で生成したトリエトキシシランラジカルなどの励起種は、さらにプラズマの励起種によってエトキシ基が切断され、ジエトキシシランラジカルが生成していることが推察される。また、第2章3節のFig. 2.2の反応過程では説明されていなかった質量数が55から60にジオキシシランラジカル (MW=60) などの励起種と見られるピークが認められる。これは、(4)式で示される様に、(2)式で生成したジエトキシジオキシシランラジカルなどの励起種のエトキシ基が分解され生



**Fig.4.26 Mechanism of SiO<sub>2</sub> formation in gas phase.**

成したか、あるいは、(3)式で生成したジエトキシシランラジカルなどの励起種のエチル基が切断されて生じたものと考えられる。さらに、(5)式で示されるように(2)式で生成したジエトキシジオキシシランラジカル、(3)式で生成したジエトキシシランラジカル、さらに(4)式で生成したジオキシシランラジカルなどの前駆体が重合反応を起こし、 $\text{SiO}_2$ 膜が生成していくものと考えられる。また、基板表面での $\text{SiO}_2$ 膜の堆積反応は、2.3節のFig.2.3に示したとおり、気相反応で生成したこれらの前駆体が基板表面に吸着して重合反応が生じる。さらに、その重合反応を起こした前駆体は、アップストリーム・プラズマからの励起種によって衝撃を受け、エトキシ基が脱離し、副生成物の $\text{CO}_2$ や $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ が気相中に排出される。その堆積膜の上に、新たな前駆体が吸着してプラズマ励起種と反応を起こし、 $\text{SiO}_2$ 膜の堆積がされていくものと推察される。

## 5章 ヘキサメチルジシランからのSiC 薄膜の堆積

### 5.1. 成膜条件とSiC膜の特性

SiC膜堆積のために水素励起種をプラズマ反応に用いることとした。このために、アップストリーム・ガスとして水素ガスをプラズマ発生室内に導入し、水素プラズマを発生させる。そのダウンストリームにHeガスのバブリングで生じたHMDSガスをリング形状の導入口から流し込み、Si(100)、サブミクロンサイズのAl配線ステップパターン付きSi基板、及び石英ガラス基板表面にSiC膜を堆積した。また、SiO<sub>2</sub>膜堆積の時と同様に、メッシュを挿入することにより、プラズマをSiC膜の堆積に適した状態に制御した。この手法は、基板表面に吸着した前駆体やSiC膜の荷電粒子やイオンによる影響を制御できるなどの効果もあることがわかった。前章と同様、このメッシュの効果について調べ、且つ応用に薄膜堆積を行った。SiC膜堆積のプラズマCVD条件の範囲をTable 5.1に示す。

Table 5.1 ECR plasma CVD condition

He (Carrier gas for HMDS)	0.1 ~ 1.0 sccm
H <sub>2</sub> (Upstream gas)	10 sccm
Pressure	0.1 ~ 2.0 Pa
Microwave power	100 ~ 150 W
Substrate temp.	Room temp. ~ +350 °C

プラズマ反応室内にメッシュが有無の条件での堆積速度の比較をTable



5.2に示す。尚、ここでの基板は非加熱の状態とした。メッシュの挿入により、著しい堆積速度の上昇が認められる。このことは、SiO<sub>2</sub>膜の堆積と同様に、メッシュによりプラズマの電子温度が低下し、プラズマの励起種がSiC膜の堆積に適した状態に変化したことが考えられる。また、基板表面に吸着した前駆体やSi-C膜の荷電粒子や水素イオンなどによるエッチング反応が減少したことも考えられる。

Table 5.2 Deposition rate of SiC film

Deposition rate (Å/min)	
Without mesh	With mesh
35.0	257

メッシュ有無の条件でのSiC膜堆積におけるプラズマの発光分光スペクトルをFig. 5.1に示す。どちらの発光スペクトルにも434 nmにH $\gamma$ 、486 nmにH $\beta$ の水素原子の発光ピークが認められる。そして、HMDSが分解したSi原子の発光ピークが230~290 nmに幾つか認められ、CH原子の発光ピークも315 nmと431 nmに認められる。これら発光ピークは他の報告でも見られるものである<sup>111, 112)</sup>。これら発光ピークの結果よりアップストリーム・プラズマからの励起種によって、HMDS分子が分解され、SiC膜の前駆体が気相中で生成していることがうかがわれる。そのほかに、キャリアガスのHeの発光ピークも広域にわたって認められる。尚、メッシュを用いた場合のスペクトルは、メッシュを用いない時に比べ、CH原子の発光強度が減少しており、気相中でのSi-

CH<sub>3</sub>結合の分解が幾分少ないようにみうけられる。

XPSから求めたメッシュ有無の条件における、基板非加熱で堆積したSiC膜の化学組成をTable 5.3に示す。この組成比はXPS測定から算出した。メッシュを用いた場合でも、化学組成の大きな変化は認められない。SiとCの組成比Si/Cは0.68であった。Siに対してCの割合が高い理由は、SiC膜の堆積反応と同時に、HMDSからのメチル基を含んだ前駆体の重合反応も生じており、堆積膜は一部にアルキル基を含んだ構造になっているためと考えられる。それ以外に酸素の含有も認められる。これは、基板が非加熱状態での膜堆積により、プラスチック表面やチャンバ内に吸着した酸素原子が脱離せず、堆積膜中に取り込まれてしまったものと考えられる。

Table 5.3 Atomic ratio of deposited film

Sample	Atomic ratio (%)		
	Si	C	O
Without mesh	34.4	50.7	14.9
With mesh	34.5	50.3	15.2

さらに、メッシュを用いて基板非加熱で堆積した膜のFTIRスペクトルをFig. 5.2に示す。806 cm<sup>-1</sup>にSiCの吸収が顕著に認められる。そのほかに、1004 cm<sup>-1</sup>にSi-CH<sub>2</sub>-Si、1263 cm<sup>-1</sup>にSi-CH<sub>3</sub>、2860~3000 cm<sup>-1</sup>にCH<sub>n</sub> (Stretching)などの hidrocarbonの吸収や2000~2160 cm<sup>-1</sup>にSiH<sub>n</sub>(Stretching)、1720 cm<sup>-1</sup>にカルボニル基などの不純物の吸収も認められる。尚、1090 cm<sup>-1</sup>のSi-O-Si、Si-O-C (Stretching)の吸収ピークも1004 cm<sup>-1</sup>のSi-CH<sub>2</sub>-Si吸収ピークと重なって現れている可能性も考えられる。

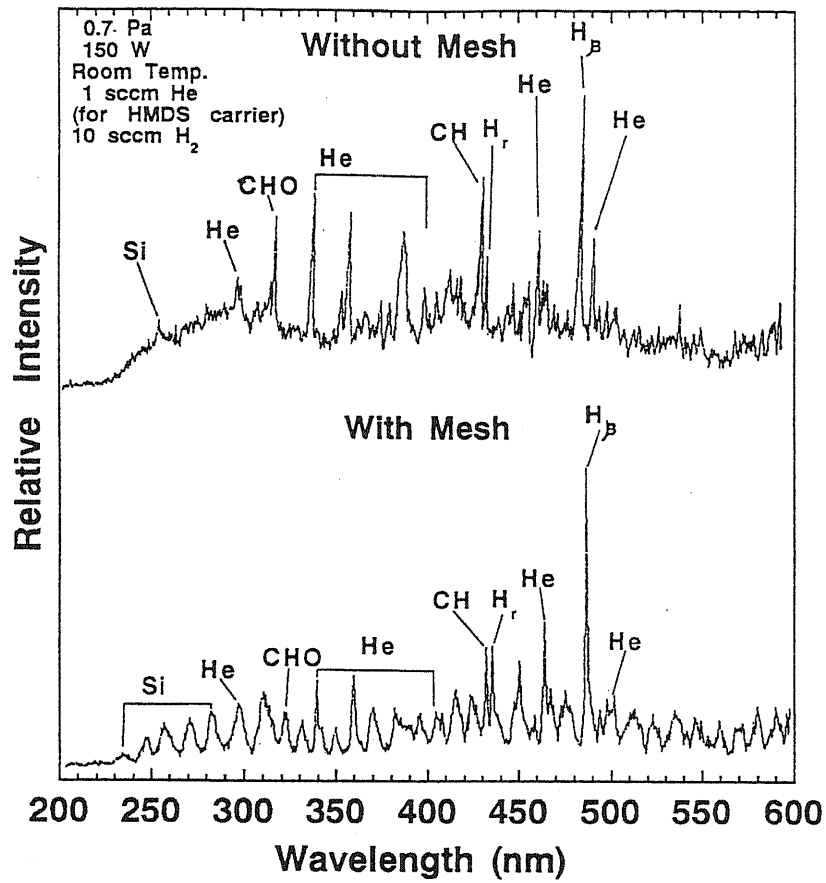


Fig.5.1 Optical emission spectra of plasma.

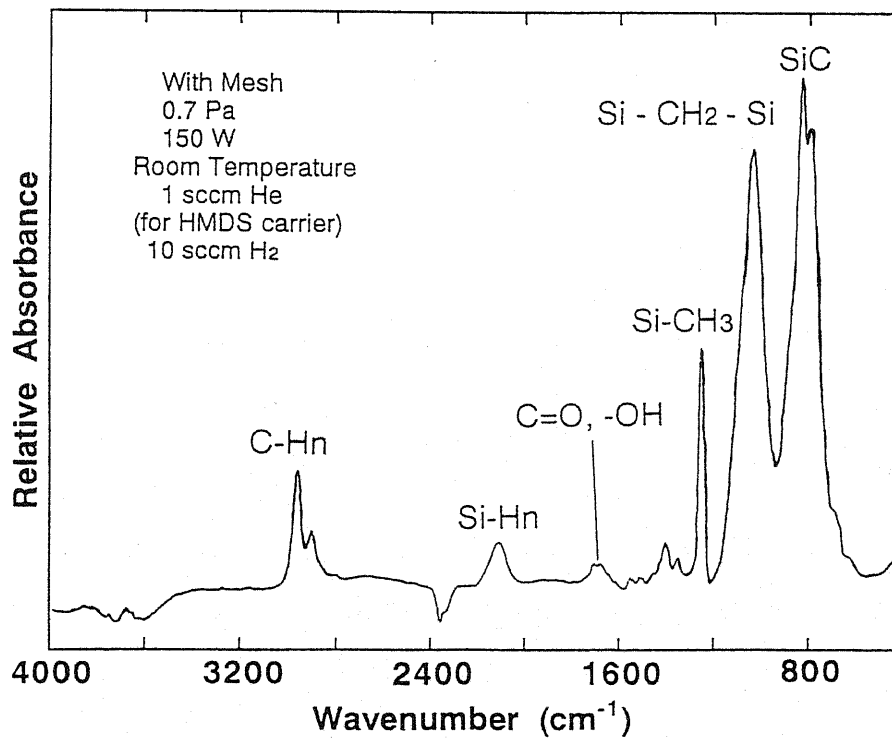


Fig.5.2 FTIR spectrum of deposited SiC film.

これらの吸収ピークは他の報告でも見られるものである<sup>77, 78)</sup>。FTIRの結果より、堆積膜は不純物のアルキル基や酸素、水素などを含むSiC構造を有した膜であることが認められた。尚、メッシュ有無の条件でのSiC膜の違いは、FTIRスペクトルからは認められなかった。Fig. 5.3にメッシュを用いた場合のSi基板の温度と堆積速度の関係を示す。基板非加熱から350℃の温度依存性をエネルギーで見積ると-0.1 eVの一定値を示した。Si基板の温度上昇に伴い、堆積速度は低下する傾向にあり、このことは、ECRプラズマでのSiC膜の堆積反応は、気相反応と基板表面での吸着脱離反応が同時に進行していることを示唆している。また、この結果は、第4章1節のFig. 4.13で示した200℃を境に2つの基板温度依存性をもつSiO<sub>2</sub>膜の堆積とは異なる傾向を示している。Fig. 5.4に基板温度に対する堆積膜の化学組成の変化を示す。基板を200℃以上に加熱すると酸素の含有率が減少し、膜品質の向上が認められる。FTIRスペクトルからも基板温度の上昇による1700 cm<sup>-1</sup>付近のカルボニル基の吸収ピークの減少が認められた。これら結果は、基板温度の上昇により膜中の酸素の脱離反応が促進したものと考えられる。また、基板が加熱されてもSiに対するCの比率は、あまり変化せず高い値となっている。従って、膜中にはアルキル基が相変わらず含まれていることがうかがわれる。膜中の水素濃度をFTIRスペクトルの2900 cm<sup>-1</sup>付近のCH結合の吸収ピークの面積から算出した<sup>113-116)</sup>。しかし、基板温度の上昇に伴う水素濃度の変化は認められず、 $1.3 \times 10^{23}$  (H/cm<sup>3</sup>)の一定値を示した。また、Fig. 5.5に基板温度に対するSiC膜の屈折率の変化を示した。屈折率はエリプソメータにより求めた。基板温度の上昇に伴い屈折率は高くなることが認められる。このことは、基板温度の上昇により水素プラズマ励起種との共合反応の活発化により、膜中の酸素やメチル基などがわずかながら脱離し、より緻密なSiC膜がネットワーク状に成長したためと推察される。HMD SのキャリアガスであるHeの供給量に対する堆積速度の変化をFig. 5.6に示す。HMD Sの供給量の増加に伴い、著しい堆積速

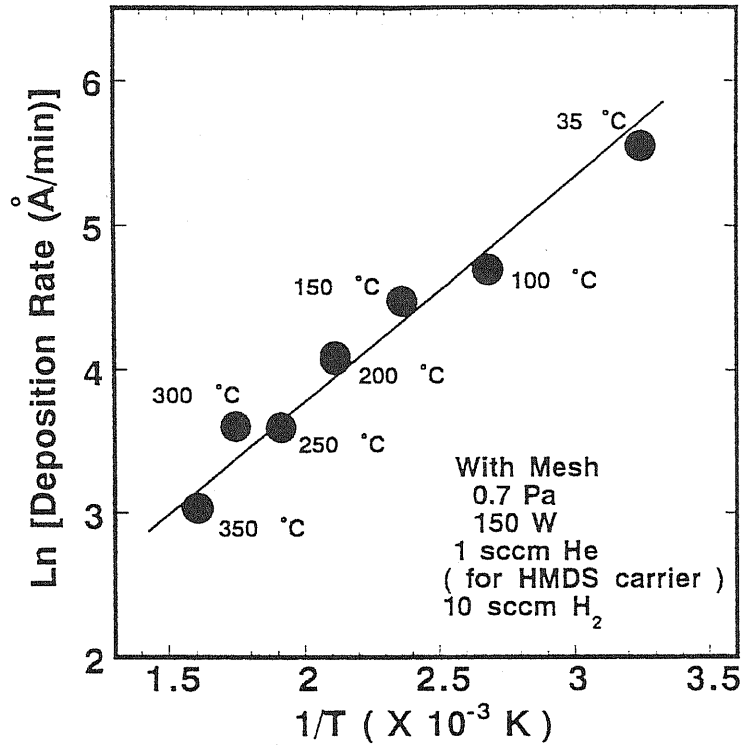


Fig.5.3 Deposition rate vs. temperature.

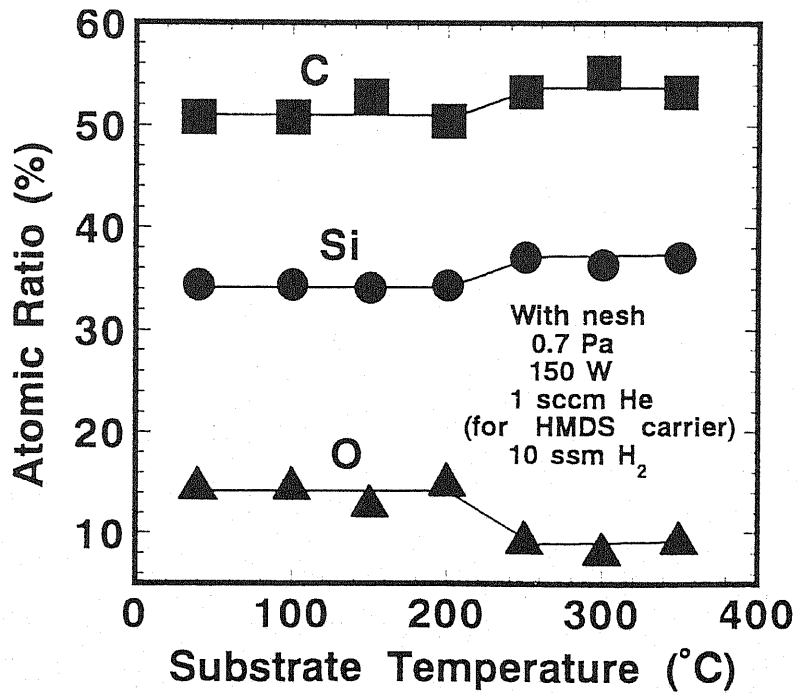


Fig.5.4 Atomic ratio vs. temperature.

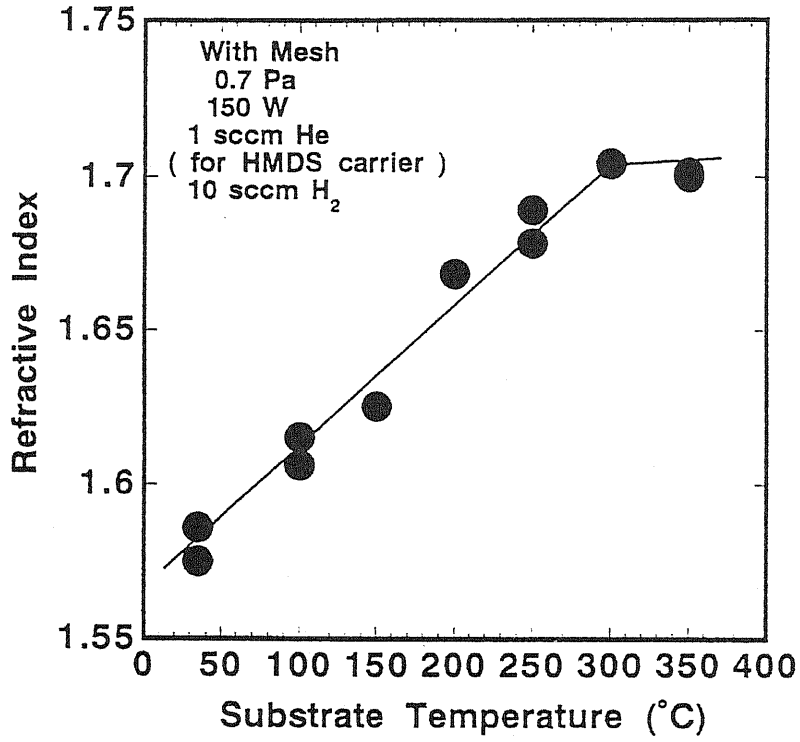


Fig.5.5 Refractive index vs. substrate temperature.

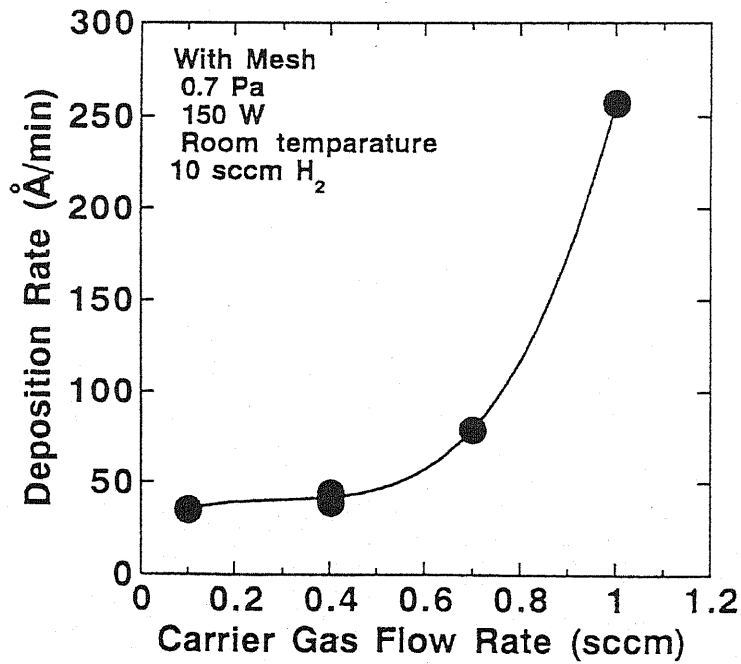


Fig.5.6 Deposition rate vs. source gas flow rate.

度の増加が認められる。これは、HMD Sの供給量に対し、水素プラズマの励起種が十分存在していることがうかがわれる。反応室内の圧力に対する堆積速度の変化をFig. 5. 7に示す。圧力を0. 1 P aから0. 7 P aまで上昇させると、著しい堆積速度の上昇が認められる。しかし、さらに圧力が高くなると、逆に堆積速度は低下してしまう。このことは、圧力の上昇に伴い、反応励起種の総量が増加するため、反応は促進され堆積速度は上昇する。しかし、圧力が0. 7 P a以上になると励起種の再結合量が増して、実効的に反応部へ届く励起種の量が減少するため堆積速度は低下すると考えられる。マイクロ波出力に対する堆積速度の変化をFig. 5. 8に示す。出力を1 0 0 Wから1 5 0 Wまで上昇させると、著しく堆積速度は上昇する。しかし、さらに出力が高くなると、逆に堆積速度は低下してしまう。このことは、出力の上昇に伴い、プラズマ中の反応励起種の量が増加するため、反応が促進され堆積速度は上昇する。しかし、出力が1 5 0 Wを超えると、気相中での前駆体の生成反応の機構が変化するうえ、荷電粒子やイオンなどによる基板表面のエッチング反応が支配的になるため、堆積速度は低下するものと考えられる。また、原料ガス供給量、圧力、並びにマイクロ波の変化に伴う、堆積膜の著しい組成比の変化は認められなかった。

## 5. 2 S i C膜のステップカバレッジ特性

E C Rプラズマによりに堆積したA l 微細配線上のS i C膜のステップカバレッジ特性、並びにギャップフィル特性を検討した。堆積膜のこれらのプロファイル特性は、膜堆積したA l 配線ステップパターン付きシリコン基板をへき開して、その断面をS E Mにより観察した。ここでは、プラズマ流出部分に金属メッシュを挿入して、A l ステップパターン基板の温度を非加熱から2 5 0℃まで変化させて堆積したS i C膜のプロファイルを観察した。特に、ステップカバレッジ特性としては、ステップパターン

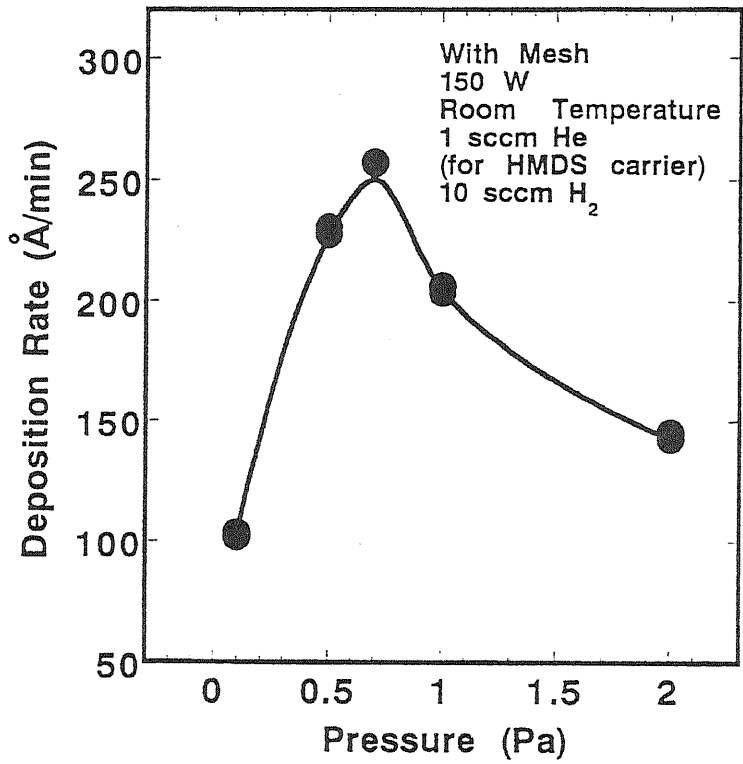


Fig.5.7 Deposition rate vs. pressure.

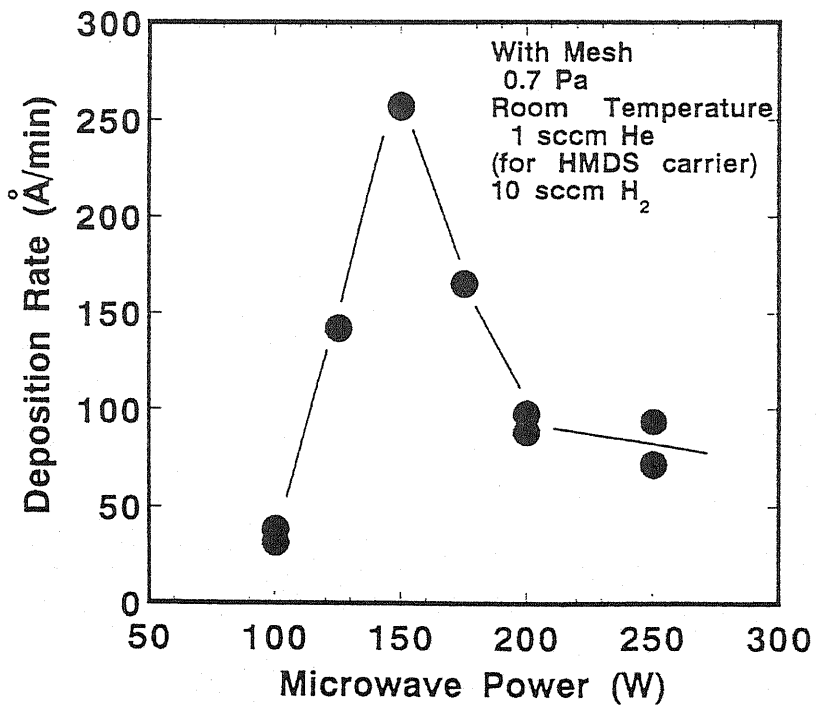


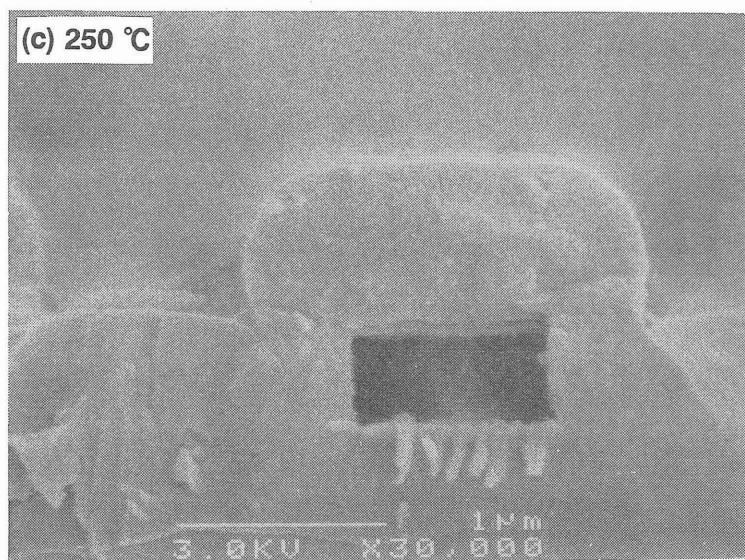
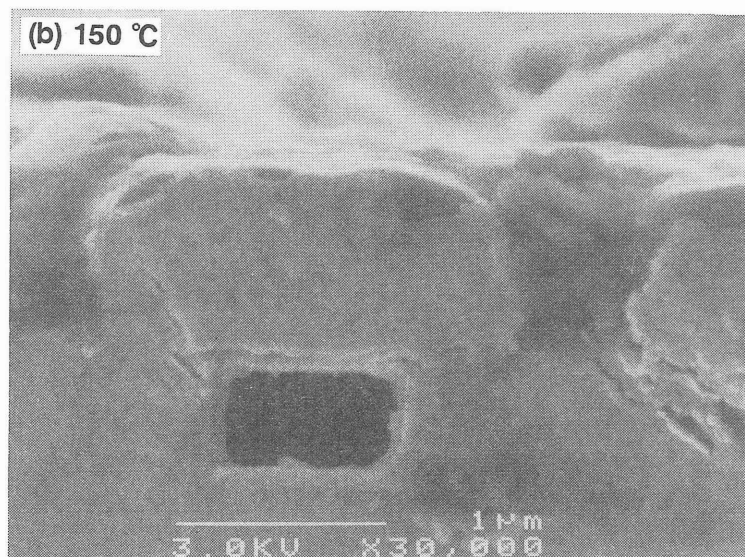
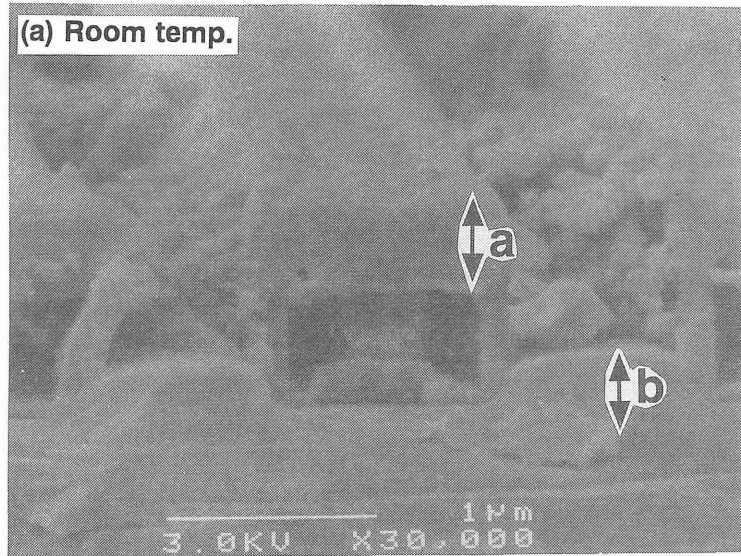
Fig.5.8 Deposition rate vs. microwave power.



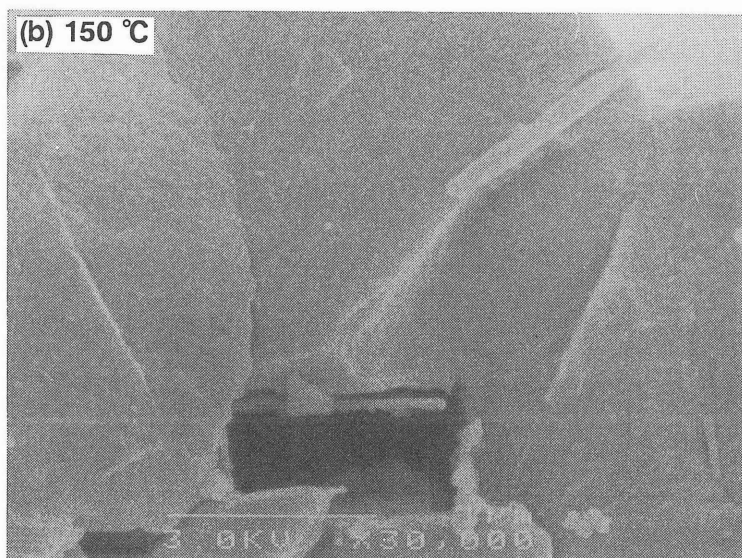
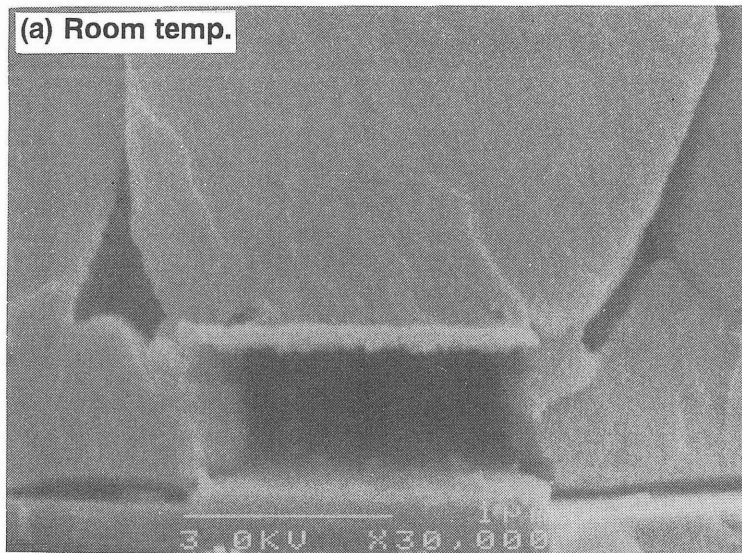
の各々の部位において、基板の温度変化に伴って変化する堆積膜の厚さについて詳細に調べた。また、ギャップフィル特性においては、ボイドの発生や堆積膜表面の平坦性について調べた。さらに、これらの結果より推察される、基板表面に吸着したSiC膜の前駆体の温度変化に伴うマイグレーション反応についても考察を行った。

基板温度を非加熱から250℃まで変化させて、SiC膜を薄く堆積させた場合のステップカバレッジ特性をFig. 5.9(a)～(c)に示す。基板非加熱での膜堆積では、Al配線間の凹部上の膜厚 $b$ とAl配線の凸部上の膜厚 $a$ との比( $b/a$ )は約0.45と低い。しかし、基板を150℃、あるいは250℃まで加熱すると、 $b/a$ は約0.6まで上昇していることが認められ、基板温度の上昇によるステップカバレッジ特性の改善が認められた。また、基板温度を非加熱から250℃まで変化させて、SiC膜を厚く堆積させた場合のギャップフィル特性をFig. 5.10(a)～(c)に示す。基板非加熱での膜堆積では、Al配線間の凹部上には、SiC膜は完全に埋め込まれずボイドの発生が認められた。基板を150℃まで加熱した場合でも、ボイドの発生が認められ、良好なギャップフィル特性を得ることはできなかった。さらに、基板を250℃まで加熱すると、ボイドの発生はなくなり、良好なギャップフィル特性を得られることが確認された。しかし、第4.3節の平坦性の良かったSiO<sub>2</sub>膜の堆積とは異なり、SiC膜の表面は基板のステップ形状に強く依存し平坦性に優れるものではなかった。

以上の結果より、HMDSからのSiC膜の堆積反応では、基板加熱により膜のマイグレーションが良好となり、ステップカバレッジ特性が改良されることが認められた。しかし、膜表面形状の観察より、TEOSからのSiO<sub>2</sub>膜よりも、マイグレーション反応は若干劣っているようにみうけられた。



1 μm  
Fig.5.9 SEM micrographs of SiC films on Al step patterns (with mesh).



1  $\mu$  m

Fig.5.10 SEM micrographs of SiC films on Al step patterns (with mesh).

### 5.3 SiC膜の堆積過程の考察

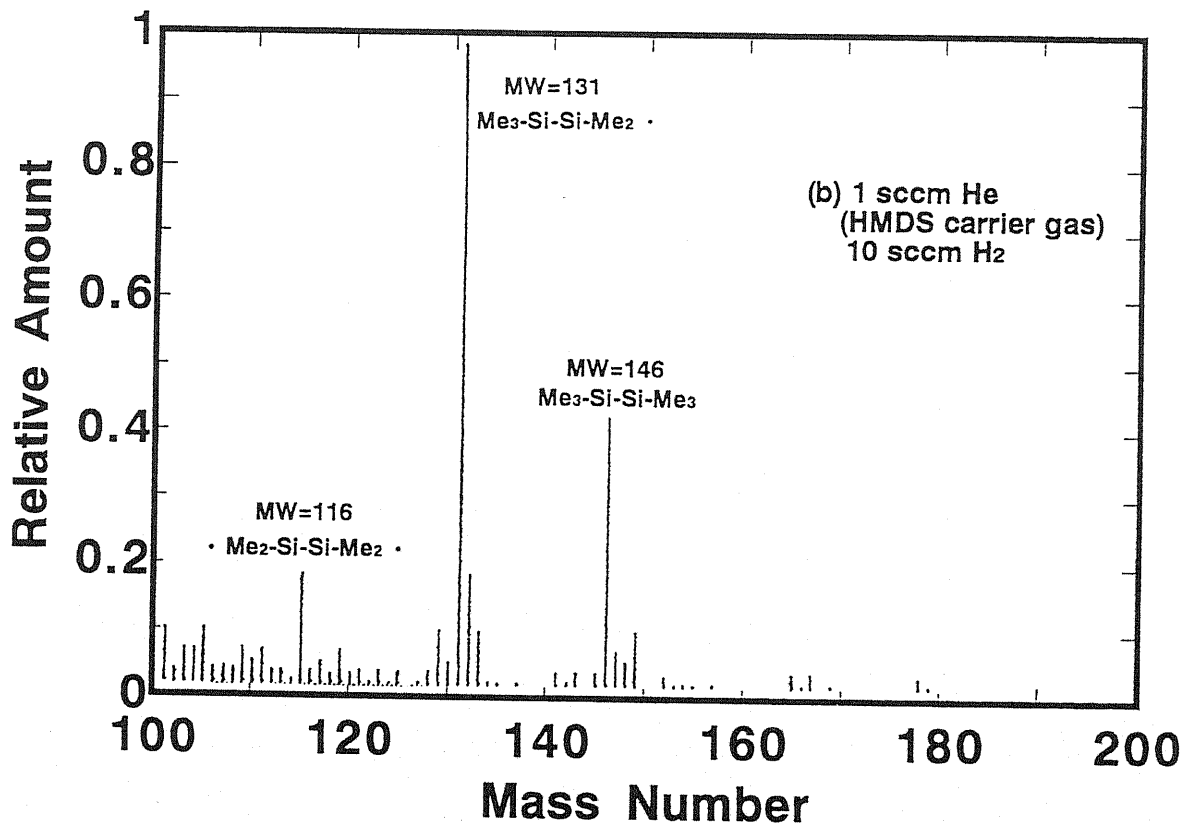
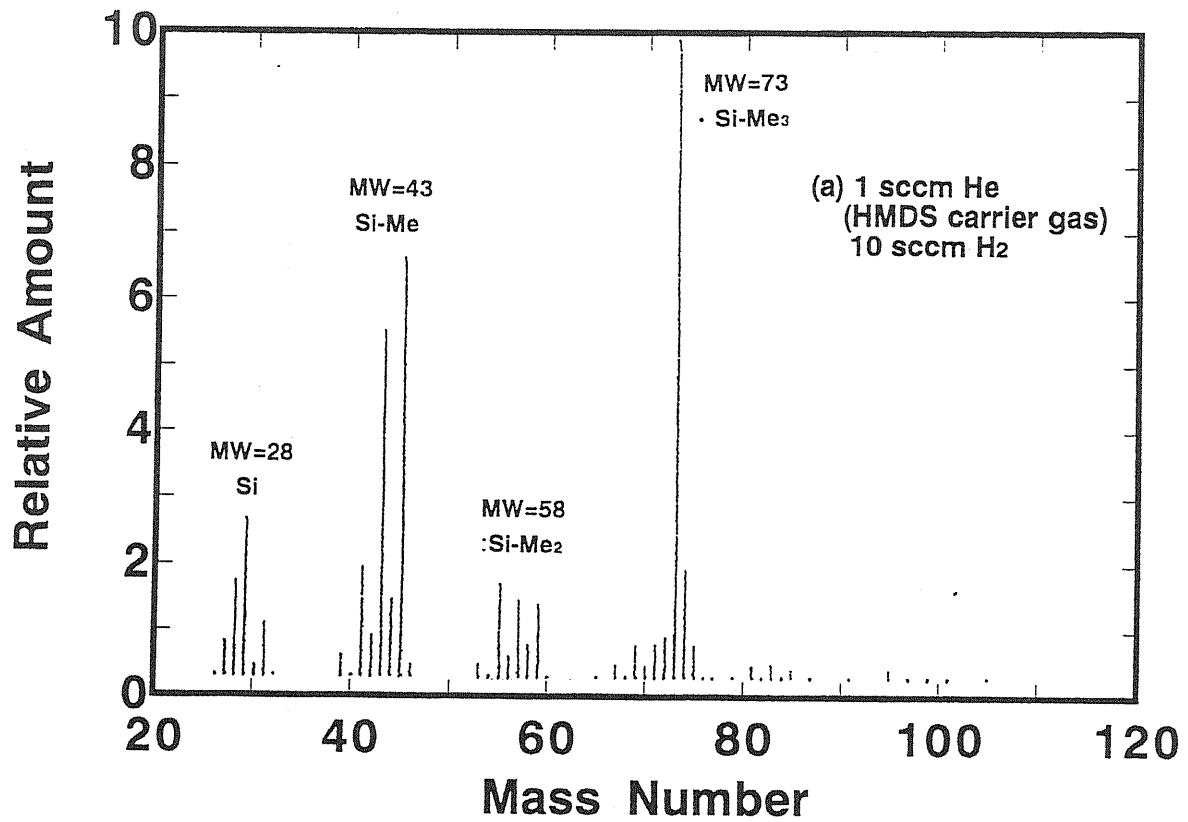
SiC膜堆積において気相中で反応ガスから生じる励起種を四重極型質量分析計を用いて測定した。ここでの質量分析は、第4.4節のSiO<sub>2</sub>膜の時と同様、電圧を印加したフィラメントの電子によってガスをイオン化して、そのガスを四重極質量分析計で検出した。ここでもプラズマを生成する前とプラズマを生成させた時の反応ガスの質量分析結果の違いを比較し、その結果から実際にプラズマ中で生成している励起種を推定して、SiC膜の堆積機構の一例を考察した。

まず、プラズマを生成する前の水素ガスとHMD SをHeバブリングにより反応室内に導入したガスの質量分析結果をFig. 5.11(a), (b)に示す。そして、そのガスにマイクロ波を印加してプラズマを生成させた場合の質量分析結果をFig. 5.12(a), (b)に示す。これら図の(a)は質量数が20から120の範囲を、(b)は質量数100から200の範囲の質量スペクトルを示している。尚、(b)は(a)よりも存在する励起種の相対量が低いため、(b)の相対量のスケールは、(a)に比べ10倍に拡大されている。

プラズマ生成前の質量数が20から120の範囲では、トリメチルシラン (MW=73) と思われる励起種のピークが顕著に認められ、そのほかに、質量数が55から59の領域にジメチルシラン (MW=58)、質量数が41から45にメチルシラン (MW=43) 及び質量数が26から29にSi (MW=28) などの励起種と見られるピークが認められる。プラズマ生成後には、メチルシランラジカルと見られる質量数が43と45のピークが明らかに減少し、Siラジカル (MW=28) とジメチルシランラジカル (MW=58) と見られるのピークの相対量が幾分増加しているようにみうけられる。また、特に顕著な質量数73のピーク付近の相対量の低いピークは、プラズマ生成後には、低質量側へのシフトが認められる。これらは、プラズマの生成により励起種の解離が促進されたことや励起種の水素などが脱離されたことが考えられる。

プラズマ生成前の質量数100~200の範囲では、特にペンタメチルジシラン励起種 (MW=131) と思われるピークが顕著であり、そのほかにヘキサメチルジシラン (MW=146)、テトラメチルジシラン (MW=116) のピークが認められる。プラズマ生成後には、ペンタメチルジシランラジカル (MW=131) などの励起種と見られるピークの減少が顕著にみられ、ヘキサメチルジシラン (MW=146) の励起種ピークの減少も多少認められる。また、質量数が130以下の領域に、相対量の低いブロードなピークの増加と、HMDSの質量数146以上の領域にも相対量の低いブロードなピークの増加が認められる。このことは、プラズマ生成により反応ガスの解離や再結合が生じていることがうかがわれる。以上の結果より、プラズマ生成前と生成後では、反応ガスの質量スペクトルは明らかに変化していることが認められた。

次に、これらの質量分析から確認された励起種から考えられるSiC膜の堆積過程における気相反応を以下に考察する。Fig. 5.12のプラズマを生成した時の反応ガスの質量スペクトルから、トリメチルシランラジカル (MW=73) とトリメチルシランラジカル (MW=74) と見られるピークが顕著に認められた。これらの結果より、第2章3節のFig. 2.5で述べたS. Wickramanayakaらが提唱する反応過程の(1)式のように、HMDS分子は気相中でプラズマ中の励起種、例えば水素ラジカルによってSi-Si結合が切断され、トリメチルシランとトリメチルシリルラジカルなどの励起種が生成していることが予想される。また、この質量73のピークには、(4)式で示される前駆体のジメチルシリルメチレン (MW=72) のピークも重なっていることが予想される。従って、Fig. 2.5で示されるとおり、HMDSは気相中で水素プラズマの励起種によってSi-Si結合が切断されトリメチルシランラジカルなど反応励起種が生じる((1)式)。その励起種が未反応のHMDS分子と反応して、ジメチルシリルメチレンなどの前駆体が生成される((2)~(4)式)。さらに、この前駆体同士が重合反応を起こし、骨格にSi-C結合を有する前駆体が生成する



**Fig.5.11** Quadrupole mass spectra measurement of HMDS and hydrogen gases.

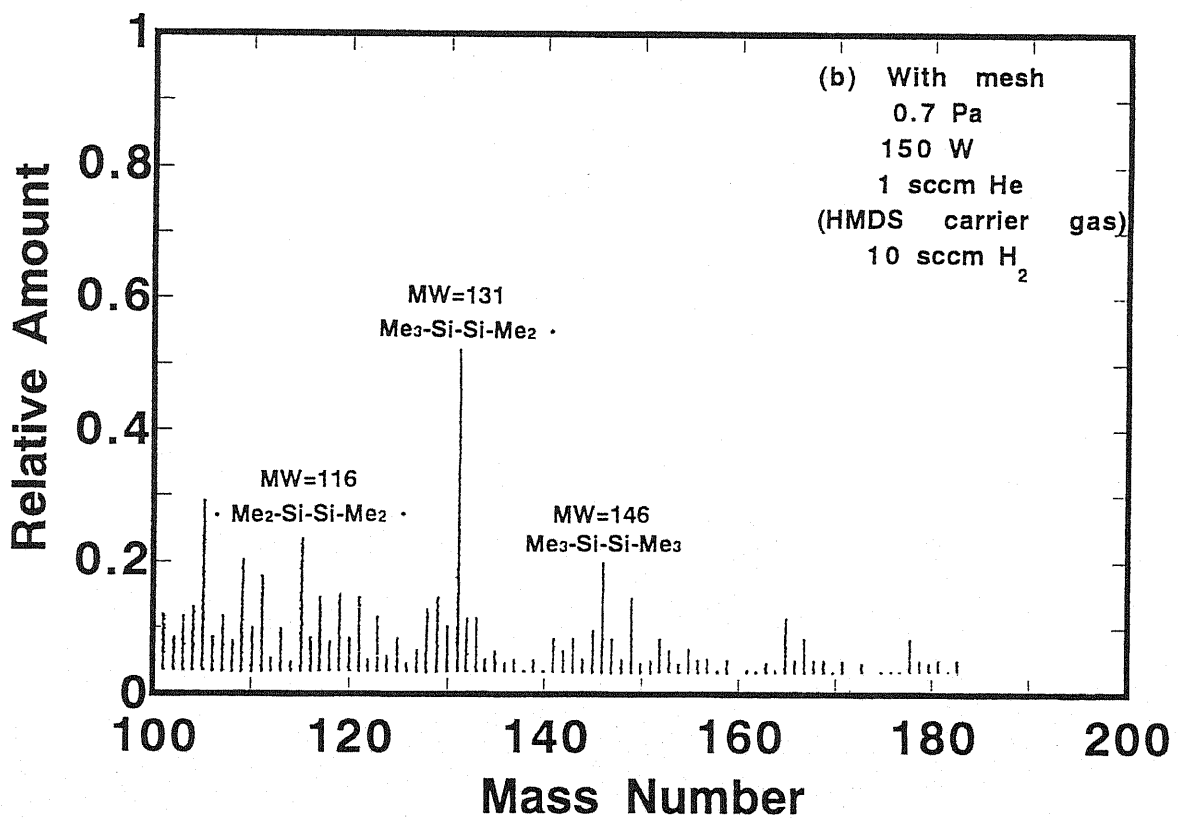
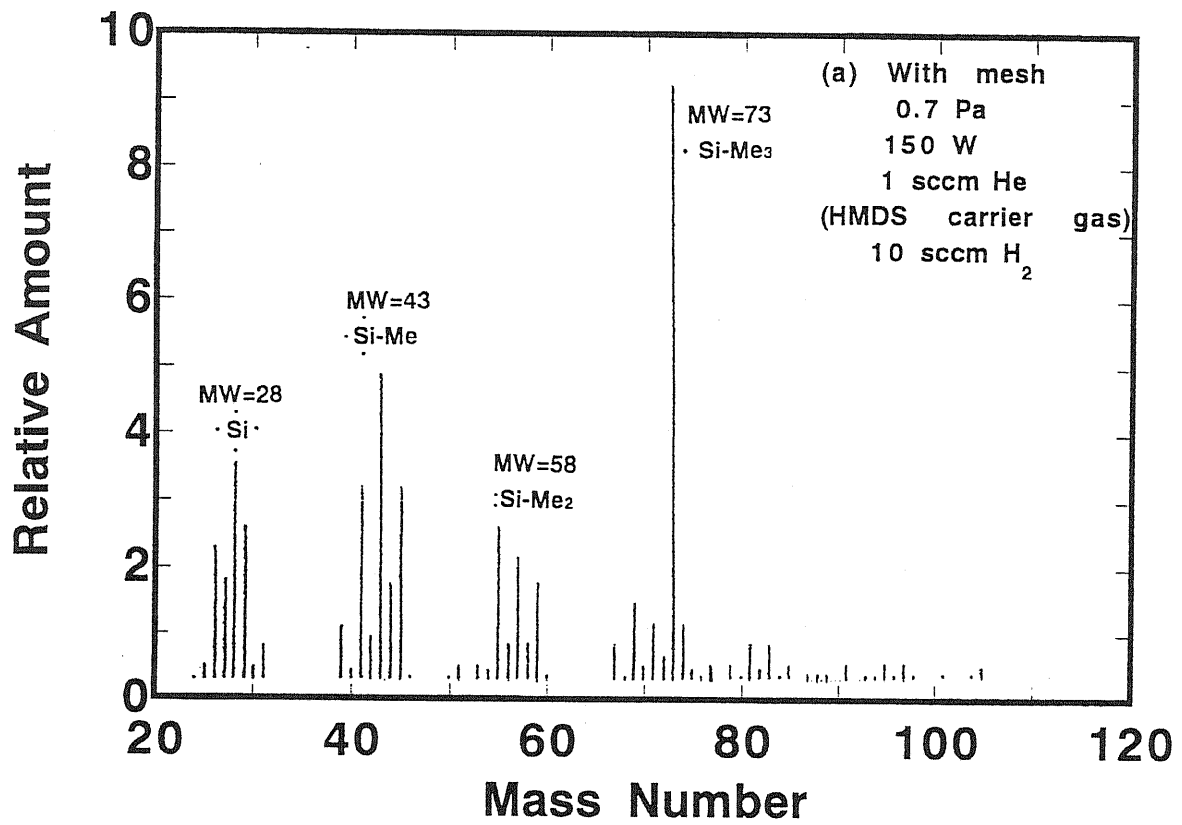


Fig.5.12 Quadrupole mass spectra measurement of SiC reaction gas.

( (5) 、(6) 式) 。また、基板表面での SiC 膜の堆積反応は第 2 章 5 節の Fig. 2.3 で示されるように、気相反応で生成した上記前駆体が基板表面に吸着して重合反応が進行する。さらに、吸着した前駆体はアップストリーム・プラズマからの励起種によってボンバードされ、水素やメチル基が脱離し、副生成物の  $H_2$  や  $CH_4$  が気相中に排出される ( (1) 式) 。さらにメチル基や水素結合を失った前駆体同士が基板表面でさらに重合反応を起こして、SiC 膜の堆積が進行するものと考えられる ( (2-3) 式) 。そのほかに、上記の気相反応では示していない HMD S のメチル基が 1 つずつ切断されたペンタメチルジシラン (MW=131) 、テトラメチルジシラン (MW=116) やテトラメチルジシラン (MW=101) などの励起種と見られるピークもわずかながら認められる。また、HMD S の Si-Si 結合が切断されたトリメチルシランのメチル基が 1 つずつ切断されたジメチルシラン (MW=58) 、メチルシラン (MW=43) 、及び Si (MW=28) などの励起種と思われるピークも認められた。上記の SiC 膜の堆積反応と同時に、これらのメチル基を含んだ励起種が重合反応を起こして、アルキル基を一部に含んだ膜が堆積されているものと推察される。



## 第6章 プラスチック上への $\text{SiO}_2$ , $\text{SiC}$ 薄膜の堆積

---

### 6.1 プラスチックへの膜堆積の背景

近年、地球環境保護の観点から、自動車の部品には、金属材料の代替として軽量で安価なプラスチック材が積極的に採用され、自動車の軽量化による燃費向上が図られてきた。特に熱可塑性プラスチックはリサイクルしやすい材料として注目を集め、その使用量は多い。しかし、プラスチック材料は、金属材料やセラミック材料と比較して表面硬度や耐熱温度、機械的強度が低いうえ、太陽の紫外線と熱により劣化し、変色、変形、強度低下を起こすといった問題がある。自動車の機能や品質、信頼性を考慮するとプラスチックが採用できる部品には限界がある。そのため、メラミンアルキド塗装やウレタン塗装を施したり、湿式法によるオルガノポリシロキサン、メラミンアルキドやフッ素系のハードコートを行ってプラスチック化している部品も多く見られる<sup>117-120)</sup>。しかし、それらの製造工程は複雑でコスト高になるため、単に、原着材料を成形したプラスチック部品が大半を占めている<sup>121, 122)</sup>。近年、自動車の高性能化と低価格化が同時に求められており、自動車部品のプラスチック化は、益々、難しくなるばかりである。これら理由より、プラスチック部品に高品質な薄膜を容易に形成でき、機能向上が図れる新しい表面処理方法が期待されている<sup>123)</sup>。

本研究の応用として、ECRプラズマCVDを用いて基板非加熱で、プラスチック基板表面に無色透明な $\text{SiO}_2$ 膜と $\text{SiC}$ 膜を堆積させることを考案した。ECRプラズマCVDでは、接地された金属メッシュをプラズマ流出部分に挿入させるとプラズマの電子温度が低下し、プラズマが膜堆積反応に適した状態となり、堆積膜への荷電粒子やイオンの適度な衝突に

より基板が非加熱の状態においても、良質膜を高速に堆積できることが第4章と第5章で既に確認された。その低温堆積が可能な理由より、本堆積技術はプラスチック上への膜堆積に最も適した方法であると考えられる。ECRプラズマによる無機薄膜の堆積により、プラスチック表面は平坦化され意匠性が向上する。また、その表面は薄膜で保護されるため耐薬品性の向上も見込まれる。さらにプラスチック表面は堆積膜により大気から遮断されるため、紫外線や熱による表面の酸化劣化反応が抑制される。特に、約4.5 eVから5 eVのバンドギャップをもつSiC膜では、約8 eVのバンドギャップをもつSiO<sub>2</sub>膜と比較するとバンドギャップが小さく、紫外線のカット特性を有するためプラスチックの紫外線劣化の防止膜として有望である。また、SiC膜はプラスチックへのハードコート、耐摩耗、耐熱性皮膜としても期待が大きい。

本章ではECRプラズマCVDによって、プラスチック基板上にSiO<sub>2</sub>膜とSiC膜を堆積させた実験結果について論ずる。プラスチック上の堆積膜の特性、並びに、膜堆積後のプラスチック表面の耐光性能の向上をキセノンアークランプを用いた紫外線照射による促進耐光性試験により確認した。

## 6. 2 プラスチック基板での堆積条件

プラスチック表面に薄膜を堆積する際、基板と堆積していく膜はプラズマによって加熱され、各々の熱膨張率で膨張する。そして堆積終了後、温度低下に伴い基板と堆積膜は各々の熱収縮率で収縮する。しかし、それらの熱収縮率の差が大きすぎると膜中に残留応力が生じるうえ、クラックが発生してしまう。プラスチック表面の高機能化を図るためには、クラックのない良質膜を効率よく堆積できるプラズマ条件を選定することが重要である。特にプラスチック基板の場合、金属や無機材料に比べ熱膨張率と熱収

縮率が大きいいため、 $\text{SiO}_2$ 膜や $\text{SiC}$ 膜の熱収縮率との差が大きく堆積膜にはクラックが起り易い。プラスチック上にクラックのない薄膜を堆積するには、膜堆積においてプラスチック基板の温度上昇やプラズマによる基板表面の損傷を最小限に抑えることが必要とされる。

予備実験から選定したプラスチックに $\text{SiO}_2$ 膜を堆積する場合の代表的ECRプラズマ条件をTable 6.1に示す。試料aは、TEOS供給量を制御して hidrocarbonを殆ど含まない、硬い良質な $\text{SiO}_2$ 膜堆積が可能な条件である。試料bは、プラスチック表面に堆積した膜のクラックを抑えるため、hydrocarbonを多く含んだ柔軟な膜を堆積させる条件であり、TEOS供給量を多く、圧力を高めとし、さらにマイクロ波出力を低くし、基板の温度上昇も低く抑えるよう考慮した。これら条件は予備実験から選定したものである。試料cは、プラズマ流出部分に接地されたメッシュを挿入した場合で、その他の条件は試料aと同じである。

Table 6.1 ECR plasma conditions of  $\text{SiO}_2$  deposition

Conditions	Sample		
	a	b	c
TEOS flow rate (sccm)	1.5	2.0	1.5
$\text{O}_2$ flow rate (sccm)	10	10	10
Pressure (Pa)	0.7	2.0	0.7
Microwave power (W)	150	80	150
Substrate temp.	Room temp.	Room temp.	Room temp.
Mesh set up	×	×	○

各条件での $\text{SiO}_2$ 膜堆積速度を比較したものをFig. 6.1に示す。試料c

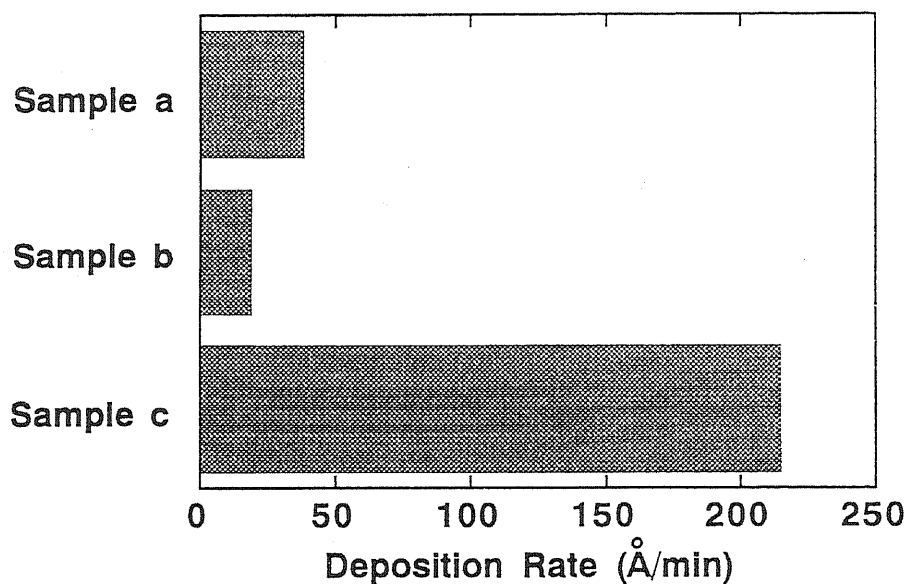


Fig.6.1 Deposition rates of various samples.

の堆積速度はメッシュの効果により、極めて高くなっている。XPSから求めた各試料の化学組成をTable 6.2に示す。試料cは高速な膜堆積にもかかわらず、膜中の炭素の比率は試料aと同等に低く、良質なSiO<sub>2</sub>の堆積を示している。試料bは、膜中の炭素の比率が15.4%と特に高い値を示しており、 hidroカーボンを多く含むSiO<sub>2</sub>膜が堆積されていることがわかる。

Table 6.2 Atomic ratio of SiO<sub>2</sub> films

Sample	Atomic ratio (%)		
	Si	O	C
a	28.8	69.1	2.1
b	24.7	59.9	15.4
c	29.1	69.6	1.3

さらに、予備実験から求めたプラスチック上に基板非加熱でSiC膜堆積をするのに、適したプラズマ条件をTable 6.3に示す。ここでは、メッシュ有無の条件でSiC膜を堆積し、比較検討した。既に第5章1節で述べられたが、メッシュの挿入によりSiC膜の堆積速度は著しく上昇し、膜質の低下も認められていない。

Table 6.3 ECR plasma conditions of SiC deposition

He (Carrier gas for HMDS)	1.0 sccm
H <sub>2</sub> (Upstream gas)	10 sccm
Pressure	0.7 Pa
Microwave power	150 W
Substrate temp.	Room temp.

### 6. 3 膜堆積における基板表面の温度上昇

ECRプラズマによる膜堆積において、プラスチック基板表面の温度上昇を低く抑え、クラックのない良質膜を得るため、膜堆積中におけるプラスチック基板の温度上昇を調べた。温度測定は、熱電対（クロメル-アルメル）を基板表面に接触させて行った。

金属メッシュ有無の条件でSiO<sub>2</sub>膜を堆積する際の堆積時間に対するプラスチック基板表面の温度変化をFig. 6.2に示す。同様に、メッシュ有無の条件でSiC膜を堆積する際の基板表面の温度変化をFig. 6.3に示す。SiO<sub>2</sub>膜とSiC膜の堆積において両者ともに、堆積時間経過に伴いプラズマ照射によるプラスチック基板、またSi基板も温度上昇が認められる。特に、プラズマ流出部分に金属メッシュを挿入した方が基板温度の上昇が抑えられており、耐熱性の低いプラスチック上への膜堆積に大変適している

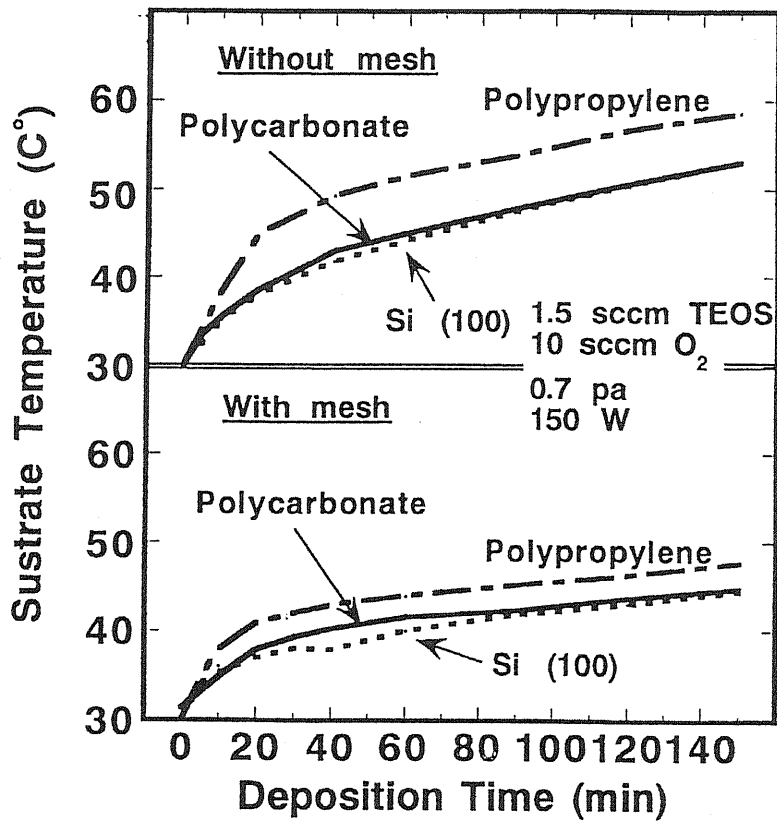


Fig.6.2 Substrate temperature vs. deposition time.

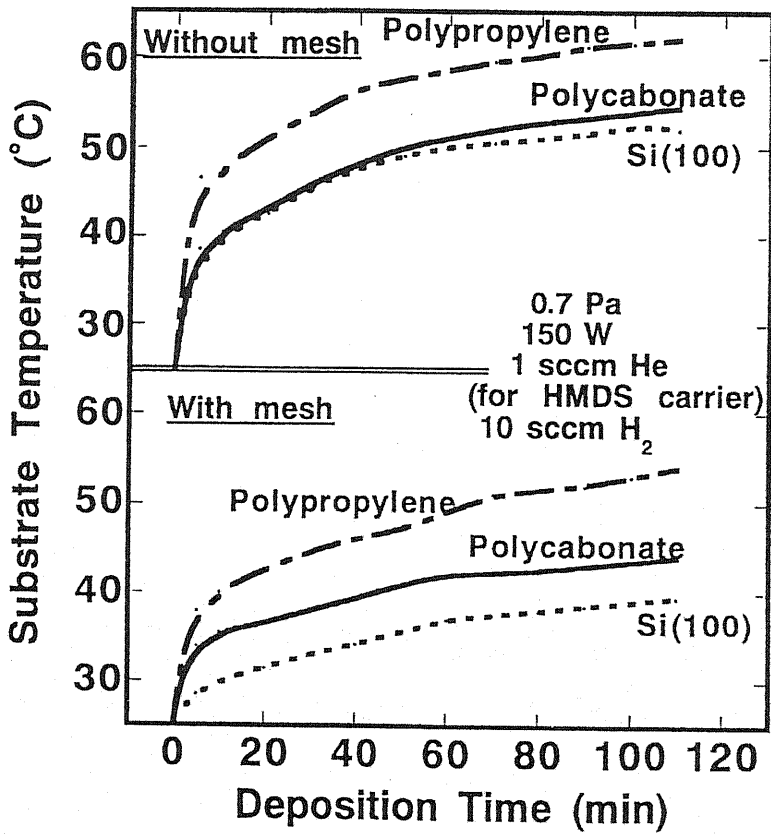


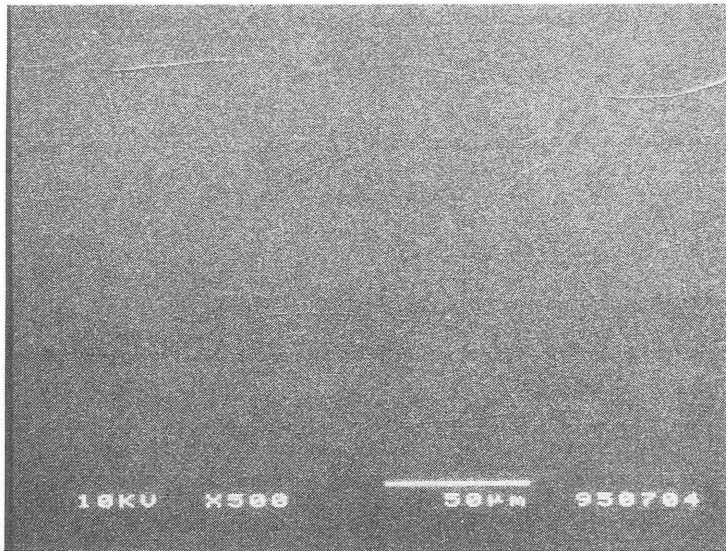
Fig.6.3 Substrate temperature vs. deposition time.

ことが確認された。これは、メッシュによって、プラズマの電子温度が低下したことや、プラズマ中の荷電粒子やイオンへの基板表面への衝突が減少したためと考えられる。基板温度の上昇は、PPよりPCの方が小さく、Si基板が最も小さい。これは、基板の熱伝導率の違いによるもので、熱伝導率が低いとプラズマ照射による熱が逃げにくく、基板に蓄熱されるため、温度上昇が大きくなるものと考えられる。

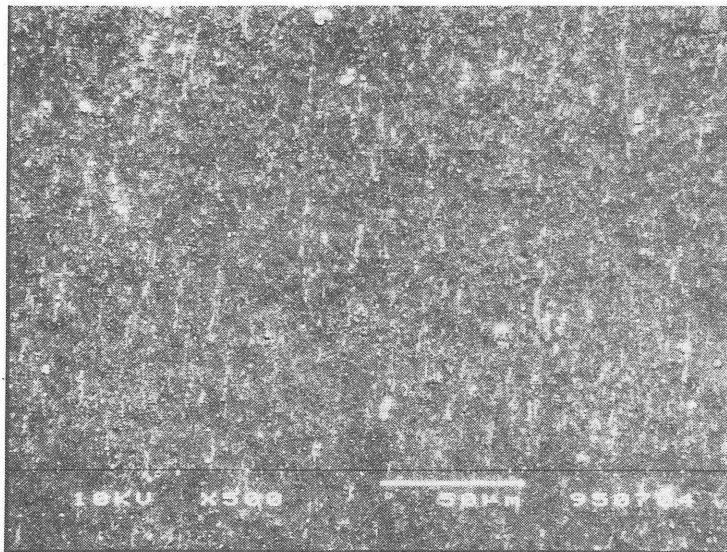
#### 6. 4 堆積膜の顕微鏡観察

プラスチック表面に堆積させた厚さ $1\ \mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ 膜と $\text{SiC}$ 膜の表面、及びその形状の顕微鏡観察をSEMとAFMにより行った。

膜堆積していないPCとPP表面のSEM写真をFig. 6.4とFig. 6.5に示す。PCはPPに比べ表面の平坦性が大変高いことがわかる。PC表面に $\text{SiO}_2$ 膜を堆積した試料a, b, cの膜表面のSEM写真をFig. 6.6(a), (b), (c)に各々示す。さらに、PPに堆積した試料a, b, cの膜表面のSEM写真をFig. 6.7(a), (b), (c)に示す。試料aでは、PC、PPともに $\text{SiO}_2$ 膜中にクラックが生じている。このことは、金属メッシュを挿入させないで膜堆積した場合、プラズマ中の荷電粒子やイオンによる基板表面の損傷が大きいうえ、堆積速度が遅く膜堆積に時間を要するため、基板表面の温度がかなり上昇することも起因しているものと考えられる。試料bでは、ヒドロカーボンを多く含んだ柔軟な膜の堆積によりPC表面に均一な $\text{SiO}_2$ の堆積が認められる。しかし、PP表面上では膜中にクラックが生じてしまう。PC上に比べPP上の $\text{SiO}_2$ 膜にクラックが生じ易いのは、PPの熱伝導率がPCよりも低いため、プラズマによる熱が基板全体に伝わる時間が遅く、PP基板の表層がプラズマの熱によって急激に温度上昇することと、PCの熱膨張率が $6.5 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ であるのに対して、PPの熱膨張率は $11 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ と大きいことも起因しているものと考えられる。第

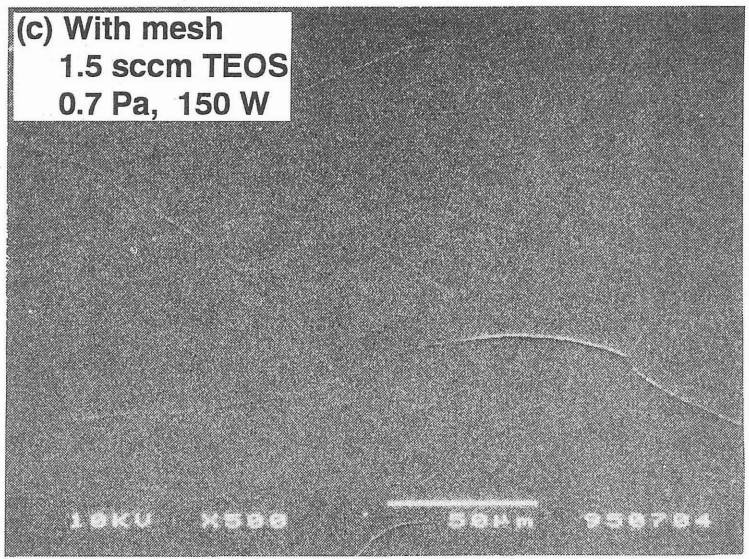
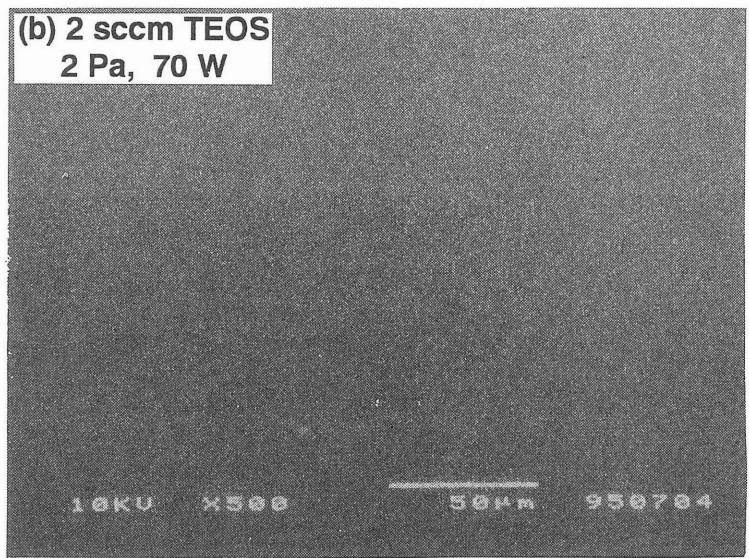
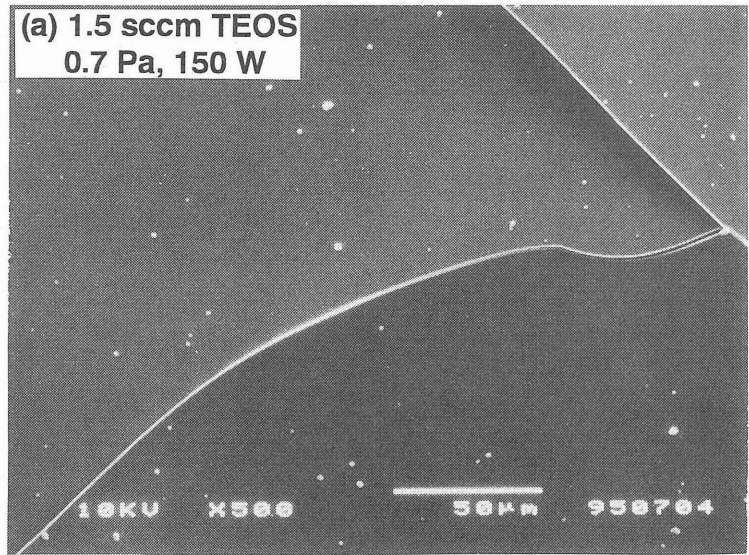


100  $\mu$  m  
Fig.6.4 SEM micrograph of PC surface.



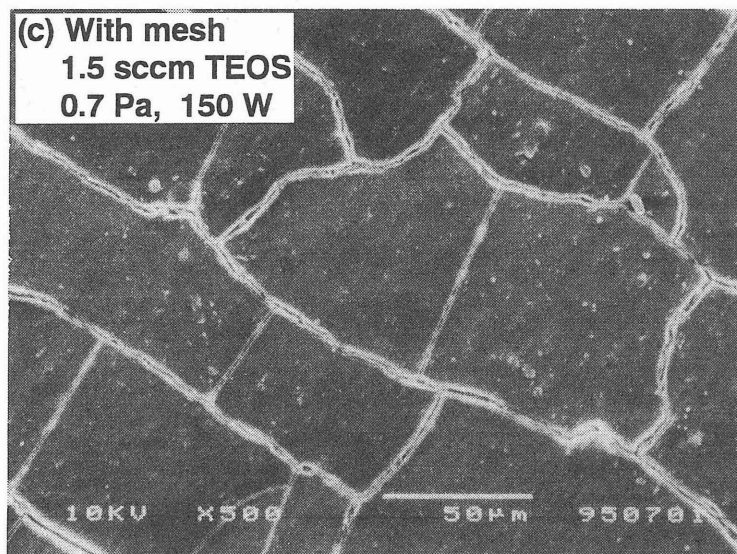
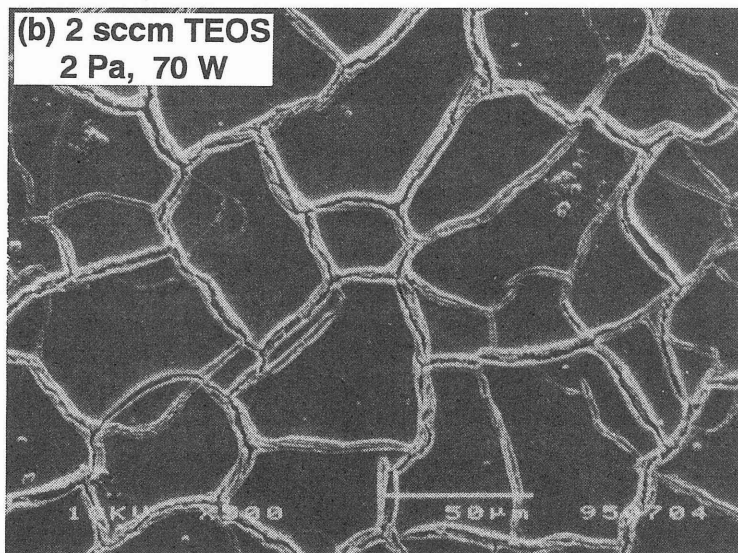
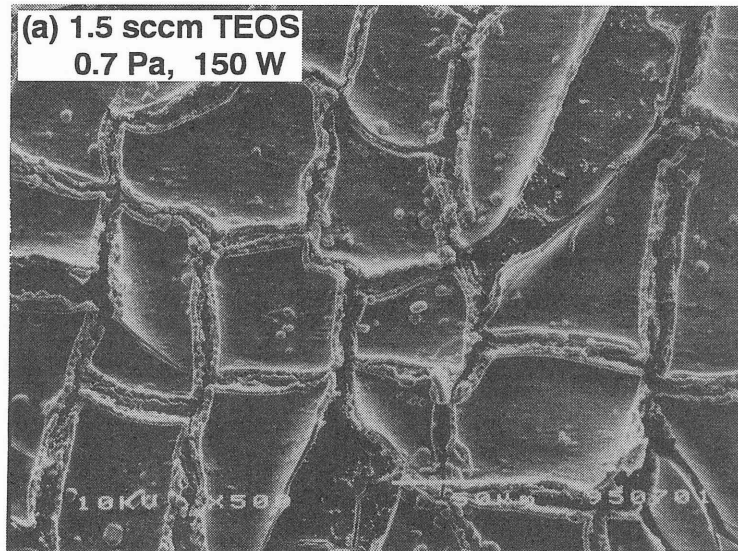
100  $\mu$  m  
Fig.6.5 SEM micrograph of PP surface.





100 μm

Fig.6.6 SEM micrographs of SiO<sub>2</sub> on PC .



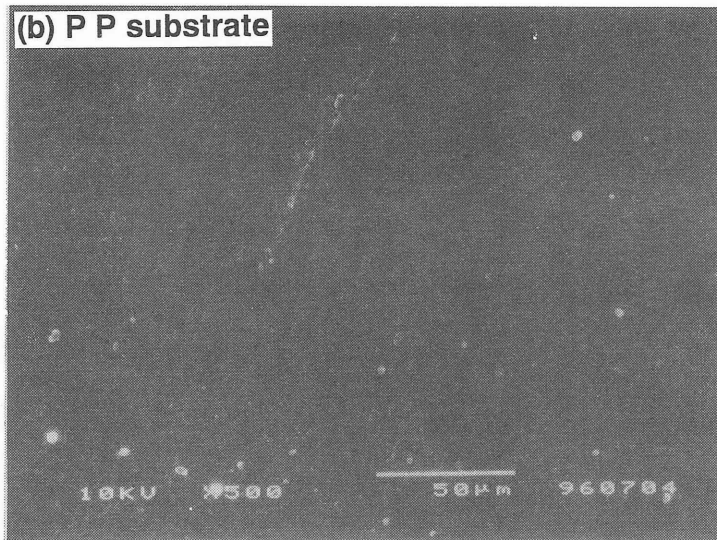
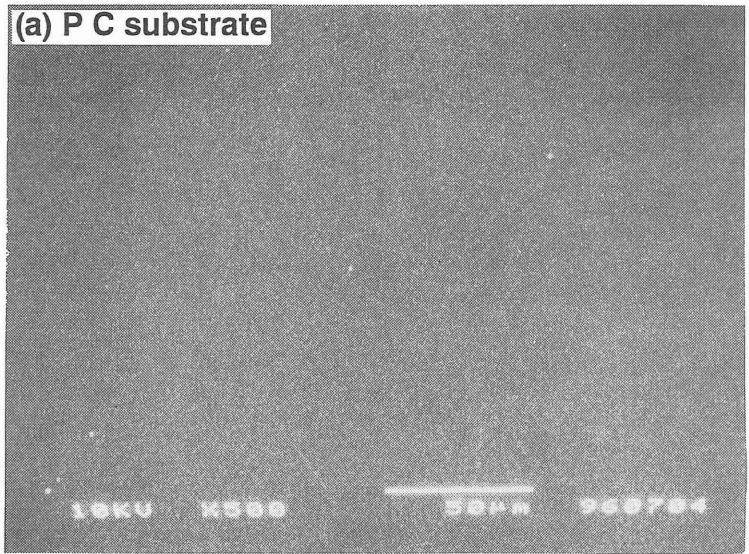
100  $\mu$  m

Fig.6.7 SEM micrographs of SiO<sub>2</sub> on PP .

6章2節でも述べたとおり、堆積終了後の温度低下に伴う基板と膜との収縮率のずれが大きいとクラックを生じてしまうので、なるべく基板の熱膨張率がSiO<sub>2</sub>膜の熱膨張率(=0.06×10<sup>-5</sup>/°C)<sup>124)</sup>に近い方が望ましいことがいえる。さらに、メッシュを挿入してSiO<sub>2</sub>膜を堆積した試料cでは、PC表面にはクラックのない均一なSiO<sub>2</sub>が堆積している。PP表面においても試料aとbに比べクラックがかなり減少し、堆積膜の品質向上が認められる。これらの結果は、メッシュによりプラズマ中の荷電粒子やイオンが制御され基板表面の損傷が減少したことや、堆積速度が上昇し堆積時間が短縮され、基板表面の温度上昇が抑制されたことなどが起因していると推察される。

金属メッシュを用いてSiC膜を堆積したPCとPP表面のSEM写真をFig. 6.8(a)と(b)に示す。PC、PP基板ともに、クラックのない、良質なSiC膜の堆積が認められる。これもSiO<sub>2</sub>膜の堆積と同様に、金属メッシュの挿入により、プラズマの荷電粒子やイオンによる基板表面の損傷が少なく、且つプラスチック表面の温度上昇が抑制されてSiC膜が堆積された結果と考えられる。尚、熱収縮率の高いPP上のSiC膜にクラックが生じなかったのは、第5章1節で述べたSiC膜のFTIRやXPSによる分析結果から推察される様に、ある程度 hidrocarbonを含んだ柔軟なSiC膜が堆積されたためと考えられる。

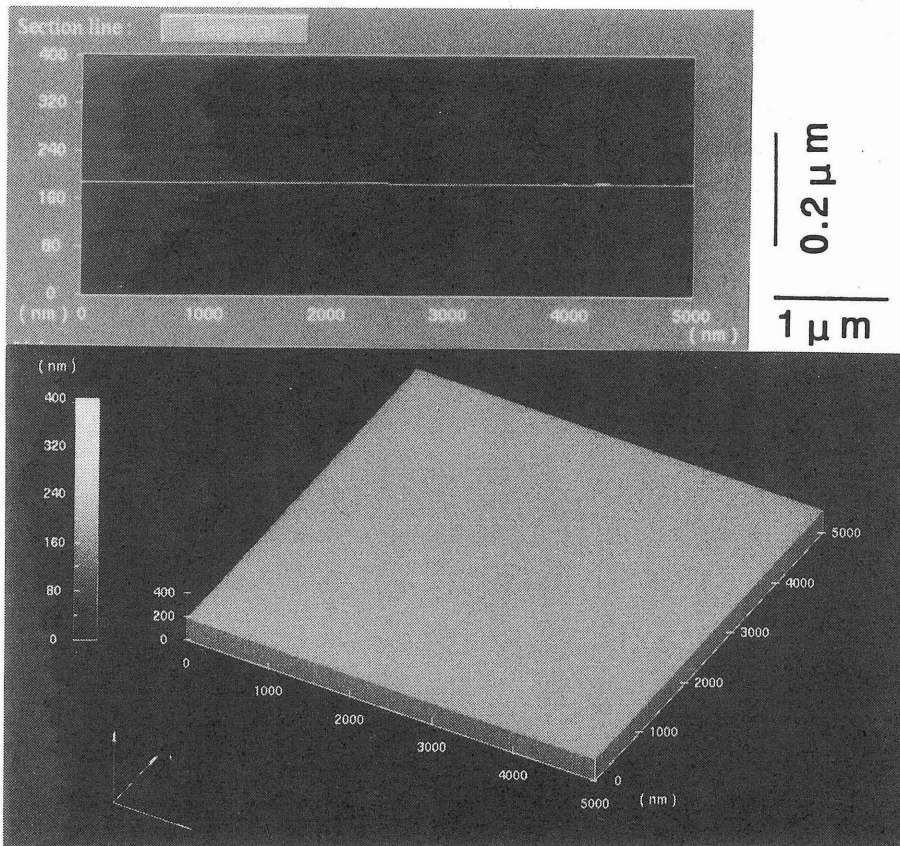
膜堆積していないPCとPP表面のAFM像をFig. 6.9とFig. 6.10に示す。SEMからも観察された様にPCはPPに比べ表面の平坦性が高いことが認められる。SiO<sub>2</sub>膜を1μm堆積したPCとPP表面のAFM像をFig. 6.11とFig. 6.12に示す。表面平坦性に優れるPC上では確認することはできないが、PP基板はSiO<sub>2</sub>膜の堆積により表面の凹凸がきれいに平坦化されているのが認められる。また、SiC膜を1μm堆積したPCとPP表面AFM像をFig. 6.13とFig. 6.14に示す。PC上に粒子状にSiC膜が堆積しているのが認められる。また、PP表面の凹凸はSiC膜を堆積しても平坦化されていないのが認められ、SiC膜の堆積ではプラスチック



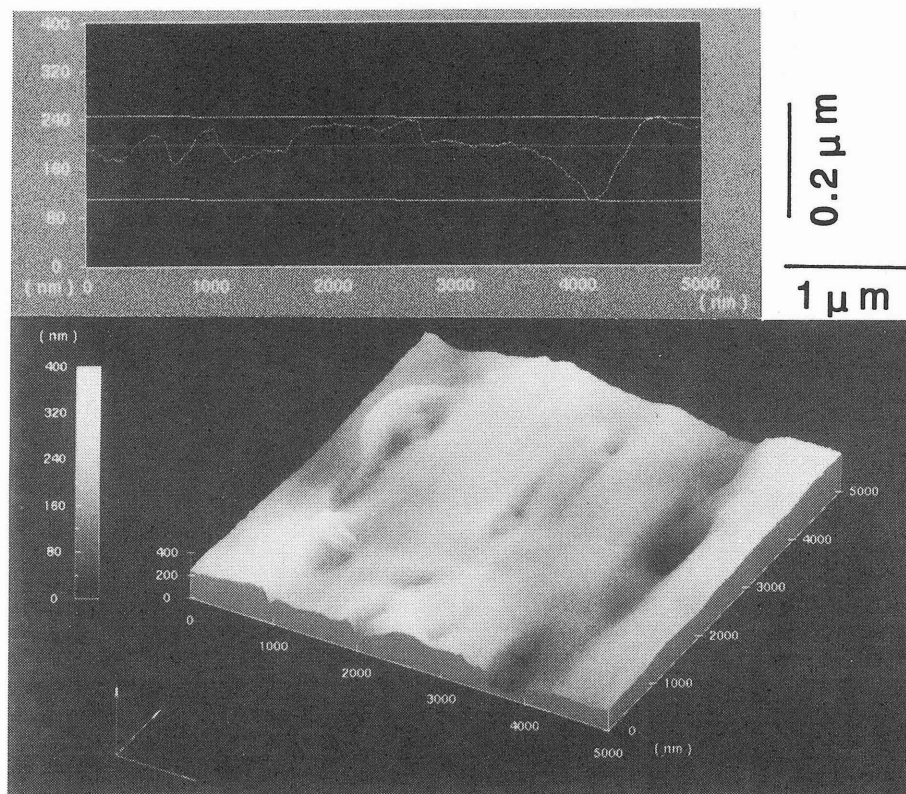
100 µ m

Fig.6.8 SEM micrographs of SiC on polymers .

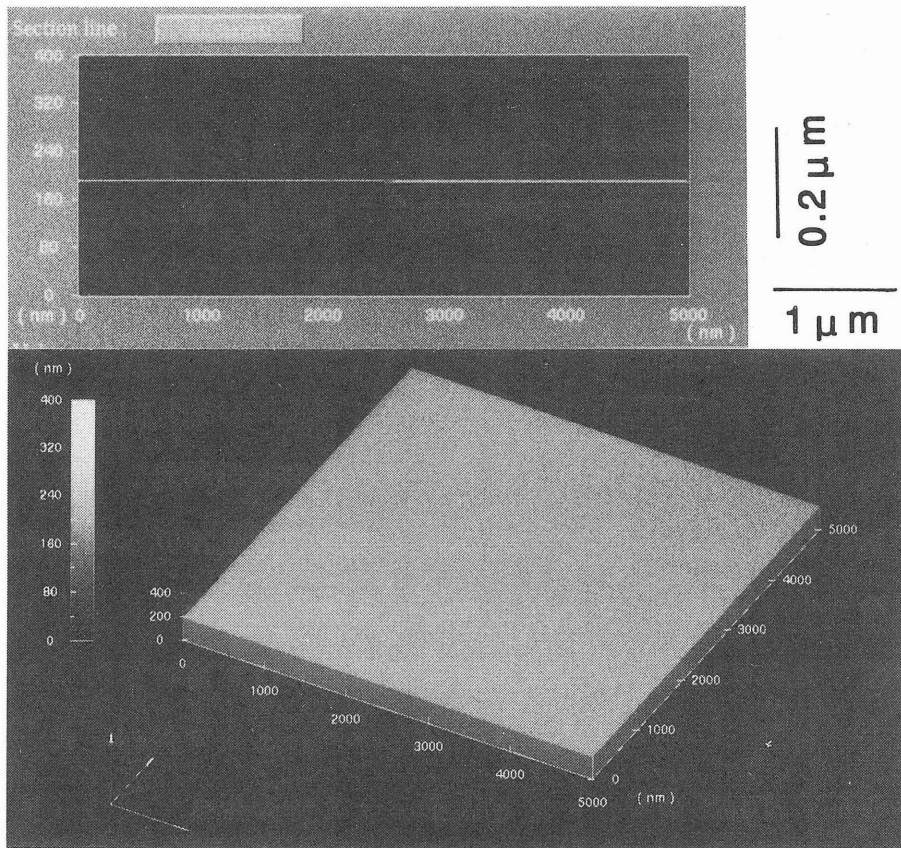




**Fig.6.9 AFM micrograph of PC surface .**

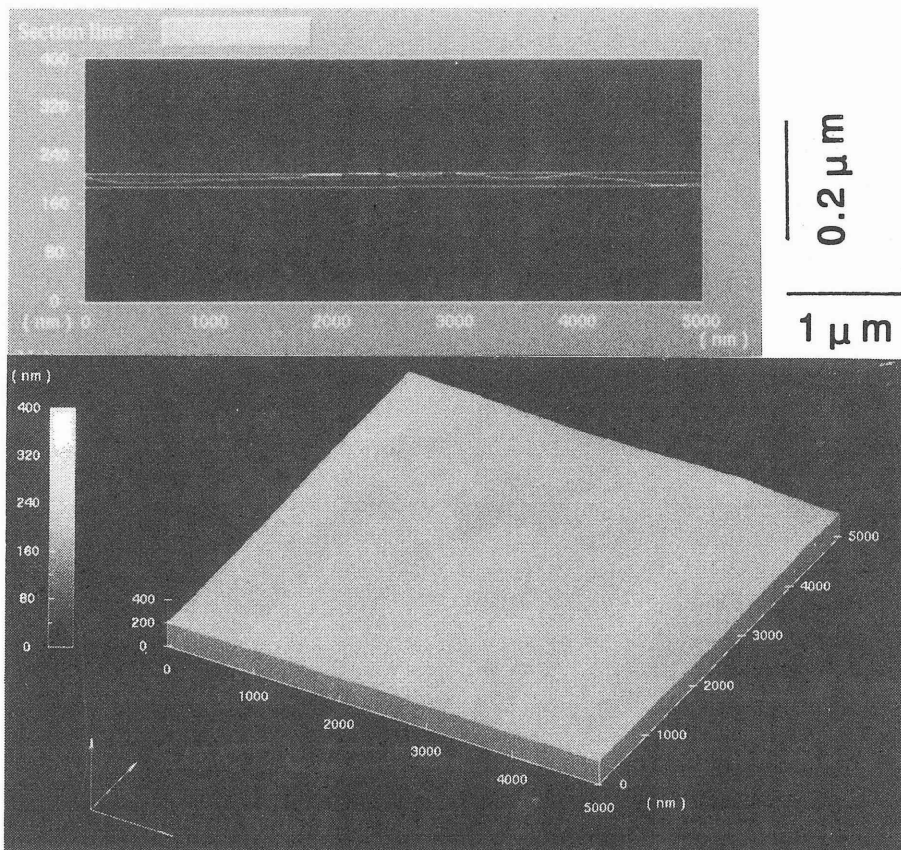


**Fig.6.10 AFM micrograph of PP surface .**



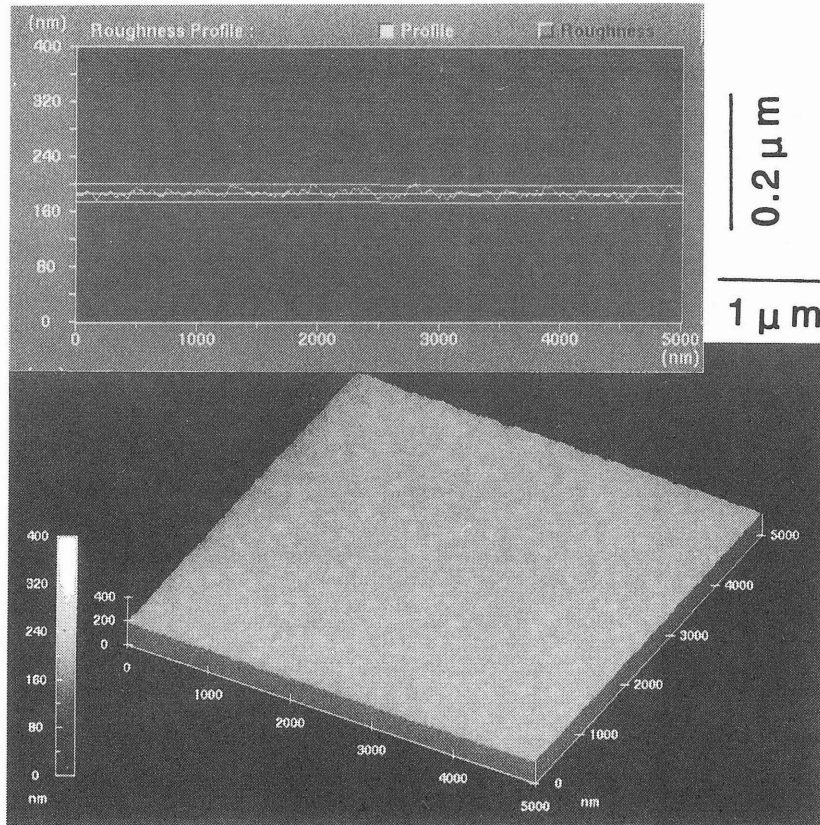
$1 \mu\text{m}$

**Fig.6.11 AFM micrograph of SiO<sub>2</sub> on PC.**

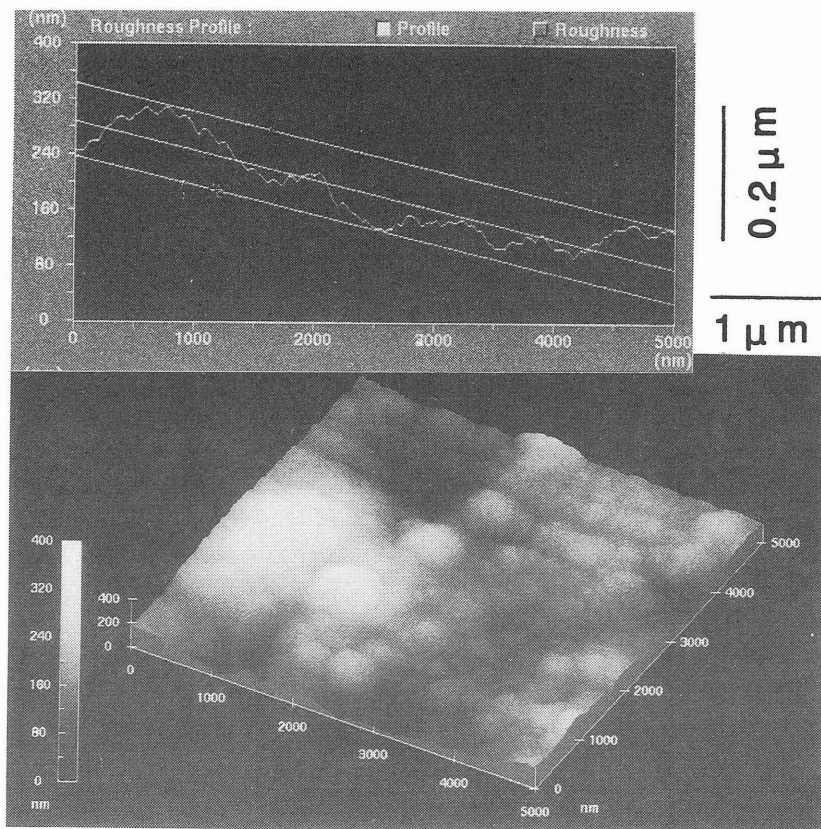


$1 \mu\text{m}$

**Fig.6.12 AFM micrograph of SiO<sub>2</sub> on PP.**



1  $\mu$  m  
**Fig.6.13 AFM micrograph of SiC on PC.**



1  $\mu$  m  
**Fig.6.14 AFM micrograph of SiC on PP.**



表面の意匠性向上にはさほど貢献されないことがわかる。これらの結果は、基板非加熱の状態でプラスチック表面に吸着したSiC膜の前駆体のマイグレーション反応、堆積膜の流動性がSiO<sub>2</sub>膜の前駆体に比べて低いことが考えられる。

## 6. 5 膜堆積したプラスチック基板表面の硬度

膜を堆積する前のPCとPP表面のダイナミック微小硬度とそれらのプラスチック表面に、SiO<sub>2</sub>とSiCを堆積した表面の微小硬度の比較をTable 6.4示す。尚、比較参考に湿式、熱硬化法による有機シリコン系のハードコートを施した市販のPC基板表面のダイナミック硬度値を表中に記述した。熱可塑性プラスチックの中では比較的軟らかいPP表面の硬度が12.5であるのに対し、PC表面の硬度は33.6と高い値となっている。

SiO<sub>2</sub>膜を堆積したPC表面の硬度は、 hidroカーボンを多く含んだSiO<sub>2</sub>膜を堆積した試料bでは殆ど硬度の上昇は殆ど見られない。しかし、メッシュを挿入させてクラックのないSiO<sub>2</sub>膜を堆積した試料cについては、膜堆積前のPC表面の初期値に対して5割のダイナミック硬度の上昇が認められた。膜堆積前の表面硬度の低いPPでは、試料aとbともに堆積膜にクラックが入っているにもかかわらず、膜堆積によって多少の硬度上昇が認められた。またメッシュを挿入させてSiC膜を堆積したPC表面の硬度は、膜堆積前のPC表面の初期値に対して8割ものダイナミック硬度の上昇が認められた。これは、クラックのない良質なSiO<sub>2</sub>膜を堆積したものよりも高い硬度である。また、有機シリコン系のハードコートを施したPC表面のダイナミック硬度は39.3であり、これは、メッシュを挿入したECRプラズマによってクラックのない無機系に近いSiO<sub>2</sub>とSiC膜を堆積したものより低い硬度値であった。同様にSiC膜を堆積したPP表面の硬度は、SiO<sub>2</sub>膜を堆積したものとほぼ同等な硬度上昇を



示した。尚、PCとPPに同一のSiO<sub>2</sub>あるいはSiC膜を同じ厚さに堆積したにもかかわらずプラスチック基板の種類によって硬度に差異が生じていることは、膜中のクラックと下地の依存性がかなり影響しているものと考えられる。またメッシュを挿入させないで膜堆積したSiO<sub>2</sub>膜の試料aとSiC膜の試料に関しては、膜中のクラックの影響が大きく再現性のある硬度は得られなかった。

Table 6.4 Dynamic hardness of plastic surface

Substrate	Original	Dynamic Hardness (DH115°)			
		SiO <sub>2</sub> coat Sample b	SiO <sub>2</sub> coat Sample c	SiC coat (Mesh)	Organosilicon Hard-coating (Heating Cure)
Polycarbonate	33.6	34.3	53.5	58.8	39.3
Polypropylene	12.5	20.0	22.2	22.5	—

以上の結果より、金属メッシュを挿入してECRプラズマにより膜堆積された無機系のSiO<sub>2</sub>膜とSiC膜は、従来法の有機シリコン系のハードコート皮膜よりも硬く、プラスチックのハードコートとして大変効果的であることが認められた。この技術より、プラスチック表面の耐擦傷性や耐摩耗性は著しく向上するものと推察される。

## 6. 6 堆積膜の紫外線カット特性

プラズマ流出部分にメッシュを挿入して、基板非加熱で堆積したSiC膜とSiO<sub>2</sub>膜の紫外線分光透過率曲線の比較をFig. 6. 15に示す。本測定に

は、石英ガラスに厚さ $1\ \mu\text{m}$ の膜を堆積した試験片を用いた。尚、この堆積膜の透過率曲線は、石英ガラスの吸収曲線を差し引いたものである。 $\text{Si-O}_2$ 膜は、 $300\ \text{nm}$ 以下の紫外線を殆ど透過してしまうのに対し、 $\text{SiC}$ 膜は $90\%$ 以上の優れた紫外線カット特性が認められる。 $400\ \text{nm}$ 以下から紫外線のカットオフが始まり、 $300\ \text{nm}$ 以下の紫外線は殆どカットされている。

太陽光線によるプラスチック材料の光劣化反応は、主としてエネルギーの高い $400\ \text{nm}$ 以下の短波長領域の紫外線で生じることが知られている<sup>125, 126)</sup>。従って、ECRプラズマにより低温堆積した $\text{SiC}$ 膜は、プラスチックの紫外線劣化防止膜として大変有効であることを示している。

## 6. 7 プラスチック基板の耐光性能

自動車に用いられているプラスチック材料は、太陽光の光や熱によって劣化し品質低下を起こす。そのため、自動車に採用するプラスチック材料は必ず促進耐候光試験が実施され、耐候光性能の品質確認が行われている。ここでは、金属メッシュを挿入したECRプラズマにより $\text{SiO}_2$ 膜と $\text{SiC}$ 膜を堆積したプラスチック表面の耐光性能を確認した。

プラスチック基板の耐光性試験には、キセノンアークランプにより紫外線を照射する促進耐光性試験装置のキセノンウェザオメータ（アトラス社製、Ci35A）を使用した。従来より、カーボンアーク灯により紫外線を照射するカーボンアークサンシャインウェザオメータがプラスチック劣化の促進性が高いことから耐光性試験装置の主流であった。しかし、カーボンアーク灯では太陽光に存在しない $280\ \text{nm}$ 以下の短波長側の紫外線を多く発光し、太陽光の紫外線分光分布と大きく異なるため、実際の太陽光による劣化と異なる光劣化反応を起こしてしまう。そのため、太陽光による屋外暴露試験との相関性が得られない問題があった。近年、太陽光の

紫外線分光分布に近似したキセノンランプを用いたウェザオメータが屋外暴露試験との相関性が良いことから主流となっている。既に I S O (International Standard Organization)<sup>127)</sup>、A S T M (American Society for Testing and Materials<sup>128)</sup>、あるいは J I S (日本工業規格)<sup>129)</sup>などの規格でその試験方法が定められている。

#### 6. 7. 1 キセノンランプを用いた促進耐光性試験の条件

今回、J A S O (Japanese Automobile Standard Organization) 規格で定められている自動車用プラスチック材料のキセノンウェザオメータの試験方法、及び条件にて促進耐光性試験を実施した。そのキセノンウェザオメータ試験の条件をTable 6.5に示す<sup>130)</sup>。実際に、プラスチック試料表面に照射されるUV-カットフィルターを介して320nm以下の紫外線をカットされたキセノンアークランプの分光分布スペクトルをFig. 6.16<sup>130)</sup>に示す。

Table 6.5 Condition of weatherability test by xenon lamp

Xenon arc lamp power	3.5 kW
Irradiance (300~400 nm)	100 W/m <sup>2</sup>
Lamp irradiation	Continuance
UV-cut inner filter (<275nm)	Borosilicate
UV-cut outer filter (<320nm)	Soda lime glass
Black-panel temperature	89±3 °C
Humidity	50±5 RH %

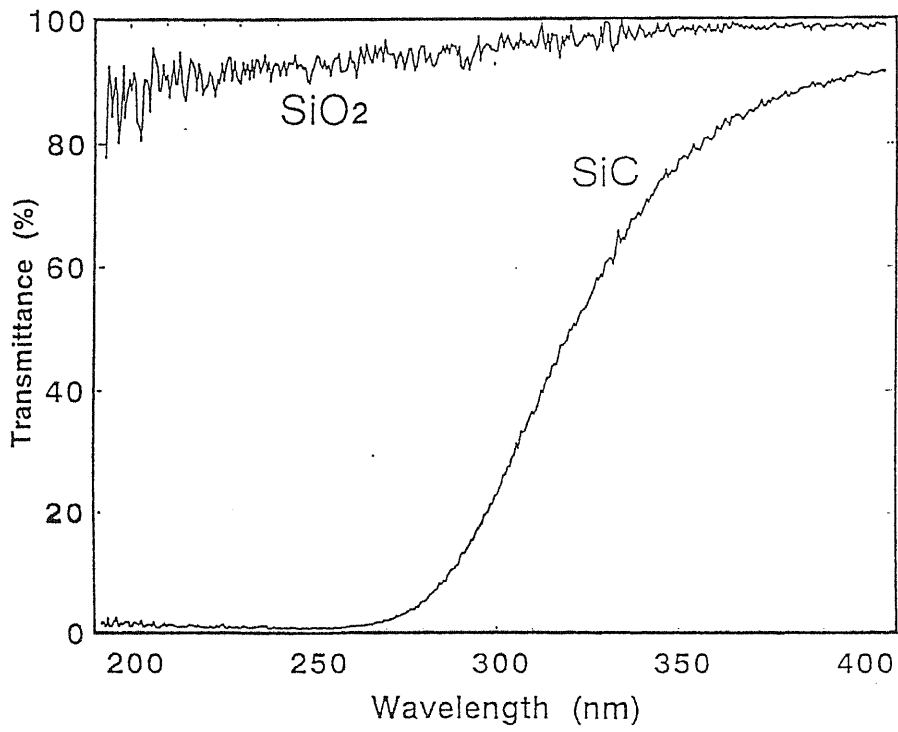


Fig.6.15 UV transmittance of deposited films.

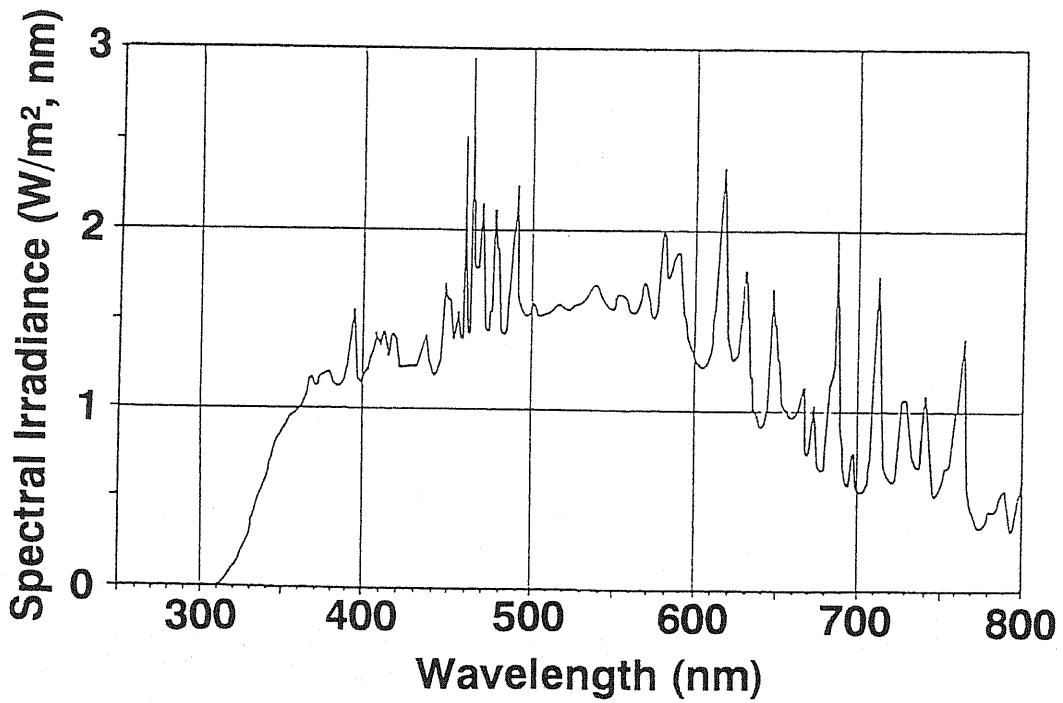


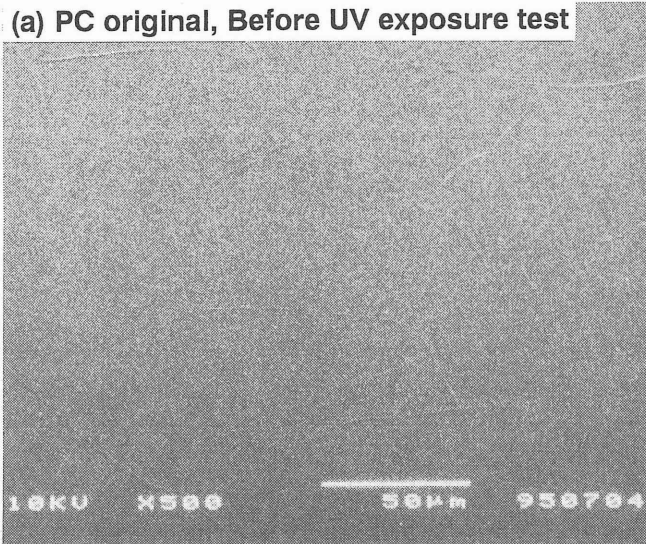
Fig.6.16 Spectral irradiance of xenon arc lamp.

## 6. 7. 2 プラスチック基板の劣化度評価

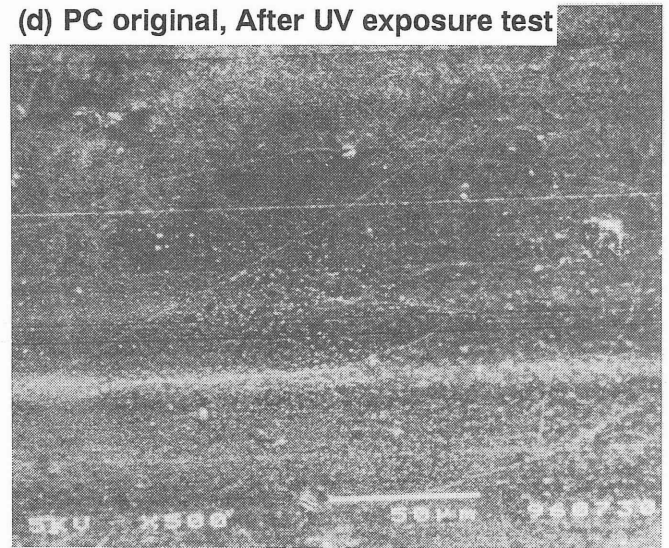
自動車プラスチック材料の耐候光性試験後の劣化度の評価として、透明材料に関しては特に可視光線透過率の確保が要求され、着色材料については、外観品質として表面の光沢や変退色の度合いが厳しく品質管理されている。従って、ここではキセノンウェザオメータ試験前後のPC基板の可視光線透過率（380～780nm）の変化を自記分光光度計（日立製作所製、U-3000）を用いて測定し、PP基板の劣化前後の色差（ $\Delta E^*ab$ ）も同じく分光光度計により算出した<sup>131)</sup>。PP表面の光沢値（Gs60°）変化は、光沢計（スガ試験機製、UGV-50）により測定した<sup>132)</sup>。また、劣化前後のPC、PP基板表面の変化をSEMにより観察した。

キセノンウェザオメータ試験を行う前の膜堆積していないPCとSiO<sub>2</sub>膜を堆積したPC、及びSiC膜を堆積したPCの表面のSEM観察写真を各々Fig. 6.17(a), (b), (c)に示す。そして、キセノンウェザオメータ試験を1000時間行った膜堆積していないPCとSiO<sub>2</sub>膜を堆積したPC、及びSiC膜を堆積したPCの表面のSEM観察写真を各々Fig. 6.17(d), (e), (f)に示す。また、同じくキセノンウェザオメータ試験を行う前の膜堆積していないPPとSiO<sub>2</sub>膜を堆積したPC、及びSiC膜を堆積したPPの表面のSEM観察写真を各々Fig. 6.18(a), (b), (c)に示す。そして、キセノンウェザオメータ試験を1000時間行った膜堆積していないPPとSiO<sub>2</sub>膜を堆積したPP、及びSiC膜を堆積したPPの表面のSEM観察写真を各々Fig. 6.18(d), (e), (f)に示す。膜堆積してないPCとPP基板には、耐光性試験後、劣化による表面の損傷がかなり認められる。この基板表面の品質低下は、PCの可視光線透過率の低下、並びに、PP表面の光沢低下の原因となると考えられる。耐光性試験後、プラスチック上のSiO<sub>2</sub>膜には、試験中の加温により、クラックが多少増えているものの、プラスチック表面は皮膜により保護され、劣化反応と表面損傷が抑制されていることがうかがわれる。さらに、プラスチック上のSiC膜も同様に、

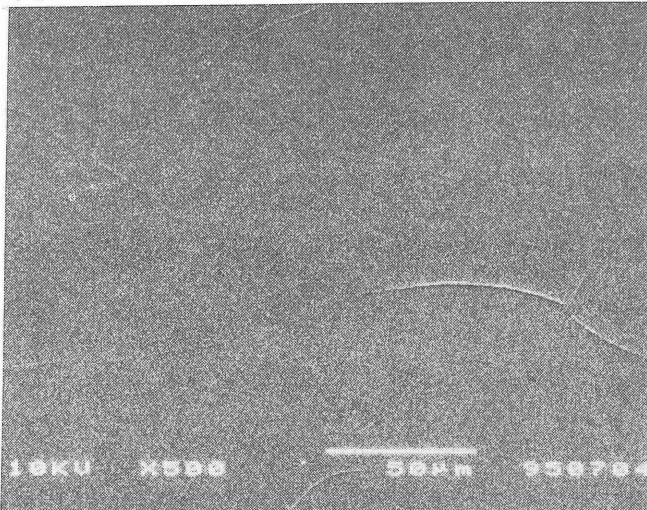
(a) PC original, Before UV exposure test



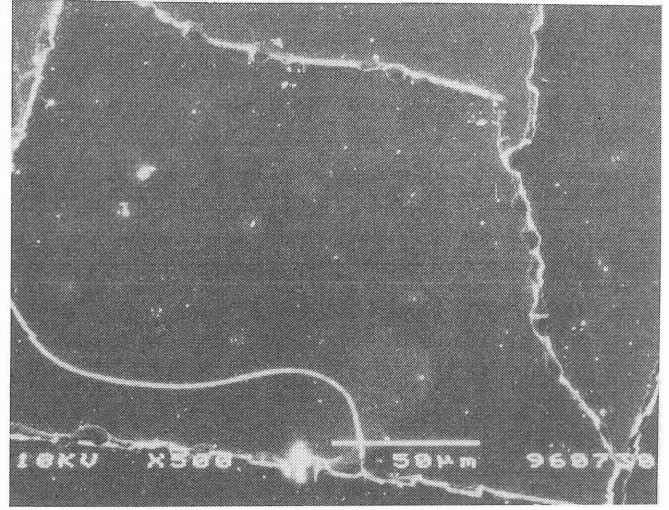
(d) PC original, After UV exposure test



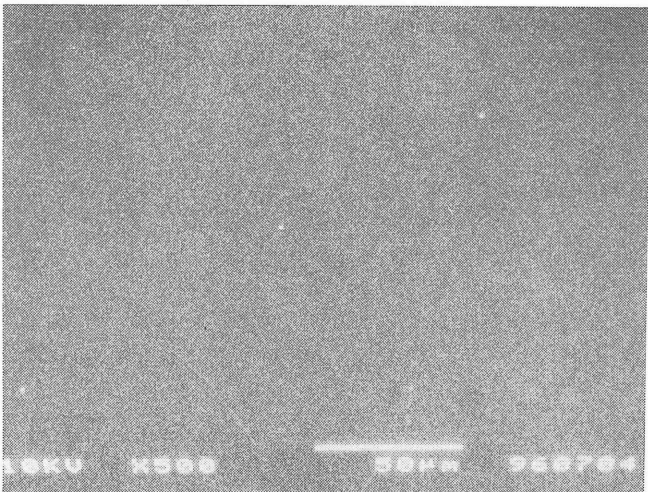
(b) PC deposited SiO<sub>2</sub>, Before UV exposure test



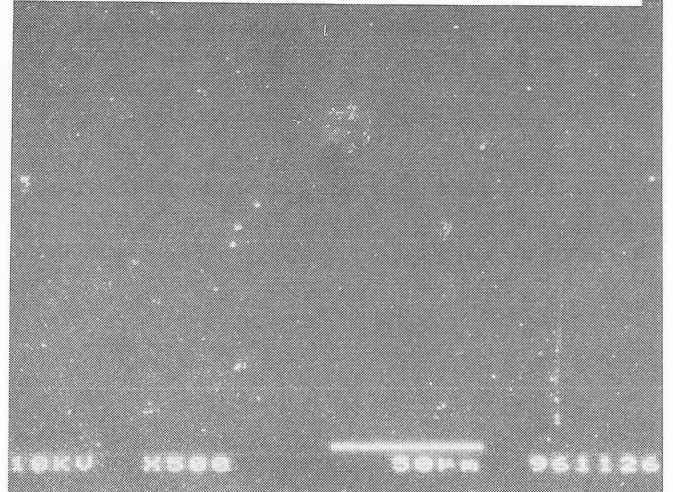
(e) PC deposited SiO<sub>2</sub>, After UV exposure test



(c) PC deposited SiC, Before UV exposure test



(f) PC deposited SiC, After UV exposure test



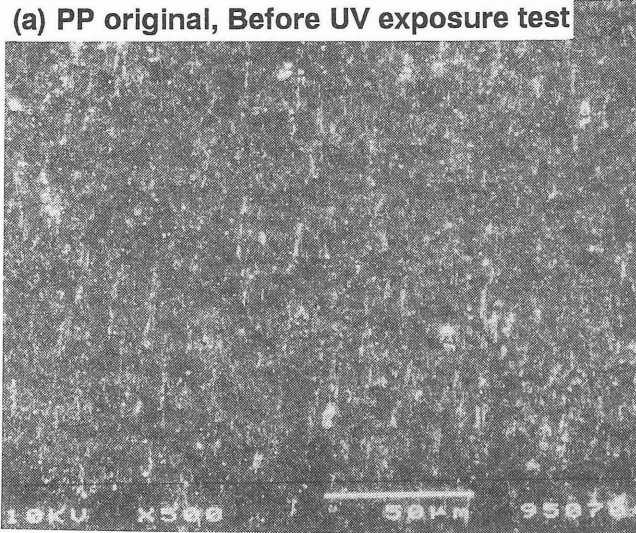
100 μ m

100 μ m

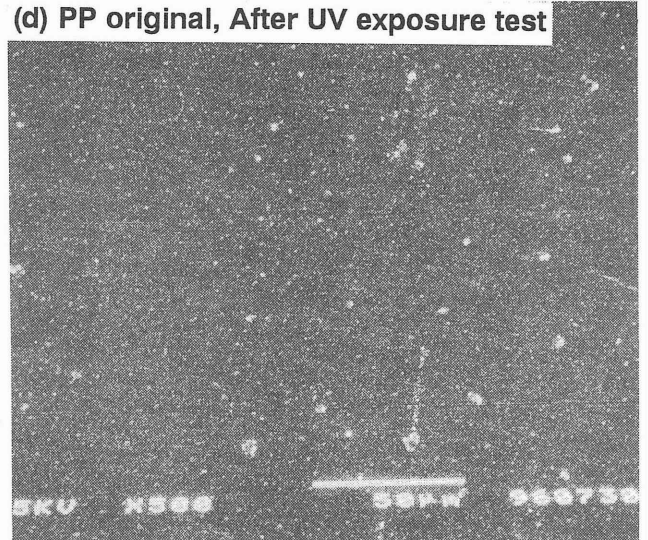
Fig.6.17 SEM micrographs of PC surface before and after UV light exposure test of 1000 hours.



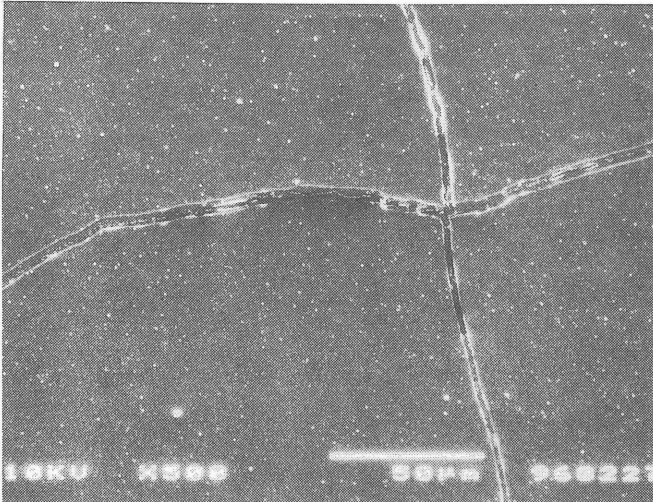
(a) PP original, Before UV exposure test



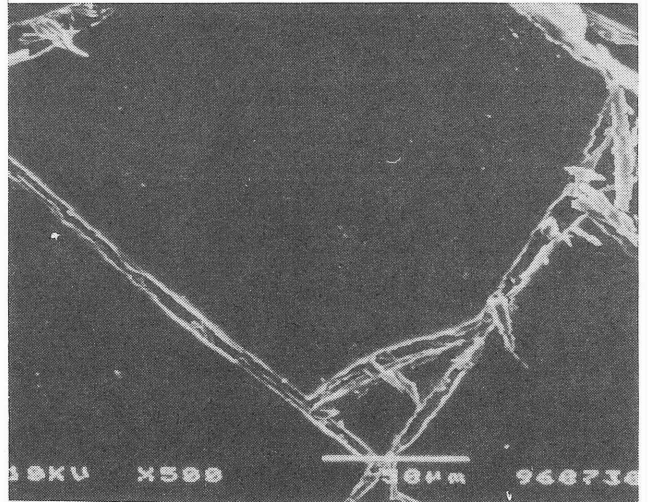
(d) PP original, After UV exposure test



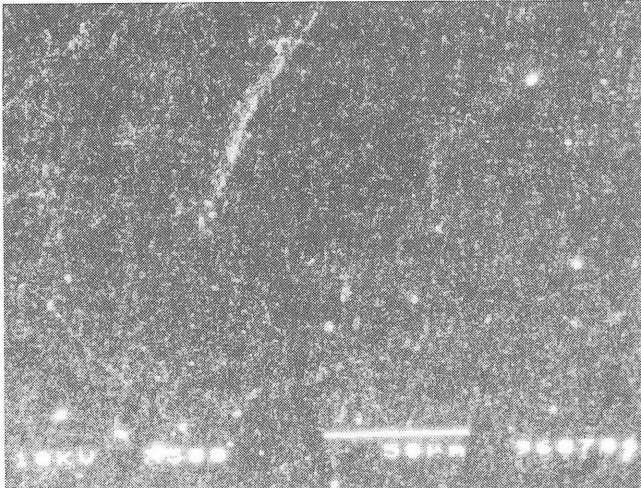
(b) PP deposited SiO<sub>2</sub>, Before UV exposure test



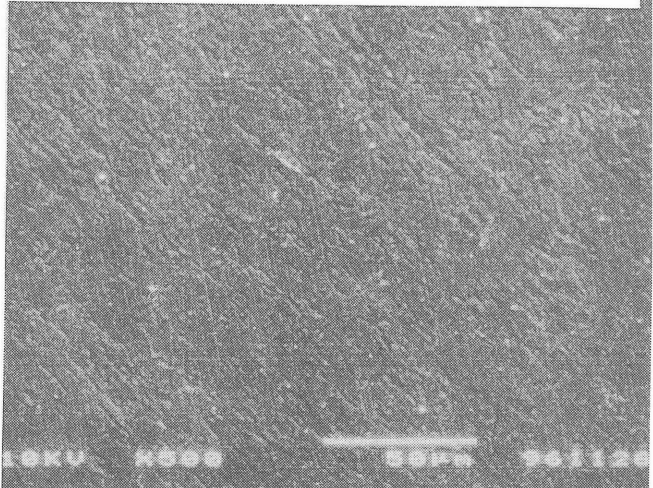
(e) PP deposited SiO<sub>2</sub>, After UV exposure test



(c) PP deposited SiC, Before UV exposure test



(f) PP deposited SiC, After UV exposure test



100 μ m

100 μ m

Fig.6.18 SEM micrographs of PP surface before and after UV light exposure test of 1000 hours

キセノンウェザオメータ試験後の膜には多少のクラックが生じているもののプラスチック表面は皮膜により保護され、劣化が抑制されているのが認められる。

キセノンウェザオメータ試験時間に対するPC基板の可視光線透過率の変化をFig. 6.19に示す。SiO<sub>2</sub>、並びにSiC膜の堆積によりPCの可視光線透過率の向上が多少向上するのが認められる。どの試料も試験時間の経過に伴い可視光線透過率の低下が認められる。SiO<sub>2</sub>とSiC膜を堆積したPCの透過率は試験300時間後に一旦上昇し、その後、低下傾向を示す。これは、初期の紫外線の照射により、堆積膜の架橋反応が生じたためと考えられる<sup>125, 126)</sup>。SiO<sub>2</sub>膜を堆積したPCは膜堆積していないPCに比べ、試験後の可視光線透過率の低下は減少し、劣化反応の抑制が明らかに認められる。またSiC膜を堆積したPCの可視光線透過率の低下は、SiO<sub>2</sub>膜を堆積したものより、さらに少なくなっている。SiC膜を堆積したものでは試験1500時間後の可視光線透過率においても、膜堆積していないPCの初期値の87.5%と同等であった。

Fig. 6.20にキセノンウェザオメータ試験時間に対するPP表面の色差変化を示す。どの試料も試験時間の経過に伴い色差の上昇がみられる。SiO<sub>2</sub>膜とSiC膜の堆積によりPP表面の変退色の抑制が明らかに認められる。特にSiC膜を堆積したPP表面では試験1500時間後においても、色差値が1未満と大変低く殆ど変退色が生じないことが確認された。

さらに、耐光性試験時間に対するPP表面の光沢値の変化をFig. 6.21に示す。どの試料も試験時間の経過に伴い光沢値の低下が見られる。SiO<sub>2</sub>膜の堆積により、PP表面の光沢値は多少上昇し、光沢低下の抑制も認められる。しかし、SiC膜では、逆にPP表面の光沢値は膜堆積により低下してしまう。さらに、耐光性試験による光沢値低下の抑制もあまり認められない。このことは、AFM観察よりプラスチック上のSiC膜は、粒子状に堆積していることが確認されており、SiC膜堆積によってプラスチック表面の平坦性が逆に低下した理由からと推察される。従って、Si-



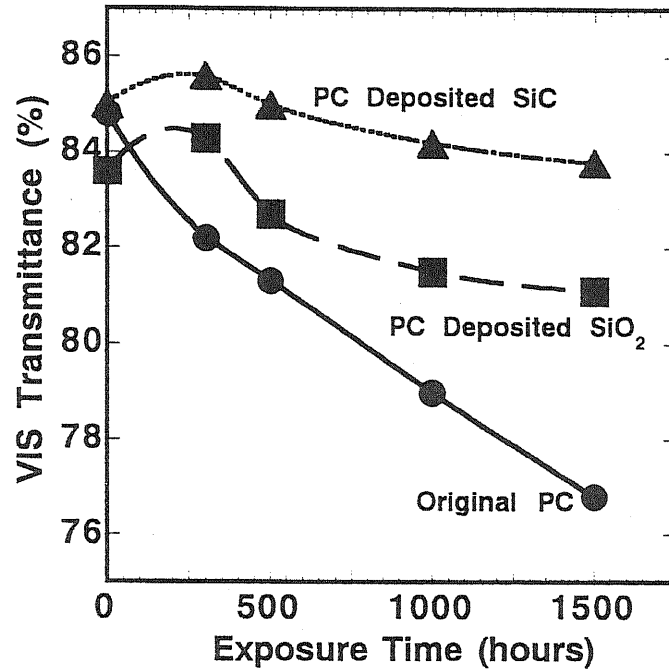


Fig.6.19 VIS transmittance vs. xenon UV-light exposure time.

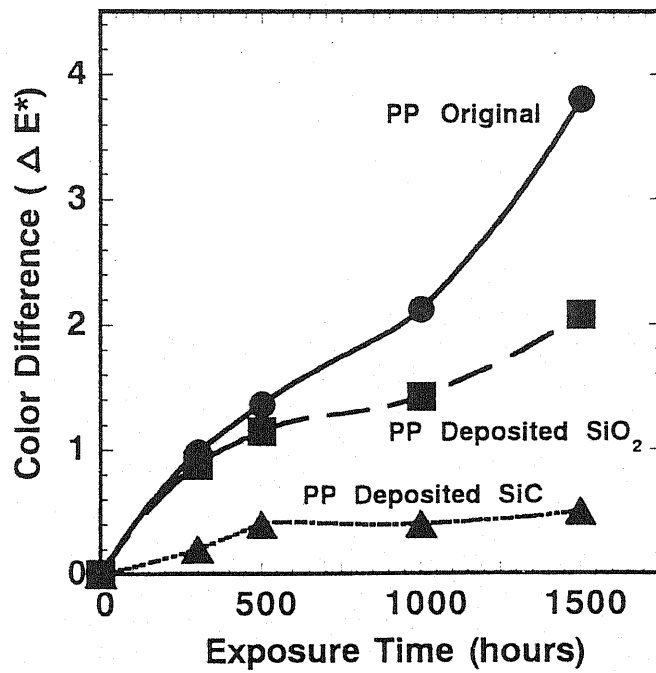


Fig.6.20 Color difference vs. xenon UV-light exposure time.

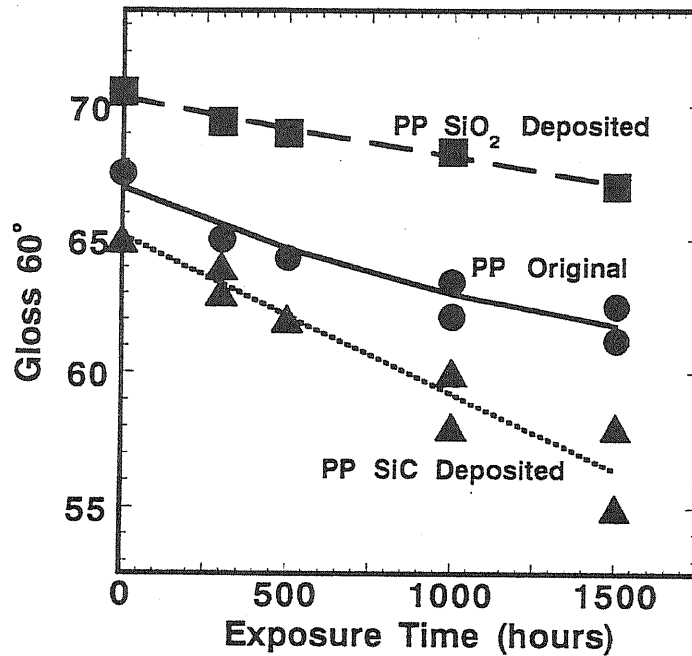


Fig.6.21 Surface gloss vs. xenon UV-light exposure time.

O<sub>2</sub>膜堆積ではプラスチック表面の光沢を向上できるが、SiC膜では光沢向上に貢献できなことが確認された。

これら促進耐光性試験結果より、プラスチック上に堆積したSiO<sub>2</sub>膜は基板表面を保護し、紫外線や熱劣化によるプラスチック表面の損傷を防止し、プラスチックの可視光線透過率や表面の変退色や光沢値の低下の抑制に有効であることが認められた。さらに、SiC膜は紫外線カット特性を有することから、プラスチック表面の紫外線劣化を防止し、可視光線透過率の低下や表面の変退色の抑制に非常に有効であることが確認された。

## 第7章 結 論

---

ECRプラズマCVD（電子サイクロトロン共鳴プラズマ化学気相堆積）を用いて高品質なSiO<sub>2</sub>薄膜とSiC薄膜の低温堆積手法、及びその評価に関する研究を行った。ECRプラズマ法は、電子のサイクロトロン共鳴現象を利用して、低圧中で高密度なプラズマが得られ、薄膜堆積の高速低温プロセスが期待される技術である。本研究では、プラズマによって生成した励起種である荷電粒子やイオン、ラジカルを制御して、ECRプラズマの優れた効果を引き出し、従来法では得られなかった高品質膜の堆積を試みた。SiO<sub>2</sub>膜はTEOSから堆積し、SiC膜はHMDSから堆積を行った。

本研究では、まず原料ガスのTEOS供給量の精密制御に注目して、気相反応で生じる反応励起種や前駆体、及び膜生成反応を調節し、その堆積膜の特性を詳しく調査した。ECRプラズマでは、プラズマ生成ガスの酸素供給量に対して、TEOSを過剰に供給せず厳密に制御すると、基板を加熱しなくてもH<sub>2</sub>O、-OH、Cを含まない高品質なSiO<sub>2</sub>膜が得られることが判明した。これは、SiO<sub>2</sub>膜の堆積反応と同時に、TEOSに含まれるアルキル基は、プラズマの酸素励起種との反応により副生成物が生成され、気相中に排出されるが、TEOSを過剰に供給して、酸素励起種が不足状態となるとアルキル基の重合反応が支配的となるため、ハイドロカーบอนを多く含んだ堆積膜になることが理解された。

続いて、ECRプラズマの反応励起種を膜堆積に適した状態に制御するため、プラズマの流出部分に金属メッシュを挿入する手法を考案した。

ECRプラズマでは、メッシュの挿入により電子温度が低下し、反応励起種や反応機構がSiO<sub>2</sub>、並びにSiC膜の堆積に適した状態になると考えられ、堆積速度を著しく上昇させることができた。また、メッシュの挿入

により、プラズマ励起種のイオンや荷電粒子などの衝撃による基板温度の上昇や堆積膜の損傷も抑制されることが確認された。それゆえ、このメッシュを用いた手法は、耐熱性の低いAl配線基板やプラスチック上へのプロセスに大変適していることが明かとなった。

ECRプラズマの励起種の制御により得られた高品質膜を半導体デバイスに適用することを想定して、基板温度を変化させてた時のSiO<sub>2</sub>膜とSiC膜のサブミクロンサイズのAl配線基板上的ステップカバレッチ特性を調べ、基板表面でのそれら前駆体のマイグレーション反応のメカニズムについて考察した。SiO<sub>2</sub>膜の堆積反応において、基板温度が200℃以下の領域では、堆積速度の低下がゆるやかであるのに対して、200℃以上では、基板表面に吸着した前駆体の脱離反応が促進されるため、堆積速度は著しく低下する。しかし、基板温度が200℃以上になると著しくSiO<sub>2</sub>膜のマイグレーション反応が促進され、良好なステップカバレッチ特性が得られることが判明した。SiC膜の場合、基板温度が室温から400℃の領域一定の膜堆積速度の低下が認められた。また、基板温度の上昇に伴うステップカバレッチ特性の改善は認められたが、SiO<sub>2</sub>膜に比べ前駆体のマイグレーション反応は劣ることが判明した。そのほかに、信頼性の高いSiO<sub>2</sub>膜堆積させるために、シリコンウェハ上のSiO<sub>2</sub>膜の表面硬度と密着強度を測定した。基板温度とマイクロ波出力がこれら機械的特性に大きく影響を及ぼし、膜堆積のメカニズムと深く関与していることが認められた。

さらに、成膜中における反応プラズマガスの質量分析を行った。その結果より、SiO<sub>2</sub>、及びSiC薄膜の堆積にかかわる気相反応で生じる前駆体の推定から基板表面に至るまでの反応機構についての推察も行った。SiO<sub>2</sub>膜の場合、TEOSのエチル基が酸素プラズマの励起種によって順次切断され、ジエトキシジオキシラジカルやジオキシシランラジカルなどの前駆体が複雑に生成する。それら前駆体が基板表面に吸着して、さらに

プラズマの励起種と反応してSiO<sub>2</sub>膜が堆積すると推察された。SiC膜の場合、気相中でHMDSのSi-Si結合が水素プラズマの励起種によって切断されトリメチルシランラジカルが生じる。さらに、そのラジカルが、他のHMDSと反応して、ジメチルシリルメチレンなどの前駆体が複雑に生成する。そして、その前駆体が基板に吸着して、さらにプラズマの励起種と反応してSiC膜が堆積すると推察された。

また、実際に自動車用プラスチック基板上にこれら高品質膜の適用について検討した。SiO<sub>2</sub>、及びSiC膜堆積によりプラスチックの表面硬度は膜堆積前に比べ、5割から8割上昇させることができた。さらに、紫外線カット特性を有するSiC膜の堆積により、従来技術では得られなかったプラスチック表面の著しい耐光性の向上が認められた。

以上の結果より、ECRプラズマCVD法を用いた薄膜堆積は、ULSI創製の低温プロセス、及び低価格であるプラスチック表面の高機能化に大変有益であることが明かとされた。

## 謝 辞

---

本研究を通じて、静岡大学 電子工学研究所 畑中義式 教授には、終始御指導、御鞭撻を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、ご多忙中、懇切に内容の検討をして戴き、大変有意義な御助言を賜りました静岡大学 工学部 電気・電子工学科 神藤正士 教授、工学部 物質工学科 稲垣訓宏 教授、電子工学研究所 中西洋一郎 助教授、電子工学研究所 木下治久 助教授に深く感謝致します。

尚、本研究の遂行にあたり、スズキ株式会社 技術本部 元参与 石森 茂 氏、開発第二部 大平善造 部長、高田一郎 部長、山下 昇 課長をはじめとする社内の多くの方々に御理解、御支援を頂戴し、研究成果の外部発表まで許可して頂きました。ここに深く感謝の意を表します。特に、本研究開発の遂行に協力頂いたスズキ株式会社 開発第二部 第二グループ 小泉信裕 係長、玉巻宏章 氏、同社 技術研究所 林 成和 氏、並びに薄膜の X P S と F T I R の測定、解析に協力頂いた 同社 開発第二部 第三グループ 係長 市川正寿 博士、野村雅也 氏には心より感謝致します。

E C R プラズマ C V D 装置の導入にあたり、(株) アフティ 大久保尚武 副社長、同社部長 及川秀男 博士、並びに 元 N T T 五十嵐 賢 主管には多大なる御指導、御支援頂いたうえ、A F M の測定まで御協力戴きました。ここに、深く感謝の意を表します。

本研究を行うに際し、静岡大学大学院 電子科学研究科、並びに電子工学研究所の諸先生方や多くの方々にお世話になったことを心より感謝致します。特に、元静岡大学 電子工学研究所 助手 (現アネルバ(株)) Dr. S. M. W. Sunil Wickramanayaka、並びに、同大学大学院 電子科学研究科 助手 青木 徹 博士には実験の指導から欧文論文作成のアドバイスに至るまで細部に渡りお世話戴き、深く感謝の意を表します。さらに、電子工学研究所

の電子デバイス部門、表示デバイス分野の皆様には公私に渡りお世話になり、楽しく、且つ 有意義な研究生生活を送ることができました。この場を借りて深くお礼申し上げます。

最後に、社会人と学生生活の両立を陰で支えてくれた、妻 敬乃と両親には心より感謝致します。

## 参考文献

---

1. I. Langmuir, Proc. Natl. Acad. Sci. 14, 627 (1927).
2. S. Samukawa, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 2133 (1994).
3. R. J. Gutmann, T. P. Chow, S. Lakshminarayanan, D. T. Price, J. M. Steigerwald, L. You and S. P. Murarka, Thin solid Films, 270, 472 (1995).
4. K. Machida and H. Oikawa, J. Vac. Technol. B 4, 818 (1986).
5. T. Fukuda, K. Sato, M. Ohue, K. Shima and N. Momma, Jpn. J. Appl. Phys., 34, L937 (1995).
6. K. Machida, C. Hashimoto and H. Oikawa, J. Vac. Sci. Technol. B 11, 224 (1993).
7. K. Machida, M. Itsumi, K. Minegishi and E. Arai, J. Vac. Sci. Technol. B 13, 889 (1995).
8. K. Machida, M. Itsumi, K. Minegishi and E. Arai, J. Vac. Sci. Technol. B 13, 2004 (1995).
9. S. Matsuo, M. Kiuchi, Jpn. J. Appl. Phys., 22, L210 (1983).
10. K. Machida, T. Hosoya, K. Imai and E. Arai, J. Vac. Sci. Technol. B 13, 876 (1995).
11. T. Watanabe, M. Tanaka, K. Asuma, M. Nakatani, T. Sonobe and T. Shimada, Jpn. J. Appl. Phys., 26, L288 (1987).
12. D. R. McKenzie, N. Savides, D. R. Mills, R. C. McPhedran and L. C. Botten, Solar Energy Mater., 9, 113 (1983).
13. N. Morimoto, S. Takehiro, Y. Matsui, I. Utsunomiya, S. Shingubara and Y. Horiike, Extended Abstracts of 1992 SSDM, Tsukuba, Jpn., 96 (1992).
14. M. Matsuoka and K. Ono, J. Appl. Phys., 65, 4403 (1989).



15. M. Matsuoka and K. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L503 (1989).
16. M. Buchanan, J. B. Webb and D. F. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 213 (1980).
17. P. F. Carcia, *Proc. Int. Symp. on Phys. of Magne. Mater.*, Sendai, **43** (1987).
18. K. Kinoshita and O. Matsumoto, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 9**, 325 (1991).
19. H. Hikosaka, M. Nakamura, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 2157 (1994).
20. S. Samukawa, M. Sasaki and Y. Suzuki, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 8**, 1192 (1990).
21. A. S. Yapsir, G. F. Witshire, J. P. Gambino, R. H. Kastl and C. C. Parks, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 8**, 2939 (1990).
22. G. S. Oehrlein, Y. Zhang, D. Vender and O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 12**, 333 (1994).
23. T. Ohno, M. Oda and S. Matsuo, *J. Vac. Technol.*, **B 4**, 696 (1986).
24. H. Hara and K. Natori, *Proc. of an International Workshop on Industrial Plasma Technology and Applications, ISPC-9*, **62** (1989).
25. M. Capitelli and C. Gorse, *Plasma Technology*, Plenum Publishing Corp., New York, 109 (1992).
26. S. Oda, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2**, 26 (1993).
27. S. Chapin, *Research and Development Jan.*, **37** (1974).
28. J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 171 (1978).
29. H. Kinoshita, T. Ishida and S. Ohno, *J. Appl. Phys.*, **62**, 4269 (1987).

30. C. Deshpandey and R. F. Bunshah, *Thin Solid Films*, **163**, 131 (1988).
31. R. W. Boswell, *Phys. Lett.*, **33 A**, 457 (1970).
32. C. Charles, G. G. Matlakowski, R. W. Boswell, A. Goulet, G. Turban and C. Cardinaud, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 2954 (1993).
33. T. Tamura, Y. Inoue, M. Satoh, H. Yoshitaka and J. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 2526 (1996).
34. N. Jiwarai, H. Iwasawa, A. Narai, H. Sakaue, H. Sindo, N. Shoji and Y. Horiike, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 2189 (1993).
35. J. B. Keller, *Abstr. 42nd Gaseous Electronics Conf.*, Palo Alto, 193 (1989).
36. T. Shirakawa, H. Toyoda and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1015 (1990).
37. Y. Kobayashi, Y. Chinzei, H. Asanome, R. Kurosaki, J. Kikuchi, S. Shingubara and Y. Horiike, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 1474 (1996).
38. T. Aoki, M. Morita, S. Wickramanayaka, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 166 (1995).
39. S. Meikle, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 9**, 1051 (1991).
40. A. M. Wrobel, S. Wickramanayaka and Y. Hatanaka, *J. Appl. Phys.*, **76**, 558 (1994).
41. 松尾誠太郎, 日本特許公開 155535号 公報 (1981).
42. S. Matsuo and Y. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L4 (1982).
43. O. A. Popov, S. Y. Shapoval, M. D. Yoder and A. A. Chumakov, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 12**, 300 (1994).
44. 佐藤徳芳, 信学技報, **96**, 43 (1996).

45. L. M. Ephrath and D. J. DiMaria, Solid State Technol., Apr. 182 (1981).
46. N. Shida, T. Inoue, H. Kokai, Y. Sakamoto, N. Miyazawa, S. Den and Y. Hatashi, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L1635 (1993).
47. N. Sato, S. Izuka, Y. Nakazawa and T. Tukada, Appl. Phys. Lett., 62, 1469 (1993).
48. O. A. Popov and H. Waldron, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 914 (1989).
49. F. Plais, B. Agius, F. Abel, J. Siejka, M. Puech, G. Ravel, P. Alnot and N. Proust, J. Electrochem. Soc., 139 1489 (1992).
50. S. Dzioba and R. Rousina, J. Vac. Sci Technol., B 12, 433 (1994).
51. G. Lisitano, Proc. Inc. Conf. Ioniz. Pheno. Gases, 7th Belglade, 1, 464 (1996).
52. 進藤春雄, 高密度プラズマ応用プロセス技術, リアライズ社, 54 (1996).
53. J. Asmussen, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 883 (1989).
54. K. Fujino, Y. Nishimoto, N. Tokumasu and K. Maeda, J. Electrochem. Soc., 138, 3019 (1991).
55. K. Machida, N. Shimoyama, J. Takahashi, Y. Takahashi, N. Yabumoto and E. Arai, IEEE Trans. Electr. Dev., 41, 709 (1994).
56. B. L. Chin and E. P. van de Ven, Solid State Technol. Apr. 119 (1988).
57. T. Homma, M. Suzuki and Y. Murao, J. Electrochem. Soc., 140, 3591(1993).
58. S. Nguyen, D. Dobuzinsky, D. Harmon, R. Gleason and S. Fridmann, J. Electrochem. Soc., 137, 2209 (1990).

59. H. J. Tiller, J. Wienke and J. Meyer, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 514 (1994).
60. C. Pavelescu, J. P. McVittie, C. Chang and K. C. Saraswat, *Thin Solid Films*, **217**, 68 (1992).
61. K. Murase, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 1385 (1994).
62. M. Adachi, K. Okuyama, N. Tohge, M. Shimada, J. Sato and Muroyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L447 (1994).
63. A. C. Adams, F. B. Alexander, C. D. Capio and T. E. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1545 (1981).
64. T. S. Cale, G. B. Raupp and T. H. Gandy, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 10**, 1128 (1992).
65. N. Lifshitz, G. Smolinsky, *IEEE Electr. Dev. Lett.*, **12**, 140 (1991).
66. J. R. Hollahan, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 930 (1979).
67. C. J. Giunta, J. D. Chapple-Sokol and R. G. Gordon, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3237 (1990).
68. H. Neff and P. Lange, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1730 (1992).
69. T. Sindzingre, A. Ermolieff, S. Marthon, P. Martin, F. Pierre and L. Peccound, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 11**, 2954 (1993).
70. C. Charles, N. Tabory, P. G. Young, E. D. Smith and S. A. Alteroviz, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 12**, 130 (1994).
71. P. J. Stout and M. J. Kushner, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 11**, 2562 (1993).
72. S. C. Deshmukh, E. S. Aydil, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3185 (1994).
73. S. Wickramanayaka, A. Matsumoto, Y. Nakanishi, N. Hosokawa and Y. Hatanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 3520 (1994).

74. D. R. Secrist and J. D. Mackenzie, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 914 (1966).
75. J. A. Theil, J. G. Brance and R. W. Knoll, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 12**, 1365 (1994).
76. 山田泰美, 田坂茂, 稲垣訓宏, *高分子論文集*, **53**, 33 (1996).
77. K. L. Cheng, H. C. Chung, C. C. Liu, C. Lee and T. R. Yew, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5527 (1995).
78. R. Heyner and G. Marx, *Thin Solid Films*, **258**, 14 (1995).
79. M. J. Loboda, J. A. Seifferly and F. C. Dall, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 12**, 90 (1994).
80. T. Ohta, S. Noda, M. Kasai and H. Hoga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 6701 (1995).
81. S. Wickramanayaka, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, *J. Appl. Phys.*, **77**, 2061 (1995).
82. Y. Hattori D. Kruangam, T. Toyama, H. Okamoto and Y. Hamakawa, *Appl. Sur. Sci.*, **33/34**, 1276 (1988).
83. S. Miyake, R. Kaneko and T. Miyamoto, *Diamond Films Technol.*, **1**, 205 (1992).
84. S. Wickramanayaka, Y. Hatanaka, Y. Nakanishi and A. M. Wrobel, *Proc. of Int. Sym. on Surf. and Thin Films of Electron.*, *Bull. of Res. Ins. of Electro. Shizuoka Univ.*, **30**, 1119 (1995).
85. K. Kanazawa and K. Teragima, *J. Surf. Finishing Sci.*, *Jpn.*, **40**, 41 (1989).
86. A. Kinbara, S. Baba, *J. Surf. Finishing Sci. Jpn.*, **41**, 485 (1990).
87. S. Baba, A. Kikuchi and A. Kinbara, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 4**, 3015 (1986).

88. S. Baba, A. Kikuchi and A. Kinbara, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 5, 1860 (1987).
89. A. Kikuchi, S. Baba and A. Kinbara, *Thin Solid Films*, 124, 343 (1985).
90. P. Benjamine and C. Weaver, *Proc. Roy. Soc. London ser. A* 254, 177 (1960).
91. C. Weaver, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 18 (1975).
92. S. Kimura, E. Murakami, K. Miyake, T. Warabisako, H. Sunnami and T. Tokuyama, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 1460 (1985).
93. K. Konuma, H. Takagi and M. Nagasaka, *Proc. 7th Int. Conf. Vacuum Met.*, Tokyo, 560 (1982).
94. T. Maruyama, N. Fujiwara, K. Shinozawa and M. Yoneda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2463, 35 (1996).
95. C. S. Pai, J. F. Miner and P. D. Foo, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 850 (1992).
96. S. C. Deshmuk and E. S. Aydil, *Appl. Phys. Lett.*, 65, 3185 (1994).
97. S. C. Deshmuk and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 14, 738 (1987).
98. M. L. Wise, O. Sneh, L. A. Okada and M. George, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 13, 865 (1987).
99. N. Selamoglu, J. A. Mucha, D. E. Ibboston and D. L. Flamm, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 7, 1345 (1989).
100. I. P. Lisovskii, V. G. Litovchenko, V. G. Lozinskii and G. I. Steblovskii, *Thin Solid Films*, 213, 164 (1992).
101. T. Sindzinger, A. Ermolieff, S. Marthon, P. Martin, F. Pierre and L. Peccoud, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 11, 1851 (1993).

102. C. R. Eddy, Jr. B. D. Sartwell and D. L. Youchison, *Sur. Coat. Technol.*, **48**, 69 (1991).
103. D. L. Youchison, C. R. Eddy, Jr. B. D. Sartwell, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 11**, 107 (1993).
104. O. A. Carl and D. W. Hess, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 8**, 2924 (1990).
105. K. Kamata, T. Inoue, K. Maruyama and T. Tanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **67**, 2890 (1990).
106. K. Kamata, K. Maruyama, S. Amano and H. Fukazawa, *J. Mater. Sci.*, **17**, 316 (1990).
107. B. Fowler and E. O'Brien, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 12**, 441 (1994).
108. J. Song, G. S. Lee and P. K. Ajmera, *Thin Solid Films*, **270**, 512 (1995).
109. P. J. Stout and M. J. Kushner, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 11**, 2562(1993).
110. T. P. Ong, P. Tobin and T. Mele, *J. Appl. Phys.*, **77**, 6055 (1995).
111. M. Yasuda, *Surf. Coat. Tech.*, **49**, 372 (1991).
112. M. Yasuda, *Diamond and Related Mater.*, **1**, 168 (1992).
113. W. A. Lanford and M. J. Rand, *J. Appl. Phys.*, **49**, 2473 (1978).
114. E. C. Freeman and W. Paul, *Phys. Rev.*, **B 18**, 4288 (1978).
115. K. Nakazawa, S. Ueda. M. Kumeda, A. Morimoto and T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L176 (1982).
116. H. Shank, C. J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond and S. Kalibtzer, *Phys. Stat. Sol.*, **100**, 43 (1980).
117. 三原一幸, 小石真澄等: プラスチックのコーティング技術総覧, 材料技術研究会編集, 産業技術センタ発行(1989).

118. 佐野慶一郎, 野村雅也, 林成和, 稲垣訓宏, 自動車技術論文集, 25, 153 (1994).
119. 佐野慶一郎, 野村雅也, 林成和, 稲垣訓宏, 自動車技術論文集, 26, 137 (1995).
120. 佐野慶一郎, 大平善造, 稲垣訓宏, 自動車技術, 46, 33 (1992).
121. 大平善造, 安藤真彦, 自動車技術, 48, 49 (1994).
122. 河西純一, 自動車技術, 48, 24 (1994).
123. 佐野慶一郎, 野村雅也, 林成和, スズキ技報, 20, 88 (1994).
124. A. K. Sinha, H. J. Levinstein and T. E. Smith, J. Appl. Phys., 49, 2423 (1978).
125. A. Torikai, T. Murata and K. Fueki, Polym. Photochem., 4, 265 (1984).
126. A. Torikai, A. Takeuchi and K. Fueki, Poly. Deg. and Stab., 14, 371 (1986).
127. ISO 4892, Plastics-Method of exposure to laboratory light sources (1986).
128. ASTM G27, Operating xenon-arc type apparatus for light exposure of nonmetallic materials (1970).
129. JISハンドブック, 自動車, (財)日本規格協会発行, JIS D 0205, 自動車部品の耐候性試験方法 (1996).
130. JASO M 346, 自動車内装部品のキセノンアークランプによる促進耐光性試験方法 (1993).
131. JISハンドブック, プラスチック, (財)日本規格協会発行, JIS Z 8730, 色差表示方法 (1996).
132. JISハンドブック, プラスチック, (財)日本規格協会発行, JIS Z 8741, 鏡面光沢度測定方法 (1996).



## 発表論文リスト

---

1. Keiichiro Sano, S. Hayashi, S. Wickramanayaka and Y. Hatanaka :  
High quality SiO<sub>2</sub> depositions from TEOS by ECR plasma., Thin  
Solid Films, 281-282 (1996) 397-400.
2. Keiichiro Sano, H. Tamamaki, M. Nomura, S. Wickramanayaka,  
Y. Nakanishi and Y. Hatanaka : Deposition of high quality  
SiO<sub>2</sub> films using TEOS by ECR plasma., Materials Research  
Society Symposium Proceeding, 396 (1996) 539-543.
3. 佐野慶一郎, 玉巻宏章, 野村雅也, スニル・ウィクラマナヤカ,  
中西洋一郎, 畑中義式 : TEOS/O<sub>2</sub>プラズマCVDによる  
プラスチック材料への硬質SiO<sub>2</sub>薄膜の低温形成 -第1報-,  
自動車技術会論文集, 第27巻, 第4号 (1996) 127-132.
4. Keiichiro Sano, H. Tamamaki, M. Nomura, S. Wickramanayaka,  
Y. Nakanishi and Y. Hatanaka : Deposition of thin SiO<sub>2</sub> films  
on polymers as a hard-coating using a microwave-ECR plasma.,  
Materials Research Society Symposium Proceeding, 430 (1996)  
647-653.
5. 佐野慶一郎, 玉巻宏章, 野村雅也, スニル・ウィクラマナヤカ,  
中西洋一郎, 畑中義式 : TEOS/O<sub>2</sub>プラズマCVDによる  
プラスチック材料への硬質SiO<sub>2</sub>薄膜の低温形成 -第2報-,  
自動車技術会論文集, 第28巻, 第1号 (1997) 127-132.

6. 佐野慶一郎, 玉巻宏章, 野村雅也, 中西洋一郎, 畑中義式 : ECRプラズマCVDによるプラスチック材料への硬質SiC薄膜の低温形成  
—第1報—, 自動車技術会論文集, (印刷中) .
7. Keiichiro Sano, H. Tamamaki, M. Nomura, S. Hayashi and  
Y. Hatanaka : Low temperature deposition of high quality  
SiO<sub>2</sub> film from tetraethoxysilane in O<sub>2</sub>-ECR plasma, Jpn.  
J. Appl. Phys., (submitted)
8. Keiichiro Sano, H. Tamamaki, M. Nomura, S. Hayashi and  
Y. Hatanaka : Micro-hardness and adhesion properties of SiO<sub>2</sub>  
thin film deposited on silicon wafer using ECR plasma, Jpn.  
J. Appl. Phys., (submitted)
9. 玉巻宏章, 野村雅也, 佐野慶一郎, 中西洋一郎, 畑中義式 : TEOS  
/O<sub>2</sub>プラズマCVDによるプラスチック材料への硬質SiO<sub>2</sub>薄膜の  
低温形成 —第3報—, 自動車技術会論文集, (投稿中) .
10. 佐野慶一郎, 玉巻宏章, 野村雅也, 中西洋一郎, 畑中義式 : ECR  
プラズマCVDによるプラスチックへのSiC薄膜の低温形成, 静岡  
大学大学院 電子科学研究科研究報告, (印刷中) .